

Thermodynamic calculation of phase equilibria of the Cu-Al-Mn alloys

Holjevac Grgurić, Tamara; Manasijević, Dragan; Živković, Dragana; Balanović, Ljubiša; Kožuh, Stjepan; Pezer, Robert; Ivanić, Ivana; Anžel, Ivan; Kosec, Borut; Vrsalović, Ladislav; ...

Source / Izvornik: **Proceedings of 11th Scientific - Research Symposium with International Participation Metallic and Nonmetallic Materials, 2016, 83 - 90**

Conference paper / Rad u zborniku

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:372137>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)





Univerzitet u Zenici
University of Zenica
Bosnia and Herzegovina
FAKULTET ZA METALURGIJU I MATERIJALE
FACULTY OF METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE



ZBORNIK RADOVA
elektronsko izdanje

PROCEEDINGS
electronic edition

XI Naučno - stručni simpozijum
sa međunarodnim učešćem

11th Scientific - Research Symposium
with International Participation

METALNI I NEMETALNI MATERIJALI
proizvodnja – osobine – primjena

METALLIC AND NONMETALLIC MATERIALS
production – properties – application

Zenica, 21 – 22. april 2016.

UREDNIK/EDITOR

Dr Ilhan Bušatlić

IZDAVAČ/PUBLISHER

Univerzitet u Zenici

Organizaciona jedinica Fakultet za metalurgiju i materijale

Travnička cesta 1, 72000 Zenica

Tel: ++ 387 401 831, 402 832, Fax: ++ 387 406 903

KOMPJUTERSKA OBRADA TEKSTA

TECHNICAL ASSISTANCE AND DTP

Dejana Brkić

Azra Halilović

Amna Hodžić

Elektronsko izdanje/Electronic Edition

TIRAŽ/ISSUE: 80 primjeraka/copies CD

CIP - Katalogizacija u publikaciji

Nacionalna i univerzitetska biblioteka Bosne i Hercegovine, Sarajevo

666/669(063)(082)

NAUČNO-stručni simpozijum sa međunarodnim učešćem Metalni i nemetalni materijali, proizvodnja, osobine, primjena (11 ; 2016 ; Zenica)

Zbornik radova [Elektronski izvor] = Proceedings / XI Naučno-stručni simpozijum sa međunarodnim učešćem Metalni i nemetalni materijali, proizvodnja, osobine, primjena, Zenica, 21.-22. april 2016. - Zenica : Fakultet za metalurgiju i materijale, 2016. - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) : tekst, slike ; 12 cm

Nisu navedeni sistemski zahtjevi.

Način dostupa (URL): <http://www.famm.unze.ba>. - Tekst na bos. i engl. jeziku. - Nasl. s nasl. ekrana.

ISBN 978-9958-785-38-2

I. Scientific-Research Symposium with International Participation Metallic and Nonmetallic Materials (11th ; 2016 ; Zenica) Naučno-stručni simpozijum sa međunarodnim učešćem Metalni i nemetalni materijali, proizvodnja, osobine, primjena (11 ; 2016 ; Zenica)

COBISS.BH-ID 22950406

SADRŽAJ/CONTENTS

stranica/page

UVODNA PREDAVANJA/KEYNOTES PAPERS

- 1. New technologies in the field of refractory materials**
Christian Majcenovic (Austria).....1
- 2. Alternative steel production direct reduction processes midrex direct reduction at: ArcelorMittal Hamburg**
Mohammad Safi.....2

SEKCIJA METALNI MATERIJALI/SESSION METALLIC MATERIALS

- 1. Procjena kalibracione i mjeriteljske sposobnosti mehaničkog kalibracionog laboratorija**
Branka Muminović, Mirsada Oruč, Almaida Gigović-Gekić, Raza Sunulahpašić.....14
- 2. Značaj i promjene standarda ISO 9001**
Mirsada Oruč, Dragana Agić, Fuad Klisura, Neira Delić.....24
- 3. Usporedna analiza sloja bronze na ležajnoj čahuri**
Belma Fakić, Adisa Burić, Edib Horoz, Amira Pašalić, Elvedin Čosatović.....29
- 4. Standardizacija nanomaterijala i nanotehnologije**
Mirsada Oruč, Sulejman Muhamedagić, Almaida Gigović-Gekić, Raza Sunulahpašić.....35
- 5. The evaluation of the structure and hardness of dental Ti-Zr alloys**
Ljerka Slokar, Anita Štrkalj, Zoran Glava.....41
- 6. Uticaj variranja hemijskog sastava čelika na kvalitet toplovaljane i vučene žice**
Šaban Žuna, Aida Mahmutović, Faik Uzunović, Sead Spužić.....47
- 7. Microstructure and properties of Kinetically Activated Bainite (KAB) steels**
Peter Kirbiš, Mihael Brunčko, Ivan Anžel.....53
- 8. Analysis of Cu-Al-Mn shape memory alloys after casting in moulds**
Mirko Gojić, Stjepan Kožuh, Ivana Ivanić, Tamara Holjevac-Grgurić Robert Pezer, Ivan Anžel, Borut Kosec, Milan Bizjak, Ladislav Vrsalović, Dragana Živković.....61
- 9. Effect of heat treatment on charpy impact energy of microalloyed HSLA steel Niomol 490K**
Gorazd Kosec, Jelena Vojvodić Tuma, Mirko Gojić, Borut Kosec, Milan Bizjak, Aleš Nagode.....67
- 10. Proizvodnja nodularnog liva visoke vrijednosti zatezne čvrstoće primjenom adekvatnog režima termičke obrade**
Hasan Avdušinović, Almaida Gigović-Gekić.....77
- 11. Thermodynamic calculation of phase equilibria of the Cu-Al-Mn alloys**
Tamara Holjevac-Grgurić, Dragan Manasijević, Dragana Živković, Ljubiša Balanović, Stjepan Kožuh, Robert Pezer, Ivana Ivanić, Ivan Anžel, Borut Kosec, Ladislav Vrsalović, Mirko Gojić.....83

12. Hromatska selektivnost optičkih osobina nanoskopskih film-struktura u IC oblasti <i>Siniša M. Vučenović, Dragana Rodić, Jovan P. Šetrajić</i>	91
13. Mining hotspots-potential in expanding the chemical and physical applications of nanomaterials <i>Suzana Gotovac-Atlagić, Siniša Vučenović, Toni Nikolić, Anđela Tomić, Dragana Stević</i>	100
14. Deposition of a thin film on FeCrAl alloy and continuous electrical resistance measurement <i>Stojana Vesković, Janez Kovač, Peter Panjan, Damjan Klobčar, Milan Bizjak, Blaž Karpe</i>	109
15. Analiza sadržaja vlažne oksidirane komponente uložka na poroznost odlivka sivog liva <i>Ajla Huseljić, Aida Mahmutović, Hasan Avdušinović</i>	118
16. Utjecaj feritizirajućeg žarenja na mehanička svojstva nodularnog liva <i>Almaida Gigović-Gekić, Emana Đananović, Hasan Avdušinović</i>	122
17. Poboljšanje tretmana sekundarne metalurgije u proizvodnji čelika za otkovke u Željezari Zenica <i>Omer Kablar, Aida Mahmutović, Menzur Plačo, Šaban Žuna</i>	128
18. The influence of zirconium on the machinability and impact energy of austenitic stainless steel <i>Derviš Mujagić, Aida Mahmutović, Mustafa Hadžalić, Amna Karić</i>	134
19. Analiza sa stanovišta najefikasnijeg odnosa snage topljenja dva lonca dual track sistema indukcionih peći <i>Šehzudin Dervišić, Sedad Mušinović, Ajla Huseljić</i>	140
20. Iskorištenje otpadne toplote dimnih plinova u procesu toplog cinčanja <i>Jusuf Duraković, Sedad Mušinović, Nermin Hero</i>	145
21. Interakcije i fenomeni između ugljika i prisutnih elemenata u tečnom gvožđu <i>Derviš Pihura, Derviš Mujagić, Dževad Nović</i>	151
22. Utjecaj vremena držanja na temperaturi austenitizacije na veličinu zrna čelika S355J2 <i>Armina Bašić, Almaida Gigović-Gekić, Hasan Avdušinović, Mustafa Hadžalić</i>	158
23. Termodinamički proračun faznog dijagrama Al-Sn-Ga sistema <i>Ljubiša Balanović, Dragana Živković, Dragan Manasijević, Jožef Medved, Maja Vončina</i>	163

SEKCIJA NEMETALNI MATERIJALI / SESSION NONMETALLIC MATERIALS

1. Mogućnost proizvodnje portland-kompozitnih cementa klase 52,5N u Tvornici cementa Kakanj <i>Nevzet Merdić, Ilhan Bušatlić, Nedžad Haračić, Nadira Bušatlić, Adis Merdić</i>	174
2. Procesi interakcijskog djelovanja metalnih ambalažnih formi i upakovanih proizvoda <i>Ifet Šišić, Osman Perviz</i>	180

3. Compounding of polymer bonded Nd-Fe-B magnets <i>Mihael Brunčko, Peter Kirbiš, Ivan Anžel.....</i>	190
4. Istraživanje uticaja vodocementnog faktora na brzinu korozije betona i čelične armature uzrokovane solima magnezija <i>Farzet Bikić, Dejana Brkić.....</i>	196
5. Optimalizacija projektnih rješenja glavnih vezača tipa “A” kod prednapregnutih betonskih montažnih hala sa aspekta upotrebljivosti i trajnosti prema EC 2 <i>Husein Okugić, Sanin Džidić.....</i>	203
6. Influence of micronized grinding filler on the rheological properties of coatings based on cordierite <i>Marko Pavlović, Marina Dojčinović, Tatjana Volkov-Husović.....</i>	212
7. Srednjovjekovne utvrde u BiH - uzroci, posljedice i načini uklanjanja oštećenja i narušavanja cjelovitosti utvrda <i>Amir Čaušević, Neriman Rustempašić, Lana Kudumović.....</i>	218
8. Utjecaj dodataka na svojstva opekarskih proizvoda <i>Marina Jovanović, Adnan Mujkanović, Erna Tutić, Vedija Karalić.....</i>	226
9. Pregled metoda za projektovanje sastava samozbijajućeg betona <i>Adnan Mujkanović, Ilhan Bušatlić, Marina Jovanović, Dženana Bečirhodžić.....</i>	236
10. Uticaj količine MAP-a na pritisnu čvrstoću hemijski vezanih vatrostalnih materijala <i>Nadira Bušatlić, Ilhan Bušatlić, Mitar Perušić.....</i>	245
11. Preliminarno ispitivanje mogućnosti proizvodnje cementa niske toplote hidratacije u TC Kakanj <i>Ilhan Bušatlić, Nevzet Merdić, Nedžad Haračić, Amna Karić, Sumeja Hibović.....</i>	254
12. Utjecaj različitih tipova elektrofilterskog pepela na svojstva samozbijajućeg betona <i>Adnan Mujkanović, Ilhan Bušatlić, Marina Jovanović, Dženana Bečirhodžić.....</i>	264
13. Kiselost mlijeka preduslov kvaliteta i higijenske ispravnosti mlijeka <i>Hajrudin Skender, Sanela Patković, Azra Halilović.....</i>	270

**SEKCIJA ZAŠTITA RADNE I ŽIVOTNE SREDINE I ODRŽIVI RAZVOJ /
SESSION ENVIRONMENT PROTECTION AND SUSTAINABLE
DEVELOPMENT**

1. Estimation of particulate matter concentrations at some populated centers around Shkodra Lake using synergistically in-situ measurements and remote sensing techniques <i>Jozef Bushati, Florian Mandija, Neira Delić, Milenko Rimac, Mirsada Oruč.....</i>	284
2. Zagađenost zraka sumpor dioksidom u gradu Zenica <i>Sulejman Muhamedagić, Mirsada Oruč, Halim Prčanović.....</i>	292
3. Uticaj primjene elektronskog sistema naplate karata u javnom prevozu na smanjenje koncentracije sumpor dioksida u zraku <i>Jusuf Borić.....</i>	298

4. LCA method as an useful tool in production engeneering <i>Borut Kosec, Blaž Karpe, Dragan Gogić, Aleš Nagode, Igor Budak, Milana Ilić, Gorazd Kosec, Zorana Tanasić, Goran Janjić, Mirko Soković.....</i>	<i>303</i>
5. Analiza simulacionog modelovanja aerozagađenja iz termoelektrana i kopova Kostolac <i>Steva K. Jaćimovski, Jovan P.Šetrajčić, Slobodan Miladinović, Siniša M.Vučenović.....</i>	<i>309</i>
6. Metode istraživanja nastanka sagorivih komponenti komunalnog otpada sa korištenjem u energetske svrhe <i>Mahmut Jukić, Ifet Šišić.....</i>	<i>316</i>
7. Mogućnost proizvodnje biodizela u laboratorijskim uslovima <i>Šefkija Botonjić, Ilhan Bušatlić, Azra Halilović, Adnan Muratović.....</i>	<i>326</i>
8. Izbor tehnologije za filtriranje vode za izvorište „Kruščica“ <i>Šefkija Botonjić, Ilhan Bušatlić, Azra Halilović, Almin Oruč.....</i>	<i>336</i>
9. Analiza mogućnosti upotrebe paulownije (Paulownia Elongata) kao alternativnog goriva u cementnoj industriji u cilju smanjenja emisije polutanata <i>Zehrudin Osmanović, Nedžad Haračić, Jelica Zelić.....</i>	<i>347</i>
10. Reciklaža vatrostalnog otpada iz industrije čelika i gvožđa <i>Menzur Plačo, Omer Kablar.....</i>	<i>354</i>
11. Preliminarna analiza kvaliteta zraka u Zenici sa stanovišta sadržaja volatilnih organskih jedinjenja <i>Farzet Bikić, Asim Ibrahimagić, Hasnija Berbić, Halim Prcanović.....</i>	<i>361</i>

UVODNA PREDAVANJA

KEY NOTE PAPERS

NEW TECHNOLOGIES IN THE FIELD OF REFRACTORY MATERIALS

**Dr. Christian Majcenovic
RHI AG, Technology Center
Leoben, Austria**

Refractory demand is driven by growth in emerging markets, new processing technologies and products in the customers industries mainly iron and steel, cement, lime, non-ferrous metals, glass, environmental, chemical and energy industry. The need for high-quality refractory solutions for particular applications is steadily rising. Steel industry reports about approximately 75% new steel grades developed in the past 20 years. This results in a potentially high need for refractory innovations only in this particular application in iron and steel industry where about 70% of all refractories are used. To meet steadily increasing requirements innovative refractory material, refractory design or complete system solutions including machinery are necessary. The main development targets are performance improvement, safety and ergonomics optimization, environmental issues and governmental regulations, improvement of the customers product quality and to rise the customers production capacity. In this context also the total cost of ownership comprising costs for refractory material, energy, repair and maintenance have to be taken into consideration. Accurate fact finding and understanding of frame conditions at the customer is indispensable for successful projects. To reach the target of innovative refractories lining solutions highly sophisticated development tools, starting at computerized simulation tools, customized structural designs, macroscopic design studies and water modelling up to chemical, physical, microscopic and technological evaluation of the new material properties are used. The presentation provides selected examples for new refractory technologies which cover functional products such as purging plugs or materials for flow control like a new generation of slide gate systems and monoblock stoppers. Included are also new lining design solutions for the steel ladle to increase the steel yield and tundish flow modifier for optimization of steel flow behavior as well as examples for new refractory material developments for steel and cement industry.

ALTERNATIVE STEEL PRODUCTION DIRECT REDUCTION PROCESSES MIDREX DIRECT REDUCTION AT: ARCELORMITTAL HAMBURG

Dr. Mohammad Safi
ArcelorMittal Hamburg
 Dradenastraße 33, 21129 Hamburg, Germany

1. FROM IRON ORE TO STEEL

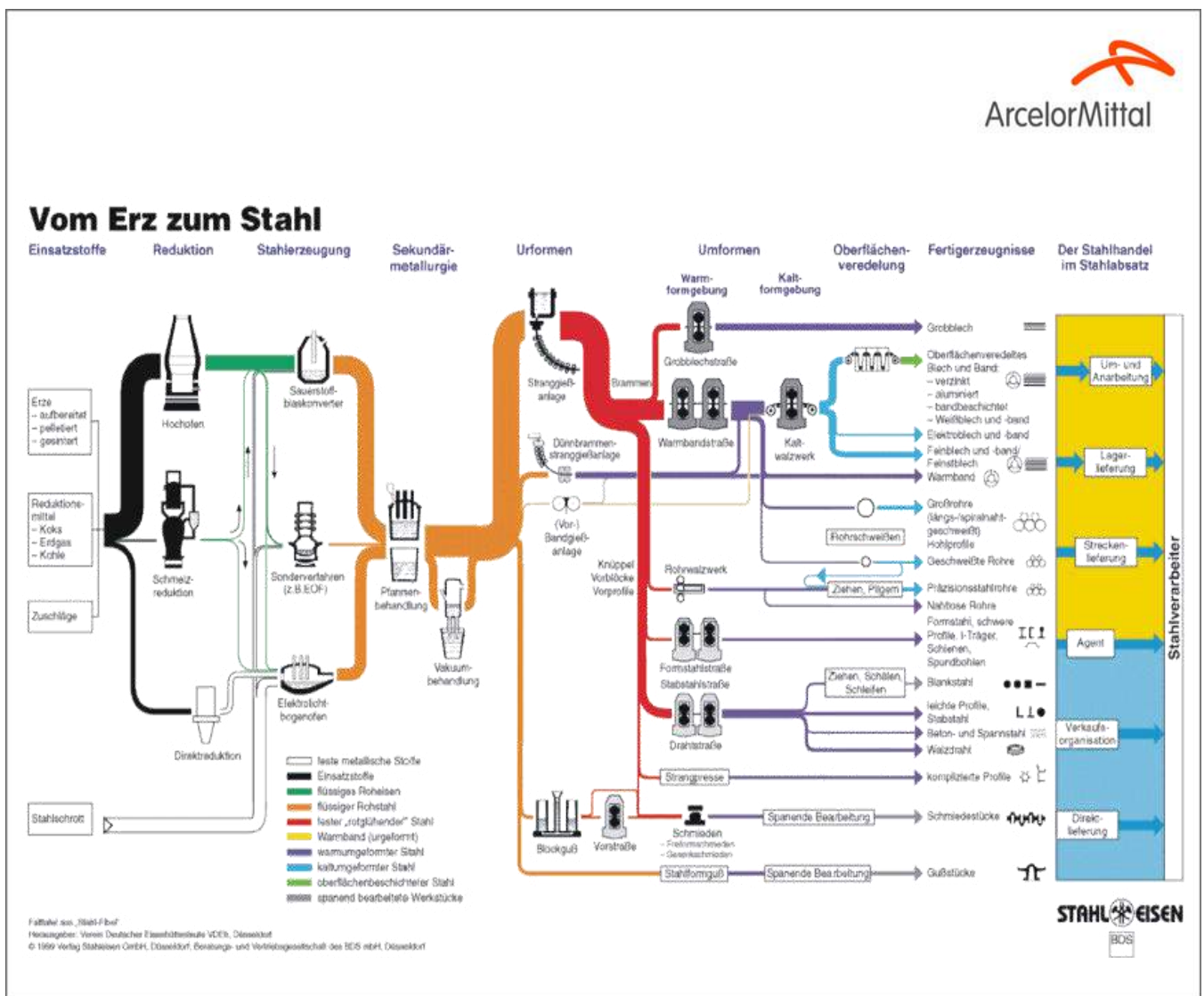


Fig. 1. From iron ore to steel

2. COMPARISON OF BF AND DR

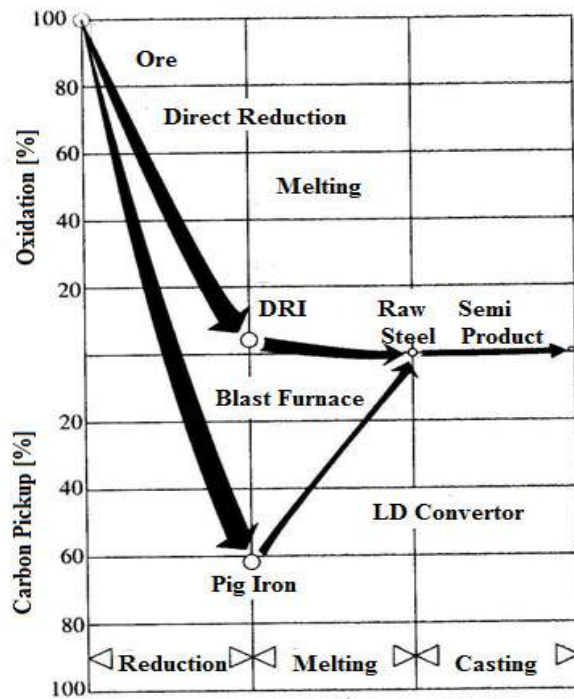


Fig. 2. Comparison of BF and DR

3. ARCELORMITTAL HAMBURG



Fig. 3. ArcelorMittal Hamburg

4. PRODUCTION FLOW

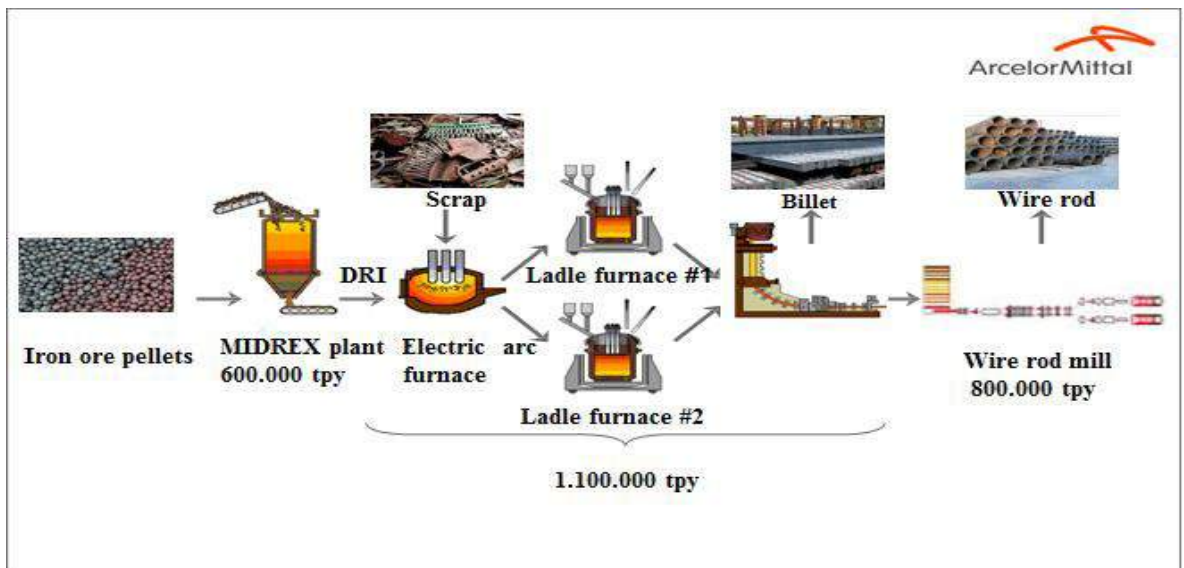


Fig. 4. Production flow

5. WIRE ROD SHIPMENT (2015)

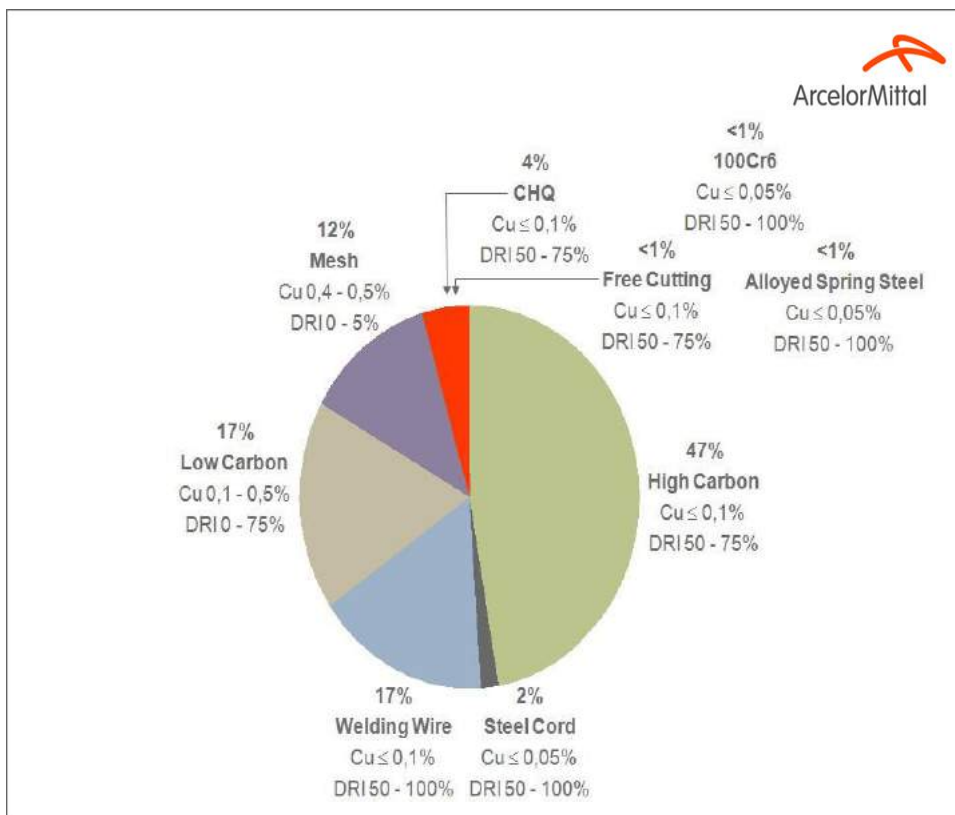


Fig. 5. Wire rod shipment (2015)

6. APPLICATION FIELDS



Fig. 6. Application fields

7. DIFFERENT DR PROCESSES

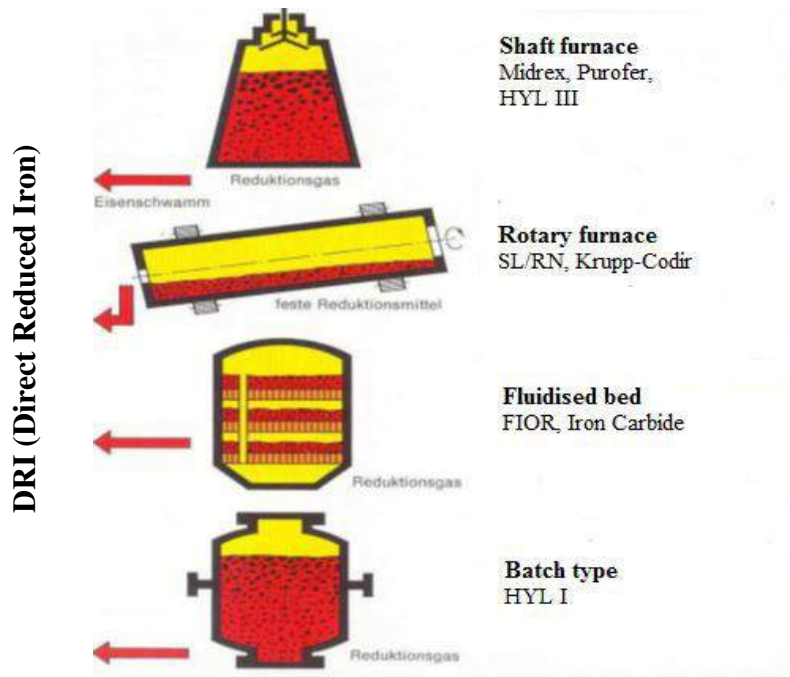


Fig. 7. Different DR processes

8. WORLD DRI PRODUCTION BY PROCESS

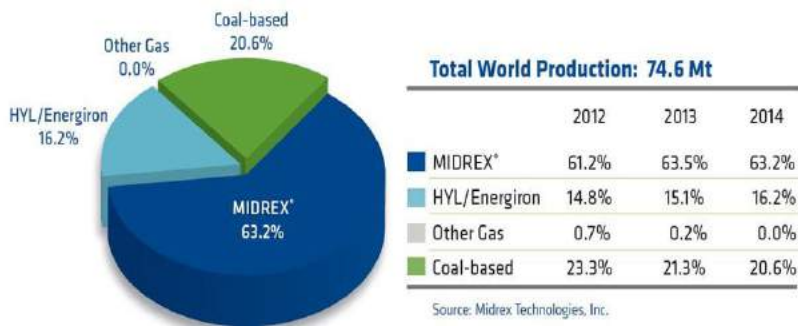


Fig. 8. World DRI production by process

9. WORLD DRI PRODUCTION BY REGION

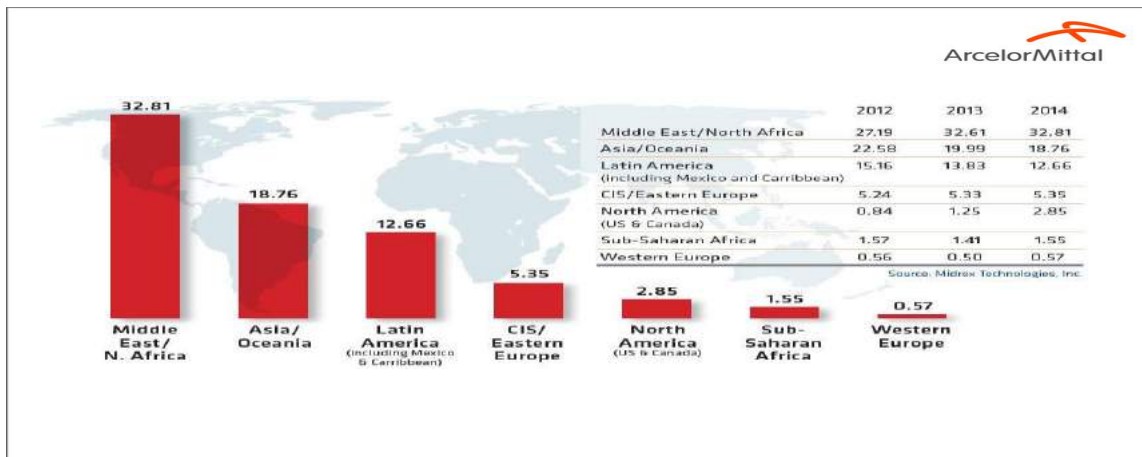


Fig. 9. World DRI production by region

10. MIDREX PROCESS FLOW SHEET

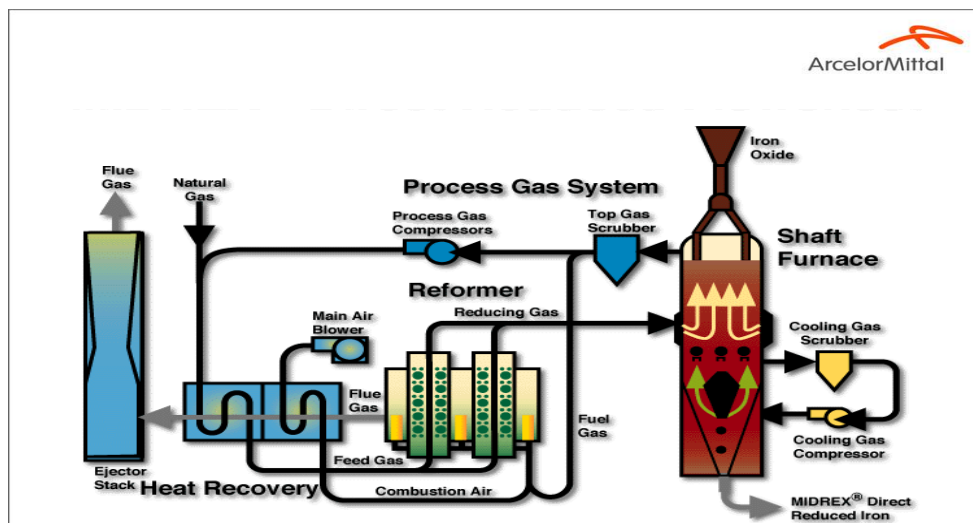


Fig. 10. Midrex process flow sheet

11. CHEMICAL REACTIONS

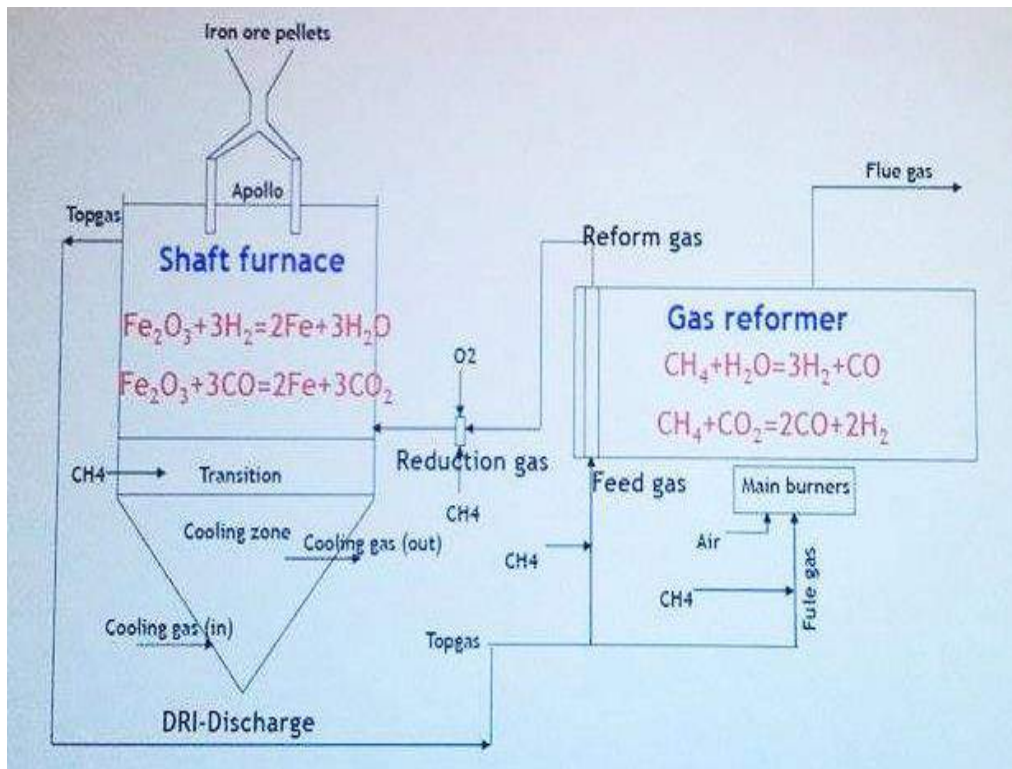


Fig. 11. Chemical reactions

12. QUALITY OF DRI

$$Fe_T = \frac{Iron_{total}}{Oxide} \times 100$$

$$Fe^\circ = \frac{Iron_{metallic}}{Oxide} \times 100$$

Metallisation: $Met = \frac{Fe^\circ}{Fe_T} \times 100$

Reduction rate: $RD = \left[1 - 2,327 \left(\frac{\%O}{\%Fe_T} \right)_{DRI} \right] \times 100$

Carbon content

Example: Metallisation : 94 %
Carbon content 2,4 %

Fig. 12. Quality of DRI

13. SHAFT FURNACE

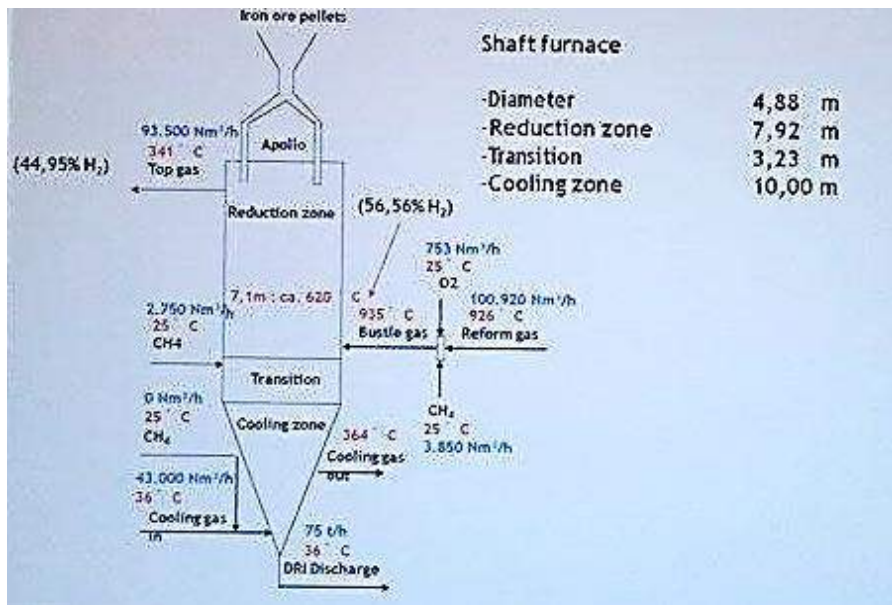


Fig. 13. Shaft furnace

14. BUSTLE - AND TOP GAS TUBES



Fig. 14. Bustle - and top gas tubes

15. BUSTLE GAS RING

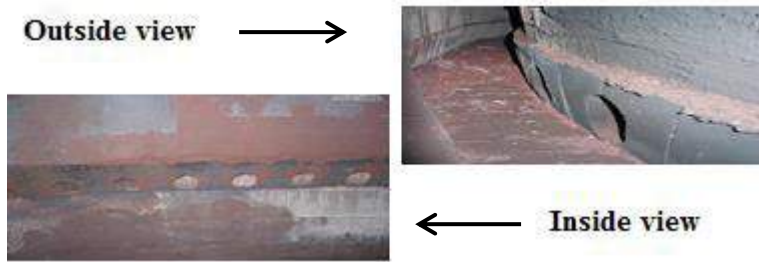


Fig. 15. Bustle gas ring

16. CHARGING OF THE FURNACE



Fig. 16. Charging of the furnace

17. GAS REFORMER



Fig. 17. Gas reformer

18. PRODUCTION OF REDUCING GAS FROM NATURAL GAS IN GAS REFORMER

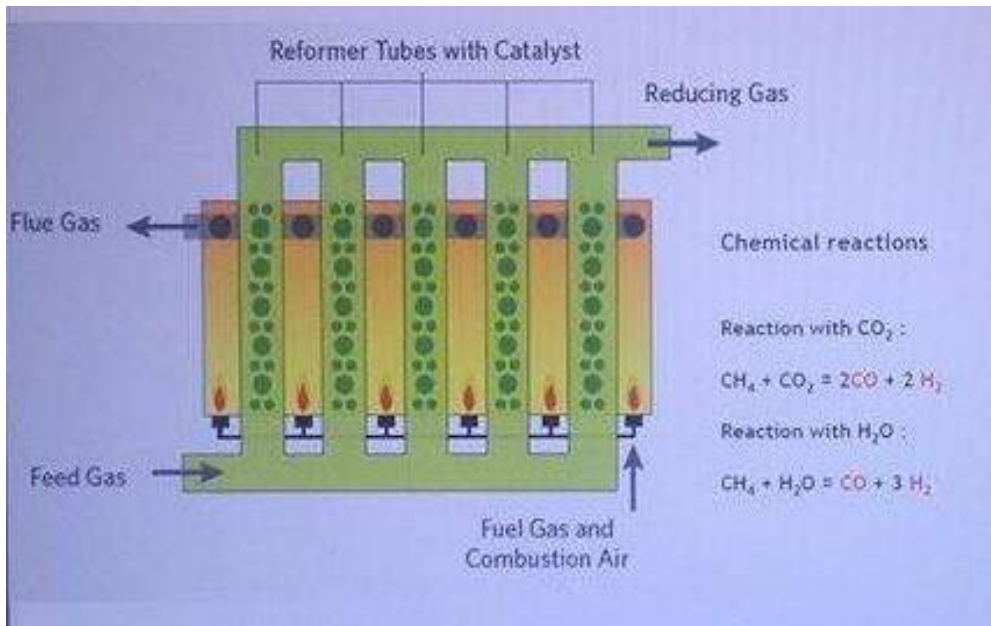


Fig. 18. Production of reducing gas from natural gas in gas reformer

19. HEAT AND ENERGY RECOVERY

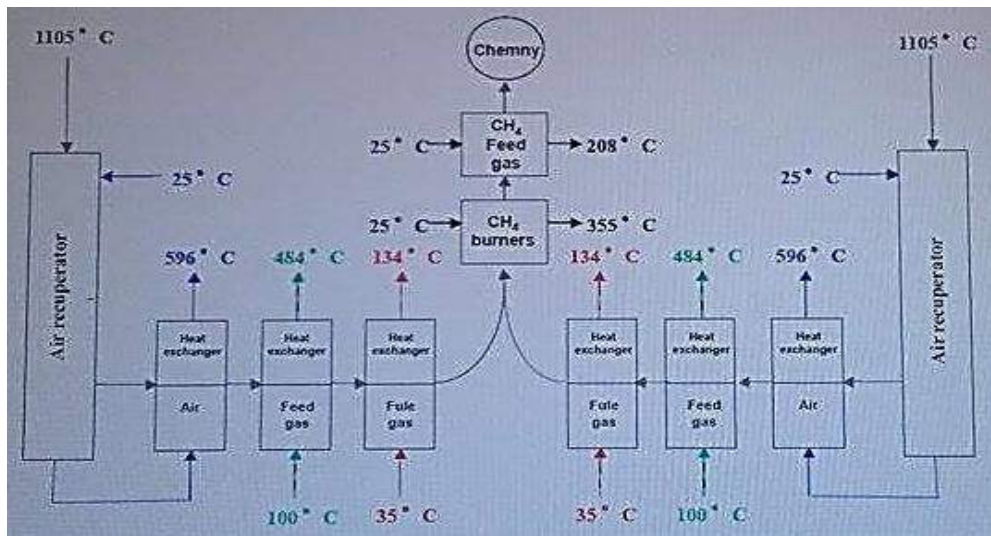


Fig. 19. Heat and energy recovery

20. CHEMICAL COMPOSITION OF DIFFERENT GAS CIRCUITS

Table 1. Chemical composition of different gas circuits

	Erdgas	Bustlegas	Kühlgas	Prozeßg.	Feedg.	Reformg.	Topgas	Brenng.	Sperrgas
H ₂		56,56	21,62	43,99	44,87	57,94	44,95	43,45	
O ₂									0,96
N ₂	1,98	3,04	1,87	2,31	1,63	2,02	1,53	1,33	83,84
CH ₄	91,35	3,22	65,81	2,69	15,49	1,28	2,65	3,08	
CO		34,33	7,47	31,98	19,66	36,27	30,69	30,91	
CO ₂	0,89	2,85	0,96	19,03	17,20	2,49	20,18	21,23	15,20
C ₂ H ₆	4,61		2,27		0,97				
C ₃ H ₈	1,17				0,18				

21. ENVIRONMENT



Fig. 20. Environment

- ArcelorMittal Hamburg: 824 kg CO₂ / t wire rod (mean value 2015)
- 65% compared to the German steel industry (1360 kg CO₂ / tsteel) in 2010.

METALNI MATERIJALI METALLIC

MATERIALS

covers two transmission standards, MGCplus-Z4/200 kN, calibrated measuring range from 20 kN to 200 kN and the transmission standard MGCplus-Z4/500 kN, calibrated measuring range from 50 kN to 500 kN, determined by the CMC for measuring range from 20 kN to 500 kN.

1. UVOD

Kalibraciona i mjeriteljska sposobnost - CMC laboratorija mora se dokazati eksperimentom. Važno je napomenuti da CMC ne smije zavisiti od tehničkih karakteristika ispitne mašine koja se koristi za eksperiment, odnosno, eksperiment treba biti proveden na ispitnoj mašini čije su tehničke nesavršenosti dovedene na najmanju moguću mjeru. Procjenu CMC-a laboratorij može provjeriti učešćem u međulaboratorijskim poređenjima (ILC) ili kroz provjeru osposobljenosti (PT).

Kod realizacije usluga kupcima kalibracioni laboratorij, u okviru svog ovlaštenja, ne smije dati mjernu nesigurnost manju od CMC. CMC se iskazuje kao proširena mjerna nesigurnost sa faktorom prekrivanja $k=2$ i data je u području akreditacije laboratorija te je preko web stranica akreditacionih tijela dostupan kupcima usluga kalibracije.

CMC se iskazuje brojčano i u certifikatu o kalibraciji treba se navesti da li se radi o apsolutnom ili relativnom iznosu.

2. PROCEDURA ZA PROCJENU CMC

Ne postoji evropski ili međunarodni dokument koji definiše proceduru za procjenu CMC-a laboratorija, ali s obzirom na znanje vezano za sljedivost mjerenja i na samu definiciju CMC-a, može se postaviti matematički model za određivanje CMC-a za specificirano područje sile. CMC svakako mora uključiti vrijednost nesigurnosti prenosnog etalona koja u sebi uključuje sve nesigurnosti do primarnog, odnosno nacionalnog etalona sile, dugoročnu nestabilnost prenosnog etalona koja se ne uzima u obzir kod procjene mjerne nesigurnosti prilikom njegove kalibracije i doprinose koji proizilaze iz eksperimenta, odnosno iz rezultata kalibracije ispitne mašine.

Matematički model za procjenu CMC-a uključuje slijedeće [2]:

1. Procjenu kombinovane nesigurnosti vezane za prenosni etalon, u_{cpet} i to:
 - procjena standardne nesigurnosti prenosnog etalona sile za specificirano mjerno područje sile, u_{cal} ,
 - procjena standardne nesigurnosti zbog dugoročne nestabilnosti prenosnog etalona, u_{drift} ,
 - procjena standardne nesigurnosti zbog uticaja temperature, u_{temp} .
2. Izvođenje eksperimenta – kalibracija ispitne mašine za silu;
3. Određivanje relativnih grešaka procijenjenih iz rezultata kalibracije ispitne mašine i procjena pripadajućih standardnih nesigurnosti koje se odnose na ponovljivost u_{rep} , rezoluciju u_{res} , histerezu u_v i nulu u_{fo} ;
4. Određivanje standardne kombinovane nesigurnosti, u_c ;
5. Određivanje proširene nesigurnosti U koja predstavlja CMC laboratorija.

2.1. Procjena kombinovane nesigurnosti vezane za prenosni etalon, u_{cpet}

Kombinovana nesigurnost vezana za prenosni etalon data je jednačinom [3]:

$$u_{cpet} = \sqrt{u_{cal}^2 + u_{drift}^2 + u_{temp}^2} \quad \dots(1)$$

Standardna nesigurnost prenosnog etalona temelji se na tipu B nesigurnosti i preuzima se iz certifikata o kalibraciji gdje je izražena kao proširena mjerna nesigurnost U ($k=2$, $p=95\%$):

$$u_{cal} = \frac{U}{k} \quad \dots(2)$$

Procjena standardne nesigurnosti zbog dugoročne nestabilnosti prenosnog etalona odnosi se na nesigurnost zbog drifta uzrokovanog osjetljivošću etalona. Drift predstavlja, za isti nivo sile promjenu očitavanja u dvije uzastopne rekalkibracije i računa se prema jednačini:

$$d = \frac{X_{last} - X_{prev}}{X_{last}} \cdot 100 \quad \dots(3)$$

Standardna nesigurnost zbog drifta etalona temelji se na tipu B nesigurnosti i uz pretpostavku pravougaone raspodjele je:

$$u_{drift} = \frac{d}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad \dots(4)$$

Standardna nesigurnost zbog uticaja temperature se može zanemariti jer prenosni etaloni sile, tipa opisanih u ovo radu, imaju temperaturnu kompenzaciju.

2.2. Izvođenje eksperimenta – kalibracija ispitne mašine za silu

Kalibracija ispitnih mašina za silu realizuje se prema zahtjevima standarda BAS EN ISO 7500-1:2005 i odnosi se na kalibraciju sistema za mjerenje sile. Kalibracija se provodi na temperaturi od $+10^{\circ}\text{C}$ do $+35^{\circ}\text{C}$ i obavezno se zapisuje u certifikat/izvještaj o kalibraciji. U toku kalibracije mora se osigurati stalnost temperature u granicama $\pm 2^{\circ}\text{C}$ [4]. Ako ovaj uslov nije zadovoljen primjenjuje se korekcionni faktor u skladu sa BAS EN ISO 376:2005 [5]. Kalibracija se vrši za svako mjerno područje mašine odvojeno. Ako se za kalibraciju jednog mjernog područja treba koristiti više prenosnih etalona, maksimalna sila primjenjena na etalonu manjeg mjernog područja mora biti ista kao i minimalna sila primjenjena na slijedećem etalonu većeg mjernog područja. Kalibracija za taj nivo sile realizuje se sa oba prenosna etalona.

Kalibracija se može realizovati na dva načina [4]:

- Konstantna indicirana sila, što znači da se za konstantnu vrijednost uzme vrijednost na mašini koja se kalibriše, a da se vrijednost sa sistema za očitavanje sile prenosnog etalona zapisuje,
- Konstantna stvarna sila, što znači da se vrijednost na sistemu za očitavanje sile uzme kao konstantna, a da se vrijednost koju pokazuje mašina koja se kalibriše zapisuje.

Za svaku odabranu kalibracionu tačku, odnosno za svaki odabrani nivo sile, računa se relativna greška tačnosti.

U slučaju konstantne indicirane sile relativna greška tačnosti se računa prema jednačini:

$$q = \frac{F_i - \bar{F}}{\bar{F}} \cdot 100 \quad \dots(5)$$

U slučaju konstantne stvarne sile relativna greška tačnosti se računa prema jednačini:

$$q = \frac{\bar{F}_i - F}{F} \cdot 100 \quad \dots(6)$$

Primijenjeni etaloni za kalibraciju moraju biti bolje ili iste klase kao i mašina koja se kalibriše. Rezolucija analogne skale, r mašine koja se kalibriše, dobiva se kao odnos između

debljine kazaljke/pointera i rastojanja između centara susjednih gradacija skale (interval skale). Rezolucija digitalne skale se uzima kao skok (porast) broja na numeričkom indikatoru/pokazivaču pod uvjetom da, kada motor i kontrolni sistemi rasterećenog uređaja rade, fluktuiranje vrijednosti na numeričkom indikatoru/pokazivaču nije veće od jednog porasta. Rezolucija skale se izražava u jedinici sile ili u jedinici one veličine u kojoj je ta skala data.

Mjerna ćelija, koja se koristi za kalibraciju, se pozicionira u uređaj koji se kalibriše i optereti najmanje tri puta od nule na skali mašine do maksimalne sile datog mjernog područja. Tri serije mjerenja trebaju biti urađene sa povećanjem sile i jedna sa smanjenjem sile u najmanje pet mjernih tačaka ravnomjerno raspoređenih po mjernom području. Kod svakog mjerenja mjerna ćelija se, u mašini koja se kalibriše, rotira za 120° i 240° , ili 180° i 360° u zavisnosti od konstrukcije mašine. Za prvu mjernu tačku uzima se 20 % a za zadnju 100 % vrijednosti mjernog područja ispitne mašine. Ako se za mjerenje koriste sile ispod 20 % mjernog područja, mogu se dodatno kalibrisati tačke koje odgovaraju 10 %; 5 %; 2,5 %; 1 %; 0,5 %; 0,2 % i 0,1 % vrijednosti mjernog područja, ako za takve vrijednosti mašina zadovolji sa rezolucijom skale [4].

2.3. Određivanje relativnih grešaka procijenjenih iz rezultata kalibracije ispitne mašine i procjena pripadajućih nesigurnosti

Standardne nesigurnosti procijenjene iz relativnih grešaka izračunatih iz rezultata mjerenja na ispitnoj mašini su [6]:

- Relativna standardna nesigurnost vezano za ponovljivosti, u_{rep} ,
- Relativna standardna nesigurnost vezano za rezoluciju skale ispitne mašine, u_{res} ,
- Relativna standardna nesigurnost vezano za reverzibilnost ili histerezu, u_v ,
- Relativna standardna nesigurnost vezano za nulu, u_{f_0} .

Relativna standardna nesigurnost vezana za ponovljivost, za svaki primjenjeni nivo sile je standardno odstupanje ocijenjene vrijednosti srednje greške i temelji se na tipu A nesigurnosti. Računa se iz slijedeće jednačine [1]:

$$u_{rep} = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \left(\frac{100}{F} \cdot \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \cdot \sum_{j=1}^n \cdot (F_j - \bar{F})^2} \right) \quad \dots(7)$$

Relativna standardna nesigurnost vezano za rezoluciju skale ispitne mašine temelji se na tipu B nesigurnosti i uz pretpostavku pravougaone raspodjele, računa se prema jednačini [5]:

$$u_{res} = \frac{a}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad \dots(8)$$

gdje je a rezolucija skale ispitne mašine i računa se prema jednačini:

$$a = \frac{r}{F} \cdot 100 \quad \dots(9)$$

Relativna standardna nesigurnost vezano za reverzibilnost ili histerezu je doprinos zbog razlike u izmjerenim vrijednostima iste mjerne serije kod povećanja sile i kod smanjenja sile kod pozicije rotacije mjerne ćelije u ispitnoj mašini. Izražava se kao relativna vrijednost, temelji se na tipu B nesigurnosti i uz pretpostavku pravougaone raspodjele računa se iz slijedeće jednačine [6]:

$$u_v = \frac{v}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad \dots(10)$$

gdje je ν relativna greška histereze i računa se prema jednačini:

$$\nu = \frac{F'_i - F_i}{F} \cdot 100 \quad \dots(11)$$

Relativna standardna nesigurnost vezano za nulu, je doprinos nesigurnosti koji je rezultat mogućnosti da pokazivanje nule izlazne mjerene vrijednosti varira između mjernih nizova - slijedeće mjerenje izlazne vrijednosti. Ovaj efekat se izražava kao relativna vrijednost, temelji se na tipu B nesigurnosti i uz pretpostavku pravougaone raspodjele računa se iz jednačine [6]:

$$u_{f_0} = \frac{f_0}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad \dots(12)$$

gdje je f_0 relativna greška nule koja se računa za svaki mjerni niz prema jednačini:

$$f_0 = \frac{F_{i0}}{F_N} \cdot 100 \quad \dots(13)$$

2.4. Određivanje standardne kombinovane nesigurnosti

Standardna kombinovana nesigurnost predstavlja kvadratni korijen iz sume umnožaka kvadrata standardnih nesigurnosti i kvadrata pripadajućih koeficijenata osjetljivosti [6].

$$u_c = \sqrt{c_{cpet}^2 \cdot u_{cpet}^2 + c_{rep}^2 \cdot u_{rep}^2 + c_{res}^2 \cdot u_{res}^2 + c_v^2 \cdot u_v^2 + c_{f_0}^2 \cdot u_{f_0}^2} \quad \dots(14)$$

Budući da su sve ulazne veličine nezavisne i da su procijenjene iz relativnih odstupanja kao relativne standardne nesigurnosti, odgovarajući koeficijenti osjetljivosti jednaki su 1, pa je standardna kombinovana nesigurnost data jednačinom:

$$u_c = \sqrt{u_{cpet}^2 + u_{rep}^2 + u_{res}^2 + u_v^2 + u_{f_0}^2} \quad \dots(15)$$

2.5. Određivanje proširene nesigurnosti U

Proširena nesigurnost U se računa množenjem vrijednosti kombinovane standardne nesigurnosti u_c sa faktorom prekrivanja $k=2$ za svaki nivo sile unutar kalibracionog područja i može se izraziti kao relativna vrijednost ili u jedinicama sile prema jednačini [6].

$$U = u_c \cdot k \quad \dots(16)$$

Na ovaj način procijenjena proširena mjerna nesigurnost predstavlja CMC laboratorija za specificirano mjerno područje sile.

3. PROCJENA CMC MEHANIČKOG KALIBRACIONOG LABORATORIJA ZA MJERNO PODRUČJE OD 20 kN do 500 kN

Nakon kalibracije prenosnih etalona procijenjene su kombinovane odnosno proširene mjerne nesigurnosti i prenosni etaloni su klasificirani u klasu 1 u skladu sa standardom BAS EN ISO 376:2005. Proširena mjerna nesigurnost prenosnih etalona uzeta je u obzir, kao jedan od doprinosa kod procjene CMC laboratorija. Proširene mjerne nesigurnosti prenosnih etalona u području kalibracije pritiska i zatezanja date su u tabeli 1.

Tabela 1. Proširene mjerne nesigurnosti prenosnih etalona

Prenosni etalon		MGCplus-Z4/200 kN	MGCplus-Z4/500 kN
		od 20 kN do 200 kN	od 50 kN do 500 kN
U, %	Područje pritiska	0,066 - 0,050	0,106 – 0,050
	Područje zatezanja	0,089 - 0,050	0,098 – 0,050

Pored navedenih doprinosa, za procjenu CMC uzeti su i doprinosi procijenjeni kod kalibracije univerzalnih hidrauličnih mašina (kidalica), 20 SZBDA – mjesto područje 200 kN i 50 SZBDA – mjesto područje 500 kN.

Kalibracija kidalica realizovana je u području pritiska i na mjestu instaliranja što je u skladu sa procedurom opisanom u BAS EN ISO 7500-1:2005. Procedura opisana u metodi kalibracije za klasifikaciju provjeravane kidalice bazira se na kalibraciji sistema za mjerenje sile. Budući da su obe kidalice osavremenjene ZWICK modulom i softverom testXpert V 7.1, istovremeno je kalibrisana analogna skala kidalica i pokazivanje softvera.

Tabela 2. opisuje uslove kod kalibracije kidalica 20 SZBDA i 50 SZBDA, osnovne podatke o kidalicama i korištenim prenosnim etalonima za kalibraciju.

Tabela 2. Osnovni parametri kod kalibracije kidalica 20 SZBDA i 50 SZBDA

Uvjeti okoline	t=(21,0-21,5) ^o C			
Kidalica	Prenosni etalon			
Tip	20 SZBDA 50 SZBDA	MGCplus	AB 22 A ML30	
Mjesto područje	20 kN do 200 kN 100 kN do 500 kN	Mjerna ćelija Z4/200 kN Z4/500 kN	Proširena mjerna nesigurnost, %	
Rezolucija			0,050 do 0,066 0,050 do 0,075	
Analogna skala	40 N 100 N	Konekcioni kabal	Dužina	Izvedba/Tehnika spajanja
Softver	1 N		5,85 m 5,90 m	6-žilni/7-polna

Na slici 1. prikazana je pozicionirana mjerna ćelija u toku kalibracije.



Slika 1. Pozicionirana mjerna ćelija u kidalici

U tabeli 3. prikazani su rezultati kalibracije analogne skale kidalica 20 SZBDA i 50 SZBDA i relativne greške procijenjene prema jednačinama datim u tački 2.3., u mjernom području od 20 kN do 200 kN za kidalicu 20 SZBDA i 100 kN do 500 kN za kidalicu 50 SZBDA.

Tabela 3. Rezultati kalibracije analogne skale kidalica 20 SZBDA i 50 SZBDA

Stvarno	Opterećenje, kN					Relativne greške, %			
	Indicirano na analognoj skali					q	b'	v	res
	0°		120°	240°					
	Bez kazaljke	Sa kazaljkom							
20	20,00	20,02	20,03	20,00	20,03	0,10	0,15	0,15	0,20
40	40,08	40,05	40,07	40,10	40,15	0,18	0,13	0,12	0,10
80	80,45	80,40	80,55	80,45	80,50	0,59	0,19	0,06	0,05
120	120,60	120,55	120,75	120,65	120,74	0,54	0,17	0,07	0,03
160	160,60	160,80	161,05	160,85	160,95	0,56	0,28	0,06	0,03
200	200,70	200,85	201,10	200,80	200,80	0,46	0,20	0,00	0,02
100	100,60	100,50	100,50	100,60	100,70	0,50	0,10	0,10	0,10
200	201,00	200,80	200,90	200,80	200,90	0,40	0,10	0,05	0,05
300	301,00	300,60	300,90	300,80	300,90	0,27	0,13	0,03	0,03
400	400,60	400,50	400,70	400,40	400,60	0,13	0,08	0,05	0,03
500	499,40	499,20	499,80	499,30	499,30	-0,12	0,12	0,00	0,02

Od relativnih grešaka procijenjenih iz rezultata kalibracije analogne skale, procijenjene su pripadajuće standardne nesigurnosti koje se odnose na ponovljivost, povratnost i rezoluciju analogne skale. Vrijednosti standardnih nesigurnosti procijenjenih iz rezultata kalibracije analogne skale date su u tabeli 4. U tabeli je data i standardna nesigurnost prenosnog etalona koji se koristio za kalibraciju analogne skale kidalice. Na bazi svih standardnih nesigurnosti, a prema jednačini 15. izračunata je kombinovana nesigurnost. Proširena mjerna nesigurnost odgovara standardnoj mjernoj nesigurnosti koja je pomnožena sa faktorom prekrivanja $k=2$, koji za normalnu raspodjelu odgovara nivou povjerenja od približno 95 %.

Tabela 4. Procijenjene standardne, kombinovana i proširena nesigurnost

Stvarno opterećenje, kN	Standardne nesigurnosti, %						u_c %	k	U %
	u_{rep}	u_{res}	u_v	u_{cal}	u_{drift}	u_{cpet}			
20	0,046	0,058	0,043	0,033	0,010	0,034	0,09	2	0,18
40	0,037	0,029	0,036	0,027	0,004	0,027	0,07		0,14
80	0,055	0,014	0,018	0,026	-0,004	0,026	0,06		0,12
120	0,048	0,010	0,022	0,026	-0,008	0,027	0,06		0,12
160	0,047	0,007	0,018	0,026	-0,009	0,028	0,06		0,12
200	0,046	0,006	0,000	0,025	-0,007	0,026	0,05		0,10
100	0,041	0,029	0,087	0,042	-0,012	0,040	0,11		0,22
200	0,020	0,014	0,043	0,032	-0,011	0,030	0,06		0,12
300	0,030	0,010	0,029	0,028	-0,011	0,030	0,05		0,10
400	0,023	0,007	0,043	0,026	-0,010	0,030	0,06		0,12
500	0,037	0,006	0,000	0,025	-0,009	0,030	0,05	0,10	

U tabeli 5. dati su rezultati kalibracije pokazivanja softvera testXpert i procijenjene relativne greške.

Tabela 5. Rezultati kalibracije pokazivanja softvera

Stvarno	Opterećenje, kN				Relativne greške, %			
	Indicirano na softveru				q	b'	v	res
	0°	120°	240°					
20	20,010	20,020	20,000	20,025	0,05	0,10	0,12	0,0050
40	40,220	40,275	40,220	40,265	0,60	0,14	0,11	0,0030
80	80,280	80,405	80,290	80,255	0,41	0,16	-0,04	0,0010
120	120,130	120,295	120,100	120,165	0,15	0,16	0,05	0,0010
160	159,970	160,215	160,000	160,010	0,04	0,15	0,01	0,0010
200	199,750	199,975	199,760	199,760	-0,09	0,11	0,00	0,0010
100	100,100	100,200	100,250	100,300	0,18	0,15	0,05	0,0010
200	200,250	200,350	200,355	200,450	0,16	0,05	0,05	0,0005
300	300,455	300,680	300,570	300,750	0,19	0,08	0,06	0,0003
400	400,360	400,790	400,860	400,985	0,17	0,13	0,03	0,0003
500	500,155	500,850	500,650	500,650	0,11	0,14	0,00	0,0002
Zaostatak nule	0,195	0,220	0,155					

Vrijednosti standardnih nesigurnosti koje se mogu procijeniti iz rezultata kalibracije pokazivanja softvera, standardna nesigurnost prenosnog etalona, kombinovana, odnosno proširena mjerna nesigurnost po kalibracionim tačkama date su u tabeli 6.

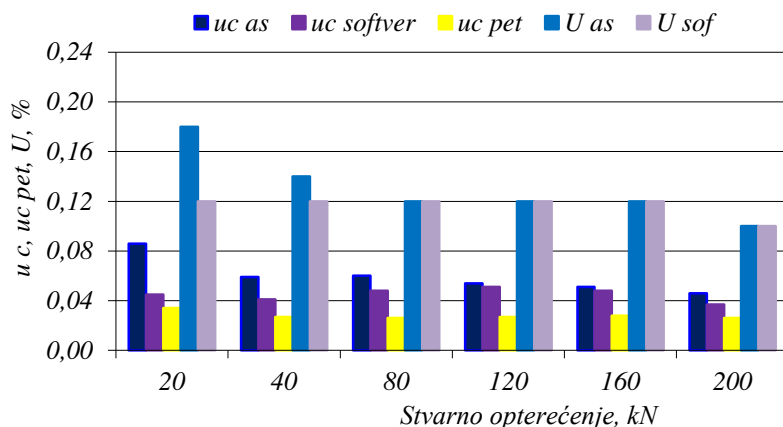
Tabela 6. Procijenjene standardne, kombinovana i proširena nesigurnost - pokazivanje softvera

Stvarno opterećenje, kN	Standardne nesigurnosti, %						u_c %	k	U %
	u_{rep}	u_{res}	u_v	u_{cal}	u_{drift}	u_{cpet}			
20	0,029	0,0014	0,036	0,033	0,010	0,034	0,06	2	0,12
40	0,046	0,0007	0,032	0,027	0,004	0,027	0,06		0,12
80	0,050	0,0004	-0,013	0,026	-0,004	0,026	0,06		0,12
120	0,051	0,0002	0,016	0,026	-0,008	0,027	0,06		0,12
160	0,048	0,0002	0,002	0,026	-0,009	0,028	0,06		0,12
200	0,037	0,0001	0,000	0,025	-0,007	0,026	0,05		0,10
100	0,044	0,0003	0,043	0,042	-0,012	0,040	0,08		0,16
200	0,017	0,0001	0,041	0,032	-0,011	0,030	0,06		0,12
300	0,022	0,0001	0,052	0,028	-0,011	0,030	0,06		0,12
400	0,039	0,0001	0,027	0,026	-0,010	0,030	0,06		0,12
500	0,041	0,0001	0,000	0,025	-0,009	0,030	0,05	0,10	
$u_{ze}=0,011\%$									

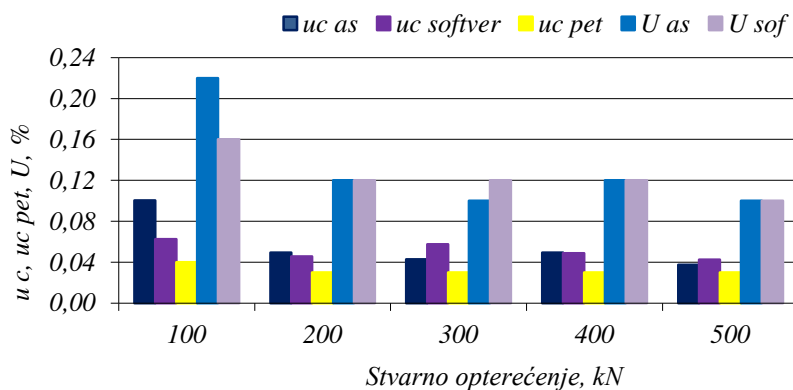
Kombinovana nesigurnost procijenjena iz rezultata kalibracije ima dosta manju vrijednost kod kalibracije pokazivanja softvera zbog manje vrijednosti standardne nesigurnosti rezolucije sistema za očitavanje sile.

4. INTERPRETACIJA REZULTATA

Prikaz kombinovane nesigurnosti, nesigurnosti korištenog prenosnog etalona za kalibraciju i proširene nesigurnosti uporedo kod kalibracije analogne skale i pokazivanja softvera dat je na slici 2. za kidalicu 20 SZBDA i na slici 3. za kidalicu 50 SZBDA.



Slika 2. Usporedne vrijednosti nesigurnosti kod kalibracije analogne skale i pokazivanja softvera – kidalica 20 SZBDA



Slika 3. Usporedne vrijednosti nesigurnosti kod kalibracije analogne skale i pokazivanja softvera – kidalica 50 SZBDA

Sa slike 2. se vidi da kombinovana nesigurnost procijenjena iz rezultata kalibracije pokazivanja softvera, ima nižu vrijednost u odnosu na kombinovanu nesigurnost procijenjenu iz rezultata kalibracije analogne skale, u najvećoj mjeri zbog manje procijenjene standardne nesigurnosti rezolucije uređaja za očitavanje sile. Iz tog razloga za proračun CMC za mjerno područje od 20 kN do 100 kN uzeti su, kao relevantni, rezultati kalibracije pokazivanja softvera.

Sa slike 3. se vidi da kombinovana nesigurnost procijenjena iz rezultata kalibracije pokazivanja softvera, u kalibracionim tačkama 100 kN i 200 kN ima nižu vrijednost zbog standardne nesigurnosti rezolucije skale uređaja za očitavanje sile, što rezultira manjom kombinovanom i proširenom mjernom nesigurnošću. U ostalim kalibracionim tačkama kombinovane i proširene mjerne nesigurnosti imaju iste vrijednosti, osim vrijednosti proširene nesigurnosti u kalibracionoj tački 300 kN, koja je nešto viša kod kalibracije pokazivanja softvera a koja je proistekla iz kombinovane nesigurnosti procijenjene iz rezultata kalibracije pokazivanja softvera, prvenstveno zbog standardne nesigurnosti histereze. Na kalibracionoj tački 100 kN, što predstavlja 20 % kalibrisanog mjernog područja, procijenjena je nešto veća proširena nesigurnost u iznosu od 0,16 % i shodno tome ova

kalibraciona tačka neće biti uzeta u obzir kod određivanja CMC laboratorija. Za ovu vrijednost sile prihvaćen je CMC od kalibracije pokazivanja softvera kidalice 20 SZBDA. Proširena mjerna nesigurnost na kalibracionoj tački 200 kN i kod kalibracije pokazivanja softvera kidalice 20 SZBDA i kidalice 50 SZBDA ima istu vrijednost od 0,12 %. Od rezultata kalibracije kidalice 50 SZBDA prihvaćen je CMC laboratorija za mjerno područje 200 kN do 500 kN.

Prilikom prikazivanja CMC laboratorija svakako će prekrivanje mjernih područja prenosnih etalona imati uticaj na CMC. Kako su u ovom radu obrađena dva prenosna etalona, MGCplus-Z4/200 kN, kalibrisan u mjernom području od 20 kN do 200 kN i sa izvedenim eksperimentom na kidalici 20 SZBDA i prenosni etalon MGCplus-Z4/500 kN, kalibrisan u mjernom području od 50 kN do 500 kN i sa izvedenim eksperimentom na kidalici 50 SZBDA, određen je CMC za mjerno područje od 20 kN do 500 kN.

Shodno definiciji CMC prihvaćena je kalibracija pokazivanja softvera kao eksperiment za određivanje CMC. Kod kalibracije analogne skale proširena mjerna nesigurnost ima nešto veću vrijednost zbog doprinosa nesigurnosti od rezolucije analogne skale i kao takva nije uzeta u obzir za procjenu CMC laboratorija.

Nakon svega provedenog, može se konstatovati da je za mjerno područje od 20 kN do 500 kN Mehanički laboratorij procijenio i eksperimentalno dokazao $CMC=0,12\%$. To je najveća proširena mjerna nesigurnost i uzeta je u obzir kod uvažavanja činjenice prekrivanja dva etalona u mjernom području od 50 kN do 200 kN.

Ova vrijednost CMC Mehaničkog kalibracionog laboratorija navedena je u Certifikatu o Akreditaciji LK-02-01, publikovana u dokumentima Instituta za akreditiranje Bosne i Hercegovine i dostupna je korisnicima usluga laboratorija.

5. ZAKLJUČCI

Na osnovu rezultata provedenih kalibracija i eksperimenta može se zaključiti:

- Za mjerno područje od 20 kN do 500 kN Mehanički laboratorij procijenio je i eksperimentalno dokazao $CMC=0,12\%$.
- Kod procjene CMC potrebno je uzeti u obzir preklapanje mjernih područja prenosnih etalona.

6. LITERATURA

[1] EA-4/02: Evaluation of the Uncertainty of Measurement in Calibration, 2013.,

[2] Muminović, B.: Kvantifikacija pojedinačnih doprinosa i proračun proširene mjerne nesigurnosti kod kalibracije prenosnog etalona za silu, Magistarski rad, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2014.,

[3] EURAMET cg-04: Uncertainty of Force Measurements- Calibration Guide, European Association of National Metrology Institutes, Version 2.0, 2011.,

[4] BAS EN ISO 7500-1/2005: Metallic materials – Verification of static uniaxial testing machines – Part 1: Tension/compression testing machines – Verification and calibration of the force-measuring system,

[5] BAS EN ISO 376/2005: Metallic materials – Calibration of force proving instruments used for the verification of uniaxial testing machines,

[6] EAL-G22: Uncertainty of Calibration Results in Force Measurements, EA European co-operation for Accreditation, Edition 1, 1996.

ZNAČAJ I PROMJENE STANDARDA ISO 9001

SIGNIFICANCE AND CHANGES OF THE STANDARD ISO 9001

Prof. dr. sc. Mirsada Oruč, dipl. inž.
Univerzitet u Zenici,
Fakultetska 3, 72 000 Zenica, BiH

Mr. sc. Dragana Agić, dipl. iur.
Doc. dr. Fuad Klisura, dipl. inž.
„IPI – Institut za privredni inženjering“
d.o.o. Zenica, 72000 Zenica, BiH

Neira Delić, dipl. ecc.
Univerzitet u Zenici, OJ Metalurški institut „Kemal Kapetanović“ Zenica,
Travnička cesta 7, 72000 Zenica, BiH

Ključne riječi: ISO 9001, novi standard, implementacija, poboljšavanje

REZIME

ISO 9001 je međunarodni standard koji sadrži zahtjeve za sistem upravljanja kvalitetom u poslovnoj organizaciji koje ona mora ispuniti da bi uskladila svoje poslovanje sa međunarodno priznatim standardima.

Prednosti implementacije ovog standarda u organizacijama su velike i osim sposobnosti da svoje proizvode ili usluge proizvodi u skladu sa zahtjevima je i povećanje zadovoljstva korisnika uz ispunjavanje važećih zakonskih regulativa.

Ovaj standard je do sada imao više izmjena i izdanja a sve u cilju provjere, planiranja i poboljšavanja stanja u organizacijama svih vrsta i veličina. Revizija standarda ISO 9001:2015 pokušava standardizacijom podići nivo upravljanja organizacija na globalnom tržištu. U ovom radu date su novine u standardu ISO 9001 koje će biti unešene u verziju standarda pod nazivom ISO 9001:2015, kao i poboljšanje koje te promjene donose.

Key words: ISO 9001, a new standard, implementation, improvement

SUMMARY

ISO 9001 is an international standard that includes requirements for a quality management system in a business organization that it must meet in order to operate in compliance with internationally recognized standards.

Benefits of implementing this standard in organizations are large and besides the ability to sell and produce their products or services in accordance with the requirements they also increase customer satisfaction with the fulfillment of applicable legal regulations.

This standard so far has had more changes and issues with the aim of testing, planning and improvement of the situation in organizations of all types and sizes. The revision of the ISO 9001:2015 standardization trying to raise the level of management organization in the global market. In this paper are given news in standard ISO 9001, which will be entered in the version of the standard called ISO 9001:2015, as well as improvement that these changes bring.

1. UVOD

ISO 9001 je jedan od najpoznatijih standarda ISO-a s više od 1,1 milion izdatih certifikata širom svijeta [1].

On utvrđuje zahtjeve koji omogućavaju kompanijama da pokažu da one nude svojim klijentima kvalitetne proizvode i usluge. Pruža okvir koji će im pomoći da unaprijede svoje procese i postaju efikasniji.

ISO 9001 mogu koristiti sve organizacije svih vrsta i veličina i za sve oblasti.

Prvo izdanje standarda ISO 9001 se pojavilo prije više od 25 godina, tačnije 1987.godine u kojem su propisani zahtjevi za sistem upravljanja kvalitetom. Do sada je ovaj standard imao 4 izdanja [2].

Izmjena standarda je uslijedila već 1994.godine a 2000.godine pojavilo se treće izdanje standarda sa znatno većim izmjenama. Godine 2008. pojavilo se novo izdanje standarda, ISO 9001:2008 koji je važeći do danas. Taj standard je imao manje izmjene, tj. novine koje su se odnosile na uvođenje novog pojma „outsourcing“ (podugovaranje) i davanje većeg značaja predstavniku rukovodstva za kvalitet.

Godine 2015-te se očekuje velika izmjena standarda koji će biti objavljen pod nazivom ISO 9001:2015.

Ova izmjena je nastala i zbog potrebe usklađivanja standarda ISO 9001 s ostalim standardima sistema upravljanja kvalitetom ali i težnje za daljim zadovoljstvima kupaca. Inače period revizije ISO 9001 standarda se obično vrši svakih 3-5 godina kako bi se osigurala relevantnost i ažuriranost standarda, a standard koji slijedi trebao bi zadovoljiti potrebe narednih 10-ak godina [2].

2. ZAHTJEVI STANDARDA ISO 9001:2008 I ISO 9001:2015

Organizacije razvijaju procese i standarde da bi mjerile i savladale izazove s kojima se suočavaju. Najbolje je integrisati principe u sistem upravljanja.

ISO 9001 sistemi upravljanja kvalitetom – Zahtjevi, model je za osiguranje kvaliteta u zamisli, razvoju proizvodnji, ugradnji, održavanju. Ovaj sistem ima zahtjeve koje organizacija treba ispuniti ako želi postići zadovoljstvo potrošača kroz proizvode i usluge koje se slažu s očekivanjima. Ovo je jedina implementacija za koju treća strana može dodijeliti certifikat [3].

Certifikat sistema kvaliteta je potvrda kojom treća, nezavisna i za to kvalificirana strana daje pismenu garanciju da je sistem kvaliteta koji je primijenjen u organizaciji usklađen s međunarodnim standardom.

Uporedni zahtjevi standarda ISO 9001 iz 2008. i 2015.godine dati su u tabeli 1.

Tabela 1. Zahtjevi standarda ISO 9001[1]

Broj	ISO 9001:2008	Broj	ISO 9001:2015
0.	Uvod	0.	Uvod
1.	Područje primjene	1.	Područje primjene
2.	Upućivanje na standarde	2.	Upućivanje na standarde
3.	Termini i definicije	3.	Termini i definicije
4.	Sistem upravljanja kvalitetom	4.	Kontekst organizacije
5.	Odgovornost rukovodstva	5.	Liderstvo (Vođstvo)
6.	Upravljanje resursima	6.	Planiranje
7.	Realizacija proizvoda	7.	Podrška
8.	Mjerenje, analiza, poboljšavanje	8.	Funkcionisanje (operacije)
		9.	Vrednovanje performansi (rada)
		10.	Poboljšanje (Poboljšavanje)

Novi ISO standard obično razvija Tehnički odbor (TC) i pododbor (SC) a ISO TC 176/SC2 je odgovoran za razvoj ISO 9001.

Nacrt međunarodnog standarda ISO 9001:2015 odnosno ISO/DIS 9001:2014 utvrđuje 7 načina upravljanja kvalitetom kao osnovu ovog standarda i to: usmjerenost ka kupcu, vođstvo, uključenost zaposlenika, procesni pristup, poboljšanje, donošenje odluke na temelju činjenica i upravljanje odnosima.

Nacrt ovog standarda koji se sastoji kako je prikazano u tabeli 1. od standardnih uvodnih poglavlja (1, 2, 3) ima još 7 poglavlja koji imaju neke promjene. Poredeći sa standardom ISO 9001:2008 te promjene odnose se na poglavlja 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 [2].

Navedena poglavlja obuhvataju slijedeće:

- a) Poglavlje 4.- prema ISO 9001:2015 godine – Konteks, tj. Kontekst organizacije koji zahtijeva od organizacije određivanje unutrašnjih i vanjskih pitanja koja mogu imati učinak na planiranje sistema kvaliteta.
- b) Poglavlje 5. - odnosi se na Liderstvo (Vođstvo) gdje su poboljšani zahtjevi koji se odnose na ulogu posloводства u stvaranju i održavanju sistema upravljanja kvalitetom.
- c) Poglavlje 6. - odnosi se na Planiranje i ovo je novi zahtjev standarda. Kada je potrebno odrediti promjene jasniji je zahtjev da se takve promjene trebaju izvršiti na planirani i sistemski način.
- d) Poglavlje 7. - je novo poglavlje i odnosi se na Podršku koja obuhvata sredstva, infrastrukturu, osposobljenost i svijest zaposlenika, komunikaciju i dokumentirane informacije.
- e) Poglavlje 8 - odnosi se na Funkcionisanje (Djelovanje), tj. operativno planiranje i nadzor.
- f) Poglavlje 9. - odnosi se na Vrednovanje performansi (rada). Ovim poglavljem pokrivaju se usklađenost proizvoda i usluga, zadovoljstvo kupca, usklađenost u sistemu upravljanja, provođenje procesa, provođenje vanjskih isporučilaca dobara

i usluga. Izlaz analize i vrednovanja je sada ulaz u proces ocjene uprave pogotovo u pogledu rizika i mogućnosti za pojavu rizika.

- g) Poglavlje 10. - odnosi se na Poboljšavanje. Svaka organizacija koja primjenjuje sistem upravljanja kvalitetom u skladu sa standardom ISO 9001 u obavezi je da stalno poboljšava uspostavljeni sistem upravljanja kvalitetom. Organizacije mogu da primjenjuju različite vrste poboljšavanja reaktivno, postepeno, prelomno, kreativno i/ili reorganizaciju [4].

Trenutna promjena i upravljanje rizicima neke organizacije bitno će uticati na stepen promjena koje će organizacija trebati poduzeti kako bi udovoljila budućim zahtjevima standarda ISO 9001.

3. PROMJENE U ISO 9001:2015

U ovom dijelu daće se neki okvirni navodi u tome što je konkretno promijenjeno u odnosu na ranije izdanje standarda, tj. ISO 9001:2008. To je slijedeće [2]:

- Priručnik kvaliteta zamijenjen je s posebnim poglavljem „Sistem upravljanja kvalitetom i njegovi procesi“,
- Vođstvo – poboljšani su zahtjevi koji se odnose na ulogu posloводства u stvaranju i podržavanju učinkovitosti sistema upravljanja kvalitetom,
- Predstavnik posloводства (rukovodstva)- ne zahtjeva se njegova posebna uloga ali se definišu uloge kojima posloводство dodjeljuje odgovornosti i ovlaštenja,
- Planiranje promjena – ovo je novi zahtjev koji je veoma bitan za postizanje boljih rezultata,
- Analiza i vrednovanje – uvodi se da bi se ocjenio sadašnji pristup i odredila potrebnost promjena,
- Ocjena uprave – je izričit i bitan zahtjev a u cilju stalnog poboljšavanja ali i upravljanja rizicima.

Bitno je takođe i uvođenje nekih novih termina koje bi trebalo usvojiti. To se odnosi na slijedeće [5]:

- Termin „zahtjev“ i „dokument“ zamijenjeni su terminom „dokumentovane informacije“ u koje spadaju i obavezni dokumenti prema ISO 9001:2008 kao što je poslovnik, procedure i zapisi,
- Termin „poboljšavanje“ i „stalno poboljšavanje“ još nije u potpunosti usvojen, ali u bilo kojoj varijanti njegova uloga je značajna.

U standardu su pojašnjeni neki postupci kao što je [5]:

- a) upravljanje nabavkom proizvoda i usluga, gdje su obuhvaćeni svi oblici nabavke,
- b) novi standard nema preventivne mjere jer sam sistem djeluje kao preventivno sredstvo,
- c) organizacija je takođe dužna da definiše i sprovodi takve mjere da se rizici dovedu na prihvatljiv nivo,
- d) procesni pristup je preciznije definisan,

- e) planiranje QMS-a podrazumijeva utvrđivanje pitanja i zahtjeva koji mogu da se koriste kao ulaz u razvoju QMS-a.

Novo izdanje standarda ISO 9001:2015. godine trebalo bi biti u drugoj polovici 2015.godine tačnije septembar 2015. godine a prelazni period bi trebao biti do polovine 2018.godine.

4. ZAKLJUČAK

Nova verzija standarda ISO 9001:2015 trebalo bi dati pojašnjenja i poboljšanja u upravljanju rezultatima, upravljanju rizicima i lancima vrijednosti.

Ovaj standard bi trebao da obezbijedi potrebe za usaglašavanjem proizvoda, poboljšanja kompatibilnosti s drugim međunarodnim standardima upravljanja kvalitetom, ujednačavaju termina i sl.

Najbitnije je to da treba imati procesni pristup u upravljanju sistemima, koji kroz zadovoljavanje zahtjeva standarda treba da omogući preventivno djelovanje bez posebnih preventivnih mjera [5].

Takođe iako se rizici moraju identifikovati ne postoji zahtjev za formalno upravljanje rizicima prema ISO 9001: 2015 ali postoji prema standardu EN 9100:2009 [5]. Međutim, organizacija je dužna da usvoji pristup zasnovan na rizicima pri utvrđivanju načina kontrole za isporuocioce i sve nabavke proizvoda i usluga.

Upravljanje rizicima i procesima postaje jedini način da organizacija bude korak ispred ostalih.

Takođe od menadžmenta se traži široko znanje o upravljanju procesima s naglaskom na upravljanje rizicima.

5. LITERATURA

- [1] ISO Novosti: Glasnik, Institut za standardizaciju BiH, Godina VIII, Broj 3-4, decembar 2014., str. 26.,
- [2] Lisičar, J.: ISO 9001:2015 – Izmjene i uvid u novu strukturu norme, 16. Međunarodni simpozij o kvaliteti, Opatija, Hrvatska, 2015., str. 511-529.,
- [3] Oruč M., Sunulahpašić R., Gigović-Gekić A.: Menadžment kvaliteta, FMM, Univerzitet u Zenici, 2013., str. 48.,
- [4] Stanić M., Milovanov B.: Poboljšavanje ili stalno poboljšavanje pitanje je sada, 16. Međunarodni simpozij o kvaliteti, Opatija, Hrvatska, 2015., str. 543.,
- [5] Marković, B.: Slijedeća verzija standarda ISO 9001: 2015-Refleksije na QMS Vazduhoplovne kompanije, 2nd International-Scientific Conference, COMET-a 2014., Jahorina, BiH, 2014., str. 613-620.

UPOREDNA ANALIZA SLOJA BRONZE NA LEŽAJNOJ ČAHURI A COMPARATIVE ANALYSIS OF BRONZE LAYER ON BEARING SLEEVE

Dr. sci. Belma Fakić, dipl. inž. met., Adisa Burić, dipl. inž. met., Edib Horoz, dipl. inž. met., mr. sci. Amira Pašalić, dipl. inž. hem., Elvedin Čosatović, dipl. inž. maš.*
Univerzitet u Zenici, OJ Metalurški institut „Kemal Kapetanović“ Zenica,
Travnička cesta broj 7, Zenica, BiH
*Pobjeda d.d. Bukva bb 74260 Tešanj, BiH

Ključne riječi: zupčasta pumpa za ulje, ležajna čahura, SEM, AAS analiza, EDS analiza, tvrdoća

REZIME

Zupčasta pumpa za ulje služi za podmazivanje motora u automobilske industriji. U procesu rada motora, odnosno uljne pumpe, dolazi do rotacije osovine i bez ležajne čahure bi došlo do „trošenja“ kućišta koje je izrađeno od sivog liva. Ležajna čahura se ugrađuje kako bi se smanjilo trošenje i osigurala postojanost uljne pumpe. Ležajna čahura je dvokomponentna, naime izrađena je od čelika i sloja bronz.

U cilju potvrđivanja kvaliteta ležajne čahure od dva proizvođača, provedena su ispitivanja sloja bronz na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) i klasična atomska apsorbciona spektrofotometrija (AAS) analiza strugotine materijala bronz, te ispitivanje tvrdoće i mjerenje debljine sloja.

Keywords: oil pump, the bearing sleeve, SEM, AAS analysis, EDS analysis, hardness

ABSTRACT

Oil pump, apropos gear pump is used for lubrication in the automotive industry. In the process of the engine, and the oil pump, there is rotation of the shaft and without bearing sleeve there would be „spending“ casing which is made of cast iron. The bearing sleeve is mounted in order to reduce wear and ensure the consistency of the oil pump. The bearing sleeve is a consisted of two parts, namely made of steel and bronze layer.

In order to confirm the quality of the bearing sleeve of the two manufacturers, investigation layer of bronze on Scanning Electron Microscopy (SEM) and classic Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) of chip material bronze was performed. Hardness testing and measurement of thickness layer was performed, too.

1. UVOD

Uljne pumpe, odnosno zupčaste pumpe, kao proizvod iz asortimana „Pobjede” Tešanj služe za podmazivanje motora u automobilske industriji. Pumpa sa vanjskim ozubljenjem se sastoji od kućišta, poklopca, pogonskog zupčanika, unutrašnjih zupčanika, osovina te čahura i vijaka, slika 1. Dva potpuno ista zupčanika sa vanjskim ozubljenjem služe za "pokretanje" ulja unutar pumpe. Jedan pogonski zupčanik sa vanjskim ozubljenjem prenosi rotaciono kretanje sa radilice motora na pumpu.

U procesu rada motora, odnosno uljne pumpe, dolazi do rotacije osovine i bez ležajne čahure bi došlo do „trošenja“ kućišta koje je izrađeno od sivog liva. Ležajna čahura se ugrađuje kako bi se smanjilo trošenje i osigurala postojanost uljne pumpe. Dvokomponentna ležajna čahura je izrađena od čelika i sloja bronze. U cilju potvrđivanja kvaliteta ležajne čahure od dva proizvođača, provedena su ispitivanja hemijskog sastava sloja bronze na skenirajućem elektronskom mikroskopu i klasična AAS analiza strugotine materijala bronze, te ispitivanje tvrdoće i mjerenje debljine sloja.

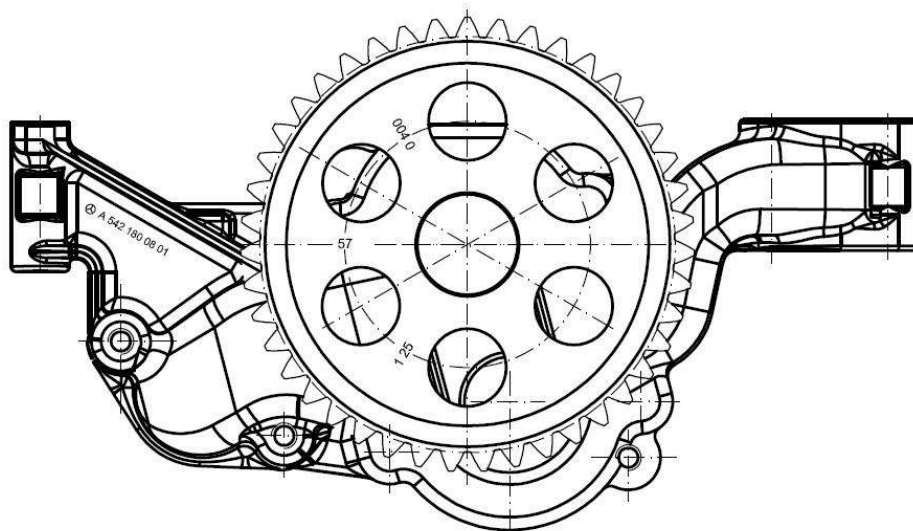
2. ISPITIVANJA

Radni parametri zupčaste uljne pumpe sa vanjskim ozubljenjem za koju je vršena metalografska analiza su:

Broj obrtaja 600 o/min, protok $Q = 59$ litara/minuti pri konstantnom pritisku $p = 4$ bara

Broj obrtaja 2440 o/min, protok $Q = 246$ litara/minuti pri konstantnom pritisku $p = 4$ bara

Skica zupčaste pumpe za ulje sa vanjskim ozubljenjem data je na slici 1.



Slika 1. Zupčasta pumpa za ulje sa vanjskim ozubljenjem

U sklopu uljne pumpe se nalazi dvokomponentna ležajna čahura, iz koje su uzeti uzorci za ispitivanja. Strugotina za ispitivanje klasičnom hemijskom analizom uzeta je iz sloja čahure izrađenog od bronze. Na slici 2. date su lokacije uzimanja metalografskih uzoraka.



Slika 2. Lokacije uzimanja metalografskih uzoraka iz čahure

2.1. Ispitivanja na uzetim uzorcima

U cilju upoređivanja kvaliteta materijala ležajnih čahura provedena su ispitivanja čahure proizvođača CSB i Federal Mogul.

Na uzorcima dvokomponentnih ležajnih čahura izrađenih od čelika i sloja bronz, sa oznakama:

1. Pobjeda - proizvođač: CSB
2. Mercedes - proizvođač: Federal Mogul

provedena su ispitivanja hemijskog sastava strugotine uzete iz sloja bronz, putem AAS analize i utvrđivanje količine hemijskih elemenata bakra, olova i kalaja putem EDS analize na SEM mikroskopu. Na metalografskim uzorcima je izvršeno ispitivanje tvrdoće sloja čelika na čahuri, kao i mjerenje debljine sloja bronz na optičkom mikroskopu.

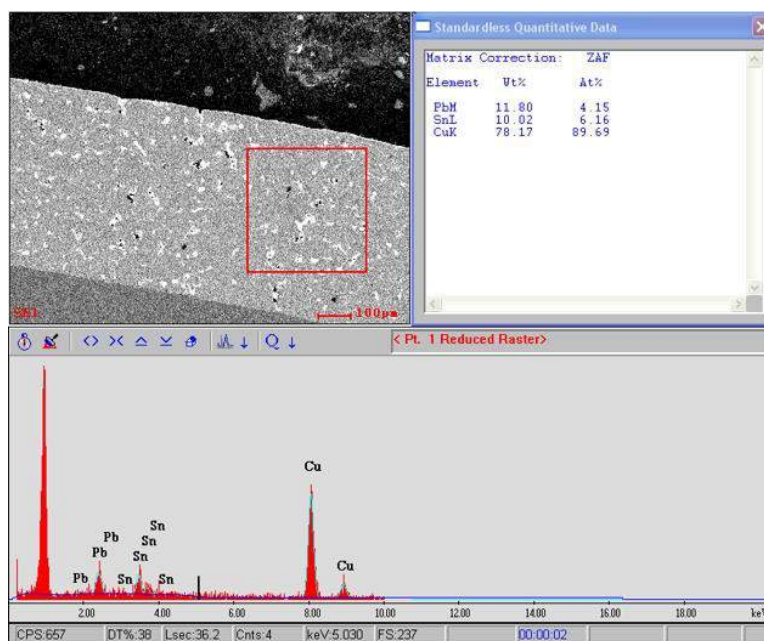
2.2. Analiza CSB čahure

Provedena je AAS hemijska analiza strugotine na bakar, olovo i kalaj i EDS analiza metalografskog uzorka CSB čahure. Rezultati AAS analize i srednja vrijednost masenih procenata tri mjerenja analize površine [1] su dati u tabeli 1.

Tabela 1. Rezultati analize CSB čahure

Analiza	Cu [%]	Pb [%]	Sn [%]
AAS	78,2	9,5	11,1
EDS	77,6	11,3	11,1

Reprezentativni snimci rezultata mjerenja na SEM mikroskopu PHILIPS XL30 za čahuru proizvođača CSB su dati na slici 3.



Slika 3. EDS analiza CSB čahure

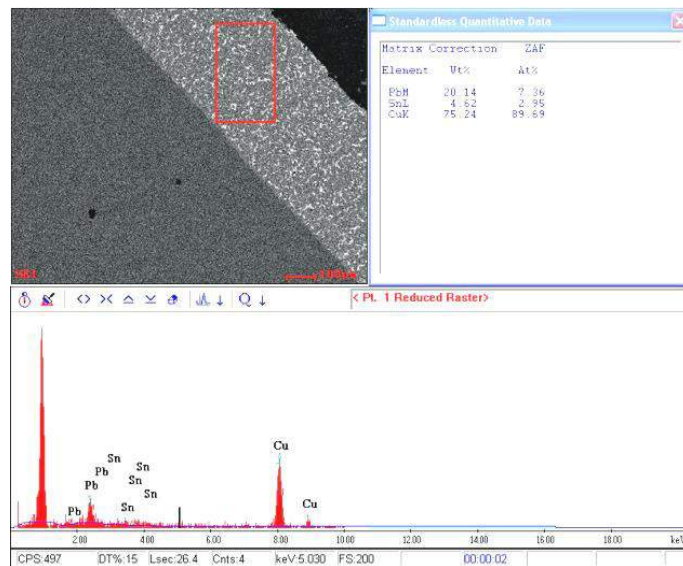
2.3. Analiza čahure Federal Mogul

Provedeno je utvrđivanje količine hemijskih elemenata bakra, olova i kalaja putem EDS analize i AAS analiza strugotine čahure proizvođača Federal Mogul. Rezultati AAS analize i srednja vrijednost masenih procenata tri mjerenja analize površine [1] su dati u tabeli 2.

Tabela 2. Rezultati analize čahure Federal Mogul

Analiza	Cu [%]	Pb [%]	Sn [%]
AAS	73,5	21,4	4,9
EDS	74,8	20,6	4,6

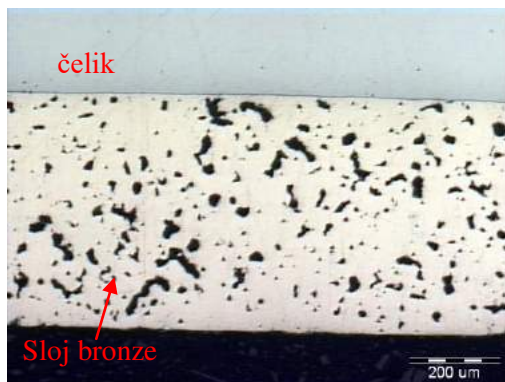
Reprezentativni snimci rezultata mjerenja na SEM mikroskopu PHILIPS XL30 za čahuru proizvođača CSB su dati na slici 4.



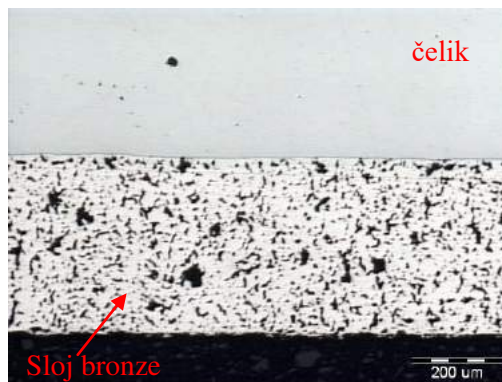
Slika 4. EDS analiza čahure Federal Mogul

2.4. Mjerenje debljine sloja bronze

Na optičkom mikroskopu OLYMPUS PMG3, primjenom software ANALYSIS 5.1 izmjerena je debljina sloja bronze na uzorcima proizvođača CSB i Federal Mogul. Debljina sloja bronze na uzorku proizvođača CSB je 0,52 mm, dok sloj bronze na čahuri proizvođača Federal Mogul iznosi 0,39 mm. Reprezentativni mikrosnimci sloja bronze dati su na slikama 5 i 6.



Slika 5. CSB čahura



Slika 6. Čahura Federal Mogul

2.5. Ispitivanje tvrdoće HV1

Na uređaju za mjerenje tvrdoće i mikrotvrdoće ZWICK, na dijelu čahure izrađenom od čelika izvršeno je ispitivanje tvrdoće HV1, u skladu sa standardom BAS EN ISO 6507: 2007 [2]. Temperatura okoline u toku ispitivanja je 23 °C. Čelični dio dvokomponentne čahure proizvođača CSB ima tvrdoću 139HV1, dok je na čahuri proizvođača Federal Mogul izmjerena tvrdoća od 136,4HV1.

3. ANALIZA REZULTATA ISPITIVANJA

- Hemijska AAS analiza materijala strugotine uzete iz sloja bronze CSB čahure i EDS analiza metalografskog uzorka CSB čahure pokazala je da je sloj bronze izrađen iz olovne bronze oznake CuPb10Sn10 [3].

- Hemijska AAS analiza materijala strugotine uzete iz sloja bronze Federal Mogul čahure i EDS analiza metalografskog uzorka čahure Federal Mogul pokazala je da je sloj bronze izrađen iz olovne bronze oznake CuPb20Sn5 [3].
- Mjerenje debljine sloja bronze pokazalo je da čahura proizvođača CSB ima sloj bronze veći za 0,13 mm.
- Tvrdća sloja čelika na dvokomponentnoj ležajnoj čahuri od proizvođača CSB je neznatno veća od tvrdoće čahure Federal Mogul.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih ispitivanja zaključeno je da su vrijednosti sadržaja bakra, olova i kalaja dobivene primjenom AAS hemijske analize i EDS analize primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa približno jednake. Na osnovu dobivenih vrijednosti sadržaja bakra, kalaja i olova prema obe analize (AAS i EDS) materijal bronze čahure CSB je klasificiran u olovnu bronzu CuPb10Sn10, a materijal čahure Federal Mogul u materijal CuPb20Sn5. Vrijednosti tvrdoće HV1 čeličnog sloja ležajnih čahura je približno jednak. Debljina sloja bronze na oba uzorka ležajne čahure je približno jednaka.

5. REFERENCE

- [1] Izvještaj o ispitivanju čahura broj 101/15 od 06.05.2015. godine,
- [2] Standard BAS EN ISO 6507: 2007 - Metalni materijali - Tvrdća po Vickersu - Dio 1: Metoda ispitivanja.,
- [3] Standard JUS C.D2.300/1:1986 – Bakar i legure bakra – Odlivci legura bakra – Hemijski sastav i mehaničke osobine.

STANDARDIZACIJA NANOMATERIJALA I NANOTEHNOLOGIJE

STANDARDIZATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Prof. dr. sc. Mirsada Oruč, redovni profesor, prof. dr. sc. Sulejman Muhamedagić,
redovni profesor, doc. dr. sc. Almajda Gigović-Gekić, docent, doc. dr. sc. Raza
Sunulahpašić, docent
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH

Ključne riječi: nanomaterijali, nanotehnologije, tehnički komitet, standardi

REZIME

Nanotehnologija se odnosi na proizvodnju i upravljanje materijalima čije su dimenzije faza (zrna strukture i proizvedenih slojeva) reda veličine do 100 nm.

Rezultati istraživanja u ovoj oblasti dovode do velikih postignuća u mnogim oblastima naučnog istraživanja i nalaze praktičnu primjenu u industrijskom sektoru.

Globalno tržište nanotehnologije se veoma brzo razvija što ukazuje na potrebu njene standardizacije. Prepoznavajući tu potrebu CEN (Evropski komitet za standardizaciju) je pokrenuo aktivnosti vezane za standardizaciju u oblasti nanomaterijala i nanotehnologija.

U ovom radu daće se kratki prikaz najnovijih dokumenata-standarda za koje su nadležni CEN-ovi komiteti. Ove aktivnosti podržava Evropska komisija a koordinira CEN-ov tehnički komitet za nanotehnologije (CEN/TC 352).

Keywords: nanomaterials, nanotechnology, technical committee, standards

SUMMARY

Nanotechnology relates to the production and management of the materials whose phases dimensions are (grains of structure and manufactured of layers) up to 100 nm. Nanotechnology and nanomaterials lead to major breakthroughs in many areas of scientific research with practical application in the industrial sector.

The global market for nanotechnology is developing rapidly, which indicates the need for standardization in this area. Recognizing this need CEN (European Committee for Standardizations) started the activities related to standardization of nanomaterials and nanotechnology.

This paper will give a short presentation of the latest standards-documents for which they are responsible to CEN's Committees. These activities are supported by the European Commission and they are coordinated by the CEN Technical Committee on Nanotechnology (CEN / TC 352).

1. UVOD

Dimenzije strukturnih faza i konstituenata nanomaterijala leže ispod 100 nm i time se približavaju veličini pojedinih molekula ili atoma. U poređenju s konvencionalnim materijalima, nanomaterijali imaju veći udio graničnih površina što je dovelo do mehaničkih i funkcionalnih svojstava koja nisu do sada bila poznata.

Naime, nanofazni materijali se mogu gledati kao strukture koje se sastoje jednom polovicom od kristalne faze, a drugom polovicom od pjenaste faze po granicama zrna, u kojima se atomi mogu relativno slobodno kretati.

Ovim se olakšava razgradnja naprezanja uslijed vanjskog mehaničkog opterećenja i sprečava širenje pukotina [1], što je važno kod povećanja žilavosti krtih materijala (keramike).

Tako metali mogu postati poluprovodnici ili mijenjati boju a keramika postati savitljiva ili prozirna kao staklo.

Za izradu nanokristalnih materijala danas postoji čitav niz tehnoloških postupaka koji su posebno razvijeni ili su prilagođeni.

Predmet nanotehnologije je dobijanje, ispitivanje i primjena struktura i funkcionalnih grupa reda veličine nanometra radi korištenja efekata na atomskom nivou za dobijanje specifičnih makroskopskih svojstava materijala [2].

Broj i različitost proizvoda nano-struktura se brzo povećava jer je potencijal njihove primjene mnogostran i može dovesti do korijenitih izmjena u mnogim proizvodnim oblastima. Glavne oblasti primjene u kojima se može brzo ostvariti dobit su: elektronika (uglavnom proizvodnja poluprovodnika), farmaceutski i kozmetički proizvodi, energija, katalizatori i strukturni materijali [2].

Bitno je napomenuti da razvoj ne ograničavaju tehničke mogućnosti, već tržišni faktori, ekonomska isplativost ali i ekološki i etički aspekti (utjecaj na žive organizme ali i zloupotreba).

Prepoznavajući potrebu za standardima u ovoj oblasti Evropska komisija je zatražila od evropskih organizacija za standardizaciju da provedu aktivnosti u vezi sa standardizacijom nanotehnologija i nanomaterijala [3].

2. STANDARDIZACIJA

Standardizacija predstavlja način utvrđivanja i primjene pravila kojima se uvodi red u određenoj oblasti aktivnosti u interesu i uz učešće svih zainteresovanih strana. Prema literaturi [4] standardizacija je djelatnost uspostavljanja pravila za opću i višekratnu upotrebu, koja se odnose na postojeće ili moguće probleme radi postizanja optimalnog stepena uređenosti u određenoj oblasti.

Ciljevi standardizacije su [4]:

- osiguranje prikladnosti nekog proizvoda, procesa ili usluge da u određenim uslovima služi namjeni,
- ograničavanje raznolikosti izborom optimalnog broja tipova i veličina,
- osiguranje kompatibilnosti i zamjenjivosti različitih proizvoda,
- sigurnost,
- zaštita zdravlja,
- zaštita okoline itd.

2.1. Standardizacija i standardi u nanotehnologiji

Kako je navedeno, Evropska komisija je zatražila od evropskih organizacija za standardizaciju da isplaniraju aktivnosti vezano za standardizaciju nanotehnologija i nanomaterijala, što je i provedeno. Standardizacijski mandat M/461 (februar 2010.) obuhvata: metode za obilježavanje nanomaterijala, uzimanje uzoraka i mjerenje izloženosti

nanomaterijala, metode za simulaciju izloženosti nanomaterijala te HS&E (zdravlje, sigurnost i životna sredina).

Prema navodima u literaturi [3] 14 tehničkih komiteta na evropskom i međunarodnom nivou je uključeno u cjelokupne standardizacijske aktivnosti u okviru mandata M/461 a CEN se obavezao da razvije serije dokumenata do kraja 2018. godine (10 evropskih standarda i 6 tehničkih specifikacija).

CEN/TC 352 tehnički komitet priprema [3]:

- uputstva za mjerenje, karakterizaciju, detekciju i evaluaciju funkcionalnih karakteristika nanomaterijala;
- protokol za procjenu životnog ciklusa nanomaterijala;
- uređaje i proizvode;
- procjene za određivanje eksplozivnosti i zapaljivosti nanoprahova;
- uputstva za upravljanje otpadom i odlaganjem nanomaterijala.

Takođe pored tehničkog komiteta CEN/TC 352 za nanotehnologiju i nanomaterijale vezani su i CEN-ovi komiteti CEN/TC 195 koji se odnose na „Vazdušne filtere za opće prečišćavanje vazduha“ i CEN/TC 137 koji se odnosi na „Procjenu izloženosti hemijskim i biološkim agensima na radnom mjestu“ [5].

2.2. Standardi vezani za nanotehnologiju

CEN-ov tehnički komitet CEN/TC 352 osnovao je grupe, tj. 5 projektnih grupa koje su dobile zadatak da izrade posebne standarde u vezi s [5]:

- detekcijom i identifikacijom specifičnih nano-objekata;
- eksplozivnošću i zapaljivošću nanoprahova;
- procjenom životnog ciklusa;
- mjernim veličinama i
- otpadom.

Standardi vezani za nanotehnologiju prema [6] su prikazani u tabeli 1.

Kako se vidi iz tabele 1. do sada je objavljeno 13 standarda, jedan je odobren za objavljivanje i jedan se nalazi pred odobrenjem.

Tabela 1. CEN-ovi standardi za nanotehnologiju [6]

Redni broj	Naziv standarda engleski/bosanski	Status
1.	CEN ISO/TR 11811:2012 (WI=00352006) Nanotechnologies-Guidance on methods for nano - and microtribology measurements (ISO/TR 11811:2012) Nanotehnologije-Vodič kroz metode za nano - i mikrotribološka mjerenja (ISO / TR 11811: 2012)	Objavljen
2.	CEN ISO/TS 12025:2015 (WI=00352019) Nanomaterials - Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols (ISO/TS 12025:2012) Nanomaterijali - Kvantifikacija nano-objekta oslobođenog iz prahova pomoću proizvodnje aerosola (ISO / TS 12025: 2012)	Objavljen

Nastavak tabele 1.

<p>3.</p>	<p><u>CEN ISO/TS 13830:2013</u> (WI=00352007) Nanotechnologies - Guidance on voluntary labelling for consumer products containing manufactured nano-objects (ISO/TS 13830:2013) Nanotehnologije - Vodič za dobrovoljno označavanje potrošačkih proizvoda koji sadrže proizvedene nano-objekte (ISO / TS 13830: 2013)</p>	<p>Objavljen</p>
<p>4.</p>	<p><u>CEN ISO/TS 17200:2015</u> (WI=00352020) Nanotechnology - Nanoparticles in powder form - Characteristics and measurements (ISO/TS 17200:2013) Nanotehnologija - Nanočestice u obliku praha - Karakteristike i mjerenja (ISO / TS 17200: 2013)</p>	<p>Objavljen</p>
<p>5.</p>	<p><u>CEN ISO/TS 27687:2009</u> (WI=00352008) Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate (ISO/TS 27687:2008, Corrected version 2009-02-01) Nanotehnologije - Terminologija i definicije za nano-objekte - Nanočestice, nanovlakna i nanoploče (ISO / TS 27687: 2008, Ispravljena verzija 2009/02/01)</p>	<p>Objavljen</p>
<p>6.</p>	<p><u>CEN ISO/TS 80004-1:2014</u> (WI=00352016) Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms (ISO/TS 80004-1:2010) Nanotehnologije - Rječnik - Dio 1: Osnovni pojmovi (ISO / TS 80004-1: 2010)</p>	<p>Objavljen</p>
<p>7.</p>	<p><u>CEN ISO/TS 80004-3:2014</u> (WI=00352017) Nanotechnologies - Vocabulary - Part 3: Carbon nano-objects (ISO/TS 80004-3:2010) Nanotehnologije - Rječnik - Dio 3: Ugljični nano-objekti (ISO / TS 80004-3: 2010)</p>	<p>Objavljen</p>
<p>8.</p>	<p><u>CEN ISO/TS 80004-4:2014</u> (WI=00352018) Nanotechnologies - Vocabulary - Part 4: Nanostructured materials (ISO/TS 80004-4:2011) Nanotehnologije - Rječnik - Dio 4: Nanostrukturni materijali (ISO / TS 80004-4: 2011)</p>	<p>Objavljen</p>
<p>9.</p>	<p><u>CEN ISO/TS 80004-6:2015</u> (WI=00352022) Nanotechnologies - Vocabulary - Part 6: Nano - characterization object (ISO/TS 80004-6:2013) Nanotehnologije - Rječnik - Dio 6: Nano - karakterizacija objekta (ISO / TS 80004-6: 2013)</p>	<p>Objavljen</p>
<p>10.</p>	<p><u>CEN ISO/TS 80004-8:2015</u> (WI=00352021) Nanotechnologies - Vocabulary - Part 8: Nanomanufacturing processes (ISO/TS 80004-8:2013) Nanotehnologije - Rječnik - Dio 8: Nanoproduktivni procesi (ISO / TS 80004-8: 2013)</p>	<p>Objavljen</p>

Nastavak tabele 1.

11.	EN ISO 10801:2010 (WI=00352003) Nanotechnologies - Generation of metal nanoparticles for inhalation toxicity testing using the evaporation/condensation method (ISO 10801:2010) Nanotehnologije – Proizvodnja metalnih nanočestica metodom isparavanja/kondenzacije za ispitivanje toksičnosti inhalacijom (ISO 10801: 2010)	Objavljen
12.	EN ISO 10808:2010 (WI=00352004) Nanotechnologies - Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing (ISO 10808:2010) Nanotehnologije - Karakterizacija nanočestica u komorama za izlaganje inhalaciji za ispitivanje toksičnosti inhalacijom (ISO 10808: 2010)	Objavljen
13.	EN ISO 29701:2010 (WI=00352002) Nanotechnologies - Endotoxin test on nanomaterial samples for in vitro systems - Limulus amoebocyte lysate (LAL) test (ISO29701:2010) Nanotehnologije - Endotoksin test uzoraka nanomaterijala na in vitro sistemima - Limulus amoebocyte lizat (LAL) test (ISO 29701:2010)	Objavljen
14.	FprCEN ISO/TS 80004-1 (WI=00352024) Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms (ISO/DTS 80004-1:2015) Nanotehnologije - Rječnik - Dio 1: Osnovni pojmovi (ISO / DTS 80004-1: 2015)	Odobren
15.	FprCEN/TS 16937 (WI=00352009) Nanotechnologies - Guidance for the responsible development of nanotechnologies Nanotehnologije - Vodič za odgovorni razvoj nanotehnologija	Pred odobrenjem

Prema dostupnoj literaturi u BiH nisu do sada objavljeni standardi (BAS) vezani za nanotehnologiju i nanomaterijale ni jednom od metoda, tj. proglašavanjem, prijevodom ili metodom korica, što bi trebalo već predvidjeti u narednom periodu.

3. ZAKLJUČCI

- Za izradu nanomaterijala danas postoji čitav niz tehnoloških postupaka.
- Gotovo sva područja istraživanja nanomaterijala provode se u laboratorijskim ili poluindustrijskim uvjetima.
- Ostvarenje željenih svojstava prema zahtjevima a radi veće primjene je osnova za dalji razvoj nanotehnologija i nanomaterijala.
- Pored ekonomskih razloga za primjenu ovih materijala nezaobilazna su i ekološka i etička pitanja jer se još ne poznaje dovoljan utjecaj, npr. nanoprahova ili nanocjevčica na ljudsko zdravlje i okolinu.
- Standardizacija u ovoj oblasti koja je intezivirana zadnjih nekoliko godina treba da doprinese boljoj uređenosti u ovoj oblasti ali i da podstakne razvoj i ispitivanje ovih važnih novih materijala.

Pored toga na ovaj način će se rezultati istraživanja uključiti u područje standardizacije čime se postiže uređenje u ovoj oblasti ali i stječe saznanje o prednostima standardizacije.

Institut za standardizaciju BiH prati sve novine vezane za standardizaciju i očekuje se u narednom periodu preuzimanje objavljenih standarda koji se odnose na nanotehnologiju i nanomaterijale.

4. LITERATURA

- [1] Filetin, T.: Primjena nanomaterijala u tehnici, Fakultet strojsrstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/hazu_nano1.pdf,
- [2] Oruč M., Sunulahpašić R.: Savremeni metalni materijali, FMM, Univerzitet u Zenici, 2005, str. 263, 264.,
- [3] http://www.bas.gov.ba/pages/page_159.html [pristup 21.11.2015.],
- [4] Standardi i standardizacije za bosanskohercegovačke kompanije, Vodič, BAS i FIRMA Consortium BiH, Sarajevo, 2010., str. 17.,
- [5] Institut za standardizaciju BiH: Glasnik, Broj 1-2, juli 2014., str. 37.,
- [6] <http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:105:0>.

THE EVALUATION OF THE STRUCTURE AND HARDNESS OF DENTAL Ti-Zr ALLOYS

Ljerka Slokar, assist. prof.
Zoran Glavaš, assoc. prof.

Anita Štrkalj, assoc. prof.

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

Key words: Ti-Zr alloys, microstructure, hardness, dental alloys

ABSTRACT

Many types of alloys are available as dental implants, but titanium and its alloys have been widely used due to their outstanding properties. In this research titanium alloys with different Zr contents were prepared by arc-melting. Phase identification was performed by XRD analysis. Microstructure was observed by light microscope after etching in two solutions. Detailed microstructural observations were realized by SEM and EDS. Vickers hardness measurements were performed as well. Alloy with higher Zr content shows nearly beta-phase structure and more adequate hardness values for dental implants than alloy with lower Zr content.

1. INTRODUCTION

The development of new biomaterials is becoming more interesting, both in the commercial as well as in the scientific sense. In the last few decades the application of titanium and its alloys in dental medicine is growing due to their excellent properties such as outstanding biocompatibility and light weight. However, titanium shows some disadvantages to be used as dental implant: difficult casting and high hardness value (830-3240 HVN). For comparison, Vickers hardness of titanium human tooth, both in enamel and dentin, are in the range from 270 to 360 VHN for enamel and 50 to 60 VHN for dentin. In order to improve these and some other properties, titanium is alloyed. These alloying elements could stabilize α or β phase of titanium. The temperature of phase transformation α/β is 863 °C. Zirconium is neutral element which slightly decreases α/β transformation temperature and increases it when is added in higher concentrations [1-3]. It improves a resistance to corrosion of titanium and its mechanical properties [4]. Besides, zirconium and titanium form solid solutions in the entire range of concentrations [5]. Purpose of this work is to develop a new titanium alloy with adequate properties for use in dental medicine.

2. MATERIALS AND METHODS

In this research Ti alloys with 10 and 17 at.% Zr were investigated. Samples of alloys were prepared by melting the pure elements in a laboratory arc-melting furnace under argon atmosphere in the water cooled copper mould. Melting was repeated for four times to ensure a chemical homogeneity. Obtained samples were casted in the same conditions into cylindrical shape. Phase analysis by X-ray diffraction (XRD) was performed on Philips PW3710 diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation. Lattice parameters were calculated using the computer program Celref. For microstructural analysis alloys were metallographically

prepared by grinding, polishing and etching in two different solutions recommended by [6] for five seconds at room temperature. The composition of the first etching solution (solution 1) is: 5 cm³ HF, 5 cm³ HNO₃, 10 cm³ glycerin, and of the second (solution 2) is: 1 cm³ HF, 3 cm³ HNO₃, 16 cm³ H₂O. Microstructure of etched alloys was observed by light microscope Olympus GX 51 and taken with digital camera. Detailed microstructural analysis was performed by scanning electron microscope (SEM) Tescan Vega TS 5136 MM equipped with Bruker energy-dispersive spectrometer (EDS). Vickers hardness of polished experimental alloys was determined by Vickers method at loads of 1,98 N (HV0.2) during 10 s at microscope magnification of 500x.

3. RESULTS AND DISCUSSION

XRD patterns of investigated alloys with 10 and 17 at.% are shown in Figure 1. Identification of phases was done using the JCPDS-ICDD files [6]. It can be seen that in both alloys two phases are present. In diffractograms for Ti₉₀Zr₁₀ alloy the obtained peaks match the diffraction angles for α and β phases, while in Ti₈₃Zr₁₇ diffraction angles for β and α'' phases are identified. Although zirconium slightly affects the temperature of α/β transformation, depending on its addition to titanium [5], it is obvious that 10 at.% is not enough to achieve the single beta phase of titanium. Further, these XRD results indicate that 17 at.% of zirconium, along with fast water cooling of alloy through a cooper mould during its preparation, is sufficient to obtain and retain the β , however not single phase but together with martensitic α'' phase. The martensite transformation involves the cooperative movements of atoms by a shear process resulting in a microscopically homogenous transformation of body-centered cubic into the hexagonal crystal lattice over a given volume. This hexagonal structure of the martensite (α') with the increasing solute content becomes distorted, and from the crystallographic point of view, crystal structure losses its hexagonal symmetry and must be described as orthorhombic. This orthorhombic martensite is designated as α'' [1]. Though, all of these phases show diffraction peaks at similar values of 2Theta angles. Therefore it is needed to analyze the micrographs in order to clarify and confirm these results.

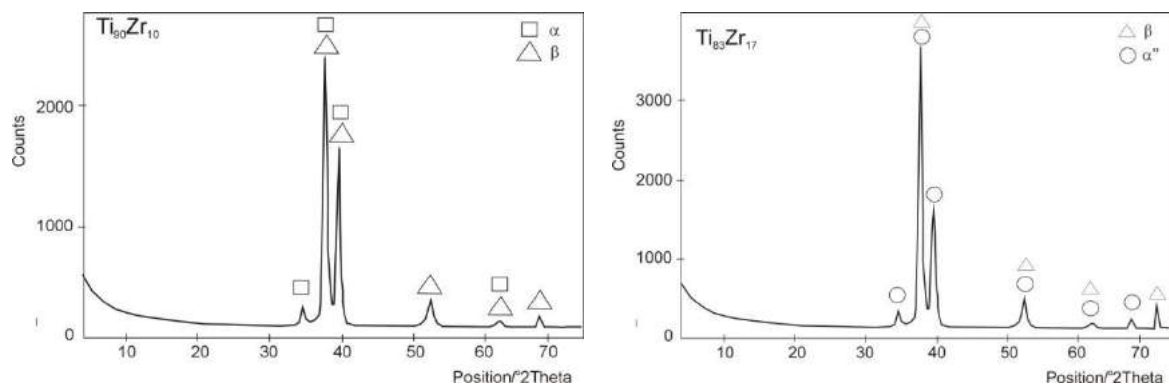


Figure 1. XRD analysis of Ti₉₀Zr₁₀ and Ti₈₃Zr₁₇

For microstructural observations samples of both alloys were etched in the solution 1 and corresponding micrographs are displayed in Figure 2. These revealed microstructures were not satisfactory for interpretation; therefore etching in the solution 2 was applied.

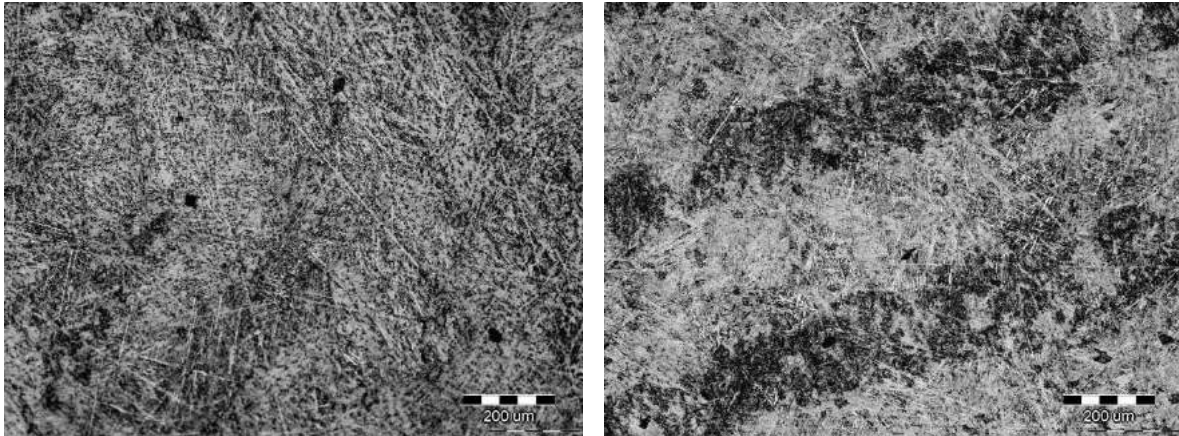


Figure 2. Microstructures of $Ti_{90}Zr_{10}$ and $Ti_{83}Zr_{17}$ (solution 1) at magnification 100x

Microstructures of investigated alloys etched in solution 2 are presented in Figure 3. It is obvious the two-phase microstructure of alloy with lower zirconium content. In the microstructure of alloy with higher zirconium content coarse grains of β phase is visible. Due to a small magnification (100x) and probably small quantity a martensitic α'' phase is not evident in the micrograph of $Ti_{83}Zr_{17}$ alloy.

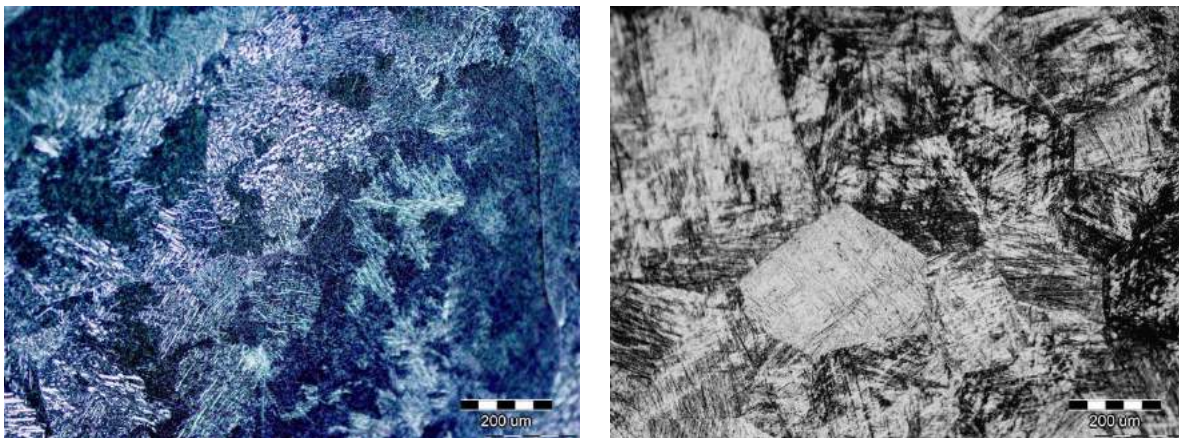


Figure 3. Microstructures of $Ti_{90}Zr_{10}$ and $Ti_{83}Zr_{17}$ (solution 2) at magnification 100x

Microstructures were analyzed in detail using the scanning electron microscope and larger magnification (Figure 4). SEM micrographs confirm the XRD results. Namely, in the microstructure of alloy with 10 at.% of zirconium two phases are present. This characteristic appearance of lamellar structure is so called „basket weave“ or Widmanstätten structure. It occurs when titanium alloy is cooled at higher rate from the β phase field into the $\alpha+\beta$ field. Then the size of α colonies as well as thickness of the individual α plates are smaller than after the slow cooling rates. Further, α colonies nucleated at β grain boundaries cannot fill the whole grain interior, so they start to nucleate on boundaries of other colonies. This type of structure is observed more often in alloys which contain higher concentrations of β stabilizers [1]. The microstructure of alloy with 17 at.% of zirconium consists of β phase with large grains and martensitic needle-like α'' phase in minor extent.

For qualitative and quantitative analysis of prepared alloys EDS analysis in point was applied. Results of qualitative EDS analysis show peaks for only titanium and zirconium (Figure 4.) meaning that preparation was carried out in a satisfactory manner without contamination.

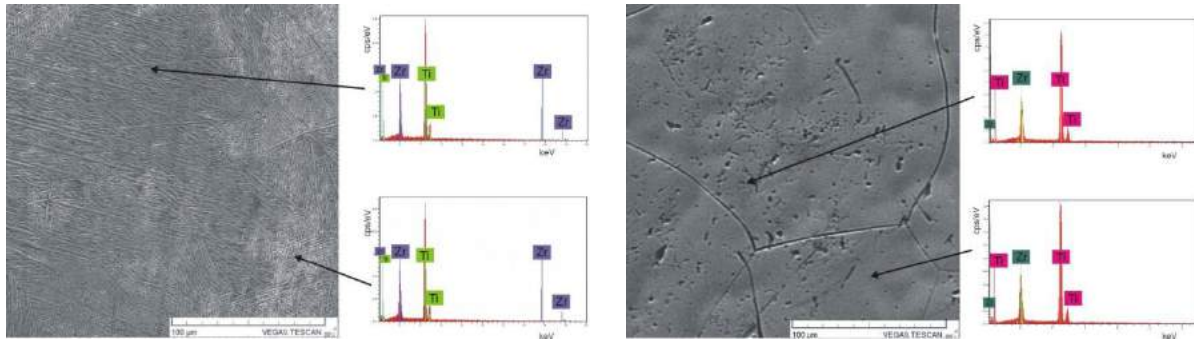


Figure 4. SEM and EDS point analysis of $Ti_{90}Zr_{10}$ and $Ti_{83}Zr_{17}$

The results of quantitative EDS analysis are given in Table 1. They indicate that formed solid solutions ($\alpha Ti,Zr$) and ($\beta Ti,Zr$) have similar chemical composition which corresponds to chemical composition of alloy. Also, these results show that only transformation of crystal lattice was occurred, without change in the chemical composition. These ascertainment were confirmed by EDS line analysis (Figure 5).

Table 1. Results of EDS point analysis

Alloy, at.%	Element	Chemical composition of phases		
		α phase, at.%	β phase, at.%	α' phase, at.%
$Ti_{90}Zr_{10}$	Ti	90	91	-
	Zr	10	9	-
$Ti_{83}Zr_{17}$	Ti	-	83	84
	Zr	-	17	16

Different areas in the microstructure of both alloys were scanned by electron beam along the line and the results show that there is no significant change in concentration of elements which are constituents of investigated alloys (Ti and Zr). This is a confirmation of the change in crystal structure without change of chemical composition.

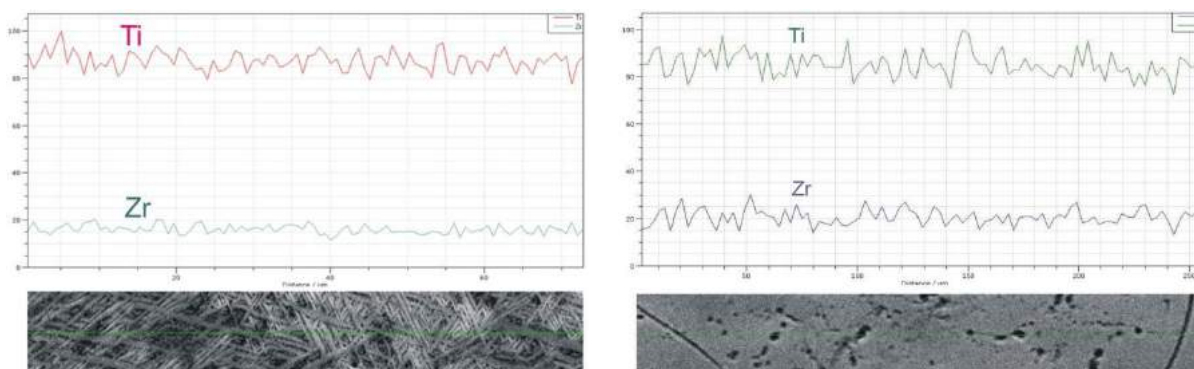


Figure 5. EDS line analysis of $Ti_{90}Zr_{10}$ and $Ti_{83}Zr_{17}$

Crystal lattice parameters for α and β phase which are dominant in the investigated alloys were calculated by the computer program CELREF using the results of XRD analysis.

Theoretical values for lattice parameters values of phases as well as calculated values are given in Table 2.

Table 2. Lattice parameters of phases

phase/parameter	a, nm	c, nm
α Ti	0,295	0,468
β Ti	0,330	-
α in Ti ₉₀ Zr ₁₀	0,299	0,476
β in Ti ₉₀ Zr ₁₀	0,331	-
β in Ti ₈₃ Zr ₁₇	0,334	-

Since the atomic radius of zirconium (0.159 nm) is larger than that for titanium (0.145 nm), lattice parameters for present phases, i.e. solid solutions, are increased when compared to α and β titanium. Higher increase of lattice parameters is evident for alloy with higher zirconium content. Furthermore, this increase in parameters values could be assigned to the limited stresses in particular phase during the phase transformation.

Hardness of investigated alloys was determined by Vickers method on polished samples as well as on etched samples in both solutions. Measurements were performed in five randomly chosen spots in each alloy. The calculated mean values are given in Table 3.

Table 3. Vickers hardness

Alloy	Surface condition	HV0,2
Ti ₉₀ Zr ₁₀	Polished	607
	Etched 1	561
	Etched 2	567
Ti ₈₃ Zr ₁₇	Polished	381
	Etched 1	365
	Etched 2	375

Firstly, these results show that all obtained hardness values are lower than for pure titanium [1]. That means that zirconium as alloying element makes titanium more suitable for machining and surface treatment needed in the dental practice.

Polished samples show slightly higher values than etched probably because of softer compounds which were formed on surface of samples during the etching. There is no difference in hardness values regarding the chemical composition and volumes of ingredients of etching solutions.

Hardness values of alloy containing 10 at.% of zirconium are in the range from 567 HV0.2 up to 607 HV0.2 and are considerably higher than values for alloy with 17 at.% of zirconium (375 – 381 HV0.2). Evidently, higher amount of zirconium which shows lower hardness than titanium leads to lower hardness of alloy. Further, the microstructure of alloy with higher zirconium addition contains β phase which possesses lower hardness than α phase [8]. This is reflected in lower hardness values which satisfied requirements for dental use as implants [9, 10].

4. CONCLUSIONS

Presented investigation of structure and hardness of Ti₉₀Zr₁₀ and Ti₈₃Zr₁₇ alloys for potential dental use was resulted by following conclusions:

- Phase analysis by X-ray diffraction showed presence of two phases in each alloy. In alloy with 10 at.% of Zr α and β phases are present. In alloy with 17 at.% of Zr β and martensitic α'' phases are present. Hence, XRD analysis showed that phase transformation due to higher zirconium addition occurred.
- Etchant 2 (1 cm³ HF, 3 cm³ HNO₃, 16 cm³ H₂O) gave better results in revealing the microstructure.
- Microstructural analysis by scanning electron microscopy showed two-phase microstructure of investigated alloys. Microstructure of alloys with 10 at.% of Zr is characteristic so called „basket weave“ or Widmanstätten structure. In the microstructure of alloy with 17 at.% of Zr β phase with coarse grains is dominant and a certain quantity of martensitic α'' phase is present.
- Energy-dispersive spectrometry showed uniform chemical composition in all analyzed spots in microstructure indicating that all constituents have almost the same chemical composition, but different crystal structure.
- Higher zirconium content decreases the hardness of titanium which makes titanium-zirconium alloys suitable for potential dental applications.

5. REFERENCES

- [1] Lütjering G., Williams J. C.: Titanium, Springer, Berlin, 2003.,
- [2] Gutierrez-Salazar M. P., Reyes-Gasga J.: Microhardness and chemical composition of human tooth, Materials Research, 6 (3), 367-373, 2003.,
- [3] Wang R. R., Fenton A.: Titanium for prosthodontic applications: A review of the literature. Quintessence Int. 27, 401–8, 1996.,
- [4] Geetha M., Singh A. K., Asokamani R., Gogia A. K.: Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, Progress in material science 54 (3), 397-425, 2009.,
- [5] ASM Handbook Volume 3: Alloys Phase Diagrams, Ohio, ASM International, 2002.,
- [6] <http://metallographic.com>,
- [7] Powder Diffraction File Search Manual, JCPDS International Centre for Diffraction Dana, Swarthmore, 1982.,
- [8] Weiss I., Semiatin S. L.: Thermomechanical processing of beta titanium, Materials Science and Engineering A, 243, 46-65, 1998.,
- [9] Takahashi M., Kikuchi M., Okuno O.: Grindability of Dental Cast Ti-Zr Alloys, Materials Transactions, 50 (4), 859-863, 2009.,
- [10] Wang L., D'Alpino P. H. P., Lopes L. G., Pereira J. C.: Mechanical properties of dental restorative materials: relative contribution of laboratory tests, Journal of Applied Oral Science, 11 (3), 162-7, 2003.

**UTICAJ VARIRANJA HEMIJSKOG SASTAVA ČELIKA NA
KVALITET TOPLOVALJANE I VUČENE ŽICE**

**EFFECT OF VARIATIONS IN CHEMICAL COMPOSITION ON
QUALITY OF HOT ROLLED AND DRAWN WIRE**

Mr. sc. Šaban Žuna, viši asistent Prof. dr. sc. Aida Mahmutović, vanredni profesor
Prof. dr. sc. Faik Uzunović, redovni profesor
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
72 000 Zenica, Bosna i Hercegovina

Dr. sc. Sead Spužić, viši naučni saradnik
University of South Australia, Division of Information Technology, Engineering and the
Environment
Mawson Lakes Campus, Adelaide, Australia

Ključne riječi: čelik, hemijski sastav, izduženje, MATLAB, optimizacija svojstava

REZIME

U poređenju sa toplovaljanom hladno vučena žica ima niži odnos zatezne čvrstoće i granice tečenja, te niže vrijednosti izduženja. U ovom radu se prikazuju rezultati istraživanja uticaja variranja hemijskog sastava kontinuirano livenih gredica na mehaničke osobine hladno prerađene žice korištene u proizvodnji armaturnih mreža.

Konačne osobine vučene žice zavise uglavnom od iznosa hladne plastične deformacije i variranja hemijskog sastava, prvenstveno udjela C, Mn i Si za konstrukcione i čelike za žicu za vučenje. Predstavljeni su rezultati MATLAB proračuna zasnovani na mehaničkim osobinama, u zavisnosti od stepena hladne plastične deformacije i od hemijskog sastava čelika, a prema podacima iz prakse.

Keywords: steel, chemical composition, strain, MATLAB, property optimisation

ABSTRACT

Ratio of ultimate tensile strength and yield stress shows lower values in cold drawn wire than in hot rolled state. The results of research addressing the effect of variations in chemical composition of continuous casted billets on mechanical properties of cold-formed wire used in production of steel mesh are presented.

In the case of grades for drawn wire and construction grades, the final attributes of drawn wire depend predominantly on the extent of strain in cold working and the content of C, Mn, and Si. MATLAB computing and programming tool is used for performing statistical analysis and evaluating the resulting inferences.

1. UVOD

Svakodnevno se proizvođači armaturnih mreža susreću sa teškoćama u dobijanju proizvoda sa svojstvima propisanim standardom. Zbog toga je neophodan integralni pristup, tj. kontrola pojedinih faza u proizvodnji čelika od postizanja hemijskog sastava u čeličani, poboljšanja postupaka sekundarne metalurgije, te podešavanja parametara kontinuiranog livenja gredica, zagrijeva gredica prije valjanja, te samog valjanja i termomehaničkog tretmana, kao i na kraju parametara hladne plastične deformacije vučenjem. Dugogodišnja iskustva u praksi pokazuju da se teško mogu postići istovremeno dobre čvrstoćne i dobre duktilne karakteristike žice namjenjene za armaturne mreže, što nameće potrebu za istraživanjem svojstava polaznog materijala, s osvrtom na proizvodne troškove i tehnološke mogućnosti čeličane i valjaonica. Za proizvodnju žice obično se koriste čelici sa sadržajem ugljika do 1%, a za najveći udio proizvedene žice koriste su niskougljični čelici sa udjelom ugljika do 0,1 % [1].

U prvoj fazi prerade konti gredica, toplovaljana žica ima mehanička i druga svojstva prvenstveno kao posljedicu hemijskog sastava, pošto primjenjivani Stelmor termički tretman nakon valjanja ne utiče značajnije na povećanje čvrstoćnih karakteristika toplovaljane žice, već se često zapaža inverzno Hall-Petch ponašanje za ultra fina zrna (posebno za mikrostrukturne promjene u perlitu), tj. smanjenje čvrstoćnih karakteristika, a povećanje duktilnosti proizvedene žice, postignuto značajnim povećanjem brzine hlađenja [2]. Međutim, kada sadržaj ugljika u perlitu varira, ni međulamelarno rastojanje nije više jedina nezavisna varijabla, pošto na zateznu čvrstoću značajno utiče i samo variranje volumskog udjela cementita.

Sličan je problem i sa određivanjem deformacije, npr. maksimalno dozvoljene deformacije pri jednoj provlaci. Postoje različiti teoretski pristupi, ali su rješenja uvijek zasnovana na ispravnim pretpostavkama i pojednostavljenjima [3].

Svojstva toplovaljane žice variraju u okviru vrijednosti propisanih standardima za konstrukcione čelike i čelike za žicu za vučenje.

Nakon prerade vučenjem, nova orebrena žica je promijenjenog kvaliteta, tj. čelik za armiranje betona u kvalitetu B500A po EN 10080 ili drugim standardima, ima povišene čvrstoćne karakteristike, ali snižen odnos između zatezne čvrstoće i napona tečenja, te niži stepen izduženja. Zbog toga je potrebno iznaći optimum čvrstoćnih i duktilnih svojstava koje proizilaze iz mikrostrukture vučene žice. Na mikrostrukturne parametre se može uticati promjenom hemijskog sastava konti livenih gredica, te parametara hladne plastične deformacije kao prve faze u proizvodnji armaturnih mreža. Elektrootporno zavarivanje na automatskim mašinama, a na mjestima presjeka hladno vučene žice, dodatno dovodi lokalno do daljih promjena mehaničkih i duktilnih svojstava, na što osim jačine struje i trajanja zavarivanja, presudan uticaj ima hemijski sastav čelika (prvenstveno sadržaj ugljika, sumpora, fosfora i dušika).

U cilju proučavanja variranja hemijskog sastava čelika u korelaciji sa variranjem kvaliteta kontinuirano livenih gredica, odnosno toplovaljane i vučene žice, te utvrđivanju modela povezanosti sa čvrstoćnim karakteristikama gotovih proizvoda, posmatrane su osobine toplovaljane žice promjera 9 mm i iz nje proizvedene vučene žice promjera 8 mm.

2. OSOBINE POLAZNE TOPLOVALJANE ŽICE PROMJERA 9 mm

Korištena toplovaljana žica promjera 9 mm izrađena je u kvalitetima SAE 1008 i SAE 1010 po ASTM A 510-96, te S 235 JR po EN 10025-2 u okviru kojih su propisane gornje granice za udio pojedinih hemijskih elemenata, ograničenja za granicu tečenja i zateznu čvrstoću, te izduženje. Kvalitet i materijalni izvadak toplovaljane žice se povećavaju u cilju zadovoljenja zahtjeva za optimalno i jednostavno vučenje u tvornicama građevinske armature [4]. Toplovaljana žica promjera 9 mm korištena je kao polufabrikat u postupku hladnog vučenja – hladnog valjanja u cilju dobijanja vučene i orebrene žice promjera 8 mm. Razmatran je hemijski sastav 371 uzorka, a zabilježeno slijedeće variranje sadržaja najuticajnijih elemenata: ugljika od 0,04 do 0,11%, mangana od 0,28 do 0,79% i silicija od 0,07 do 0,15%. Variranje granice tečenja (R_e) kretalo se u granicama između 237 i 302 N/mm², a zatezne čvrstoće (R_m) između 371 i 442 N/mm². U tabeli 1. predstavljene su minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti za sadržaj ugljika, silicija i mangana, ekvivalentnog sadržaja ugljika, te granice tečenja (R_e) i zatezne čvrstoće (R_m) toplovaljane žice promjera 9 mm.

Tabela 1. Karakteristične vrijednosti za hemijski sastav i mehaničke osobine toplovaljane žice promjera 9 mm.

Red. br.	Osobine	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	Prosječna vrijednost
1	C [%]	0,04	0,11	0,071
2	Si [%]	0,07	0,15	0,117
3	Mn [%]	0,28	0,79	0,425
4	$C_{ekv.}$ [%x100]	13,92	24,42	17,07
5	$R_{eTVŽ}$ [N/mm ²]	237	302	277,4
6	$R_{mTVŽ}$ [N/mm ²]	371	442	394,4

3. OSOBINE VUČENE ŽICE PROMJERA 8 mm

Hladnovučena i orebrena žica promjera 8 mm koristi se za izradu armaturnih mreža Q335 i Q503, a proizvodi se iz toplovaljane žice promjera 9 mm uz redukciju poprečnog presjeka između 16,61 i 25,98 %, za navedenog 371 uzorka. Obradom podataka, uvrštavanjem vrijednosti za najuticajnije faktore, te regresionom analizom utvrđena je formula za ekvivalentni sadržaj ugljika:

$$C_{ekv.} = C + Mn/6 + Si/4 \quad \dots(1)$$

, te su izračunate vrijednosti za ($C_{ekv.}$) za svaki uzorak. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti za granicu tečenja (R_e), zateznu čvrstoću (R_m), ekvivalentni sadržaj ugljika ($C_{ekv.}$) i stepen redukcije (Red) pri preradi toplovaljane u vučenu žicu kvaliteta B500A prikazani su u tabeli 2.

Radi provjere statističkih pokazatelja za regresionu analizu kada se kao ulazne (nezavisne) promjenljive posmatraju regresionom analizom dobijena „fitovana“ redukcija (FitRed) i ekvivalentni sadržaj ugljika ($C_{ekv.}$), a zavisna promjenljiva je granica tečenja vučene i orebrene žice promjera 8 mm ($R_{eHVŽ}$), korištena je funkcija „linest“ u Microsoft Excel-u. Vrijednosti koeficijenta determinacije R^2 i F-test potvrdili su vrlo dobru povezanost nezavisnih i zavisne promjenljive, te je za utvrđivanje matematičkog modela njihove povezanosti i grafički prikaz korišten MATLAB inženjerski softver.

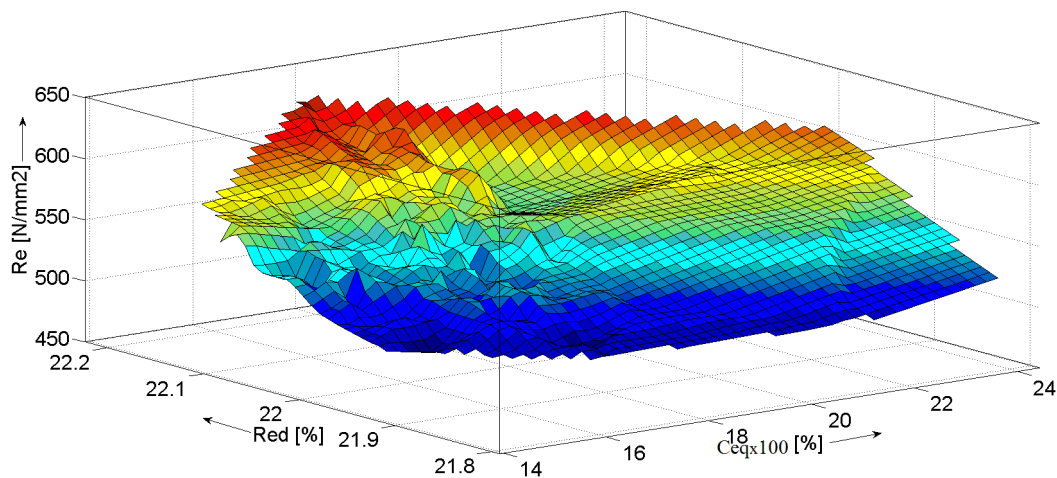
Tabela 2. Karakteristične vrijednosti za R_e , R_m , $C_{ekv.}$ i Red orebrene žice promjera 8 mm dobijene hladnim vučenjem.

Red. br.	Osobine	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	Prosječna vrijednost
1	$R_{eHVŽ}$ [N/mm ²]	498	626	552,8
2	$R_{mHVŽ}$ [N/mm ²]	530	652	589,9
3	$C_{ekv.}$ [%x100]	13,92	24,42	17,07
4	Red [%]	16,6	26	22

4. MATLAB ANALIZA REZULTATA

4.1. MATLAB analiza rezultata iz prakse

MATLAB softverom napravljen je prikaz prikaz praktičnih rezultata u formi površinskog grafikona pri čemu je kao nezavisna promjenljiva prikazana granica tečenja (R_e), a zavisna promjenljiva ($C_{ekv.}$) normalizirana sa srednjom vrijednosti 17,07 i standardnom devijacijom od 1,498, a druga zavisna promjenljiva (Red) normalizirana sa srednjom vrijednosti 22,02 i standardnom devijacijom od 0,07155.

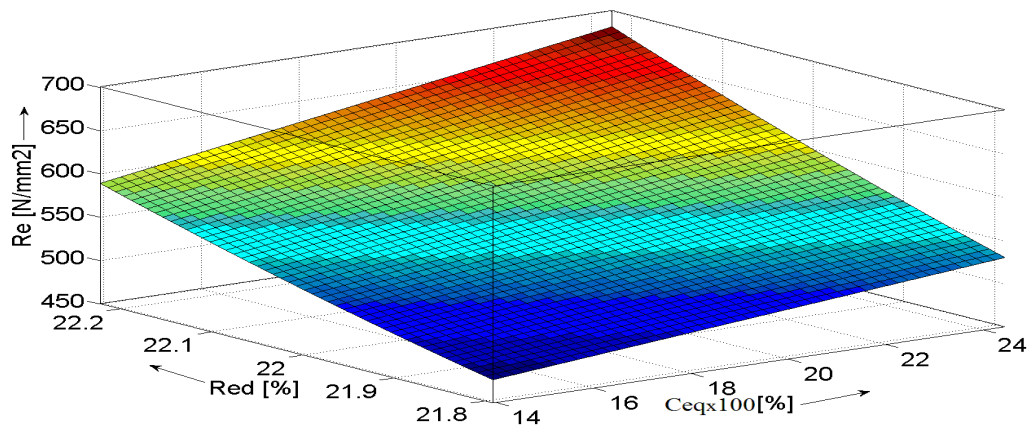


Slika 1. Grafički prikaz praktičnih podataka (R_e) vučene žice $\Phi 8$ mm u ovisnosti od $C_{ekv.}$ i redukcije [5].

4.2. MATLAB optimiranje rezultata

Primjenom MATLAB inženjerskog softvera analizirani su podaci za vučenu i orebrenu žicu promjera 8 mm.

Rezultat se prikazuje u formi trodimenzionalnog mrežastog grafikona koji pokazuje ovisnost granice tečenja (R_e) od ekvivalentnog sadržaja ugljika ($C_{ekv.}$) i stepena redukcije (Red), slika 2.



Slika 2. Granica tečenja (R_e) vučene žice $\Phi 8$ mm u ovisnosti od ($C_{ekv.}$) i redukcije [5].

Za vučenu žicu promjera 8 mm optimalna vrijednost za ($C_{ekv.}$) je oko 0,14 % za prosječnu vrijednost stepena redukcije poprečnog presjeka (Red) od 22% utvrđenu na osnovu podataka o 371 uzorku. Na dijagramu se vidi da sniženje redukcije poprečnog presjeka ispod 22% omogućava korištenje čelika sa većim ($C_{ekv.}$) od 0,2% što olakšava postizanje hemijskog sastava tečnog čelika i preradu u toplovaljanu žicu.

MATLAB inženjerski softver olakšava postupak regresione analize i njegovo korištenje omogućava da se u slučaju granice tečenja vučene žice promjera 8 mm dobije slijedeća funkcionalna ovisnost:

$$R_e = 51960 - 185,1 \cdot C_{ekv.} - 4821 \cdot Red + 8,725 \cdot C_{ekv.} \cdot Red + 112,7 \cdot Red^2 \quad \dots(2)$$

5. ZAKLJUČCI

- Utvrđeni matematički model omogućava da se odrede ciljani hemijski sastav u smislu odgovarajućeg variranja najuticajnijih elemenata, te također ciljani stepen hladne plastične deformacije, što rezultira postizanjem ciljane mikrostrukture, a time i mehaničkih osobina proizvedene žice.
- Za vučenu žicu promjera 8 mm optimalna vrijednost za ekvivalentni sadržaj ugljika je $C_{ekv.} = 0,1435\%$, ali uz mogućnost korištenja čelika sa širim granicama za ($C_{ekv.}$) oko optimalne vrijednosti, što olakšava proizvodnju tečnog čelika i preradu u valjaonicama.
- Za vučenu žicu promjera 8 mm pri uobičajnim stepenima redukcije poprečnog presjeka postoje mogućnosti da se koriste čelici sa širim variranjem hemijskog sastava opisanim variranjem ($C_{ekv.}$), što predstavlja veliku pogodnost u industrijskoj praksi.
- Matematički model dobijen korištenjem MATLAB-a omogućava analizu uticaja hemijskog sastava za bilo koji hemijski sastav, stepen redukcije i promjer žice.

6. REFERENCE

- [1] Çetinarşlan C. S., Güzey A.: Tensile properties of cold-drawn low-carbon steel wires under different process parameters, *Materials and technology*, 245 – 252, 47 (2013) 2.,
- [2] Nag S., Sardar P., Jain A., Himanshu A., Mondal D. K.: Correlation between ferrite grain size, microstructure and tensile properties of 0.17 wt% carbon steel with traces of microalloying elements, *Materials Science&Engineering*, 253–263, A 597 (2014).,
- [3] Đukić H., Nožić M.: Limit values of maximal logarithmic strain in multi-stage cold forming operations, *Journal for Technology and Plasticity*, Vol. 40 (2015), Number 1.,
- [4] Uzunović F., Franjić A., Žuna Š.: Optimiranje asortimana njegovim sužavanjem u rehabilitaciji željezara, 9th Research/Expert Conference “Quality 2015”, Neum, B&H, June 2015.,
- [5] Žuna, Š.: Doprinos istraživanju uticaja variranja hemijskog sastava konti livenih gredica iz konstrukcionih čelika i čelika za vučenje žice na kvalitet toplovaljane i vučene žice, doktorski rad, izrada u toku.

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF KINETICALLY ACTIVATED BAINITE (KAB) STEELS

Peter Kirbiš, dipl. inž. str., doc. dr. sc. Mihael Brunčko, univ. dipl. inž. str.,
prof. dr. sc. Ivan Anžel, red. prof.
University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering,
Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia

Key words: Carbide free bainite, nanostructured steel, ultra high strength steel

ABSTRACT

KAB steels are a newly developed grade of advanced ultra high strength steels, which distinguish themselves by the rapid formation of fine nanostructured carbide free lower bainite. The term nanostructured is used with respect to the thickness of the individual bainitic ferrite plates which can vary between 50 nm to as fine as a few nanometers, depending on the temperature at which it was formed. This enables these steels to obtain desirable combinations of mechanical properties due to the presence of finely dispersed retained austenite which has been sufficiently stabilized via the formation of bainite under conditions where the precipitation of cementite is suppressed. Under the influence of stress and strain the retained austenite transforms into martensite and gives rise to microstructural hardening (Transformation induced plasticity effect), enabling such steels reasonable values of predominantly uniform elongation at strength levels of 2800MPa or higher. The aim of the current work is to present the concept of KAB steels, and the relations between their microstructure and mechanical properties. The feasibility of large scale industrial production of the new steel is also discussed.

1. INTRODUCTION

Ever since its discovery by Davenport and Bain in 1933, bainite has been subject to certain controversy, as the shape of bainitic plates suggest a displacive transformation and yet the transformation kinetics resemble those of a diffusion controlled process. Due to this bainitic microstructures were often defined as a non-lamellar aggregate of ferrite and cementite or as an intermediate product between the pearlite and martensite. Later the terminology was adjusted as different types of bainite have been observed in non-ferrous alloy systems like Ti-Cr, Cu-Zn and it is thus defined as.

Within steels different morphologies of bainite can be formed, (i) lath like upper bainite where cementite particles are precipitated at the ferrite lath boundaries, (ii) Plate like lower bainite, which forms in steels with a carbon content above 0.4% whereby particles of epsilon carbide precipitate within the bainitic ferrite plates (iii) carbide free plate like lower bainite, whereby the precipitation of cementite is suppressed by additions of about 1,5% Al and Si, either separate or in combination, alternatively P can be used in lower strength grades [1], causing the carbon to partition into the adjacent austenite stabilizing it down to room temperature. The latter is of particular interest as the interaction between the plates of bainitic ferrite and the thin films of retained austenite can provide additional ductility as it promotes alternative mechanisms of strain hardening. Depending on its stability, the metastable

austenite undergoes a stress/strain induced transformation to martensite, which provides additional local microstructural hardening. If this retained austenite is present in sufficient quantity (about 30%) the resulting transformation induced plasticity effect (TRIP), can delay or even prevent the onset of plastic instability (necking). Carbide free bainitic steels have thus been successfully applied in the automotive industry due to their higher strength combined with sufficiently high formability, and in the production of rails and gears where the retained austenite substantially improve rolling fatigue properties. The formation of this particular morphology is however more time consuming when compared to conventional lower bainite [2], especially when the transformation temperatures are decreased to about 200°C. Low transformation temperatures of about 200°C, are however desirable, as they have shown to result in the formation very thin and slender plates of bainite which approach the nano-scale. Nanostructured bainitic steels transformed at 200°C for 10 days can achieve tensile strengths of 2500 MPa, while maintaining a predominantly uniform elongation of about 10% [3]. The exceptional combination of tensile properties originates from the very fine scale of the carbide free bainitic microstructure. Such a level of refinement where the bainitic ferrite subunits are only about 20 - 50 nm thick is only obtainable by specific alloy design and by transforming at a low temperature. There is in principle no lower limit to the temperatures at which bainite can be formed. But a further decrease, and therefore additional microstructural refinement, has to date been vastly impractical as the required annealing times scale exponentially [4].

A useful approach of rationalizing the formation of bainite in steels is by means of physical modeling. To date several models have been proposed, the majority of which attribute certain common features to the nature of carbide free bainite. To the most widely accepted belongs: (i) the formation of bainite is nucleation controlled, (ii) the nucleation occurs via paraequilibrium partitioning of carbon, (iii) once the first plates have formed the reaction proceeds by means of autocatalysis, (iv) the reaction is incomplete at a given transformation temperature as the carbon partitions from the newly formed bainitic ferrite into the adjacent austenite, (v) lastly due to their comparably slow kinetics, bainitic microstructures tend to be formed using isothermal heat treatments, as summarized Table 1.

Table 1. Different models describing the formation of bainite in steels

MODEL	RRE F.	CONTROLLING PROCESS	HEAT TREATMENT	FEATURES
H. Matsuda et al.	[5]	Nucleation controlled	Isothermal/continuous	Autocatalytic nucleation, incomplete reaction
M. Azuma et al.	[6]	Nucleation controlled	Isothermal	Autocatalytic nucleation, incomplete reaction
M. J. Santofimia et al.	[7]	Nucleation controlled	Isothermal	Autocatalytic nucleation, incomplete reaction
S. M. C. Van Bohemen et al.	[8]	Nucleation controlled	Isothermal	Autocatalytic nucleation,
G. Sidhu et al.	[9]	Nucleation controlled	Isothermal	Autocatalytic nucleation, incomplete reaction
D. Gaude-Fugarolas et al.	[10]	Nucleation controlled	Isothermal	Autocatalytic nucleation, incomplete reaction

Since the formation of bainite nuclei involves the paraequilibrium partitioning of carbon, the rate of nucleation becomes exceedingly sluggish with decreasing temperature. Therefore, nucleation sites would be readily formed at higher temperatures where diffusion of carbon is substantially faster. The essence of the KAB concept lies in the separation of the nucleation and growth stages in the bainite reaction. The potential nucleation sites are formed at higher temperatures in the vicinity of precipitates and upon further cooling below the B_s temperature the carbide free bainitic plates start to grow instantly. In such a way, the rapid formation of carbide free lower bainite is obtained at temperatures which are considered staggeringly low.

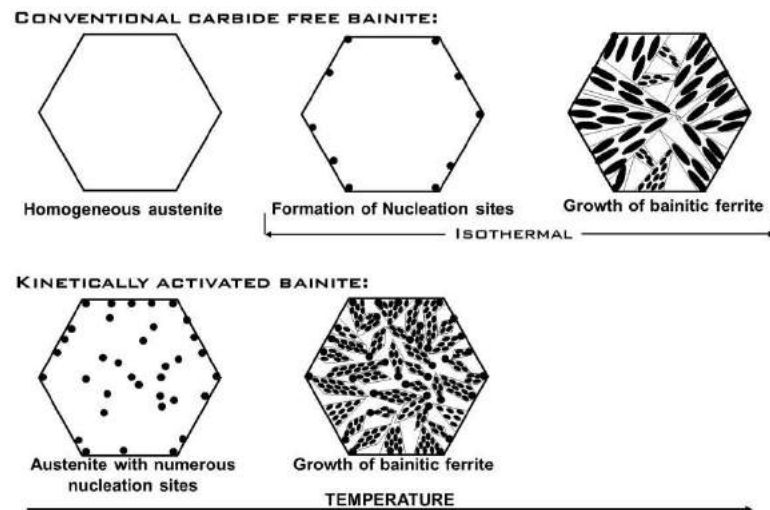


Figure 1. Schematic representation of the concept of bainite formation in kinetically activated bainite (KAB) steels.

The aim of this paper is to present the practical application of this concept to the design of a carbide free nanostructured bainitic steel and characterize the resulting microstructure and mechanical properties.

2. MATERIALS AND METHODS

The steels compositions were determined with the following considerations; C, Cr, Mn, Mo, V and Ni control the transformation temperatures and provide hardenability. Additions were made to the steel KAB 1 as to retard the bainite reaction as little as possible, whereas the formation of martensite was promoted in the second experimental steel by partially suppressing bainite via additions of Mn [11] and has thus been named KAB Hi-Mn. A sufficiently high total amount of Si and Al suppresses the precipitation of cementite in both steel [12,13,1], and ensures that carbide free bainite is formed even at a slow cooling rate. A small addition of Mo prevents temper embrittlement in combination with sufficient C [14,15]. Zr provides better control over the shape of inclusions, and functions together with V, Ti and Al as a grain refining agent [16]. Certain elements have been introduced from the master alloys used or are present as unavoidable impurities. The alloys chemical composition can be seen in Table 1. Critical thermodynamic temperatures such as B_s , $M_{s\alpha}$ and $M_{s\epsilon}$ as well as the temperatures of onset and completion of austenite formation A_{c1} and A_{c3} respectively, are summarized in Table 2, using equations proposed in [17,18]. The B_s and M_s temperatures were calculated using the software mucg83 [19].

Table 2. Steel compositions (in w %)

	C	Si	Mn	Mo	Cr	V	Al	Ni	Ti	Zr	P	S	N
KAB 1	0.82	1.2	2.5	0.6	1.8	0.22	1.5	1	0.05	0.05	0.02	0.013	0.002

Table 3: Calculated critical thermodynamic temperatures of the newly developed steels (in °C)

	A_{c1}	A_{c3}	B_s	M_s
KAB 1	703	879	240	48

The steels were produced using master alloys and pure components, induction melted in vacuum and mold cast under a protective atmosphere of pure argon. The ingots were then homogenized at 1200°C for 2 days. After homogenization heat treatment the KAB steel was hot rolled at 1050°C and reduced from 18 mm to a final thickness of 6 mm, followed by air cooling. Samples were then taken and soft annealed using the slow divorced pearlite reaction heat treatment [20,21].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The microstructure of the steel after homogenization annealing and hot rolling can be seen in Fig. 2. a) and b) respectively. Although the scale of the sheaves is significantly refined via the hot rolling, it can be deduced from the etching response (blue) that bainite is the only phase that has formed, there is also a significant amount of retained austenite present which etches white.

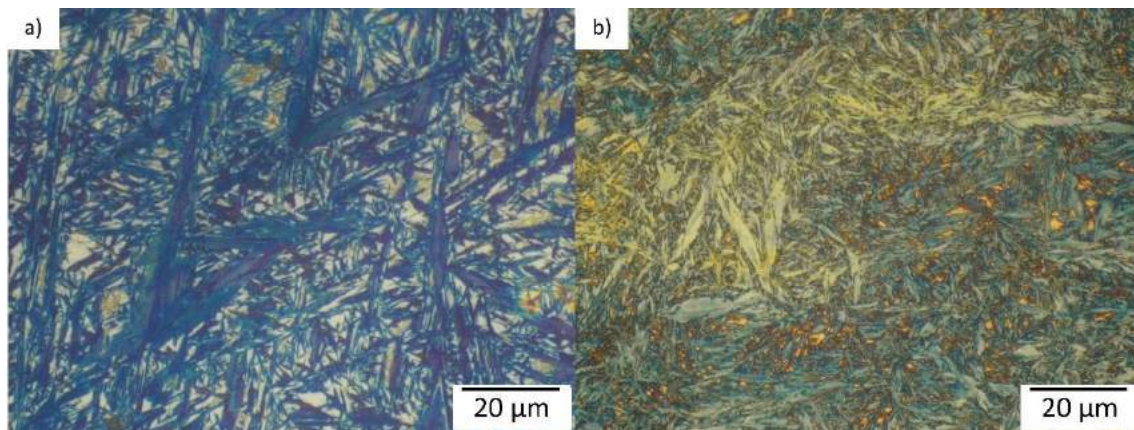


Figure 2. Optical micrographs of the microstructures formed in KAB steels with different grain sizes; a) coarse-grained KAB steel after air cooling showing bainite (blue) and retained austenite (white). b) KAB steel after hot rolling at 1050°C and air cooling, bainite (blue) and retained austenite (white).

As can be seen from the higher magnification image in Fig. 3. the sheaves in the hot rolled sample of KAB steel are very fine and reach even submicron sizes, consequently the individual subunits are very short. The microstructure of this rapidly formed continuously cooled bainite is therefore in sharp contrast with isothermally formed low temperature bainite. The microstructure of the latter is characterized by very long and thin individual subunits [22]. The rapid nucleation rate of the sheaves during continuous cooling favors the formation of new sheaves, rather than the growth of existing ones. Sheave lengthening is favored during isothermal heat treatments, and proceeds via autocatalytic nucleation of individual subunits.

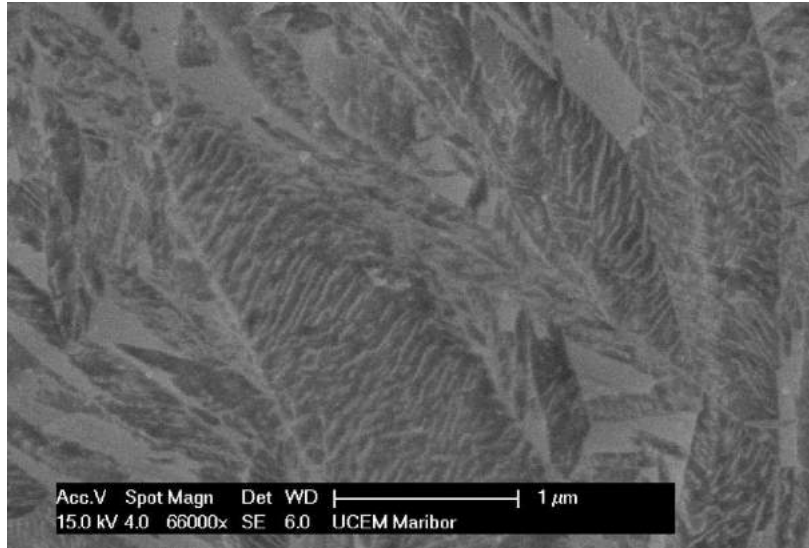


Figure 3. FESEM micrograph of steel KAB 1 after hot rolling.

The bainitic ferrite subunits in the newly developed steel are very fine, the coarsest being about 50 nm thick. From the HRTEM micrograph in Fig.4 a tendency for coagulation of the individual plates can be clearly seen. This is commonly observed when the transformation proceeds with high driving forces [23], aluminum additions also tend to promote this effect. Noteworthy even the thin films of austenite which were the first to form decomposed into an austenite/ferrite mixture at a lower temperature.

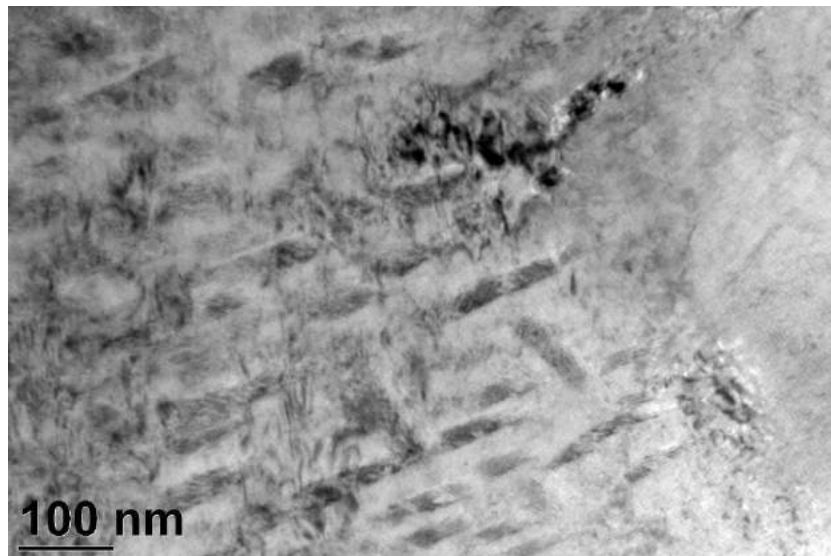


Figure 4. TEM micrograph of steel KAB 1 after hot rolling and air cooling, ferrite is observed dark, austenite light.

Non isothermal heat treatments achieve improvements through a greater geometrical division of the retained austenite, caused by the bimodal size distribution of plates. It is reasonable to assume that an increased number of isothermal holding steps would amplify this effect. A continuous cooling transformation can be thought of as a superposition of several short isothermal steps. The formation of bainite during air cooling therefore introduces a similar effect. In the newly developed steel bainite forms very rapidly at staggeringly low

temperatures, which makes it highly unlikely that carbon would have time to partition into the adjacent austenite after or during the initial formation of bainitic ferrite. The growth rate is known to be significantly slower compared to martensite [24], and some studies suggest the diffusion of carbon occurs during growth of bainitic ferrite plates [25–27]. The latter seems unlikely when bulk diffusion is considered, which strongly supports the view that the bainite forms via a displacive mechanism.

From the tensile curve in Fig. 5., continuous yielding and a predominantly uniform elongation are clearly visible. This indicates a pronounced TRIP effect that enables the steel to retain its work hardening capacity even at such high strength levels. The latter is indicative that the retained austenite has a sufficiently high stability, which originates mostly from its fine size. Analogous to other low temperature bainitic steel grades the strength arises from the very fine microstructure, but there is also thought to be a contribution from the fine scale of the sheaves themselves.

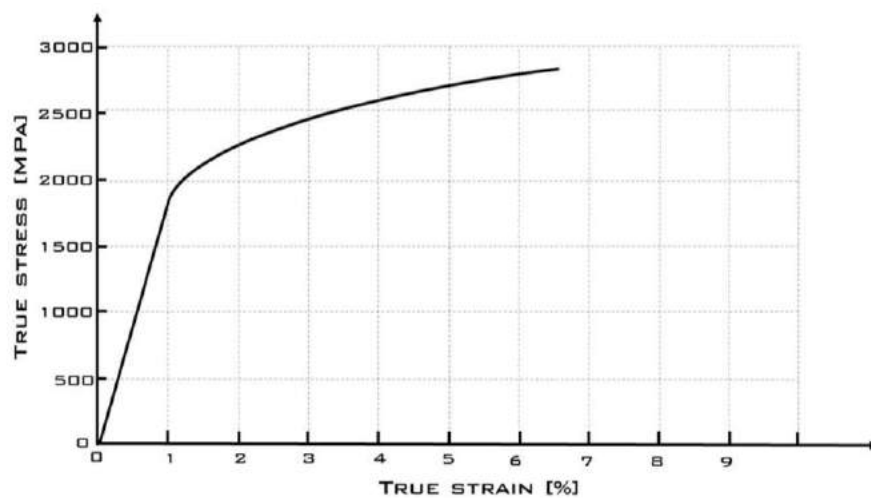


Figure 5. True stress/true strain curve of KAB steel after hot rolling

4. CONCLUSION

The concept of kinetic activation of the bainite reaction - KAB, was successfully applied to the design of an experimental high carbon steel. The microstructure was characterized using different methods which have conclusively confirmed carbide free bainite upon air cooling, with no detectable martensite or carbide precipitation. Observations using HRTEM have shown a very fine scale of the bainitic ferrite plates, which correspond well with the low calculated transformation temperatures. The measured tensile properties are slightly higher when compared to similar steels from the literature, which is most likely due to the continuous character of the transformation, whereby a larger amount of retained austenite has decomposed. Further work should be aimed towards the characterization of deformed microstructures and a detailed analysis of the deformation mechanism of the retained austenite phase. Additionally larger ingots should be casted to assert the repeatability of the current mechanism in an industrial environment.

Acknowledgements

The research work and has been supported by the National Research and Development Programme for long-term research within the framework of the Slovenian Research Agency.

5. REFERENCES

- [1] De Cooman, B. C.: Structure-properties relationship in TRIP steels containing carbide-free bainite, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8 (2004) 285–303. doi:10.1016/j.cossms.2004.10.002.,
- [2] Khare S., Lee K., Bhadeshia H. K. D. H.: Carbide-free bainite: Compromise between rate of transformation and properties, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 41 (2010) 922–928. doi:10.1007/s11661-009-0164-z.,
- [3] Garcia-Mateo C., Caballero F. G., Bhadeshia H. K. D. H.: Development of Hard Bainite, *ISIJ Int.* 43 (2003) 1238–1243. doi:10.2355/isijinternational.43.1238.,
- [4] Bhadeshia, H. K. D. H.: Very Short and Very Long Heat Treatments in the Processing of Steel, *Mater. Manuf. Process.* 25 (2010) 1–6. doi:10.1080/10426910903143282.,
- [5] Matsuda H., Bhadeshia H. K. D. H.: Kinetics of the bainite transformation, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 460 (2004) 1707–1722. doi:10.1098/rspa.2003.1225.,
- [6] Azuma M., Fujita N., Takahashi M., Lung T.: Modelling Upper and Lower Bainite Transformation in Steels, *Mater. Sci. Forum.* 426-432 (2003) 1405–1412. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.426-432.1405.,
- [7] Santofimia M. J., Caballero F. G., Capdevila C., García-Mateo C., De Andrés C. G.: New Model for the Overall Transformation Kinetics of Bainite. Part 1: the Model, *Mater. Trans.* 47 (2006) 2465–2472. doi:10.2320/matertrans.47.2465.,
- [8] J. S. S. M. C. van Bohemen: Modeling of isothermal bainiteformation based on the nucleation kinetics, *Int. J. Mat. Res.* 99 7. (2008).,
- [9] Sidhu G., Bhole S. D., Chen D. L., Essadiqi E.: An improved model for bainite formation at isothermal temperatures, *Scr. Mater.* 65 (2011) 373–375. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.05.016.,
- [10] Gaude-Fugarolas D., Jacques P. J.: A New Physical Model for the Kinetics of the Bainite Transformation, *ISIJ Int.* 46 (2006) 712–717. doi:10.2355/isijinternational.46.712.,
- [11] Sourmail T., Smanio V.: Low temperature kinetics of bainite formation in high carbon steels, *Acta Mater.* 61 (2013) 2639–2648. doi:10.1016/j.actamat.2013.01.044.,
- [12] Kozeschnik E., Bhadeshia H. K. D. H.: Influence of silicon on cementite precipitation in steels, *Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 343–347. doi:10.1179/174328408X275973.,
- [13] Slycken J., Verleysen P., Degrieck J., Bouquerel J., Cooman B. C.: The effect of silicon, aluminium and phosphor on the dynamic behavior and phenomenological modelling of multiphase TRIP steels, *Met. Mater. Int.* 13 (2007) 93–101. doi:10.1007/BF03027558.,
- [14] Kovalev A. I., Sergeeva T. K., Litvinenko D. A.: Segregation of impurities, temper brittleness , and hydrogen embrittlement of steel 30KHnma with different concentrations of molybdenum, *Met. Sci. Heat Treat.* 37 (1996) 196–199.,
- [15] V. V. Zabil'skii: Temper embrittlement of structural alloy steels (review), *Met. Sci. Heat Treat.* Volume 29 (1987) 24–32.,
- [16] Baker, T. N.: Processes, microstructure and properties of vanadium microalloyed steels, 25 (2009) 1083–1107. doi:10.1179/174328409X453253.,
- [17] Kasatkin O. G., Vinokur B. B., Pilyushenko V. L.: Calculation models for determining the critical points of steel, *Met. Sci. Heat Treat.* 26 (1984) 27–31. doi:10.1007/BF00712859.,
- [18] Yang H. S., Jang J. H., Bhadeshia H. K. D. H., Suh D. W.: Critical assessment: Martensite-

- start temperature for the $\gamma \rightarrow \varepsilon$ transformation, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 36 (2012) 16–22. doi:10.1016/j.calphad.2011.10.008.,
- [19] Bhadeshia, H. K. D. H.: Thermodynamic analysis of isothermal transformation diagrams, *Met. Sci.* 16 (1982) 159–165.,
- [20] Luo D., Peet M. J., Ooi S. W., Yan P., Yin Z., Bhadeshia H. K. D. H.: Spheroidisation of hypereutectoid state of nanostructured bainitic steel, *Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 1282–1286. doi:10.1179/1743284714Y.0000000545.,
- [21] Pandit A. S., Bhadeshia H. K. D. H.: Divorced pearlite in steels, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 468 (2012) 2767–2778. doi:10.1098/rspa.2012.0115.,
- [22] Bhadeshia, H. K. D. H.: Nanostructured bainite, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 466 (2010) 3–18. doi:10.1098/rspa.2009.0407.,
- [23] Bhadeshia H. K. D. H., Chang L. C.: Microstructure of lower bainite formed at large undercoolings below bainite start temperature, *Mater. Sci. Technol.* 12 (1996) 233–236.,
- [24] Kang M., Zhang M. X., Zhu M.: In situ observation of bainite growth during isothermal holding, *Acta Mater.* 54 (2006) 2121–2129. doi:10.1016/j.actamat.2005.12.036.,
- [25] Hillert, M.: Diffusion in growth of bainite, *Metall. Mater. Trans. A.* 25 (1994) 1957–1966. doi:10.1007/BF02649044.,
- [26] Shiflet G. J., Hackenberg R. E.: Partitioning and the growth of bainite, *Scr. Mater.* 47 (2002) 163–167. doi:10.1016/S1359-6462(02)00123-9.,
- [27] Agren, A. B. M. H. J.: Metallographic evidence of carbon diffusion in the growth of bainite, *Acta Mater.* Volume 57 (2009).

ANALYSIS OF Cu-Al-Mn SHAPE MEMORY ALLOYS AFTER CASTING IN MOULDS

Prof. dr. sc. Mirko Gojić¹, red. prof., dr. sc. Stjepan Kožuh¹, izv. prof., mr. sc. Ivana Ivanić¹, dr. sc. Tamara Holjevac-Grgurić¹, docent, dr. sc. Robert Pezer¹, izv. prof.

¹University of Zagreb, Faculty of Metallurgy,
Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia

Prof. dr. sc. Ivan Anžel², red. prof.

²University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering,
Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia

Prof. dr. sc. Borut Kosec³, prof. dr. sc. Milan Bizjak³

³University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering,
Aškerčeva cesta 12, 1000 Ljubljana, Slovenia

Dr. sc. Ladislav Vrsalović⁴, izv. prof.

⁴University of Split, Faculty of Chemistry and Technology,
Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

Prof. dr. sc. Dragana Živković⁵, red. prof.

⁵University of Belgrade, Technical Faculty Bor,
Vojske Jugoslavije 12, 19210 Bor, Serbia

Keywords: Shape memory alloys (SMAs), Cu-Al-Mn alloy, microstructure

ABSTRACT

Shape memory alloys (SMAs) are advanced functional materials suitable for technical applications. Among them Cu-Al-Mn alloy is a promising candidate for industry applications (mechanical engineering, electro-engineering etc.) due to their ductility. In this work analysis of the Cu-Al-Mn alloy after smelting and casting in the laboratory electro-arc furnace is shown. Metallographic analysis of the alloy samples were carried out by an optical microscopy and scanning electron microscopy including energy dispersive spectroscopy. It was found that after casting two-phase ($\alpha+\beta$) microstructure occurred. Grain size of phases and hardness of alloy after smelting and casting are similar. Martensite microstructure and secondary particles are not observed.

1. INTRODUCTION

Shape memory alloys (SMAs) are advanced functional materials which are able to memorize and recover its original shape. The shape memory effect (SME) is the remembrance of previously introduced material shape. In physical aspect the SME is the consequence of reversible phase transformations of austenite to martensite. This effect was first found in Au-47.5 at.% Cd alloy (1951.) and then (1953.) in In-Ti alloy [1].

Today the three most popular polycrystalline shape memory alloys are: Ni-Ti (nitinol), Cu-based (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni etc.) and ferrous alloys (Fe-Pt, Fe-Mn-Si, etc.) [2-4]. Nitinol is very attractive SMA for industrial and medical applications due to the important shape memory effect, pseudoelasticity, corrosion resistance and biocompatibility [5,6]. The main advantages of Cu-based SMAs are their low price compared to Ni-Ti alloy. Among Cu-based SMAs the Cu-Al-Mn alloys can be competitive due to their high ductility. These alloys have high potential for practical applications as elements of thermomechanical joints (commercial pipe couplings), in electrical devices, micromachines and energy-storage technological applications [7,8].

The Cu-Al-Mn alloys with higher Mn content (above 8 at.%) and lower Al content (below 18 at%) have excellent cold-workability without decreasing of shape memory effect. Some investigations on Cu-Al-Mn alloys with 10-14.5 wt.%Al and 0-10 wt.%Mn have shown that lower aluminium and higher manganese contents improves superelasticity [9].

2. EXPERIMENTAL

The Cu-Al-Mn alloys were prepared from the pure metals. Purity of metals was 99.99 % Cu (pellets 6x6 mm), 99.8 % Mn (flakes <4 mm) and 99.99 % Al (granules 2-10 mm). About 10 g of pure metallic components was smelted by laboratory vacuum electro-arc furnace at high current of 112 A (Fig.1a). The alloys are smelted eight times. The melted alloys were poured into Cu-moulds with diameter of 8 mm and 12 mm high. After each vacuuming of the furnace chamber the argon was introduced in duration of 15 minutes.

The chemical composition of the alloy was determined by energy dispersive spectrometry method. Microstructure of samples was examined after smelting of pure components (Fig. 1b) as well as after casting in Cu-moulds (Fig. 1. c). Samples for microstructural analysis were prepared by mechanical grinding with paper No. 240-1000 and polishing with 0.3 μm Al_2O_3 . After that, the samples are etched in mixed solution (2.5 g FeCl_3 , 48 ml methanol and 10 ml HCl) for 12 s.

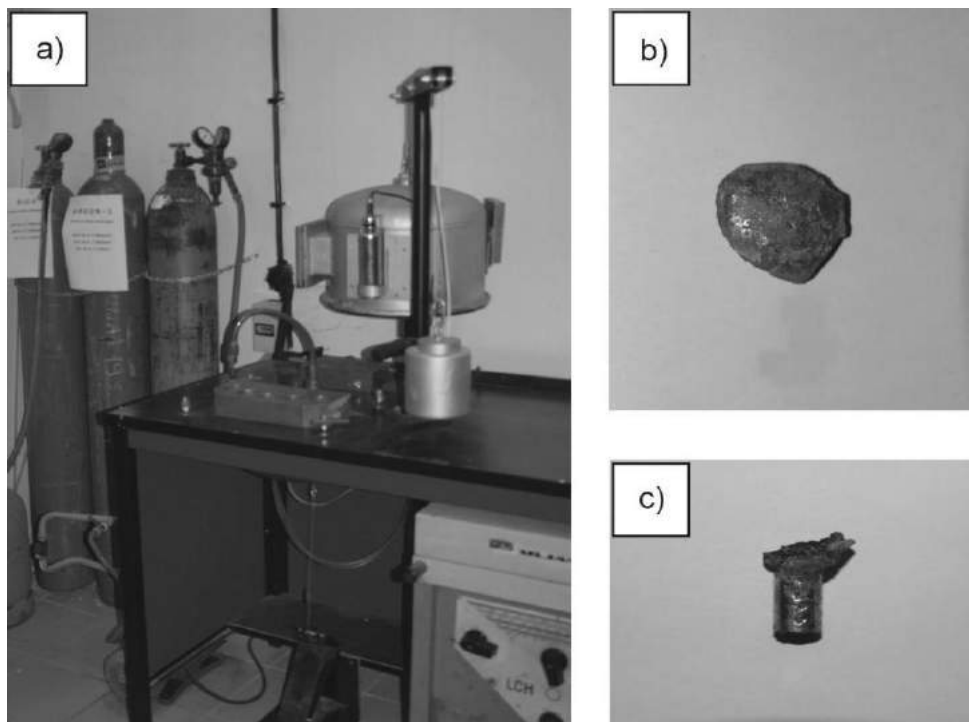
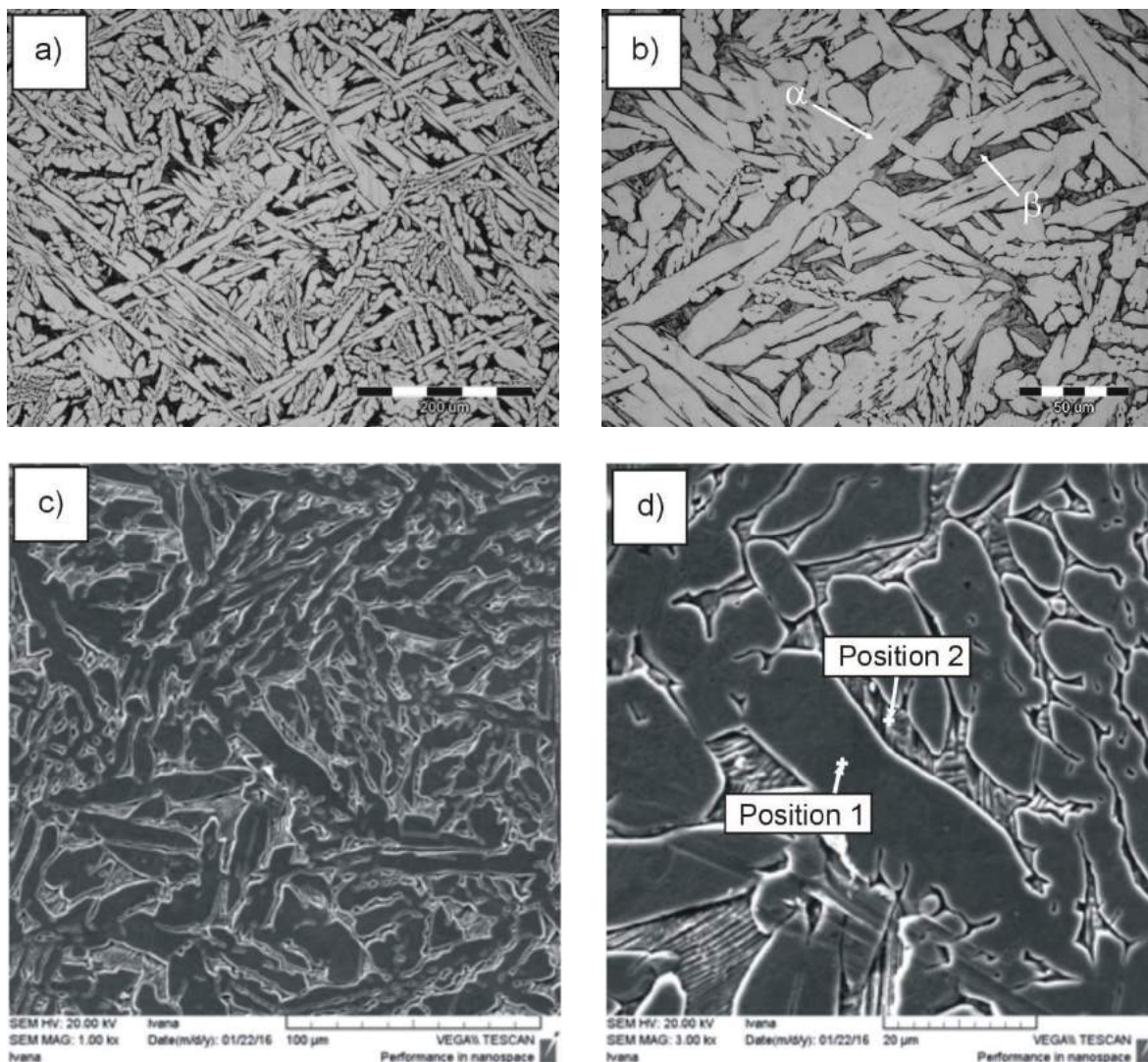


Figure 1. The electro-arc furnace for smelting (a) and photo images of CuAlMn alloys after smelting (b) and casting in Cu-mould (c)

The microstructure characterization of alloys was carried out by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS) detector. The fraction of particular phases into microstructure was determined by AnalySIS[®] Materials Research Lab. software at magnification of 50x by OM. Hardness of the samples was tested by Vickers method at load of 9,804 N for 10 s.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figs. 2. and 3. shows results of metallographic analysis by OM and SEM methods with corresponding EDS spectrums. As can be seen, the Cu-Al-Mn alloy has two-phase ($\alpha+\beta$) microstructure. The two-phase microstructure is in an accordance to phase equilibrium diagram of Cu-Al-Mn alloy as well as other investigations on 7.66 wt.% Al-9.52 wt.% Mn alloy after solution annealing at 750°C [10, 11]. The light areas are primary α -phase, while the dark areas are β -phase (Fig. 2. b). Fraction of α -phase is much higher (75-77%) that the β -phase (23-25%).



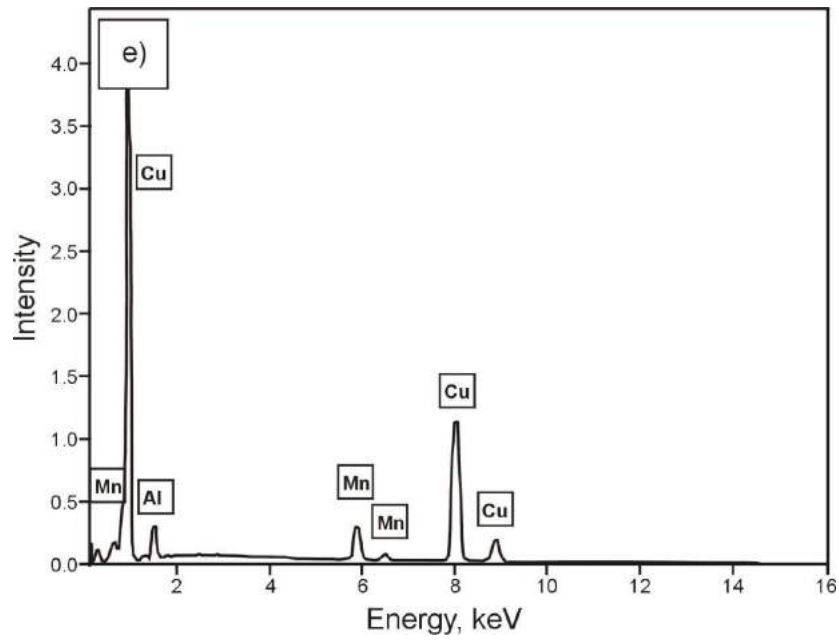
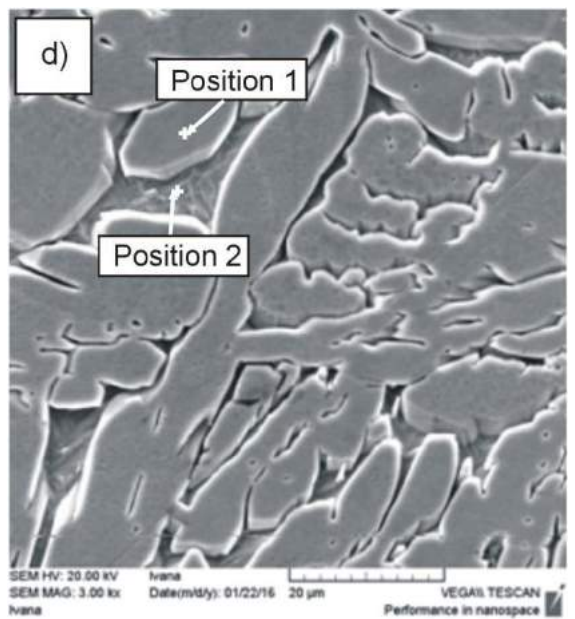
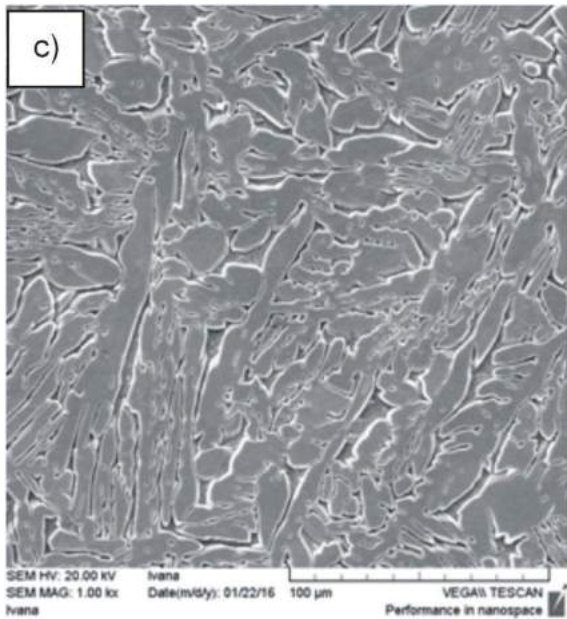
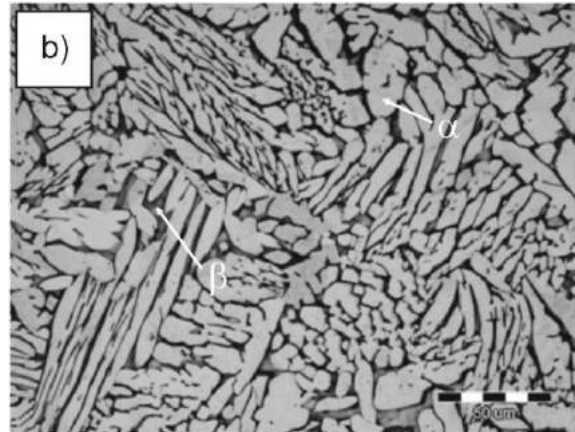
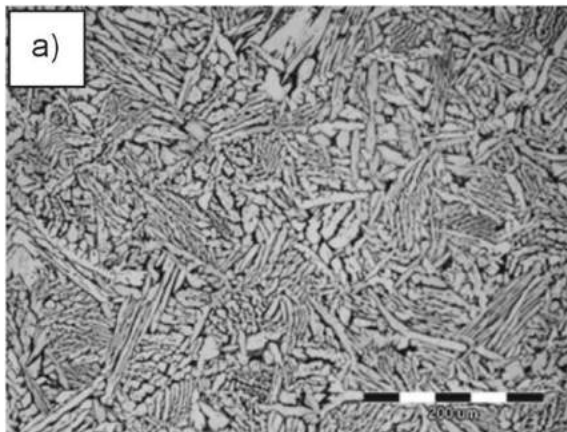


Figure 2. Optical a) and b) and scanning electron micrographs c) and d) with corresponding energy dispersive spectrum (e) of CuAlMn alloy after smelting (specimen 3, position 4/4, 140,4 HV)



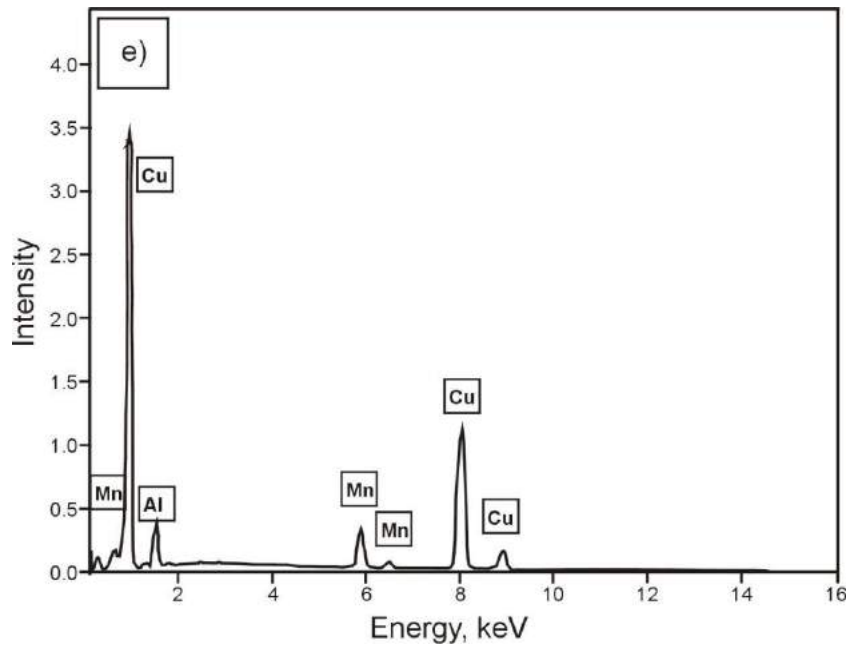


Figure 3. Optical a) and b) and scanning electron micrographs c) and d) with corresponding energy dispersive spectrum (e) of CuAlMn alloy after casting in Cu-mould (specimen 2, cross-section direction, middle of the specimen, 130,8 HV)

The content of aluminium in α -phase is lower (position 1) than in the β -phase (position 2), which is confirmed by quantitative analysis of EDS spectrums (Table 1). It is found that β -phase has pearlite morphology (Fig. 2. d). Grain size of phases after smelting and casting are similar. This two-phase ($\alpha+\beta$) microstructure is favourable for obtaining superplasticity of SMAs due to a high ductility of α -phase [12]. In this case the secondary particles are not observed (Figs. 2. d) and 3. d).

After smelting and casting the martensite (β_1' and/or γ_1') microstructure is not observed. The main cause of the two phase microstructure and lack of martensite is the slow cooling rate. The cooling rate from liquid phase is quite slow and α -grains grow as relatively large. This gives a rather coarse structure (Figs. 2. a-d) and 3. a-d). Thus, the cooling rate is not sufficiently high for formation of the martensite phase. Also, during cooling, after casting, precipitation does not appear in the structure.

Table 1. Chemical composition of the Cu-Al-Mn alloy, the positions marked at Figs. 2. d) and 3. d)

State of the alloys	Sign of the specimens	Position	Cu	Al	Mn
			wt. %		
Smelted	3	1	86.70	4.96	8.33
		2	82.29	7.49	10.21
Casted in Cu-mould	2	1	86.10	5.48	8.42
		2	81.32	8.98	9.70

Table 2. presents the values of hardness of the investigated alloy. Values of hardness are similar after smelting (140.4 HV) and casting (130.8 HV). Further experiments are planned for obtaining the martensite microstructure (for example solution annealing followed by water quenching).

Table 2. Hardness of Cu-Al-Mn alloy

State of alloys	Hardness, HV
Smelted (sample 3)	140.4
Casted in Cu-moulds (sample 2)	130.8

4. CONCLUSION

After casting, into the Cu-Al-Mn shape memory alloy two-phase ($\alpha+\beta$) microstructure is obtained, which favourably influence on superplasticity of shape memory alloys. Fraction of α -phase is much higher than the β -phase. Grain size of phases and values of hardness after smelting and casting are similar. The martensite microstructure and secondary particles is not observed.

Acknowledgements

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

5. REFERENCES

- [1] Otsuka K., Wayman C. M.: Shape memory alloys, Cambridge University Press, Cambridge, 97-116, 1998.,
- [2] Lexcellent, C.: Shape-memory Alloys Handbook, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013., 11-47.,
- [3] Lohan N. M., Pricop B., Bujoreanu L., Cimpoesu N.: Heating rate effect on reverse martensitic transformation in a Cu-Zn-Al shape memory alloy, Int. J. Mat. Res. 102 (2011) 11, 1345-1351.,
- [4] 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 (2011) 9782-9790.,
- [5] Petrini L., Migliavacca F.: Biomedical application of shape memory alloys, Journal of Metallurgy 2011 (2011), doi:10.1155/2011/5014883.,
- [6] Kožuh S., Vrsalović L., Gojić M., Gudić S., Kosec B.: Comparasion of the corrosion behaviour and surface morphology of NiTi alloy and stainless steels in sodium chloride solution, J. Min. Metall. Sec. B-Metall. 52 (2016) 1, 53-61.,
- [7] Sutou Y., Omori T., Wang J. J., Kainuma R., Ishida K.: Characteristics of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys and their applications, Materials Science and Engineering A 378 (2004) 4-5, 278-282.,
- [8] Zak G., Kneissl A. C., Zatulskij G.: Shape memory effect in cryogenic Cu-Al-Mn alloys, Scripta Materialia 34 (1996) 3, 363-367.,
- [9] Mallik U. S., Sampath V.: Effect of alloying on microstructure and shape memory characteristics of Cu-Al-Mn shape memory alloys, Materials Science and Engineering A481-482 (2008) 680-683.,
- [10] Soutou Y., Kainuma R., Ishida K.: Effect of alloying elements on the shape memory properties Cu-Al-Mn alloys, Materials Science and Engineering A273-275 (1999) 375-379.,
- [11] Yiao Y. Q., Wen Y. H., Li N., He J. Q., Teng J.: Effect of solution treatment on damping capacity and shape memory effect of a CuAlMn alloy, Journal Alloys and Compounds 491 (2010) 627-630.,
- [12] Omori T., Koeda N., Sutou Y., Kainuma R., Ishida K.: Superplasticity of Cu-Al-Mn-Ni shape memory alloy, Materials Transactions 48 (2007) 11, 2914-2918.

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON CHARPY IMPACT ENERGY OF MICROALLOYED HSLA STEEL NIOMOL 490K

Dr. Gorazd Kosec
ACRONI d.o.o.
Jesenice, Slovenia

Prof. dr. sc. Jelena Vojvodič Tuma
Institute of Energetics
Ljubljana, Slovenia

Prof. dr. sc. Mirko Gojić
University of Zagreb, Faculty of Metallurgy
Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia

Prof. dr. sc. Borut Kosec, prof. dr. sc. Milan Bizjak, dr. sc. Aleš Nagode
University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering
Aškerčeva cesta 12, 1000 Ljubljana, Slovenia

Keywords: high strength low alloy (HSLA) steel, heat treatment, Charpy impact energy, testing

ABSTRACT

High strength low alloy (HSLA) steels represents a group of low carbon steels that utilise small amounts of alloying elements, such as Mo, Ti, V and Nb, to attain yield strengths in excess of 275 MPa in the as rolled condition. The main properties of HSLA steels that make them for wide variety of applications are: strength and toughness, corrosion resistance, weldability and cost effectiveness. The high strength low alloyed (HSLA) structural steel Niomol 490K, produced in steelwork ACRONI, Jesenice, Slovenia with the microstructure of dispersion of cementite particles in ferrite, with linear grain size of approximately 2.5 μm and the yield stress of 490 MPa has been investigated. Heat treatment of the steel Niomol 490K consisted from austenitisation at 920 °C for 10 minutes and reheating up to 1250 °C for 5 seconds. After austenitization the quenching was carried out in both water (temperature of 70 °C) and lead bath up to 400 °C following cooling on air. It was found that Charpy impact energy is higher and the transition temperature is lower for transformation of austenite to bainite than to martensite microstructure. Experimental results showed that different fracture surface observed.

1. INTRODUCTION

High strength low alloy (HSLA) steels represents a group of low carbon steels that utilise small amount of alloying elements, such as Mo, Ti, V and Nb, to attain yield strengths in excess of 275 MPa in the as rolled condition [1]. The main properties of HSLA steels that make them for wide variety of applications are: strength and toughness, corrosion resistance, weldability and cost effectiveness.

The high strength low alloyed (HSLA) structural steel Niomol 490K, produced in steelwork ACRONI d.o.o., Jesenice, Slovenia with the microstructure of dispersion of cementite particles in ferrite, with linear grain size of approximately of 2.5 μm and the yield stress of 490 MPa is used for petrochemical vessels because of its excellent weldability and resistance to hydrogen embrittlement [2]. By field welding tests during the control of the erection of a reservoir for liquid natural gas of volume of 60.000 m³ (Figure 1.), it was found that the toughness transition temperature of welds without preheating, though in the allowed range, was lower for 15 mm plates than for 25 mm plates.

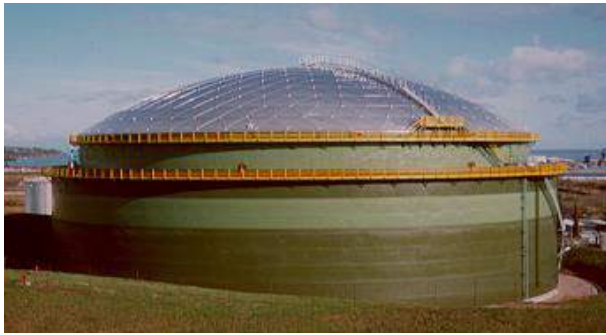


Figure 1. Reservoir for liquid natural gas manufactured from steel Niomol 490K.

For equal welds of plates of thickness 15 and 25 mm rolled from the same melt, the transition temperature was for about 20 °C higher for 15 mm plates [3]. This finding confirmed results of tests of steels after simulation with different 800 °C to 500 °C cooling rate [4].

Difference in transition temperature of HAZ of weldments of structural steels are explained with the effect of local brittle zones (LBZ) [5,6]. It was suggested that the ability of Charpy tests to detect brittle zones was questionable [6] and that for the same steel the welding procedure should be adjusted to the thickness of the welded plate. LBZ cause instable local fracture behaviour of the steel in HAZ. In highly constrained geometries, the local toughness dominates the failure process and deviates the crack into harder and more brittle weld metal, while in low constraint configurations, the size of the plastic zone promotes crack deviation into the softer and tougher parent plate [7]. Crack Tip Opening Displacement (CTOD) depends not only on the toughness of LBZ, but also on the width and position of the LBZ intersection with the crack front, it decreases rapidly with increasing LBZ width and approaches a limiting value when the LBZ exceeds a critical size. By testing of simulated welds a linear relation between the inverse square root of the fracture facets size and the impact transition temperature was found [8]. LBZ were found also in HAZ of welds of the cryogenic 9 % Ni steel [9]. It is concluded from the survey of references that the harmful effect of LBZ on toughness is well established, nevertheless, no experimentally verified explanation of the the propensity of different microstructure to form LBZ in the heat affected zone (HAZ) of welds was proposed, so far. Based on field experience and investigations, it was assumed that the formation of LBZ is related to changes in particular constituents of HAZ microstructure. The aim of this investigation was to verify the effect of short reheat at a temperature of partial transformation on notch properties of fine and coarse grained martensite and lower bainite.

2. EXPERIMENTAL WORK

All experimental work was performed on the HSLA steel Niomol 490K with 0.1C, 0.5Mn, 0.7Cr, 0.27Mo, 0.032Nb and 0.025Al. Specimens cut from a 15 plate were austenitised for 10 min. at 920 or 5 s. at 1250 °C, than half quenched in lead bath at 400 °C and half in water at 70 °C. In this way, two types of microstructure and two austenite grain sizes were obtained.

Half of specimens was than reheated individually for 5 s at 750 °C with direct conduction heating and air cooled with the cooling time $t_{750-500}^{\circ\text{C}} = 17$ s. On all specimens the Charpy notch was cut after heat treatment. For heat treated specimens and the as delivered steel, the Charpy tests were carried out in temperature range from -200 °C to 60 °C. The microstructures and the fracture surfaces were investigated with scanning electron microscopy (SEM). In the description of microstructure, the constituents formed at cooling from the austenitising temperatures of 1250 °C or 920 °C were termed as primary and as secondary the constituents formed at cooling after reheat at 750 °C. The microstructure of the as delivered steel consisted of fine ferrite grains with a dispersion of fine cementite particles (Figure 2).

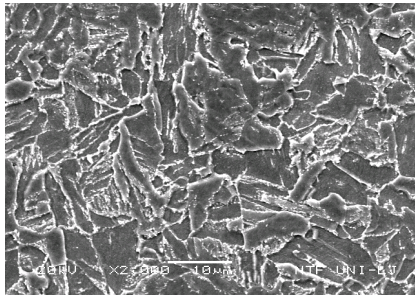


Figure 2. Microstructure of the as delivered steel.

After reheat at 750 °C, rare martensite platelets in the interior of ferrite grains and small inserts of martensite, mostly at triple points, as in Figure 3 (right) were observed. With water quenching from 920 °C a microstructure of small ferrite and martensite grains was obtained (Figure 3 left), that changed, after reheat, to a dispersion of cementite precipitates, frequently in rows in the interior of ferrite grains and inserts of secondary martensite, mostly at triple points (Figure 3 right).

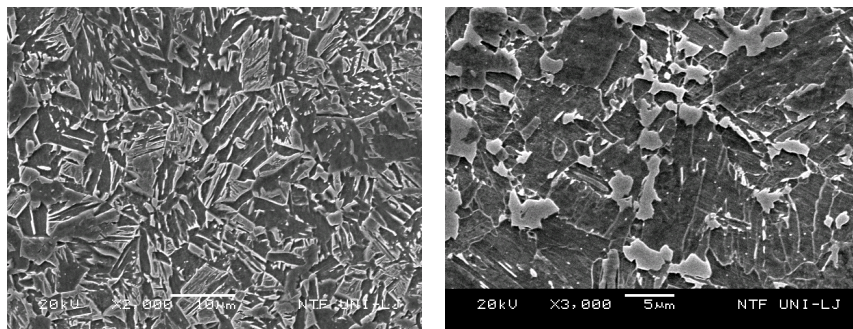


Figure 3. Microstructure after water quenching from 920 °C (left) and after reheating (right).

The quenching in lead bath from 920 °C produced a microstructure of acicular ferrite with cementite particles of different shape (Figure 4 left). After reheat, this microstructure changed to secondary martensite platelets in the interior of ferrite grains and inserts of secondary martensite at triple points (Figure 4 right).

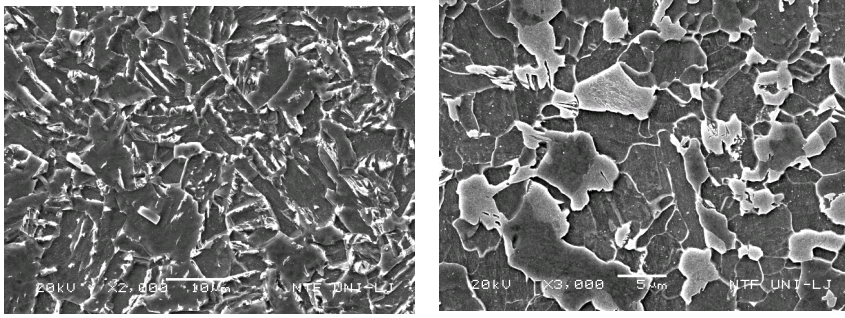


Figure 4. Microstructure after lead bath cooling from 920 °C (left) and after reheating (right).

The quenching in water from 1250 °C produced a coarse microstructure with platelets of ferrite and primary martensite (Figure 5 left). It changed to stringers of cementite particles in ferrite grains and inserts of secondary martensite at grain boundaries after reheat (Figure 5 right).

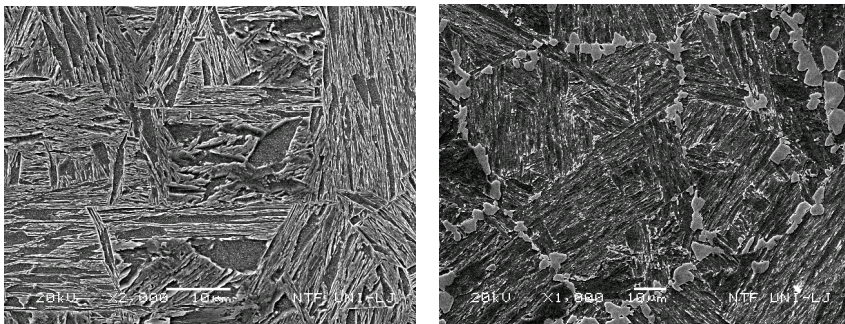


Figure 5. Microstructure after water quenching from 1250 °C (left) and after reheating (right).

The cooling in lead from 1250 °C produced a microstructure of stringers of cementite particles at borders of ferrite platelets (Figure 6 left). The formation of this microstructure was not investigated sufficiently for a reliable conclusion if it was lower bainite of displacive or reconstructive type. Also the constituent produced with transformation of austenite in water at 70 °C was not identified accurately, yet, in the following, the microstructures is termed lower bainite and martensite. After reheat lower bainite obtained with cooling in lead bath from 1250 °C, changed to a microstructure of platelets of secondary martensite and ferrite and inserts of secondary martensite at the boundaries of coarse grains (Figure 6 right).

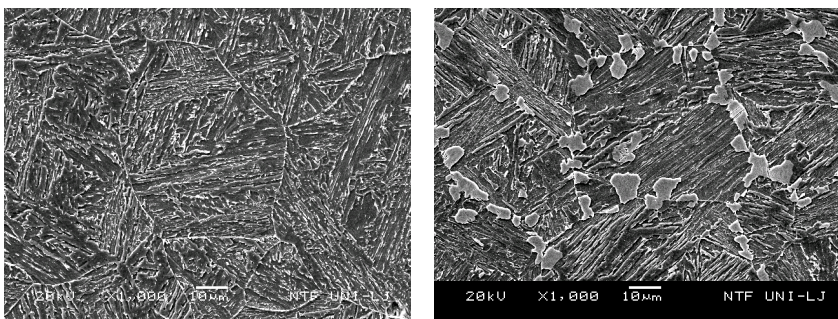


Figure 6. Microstructure after lead bath cooling from 1250 °C (left) and after reheating (right).

Table 1. Hardness of steel after different thermal treatment

Thermal treatment	Hardness HV 5
As delivered	205
As delivered + 750 °C	248
920 °C → water	282
920 °C → water + 750 °C	244
920 °C → lead bath	222
920 °C → lead bath + 750 °C	224
1250 °C → water	383
1250 °C → water + 750 °C	320
1250 °C → lead bath	257
1250 °C → lead bath + 750 °C	298

In Table 1. the hardness is shown for the different microstructures. The low hardness of the as delivered steel increased significantly after reheat. After water quenching from 920 °C the hardness was much higher in comparison to the initial hardness (hardness of the as delivered steel) and it was lower after reheat. After quenching from 920 °C in lead bath, a relatively low hardness was obtained which did not change significantly after after reheat. After water quenching from 1250 °C, the greatest hardness was obtained that decreased significantly at reheat, still, it remained high. After quenching in lead bath from 1250 °C the hardness was increased moderately and it was higher after reheat.

The experimental findings on microstructure and hardness indicate that depending on the initial microstructure three different processes may occur at short reheat:

- the dissolution of cementite with formation of secondary austenite around cementite particles in the interior of ferrite grains and its transformation to secondary martensite at cooling,
- the formation of inserts (grains) of secondary martensite at triple points and boundaries of ferrite grains, and
- the decomposition of primary martensite.

In Figures 7. to 11. the effect of test temperature on Charpy toughness is shown. The toughness of tested microstructures and it change after reheat for different microstructures show that:

- the upper shelf notch toughness is high and the Charpy transition as well as the cleavage threshold temperature are low for the as delivered steel and for fine and coarse grained bainite. For fine and coarse martensite notch toughness is much lower above the cleavage threshold temperature and the upper shelf temperature is above the highest test temperature of 40 resp. 60 °C;
- after reheat, notch toughness is decreased little for the as delivered steel, more for martensite and the most for fine and coarse lower bainite;
- after reheat, for the as delivered steel, the transition and cleavage threshold temperature are increased little, while, the transition temperature is above the highest test temperature for all other specimens and the cleavage threshold temperature is increased, again the most, for approximately ten times for fine and coarse lower bainite;
- the comparison of microstructure and notch toughness characteristics indicates, that the effect of secondary martensite in the interior of ferrite grains prevails generally over the effect of secondary martensite inserts at boundaries of ferrite grains, and finally

- the effect of reheat on Charpy characteristics depends strongly on the initial microstructure and it is the most harmful for fine and coarse lower bainite.

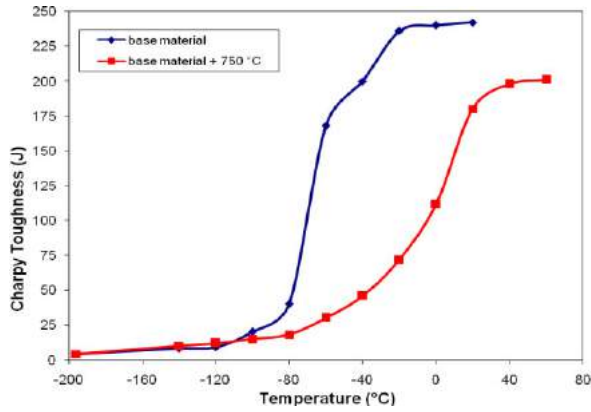


Figure 7. Charpy toughness versus testing temperature for the as delivered and reheated steel.

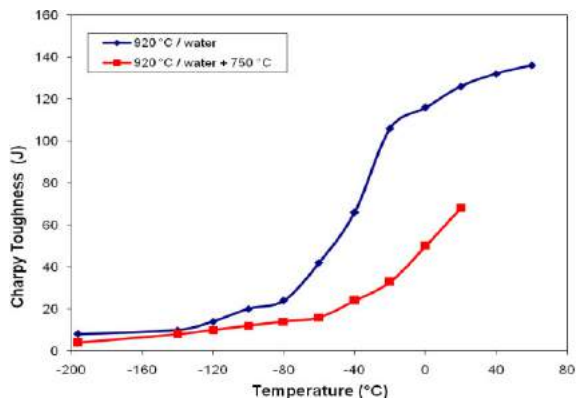


Figure 8. Charpy toughness versus testing temperature for the steel quenched in water from 920 °C and after reheating.

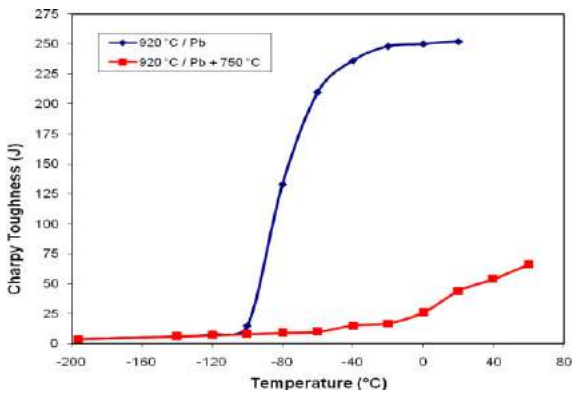


Figure 9. Charpy toughness versus testing temperature for the steel cooled from 920 °C in lead bath and after reheating.

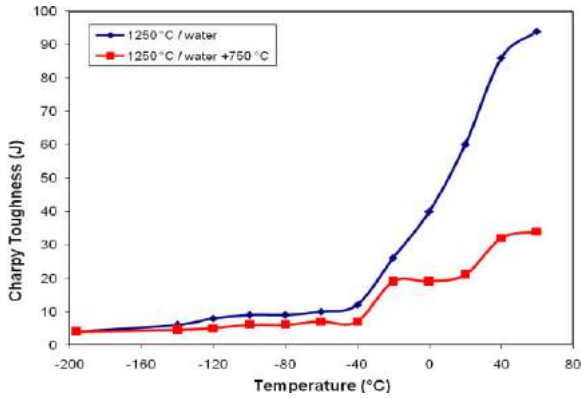


Figure 10. Charpy toughness versus testing temperature for the steel quenched in water from 1250 °C and after reheating.

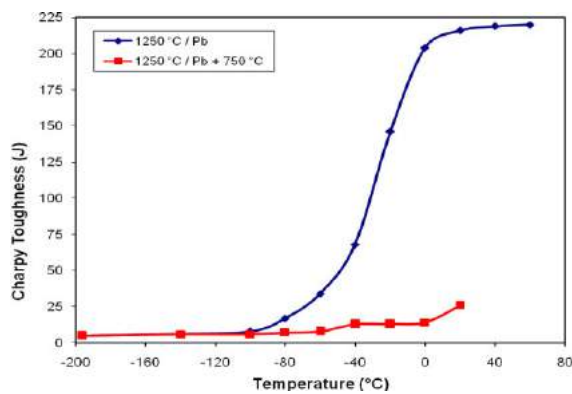


Figure 11. Charpy toughness versus testing temperature for the steel cooled from 1250 °C in lead bath and after reheating.

Three fracturing mechanisms were identified for the three levels of consumed energy. For high fracturing energy, the fracture surface was of irregular topography and consisted of areas of normal and of shear decohesion with dimples of different size (Figures 12 and 13). A specific fracture surface was found on specimens fractured with low energy consumption in the range of temperature of growth of fracturing energy above 20 °C. It consisted of a mixture of brittle and ductile details (Figure 14) with prevalence of brittle fracturing morphology for low consumed fracturing energy. On the ductile to cleavage boundary of mixed fractures details characteristic for the change of mechanism of crack propagation for were not identified and it is assumed that the fracturing transition occurred with plane shear.

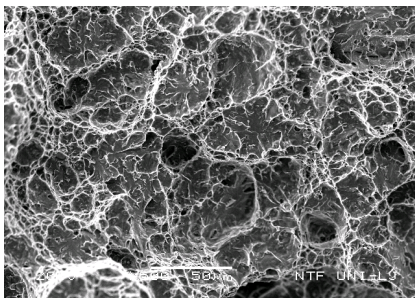


Figure 12. As delivered steel, fracture surface with normal ductile decohesion at 22 °C.

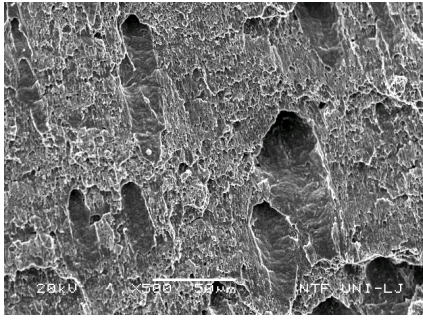


Figure 13. As delivered steel, fracture surface at 22 °C. Dimpled area with shear decohesion.

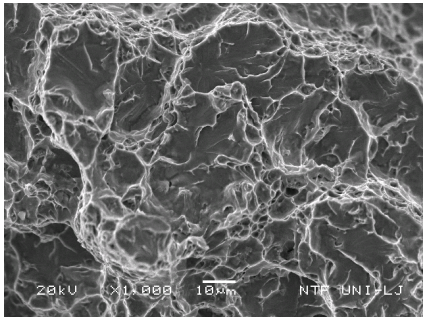


Figure 14. Fracture surface with mixed ductile and cleavage decohesion at 40 °C.

By fully brittle fracture, the shape and size of brittle facets was related the size of ferrite grains and it was similar for the as delivered steels and specimens cooled from 920 °C (Figure 15). After quenching from 1250 °C the cleavage facets were coarse (Figure 16) and without details related to the presence of inserts of secondary martensite at grain boundaries.

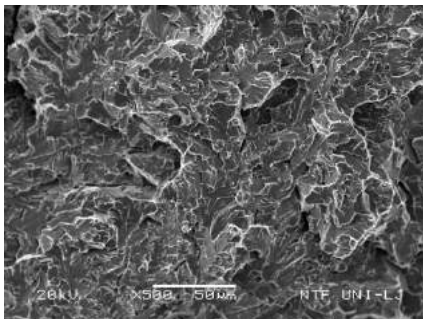


Figure 15. Steel cooled in lead bath from 920 °C. Cleavage fracture.

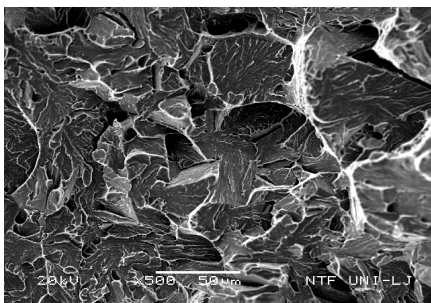


Figure 16. Steel quenched from 1250 °C in water and fractured at -60 °C. Cleavage fracture.

3. DISCUSSION

Most of the fracturing energy in ductile range is consumed for the plastic deformation before the crack is started at the notch tip and it is dissipated as adiabatic heat and the real fracturing temperature is more than order of magnitude higher than the nominal testing temperature and the nominal temperature is equal to the fracturing temperature only in lower shelf range. In this discussion it is assumed that the fracturing temperature is equal to the nominal temperature, which is given as abscissa in Figures 7. to 11. and in the caption of microfractographies.

In lower shelf range, where the fracturing occurs after elastic deflection with a consumption of 5 J to 7 J, the eventual effect of microstructure is below the level of sensitivity of the standard Charpy test. For this reason, the effect of microstructure on Charpy toughness in lower shelf range is not commented.

The results of tests on the same steel cooled to fine and coarse martensite and lower bainite show that the fracturing energy was greater and the transition temperature was lower for lower bainite than that for martensite. The effect of grain size was small for bainite and it was greater for martensite. After the applied reheat, the fracturing energy was decreased and the transition temperature increased much more for lower bainite than for martensite and virtually independently on grain size. The difference reflects the change of both initial microstructures at reheat temperature and air cooling. For bainite, in areas of cementite particles in the interior of ferrite grains secondary martensite was formed at reheat, while, at reheat virtually only a partial decomposition of primary martensite occurred in the interior of grains. In the very short reheat time of some seconds, secondary austenite rich in carbon was formed with dissolution of cementite particles and then transformed to secondary martensite at cooling. The extent and form of decomposition of primary martensite in the applied reheat are not clear, yet, it decreases notch toughness above the cleavage threshold temperature. The extent of formation of secondary austenite with dissolution of cementite particles was sufficient to produce a volume of martensite that greatly diminished the notch toughness.

Also, the change of primary martensite at reheat decreased significantly the fracturing energy, however, the decrease was much lower than for bainite. An opposite effect would be expected after the completed decomposition of martensite.

The fast formation of inserts of secondary martensite at grain boundaries of ferrite for the initial microstructure of martensite and lower bainite grains suggests the grain boundary carbon segregation and the piping diffusion of segregated carbon to the points of faster formation of austenite with high solubility for carbon. The effect of these inserts is not clear, nevertheless, it is possible that they are responsible for the decrease of notch toughness of martensite after reheat. It is evident that the effect of short reheating in the ferrite + austenite range is more harmful for notch toughness of lower bainite than of martensite and independent on grain size. Therefore, it is expected that the propensity to form local brittle zones (LBZ) is greater for lower bainite than for martensite. The very different notch toughness for similar hardness suggests that the physical form of presence of carbon, in precipitates or in solid solution in martensite, affects differently notch toughness temperature than hardness.

The findings in this investigations show that for HAZ the transformation of austenite to lower bainite is more harmful for the weld quality, than the transformation to martensite, in spite of the lower hardness of bainite. Also, for notch toughness of HAZ of structural steels of similar composition that the investigated, slower cooling could be more harmful than faster cooling.

4. CONCLUSIONS

On the base of the experimental findings in this investigation and their analysis the following five conclusions are proposed:

- The Charpy notch toughness is higher and the transition temperature is lower for the transformation of austenite to bainite than to martensite, independently on the grain size.
- After short time reheat at 750 °C and air cooling, Charpy notch toughness is greatly diminished for lower bainite, while, it diminished much less for for martensite.
- Particularly harmful for notch toughness and transition temperature is the transformation to secondary martensite of austenite formed at reheat in the interior of ferrite grains with dissolution of cementite particles.
- The physical form of the presence of carbon in the microstructure, as precipitates or in solution in martensite, has a different effect on notch toughness than on hardness. For this reason, at similar hardness different notch toughness properties could be obtained.
- Although beneficial in term of notch toughness and transition temperature, the transformation of austenite to lower bainite in the HAZ of welds is to be avoided because of its higher propensity to form local brittle zones at short reheat in the austenite + ferrite range.

Acknowledgement

The authors want to thank professor Franc Vodopivec (Institute of Metals and Technology), professor Anton Smolej (University of Ljubljana), and professor Ladislav Kosec (University of Ljubljana) for mentorship at study HSLA steels, Mrs. Nika Breskvar (University of Ljubljana) for SEM analysis, and Mr. Boris Arzenšek (Institute of Metals and Technology) for mechanical testing.

5. REFERENCES

- [1] Vervynckt, S., Verbeken, K., Lopez, B., & Jones, J. J.: Modern HSLA steels and role of non-recrystallisation temperature, *International Materials Science*, 57 (4), 187-207, (2012),.
- [2] Vodopivec, F., Šuštaršič, B., Vojvodič Tuma, J., & Kosec, G.: Charpy notch toughness and hardness of reheated martensite and lower bainite, *Metallurgy*, 49 (3), 149-154, (2010),.
- [3] Vodopivec, F., Kosec, G., Grbić, S., & Kmetič, D.: On the austenite transformation during the cooling of steel Niomol 490 K welds. *Materials and Technologies*, 38 (2), 149-153, (2004),.
- [4] Kosec, G.: Brittle fracture in the heat affected zone of steel Niomol 490 K welds, *Doctoral Thessys*, University of Ljubljana, Ljubljana, (2007),.
- [5] Bezensek, B., & Hancock, J.W.: The toughness of laser welded joints in the ductile-brittle transition, *Engineering Fracture Mechanics*, 74, 2395 – 2419, (2007),.
- [6] Sconover, T. M.: Evaluation of Local Brittle Zones in HSLA-80 Weldments: : *Proceed. of The Intern. Conf. "The Metallurgy, Welding and Qualification of Microalloyed (HSLA) Steels Weldments*, American Welding Society, 276-305, (1990),.
- [7] Moltubakk, T., Thaulow, C., & Zhang, Z.L.: Application of local approach to inhomogeneous welds. Influence of crack position and strength mismatch, *Engineering Fracture Mechanics*, 62 (4-5), 445-462, (1999),.
- [8] Liu, Q., & Varga, T.: The relationship between CTOD, J and microstructure inhomogeneity, *Engineering Fracture Mechanics*, 49 (3), 435-444, (1994),.
- [9] Jang, J. Lee, B.-W., Ju, J.-B., Kwon, D., & Kim, W.: Experimental analysis of the practical LBZ effects on the brittle fracture performance of cryogenic steel HAZs with respect to crack arrest toughness wear fusion line, *Engineering Fracture Mechanics*, 70 (10), 1245-1257, (2010).

PROIZVODNJA NODULARNOG LIVA VISOKE VRIJEDNOSTI ZATEZNE ČVRSTOĆE PRIMJENOM ADEKVATNOG REŽIMA TERMIČKE OBRADJE

HIGH STRENGTH DUCTILE IRON PRODUCTION BY THE SELECTED HEAT TREATMENT PROCESS

Prof. dr. sc. Hasan Avdušinović, doc. dr. sc. Almajda Gigović-Gekić
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale,
Zenica, BiH

Ključne riječi: austemperovanje, nodularni liv, termička obrada, mehanička svojstva

REZIME

Austemperovanje je dvostepeni režim termičke obrade, koji kada se primijeni na nodularni liv daje finalni proizvod boljih mehaničkih svojstava u poređenju sa primjenom konvencionalnih postupaka termičke obrade. Finalna svojstva tretiranih odlivaka zavise od odabranih vrijednosti parametara termičke obrade. U ovom radu su prezentovana istraživanja koja su za cilj imala dobijanje nodularnog liva visoke vrijednosti zatezne čvrstoće primjenom adekvatnog režima termičke obrade.

Keywords: austempering, ductile iron, heat treatment, mechanical properties

ABSTRACT

Austempering is two steps heat treatment process that, when applied to ductile iron, produces components that have properties superior to those processed by conventional treatment. Depending to chosen heat treatment parameters different final properties of the casting are obtained. In this paper heat treatment parameters for production of an extra high strength austempered ductile iron are investigated.

1. UVOD

Osnovni kriteriji za selekciju materijala i njegovu primjenu u određenim uslovima eksploatacije su njihova svojstva i cijena koštanja. Potreba za ugradnjom i primjenom materijala boljih svojstava paralelno je praćena i istraživanjima na polju proizvodnje i ispitivanja ponašanja materijala u toku eksploatacije. Željezni livovi su klasa materijala koja ima najdužu tradiciju primjene u svim sferama ljudskog života. Najčešći nedostatak ove klase materijala je niska vrijednost mehaničkih svojstava u poređenju sa različitim vrstama čelika. Međutim, cijena koštanja proizvodnje željeznih livova je znatno niža u odnosu na proizvodnju čelika što je jedan od osnovnih motiva za kontinuirana istraživanja na polju poboljšanja mehaničkih svojstava ove vrste materijala. Nodularni liv spada u klasu željeznih

livova koji se danas često koristi kao zamjena za čelični liv gdje god je to moguće. Istraživanje sa ciljem poboljšanja mehaničkih svojstava nodularnog liva najčešće ide u dva pravca da se primjenjuje postupak legiranja ili postupak termičke obrade odnosno kombinacija legiranja i termičke obrade. U ovom radu su prikazani rezultati istraživanja na polju poboljšanja zatezne čvrstoće (R_m) uzoraka od nodularnog liva primjenom adekvatnog režima termičke obrade, [1,2].

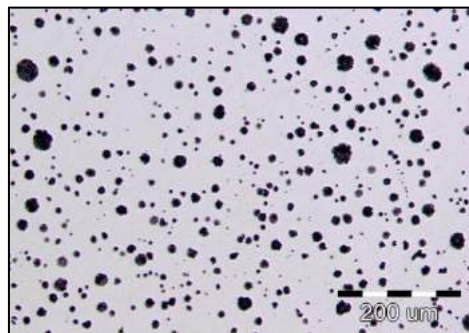
2. KORIŠTENI MATERIJAL I EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

Osnovna ideja istraživanja je veoma jednostavna i zasniva se na tome da se uzorci od običnog (nelegiranog) nodularnog liva termički tretiraju s ciljem poboljšanja vrijednosti zatezne čvrstoće, odnosno sagleda mogućnost dobijanja materijala koji će imati vrijednosti zatezne čvrstoće karakteristične za čelike, tj. reda veličine iznad 1000 MPa.

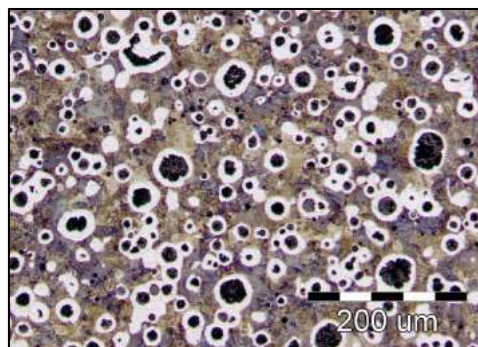
Kao polazni materijal je korišten nodularni liv klase EN-GJS-600 (Standard BAS EN 1563:1997), [5]. Hemijski sastav korištenih uzoraka i mikrostruktura su dati u tabeli 1. odnosno na slikama 1. i 2.

Tabela 1. Hemijski sastav ispitivanih uzoraka

Hemijski sastav/CE	C	Si	Mn	S	P	Mg	CE
mas, %	3,48	2,1	0,4	0,012	0,027	0,045	4,18



Slika 1. Mikrostruktura uzoraka (nenagriženo polazno stanje)



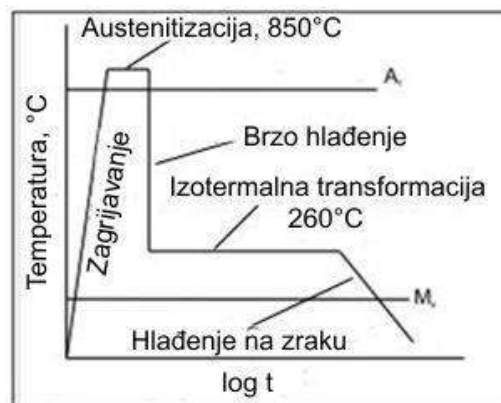
Slika 2. Mikrostruktura uzoraka (nagriženo polazno stanje-3% Nitral)

Za ispitivanje zatezne čvrstoće su korištene epruvete prema standardu BAS EN 10054-1/98 izrezane iz odlivenih uzoraka, [6]. Agregati korišteni za termičku obradu su elektrootporna zagrijevna peć snage 6 kW bez zaštitne atmosfere i sona kupka na bazi KNO_3 volumena 20 l.

Termički tretman dvostepenog izotermalnog poboljšanja sastojao se od 5 koraka [3,4]:

- Zagrijavanje do temperature austenitizacije (850°C),
- Držanje na temperaturi austenitizacije (45 min),
- Brzo hlađenje do temperature izotermalnog poboljšanja (260°C)
- Držanje u soli na temperaturi izotermalnog poboljšanja (60 min),
- Hlađenje na zraku do sobne temperature.

Dijagram termičkog tretmana prikazan je na slici 3.



Slika 3. Dijagram termičkog tretmana

Termički tretman je proveden na tri uzorka s ciljem provjere dobijenih rezultata.

3. ANALIZA REZULTATA I DISKUSIJA

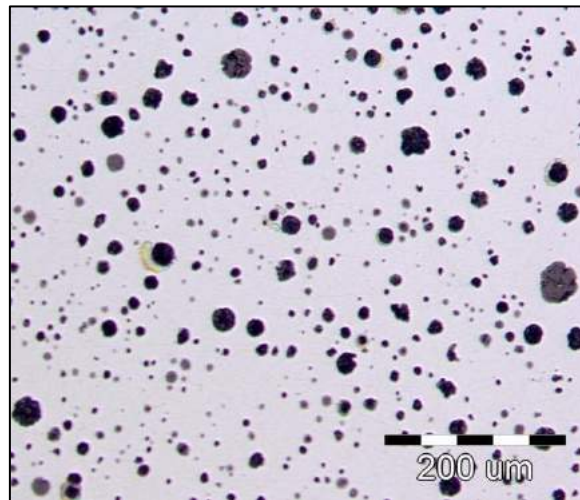
Nakon termičkog tretmana uzoraka izvršena su ispitivanja zatezne čvrstoće i analiza mikrostrukture metalnog matriksa tretiranih uzoraka. Ispitivanja zatezne čvrstoće su vršena na univerzalnoj kralnici „Loshenhausenwerk MSU-FD-5000“. Rezultati ispitivanja zatezne čvrstoće polaznog stanja i nakon termičkog tretmana dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Zatezna čvrstoća ispitivanog materijala

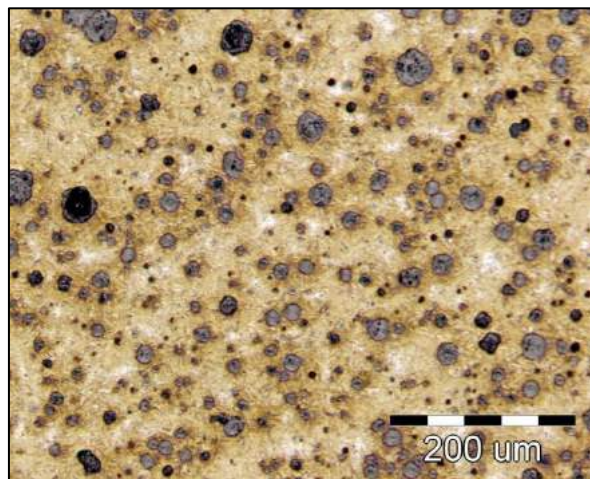
Stanje materijala	Zatezna čvrstoća, R_m , MPa	Srednja vrijednost R_m , MPa
Polazno stanje	650	677
	708	
	672	
Nakon termičkog tretmana	1361	1366
	1368	
	1370	

Metalografska ispitivanja mikrostrukturnih karakteristika metalnog matriksa izvršena su na optičkom mikroskopu Olympus sa povećanjem do 1000x.

Izgled mikrostrukture tretiranih uzoraka prikazan je na slikama 4. i 5.



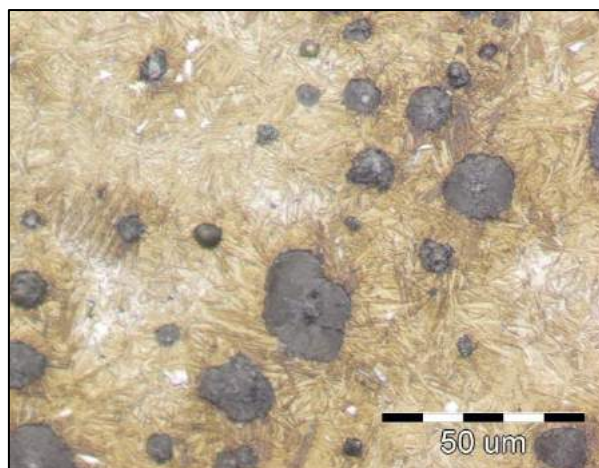
Slika 4. Mikrostruktura uzoraka nakon termičkog tretmana, nenagriženo



Slika 5. Mikrostruktura uzoraka nakon termičkog tretmana, nagriženo-3%Nital, 100x

Poredeći vrijednosti zatezne čvrstoće polaznog materijala i vrijednosti dobijene ispitivanjem termički tretiranog materijala uočeno je da je zatezna čvrstoća porasla sa vrijednosti 677 MPa na 1366 MPa, što je porast od 100%.

Mikrostruktura polaznog materijala predstavljena na slikama 1 i 2 pokazuje da se radi o perlitno-feritnom nodularnom livu zadovoljavajuće nodularnosti. Analizom mikrostrukture tretiranih uzoraka (slike 4. i 5.) vidi se da je došlo do transformacije polaznog perlitno-feritnog metalnog matriksa u ausferitnu mikrostrukturu. Posmatranjem mikrostrukture pri većim povećanjima vidi se da je karakteristika ausferitne mikrostrukture sitni igličasti ferit izdvojen u zaostalom austenitu, slika 6.



Slika 6. Mikrostruktura uzoraka nakon termičkog tretmana, nagriženo-3%Nital, 500x

Pošto je temperatura druge faze termičke obrade (izotermalno poboljšanje na 260°C) na donjoj granici temperaturnog intervala koji se u literaturi preporučuje za ovaj vid termičke obrade nastala feritna faza je veoma sitna što daje uzorcima visoke vrijednosti zatezne čvrstoće. Dobijeni materijal nakon provedene termičke obrade, prema vrijednostima svojstava, može se klasificirati prema ASTM¹ standardima kao ASTM-klasa 3 (zatezna čvrstoća između 1200 MPa i 1400MPa) ili prema evropskim normama EN-GJS-1200-2.

4. ZAKLJUČCI

Analizom dobijenih rezultata nakon ispitivanja termički tretiranih uzoraka i njihovim poređenjem sa vrijednostima svojstava polaznog stanja materijala može se zaključiti sljedeće:

- Polazno stanje materijala ima zadovoljavajući stepen nodularnosti što je preduslov za primjenu termičkog tretmana izotermalnog poboljšanja s ciljem postizanja viših vrijednosti zatezne čvrstoće materijala.
- Primijenjena tehnologija termičke obrade je odgovarajuća što je potvrđeno dobijenim rezultatima ispitivanja.
- Porast vrijednosti zatezne čvrstoće nakon termičkog tretmana je znatno izražen i iznosi oko 100%.
- Termički tretirani materijal ima vrijednosti zatezne čvrstoće čije vrijednosti odgovaraju postavljenom cilju eksperimentalnih istraživanja.
- Novonastala ausferitna mikrostruktura je uniformna po cijelom presjeku i sastoji se od sitnog igličastog ferita i zaostalog austenita što daje materijalu izvanredne vrijednosti zatezne čvrstoće.

¹ Klasifikacija je navedena prema ASTM standardu zato što je on najzastupljeniji u svjetskoj literaturi kada se govori o ovoj klasi materijala

5. LITERATURA

- [1] Keough J. R., Hayrynen K. L., Pioszak G. L.: Designing with Austempered Ductile Iron, AFS Proceedings, American Foundry Society, Schaumburg IL, USA, 2010.,
- [2] Ostojić M., Beroš A.: Nodularni liv, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2008.,
- [3] Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels, edited by Harry Chandler, ASM International, 1995.,
- [4] Avdušinović H., Gigović A.: Heat Treatment of Nodular Cast Iron, TMT Proceedings, Hammamet Tunisia, p. 669-672, 2009.,
- [5] BAS EN 1563:1997,
- [6] BAS EN 10054-1/98.

THERMODYNAMIC CALCULATION OF PHASE EQUILIBRIA OF THE Cu-Al-Mn ALLOYS

Dr. sc. Tamara Holjevac-Grgurić¹, docent, prof. dr. sc. Dragan Manasijević², van. prof.,
prof. dr. sc. Dragana Živković², red. prof., doc. dr. Ljubiša Balanović², docent, dr. sc.
Stjepan Kožuh¹, izv. prof., dr. sc. Robert Pezer¹, izv. prof., mr. sc. Ivana Ivanić¹
Prof. dr. sc. Ivan Anžel³, prof. dr. sc. Borut Kosec⁴, dr. sc. Ladislav Vrsalović⁵, izv. prof.
prof. dr. sc. Mirko Gojić¹

¹University of Zagreb, Faculty of Metallurgy Sisak, Croatia

²University of Belgrade, Technical Faculty Bor, Serbia

³University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Slovenia

⁴University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Slovenia

⁵University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Croatia

Keywords: Thermodynamic modeling, CALPHAD method, Cu-Al-Mn alloys

ABSTRACT

Cu-alloys have been intensively studied because of their high thermal conductivity, good electrical and shape memory properties and low cost. Cu-Al-Mn alloys show a higher ductility and elongation in relation to the other Cu-based alloys, as well as a good potential for a cold drawing. Therefore, the investigation of these alloys is still a challenge, especially from a thermodynamic point of view due to a lack of thermodynamic data of Cu-Al-Mn ternary system in the literature.

Thermodynamic calculation of phase diagrams of $\text{Cu}_{0.73}\text{Mn}_{0.10}\text{-Al}$ and $\text{Cu}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-Al}$ vertical sections and isothermal sections at 25 and 400°C is presented in this work. Calculations were done using optimized thermodynamic parameters for binary sub-systems Cu-Al, Cu-Mn, Al-Mn and ternary system Cu-Al-Mn according to CALPHAD method and obtained results were discussed.

1. INTRODUCTION

Phase diagrams are very important for designing and development of materials with target functional properties as well as for prediction of microstructure and phase stability under specific conditions. Thermodynamic modeling offers valuable information for equilibrium thermodynamics, modeling of diffusion processes and grain growth, and represents the advantage according to expensive and time-consuming experimental investigations, especially for complex multicomponent metal systems [1-4]. Reliable thermodynamic databases, with optimized parameters, are crucial for thermodynamic calculations of Gibbs energy of all phases existing in investigated system and accuracy of calculated phase equilibria. CALPHAD method is based on the minimization of total Gibbs energy for a set of

independent variables, such as temperature, pressure and concentration [5-8]. Gibbs energy for any phase is given as a sum of different contributions:

$$G_m^\phi = G_{ref}^\phi + G_{id}^\phi + G_E^\phi + G_p^\phi + G_m^\phi + \dots \quad \dots(1)$$

The contribution of mechanical mixing of pure components for substitutional solid solutions or liquid phase is expressed as:

$$G_{ref}^\phi = \sum_{i=1}^n x_i {}^0G_i^\phi \quad \dots(2)$$

Where ${}^0G_i^\phi$ is a Gibbs energy of the pure component i in the standard state. Temperature dependence is given by equation (3):

$$G = a + bT + cT \ln(T) + \sum d_i T^n \quad \dots(3)$$

Contribution from ideal random mixing of the constituents is given by:

$$G_{id}^\phi = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad \dots(4)$$

The excess Gibbs energy term is usually expressed using Muggianu extension of the Redlich-Kister formalism:

$$G_E^\phi = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n x_i x_j \sum_{z=0}^m {}^zL(x_i - x_j)^z + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k}}^n x_i x_j x_k L_{ijk} \quad \dots(5)$$

where zL is temperature dependent interaction parameter between constituents.

Contribution to the Gibbs energy due to magnetic properties of the phase is given by following equation:

$$G_m^\phi = RT \ln(\beta^\theta + 1) f(\tau) \quad \dots(6)$$

where β^θ is related to magnetic entropy and τ is given by T/T_C , where T_C is the critical temperature of magnetic ordering.

Thermodynamic descriptions of binary systems Cu-Al, Al-Mn and Cu-Mn are given in a number of references, but there is a lack of relevant experimental and optimized thermodynamic data for ternary Cu-Al-Mn alloy [9-13]. According to wide application of Cu-Al-Mn alloys in engineering, medicine, electronic devices, etc., it seems very interesting to analyze thermodynamic properties of this ternary system, especially in Cu-rich region and low content of aluminum, i.e. alloys with a low degree of order β -phase, which show a shape

memory effect and martensite structure by quenching as well as excellent ductility and cold workability [14-15].

2. THERMODYNAMIC CALCULATION

Thermodynamic calculations of phase equilibria were done by Thermo-Calc 5 software, on the basis of CALPHAD method. Calculations were done for alloys along two vertical sections $\text{Cu}_{0.73}\text{Mn}_{0.10}\text{-Al}$ and $\text{Cu}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{-Al}$. Isothermal sections were determined for 25 and 400 °C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The calculation of phase equilibria of the Cu-Al-Mn ternary system was performed on the base of the thermodynamic parameters of sub-systems Cu-Al, Cu-Mn, Al-Mn and ternary phase τ . Gibbs energies of pure metals in their stable phases were taken from Dinsdale SGTE database [16], except for Cu in the bcc and cub phases. Gibbs energies for Cu in bcc and cub phases were assumed as those of pure nickel [17]. Pure copper and aluminum was taken as fcc phase structure and pure manganese as a bcc phase structure in the standard state. Optimized thermodynamic parameters due to experimental measurements, for ternary phase were taken from Miettinen [17].

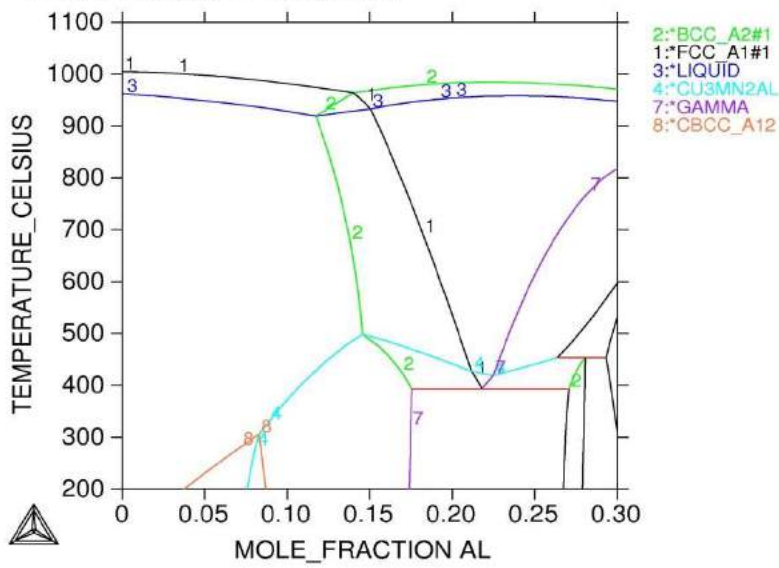
Phases in Cu-Al-Mn system that are considered for calculation are given in Table 1.

Table 1. Phases in Cu-Al-Mn system taken in calculation

Phase	TD database name	Pearson symbol
Liquid	L	-
fcc (Cu)	FCC_A1	<i>cF4</i>
β	BCC_A2 \neq 1	<i>cI2</i>
γ	GAMMA	<i>cF4</i>
cub (β Mn)	CUB_A13	<i>cP20</i>
bcc (α Mn)	CBCC_A12	<i>cI58</i>
τ_3	$\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$	<i>cF24</i>

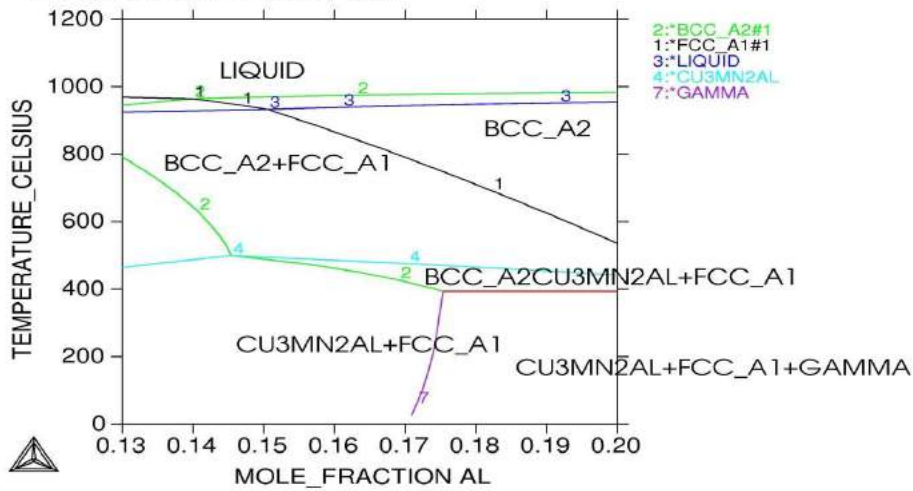
Disordered solution phases were described with the substitutional solution model, while the ternary phase, τ_3 , $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$, was described with the sublattice model. Contribution of magnetic ordering was also taken in calculation of Gibbs energy for Cu-Al-Mn system, according to equation (6).

THERMO-CALC (2016.02.28:14.48) :
 DATABASE:USER
 P=1.01325E5, N=1, X(MN)=0.1;



a)

THERMO-CALC (2016.02.28:14.58) :
 DATABASE:USER
 P=1.01325E5, N=1, X(MN)=0.1;

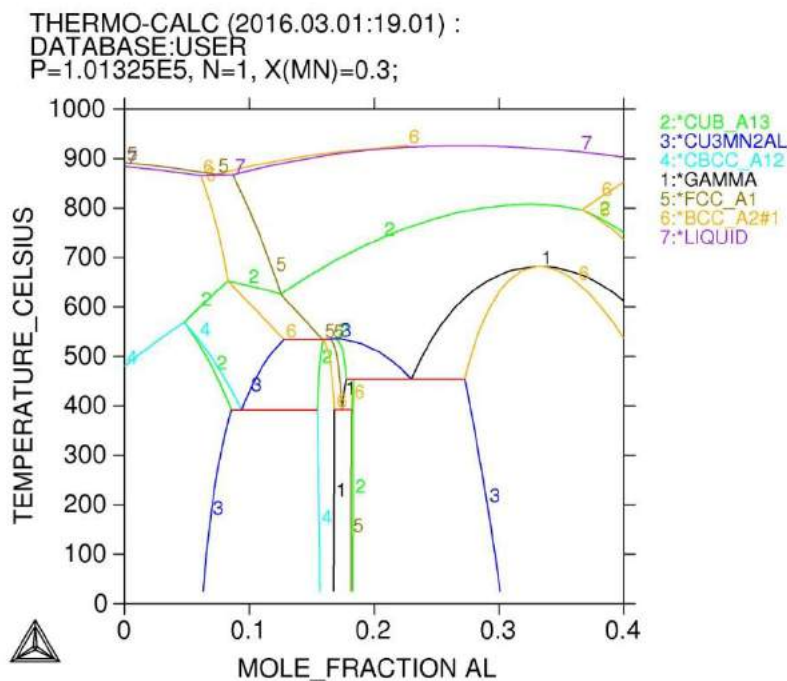


b)

Figure 1. Calculated phase diagram for $\text{Cu}_{0.73}\text{Mn}_{0.10}\text{-Al}$ vertical section (a, b)

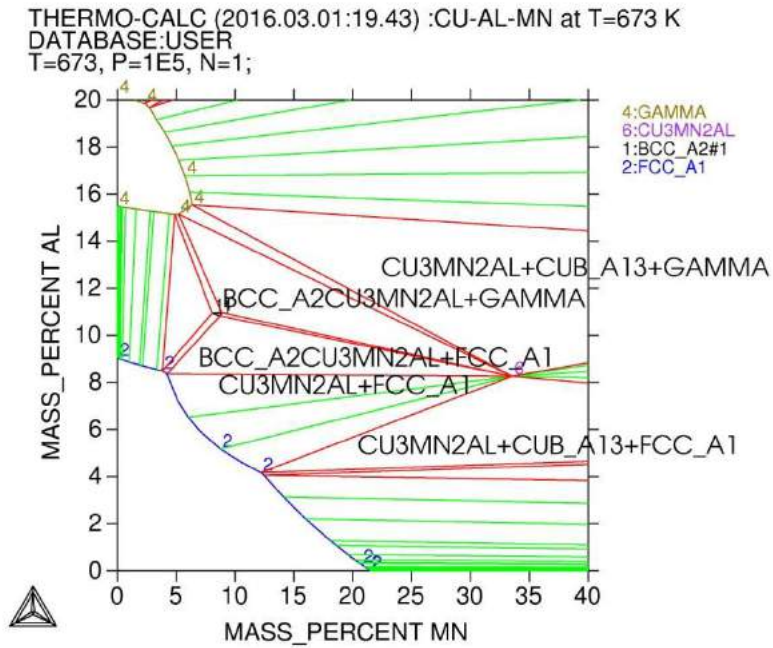
Phase stability diagram of the $\text{Cu}_{0.73}\text{Mn}_{0.10}\text{-Al}$ section is given at the Figures 1. a) and b). TCW diagram at Figures 1. a) shows primary crystallization at the aluminium content 0.17 Al: $L + \text{bcc}$. At the lower content of Al there is a second area of primary crystallization: $L + \text{fcc}$. β -phase in Cu-Al-Mn system could forms two different superstructures cP2 (β') and cF16 (β''), Heusler phase. Beside these superstructures, there are also known three intermetallic phases that exist in Cu-Al-Mn ternary system [6]. From Figures 1. a) and b) it could be seen the intermetallic phase, τ_3 , $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$, which exists in Cu-rich region of Cu-Al-Mn alloy. τ_3 phase in $\text{Cu}_{0.73}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.17}$ alloy solidify at temperature 475 °C and fcc at temperature 790 °C. β -phase is stable from 976 °C to 423 °C, while at the room temperature stable phases are fcc and $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$ phase.

The invariant reaction $\text{bcc} \leftrightarrow \text{fcc} + \gamma + \tau_3$ occurs at the temperature 392 °C for higher content of aluminum (> 0.18). β -phase undergoes to order-disorder transition: A2 (bcc β) \rightarrow B2 (CuAl) \rightarrow DO3 (Cu₂Al) or L21 (in CuAlMn). Decomposition of β -phase can be suppressed by rapid quenching and in that case martensitic transformation occurs below M_s temperature. Calculated diagram for Cu-Al-Mn system for $x_{\text{Mn}} = 0.30$ in the Cu-rich region, is shown in Figure 2. It can be seen three invariant reactions containing τ_3 phase: at 534 °C, 454 °C and at 392 °C, what is in agreement with calculations presented in the literature [6,17,18]. Phase stability at 25 °C and 400 °C can be seen from isothermal calculations of Cu-Al-Mn system given at Figures 3. and 4.



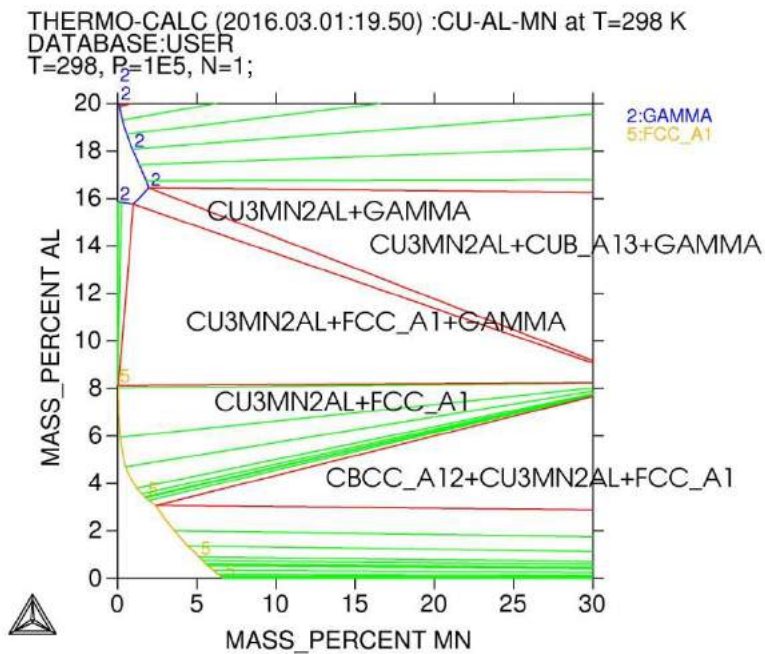
output by user gost on 2016.03.01:19.01

Figure 2. Calculated isopleth in Cu-rich region at $x_{\text{Mn}} = 0.30$



output by user gost on 2016.03.01:19.43

Figure 3. Isothermal section at 400°C in the Cu-rich region of the Cu-Al-Mn ternary system



output by user gost on 2016.03.01:19.50

Figure 4. Isothermal section at 25°C in the Cu-rich region of the Cu-Al-Mn ternary system

4. CONCLUSION

Thermodynamic calculation of phase equilibria of the Cu-Al-Mn alloys was performed by CALPHAD method. Calculations were done for different sections in the Cu-rich corner. Calculations point to stability of intermetallic phase τ_3 , $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$, in the investigated range of compositions, which is stable under 550 °C. In calculations it was assumed as a stoichiometric ternary phase, and it was described by sublattice model. Invariant reactions containing ternary τ_3 phase, were found at temperatures 534°C, 454°C and at 392°C for vertical section of Cu-Al-Mn system with $x_{\text{Mn}} = 0.30$.

Acknowledgements

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

5. REFERENCES

- [1] Kroupa, A.: Computational Materials Science, **66** (2013.) 3-13.,
- [2] Zhao, J. C.: Methods for Phase Diagram Determination, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2007.,
- [3] Belov N. A., Khvan A.V.: Acta Materialia, **55** (2007) 5473-5482.,
- [4] Miettinen, J.: CALPHAD, **25** (2001) 43-58.,
- [5] Miettinen, J.: CALPHAD, **26** (2002) 119-39.,
- [6] Lucas, H.: Critical evaluation of ternary systems, Vol 3, Effenberg, EU Communities, Belgium, 1998., 51-80.,
- [7] Ragone, D. V.: Thermodynamics of Materials, John Wiley & Sons, USA, 1995.,
- [8] Živković D., Holjevac-Grgurić T., Gojić M., Čubela D., Stanojević-Šimšić Z., et. all.: Trans. Indian Inst. Met., **67** (2014), 2, 285-289.,
- [9] Miettinen, J.: Metall. Mater. Trans. A, **33A** (2002) 1639-1648.,
- [10] Ansara I, Dinsdale A. T., Rand M. H.: COST 507-Thermomechanical database for light metal alloys, Vol 2, EC, Belgium, 1998.,
- [11] Vrestal J., Štepankova J., Broz B., Scand. J.: Metall, **25** (1996) 224-231.,
- [12] Gocken, N. A.: Journal of Phase Equilibria, **14** (1993) 1, 76-83.,
- [13] Liu X. J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K.: Journal of Phase Equilibria, **20** (1999) 1, 45-56.,
- [14] Wang Q., Cui C., Wang Q., Yan N.: Mat. Lett., **65** (2011) 2735-2738.,
- [15] Lojen G., Gojić M., Anžel I.: J. Alloys Comp., **580** (2013) 497-505.,
- [16] SGTE Data for Pure Elements, A. T. Dinsdale, Teddington, Middlesex, UK,
- [17] Miettinen, J.: CALPHAD, **27** (2003) 1, 103-114.,
- [18] Kainuma R., Satoh N., Liu X.: J. Alloys Compounds, **266** (1998) 191-200.

HROMATSKA SELEKTIVNOST OPTIČKIH OSOBINA NANOSKOPSKIH FILM-STRUKTURA U IC OBLASTI

CHROMATIC SELECTIVITY OF OPTIC PROPERTIES OF NANOSCOPIC FILM-STRUCTURES IN IR REGION

Prof. dr. sc. Siniša M. Vučenović, vanredni profesor
Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet
Banja Luka, Republika Srpska – BiH

Dragana Rodić, saradnik
Prof. dr. sc. Jovan P. Šetrajčić, redovni profesor
Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet
Novi Sad, Vojvodina – Srbija

Ključne riječi: ultratanki kristalni filmovi, optičke osobine, fotonski inženjering

REZIME

Na osnovu mikroskopske (eksitonske) teorije optičkih osobina simetrično perturbovanih ultratankih molekularnih filmova, formulisani su indeksi refrakcije, apsorpcije, refleksije i transparentije, te predstavljani u funkciji od frekvencije spoljašnjeg elektromagnetnog polja u bliskoj IC oblasti.

Pokazano je da su sve optičke osobine nanofilma promenljive i da zavise od položaja kristalografske ravni u odnosu na granične površi tog filma. Određeni su izrazi i izvršena analiza optičkih osobina celokupnog filma na osnovu razmatranja mnogostruke refleksije, apsorpcije i transparentije kod višeslojnih uzoraka.

Razmatran je troslojni dielektrični nanofilm sa graničnim uslovima na površima i dobijene su diskretne rezonantne apsorpcione linije. Njihov broj, položaj i raspored zavise od vrste/načina tehnološkog postupka u izradi filma. Moguća je pojava praktično monohromatske apsorpcije. Za razliku od odgovarajućih balk-uzoraka koji su apsolutni apsorberi u celoj bliskoj IR oblasti, kod ultratankih filmova će se javiti selektivna i diskretna refleksija, kao i transparentija.

Ovi rezultati značajno doprinose praktici optičkog inženjeringa nanostuktura, posebno za primenu u tehnologiji i dizajnu nove elektronske, tj. fotonske opreme, a i za konstrukciju nanočestičnih nosača/isporučioca lekova u nanomedicini.

Keywords: ultrathin crystalline films, optical properties, photon engineering

ABSTRACT

Based on microscopic (exciton) theory of optical properties of symmetrically perturbed ultrathin molecular films, the absorption, reflection and transparency indices were formulated and presented in the function of frequencies of external electromagnetic field in near IR region.

It has been showed that all optical properties depend on the position of the crystal plane with regard on boundary planes of the film. We have determined and analyzed optical properties relations for the whole film structure based on the consideration for multiple reflection, absorption and transparency in those multilayered structure.

The three-layered dielectric nanofilms with different boundary conditions on surfaces were analyzed and some discrete resonant absorption lines were obtained. Their number, position and distribution depend on the boundary parameter values, i.e. on the type and the technological process of their preparation/fabrication. Practically monochromatic absorption may occur. Unlike the corresponding bulk-samples which are total absorbers throughout the near IR region, in ultrathin films will appear selective and discrete reflection and transparency too.

These results could give a great contribution in optical engineering of nanostructures, especially in technology of designing of new electronic and photonic equipment, and for nanoparticles construction for drug carrier/delivery in nanomedicine.

1. UVOD

Dobijanje fundamentalnih informacija o drugačijim fizičko-hemijskim osobinama materijala i njihova široka praktična (tehničko-tehnološka) primena u nano- opto- i bio-elektronici intenziviralo je teorijska istraživanja niskodimenzionih kristalnih sistema (nanostruktura: ultratankih filmova, kvantnih žica i tački i sl. [1]). U poređenju sa karakteristikama odgovarajućih „krupnih” uzoraka posebnost ovih „sitnih” struktura ogleda se u tome što prisustvo bliskih graničnih površi dovodi do veoma izmenjenih opšte poznatih svojstava ovih materijala i pojave nespecifičnih fenomena (kao posledica efekata dimenzionog kvantovanja) [2,3]. Upravo su eksitoni odgovorni za dielektrična, optička (apsorpcija, disperzija svetlosti, luminescencija), fotoelektrična i druga svojstva kristala [4]. U ovom radu smo posmatrali ultra-tanke dielektrične filmove (čija debljina ne prelazi desetak atomskih ravni). Tipični predstavnici ovakvih struktura su molekularni kristali i u njima se javljaju elementarna pobuđenja – eksitoni u rezultatu interakcije spoljašnjeg elektromagnetnog polja i elektrona kristala. Pomoću eksitonskog zakona disperzije i njihove gustine stanja, teorijski se definiše relativna permitivnost, a preko nje i optičke osobine posmatranog sistema.

2. EKSITONI U NANO-FILMU

Standardni izraz za efektivni eksitonski hamiltonijan u harmonijskoj aproksimaciji [4,5] ima oblik:

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta_{\vec{n}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}, \vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{m}}, \quad (1)$$

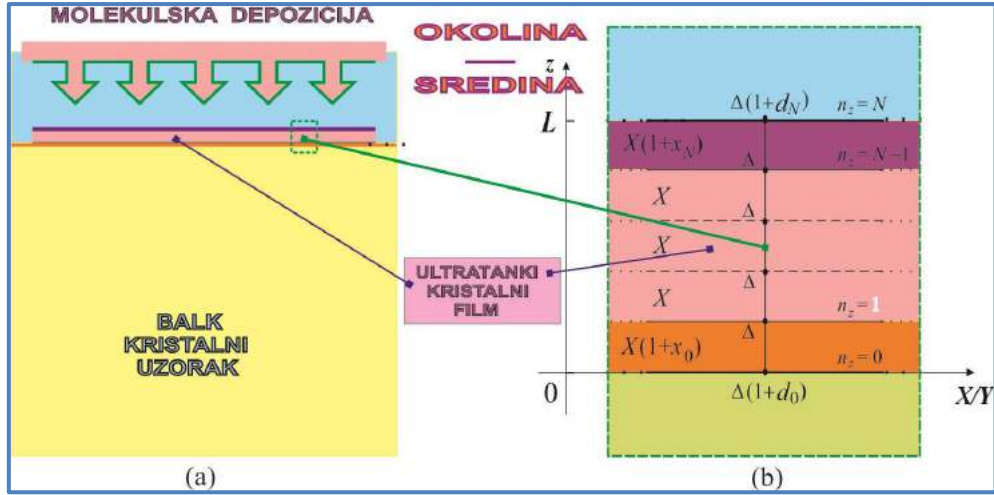
gdje su $B_{\vec{n}}^+$ i $B_{\vec{n}}$ kreacioni i anihilacioni operatori eksitona na čvoru \vec{n} kristalne rešetke, $\Delta_{\vec{n}}$ predstavlja energiju izolovanog eksitona na tom čvoru, a $X_{\vec{n}\vec{m}}$ su matricni elementi eksitonskog transfera sa čvora \vec{n} na čvor \vec{m} . U modelu se uzima da je energija eksitona na čvoru $\sim 10^2$ puta veća od energije njegovog transfera.

Mikroteorijsku analizu sprovedemo metodom dvovremenskih temperaturskih Grinovih funkcija [6–8] zbog pogodnosti koje ovaj metod pruža. U tu svrhu posmatramo Grinovu funkciju:

$$G_{\vec{n}\vec{m}}(t) = \left\langle \left\langle B_{\vec{n}}(t) B_{\vec{m}}^+(0) \right\rangle \right\rangle,$$

koja zadovoljava sledeću jednačinu kretanja:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n}\vec{m}}(t) = i\hbar \delta(t) \delta_{\vec{n}\vec{m}} + \Delta_{\vec{n}} G_{\vec{n}\vec{m}}(t) + \sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}} G_{\vec{l}\vec{m}}(t). \quad (2)$$



Slika 1. Model nesimetričnog ultratankog dielektričnog filma

Sistemi ograničeni dvema paralelnim površima nazivaju se filmovi [9–11]. Dimenzije kristalnog nano-filma su takve da je u XY neograničen, dok u z -pravcu ima konačnu debljinu $L = N a$. Posmatračemo dielektrični nano-film (slika 1), koji se praktično može napraviti kontrolisanim dopiranjem masivnih uzoraka ili specifičnim nanosom na njih [11]. Zbog postojanja graničnih površi energije eksitona na čvorovima i transferi energije između graničnih ($n_z = 0$; $n_z = N$) i njima susjednih ravni ($n_z = 1$; $n_z = N - 1$) bivaju perturbovani, što možemo prikazati na sledeći način [11–13]:

$$\Delta_{\vec{n}} \equiv \Delta \left(1 + d_0 \delta_{n_z,0} + d_N \delta_{n_z,N} \right); \quad X_{\vec{n},\vec{n}+\vec{\lambda}} \equiv X \left(1 + x_0 \delta_{n_z,0} + x_N \delta_{n_z,N-1} \right); \quad (3)$$

$$X_{\vec{n},\vec{n}-\vec{\lambda}} \equiv X \left(1 + x_0 \delta_{n_z,1} + x_N \delta_{n_z,N} \right),$$

gde parametar d definiše perturbaciju na čvoru graničnih površi, a parametar x perturbaciju transfera u graničnim slojevima duž z -pravca.

Uzimajući u obzir granične uslove (3) i izraze za hamiltonijan (1) i jednačinu kretanja (2) dolazimo do jednačine za tražene Grinove funkcije [11–13]. Nakon potpune vremenske, ali sada i samo delimične prostorne Furije-transformacije ovih jednačina, dobijamo:

$$G_{n_z, m_z} \left[\rho - \frac{\Delta}{|X|} d (\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N}) \right] + G_{n_z+1, m_z} \left[1 + x (\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N-1}) \right] + G_{n_z-1, m_z} \left[1 + x (\delta_{n_z,1} + \delta_{n_z,N}) \right] = \frac{i\hbar}{2\pi|X|} \delta_{n_z, m_z}, \quad (4)$$

gde je uvedena oznaka:

$$\rho = \frac{\hbar\omega - \Delta}{|X|} + 2(\cos ak_x + \cos ak_y).$$

Jednačina (4) predstavlja sistem od $N+1$ nehomogenih algebarsko-diferencnih jednačina za Grinove funkcije. Kako su nam za nalaženje zakona disperzije potrebni samo polovi ovih

funkcija, dovoljno je naći determinantu sistema (4) i istu izjednačiti sa nulom [11–13]. Na ovaj način dobijamo $N+1$ rešenje $\rho \equiv \rho_\nu$; $\nu = 1, 2, \dots, N+1$.

3. DIELEKTRIČNE I OPTIČKE OSOBINE FILMA

Daljim računom možemo dobiti izraze za Grinove funkcije, u čijim brojiocima direktno figurišu spektralne težine $g_{n_z}(\rho_\nu)$, tj. verovatnoće nalaženja eksitonskih stanja ρ_ν [9,11–13]:

$$G_{n_z} = -\frac{i\hbar}{2\pi|X|} \sum_{\nu=1}^{N+1} \frac{g_{n_z}(\rho_\nu)}{\rho - \rho_\nu}. \quad (5)$$

3.1. Permitivnost filma

Pri određivanju dinamičke permitivnosti filma koristićemo opšti izraz [4–8], samo strogo vodeći računa da Grinove funkcije, pa i permitivnost zavise od (broja, tj. položaja) kristalografskih ravni simetričnog filma n_z :

$$\varepsilon_{n_z}^{-1}(\omega) = 1 - 2\pi i F [G_{n_z}(\omega) + G_{n_z}(-\omega)], \quad (6)$$

gde je F – strukturni faktor [4,5]. Uvrštavanjem izraza za Grinove funkcije (5) dobija se:

$$\varepsilon_{n_z}^{-1}(\omega) = 1 - \frac{\hbar F}{|X|} \sum_{\nu=1}^{N+1} \sum_{s=+,-} \frac{g_{n_z}^s}{\rho_s - \rho_\nu}, \quad (7)$$

gde je:

$$\rho_\pm = \frac{\mp \hbar \omega - \Delta}{|X|} + 2(\cos ak_x + \cos ak_y),$$

a ako malo analitički sredimo, izraz (7) prelazi u:

$$\varepsilon_{n_z}(\omega) = \left\{ 1 - \frac{2\hbar F}{|X|} \sum_{\nu=1}^{N+1} g_{n_z}^s \frac{\rho_\nu - \frac{\Delta}{|X|} - 2(\cos ak_x + \cos ak_y)}{\left(\frac{\hbar \omega}{|X|}\right)^2 - \left[\rho_\nu - \frac{\Delta}{|X|} - 2(\cos ak_x + \cos ak_y)\right]^2} \right\}^{-1} \quad (8)$$

Ovaj izraz predstavlja zavisnost relativne dinamičke permitivnosti od frekvencije inicijalnog elektromagnetnog pobuđenja, tj. dielektrični odziv posmatranog simetričnog molekuskog filma na spoljašnje elektromagnetno polje.

3.2. Optička svojstva slojeva filma

Pod frekventnom disperzijom dielektrične propustljivosti – permitivnosti $\varepsilon(\omega)$ podrazumeva se njena zavisnost od frekvencije ω . S obzirom na činjenicu da je ω kompleksna funkcija, proizilazi da je i permitivnost kompleksna veličina, tj.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega). \quad (9)$$

Maksvel je pokazao da je dielektrična konstanta sredine jednaka kvadratu indeksa prelamanja i da su njen realni i imaginarni deo povezani sa optičkim karakteristikama sredine:

$$\sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa. \quad (10)$$

Odavde slede relacije: $\varepsilon'(\omega) = n^2 - \kappa^2$ i $\varepsilon''(\omega) = 2n\kappa$, a odatle:

$$\kappa_{n_z}(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon'_{n_z}(\omega)}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''_{n_z}(\omega)}{\varepsilon'_{n_z}(\omega)} \right)^2} - 1 \right]}; \quad n_{n_z}(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon'_{n_z}(\omega)}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''_{n_z}(\omega)}{\varepsilon'_{n_z}(\omega)} \right)^2} + 1 \right]}, \quad (11)$$

pri čemu zavisnost od indeksa kristalografske ravni n_z se podrazumeva zbog relacije (8). Nadalje, indeksi refleksije (r) i transparentije (τ) definisani su u [7] preko indeksa apsorpcije i prelamanja:

$$r_{n_z}(\omega) = \frac{\left[n_{n_z}(\omega) - 1 \right]^2 + \kappa_{n_z}^2(\omega)}{\left[n_{n_z}(\omega) + 1 \right]^2 + \kappa_{n_z}^2(\omega)}; \quad \tau_{n_z}(\omega) = 1 - n_{n_z}(\omega) - \kappa_{n_z}(\omega). \quad (12)$$

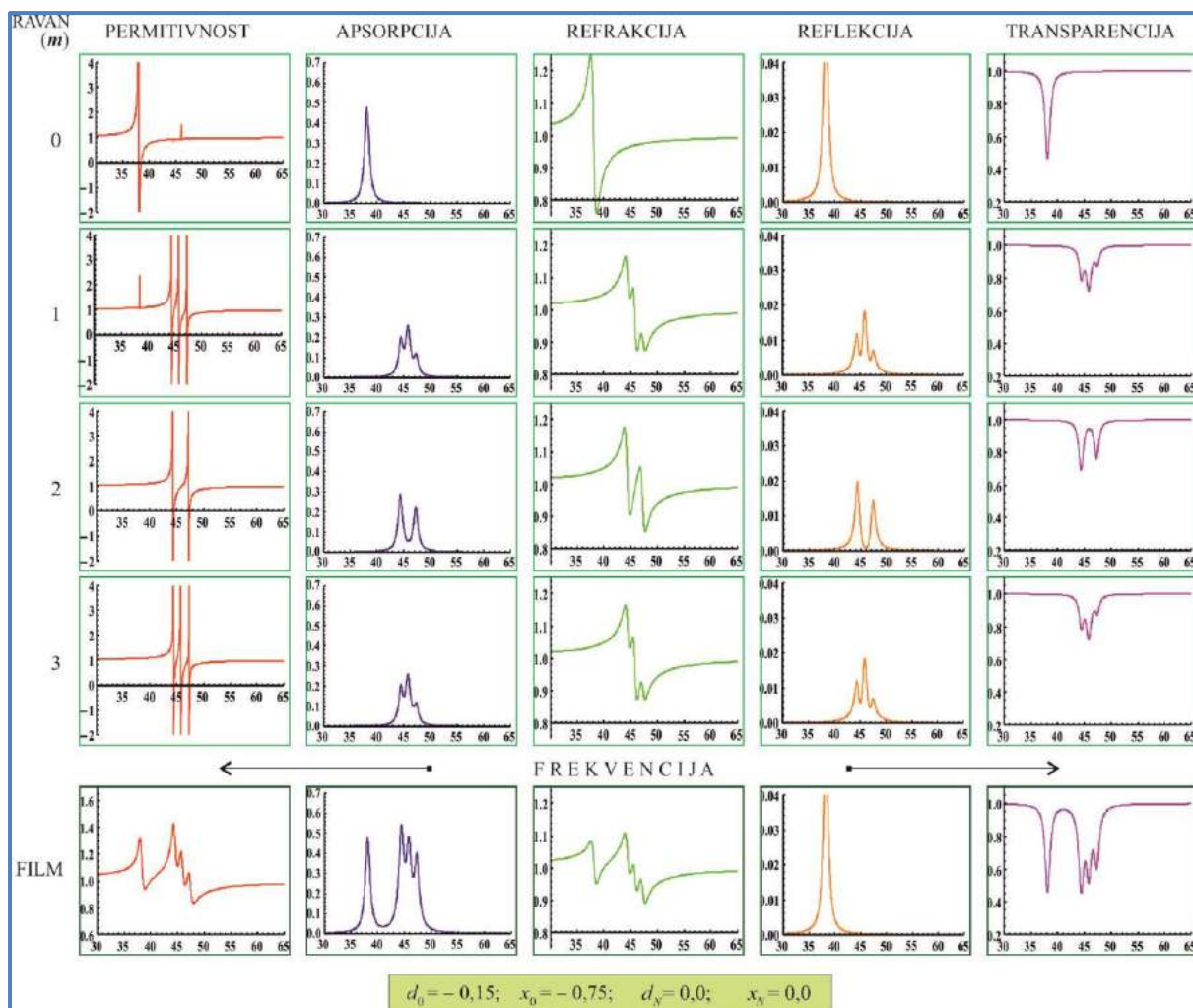
Pomoću izraza (8), (10) i (11), te upotrebom numeričkog proračuna, mi smo analizirali ponašanje dinamičke permitivnosti i optičkih indeksa od položaja ravni (prostorne raspodele) i od vrednosti graničnih parametara. Grafici na slici 2 i 3 prikazuju neke rezultate naših istraživanja reprezentativnih slučajeva za dva različita asimetrično perturbovana filma:

- Slabo perturbovan film (sl. 2): $d_0 = -0,15$, $d_N = 0,00$; $x_0 = -0,75$ and $x_N = 0,00$;
- Jako perturbovan film (sl. 3): $d_0 = -0,15$, $d_N = 0,15$; $x_0 = -0,75$ and $x_N = 0,75$.

Relativna dinamička permitivnost balk-uzoraka molekulskih kristala poseduju kompletnu apsorpcionu zonu u infracrvenoj (IC) oblasti [7], koja odgovara apsorpciji svig IC zraka sa relativnom frekvencijom $f \in (43.5, 47.5)$. To znači da optički indeksi balk-uzorka, u ovom frekventnom intervalu, imaju sledeće vrednosti: $\kappa_b = 1$, $r_b = \tau_b = 0$ and $n_b = n$. Sasvim suprotno, kod ultratankih filmova pojavljuju se samo diskretne apsorpcione linije, čiji broj korespondira broju mogućih eksitonskih stanja. Distribucija i intenzitet apsorpcionih linija zavisi od vrednosti graničnih parametara!

Broj rezonantnih pikova direktno zavisi od debljine filma, tj. od broja slojeva N (ovde je uzeto: $N = 3$). Opšte pravilo je da broj rezonantnih pikova opada u unutrašnjim slojevima filma, ali pod uticajem perturbacionih parametara: $d_{0,N} \in [-0.25, +0.25]$ i $x_{0,N} \in [-0.9, +2.0]$ ovo pravilo može biti narušeno. Tako, najveći broj pikova $N + 1$, može biti smanjen, dakle – neki mogu biti prigušeni ili potpuno iščeznuti.

Kao što se sa prikazanih grafika vidi, film-strukture imaju diskretne i selektivne optičke osobine, ovde se pojavljuje maksimalno 4 rezonantne apsorpcione linije, onoliko koliki je i mogući broj (makro) kvantnih stanja eksitona duž debljine filma [14,15]. Pri tome je evidentno da se položaj rezonantnih linija u frekventnom spektru dinamičke permitivnosti potuno poklapa sa položajem apsorpcionih pikova u spektru indeksa apsorpcije.



Slika 2. Optičke osobine slabo perturbovanog ultratankog filma

U spektru indeksa prelamanja dešavaju se skokovi na mestima gde indeks apsorpcije trpi promene: za balk-strukture to se događa na granicama apsorpcione zone, dok film ima 1 – 4 odgovarajuća, ne jako uska pika u istom frekventnom opsegu.

Refleksija se u balku dešava van granica apsorpcione zone, dok je u filmu prisutna parcijalno na svakoj kristallograskoj ravni.

Najinteresantniji rezultat definitivno je potpuna netransparencija molekuskog balka, dok do nano-dimenzija stanjene film-strukture postaju transparentne osim za maksimalno $N+1$ (ovde 4) diskretna pika, koji korespondiraju kombinaciji apsorpcionih i refleksionih pikova na svakoj ravni tog filma.

3.3. Optičke karakteristike celog filma

Ostaje ipak otvoreno pitanje vezano za proveru ovih rezultata i mogućnostima njihove komparacije sa eksperimentalnim podacima. Ovde dolazimo do ključnog problema, koji se sastoji u sledećem. Merenje odgovarajućih veličina – karakteristika filma može se ostvariti:

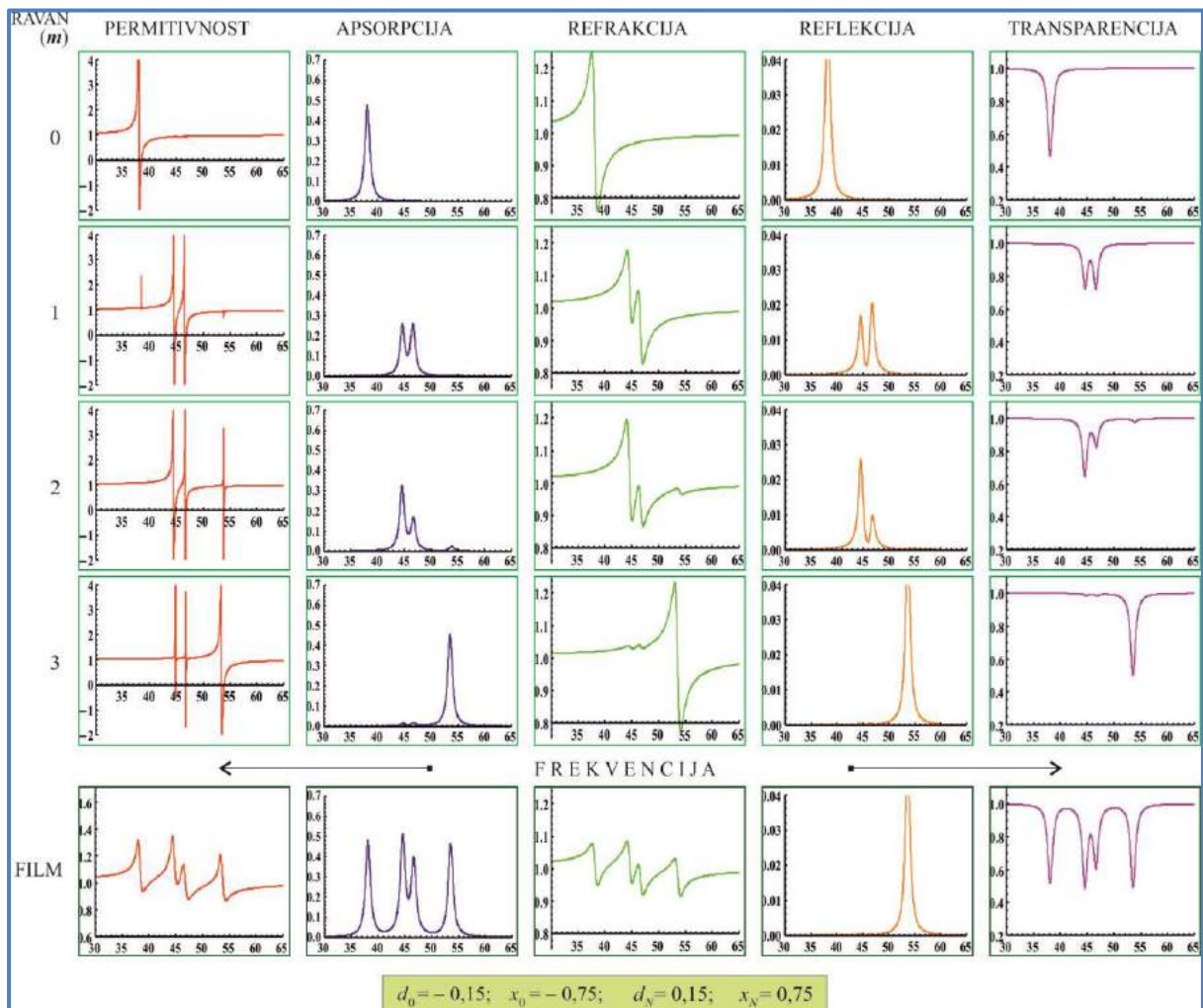
- i) samo na graničnim površima filma između zadatih tačaka na nekim određenim rastojanjima, ili
- ii) između dveju graničnih površina, dakle za ceo film i to normalno na njegove granične površi.

Mi smo se odlučili za drugu, kao prihvatljiviju opciju. Ali, u tom slučaju trebalo je definisati ukupne optičke karakteristike tog filma.

Prvo smo krenuli od proračuna indeksa prelamanja uzorka sa 2 plan-paralelna sloja, pa onda sa 3, kao 1 + 2, i uopštavanjem razmatranja višestrukog prelamanja, došli smo do definicije indeksa prelamanja filma sa N slojeva, tj. sa $N + 1$ ravni:

$$\frac{N}{n_f(\omega)} = \sum_{n_z=0}^N \frac{1}{n_{n_z}(\omega)} \Rightarrow n_f(\omega) = N \left(\sum_{n_z=0}^N n_{n_z}^{-1}(\omega) \right)^{-1}. \quad (13)$$

Nakon toga smo posmatrali procese dolaska polihromatskog zraka (iz istog intervala IC oblasti, kao i do sada), a jediničnog intenziteta i njegovog prolaza od “gornje” ($n_z = 0$), ka “donjoj” graničnoj ravni ($n_z = N$) uz zanemarivanja procesa unutrašnje (unutar-filmske) konverzije. To je moguće kada se mogu zanemariti svi procesi višestrukog odbijanja, prelamanja i apsorpcije u/na unutrašnjim ravnima filma. S obzirom na činjenicu da indeksi refleksije najznačajniji (samo) na upadnoj, tj. upadnim graničnim ravnima (što se vidi sa priloženih grafika na slikama 2 i 3), njihov doprinos se može prenebrgnuti, pogotovo ako nas interesuje apsorbovani i transparentni udeo.



Slika 3. Optičke osobine jako perturbovanog ultratankog filma

Na gornjoj površi ($n_z = 0$) dolazi snop zraka jediničnog intenziteta, tu se reflektuje deo r_0 , apsorbuje κ_0 i prođe τ_0 , pri čemu je: $\tau_0 = 1 - r_0 - \kappa_0$. Na prvoj unutrašnjoj ravni ($n_z = 1$) dolazi τ_0 , reflektuje se $r_1 \tau_0 \approx 0$, apsorbuje $\kappa_1 \tau_0$ i prođe τ_1 , pri čemu je: $\tau_1 = \tau_0 - \kappa_1 \tau_0 = (1 - \kappa_1) \tau_0$. Onda, na $n_z = 2$ dolazi τ_1 , reflektuje se $r_2 \tau_1 \approx 0$, apsorbuje $\kappa_2 \tau_1$ i prođe τ_2 , pri čemu je: $\tau_2 = \tau_1 - \kappa_2 \tau_1 = (1 - \kappa_2) \tau_1$... Na donjoj površi filma ($n_z = N$) dolazi τ_{N-1} , reflektuje se $r_N \tau_{N-1} \approx 0$, apsorbuje $\kappa_N \tau_{N-1}$ i prođe $\tau_N \equiv \tau_f$, pri čemu je:

$$\tau_f(\omega) = \tau_0 \prod_{n_z=0}^N (1 - \kappa_{n_z}), \quad (14)$$

a ukupno se u filmu apsorbuje:

$$\begin{aligned} \kappa_f(\omega) &= \kappa_0(\omega) + \sum_{n_z=1}^N \kappa_{n_z} \tau_{n_z-1}; \\ \tau_{n_z} &= (1 - \kappa_{n_z}) \tau_{n_z-1}; \quad n_z = 1, 2, 3, \dots, N. \end{aligned} \quad (15)$$

Pri tome mora važiti zakon održanje energije, tj. $r_0 + \kappa_f + \tau_f \equiv 1$.

Ukupnu permitivnost definišemo kao moduo kompleksne veličine: $\mathcal{E} = \mathcal{E}' + i\mathcal{E}''$, odakle je: $|\mathcal{E}| = (\mathcal{E}'^2 + \mathcal{E}''^2)^{1/2}$, a kako je [7]: $\mathcal{E}^{1/2} = n + i\kappa$, to sledi:

$$\varepsilon_f(\omega) \equiv |\varepsilon_f(\omega)| = n_f^2(\omega) + \kappa_f^2(\omega). \quad (16)$$

Sve ovo je „ubačeno“ u sopstveno pripremljeni i razvijeni softverski paket (uz pomoć *Mathematica* i *CorelDraw*), numerički obrađeno i posle konvertovao u odgovarajuće grafike. Dakle, u donjim vrstama slika 2 i 3, predstavljeni su spektri dinamičkih optičkih indeksa u frekventnom opsegu $f \in (43.5, 47.5)$ IC oblasti za celokupan film!

4. ZAKLJUČAK

Bitne razlike u dielektričnom odzivu (makroskopske, ali dimenziono-kvantne osobine) eksitona između balk i simetričnih film-struktura kao isključivu posledicu ograničenosti filma duž z-pravca i postojanja perturbacija parametara na graničnim površima i graničnim slojevima strukture su rezultati ovih istraživanja. Dielektrična (permitivnost) i optička svojstva (apsorpcija, prelamanje, refleksija i transparentija) filma pokazuju osobinu selektivnosti, tj. pojavu diskretnih rezonantnih apsorpcionih pikova na tačno određenim energijama, čiji broj i raspored zavisi od broja slojeva u filmu i perturbacionih parametara. Ove osobine daju filmovima prednost u odnosu na balk strukture (čiji je dielektrični odziv kontinualan u određenom opsegu energija), jer se u tom slučaju filmovi mogu koristiti kao svojevrsni filteri spoljašnjeg zračenja. Broj apsorpcionih pikova je manji, tj. postoje dominantne frekvencije koje će stvarno biti apsorbovane. Tamo gde indeks apsorpcije raste – indeks prelamanja opada, na mestima promene indeksa apsorpcije nalaze se singulariteti indeksa prelamanja.

Ovi rezultati – posledice kvantno-dimenzionog i konfajnement efekata, mogu poslužiti kao dobra osnova za teoriju manipulisanja graničnim parametrima radi dobijanja ciljanih osobina nanostukturalnih uzoraka u okviru optičkog inženjeringa koji je u početnoj razvojnoj fazi. Cilj ovoga je da se proizvedu drugačiji elektronski, tačnije – fonski nano-elementi za računare

nove generacije, zatim efikasniji konvertori sunčeve energije, elementi nanorobota, pa da se naprave i prouče nanočestični nosači lekova, ...

Zahvalnica

Istraživanja čiji su rezultati izloženi u ovom radu delimično su finansirala: Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekti ON171039 i TR34019) i Ministarstvo nauke i tehnologije Republike Srpske (Projekat 19/6-020/961-16/15) i finansijski potpomogao Sekretarijat za nauku i tehnološki razvoj AP Vojvodine (projekt 114-451-927).

5. REFERENCE

- [1] Wood K., Hammond P., Schmidt D., Wrightman S. and Andaya B.: Thin Film Delivers Drugs, Biophotonics, Cambridge, 12.02.2008.; (<http://www.photonics.com>),
- [2] Tringides M. C., Jatochawski M. and Bauer E.: Physics Today, pp.50-54 (April 2007),
- [3] Davison S. G. and Steslicka M.: Basic Theory of Surface States, Clarendon Press, Oxford 1996.,
- [4] Agranovich V. M. and Ginzburg V. L.: Crystaloptics with Space Dispersion and Theory of Excitons, Nauka, Moskwa, 1979.,
- [5] Mirjanić D. Lj., Kozmidis-Luburić U. F., Marinković M. M., Tošić B. S.: Can. J. Phys. 60, p.1838, 1982.,
- [6] Rickayzen, G.: Green's Functions and Condensed Matter, Academic Press, London, 1980.
- [7] Mahan, G.: Many Particle Physics, Plenum Press, New York, 1990.,
- [8] Dzialoshinski I. E. and Pitaevski L. P.: Zh. eksper. teor. Fiz. 36, p. 1977, 1959.,
- [9] Cottam M. G., Tilley D. R.: Introduction to Surface and Superlattice Excitations, University, Cambridge, 1989.,
- [10] Škipina B., Mirjanić D. Lj., Vučenović S. M., Šetrajčić J. P., Šetrajčić I. J., Šetrajčić-Tomić A. J., Pelemiš S. S., Markoski B.: Selective IR Absorption in Molecular Nanofilms, Optical Materials **33**, 1578-1584 (2011),
- [11] Pelemiš S., Škipina B., Vučenović S. M., Mirjanić D. Lj. and Šetrajčić J. P.: Tehnika – Novi materijali 2, p. 13, 2008.,
- [12] Šetrajčić J. P., Pelemiš S. S., Vučenović S. M., Zorić V. M., Armaković S., Škipina B., Šetrajčić A. J.: Absorption Features of Symmetric Molecular Nanofilms, Proceedings 27th MIEL, 127-130 (2010),
- [13] Pelemiš S. S., Šetrajčić J. P., Markoski B., Delić N. V., Vučenović S. M.: Selective Absorption in Twolayered Optic Films, J.Comput.Theor.Nanosci. 6(7), 1474-1477 (2009),
- [14] Šetrajčić J. P., Jaćimovski S. K., Sajfert V. D., Šetrajčić I. J.: Specific quantum mechanical solution of difference equation of hyperbolic type, Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simulat. **19**(5), 1313-1328 (2014),
- [15] Vučenović S. M., Šetrajčić J. P.: Fizičke specifičnosti materijala i optička pobuđenja nanomaterijalima, ISBN 978-99955-21-37-0, PMF, Banja Luka 2014.,
- [16] Šetrajčić I. J., Rodić D., Šetrajčić J. P.: Optical properties of layers of symmetric molecular nanofilms, Journal of Optics **44**/1, 1–6 (2015).

MINING HOTSPOTS-POTENTIAL IN EXPANDING THE CHEMICAL AND PHYSICAL APPLICATIONS OF NANOMATERIALS

Dr. sci. Suzana Gotovac-Atlagić*, dr. sci. Siniša Vučenović
University of Banja Luka, Faculty of Science,
Banja Luka, BiH

Mr. sci. Toni Nikolić
University of Mostar “Džemal Bijedić”, Civil Engineering Faculty
Mostar, BiH

Andela Tomić, grad. eng. techn., Dragana Stević, grad. eng. techn.
University of Banja Luka, Faculty of Technology
Banja Luka, BiH

Key words: mining sludge, recycle, nanotechnology, nanometalic materials

RESUME

Nanometalic materials are at the present moment the most commercialized class of nanomaterials. Methods for their synthesis and exploitation of the physical phenomena of their behaviour on atomic level are ever-expanding. Their prices are sometimes too high and in lowering the price, finding the new recourses of raw materials, would be crucial. Recent results in research on mining hotspots, in particular the accumulation lakes for waste water coming from the ore washing process are very promising. It is indeed possible to extract the wasted metal from the sludge at the hotspots, convert it into the concentrated metal ionic solutions and then prepare the high-quality nanometalic particles. These could than have very attractive applications from catalysis, optics, solar cells and memory devices to even medicine if purified enough. The newest findings in this area will be discussed, together with the potential of numerous mining hotspots along Bosnia and Herzegovina and Europe as a whole.

1. INTRODUCTION

The history of mining has more or less defined human development with even the eras called upon the metal or the alloys which were discovered at that time metal application induced huge steps in improvement of human life. Today the history writes about the copper age, bronze age etc. The chronology of the inventions in the metal processing area can be found widely documented in archaeological literature with most authors [1, 2] agreeing on the following order:

- (1) Gold (ca) 6000BC - Stone Age man making gold jewellery.
- (2) Copper, (ca) 4200BC - The use of copper was more significant than gold as the first tools, implements and weapons were made from copper.
- (3) Silver, (ca) 4000BC - Silver was widely used throughout the history as a basis for monetary systems of the Roman and Chinese Empires.

- (4) Lead, (ca) 3500BC - It is possible that lead smelting began at least 9,000 years ago.
- (5) Tin, (ca) 1750BC - First smelted in combination with copper around 3500 BC to produce bronze.
- (6) Iron, smelted, (ca) 1500BC - The discovery of smelting around 3000 BC led to the start of the Iron Age around 1200 BC with wide use of iron for tools and weapons.

However, the rapid development of the mining technologies inevitably is heading the human race to the depletion of the mining resources at least these which are available in the high parts of the Earth crust and which can be relatively safely exploited. The recycle of the metal waste (parts of the machines, construction garbage, everyday house garbage etc.) is, of course developing also rapidly, but sometimes is complicated by lack of the country recycling policies. Also, there are technical troubles such as too many ingredients in the alloy which makes their separation expensive or even impossible. Therefore, an obvious choice for increasing the effectiveness of mining exploitation would be to research more about the mining waste. However, not much has been done in this area.

This paper will discuss the potential application of the metal mining waste from the lake accumulations in nanotechnology. Other good practices in recycling of this kind of the waste can rarely be seen. However, one good example is the work of the “Magnetation” company in USA, which focuses toward the old iron mining hotspots, namely, abandoned waste stockpiles and tailings basins from the 18th century, and turns this waste into the usable technical iron [3]. They owe their success simply to the fact that magnetic separation of the small particles was not yet developed, while the 20th century technologies opened the door for this. However, this technology, although valuable also has its limits in the size of particles or the type of the iron ore (magnetic or not). Many mining hotspots full of other metals as well, need to be cleaned to expand the agricultural land, prevent the leaching of the metals to the soil and to the drinking water underground sources. Although these ecological emergencies are the priority without doubt, also, the economical part of such exploitation is not at all negligible. It would be excellent to be able to use 100% of the metal which was carried from deep underground with use of high amounts of energy and labor.

It is known even from the early human history that Bosnia and Herzegovina is a country which has a very dense distribution of the metal and coal mines comparing to the country surface area [4]. The most interesting hotspots for metal-based nanotechnology therefore might be as separated below.

Abandoned mines:

- “Smreka” Vareš Fe (hematite, siderite, limonite)
- “Veovača” Vareš Pb, Zn, Ba, Ag (HgS)
- “Olovo” Olovo, PbCO₃ (cerussite)
- “Čemernica” Fojnica, Sb, Ag (HgS)
- “Bakovići” Fojnica, Au, Ag (Fe)
- “Dubrave” Kreševo, Ba, Cu, Ag
- “Vihovići” Mostar, brown coal

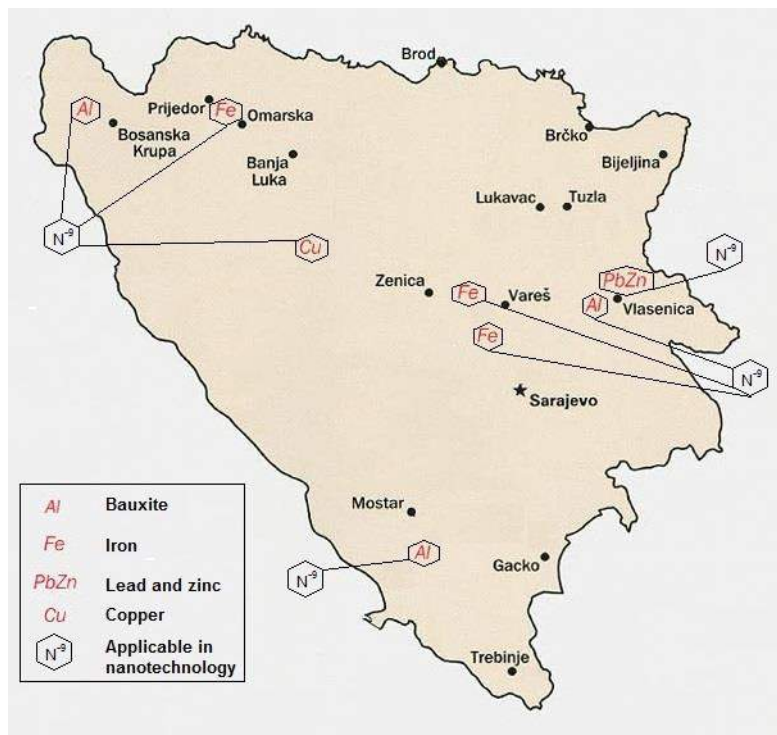
Metal mines still under exploitation with potential for nanotechnology (Picture 1.):

- “Milići”, Bauxite Al₂O₃
- “Posušje” Bauxite Al₂O₃
- “Čitluk” Bauxite Al₂O₃
- “Široki Brijeg” Bauxite Al₂O₃
- “Jajce” Bauxite Al₂O₃

- “Omarska” Ljubovija Fe
- “Sase” Srebrenica, Pb, Zn, Ag
- “Bosanska Krupa”, Bauxite Al_2O_3
- “Mačkare” Gornji Vakuf, Cu, Au

At each of these hotspots, often even the significant quantities of other trace metals can be found. They could also find their application some day in the future. For example, iron in Omarska mine is followed by significant quantities of manganese. Also, the presence of rare earth metals in traces cannot be excluded at these locations, since there is no systematic study about this subject.

At this point it is interesting to say few words about the deposits for which there was some research but the mine was never opened for exploitation. In particular, there are proven reserves for metals like Ni and Co at deposit „Tadići“ near Živinice. Nickel was also found in spring water “Ljubače” which is directly connected to the mentioned deposit. It was present in such quantities that the Beer factory in Tuzla gave up from using that water in production of beer. Strong pollutant present in Bakovići, an old gold and silver mine, is a halkopirite (CuFeS_2). This mineral, in reaction with water produces a sulphuric acid (H_2SO_4) which is of course very dangerous. “Veovača”, the Pb and Zn mine was also showing the presence and even produced some Ag ore. However, the problem was a high content of HgS. Despite being interesting for metal recycling, unfortunately, heavy metals in many open pit lakes have huge impact on people living there and the environment due to threat to water toxicity [5]. Therefore a sustainable solution for their removal and, if possible their putting into the market in some form, such as nanomaterials is highly desirable.



Picture 1. The map of currently functioning mining locations in Bosnia and Herzegovina, only for the metals applicable in nanotechnologies

2. PHYSICAL ASPECTS OF PROPERTIES CHANGE FROM BULK TO NANO-METALS

After stressing out the importance of the metal mining for human history, it is now important to stress out why the nano-dimensions of the metal are so attractive and why are they so different from the bulk metal.

At the present level of the nanomaterials development, metal nanomaterials are maybe not the most widely studied if analysed from the number of publications point of view. Their research has, nevertheless, resulted in the highest number of patents and they are the most commercialized group of nanomaterials.

Incredible changes in properties happen when the metal decreases from the bulk mass to the nano-level which is as close to atomic level as possible, practically from the macroscopic to nanoscopic scale. If we define work function as the amount of energy needed to remove an electron from the bulk solid, then in a cluster with less than 100 atoms – the amount of energy needed to ionize it (or to remove an electron from the cluster) differs from the work function. Clusters of gold have been found to have the same melting point of bulk gold only when they contain 1000 atoms or more. Melting point of the gold nanoparticles increases with gold-particle diameter [6]. For copper that number is 100 atoms or more. In general, “border” between nano-clusters and bulk depend on the property being measured.

Magnetism is the next important property of metals that should be addressed in aspect of bulk to nano transition. Most of the atoms in solids do not have a net magnetic moment, but some transition atom ions such as iron, manganese and cobalt (with partially filled inner d-orbital levels) possess a net magnetic moment. Within the cluster, the magnetic moment of each atom will interact with the moments of other atoms resulting in aligning of all the moments in one direction, with respect to the symmetry of the cluster. The result is that cluster will be magnetized and that could be measured (Stern-Gerlach experiment). For magnetic nanoparticles the measured magnetic moment is found to be less than the value for the perfect alignment of the moments in the cluster, caused by the vibrations of the atoms. The component of the magnetic moment of an individual cluster will interact with an applied DC magnetic field and align more likely parallel than antiparallel to the field. The overall net moment will be lower at high temperatures – it is inversely proportional to the temperature. That effect is known as superparamagnetism. One of the most interesting properties of nanoparticles is that even clusters made of nonmetallic atoms can have a net magnetic moment. One of the examples is rhenium which shows increase of its magnetic moment when cluster contains less than 20 atoms [7]. It is therefore significant to find additional sources of this rare earth metal, such as separation from the mining sludge which is discussed within this paper.

The bulk magnets vary from “soft magnetic materials” with small hysteresis area to “hard magnets” with large coercive fields and widest possible hysteresis loop. Nanostructuring of bulk magnetic materials can be used to design the magnetization curve. It is possible to even design nano-magnetic material with almost no hysteresis. These kinds of materials are superparamagnetic and are synthesized for nanosized powders of Ni-Fe-Co [8].

Today strongest permanent magnets are made of neodymium, iron and boron. The effect of the size of nanoparticle grain structure of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ shows that the coercive field decreases significantly below $\sim 40\text{nm}$ and remnant magnetization increases [9]. Even more increase of remnant magnetization is to make nanoscale composition of hard $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ in soft α -phase of iron (which is probably due to the exchange coupling between the hard and soft nanoparticles). For the hysteresis loop very important is the M_s (value of the saturation magnetization). The size of the magnetic nanoparticles has also been shown to influence the M_s in such a way that magnetization increases significantly below grain size of 20 nm.

This is very important result showing that decreasing the particle size of a granular magnetic material can improve the quality of permanent magnets 0.

Metallic nanoparticles (in particular iron-oxide based magnetic nanoparticles) have shown high biocompatibility and could be used in imaging, drug delivery and ultra-sensitive bioassays. These superparamagnetic nanoparticles have greater surface-to-volume ratios and smaller size than their larger ferromagnetic counterparts **Error! Reference source not found.** With so much iron in the nature, obviously, a great potential of Bosnia and Herzegovina to develop the iron nanomaterial industry exists. Even more so if numerous accumulations around iron mines and abandoned hotspots are used as sources of iron which will be discussed below.

In the global nanomaterials market, the value for metal nanomaterials overall was around 7 billion \$ in 2015 0, with the most commercialized metal nanomaterials: zinc oxide, titanium oxide and metalloid SiO₂. If discussing the potential for these materials in Bosnia and Herzegovina, it must be emphasized that Zn mining is present with large accumulation lake along the mine.

Zinc shows ability to absorb the microwaves, such as electromagnetic waves. ZnO can be practically used as an absorbing material throughout the electromagnetic spectrum. This makes zinc oxide nanoparticles useful within military and commercial applications as a high-performance invisible material for absorbing extremely high frequency millimetre wave, visible light and infrared light. Its usefulness also extends to radioactive shielding for mobile phones and other devices.

ZnO is known as a very important semiconductor with wide bandgap (3.37 eV) and large exciton binding energy of 60 meV at room temperature, which makes its nanoparticles excellent near UV, UV absorber and also near infrared rays. They are widely used for skin care products and hair care products for protection against the sun's rays thanks to this property. Because of all these physical characteristics, ZnO nanomaterial has been investigated extensively in wide technological applications from catalytic, electrical, optoelectronic and photochemistry fields to the room temperature blue-ultraviolet laser region 0.

In chemical sense, ZnO is a gas sensing materials, sensitive to many sorts of gases with satisfactory stability, while as a promising material for dye-sensitized solar cells, ZnO demonstrates improved performance. In the form of thin film, ZnO is used for flat display screen usage and it could be used as alternative to the TiO₂ nanostructured electrode in Grätzel-type photocells. Moreover, ZnO is also used as a material for realizing efficient light-emitting diodes, UV light-emitting diodes and room temperature lasers 0. Also, ZnO can be made as transparent and highly conductive, or as piezoelectric component as well.

The sources of aluminium in Bosnia and Herzegovina are also very extensive and therefore important. Aluminium nanoparticles are highly effective catalysts. When they are added into solid rocket fuel, they help improve combustion speed and considerably increase combustion heat and combustion stability. The burning rate of solid propellant can be 5-20 times higher using aluminium nanopowders compared to powders with larger particle sizes 0. Adding about 5-10% of aluminium nanoparticles into normal aluminium powder improves the sintering processes of ceramics, with high heat-transfer performance, increased density, and enhanced the thermal conductivity of sinter. Aluminium nanoparticles have good sintering ability even under low temperatures due to the large surface and superficial atom ratio.

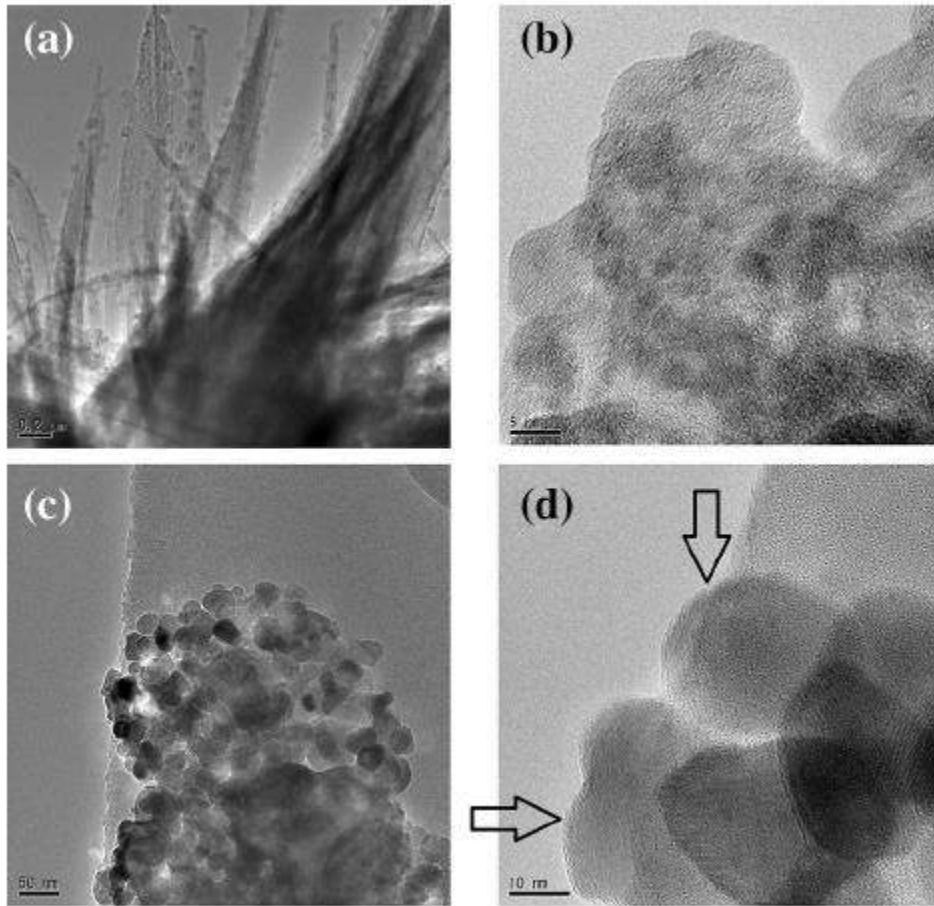
3. RESULTS IN NANOTECHNOLOGY BASED ON MINING WASTE IN BOSNIA AND HERZEGOVINA

Results from the University of Banja Luka research groups, show that metal mining hotspots carry a potential as the nanotechnology raw material resource [16, 17, 18]. These research activities are currently focused on Omarska iron mine in northwest of the country, where estimations go to more than 60 million tons of iron ore, mostly limonite which still can be recovered. However, according to the results, a lot of the fine, non-magnetic iron particles are dismissed and pass to the accumulation lake together with other components of the sludge in the ore-washing process. Stević et al. have found that there are beside iron, also quite significant quantities of the manganese contained. Taking into account that manganese is becoming scarce even cited as becoming one of rarer metals, than the value of such additional and available source of manganese is obvious. Not to mention if it this resource could be used for production of the manganese oxide nanoparticles useful in many applications.

They extract metals in various acidic digestion methods, than prepare the mixed ionic solution from extracted metals in water, and separate metals by means of classical analytic chemistry methods. Iron is extracted first with help of ammonium hydroxide and ammonium chloride.

The presentation of the results gained a lot of attention on recognised international conferences [16, 21] since no group in the world is currently dealing with the subject in the similar manner. The quality of their particles recently obtained was characterized and estimated at the collaborative laboratory in Nagano, Japan and have shown the market values of up to 1580 €/kg which shows directly the potential of the idea. Adding that metals are extracted by acid digestion with full possibility of the acid recycle, and resulting in non-toxic mostly silicate rubble obtained than the ecological side of the method is visible as well.

The particular particles recently published, represent a cheaply and easily obtained hematite core round-shaped metal nanoparticles (Picture 2.) with proven applicability in battery production. Namely, there are examples of the magnetite nanoparticles hybridized with the carbon for the battery application. Fe_3O_4 nanoparticles homogeneously embedded in two-dimensional (2D) porous graphitic carbon appear to be a durable high rate lithium-ion battery anode material with super high rate capability (858, 587, and 311 mAh/g at 5, 10, and 20 C, respectively, 1 C = 1 A/g) and extremely excellent cycling performance at high rates (only 3.47% capacity loss after 350 cycles at a high rate of 10 C). Other findings supporting this application are reduced graphene oxide/ Fe_2O_3 composite used as an anode material for Li-ion batteries, their composite exhibited discharge and charge capacities of 1693 and 1227 mAh/g, respectively, with good cycling performance and rate capability.



Picture 2. Crystalline hematite nanoparticles with carbon shell with potential in environmentally-friendly battery production (cited with permission from 0)

Beside applications in batteries, iron oxide nanoparticles find their place in many areas of science and technology mostly in magnetic recording media [24, 25]. Also they are very valuable catalysts for CVD (chemical vapour deposition) synthesis of multi-walled carbon nanotubes 0 and in remediation of contaminants from waste water [27, 28]. A cost effective, reliable technology could be based on iron due to its dehalogenation efficiency, and benign environmental impact 0.

In summary, using iron or iron oxide nanoparticles instead of the traditional, more toxic, battery or catalytic materials is an exciting opportunity in which Bosnia and Herzegovina with its natural and human potentials could play an important role.

4. CONCLUSION

The potential of the metal mining waste hotspots was discussed in the frame of possibilities for production of the nanomaterials. This novel concept should be farther explored through the international collaboration between the countries which have the closed mines and abandoned hotspots, and countries like China, Brazil, India, and why not, also Bosnia and Herzegovina in which mines still perform intensive digging activities.

Acid digestion procedures are a cheap and powerful tool for extracting the waste metal ions from fine sludge which helps also to render the remaining rubble much less toxic. Obtained ionic solutions have the potential as the raw material for nanotechnologies while at the same time opens the possibility to find even some rare earth metals at unexpected places.

5. REFERENCES

- [1] Heskell, D. L.: A Model for the Adoption of Metallurgy in the Ancient Middle East, *Current Anthropology* 24 (3): 362–366, 1983.,
- [2] Pigott, V. C.: *The Archaeometallurgy of the Asian Old World*. Philadelphia, University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology. ISBN 0-924171-34-0., 1999.,
- [3] <http://www.magnetation.com/>,
- [4] Schumacher, F.: The ore deposits of Yugoslavia and the development of its mining industry, *Economic Geology*, 49(5), 451-492, 1954.,
- [5] Bartram J., Balance R.: *Water quality monitoring: a practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes*. CRC Press, 1996.,
- [6] Millet J. L., Borel J. P.: Spin susceptibility of small Mg particles measured by CESR, *Surface Science*, 106(1), 403-407, 1981.,
- [7] Cox A. J., Louderback J. G., Apsel S. E., Bloomfield L. A.: Magnetism in 4d-transition metal clusters. *Physical Review B*, 49(17), 12295, 1994.,
- [8] Shafi K. V., Gedanken A., Prozorov R., Revesz A., Lendvai J.: Preparation and magnetic properties of nanosized amorphous ternary Fe–Ni–Co alloy powders, *Journal of Materials Research*, 15(02), 332-337, 2000.,
- [9] Manaf A., Buckley R. A., Davies H. A., Leonowicz M.: Enhanced magnetic properties in rapidly solidified Nd-Fe-B based alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 101, Issues 1–3, 360-362, 1991.,
- [10] Chinnasamy C. N., Narayanasamy A., Ponpandian N., Chattopadhyay K., Guerault H., Grenèche J. M.: Magnetic properties of nanostructured ferrimagnetic zinc ferrite, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(35), 7795, 2000.,
- [11] Dave S. R., Gao X.: Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 1(6), 583-609, 2009.,
- [12] Lynch M., Morgan M., Rebello J.: Very small particles with very big implications, IHS Inc. report, 2015.,
- [13] Chen Y., Bagnall D., Yao T.: ZnO as a novel photonic material for the UV region, *Material Science and Engineering: B*, Vol.75, 190-198, 2000.,
- [14] Bodea M. A., Sbarcea G., Naik G.V., Boltasseva A., Klar T. A., Pedarnig J. D.: Negative permittivity of ZnO thin films prepared from aluminum and gallium doped ceramics via PLD, *Appl.Phys.A*, 2012.,
- [15] Babuk V., Dolotkazin I., Gamsov A., Glebov A., DeLuca L., Galfetti L.: Nanoaluminum as a solid propellant fuel, *Journal of Propulsion and Power*, 25(2), 482-489, 2009.,
- [16] Gotovac Atlagić S., Malina J., Mionić Ebersold M.: From Mud to Bud-Recovering Bosnian Forgotten Iron, 8th European Waste Water Management Conference and Exhibition, Manchester, UK, 2014.,
- [17] Stević D., Kaneko K., Hattori Y., Kukobat R., Šurlan I., Gotovac Atlagić S.: Precipitation of the highly crystalline iron nanoparticles from the iron mine waste water, *International Conference of Environmental Protection and Related Sciences Applicable in Environmental Protection*, Novi Sad, Serbia, 2014.,
- [18] Stević D., Mihajlović D., Kukobat R., Hattori Y., Sagisaka K., Kaneko K., Atlagić Gotovac S.: Hematite Core Nanoparticles with Carbon Shell: Potential for Environmentally Friendly Production from Iron Mining Sludge, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1-7, 2016.,
- [19] Stević, D.: *Precipitation of the Crystalline Nanoparticles from the Iron Mine Waste Sludge by Microemulsion Method Using Cationic Surfactants*, Graduation thesis, University of Banja Luka, Faculty of Technology, 2014.,
- [20] Schladt T. D., Graf T., Tremel W.: Synthesis and characterization of monodisperse manganese oxide nanoparticles – evaluation of the nucleation and growth mechanism. *Chemistry of Materials*, 21(14), 3183-3190, 2009.,

- [21] Gotovac Atlagić S., Stević D., Čado M., Hattori Y., Sagisaka K., Kukobat R., Kaneko K.: Hybrid Nanometallic / Carbon Materials Prepared with Metal Ions Recovered from Mining Waste Water, EUROMAT 2015-European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Warsaw, Poland, 2015.,
- [22] He C., Wu S., Zhao N., Shi C., Liu E., Li J.: Carbon-Encapsulated Fe₃O₄ Nanoparticles as a High-Rate Lithium Ion Battery Anode Material, ACS Nano, 7(5), 4459–4469, 2013.,
- [23] Zhu X., Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Ruoff R. S.: Nanostructured Reduced Graphene Oxide/Fe₂O₃ Composite as a High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries, ACS Nano, 5(4), p. 3333–3338, 2011.,
- [24] Grecu V., Constantinescu S., Grecu M., Olar R., Badea M., Turcu R.: Magnetic characterization of some nanometric iron oxides, Hyperfine Interact, 183 205–214, 2008.,
- [25] Mikhaylova M., Kim D. K., Bobrysheva N., Osmolowsky M., Semenov V., Tsakalagos T.: Superparamagnetism of magnetite nanoparticles: dependence on surface modification, Langmuir, 20, 2472–2477, 2004.,
- [26] Li Y., Liu J., Wang Y., Wang Z. L.: Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes, Chemistry of Materials, 13, 3, 1008-1014, 2001.,
- [27] Ponder S. M., Darab J. G., Mallouk T. E.: Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, Environmental Science & Technology, 34, 12, 2564-2569, 2000.,
- [28] Lien H. L., Zhang W. X.: Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, Colloids surf, A: Physicochem. Eng. Aspects 191, 97, 2001.,
- [29] Kim Y. H., Carraway E. R.: Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons, Environmental Science and Technology, 34, 10, 2014-2017, 2000.

DEPOSITION OF Al THIN FILM ON FeCrAl ALLOY AND CONTINUOUS ELECTRICAL RESISTANCE MEASUREMENT

Mr. sc. Stojana Veskovič
Hidria AET d.o.o.,
Idrija, Slovenia

Dr. sc. Janez Kovač, dr. sc. Peter Panjan
IJS
Ljubljana, Slovenia

Doc. dr. sc. Damjan Klobčar
University of Ljubljana, Faculty of Mechanical Engineering
Ljubljana, Slovenia

Prof. dr. sc. Milan Bizjak, doc. dr. sc. Blaž Karpe
University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering
Ljubljana, Slovenia

Keywords: FeCrAl alloys, PVD, oxidation resistance, in-situ electrical resistance measurement

ABSTRACT

FeCrAl alloys are used in a wide range of resistance and high-temperature applications such as wire heaters, furnace structure parts, etc. Their oxidation resistance at elevated temperatures relies on the formation of a thin and a continuous Al₂O₃ layer on the alloy surface. Growth and thickness of the protective Al₂O₃ layer depends on Al content in the alloy, especially in the surface layer, where must exceed a critical concentration level. However, such protection is limited when the part is frequently exposed to thermal shocks, due to cracking of the protective layer and further oxidation of the Al depleted surface of the alloy. One of possible ways to improve high temperature oxidation resistance of FeCrAl alloy is to increase the Al concentration in the surface layer by physical vapour deposition (PVD) followed by proper heat treatment to produce the Al diffusion layer. Changes in thin films were studied by electron microscopy (SEM) and in-situ electrical resistivity measurement during heating at 5°C/min in argon gas at atmospheric pressure. After thermal treatment, oxidation tests at 1200 °C for 24h in air were conducted.

1. INTRODUCTION

FeCrAl – based alloys are well known for their superior oxidation resistance at elevated temperatures. This excellent properties are related to the formation of thermodynamically stable alumina surface scale, which protects the material against rapid oxidation. In spite of the superior oxidation properties, the lifetime of the components manufactured from FeCrAl -

based alloys can be limited, if the parts are frequently exposed to thermal cycling at temperatures above 1000°C. The reason for this is that the scale forming element, aluminium, is consumed in the alloy matrix due to the repeated thermo-shock cracking and reforming of the alumina scale during thermal cycling. If the remaining aluminium content is decreased beneath a critical concentration, the alloy can no longer reform the protective scale, resulting in a catastrophic breakaway oxidation by formation of rapidly growing iron based oxides [1].

FeCrAl alloy containing more than 7 wt. % of Al represents an interesting material for the production of components operating at high temperatures. Although a very good protection against oxidation can be achieved for Al concentration higher than 7 wt. %, mechanical properties decrease drastically. Another limitation is that the Al content of this alloy produced by conventional metallurgical methods needs to be lower than 7 wt.% in order to avoid problems related to the formation of intermetallic phases which deteriorates the material ductility [2]. One technological way to extend the lifetime of commercial FeCrAl alloys is to increase the aluminium concentration only in the surface layers of the material [3] and thus increase the available scale forming Al reservoir. Such testing was done by Bennet and colleagues who increase the Al concentration by alloying, aluminising, cladding/plating or preforming an α -Al₂O₃ protective scale by annealing in oxidizing gas. Increasing the surface Al concentration up to 8 wt.%, increased alloy foil lifetime at 1100°C but prove ineffective at higher temperatures due to higher alloy oxidation rate [4].

The scope of this project was deposition of Al film on to 0,7 mm sheet, followed by various thermal treatments and measurements of the relevant physical properties at various stages of synthetization: composition depth profile, microhardness, phase formation and material changes during heating and oxidation resistance. The in-situ electrical resistivity measurement was used to follow the changes in the material during heating and cooling. The micro hardness measurement of the thin film was not possible because the roughness of the initial sample was too high.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Sample preparation

The commercial Kanthal AF alloy was used for this investigation. This material is a ferritic FeCrAl alloy, which is produced by conventional method of melting and rolling into 0,7 mm thick sheet. In addition to the main alloying elements (Al, Cr), this alloy contains small amounts of rare earth metals (REM). The chemical composition of the alloy is in the table 1.

Table 1. Chemical composition of the Kanthal AF alloy

EL.	Cr	Al	Si	Mn	S	Ni	Ti	Zr	Y	C	Fe
Wt.%	22	5,3	0,17	0,18	0,004	0,27	0,06	0,068	0,023	0,03	Ball.

The dimensions of the samples were 10x20x0,7 mm. Deposition of the aluminium layer on the surface of the FeCrAl alloy was conducted by physical vapour deposition technique (PVD) [5,6]. The PVD process was implemented using the device SPUTRON sputtering system (Balzers), which use the low voltage thermionic arc as a source of ions for sputtering. A plasma beam (typically 40V/40A) is produced between the hot filament (Ta wire) and the auxiliary anode around the target. Arrangements of this type are usually referred to as triode or tetrode sputtering system. The particular advantage of this method is that the plasma is formed independently of the sputtering voltage. Targets 60 mm in diameter are interchangeable in situ (up to four different materials), so we may easily produce a multilayered structures. The target-substrate distance is about 225 mm. A planetary drive

system, which permits a double rotation of the substrate was also used. The substrates are out of plasma and it is possible to keep the substrate temperature below 100°C. Otherwise, the substrate heating is provided by quartz lamps. The quartz crystal microbalance was used for calibration of deposition rates. Deposition rates and thickness reproducibility were better than 2%. The SPUTRON system is equipped with rotary vane pump, diffusion pump and trap, cooled with liquid nitrogen [7]

Table 2. The deposition parameters of the investigated coatings N°3781 (total thickness: 1,54 μm)

Coating parameters	Al
Target purity	99,95
Background pressure (mbar)	5×10^{-7}
Argon pressure (mbar)	2×10^{-3}
Target voltage (V)	1700
Target current (A)	0.6
Substrate temperature (°C)	120
Deposition time (min)	150 min
Deposition rate (nm/min)	9

Prior to the deposition, the substrate was cleaned in an ultrasonic bath containing alcohol in order to activate the surface for the deposition process. The thickness of the applied coating was measured with a profilometer (Taylor - Hobson Form Talysurf Series 2), which allows the measurement of the surface profile in one direction of (x, y) plane. Its vertical resolution is 1 nm and lateral resolution 300 nm. The next step was an investigation of the thermal treatment. In-situ measurements of the electrical resistivity as a function of temperature were performed in a tube furnace at a constant heating rate of 5K/min up to 870°C in argon protective atmosphere. Samples were cooled down to the room temperature in the furnace. The measuring system is described elsewhere [8,9]. After determination of the entire temperature range of electrical resistance changes, samples, cut from the same strip, were heated above distinctive temperatures where a non-linear change of electrical resistance occurs. The four-point D.C. electrical resistivity measurement method with tungsten contacts and platinum wires was applied for the measurement of the electrical resistance. The measuring system for in-situ electrical resistivity measurement system (a) and a special holder for samples (b) is shown in Figure 1.

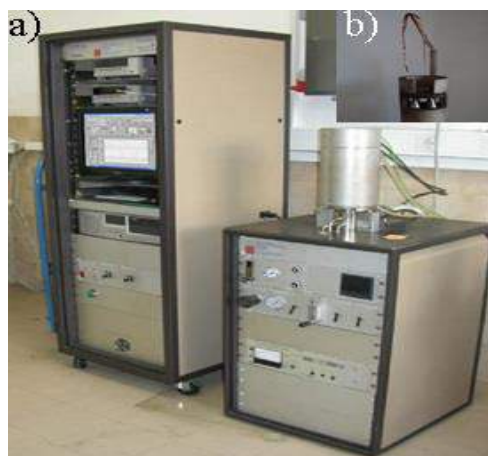


Figure 1: Equipment for in-situ electrical resistivity measurement (a) and a special holder for the samples (b); Faculty of National Sciences and Engineering, Ljubljana [4].

Cross sections for microstructure observations were prepared by cutting the samples with ISOMET precision saw. Optical microscope AXIO CSM 700 and scanning electron microscope Jeol JSM 5610 with EDS were used for microstructure observations. The oxidation resistance of the samples was investigated under isothermal conditions by thermobalance Netzsch STA 429 at 1200°C, 24 h in a laboratory air atmosphere.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Microstructure and EDX measurements of the samples after PVD coating

After surface treatment with PVD, samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Figure 2. presents an electron micrograph of a cross-section of the PVD aluminium film on a substrate. The thickness of the film measured with a profile-meter was approximately 1,6 μm . Figure 3. presents line analysis (EDX) over the cross section of the deposit coating (marked on fig. 2).

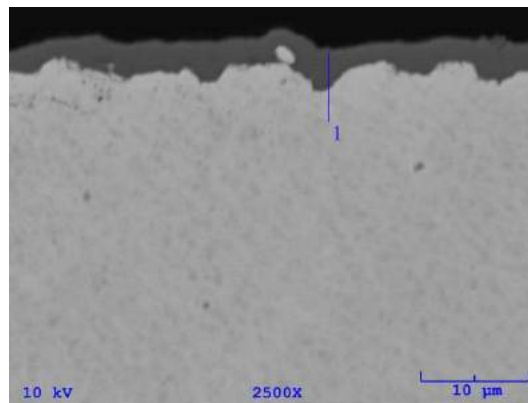


Figure 2. Scanning electron micrograph of a cross section of the PVD Al-layer on a FeCrAl substrate.

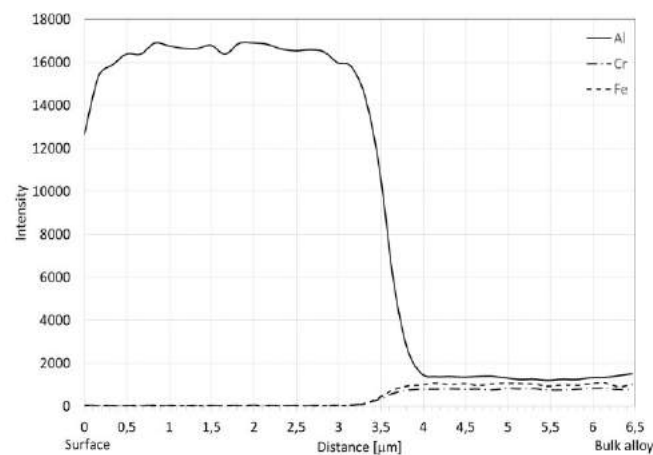


Figure 3. SEM/EDX line concentration profile taken across the PVD Al-layer and FeCrAl substrate boundary.

3.2. In situ electrical resistivity measurements of samples

It has been shown that in-situ electrical resistivity measurements can be a very suitable and precise experimental method for following the microstructural changes and phase transformations in some metallic alloys. The electrical resistance of the material depends on the number of free electrons and their mobility [10]. Any kind of crystal lattice distortion, caused by solute atoms, impurities, dislocations, etc., increases electrical resistivity of the metal due to disturbance of electron mobility. At lower temperatures, FeCrAl alloy samples exhibit practically linear increase of electrical resistance with increasing temperature. At distinctive elevated temperatures, the change of electrical resistivity becomes nonlinear, which is connected with the microstructural transformations in the material matrix. This can be seen more precisely in the electrical resistivity derivative curve ($\frac{dR}{dT}$).

The results of the electrical resistance measurements during heating with constant heating rate are presented in Figures 4. and 5. Two temperature intervals with distinctive temperatures of maximum rate of electrical resistivity change can be seen from the graphs. First one between 520 and 600°C ($T_{m1}=558^{\circ}\text{C}$) and the second between 750°C and 850°C ($T_{m2}=811^{\circ}\text{C}$).

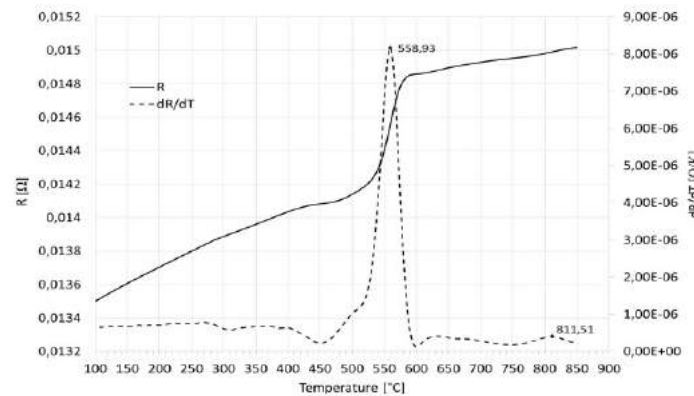


Figure 4. Electrical resistivity and its temperature derivative of FeCrAl sample with PVD Al-layer. Heating at constant heating rate of 5K/min up to 850°C in argon protective atmosphere.

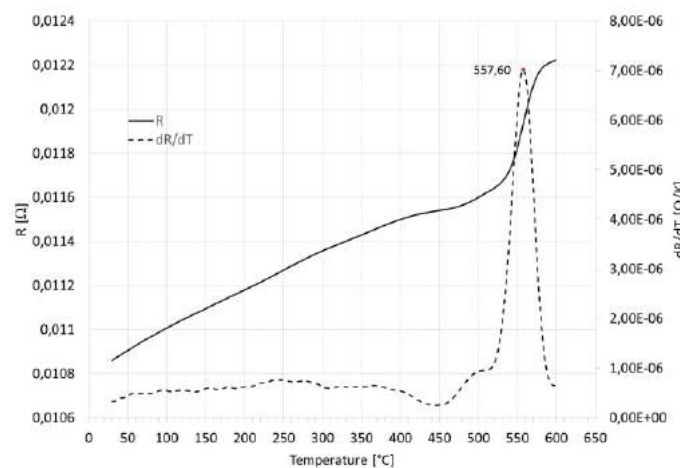


Figure 5. Electrical resistivity and its temperature derivative of FeCrAl sample with PVD Al-layer. Heating at constant heating rate of 5K/min up to 600°C in argon protective atmosphere.

3.3. Microstructure and EDX measurement of the samples after annealing

Figures 6a and b present optical micrographs of the surface of Al - PVD coated samples after heating to 600°C and 850°C respectively. It can be seen from the pictures that at the lower temperature (600°C) Al-layer has not yet completely disintegrate whereas at 850°C vanishes due to Al diffusion into the substrate. This can be seen more precisely on EDX line composition measurement (Figures 7, 8, 9, 10) across the Al-PVD layer and FeCrAl substrate boundary.

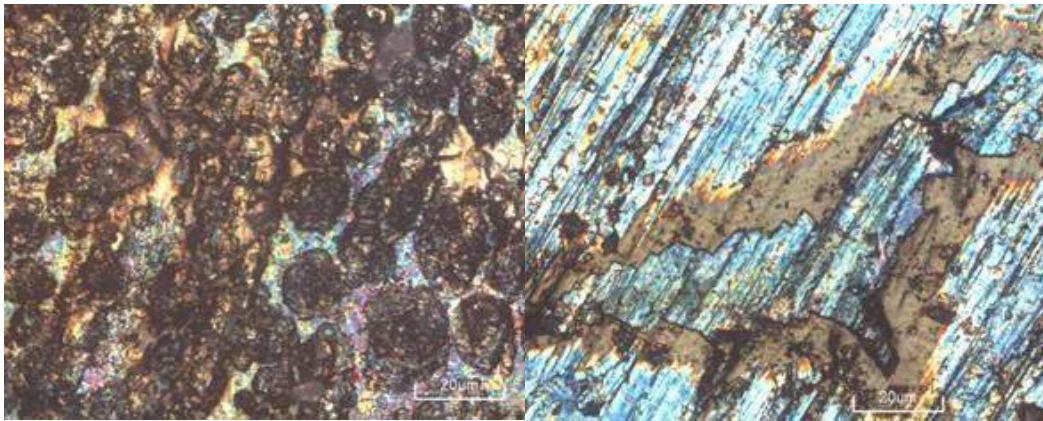


Figure 6. a) Optical micrograph of Al- PVD coated surface after heating (5K/min) up to 600°C, b) Optical micrograph of Al- PVD coated surface after heating (5K/min) up to 850°C

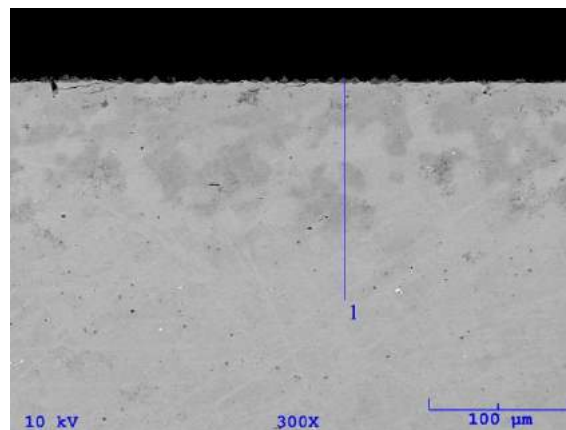


Figure 7. Scanning electron micrograph of a cross section of the PVD Al-layer on the FeCrAl substrate after heating (5K/min) up to 600°C in argon protective atmosphere.

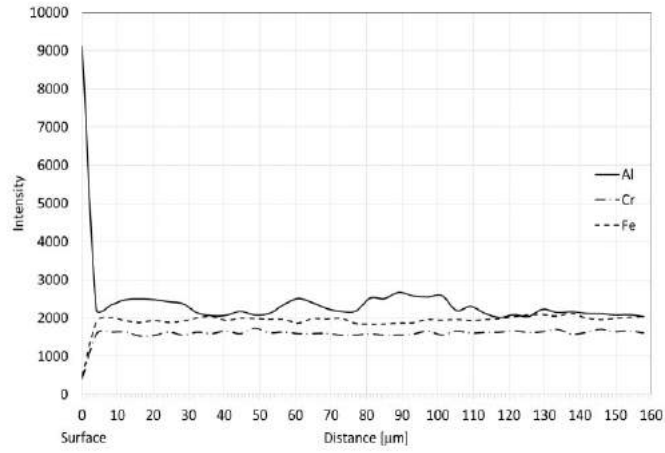


Figure 8. SEM/EDX line concentration profile taken across the boundary of PVD Al-layer and FeCrAl substrate after heating (5K/min) up to 600°C in argon protective atmosphere.

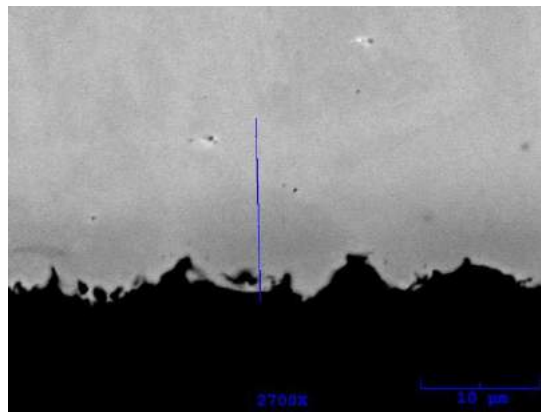


Figure 9. Scanning electron micrograph of a cross section of the PVD Al-layer on the FeCrAl substrate after heating (5K/min) up to 850°C in argon protective atmosphere.

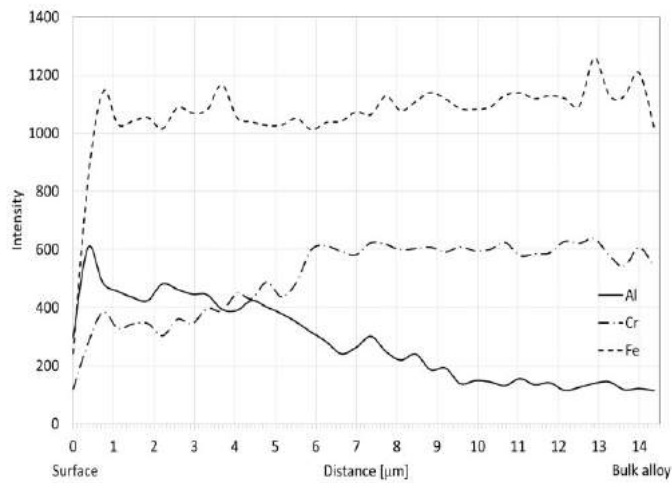


Figure 10. SEM/EDX line concentration profile taken across the boundary of PVD Al-layer and FeCrAl substrate after heating (5K/min) up to 850°C in argon protective atmosphere.

3.4. Oxidation testing

The effectiveness of PVD coating and annealing processes at different temperatures was evaluated by the oxidation testing under isothermal conditions (thermo-balance Netzsch STA 429 [11]) at 1200°C/24h in a laboratory air atmosphere. The results are presented by the relative mass gain versus time chart (Figure 11).

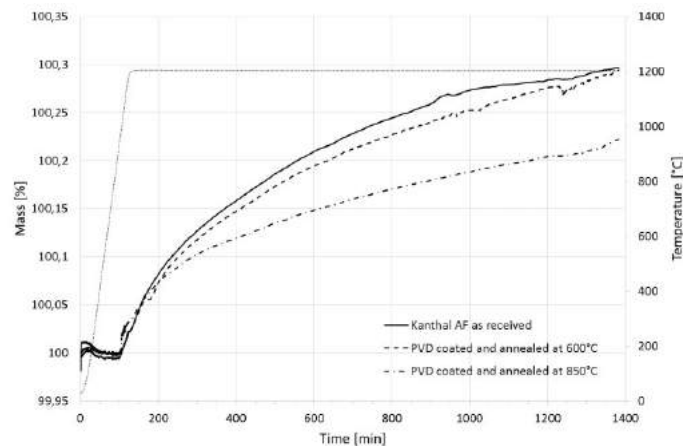


Figure 11: Relative mass gain as a function of oxidation time in air at 1200°C (heating rate 10K/min)

The lowest mass gain was achieved with the PVD Al-coated samples annealed at 850°C and the highest mass gain in the commercial alloy Kanthal AF (without PVD Al-layer). The oxidation resistance of PVD Al-coated sample annealed at 600°C was also improved in comparison to commercial Kanthal AF sample, indicating that diffusion of aluminium into the substrate has already began.

4. CONCLUSIONS

It is well known that high temperature oxidation resistance of FeCrAl alloys originates from a formation of thin and continuous Al_2O_3 layer on the alloy surface. Growth and thickness of the protective Al_2O_3 layer depend on Al content in the alloy, especially in the subsurface layer, where must exceed a critical concentration level. In order to avoid technological problems of foil production at higher (>7%) aluminium content in the alloy, one possible way to improve high temperature oxidation resistance is to increase the Al concentration only in the subsurface layer by physical vapour deposition (PVD), followed by proper heat treatment. The in-situ electrical measurement was used to study the decomposition kinetics of thin film structure. During heating at constant rate of 5 K/min, two temperature intervals of microstructural transformations were detected. First one indicate the start of Al-layer decomposition and diffusion of Al into the substrate. The second one is probably related to some minor phase formation, but we couldn't provide evidence for that assumption. Because thickness of the Al diffusion layer depends on temperature and time of annealing, further investigations will be focused on longer annealing times at lower temperatures. The potential of this procedure will be also confirmed using the real – life components.

5. REFERENCES

- [1] Gurrappa I., Weinbruch S., Naumenko D. and Quadackers W. J.: Factors governing breakaway oxidation of FeCrAl-based alloys. *Materials and Corrosion*, 51, 2000, 224-235.,
- [2] Pilone, D: Ferritic Stainless Steel for High Temperature Applications in Oxidizing environments. *Recent Patents on Material Science*, 2009, 2, 27-31.,
- [3] Oberhauser S., Strobl Ch., Schreiber G., Wuestefeld Ch., Rafaja. D.: Formation of periodic pattern in the (Ni, W)/Al diffusion couples. *Surface and Coating Technology* 204, 2010, 2307-2315.,
- [4] Bennett M. J., Nicholls J. R., Simms N. J., Naumenko D., Quadackers W. J., Kochubey V., Fordham R., Bachorzcyk R., Goossens D., Hattendorf H., Smith A. B. and Britton D.: Lifetime extension of FeCrAlRE alloys in air: Potential roles of an enhanced Al-reservoir and surface pre-treatment, *Materials and Corrosion*, Volume 56, Issue 12, 2005, 854–866.,
- [5] Cvelbar A., Panjan P., Navinšek B., Zalar A., Budkov M. and Trontelj L.: *Thin Solid Films*, 270, 1995, 367-370 2M.,
- [6] Panjan P. in Čekada M.: *Zaščita orodij s trdimi PVD prevlekami*. Inštitut Jožef stefan, Ljubljana, 2005.,
- [7] http://www.ssfs.si/download/Mehanika.../P3_Oplemenitenje%20povrsin.pdf,
- [8] Bizjak M., Cvelbar A., Dražić G., Kosec L., Panjan P.: Določitev kinetike sprememb v hitro strjenih zlitinah aluminij - železo na osnovi meritev električne upornosti. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 1997, letnik 31, številka 5.,
- [9]. Bizjak M., Kosec L., Kosec B., Nagode A., Karpe B., Rozman J. in Pribošek M.: *Naprava za detekcijo mikrostrukturnih sprememb v kovinskih materialih*, *Industrijski forum_IRT prispevek*, 2011.,
- [10] Cvelbar A., Panjan P., Navinšek B.: Study of Interaction in Ni/Si Thin Films During Heat Treatment on a Basis of the Continuous Electrical Resistivity Measurements. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, 1-2, 1996, 29-33.1996.,
- [11] http://www.ssfs.si/download/Mehanika_kontakta/V4_Merilne%20metode.pdf.

**ANALIZA SADRŽAJA VLAŽNE OKSIDIRANE KOMPONENTE
ULOŠKA NA POROZNOST ODLIVKA SIVOG LIVA**

**CONTENT ANALYSIS OF WET OXIDIZED COMPONENT CHARGE
POROSITY OF GRAY CAST IRON CASTINGS**

Ajla Huseljić¹, dipl. ing., prof. dr. sc. Aida Mahmutović², prof. dr. sc. Hasan Avdušinić²

¹Livnica Turbe-Pobjeda d.d. Tešanj, Aleja do broja 128
Travnik, BiH

²Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale,
Zenica, BiH

Ključne riječi: poroznost, sivi liv, odlivak, vlažni oksidirani material

REZIME

U ovom radu se ispituje utjecaj šaržiranja vlažnog i oksidiranog materijala na poroznost sivog liva, kvalitete SL20. U razmatranje su uzeti isti odlivci dobijeni od tri taline, pri čemu je za prvu talinu korišten uložak sa dodatkom od 60 % oksidiranog i vlažnog materijala, za drugu talinu je korišten dodatak od 20 %, dok je za treću talinu korišten suh i neoksidirani uložni materijal. Nakon mašinske obrade odlivaka, utvrđena je prisutnost gasnih mjehura na odlivcima iz taline nastale sa 60% vlažne oksidirane komponente u ulošku.

Keywords: gas porosity, grey cast iron, casting, wet oxidized material

SUMMARY

This paper examines the impact of charging wet and oxidized material on the quality of cast iron, quality SL20. In consideration were taken the same products obtained from 3 melts. For the production of the first melt wet and oxidized charging components in quantity of 60 % were used, for the second one quantity of 20 % of oxidized and wet charging components were used, and for the third one dry and non-oxidized material were used. After pouring and solidification of castings, castings had been machined and differences were determined. After examination highly promoted gas porosity were observed in the castings poured from the first melt.

1. UVOD

Sivi liv klase SL 20 je vrsta sivog liva sa lamelarnim grafitom koji ima zateznu čvrstoću u intervalu 200-250 N/mm². Preporučeni hemijski sastav za ovu klasu materijala se kreće u slijedećim granicama **C**: 3.10-3.40%, **Si**: 1.90-2.30%, **Mn**: 0.60-0.90%, **P** ≤ 0.15%, **S** ≤ 0.15%. Hemijski sastav SL20 odgovara legurama podeutektičkog sastava i vrijednostima ugljikovog ekvivalenta u granicama **CE**: 3.90-4.15 [1].

Poroznost odlivaka se često pojavljuje, a uzroci se uglavnom vežu za kvalitet uloženog materijala i hemijski sastav taline. Također, kvalitet pripreme kaluparskih mješavina i kalupovanje, u slučaju livenja u pijesak, često doprinosi ovom tipu grešaka na odlivku [3].

Cilj istraživanja u ovom radu, bio je ispitivanje utjecaja korištenja vlažnog i oksidiranog materijala u ulošku na gasnu poroznost, te mogućnost reduciranja ovog problema korištenjem suhog i neoksidiranog materijala, ili miješanja sa suhim i neoksidiranim materijalom u pripremi uloška za topljenje.

2. UTJECAJ VLAŽNOG I OKSIDIRANOG MATERIJALA U ULOŠKU NA POROZNOST ODLIVAKA

Gasna poroznost predstavlja formiranje gasnih mjehura unutar odlivka nakon što je odlivak solidificirao. Osnovni razlog za ovaj proces jeste činjenica da tečni metal rastvara veće količine gasova, nego očvrstnuti metal, te gasovi bivaju zarobljeni unutar odlivka. Dušik, kisik i vodik su najčešći gasovi koji prouzrokuju gasnu poroznost [4].

Korištenje vlažnog i oksidiranog materijala u ulošku, te materijala onečišćenih uljima i emulzijama može prouzrokovati visok sadržaj vodika u istopljenom metalu. Također, formiranje ugljičnog monoksida reakcijom ugljika i kisika, prouzrokuje stvaranje gasa ili formu oksida. Mjehurići nastali od ugljičnog monoksida mogu se povećati difuzijom vodika ili, što je manje često, dušika [2].

Reakcijom vlage sa elementima u talini nastaju oksidi i atomski vodik. Slično, molekuli vodika i dušika se mogu razložiti po Sivertovom zakonu dajući atomski vodik i dušik koji ostaju u talini.

Kritični sadržaj dušika za formiranje mjehurića je 80-100 ppm. Mjehurići dušika su u najvećem broju nepravilnog oblika, dok su mjehurići vodika pravilnog oblika sa sjajnom površinom [2].

Zaustavljanje procesa formiranja gasnih mjehura u odlivku je direktno povezano sa korištenjem omjera suhog i vlažnog oksidiranog materijala u ulošku [3]. U većini slučajeva nije moguće izbjeći vlažan i oksidiran material u ulošku za izradu sivog liva jer i sam sivi liv intenzivno korodira ako se nađe u ulošku kao kružni/povratni materijal.

3. EKSPERIMENT

Sivi liv SL20 je proizveden u indukcionoj peći kapaciteta 500 kg u “Pobjeda” d.d. – podružnica livnica Turbe, Travnik. Za potrebe ispitivanja proizvedene su tri taline sa različitim udjelima vlažnog i oksidiranog materijala u ulošku. Prva talina je proizvedena sa udjelom vlažnog i oksidiranog materijala u ulošku od 60%, druga sa udjelom od 20% a treća talina bez dodatka vlažnog i oksidiranog materijala u ulošku. Hemijski sastav pripremljenih talina bio je približno isti, odnosno u granicama koje se preporučuju za ovu klasu materijala. Hemijski sastav proizvedenih talina prikazan je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav proizvedenih talina

R. br.	Hemijski sastav [%]					
	C	Si	Mn	P	S	CE
Talina 1	3,20	2,13	0,65	≤ 0,15	≤ 0,15	3,91
Talina 2	3,24	2,20	0,64	≤ 0,15	≤ 0,15	3,97
Talina 3	3,21	2,08	0,62	≤ 0,15	≤ 0,15	3,90

Temperatura livenja za odlivak-konzolu za sve tri taline bila je 1490°C.

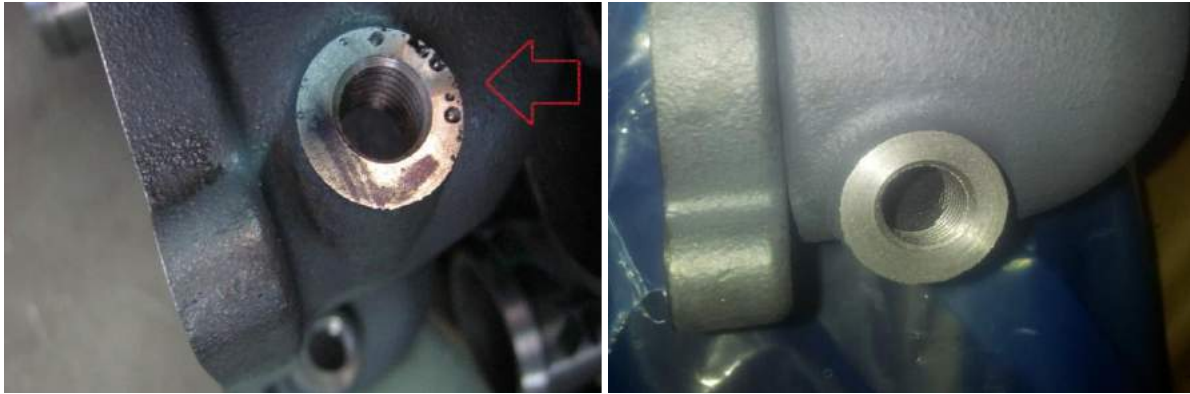
4. REZULTATI I DISKUSIJA

Nakon kontrole odlivaka utvrđena je pojava gasnih mjehura nakon mašinske obrade.

Analizom odlivaka koji su imali greške tipa gasnih mjehura bili su izrađeni od taline dobijene od uloška sa 60% vlažnog i oksidiranog materijala, talina 1.

Pregledom odlivaka koji su izrađeni od taline 2 nisu primijećene pojave grešaka tipa gasne poroznosti niti nekih drugih koje bi se mogle dovesti u vezu sa dodanom količinom vlažnog i oksidiranog materijala u ulošku. Na odlivcima izrađenim od taline 3 također nisu primijećene greške tipa gasne poroznosti.

Izgled obrađenih odlivaka sa i bez prisutnih grešaka tipa gasne poroznosti prikazan je na slici 1. a) i b).



a)

b)

Slika 1. Gasna poroznost na odlivcima: a) odlivak proizveden od taline 1, b) odlivak proizveden od taline 2

5. ZAKLJUČAK

Analizirajući kvalitet odlivaka proizvedenih od tri taline sa različitim udjelom vlažnog i oksidiranog materijala u ulošku može se zaključiti sljedeće:

1. Korištenje vlažnog i oksidiranog materijala u iznosu od 60% uloška za izradu sivog liva SL20, prati pojava gasne poroznosti na odlivcima u rasponu od lošeg kvaliteta do odbacivanja u povratni materijal.
2. Korištenje manje od 20 % vlažnog i oksidiranog materijala neće prouzrokovati gasnu poroznost ukoliko su ostvareni drugi uslovi (povećana propusnost forme i jezgri, kontroliran nivo vlage u pijesku itd).

Zaključno, moguće je koristiti vlažni oksidni materijal ispod 20% u ulošku sivog liva SL20, miješanjem sa suhim i neoksidiranim materijalom.

6. REFERENCE

- [1] Marković, S.: Principles of metalcasting, Beograd, 1999.,
- [2] Rosenthal P., Heine W.: Principles of metal casting, New York, 1955.,
- [3] Gulišija, Z.: Osnove livačke tehnologije, Beograd, 1992.,
- [4] Hoffman, F.: Technologier Giessereiformstoffe, Schaffhausen, 1979.

UTJECAJ FERITIZIRAJUĆEG ŽARENJA NA MEHANIČKA SVOJSTVA NODULARNOG LIVA

INFLUENCE OF FERRITIZING ANNEALING ON MECHANICAL PROPERTIES OF DUCTILE IRON

Doc. dr. Almaida Gigović-Gekić, Emana Đananović, dipl. inž., prof. dr. sc. Hasan
Avdušinović
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Travnička cesta 1, 72 000 Zenica, BiH

Ključne riječi: nodularni liv, feritizirajuće žarenje, mehanička svojstva, mikrostruktura

REZIME

Nodularni liv je pseudobinarna legura željeza i ugljika kod koje je ugljik izlučen u obliku nodula (kuglastog) grafita. Zahvaljujući specifičnom obliku grafita, nodularni liv, ima dobru kombinaciju svojstava kao što su: izduženje, granica tečenja, dobra žilavost, livkost i mašinska obradivost. Na mehanička svojstva nodularnog liva pored grafita najveći utjecaj imaju mikrostrukturne komponente: ferit, perlit, austenit, martenzit ili kombinacije navedenih mikrostrukture. U radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja termičke obrade tj. postupka feritizirajućeg žarenja na mikrostrukturu a samim tim i na mehanička svojstva nodularnog liva.

Keywords: ductile iron, ferritizing annealing, mechanical properties, microstructure

RESUME

Ductile iron is a pseudo-binary alloy of iron and carbon where the carbon is precipitated in the form of nodules (spherical) graphite. The ductile iron, thanks to the specific form of graphite, has a good combination of properties such as elongation, yield strength, good toughness, castability and mechanical workability. Except of graphite, the microstructural components: ferrite, pearlite, austenite, martensite or a combination of those microstructures have the greatest influence on the mechanical properties of ductile iron. The paper describes influence of the heat treatment that is ferritizing annealing on the microstructure and the mechanical properties of ductile iron.

1. UVOD

Nodularni liv je legura željeza koja pripada familiji željeznih livova s grafitom, kod kojeg je ugljik izlučen u obliku nodula (kuglastog) grafita. Hemijski sastav nodularnog liva ima približno eutektički sastav. U odnosu na ostale vrste željeznih livova hemijski sastav nodularnog liva razlikuje se po prisutnosti elemenata koji utječu na formiranje nodularnog grafita, kao što su: Mg, Ce i drugi [1]. Na mehanička svojstva nodularnog liva pored grafita najveći utjecaj imaju mikrostrukturne komponente: ferit, perlit, austenit, martenzit ili kombinacije navedenih mikrostrukture. Zbog specifičnog oblika grafita, nodularni liv, ima

povoljnu kombinaciju svojstava kao što su: izduženje, granica tečenja, dobra žilavost, livkost i mašinska obradivost. Mikrostruktura nodularnog liva sastoji se od grafitnih nodula u feritno-perlitnom matriksu. U većini slučajeva grafitne nodule okružene su feritom, a ostatak metalnog matriksa je perlit. Udio ferita, odnosno perlita u metalnom matriksu nodularnog liva zavisi od hemijskog sastava, brzine hlađenja kroz područje eutektoidne transformacije te volumnog udjela i broja grafitnih nodula.

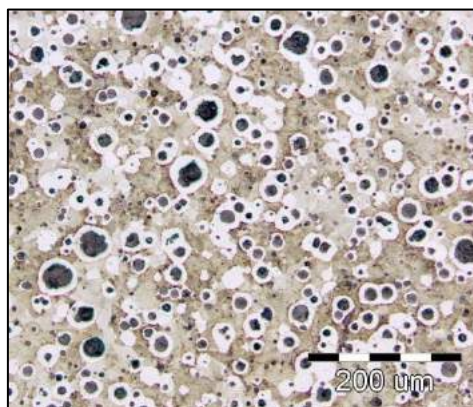
Termičkim postupkom žarenje moguće je dobiti odlivak nodularnog liva s visokom duktilnošću i žilavošću, smanjenom čvrstoćom, tvrdoćom i poboljšanom mašinskom obradivošću. U zavisnosti da li se želi postići razlaganje karbida ili feritna mikrostruktura razlikuje se potpuno i feritizirajuće (potkritično) žarenje [2,3]. Cilj istraživanja čiji rezultati su prikazani u ovom radu je bio da se ispita utjecaj termičke obrade tj. postupka feritizirajućeg žarenja na mikrostrukturu nodularnog liva, a samim tim i na mehanička svojstva [4].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Da bi se ispitaio utjecaj feritizirajućeg žarenja na mikrostrukturu nodularnog liva bilo je potrebno definisati tehnologiju žarenja koja bi polaznu feritno-perlitu mikrostrukturu transformisala u feritnu. Kao polazni materijal za ispitivanje koristio se nodularni liv EN-GJS-600. Hemijski sastav polaznog materijala dat je u tabeli 1a izgled mikrostrukture predstavljen je na slici 1.

Tabela 1. Hemijski sastav nodularnog liva EN-GJS-600

Hemijski sastav, [mas. %]								
C	Si	Mn	P (max)	S (max)	Cr	Mg	Ni	Cu
3,34	2,55	0,73	0,015	0,012	0,053	0,03	0,027	0,6



Nital 100x

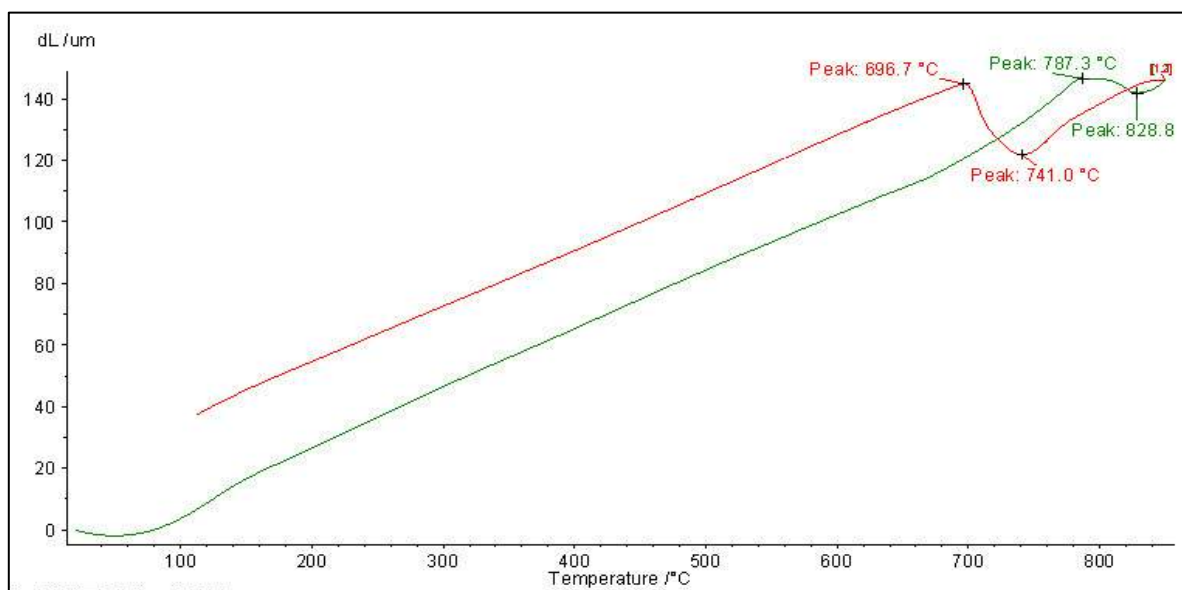
Slika 1. Mikrostruktura nodularnog liva prije termičke obrade

Kao osnov za definisanje tehnologije termičkog tretmana koristila se dilatometrijska analiza da bi se odredilo temperaturno područje odvijanja faznih transformacija polaznog materijala. Nakon provedene dilatometrijske analize uzorci polaznog materijala su termički tretirani. Na termički tretiranim uzorcima provedena su metalografska ispitivanja i ispitivanje mehaničkih svojstava (ispitivanje zatezanjem, utrošene energije udara i tvrdoće).

3. REZULTATI I ANALIZA

3.1. Dilatometrijska analiza

Dilatometrijska analiza urađena je na dilatometru tipa DIL 402/C/7 – proizvođača Netzsch. Fazne transformacije u zavisnosti od temperature prate se na osnovu promjene dužine štapa (dL) tj. cilindričnog uzorka u odnosu na temperaturu (T). Dužina ispitivanog uzorka je 25 mm, a prečnik 5 mm. Ispitivanje je izvedeno u statičkoj zaštitnoj atmosferi dušika, da bi se izbjegla reakcija ispitivanog materijala i zraka na povišenim temperaturama. Uzorak je zagrijavan na temperaturu 850°C, brzinom 5 K/min i hlađen do sobne temperature, tj. do 20°C brzinom 5 K/min. Na slici 2. dat je prikaz dilatometrijskih krivih zagrijavanja i hlađenja ispitivanog uzorka. U tabeli 2. dat je opis transformacije i vrijednost temperature za odgovarajuće tačke pri zagrijavanju, odnosno hlađenju uzorka.



Slika 2. Dilatometrijske krive zagrijavanja i hlađenja uzorka

Tabela 2. Položaj tačaka transformacije u odnosu na temperaturu

Oznaka	Opis transformacije	Promjene u mikrostrukturi	Temperatura, [°C]
Ac ₁	Ferit+Perlit → Ferit+Austenit	Pojava austenitne faze	787,3
Ac ₃	Ferit+Austenit → Austenit	Završetak transformacije u austenit	828,8
Ar ₃	Austenit → Ferit	Početak transformacije austenita	741,0
Ar ₁	Austenit+Ferit → Ferit+Perlit	Završetak transformacije u ferit i perlit	696,7

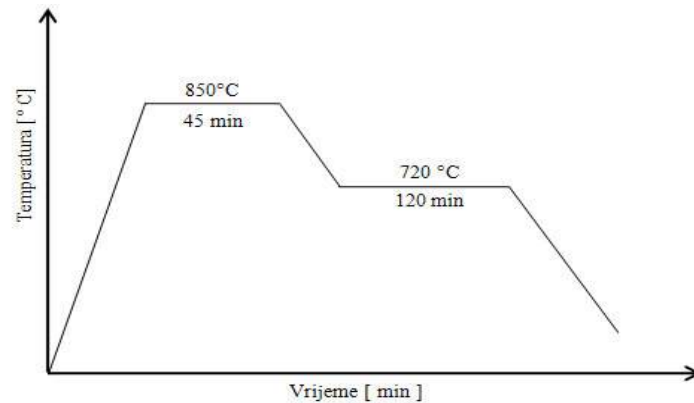
3.2. Tehnologija termičkog tretmana

Na osnovu podataka dobijenih sa slike 2. i tabele 2. može se reći da je, pri hlađenju, područje transformacije austenitne mikrostrukture u feritnu u temperaturnom intervalu od 741,0 do 696,7°C, kao i da je temperatura austenitizacije (završetka formiranja austenita) 828,8°C.

Vrijeme držanja uzoraka na temperaturi austenitizacije određeno je iz literature tj. 1 h za svakih 25,4 mm poprečnog presjeka (debljine stijenke).

U odnosu na navedeno kao i dimenzije tretiranih uzoraka usvojena je tehnologija termičke obrade (feritizirajuće žarenje) kako slijedi, slika 3:

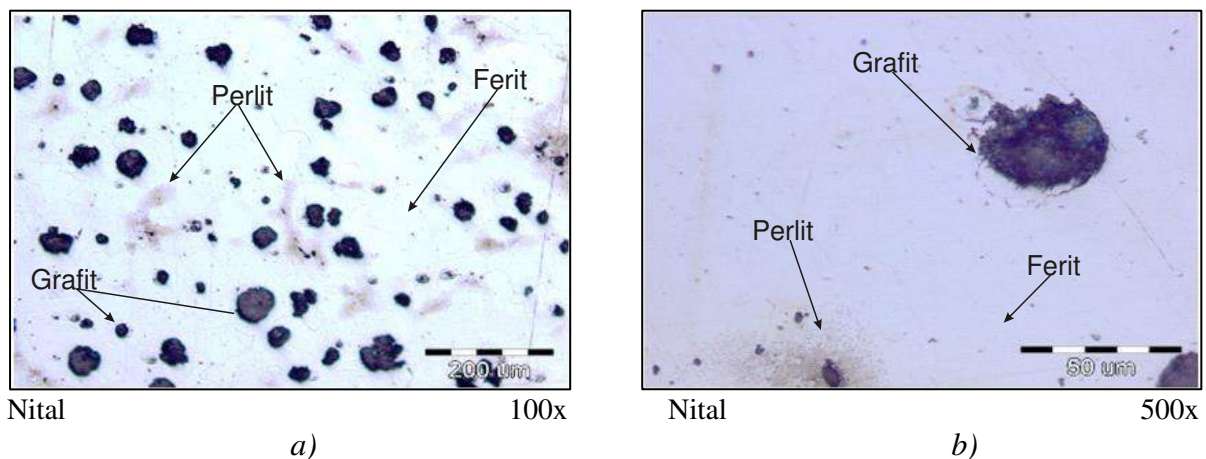
- Zagrijavanje na temperaturu 850°C
- Držanje 45 minuta na 850°C
- Hlađenje do temperature 720°C
- Držanje 2 sata na 720°C
- Hlađenje u peći do sobne temperature.



Slika 3. Šematski prikaz postupka feritizirajućeg žarenja

3.3. Metalografska analiza

Nakon provedene termičke obrade na uzorcima, urađena je metalografska analiza uzoraka na optičkom mikroskopu Olympus sa maksimalnim povećanjem 1000x. Izgled mikrostrukture uzoraka nakon provedenog termičkog tretmana prikazan je na slici 4.



Slika 4. Mikrostruktura nodularnog liva poslije termičke obrade : a) povećanje 100x i b) povećanje 500x

Analiza mikrostrukture je pokazala da je u polaznim uzorcima nodularnog liva prisutna feritno – perlitna mikrostruktura. Kod uzoraka, koji su tretirani feritizirajućim žarenjem, prisutna je feritna mikrostruktura sa veoma malim udjelom perlita koji je zanemariv. Prisustvo manje količine zaostalog perlita nakon postupka termičke obrade vjerovatno je

rezultat povišenog sadržaja perlitizirajućih elemenata u uzorcima (povišen sadržaj mangana i bakra u materijalu).

3.4 Ispitivanje mehaničkih svojstava

U okviru mehaničkih ispitivanja izvršena su ispitivanja zatezanjem, ispitivanje utrošene energije udara i ispitivanje tvrdoće. Epruvete su ispitivane u polaznom stanju i nakon termičke obrade na sobnoj temperaturi. Rezultati ispitivanja zatezanjem prikazani su u tabeli 3. Epruvete za ispitivanje zatezanjem urađene su prema standardu BAS EN ISO 6892 - 1:2011 [5].

Tabela 3. Rezultati ispitivanja zatezanjem

Uzorak	Polazno stanje				Termički tretirano stanje			
	R _{p0,2} [N/mm ²]	R _m [N/mm ²]	A [%]	Z [%]	R _{p0,2} [N/mm ²]	R _m [N/mm ²]	A [%]	Z [%]
1.	377	640	9,1	9	-*	-	-	-
2.	372	629	5,4	11	308	466	21,5	21
3.	353	581	-	11	308	459	18,5	23

*Epruveta pukla prije izražene granice tečenja

Ispitivanje utrošene energije udara urađeno je na epruvetama izrađenim prema prema standardu BAS EN 10045-1/1998 [6] na sobnoj temperaturi sa nazivnom energijom klatna od 150 J. Rezultati ispitivanja dati su u tabeli 4.

Tabela 4. Vrijednosti ispitivanja utrošene energije udara

Uzorak	Polazno stanje		Termički tretirano stanje	
	Utrošena energija KV 150 J		Utrošena energija KV 150 J	
	Pojedinačno	Prosjek	Pojedinačno	Prosjek
1	3,4	2,9	11,8	12,1
2	3,1		14,7	
3	2,3		9,8	

Tvrdoća je ispitana prema metodi Brinell-a (HBW) u skladu sa standardom BAS EN ISO 6506-1:2007 [7], tabela 5. Za ispitivanje tvrdoće korišteni su uzorci iz epruvete za ispitivanje utrošene energije udara.

Tabela 5. Rezultati ispitivanja tvrdoće

Rezultati ispitivanja (HBW 2,5/187,5)			
Polazno stanje		Termički tretirano stanje	
Pojedinačne vrijednosti	Prosjek	Pojedinačne vrijednosti	Prosjek
229	226,6	166	166
224		166	
227		167	
229		167	
224		166	

U poređenju sa polaznim stanjem kod uzoraka koji su termički tretirani može se uočiti očekivani pad vrijednosti čvrstoćnih svojstava uslijed preovladavajuće feritne mikrostrukture metalnog matriksa. Nakon termičkog tretmana prosječna vrijednost zatezne čvrstoće i konvencionalnog napona tečenja je 462,5 MPa i 308 MPa respektivno, u odnosu na polazno stanje gdje su te vrijednosti u prosjeku bile 616 MPa i 367 MPa. Duktilna svojstva su se znatno poboljšala pa je vrijednost suženja nakon termičkog tretmana 22% a izduženja 20%. Dakle, vrijednost suženja se povećala 100 % a izduženja oko 170%. Vrijednost utrošene energije udara se povećala na 12,1 J tj. oko četiri puta, a tvrdoća smanjila na 166 HBW tj. za oko 26%.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu analize dobijenih rezultata može se zaključiti da primjenom definisane tehnologije termičke obrade može se dobiti feritna mikrostruktura koja će imati povoljan utjecaj na mehanička svojstva nodularnog liva. Novonastala mikrostruktura je posebno imala utjecaja na poboljšanje duktilnih svojstava. Vrijednost suženja se povećala 100 % a izduženja oko 170% dok se vrijednost utrošene energije udara povećala oko četiri puta. Vrijednosti čvrstoćnih svojstava su se smanjile za oko 20%.

U mikrostrukturi je primjećeno neznatno prisustvo perlita pa se preporučuje da bi trebalo produžiti vrijeme držanja na temperaturi feritizirajućeg žarenja a u skladu sa literaturnim podacima.

5. LITERATURA

- [1] Ostojić M., Beroš A.: Nodularni liv, Fakultet za metalurgiju i materijale, Univerzitet u Zenici, Zenica, 2008.,
- [2] Glavaš Z., Unkić F.: Lijevanje željeznih metala, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.,
- [3] Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels, edited by Harry Chandler, ASM International, 1995.,
- [4] Grupa autora, Ljevački priručnik, Zagreb, 1985.,
- [5] BAS EN ISO 6892 - 1:2011.,
- [6] BAS EN 10045-1/1998.,
- [7] BAS EN ISO 6506-1:2007.

**POBOLJŠANJE TRETMANA SEKUNDARNE METALURGIJE U
PROIZVODNJI ČELIKA ZA OTKOVKE U ŽELJEZARI ZENICA**

**IMPROVEMENT OF SECONDARY METALLURGY TREATMENT
DURING PRODUCTION OF STEEL FOR THE FORGINGS IN
STEELWORK ZENICA**

Mr. sc. Omer Kablar¹, prof. dr. sc. Aida Mahmutović², vanredni profesor, mr. sc. Menzur
Plaćo¹, mr. sc. Šaban Žuna², viši asistent

¹ArcelorMittal Zenica

72 000 Zenica, Bosna i Hercegovina

²Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale

72 000 Zenica, Bosna i Hercegovina

Ključne riječi: sekundarna metalurgija, konstrukcioni čelici, Magmasoft

REZIME

Praktični zadatak ovog rad je baziran na poboljšanju čistoće i izvatka kovačkih ingota, a na primjeru ugljeničnih čelika proizvedenih u Željezari Zenica.

U tom smislu izvršena je izmjena postojeće tehnologije u segmentu tretmana sekundarne metalurgije u proizvodnji tečnog čelika. U radu su detaljno opisane mjere koje su poduzete u cilju poboljšanja postojeće tehnologije obrade tečnog čelika postupcima sekundarne metalurgije, a koje se prije svega odnose na spriječavanje izljeva oksidne troske, izmjenu načina rada na LF uređaju, na VD vakuum-uređaju, kao i izmjene u načinu dodavanja livnog praha i korištenje visokoegzotermnih prahova po završetku livenja i dr. Uvedenim mjerama unaprijeđeni su tretmani sekundarne metalurgije u postojećim pogonskim uslovima, te poboljšana čistoća ugljeničnih čelika kvaliteta C45E, a čeličanski škart smanjen.

Keywords: secondary metallurgy, structural steels, Magmasoft

ABSTRACT

The practical objective of this paper was based on improving the cleanliness of forging ingots, improving the ingots yield by the reduction of ingot head, taking the example carbon steels produced in Steelwork Zenica

In that sense, the modification of existing technologies has been done in the segment of secondary metallurgy during production of liquid steel. The paper describes in detail the measures taken to improve the existing technology of liquid steel production in the secondary metallurgy processes, which are primarily related to the prevention of spillage BOF oxide slag in the ladle during tapping, adopting

different operation practice at the LF device, VD vacuum device, as well as changes in the way of addition a casting powder and use of high exothermic covering powders at the end of casting, etc.

With introduced measures of secondary metallurgy treatments has been improved in existing working conditions, and improvement is done regarding cleanliness of carbon steels grade C45E and also rejects caused by steelmaking has been reduced.

1. UVOD

Željezara Zenica raspolaže kovačkim kapacitetima za proizvodnju teških otkovaka koji imaju veoma široko područje primjene.

Cilj ovog rada je da se ukaže u kojoj mjeri poboljšanja tretmana sekundarne metalurgije mogu doprinijeti povećanju stepena čistoće čelika [1], te ispunjenju zahtjeva za isporuku otkovaka prema standardu ISO 4967, a na primjeru ugljeničnih čelika C45E koji su imali najveći procenat škarta (oko 4,20 %) među čelicima prerađivanim kovanjem [2].

Inače proizvedeni otkovci moraju u principu zadovoljiti zahtjeve u pogledu hemijskog sastava, mehaničkih osobina, strukture, nemetalnih uključaka po DIN standardu (DIN 50602-K4) i po standardu ISO 4967, pri čemu je ISO standard dosta strožiji u odnosu na DIN standard. Zapaženo je da čistoća čelika u pogledu nemetalnih i oksidnih uključaka nije zadovoljavajuća, što je ukazivalo da primjenjena postojeća tehnologija proizvodnje ne obezbjeđuje kvalitet otkovaka prema standardu ISO 4967 [3], te su uvedene mjere za poboljšanje i čistoće čelika i ukupnog izvatka u proizvodnji ingota.

Također su predstavljeni rezultati simulacija očvršćavanja ingota prije i poslije uvedenih mjera poboljšana tretmana sekundarne metalurgije.

2. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE ČELIKA KVALITETA C45E

U praktičnom dijelu rada prikazan je kvalitet čelika C45E. Čelik ovog kvaliteta izrađuje se u kiseoničkom konvertoru, a dorađuje na LF-u, a namijenjen je za proizvodnju otkovaka. Hemijski sastav čelika kvaliteta C45E dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav čelika kvaliteta C45E [3].

Hemijski element	C	Si maks	Mn	P maks	S maks	Cr maks	Mo maks	Ni maks	Cr+Mo+Ni maks
Maseni procenat	0,42-0,50	0,40	0,50-0,80	0,045	0,045	0,40	0,10	0,40	0,63

Izrada talina u kiseoničkom konvertoru

- uložak za proizvodnju navedenog kvaliteta čelika se priprema po tehnološkom propisu pri čemu sirovo gvožđe mora biti poznatog hemijskog sastava i temperature,
- masa metalnog uložka treba da iznosi 110 t za dobijanje tečnog čelika od 96,5 t,
- u zavisnosti od formata ingota, od livne postave za talinu, masa metalnog uložka se može povećati ili smanjiti,
- redosljed punjenja šarže i tehnološki proces izrade čelika u kiseoničkom konvertoru se vodi prema postojećim tehnološkim propisima,

- za kvalitet C45E pred izljev iz kiseoničkog konvertora tečni metal treba da ima sadržaj P < 0,020 %, a sadržaj S što niži,
- temperatura navedenog kvalitet čelika pred izljev iz kiseoničkog konvertora treba da iznosi $1650 \pm 10^{\circ}\text{C}$,
- dezoksidacija se vrši sa FeSiMn i FeSi, a po potrebi i FeMn,
- livni kazan treba biti zagrijan na temperaturu od $1000 - 1100^{\circ}\text{C}$.

Rafinacija talina na LF-u

Redukcija troske se vrši dodatkom sitnog FeSi uz eventualni dodatak karburita; sekundarna troska formira se dodatkom kreča i fluorita i mora biti odgovarajućeg hemijskog sastava i fluidnosti.

Hemijski sastav čelika mora ležati u granicama propisa hemijske analize čelika, a za kvalitete čelika C45E sadržaj C i Mn treba da bude oko srednje vrijednosti propisane hemijske analize za čelik kvaliteta C45E (C 0,45-0,46% i Mn oko 0,65%), sadržaj Si treba biti oko 0,20-0,25 %, dok se nastoji se da sadržaj Cr bude 0,25-0,30 %, Ni 0,15 %, te Mo 0,7 % [4].

Homogenizacija hemijskog sastava taline i temperature vrši se za vrijeme obrade na LF-u uz produhavanje taline argonom. Za kvalitet čelika C45E temperatura završetka obrade na LF-u je oko 1650°C .

Vakuumiranje talina

- trajanje vakuumiranja je 20 min., a računa se od momenta nastanka dubokog vakuuma (ispod 3 mbar),
- temperatura na početku procesa vakuumiranja za kvalitet C45E je 1640°C , a na kraju procesa vakuumiranja 1570°C ,
- sadržaj vodika nakon vakuumiranja treba biti ≤ 2 ppm.

Obrada taline nakon vakuumiranja

- dolegiranje nakon vakuumiranja se vrši sa Al zvjezdicama nastojeći da sadržaj Al bude oko 0,030 %,
- ispiranje-homogenizacija taline se vrši laganim produhavanjem argonom, a za vrijeme homogenizacije ne smije se vidjeti "gola" uzburkana površina tečnog metala kako bi se izbjegla naknadna reoksidacija čelika,
- homogenizacija se vrši minimalno 10 min., odnosno do temperature 1550°C ,
- karakteristična temperatura livenja za ovaj kvalitet iznosi $1545 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

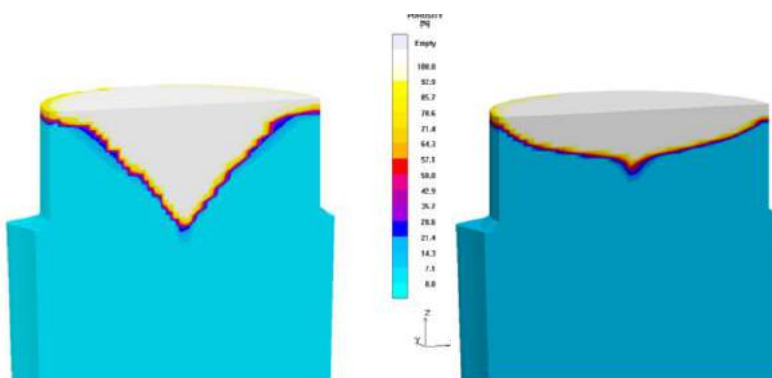
Pripremu kokila i kapa, priprema livne postave, livenje, stripovanje i otprema ingota se vrši prema odgovarajućim tehnološkim propisima.

3. KONCEPT IZMJENE STANDARDNE TEHNOLOGIJE

Kako bi se postiglo značajno poboljšanje stepena čistoće čelika za izradu otkovaka uvedena su poboljšanja u tretmanima sekundarne metalurgije u Željezari Zenica, te je:

- uveden veći stepen dezoksidacije pri izljevu iz konvertora povećanjem količine dodanog aluminija na najmanje 1 kg/t čelika uz dodatak ukupno potrebnog silicija,
- uvedeno je legiranje aluminijem poslije vakuumiranja, injektiranjem Al - žice,
- izmijenjen je kvalitet vatrostalnog materijala ulivnog sistema,
- promijenjen je dizajn egzo okvira i kvalitet pokrivnog praha za glave ingota,
- prilagođen je intenzitet produhavanja argonom tehnološkoj operaciji, obrade kalcijem u postojećim uslovima,
- kontinuirano je praćeno formiranje troske u kazanu, pri izljevu iz konvertora i u toku obrade na LF-uređaju preko praćenja hemijskog sastava konvertorske troske, kazanske troske i aktiviteta kisika,
- uvedeno je dodavanje CaSi - žica nakon vakuumiranja,
- uvedeno je preciznije vođenje temperaturnog režima taline,
- primijenjen je novi način dodavanja livnog praha.

Na slici 2. su predstavljeni rezultati simulacija očvršćavanja 25 tonskog ingota prije i poslije promjene dizajna egzo okvira, kvaliteta pokrivnog praha za glave ingota i primjene novog načina dodavanja livnog praha. Navedene mjere su značajno doprinijele smanjenju lunkera i neophodnog odrezivanja glave ingota, odnosno povećanju izvatka.



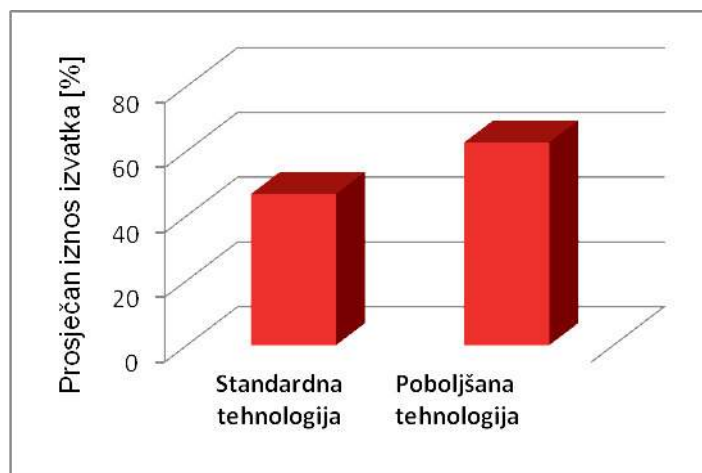
Slika 1. Rezultati Magmasoft simulacije očvršćavanja 25 t ingota prije (lijevo) i poslije (desno) uvedenih poboljšanja [2].

Većim dodatkom aluminija u kazan pred izljev taline iz kiseoničkog konvertora, dodatka aluminija tokom obrade na LF - uređaju, i posebno injektiranjem Al-žice tokom obrade nakon vakuumiranja dovelo je do većeg iskorištenja dezoksidacione sposobnosti aluminija. Na ovaj način postiglo se značajno poboljšanje dezoksidiranosti taline i kazanske troske što je rezultiralo i manjim sadržajem nemetalnih uključaka, kao i njihovom modifikacijom [2]. Također se značajno poboljšao kvalitet otkivaka pri kontroli ultrazvukom, a smanjen je i broj detektovanih grešaka, od kojih su neke vrste potpuno i eliminisane.

Posebno je smanjen udio čeličanskog škarta koji može predstavljati velike gubitke u procesu proizvodnje otkivaka. Također taline izrađene po poboljšanoj tehnologiji zadovoljavaju ISO 4967 standard u pogledu sadržaja oksidnih i sulfidnih uključaka.

Na osnovu pregleda masa ingota i otkivaka u odnosu na redovni i vanredni škart po standardnoj tehnologiji i po poboljšanoj tehnologiji konstantovano je da prosječan iznos izvotka iznosi 62,7% po poboljšanoj tehnologiji i 46,8% po standardnoj tehnologiji [5].

Na dijagramu, slika 2., predstavljeni su prosječni iznosi izvotka za taline rađene po standardnoj i po poboljšanoj tehnologiji.



Slika 2. Usporedba prosječnih procenata izvotka za taline izrađene po standardnoj i poboljšanoj tehnologiji [5].

Na osnovu dijagrama sa slike 2., kao i provedenih ispitivanja veličine i hemijskog sastava nemetalnih uključaka [2, 4] može se zaključiti da taline proizvedene po poboljšanoj tehnologiji, u pogledu mjera sekundarne metalurgije, imaju ne samo veći izvadak u odnosu na taline rađene po standardnoj tehnologiji, nego i značajno poboljšan stepen čistoće čelika.

4. ZAKLJUČAK

Zbog konstantnog poboljšanja tehnologija za proizvodnju čelika pred proizvođačima čelika se danas postavljaju sve strožiji zahtjevi u pogledu kvaliteta.

Sa izmjenom postojeće tehnologije u proizvodnji čelika, a posebno u segmentu izmjene u provođenju tretmana sekundarne metalurgije moguće je poboljšati i unaprijediti stepen čistoće čelika. Taline izrađene po poboljšanoj tehnologiji zadovoljavaju ISO 4967 standard u pogledu sadržaja oksidnih i sulfidnih uključaka.

S obzirom da udio škarta zbog čeličanskih grešaka može predstavljati velike gubitke u procesu proizvodnje otkivaka, primjenom poboljšanih postupaka sekundarne metalurgije značajno se može smanjiti udio škarta zbog čeličanskih grešaka, i povećati ukupan izvadak u proizvodnji otkovaka.

5. LITERATURA

- [1] Ghosh, A.: Secondary Steelmaking: Principles and Applications, CRC Press 2000.,
- [2] Kablar, O.: „Poboljšanje tretmana sekundarne metalurgije u proizvodnji konstrukcionih čelika u Arcelormittal Zenica“, magistarski rad, Univerzitet u Zenici 2014.,
- [3] Mahmutović A., Kablar O., Žuna Š, Adilović A., Arnaut N., Balihodžić N: „Poboljšanje stepena čistoće otkovaka tretmanima sekundarne metalurgije u željezari zenica“ IX Naučno - stručni simpozij sa međunarodnim učešćem “METALNI I NEMETALNI MATERIJALI: proizvodnja-osobine-primjena“ Zenica, BiH, 23.-24. april 2012.,
- [4] EN 10083-2: Steels for quenching and tempering, European committee for standardization 2006.,
- [5] Bašić E.: „Poboljšanje tretmana sekundarne metalurgije u proizvodnji ugljeničnih čelika u željezari Zenica“, diplomski rad, Univerzitet u Zenici 2014.

THE INFLUENCE OF ZIRCONIUM ON THE MACHINABILITY AND IMPACT ENERGY OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL

Doc. dr. sc. Derviš Mujagić¹, prof. dr. sc. Aida Mahmutović², doc. dr. sc. Mustafa
Hadžalić¹, Amna Karić, dipl. ing. hem.²

¹Metallurgical Institute "Kemal Kapetanović"
Zenica, Bosnia and Herzegovina

²University of Zenica, Faculty of Metallurgy and Materials Science
Zenica, Bosnia and Herzegovina

Keywords: stainless steel, machinability, non-metallic inclusions, manganese sulphide,
zirconium

ABSTRACT

Stainless steel plays an important role in all emerging technologies. Detrimental effects of inclusions in steel do not only depend on their sizes, shape, distribution, but also on their chemical composition and mechanical properties. For this reason, the control of formation of non metallic inclusions and the characterization present the basis of improvement of steel product properties and lead to sustainable development in design of new steel grades. In order to produce steels with better machinability, such as AISI 303 grades, a modification of inclusions with carefully designed chemical composition is presented. In this work detailed SEM/EDS analyses of inclusions – manganese sulphides modified by zirconium are presented. Also, the results of tests of machinability (cutting force and surface roughness) and impact energy for the melt without additions of alloying elements and with the addition of zirconium are presented.

1. INTRODUCTION

Stainless steel type 1.4305 or X8CrNiS18-9 (standard EN 10088-3:2005) is known as grade AISI 303 stainless steel. Grade AISI 303 is the most readily machinable of all the austenitic grades of stainless steel. The machinable nature of grade AISI 303 is due to the presence of sulphur in the steel composition [1-4].

The AISI 303 stainless steel referred to as “free-machining” stainless steel has the following nominal chemical composition, Table 1 [5].

Table 1: Nominal chemical composition of standard AISI 303 austenitic stainless steel (wt. %)

C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
0.15	2.00	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.2	0.15 min

The aim of the research was to examine the possibility of reducing the effect of sulphur on the mechanical properties of AISI 303 by microalloying with zirconium, which can modify the manganese sulfide and improve machinability.

2. INFLUENCE OF ZIRCONIUM ON STEELS

Zirconium is highly reactive and has a strong affinity, in decreasing order, for oxygen, nitrogen, sulphur, and carbon. Its affinity for oxygen, sulphur, and nitrogen is the primary reason for its use in steelmaking. Addition of zirconium prevents grain growth at typical reheating temperatures around 1200 °C. Also zirconium delays austenite crystallization, and prevents strain aging but its use for either of these reasons is limited.

When used as a micro alloying agent, zirconium recoveries are invariably quite low. However it is to be noted that the function of zirconium is not to remain in solution in steel but to scavenge oxygen, sulphur, and nitrogen impurities or modify inclusions through the formation of complex sulphides and oxy-sulphides.

Zirconium has strong ability to fix sulphur and hence can be used as a partial replacement for manganese to prevent hot shortness. Zirconium sulfide is significantly more stable than manganese sulfide in steel. Therefore, if enough free zirconium is available during the early stages of solidification of liquid steel, zirconium sulfide will form and prevent the formation of manganese sulfide. Zirconium sulfide is much more refractory than manganese sulfide and practically non deformable during hot rolling while, in aluminium killed steels, manganese sulfide produces long flat stringer inclusions in hot rolled steel.

Zirconium additions to low carbon and micro alloyed steels have been shown to be effective in improving toughness and ductility by forming (Mn, Zr)S inclusions, which are less plastic than manganese sulfide inclusions, and through grain refining of austenite, leading to a finer grain size [6].

Sulphides and silicates that exist in the zirconium free steel are modified into fine oxides in the zirconium bearing steel. When the zirconium contents range from 0,01 % to 0,03 %, the low temperature toughness of the steel can be substantially improved while its room temperature strength and ductility have no apparent change. The refinement of grain size by the addition of zirconium is one of the main reasons for this toughness improvement. Zirconium also raises the yield/tensile ratio and improves weldability through the reduction of under bead cracking and the elimination of porosity.

3. EXPERIMENTAL WORK

The aim of the research was to examine the possibility of improving machinability of AISI 303 stainless steel microalloying by zirconium. Zirconium seem to exert beneficial effects by promoting the retention of globular-shaped sulphide type inclusions [5].

The intention is to make better machinability of AISI 303 stainless steel but to keep good mechanical properties. Zirconium is considered to have a less harmful effect than sulphur on mechanical properties.

In the Department for melting and metal castings Metallurgical Institute "Kemal Kapetanovic", University of Zenica were made four melts based on austenitic stainless steel AISI 303; one of which was without alloying elements and the other alloyed with zirconium. Melting and casting of austenitic stainless steel AISI 303 was carried out in a vacuum induction furnace with a capacity of 20 kg, the maximum power of 40 kW. This furnace is intended for the production of liquid metal of high purity.

After casting the ingots were all subjected to heat treatment: solution annealing – in the first heated to a temperature of 1050 °C, then rapidly cooled in water.

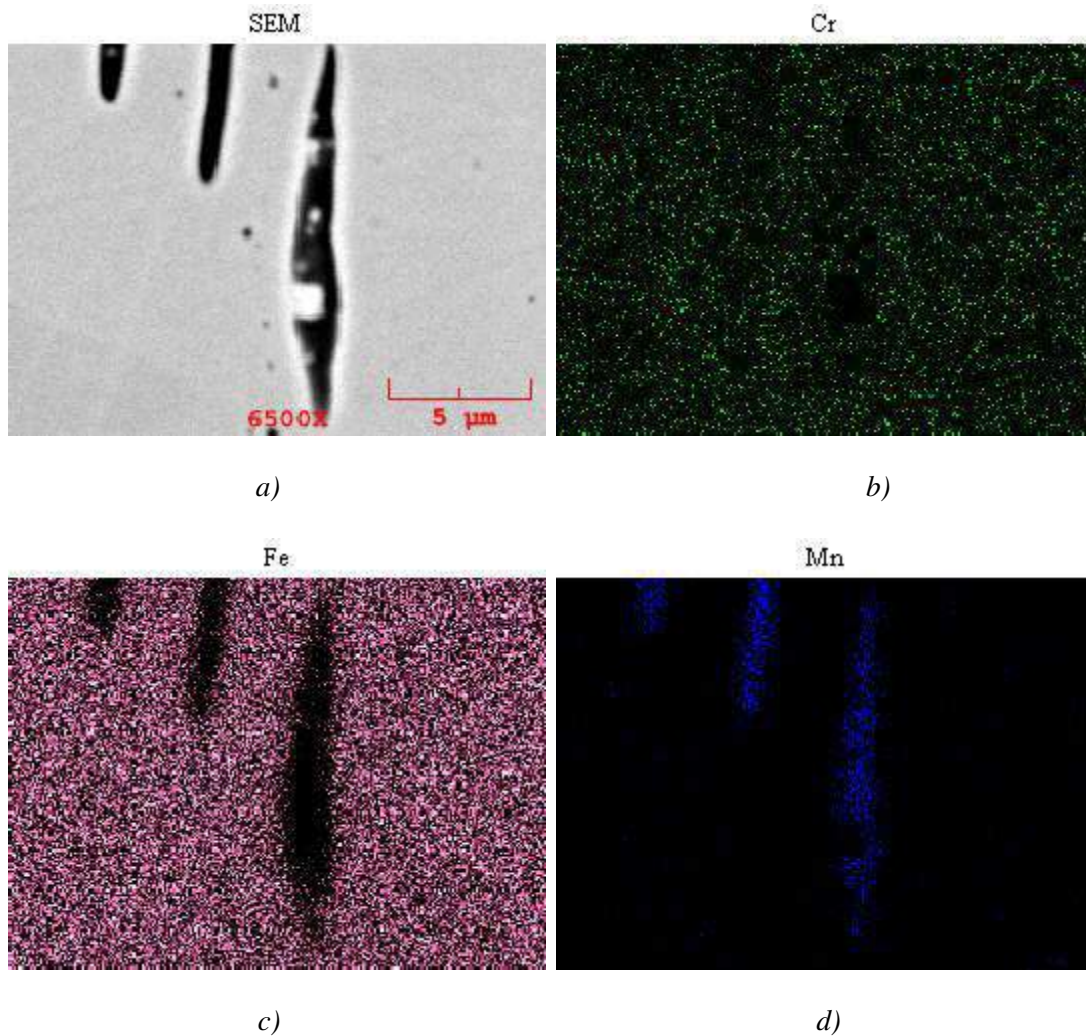
The chemical composition of the produced melt austenitic stainless steel AISI 303 is given in Table 2.

Table 2: Chemical composition of modified AISI 303 austenitic stainless steels, (wt. %)

Designation of melt	Chemical composition (%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	B	Zr
AISI 303	0.03	0.42	0.61	0.021	0.18	18.3	9.4	–	–
AISI 303+Zr	0.04	0.35	0.75	0.021	0.17	18.8	9.4	–	0.016

3.1. SEM results of non-metallic inclusions of steel modified by zirconium

Figure 1 presents elemental distribution of typical non-metallic inclusions for the stainless steel AISI 303 modified by zirconium performed by scanning electron microscope (SEM) Jeol JSM 5610 with attached energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) system Gresham Scientific Instruments Ltd., Model No.: Sirius 10/SUTW at accelerating voltage of 15 kV. EDS maps show an increase of concentration of manganese, sulphur and zirconium which means that these are complex manganese sulphides connected on zirconium-oxyde-sulphide.



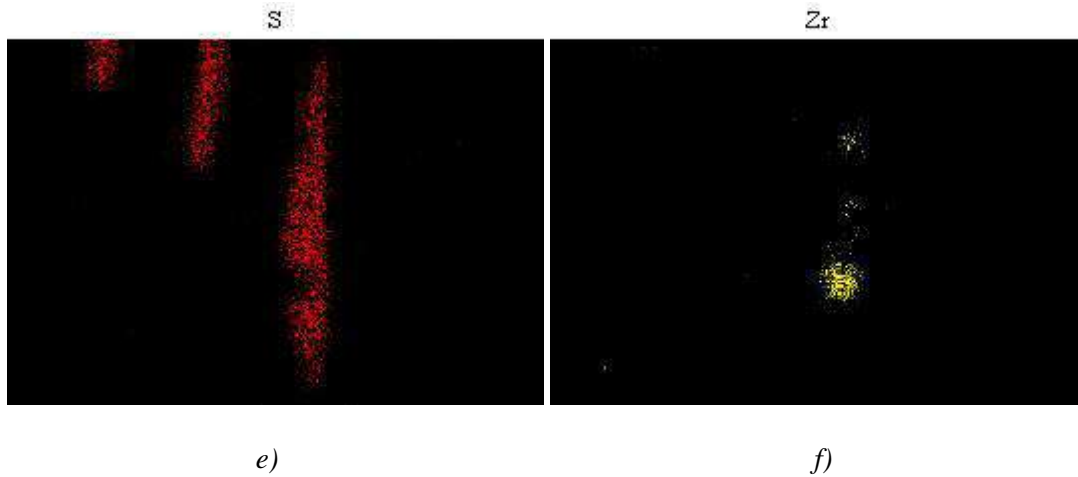


Figure 1: SEM and EDS maps of chromium, iron, manganese, sulphur and zirconium of non-metallic inclusion in AISI 303 stainless steel modified by zirconium.

In high chromium steel like AISI 303, zirconium can form complex precipitates which can occur in micro-segregation bands. Zirconium can affect the shape of manganese sulfide inclusions.

Figure 2 shows the analysis of the points of one of the inclusions featured SEM image.

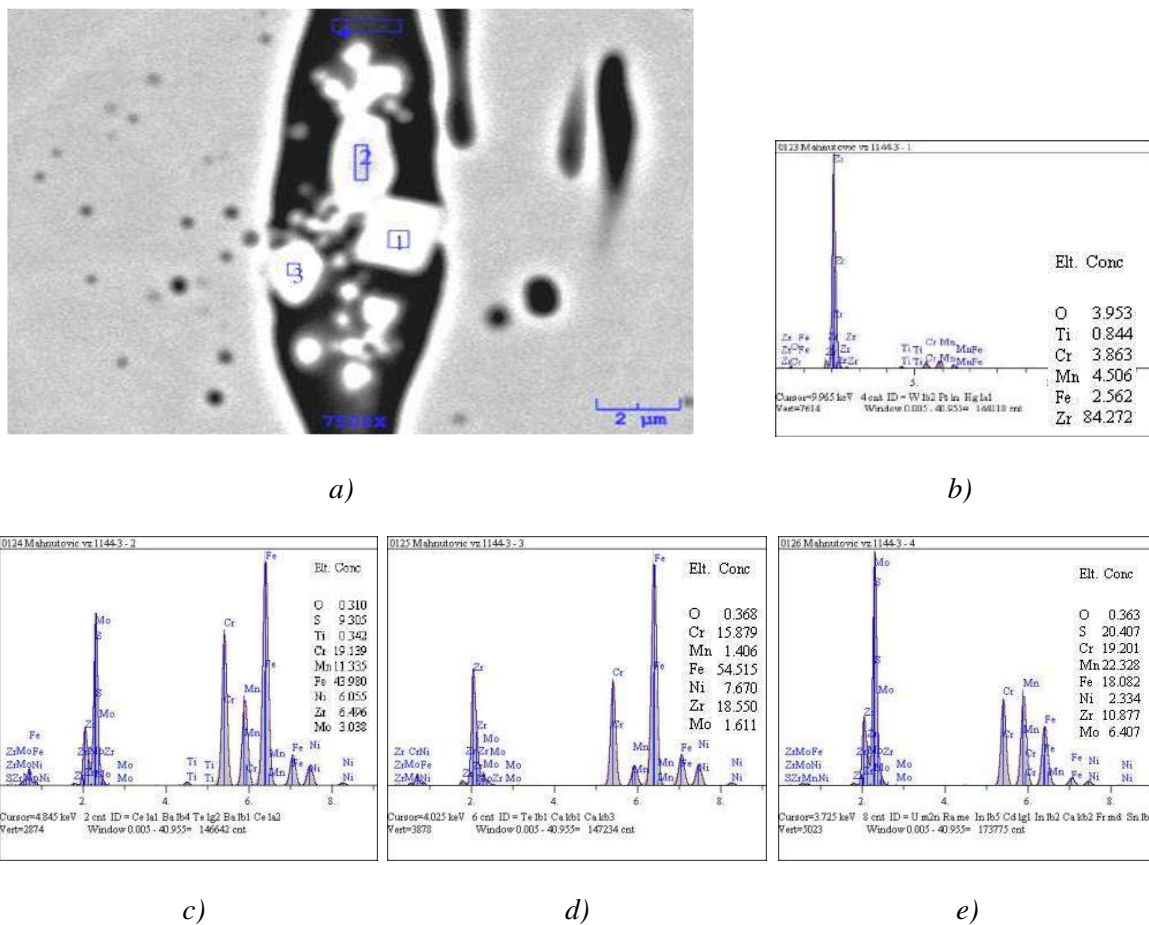


Figure 2: Analysis of the points of one of the inclusions featured SEM image: a) SEM image; b) – e) diagrams of detected elements with chemical analysis in weight percents

For each of these points, numbered 1-4 on the SEM image (Figure 2a), are presented diagrams of the content of the detected elements in the weight percents (Figure 2b-2e). Based on the analysis in these diagrams, it can be concluded that the presented inclusion are complex inclusion, which in addition to manganese sulphide, also contains other elements, in this case zirconium and oxygen (point 1 and diagram 2b), which probably formed zirconium oxides, and molybdenum and nickel (points 2, 3 and 4 on the SEM image, or diagrams 2c, 2d and 2e).

3.2. The test results of cutting forces and the impact energy

Tests of cutting forces and the impact energy are conducted on four samples of the materials of different chemical composition and mechanical characteristics (AISI 303) [7].

The experiments, which results are presented in this paper were conducted at the Laboratory for metal cutting and machine tools (LORAM) at Faculty of Mechanical Engineering. The machine PA 501 M manufactured by Potisje was used for the cutting test. Testing, for all the samples, performed in the same treatment regimen with the following parameters:

$$n = 600 \text{ r / min, } s = 0,1 \text{ m, } d = 1,0 \text{ mm}$$

where: n - number of rotations; s - feed rate and d - depth of tools penetration.

The surface roughness values of finish-cutting workpieces were measured by Perthometer M1 instrument.

For examination impact energy the standard Charpy specimens 10 x 10 x55 mm are used.

Results of cutting forces, surface roughness and the impact energy are provided in Table 3.

Table 3: Results of cutting forces, surface roughness and the impact energy [7]

<i>Designation of melt</i>	<i>Cutting forces F_R (N)</i>	<i>Surface roughness R_a (μm)</i>	<i>Impact energy (J) KV 300 J (Average value)</i>
AISI 303	458.52	1.287	57
AISI 303+Zr	445.21	1.080	60

As we can see from these results, the parameters of machine processing (both the cutting force and surface roughness) decrease, while impact energy increases with the addition of zirconium in the melt.

4. CONCLUSION

In order to produce steels with better machinability, such as AISI 303 grade, the effects of zirconium on modification of inclusions with carefully designed composition are presented. By chemical effects on the formation of non-metallic inclusion the nature of inclusions can be changed. In AISI 303 steel alloyed with zirconium the inclusions consist of complex particles. Those complex inclusions – manganese sulphide connected on zirconium-oxyde-sulphide effectively acting as saving breakers. With increasing of zirconium content cutting force decreases and impact energy increases. The AISI 303 modified grades have better machinability compared to standard AISI 303 grade and with the mechanical properties in the limits prescribed for AISI 303 standard grade.

5. REFERENCES

- [1] Grum, J.: Quantitative analysis of sulphide inclusions in free cutting steels and their influence on machinability, Acta Stereol, Ljubljana, (1999), Vol. 18, No. 3, pp. 319-331.,
- [2] Shibata H., Tanaka T., Kimura K., Kitamura S.-Y.: Composition change in oxide inclusions of stainless steel by heat treatment, Ironmaking and Steelmaking Vol. 37 No. 7, (2010).,
- [3] Davis, J. R.: Alloying Understanding The Basics, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, pp. 255-259, 2001.,
- [4] Senk, D.: Steel metallurgy - challenged by materials, Stahl und Eisen 134 (2014) No. 11, pp. 110-121.,
- [5] <http://www.northamericanstainless.com/wp-content/uploads/2010/10/Grade-303.pdf>,
- [6] <http://ispatguru.com/zirconium-in-steels/>,
- [7] Mujagić, D.: Contribution to the research of influence microalloying boron, zirconium and tellurium on properties of austenitic stainless steel with sulfur addition X8CrNiS18-9, (Ph.D.thesis in Draft) 2016.

**ANALIZA SA STANOVIŠTA NAJEFIKASNIJEG ODNOSA SNAGE
TOPLJENJA DVA LONCA DUAL TRACK SISTEMA INDUKCIONIH
PEĆI**

**ANALYSIS FROM THE POINT OF THE MOST EFFICIENT POWER
MELTING RATIO OF TWO POTS DUAL TRACK SYSTEM
INDUCTION FURNACE**

Mr. sc. Šehzudin Dervišić¹, mr. sc. Sedad Mušinović², Ajla Huseljić¹, dipl. ing

¹Livnica Turbe-Pobjeda d.d. Tešanj, Aleja do broja 128
Travnik, BiH

²Bosio d.o.o. Zenica, Travnička cesta br. 1
72 000 Zenica, BiH

Ključne riječi: indukciona peć, kapacitet, uslovi rada, Dual track sistem

REZIME

U ovom radu se razmatra poboljšanje uslova rada sa Dual track sistemom indukcionih peći, te efikasnost procesa topljenja i livenja sa različitim odnosima snaga topljenja dva lonca. U razmatranje su uzeta tri slučaja: odnosi snaga 100-650 kW, 200-550 kW te 300-350 kW. Za sva tri slučaja su korišteni slični uslovi rada (vrijeme hemijske analize, dolegiranja, čišćenja šljake itd.). Nakon puštanja u rad ovog sistema indukcionih peći, u razmatranje su uzeta sva tri slučaja za vremenski period od sedam dana. Kao najefikasniji odnos se pokazao slučaj 100-650 kW, gdje je odliven najveći broj kalupa.

Keywords: induction furnace, capacity, working conditions, Dual track system

ABSTRACT

This paper examines the impact of improving working conditions and increasing capacity with Dual track system. Three different cases were examined: Power ratio 100-650 kW, 200-550 kW and 300-350 kW. All three different cases were obtained in very similar conditions (time necessary for chemical analysis, alloying processes, slag cleaning etc). After starting Dual track system, all three cases were examined for period of 7 days. As the most efficient power ratio, was case of 100-650 kW, when the most numbered molds was done.

1. UVOD

Indukciona peć je električna peć, u kojoj toplota neophodna za topljenja nastaje indukcionim topljenjem metala. Prednost indukcijske peći jeste čisto, energetska efikasnost i dobro kontrolisano topljenje ukoliko se poredi sa svim ostalim načinima topljenja.

Dual track indukciona peć označava da jedan dovod energije može podržati dvije peći u isto vrijeme. Kod Dual track sistema obje peći rade zajedno u svakom momentu. Postoje dva slučaja:

1. Kada jedna peć topi, i druga topi također. Svaka peć topi sa smanjenim udjelima snaga
2. Kada jedna peć topi, druga se zagrijava sa malom snagom

Dual track sistem je najefikasnija indukciona peć današnjice [1].

Cilj istraživanja je bio ustanoviti povećanje kapaciteta i poboljšanja radnih uslova sa Dual track sistemom. Također, cilj istraživanja je bio ustanoviti najpovoljniji odnos snaga topljenja koji će dovesti do najvećeg broja proizvedenih odlivaka.

2. PROCES TOPLJENJA U INDUKCIJONIM PEĆIMA

Kada kroz kalem protiče naizmjenična struja, u kalemu i oko njega generiše se promenljivo elektromagnetno polje. Indukciono grijanje podrazumijeva zagrijavanje elektroprovodnih radnih predmeta uslijed proticanja vrtložnih struja, koje nastaju dejstvom promjenljivog elektromagnetnog polja na radni predmet.

Intenzitet zagrijavanja radnog predmeta zavisi od amplitude električne struje koja protiče kroz njega, otpornosti radnog predmeta, dubine prodiranja i vremena zagrijavanja. Gustina vrtložnih struja je najveća na površini, a opada prema sredini radnog predmeta. Dubina na kojoj se gustina struje smanji na 37% vrijednosti struje na površini naziva se dubina prodiranja. Sa povećanjem frekvencije dubina prodiranja se smanjuje [3].

Indukcionim grijanjem toplota se razvija direktno u radnom predmetu, odmah po unošenju radnog predmeta u promenljivo elektromagnetno polje. Velika koncentracija snage u radnom predmetu rezultuje veoma brzim ciklusom grijanja.

Dual track sistem predstavlja isti način zagrijavanja ali dva lonca u isto vrijeme.

Mjenjač frekvencije radi od 50 Hz do 400 000 Hz. Na jedan mjenjač frekvencije može se priključiti više indukcijskih peći, a najčešće dvije koje su izmjenično u pogonu. Elektroindukcijska peć je veoma pogodna za topljenje svih vrsta metala i legura, gdje spada i sivi liv, jer se talina ne pregrijava. Temperatura taline može se vrlo tačno regulirati, u uskim granicama $\pm 5^{\circ}\text{C}$ [2].

Topljenjem metala indukcionim grijanjem postiže se:

- homogenost sastava i temperature,
- kvalitet i čistoća liva,
- minimalno prisustvo gasova u livu,

- mogućnost vođenja procesa u vakuumu ili zaštićenoj atmosferi. [3]

3. EKSPERIMENTALNI RAD

Cilj istraživanja je bio uporediti odnose snaga topljenja dva lonca kako bi se dobio odnos koji daje najveću efikasnost i proizvodnost. U razmatranje su uzeti proizvodni procesi topljenja i livenja za period od sedam dana.

Nakon istopljenog prvog lonca, njegova snaga je smanjena na vrijednost drugog, a snaga drugog lonca je pojačana na vrijednost prvog. Ovaj postupak topljenja je ponavljan do kraja smjene.

Topljenje i livenje odlivaka od sivog liva, SL 25 je rađeno u livnici Pobjede Tešanj d.d. u Turbe, Travnik. U tri različite smjene rađena su tri različita slučaja:

1. 100-650 kW
2. 200-550 kW
3. 300-450 kW

U svim slučajevima se radilo o livenju istih vrsta odlivaka, iste težine i istog hemijskog sastava. Prazan hod u smislu analize hemijskog sastava se može zanemariti iz razloga što se analiza vršila na Quick cup sistemu koji se nalazi u neposrednoj blizini peći, te se smatra da je u svim slučajevima bilo potrebno slično vrijeme. Također, vrijeme za proces legiranja se može zanemariti jer se radi o istim odlivcima, i istom šaržnom materijalu pa nije potrebno dodatno legiranje, ili je vrijeme potrebno za njega zanemarivo malo.

Temperatura izljevanja je u svim slučajevima bila 1530°C.

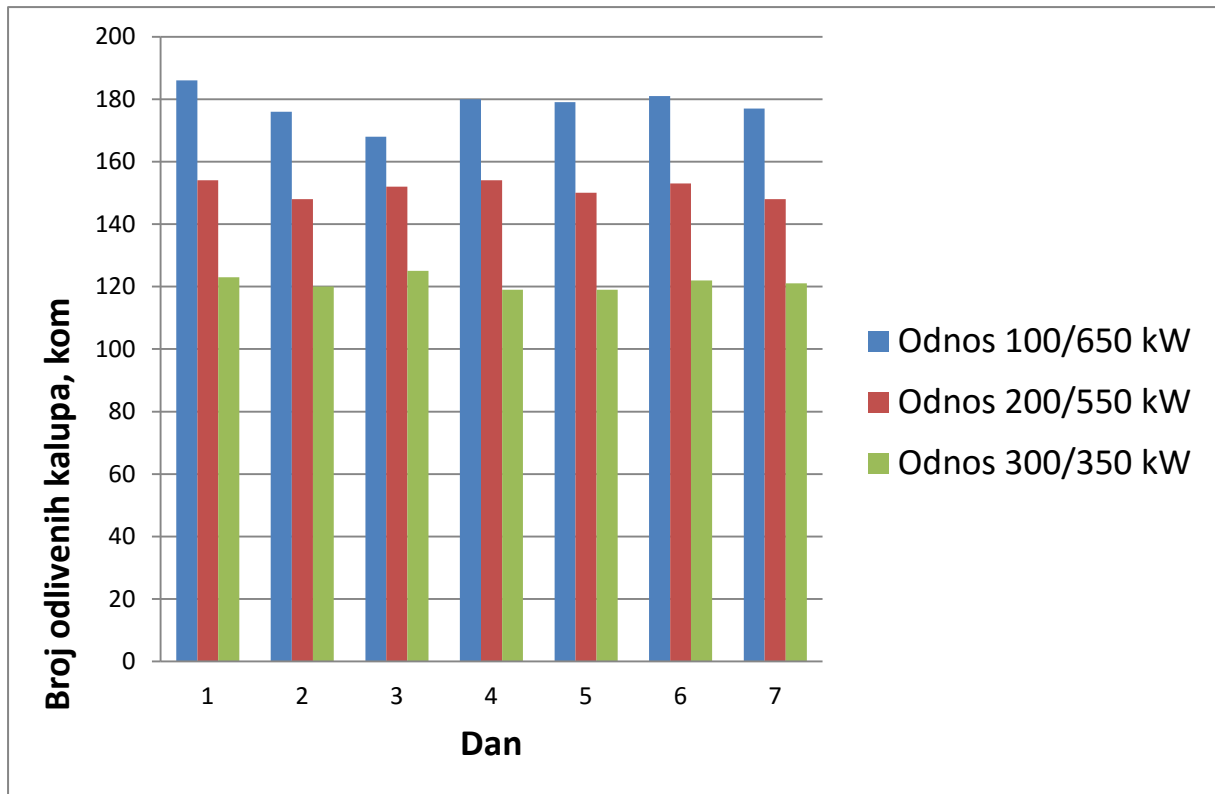
Nakon uvida u broj istopljenih šarži, odnosno u broj izlivenih kalupa, došlo se do zaključka o najefikasnijem načinu rada sa Dual track sistemom procesa topljenja.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati broja odlivenih kalupa po smjeni, odnosno broju istopljenih i izlivenih šarži za period od osam sati, su prikazani tabelarno (tabela 1.), te histogramom (slika 1).

Tabela 1.

Odnos (kW)	1.dan	2. dan	3.dan	4.dan	5.dan	6.dan	7.dan
100-650	186	176	168	180	179	181	177
200-550	154	148	152	154	150	153	148
300-450	123	120	125	119	119	122	121



Slika 1. Histogram

Kao što se može vidjeti iz prikazanih rezultata, razlike u broju izlivenih kalupa su očite. Najveći broj izlivenih kalupa je pokazao odnos snaga 100-650 kW, a najmanji 300-350 kW za sve dane bez obzira na razlike u vremenima dodatne analize i dodatnog legiranja te skidanja šljake.

5. ZAKLJUČAK

Analizirajući rad na Dual track sistemu indukcionih peći, došlo se do sljedećih zaključaka:

- Proces topljenja je dosta olakšan iz razloga smanjenja vremena čekanja livenja jednog lonca, pa naknadnog šaržiranja, gdje je u Dual track sistemu proces olakšan činjenicom da se šaržiranje jednog lonca vrši u momentu topljenja drugog lonca pa nema vremena u kojem se proces topljenja ne vrši.
- Proces sinterovanja je olakšan jer je izbačeno vrijeme za koje je proces topljenja onemogućen sve dok se proces sinterizovanja ne izvrši do kraja.
- Najefikasniji odnos snaga za topljenje dva lonca jeste odnos 100-650 kW. Ovaj odnos je i očekivan iz razloga što se vrijeme topljenja smanjuje sa povećanjem snage, i traje minimalno, dok smanjivanjem snaga obje peći procesi topljenja traju dosta duže pa je potrebno sve više vremena da se procesi topljenja i livenja izvrše. Ovo daje i dodatne probleme, gdje se skraćuje vrijeme između dva uzastopna izljevanja što dovodi do većeg zamora radnika koji rade kako na procesu topljenja tako i prilikom procesa izljevanja metala iz peći.

6. REFERENCES

- [1] Marković, S.: Principles of metal casting, Beograd, 1999.,
- [2] Rosenthal P., Heine W.: Principles of metal casting, New York, 1955.,
- [3] www.inductotherm.com (pristupljeno: 22.02.2016).

ISKORIŠTENJE OTPADNE TOPLOTE DIMNIH PLINOVA U PROCESU TOPLOG POCINČAVANJA

THE UTILIZATION WASTE HEAT OF FLUE GAS IN A HOT DIP GALVANIZING PROCESS

Prof. dr. sc. Jusuf Duraković¹, mr. sc. Sedad Mušinović², mr. sc. Nermin Hero³

¹Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale

²Bosio d.o.o. Zenica, Travnička cesta 1

Zenica, BiH

³Surtec Eurosjaj d.o.o

Donje Polje 42, Konjic, BiH

Ključne riječi: toplo cinčanje, energija, dimni plin

REZIME

U ovom radu se želi predstaviti praktičan primjer uštede u potrošnji goriva u procesu toplog pocinčavanja. Rekonstrukcija linije je urađena prilikom preseljenja opreme sa jedne na drugu lokaciju. Ukupna snaga peći za topljenje je bila 2,4 MW a generator toplog zraka za sušaru je imao snagu 600 kW. Novim rješenjem zemni plin je zamijenjen sa LPG-om i iz linije je izbačen generator toplog zraka. U potpunosti je projektovana nova sušara koja se zagrijava sa otpadnom toplotom dimnih plinova koji nastaju u procesu sagorijevanja LPG-a. U sušari je projektovan i ugrađen izmjenjivač toplote dimni plin-zrak. Rješenje je primjenjeno u praksi i pušteno u pogon. Prvi rezultati pokazuju potpunu opravdanost novog rješenja uz znatno smanjenje potrošnje goriva.

Key words: hot-dip galvanizing, energy, flue gas

ABSTRACT

In this paper will be presented a practical example of the fuel savings in the process of hot-dip galvanizing. Reconstruction of the line is carried out during the transition of equipment from one to another location. Total power of the melting furnace it was 2.4 MW, and hot air generator for drying oven, has a power of 600 kW. With the new solution, natural gas is replaced with Liquefied Petroleum Gas, and hot air generator was removed from the line. The completely new drying oven was designed, which is heated with the waste heat of the flue gases in the Liquefied Petroleum Gas combustion process. In the drying oven is designed and installed the heat exchanger, flue gas-air. The solution is applied in practice and put into operation. First results show a full justification of the new solutions, while dramatically reducing fuel consumption.

1. UVOD

Proces toplog pocinčavanja je veoma zahtjevan i odgovoran tretman površinske zaštite jer zahtijeva angažovanje velike toplotne ili električne snage a i uticaj na okoliš ovih postrojenja nije zanemariv. Proces se uglavnom sastoji od dvije faze: tehnološke pripreme i samog procesa pocinčavanja u kadi sa toplim cinkom. U radu se tretira problematika preseljenja polovne linije toplog cinka sa jedne lokaciju na drugu uz modifikaciju i prilagodbu novim uslovima.

2. TEHNIČKI OPIS STARE LINIJE

Linija toplog pocinčavanja je instalirana u pogon prije 30 godina a u zadnjih 10 godina nije radila. Oprema se nalazila u neispravnom stanju. Cilj je bio preseliti liniju toplog pocinčavanja, osavremeniti i pustiti u pogon na drugu lokaciju. Peć je za zagrijavanje koristila zemni plin. Pored peći se nalazila sušara koja se zagrijava sa posebnim gorionikom na zemni plin. Zagrijavanje zraka za sušaru se vršilo u posebnom postrojenju generatoru toplog zraka snage 600 kW. Dio otpadne energije se koristio za proces tehnološke pripreme. Kao rezervno gorivo korištena je nafta.

2.1. Karakteristike postojećih gorionika na zemni plin

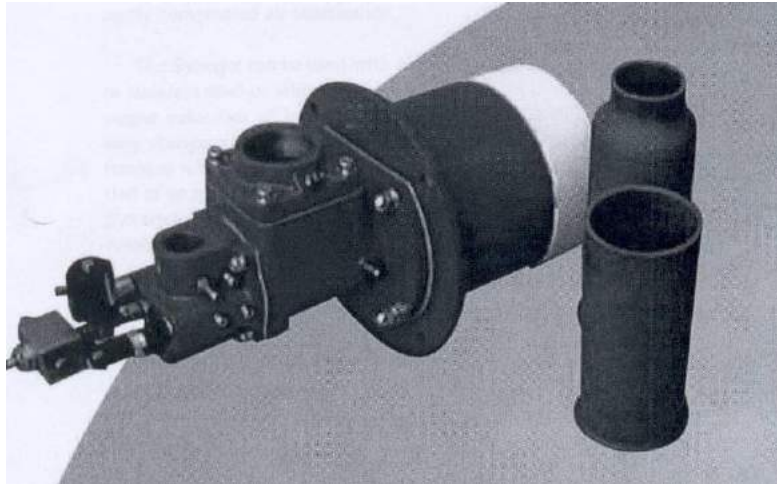
Linija toplog pocinčavanja je opremljena gorionicima proizvođača "Stordy Combustion Engineering Limited" - Wolverhampton i to Synerjet uljni i gasni gorionici model S600 kako je predstavljeno u tabeli 1. Potrošnja zemnog plina je data u tabeli 2. a izgled gorionika je predstavljen na slikama 1 i 2.

Tabela 1. Karakteristike gorionika

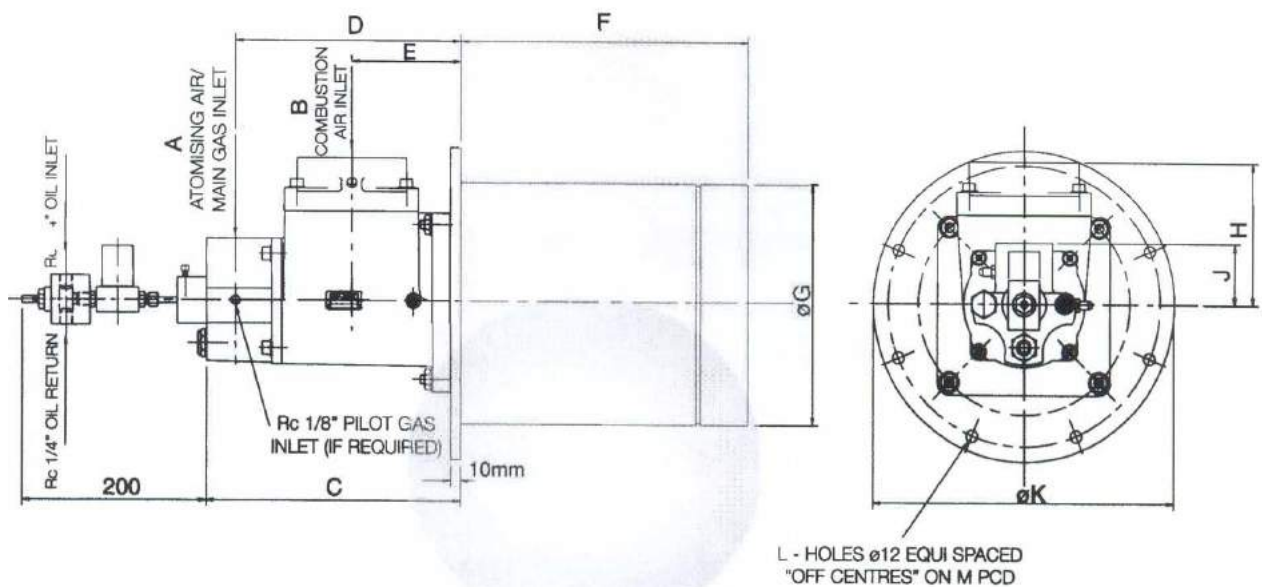
Model gorionika	Toplotni kapacitet	Ulazni pritisak zraka u gorionik	Pritisak zraka za raspršivanje	Pritisak ulja	Pritisak gasa	Odnosi		Izlazna brzina m/s
	kW	mbar	mbar	bar	Mbar	Gas	Ulje	sa SIC cijevima
S600	600	70	70	4	24	8:1	6:1	120

Tabela 2. Potrošnja zemnog plina

Redni broj	Naziv gorionika	Nazivni kapacitet kW	Stepen iskorištenja η	Potrošnja zemnog plina m_o^3/h	Broj gorionika	Ukupni protok zemnog plina m_o^3/h
1.	Stordy Synerjet S600	600	0,93	68,7	4	278,7



Slika 1. Izgled gorionika

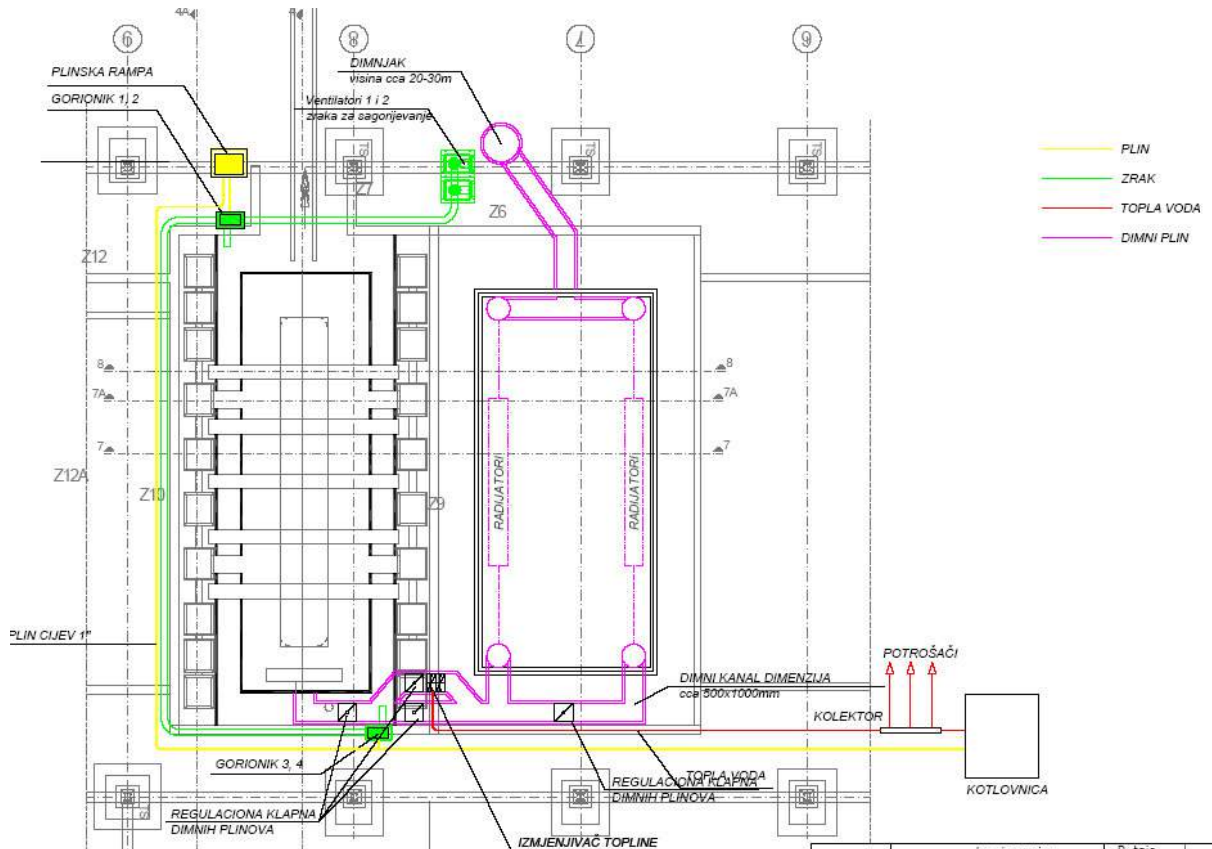


Slika 2. Shematski prikaz gorionika

2.2. Opis predloženog novog rješenja

S obzirom da nova lokacija nema dovoda zemnog plina, investitor je bio primoran da kao primarni energent koristi LPG ili električnu energiju. Zbog specifičnosti procesa toplog pocinčavanja, ovi procesi zahtijevaju rezervno gorivo tako da je za primarni energent izabran LPG a kao rezervno gorivo nafta. Postojeći gorionici su bili u ispravnom stanju ali se nisu mogli koristiti za drugi medij bez određene reparacije. Poznato je da LPG ima veću toplotnu moć od zemnog plina pa je bilo neophodno izvršiti prilagodbu postojećih gorionika na LPG ili izgraditi mješačku stanicu u kojoj bi se LPG doveo na nivo toplotne snage zemnog plina. Investitor je izabrao reparaciju postojećih gorionika na novo gorivo što je zahtijevalo nabavku rezervoara potrebnog kapaciteta sa isparivačkom stanicom. Da bi se obezbijedila adekvatna toplotna snaga gorionika potrebno je obezbijediti maseni protok LPG oko 200 kg/h.

Urađen je generalni remont vatrostalnog ozida peći kao i dimovodnih kanala. U potpunosti je izgrađena nova sušara koja sada nema vlastitog gorionika nego se u nju ugradio izmjenjivač toplote. Idejno rješenje je predstavljeno na slici 3. Kroz bočne strane sušare su postavljeni cjevovodi kroz koje prolazi dimni plin koji nastaje u prosecu sagorijavanja LPG-a u peći.



Slika 3. Prikaz idejnog rješenja sušare

2.3. Izmjenjivač toplote

Kod dimenzioniranja izmjenjivača toplote bitno je odrediti površinu preko koje će se vršiti razmjena toplote. Postojali su podaci o količini i temperaturi medija koji nosi toplotu kao i potrebnoj količini i temperaturi medija koji prima toplotu. Koeficijent prenosa toplote se uzeo iz literature za ovaj vid razmjene toplote. Unutrašnji izgled sušare sa izmjenjivačem toplote je predstavljen na slici 4.



Slika 4. Unutrašnji izgled sušare

2.4. Rezultati novog rješenja

Tokom probnog rada vršena su mjerenja temperature u peći, temperature dimnih plinova ispred sušare i dimnih plinova ispred dimnjaka. Određena količina dimnih plinova se vodi preko ekonomajzera za zagrijavanje vode u tehnološku pripremu a ostatak se šalje kroz sušaru u dimnjak. Temperatura na izlazu iz sušare se kreće od 70 - 90⁰C. U sušari se postiže temperatura od 70 - 80⁰C što je dovoljno za proces sušenja. Viša temperatura od 120⁰C u sušari nepovoljno utiče na flux. Rezultati mjerenja su predstavljeni u tabeli 3.

Tabela 3. Postignute temperature u tehnološkom procesu

Redni broj	Temperatura u ložištu ⁰ C	Temperatura u talini cinka ⁰ C	Temperatura na izlazu iz ložišta ⁰ C	Temperatura u sušari ⁰ C	Temperatura ispred dimnjaka ⁰ C
1.	540	445	400 - 420	70 - 90	90 - 120

Prilikom projektovanja sušare koja ima dva polja za odlaganje robe, planirano je da ukoliko ne bude dovoljno energije iz dimnog plina da se ugradi dodatno zagrijavanje sa električnom energijom. Prvi pokusi u zimskim uslovima, koji mogu biti referentni, pokazuju da se ima dovoljno energije bez potrebe uključivanja električne energije. Sušara je izolavana kako bi se smanjili toplotni gubici a kroz nju se ostvaruje vuča sa blagim podpritiskom u dimovodnom kanalu.

Glavna prednost nove linije je izgradnja nove sušare koja ne koristi fosilno gorivo kao prethodna linija nego se za njeno zagrijavanje koristi isključivo otpadna toplota dimnih plinova. Ne ulazeći u aspekte izgradnje generatora toplog zraka, elektromotornih pogona, zahtjevnih cjevovoda, održavanja postrojenja, ušteda se može jasno pokazati na ne korištenju plina za gorionik snage 600 kW.

Ako se pretpostavi da gorionici rade sa snagom od 450 kW. Za tri gorionika snaga je 1,35 MW što odgovara potrošnji LPG od 110 kg/h ili 55 m³/h. Količina nastalih dimnih plinova iznosi oko 1500 m³/h. Količina toplote koja napušta peć sa poznatim volumnim protokom, temperaturom od 420⁰C i poznatim toplotnim kapacitetom iznosi oko 250 kW.

Dimni plinovi napuštaju sušaru sa temperaturom od 70 do 120⁰C. Uz neminovne gubitke za zagrijavanje sušare i vode za tehnološku pripremu u ovom procesu se iskoristi oko 200 kW.

Da bi se imalo na raspolaganju korisne energije 200 kW potrebno je obezbijediti u plinskoj fazi oko 32 kg/h LPG-a. Ako se uzme u obzir da sušara radi kontinuirano onda se na bazi od

jedne godine od 8640 h potroši oko 276480 kg LPG-a što po cijeni od 0,7 KM/kg iznosi oko 200.000,00 KM što predstavlja direktnu uštedu na godišnjem nivou. U radu nije tretirano pitanje emisije CO₂ koji nije emitovan u atmosferu, nije analizirana izgradnja generatora toplog zraka niti njegovo održavanje.

3. ZAKLJUČAK

Navedeno rješenje predstavlja praktičan primjer povećanja energijske efikasnosti u industriji kroz smanjenu potrošnju fosilnog goriva, smanjenje uticaja na okoliš i svakako cijenu koštanja gotovog pocinčanog proizvoda. Ukoliko bi se uzela u obzir i izgradnja nekog postrojenja za zagrijavanje sušare, zauzimanje prostora i njegovo održavanje onda navedeni projekat dodatno opravdava svoje postojanje.

4. LITERATURA

- [1] Jurida, S.: Toplotehnika u metalurgiji I dio, Metalurški fakultet u Zenici, 1984.
- [2] Kundak M., Rađenović A.: Goriva i izgaranje, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, 2003. godine.,
- [3] Volkov-Husović T., Raić K.: Goriva i sagorijevanje, Beograd 2008. godine.,
- [4] Chloupek, L.: Metalurške peći s projektiranjem, Sveučilište u Zagrebu I i II dio.

INTERAKCIJE I FENOMENI IZMEĐU UGLJIKA I PRISUTNIH ELEMENATA U TEČNOM GVOŽĐU

INTERACTIONS AND PHENOMENA BETWEEN THE CARBON AND PRESENT ELEMENTS IN LIQUID IRON

Mr. sc. Derviš Pihura¹, doc. dr. sc. Derviš Mujagić², Dževad Nović³

¹„Ljevar BiH“

Zenica, BiH

²Univerzitet u Zenici, Metalurški institut „Kemal Kapetanović“

Zenica, BiH,

³„Energoinvest“

Sarajevo, BiH

Ključne riječi: gvozdeni lijevovi, parametri interakcija, reakcija ravnoteže

SAŽETAK

U tečnom gvožđu pojavljuju se komplikovane reakcije pod utjecajem parametara interakcije osnovnih i dodanih elemenata, tokom oksidacije ili dodatka pojedinih elemenata. Ove reakcije mogu objasniti pojavu nekih fenomena tokom proizvodnje s negativnim posljedicama po konačni materijal. Neki fenomeni se pojavljuju u vanjskom obliku kao defekti, dok motorna snaga pojedinih procesa u tečnom gvožđu mora biti ispitana u vezi s utjecajem parametara interakcije na temperaturama 1523 - 1723 K. Istraživanja o spomenutom fenomenu, pokazuju da parametri interakcija utječu na kvalitetne karakteristike proizvedenog materijala iz takvog gvožđa. Problem je u tome što ovo područje nije dovoljno ispitano i ima tako malo podataka o parametrima interakcije tečnog gvožđa za navedene temperature. U isto vrijeme kod tečnog gvožđa je najveća sklonost likvidaciji ugljika. Parametri interakcije i parametri površinskih napona imaju veliki utjecaj na oblik, veličinu i raspodjelu tokom formiranja različitih oblika grafita u proizvodima iz takvog tečnog gvožđa.

U ovom članku se ispituje utjecaje parametara interakcije, prvenstveno Si na povećanje topivosti C, na proračun topivosti sadržaja C do nivoa zasićenosti taline s C. Ti fenomeni ili nastali defekti odljevaka su objašnjavani, diskutovani ili se mogu tumačiti samo iz neke točke gledišta. Stoga, je važan pokušaj da se više fokusira na fenomen suprotnog temperaturnog djelovanja i sastava, te parametara interakcije ili pojave likvacije. Izračunati parametri interakcije su razmatrani, kao i dobiveni rezultata u laboratorijskom i industrijskom obimu.

Ključne riječi: gray iron, interaction parameters, balance reaction

ABSTRACT

The complicated reactions are appeared in the liquid iron under the influence of interaction parameters of basic and added elements during oxidation or addition of certain elements. These reactions may explain the appearance some of phenomena during the production with the negative consequences on the final material. Some phenomena as defects into external form are occurred, while the motor power of certain processes in the liquid iron must be examined along with the influence of interaction parameters at at temperatures 1523 - 1723 K. The investigations of mentioned

phenomenon are indicated that the interaction parameters affect on the quality characteristics of produced material from such iron. The problem is that this region is not sufficiently tested and has so little data about the interaction parameters of liquid iron for the specified temperatures. Simultaneously the greatest liquidity preference of carbon is in the liquid iron. The interaction parameters and parameters of surface stresses have got a large effect on the shape, size and distribution during the formation the different forms of graphite in products from such liquid iron. This paper tests the effects of the parameters of interaction, particularly Si to increase of C solubility, the calculation of the amount of C solubility to saturation level of the melt with the carbon. These phenomena or resulting castings defects are explained, discussed or may be interpreted from certain aspects. It is important, therefore, that the attempt be more focused on the phenomenon of opposite temperature effect and composition, as well as the interaction parameters or appearance of liquation. The calculated interaction parameters are discussed, as well as the results obtained in the laboratory and industrial scale.

1. UVOD

Pojašnjenje i rješavanje određenih pojava u procesu proizvodnje materijala iz tečnog gvožđa, koji utječu na kvalitete karakteristike konačnih proizvoda, se moraju uočiti kako bi se smanjio postotak odbačenih proizvoda i smanjili gubici. Pojašnjenje određenih fenomena ili rješavanje poteškoća u proizvodnji povremeno je povezano sa poduzimanjem nekih palijativnih mjera, bez ulaženja u detaljnije istraživanje i analitičko rasčlanjivanje, te se ne dolazi do srži problema i znanstvenog interpretiranja stvari.

Objašnjenje pojedinih fenomena dejstvom likvacije rastopljenog C u talini na pojave različitih tipova defekata interakcijom C i Si ili redom veličine zasićenja (S_c) ili ugljikovog ekvivalenta (CE), mogu biti samo vanjska očigledna manifestacija procesa rješenja i uklanjanja mogućnosti stvaranja defekata, dok je motorna sila odvijanja nekog procesa u talini ustvari kemijski potencijal (μ). Kemijski potencijal karakterizira trend izdvajanja elementa iz taline ili prelaska u drugu fazu iz taline s višim vrijednostima. Izravno mjerenje vrijednosti kemijskog potencijala nije moguće i korištenje raspoloživih parametara, kao što su temperatura ili tlak je najbolje rješenje. Zato samo prikladnom vrstom istraživanja može se doći do trajnije rješenje za prevladavanje određene pojave ili problema, ali ne samim empirijskim rješenjima. Empirijska rješenje defekata ljevova na temelju promjene sadržaja C i Si, ili samo promjenom vrijednosti S_c ili CE može ukazati na vanjski oblik djelovanja na proces, dok su motorna snaga nekih procesa parametri interakcija (e_x^y) osnovnih elemenata na temperaturama 1573 K - 1773 K [1,2,3,4,5,6].

Međutim, istraživanja pokazuju da je učinak e_x^y osnovnih elemenata C, Si, Mg, Mn, S i P, kao motorne snage procesa, temeljito testirani za čelik za temperature 1873° C, ali slabo za proizvode, u kojima je sadržaj C i do 4,50%, te do 3,50% Si. Objašnjenje fenomena likvacije, te fenomena oksidacije tokom izrade taline na 1573 - 1673 K, i drugih pojava, ukazuju na to da e_x^y utječe na tok multi-reakcija.

Dakle, ovdje se raspravlja i istražuje utjecaj e_x^y na ponašanje taline gvožđa, u ljevaonicama Bosne i Hercegovine, ali i na rezultatima odljevaka proizvodnje za Tursku, kao i na ekspertskoj misiji u toj zemlji pojavu fenomena suprotnih djelovanja temperature i sastava, te e_x^y na temperaturama 1573 K - 1673 K i izračunati parametri dejstva interakcija, te razmatrane vrijednosti u laboratorijskom i industrijskom obimu.

2. PROUČAVANJE PROBLEMA

Kod višekomponentnih rastopina ukupni koeficijent aktivnosti (f_x^*) za svaki pojedini element će se odrediti utjecajem svake pojedine komponente na taj elemenat. Više koncentrirane otopine i treći atom Z, mogu utjecati veze elemenat XY, kod čega se očekuje zavisnost:

$$\log f_x^* = e_x^x \cdot [\%X] + e_x^y \cdot [\%Y] + \dots + e_x^z \cdot [\%Z] \quad \dots(1)$$

Općenito e_x^y predstavlja dještvo elementa Y na Henry-jev koeficijent aktivnosti elementa X, ako su oba elementa X i Y prisutni u razrijeđenom rastopu, dok se talina tečnog gvožđa koristi kao zasićena rastopina s C, te uslovi se općenito pretpostavljaju kao za parametare interakcije prvoga reda.

Na osnovu toga prisutni elementi mogu reagirati i općenito promjeniti ukupno štetne ili pozitivne utjecaje na ponašanje C u talini gvožđa, s mogućnošću likvacije ili djelovanja na procese interakcije elemenata. Vrijednost koeficijenta aktivnosti (f) ima vrijednost 1, kada je određeni element u taline u takvom stanju razrjeđenja da se ponaša u skladu s Henry-jevim zakonom. Kada je potrebno uvesti molarni koeficijent aktivnost dijelova, koristi se označavanje koeficijenta aktivnosti γ . U tom slučaju, odnos između oba koeficijenta aktivnosti se može izraziti jednadžbom:

$$f_x^* = (\gamma/\gamma_0) (100 M_x / [100 M_x + [\%X](M_{Fe} - M_x)]) = (\gamma/\gamma_0) (1 / [1 + ([\%X]\Delta M) / 100 M_x]) \quad \dots(2)$$

Skraćivanje jednadžbe (2) moguće je uvođenjem odnosa $k = ([\% X] D_m) / 100 M_x$], tako da se jednadžba (2) pojednostavljuje:

$$f_x^* = (\gamma/\gamma_0) [1 / (1+k)] \quad \dots(3)$$

U slučaju da $k \ll 1$ jednadžba (2) ima oblik $f = (\gamma/\gamma_0)$. Vrijednosti k su izračunate i prikazane u tabeli 1. i na slici 1., za različite sadržaje nekog elementa u gvozdenom ljevu.

Tabela 1. Pregled vrijednosti odnosa k za pojedine elemente

Atomski broj	Elementi	Razlike $M_{Fe} - M_x$	$\frac{M_{Fe} - M_x}{M_x}$	Sadržaj pojedinih elemenata (%)		
				1	5	10
8	O	39,85	2,44	0,0240	0,120	0,240
12	Mg	31,54	1,29	0,0130	0,065	0,130

Kada se razmatra stanje razrijeđene rastopine bilo koji sastav može se odabrati kao standardno stanje. Dobijene vrijednosti za $(-\Delta G_i^0)$ pojedinih reakcija se koriste za izračun vrijednosti svakog e_x^y elementa u talinu. Negativna $(-\Delta G_i^0)$, spomenute standardne slobodne energije multi-reakcija, ukazuje na reverzibilnost transformacije reaktanata ili proizvoda i ima adekvatnu vrijednost temperature ispod 1603 K, te je stoga teško reducirati elemente iz troske.

Vrijednosti e_x^y svakog pojedinog elementa su istraživane, gdje je svaki element u razrijeđenom stanju u talinu, ali i kada su i u zasićeni rastopini sadrže određene elemente, što je u našem slučaju zasićen s C taline tečnog gvožđa, čiji sistem se pojednostavljuje na sistem Fe - C - X.

U skladu s preraspodjelom osnovnih elemenata, ovisno o temperaturi taline i termodinamičkim uslovima i odvijanju multi-reakcija, koje, također, odražavaju vrijednosti e_x^y taline i ponašanja pojedinih elemenata u smislu reaktivnosti i fenomena koji uzrokuju promjene.

Fenomen utjecaja multi-reakcija e_x^y na temperaturama 1573 - 1673 K karakteriše odstupanje od očekivanog i predviđenog toka reakcija zbog promjene vrijednosti e_x^y i konačna vrijednost predznaka dovodi na obrnute reakcije.

Moguće je odrediti vrijednost e_x^y , ne samo u odnosu na odgovarajući izračun termodinamičkih osobina reakcije, nego i na osnovu poznatih vrijednosti e_x^y za istu reakciju na drugoj temperaturi.

Moguće je izraziti temperaturnu zavisnost e_x^y formulom:

$$e_x^y = (A / T) + B \quad \dots(4)$$

Istraživanje vrijednosti i utjecaja e_x^y , ne samo na osnovu vrijednosti Sc ili CE, što može manifestovati vanjski oblik djelovanja na proces, dok je motorna snaga dejstva na proces utjecaj interakcije osnovnih elemenata na temperaturama 1573 K - 1673 K.

Zato istraživanja pokazuju da je utjecaj e_x^y osnovnog elementa, kao motorne snage procesa, raščlanjen i testiran za tečni čelik za temperaturi 1873 K, ali mnogo manje za taline tečnog gvožđa, gdje je sadržaj C do 4,00% i više, te 3,50 % Si, i za veći sadržaj Mn, S ili P. Objasnjenje fenomena kao što su pojava likvacije C, oksidacije tokom ljeva na 1573 K - 1673 K i druge pojave, ukazuju na to da e_x^y utječe na tok reakcije oksidacije npr. Mn na velikom temperaturnom intervalu.

Zato se u radu razmatra i istražuj utjecaj e_x^y na ponašanje talina tečnog gvožđa od pripreme do lijevanja zbog iskrsavanja fenomena suprotnih djelovanja temperature i kemijskog sastava kroz utjecaj e_x^y , što ukazuju izračuni vrijednosti e_x^y , te učinak interakcije u laboratorijskom i industrijskom obimu.

3. TALINE TEČNOG GVOŽĐA

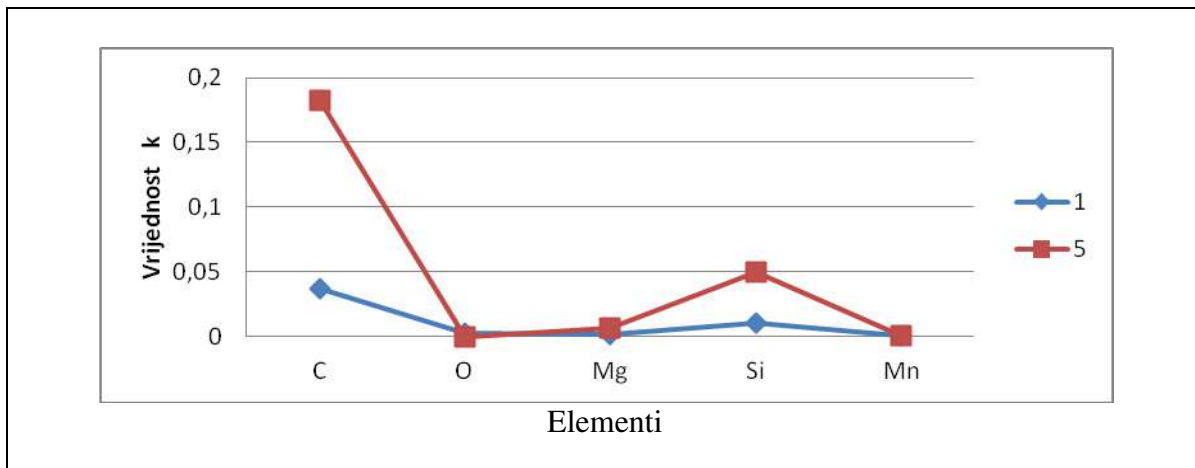
Istraživanje je provedeno uglavnom u proizvodnji i ispitivanju više od 50 talina gvožđa na pilot-postrojenjima i na više od 250 talina tečnog gvožđa mase 500 kg sa vrlo niskim sadržajem Mn, kao i na 150 talina gvožđa sa nešto višim sadržajima Mn.

Metode i sistem praćenja procesa sastojao od mjerenja temperature, ukupnog i slobodnog kisika, određivanja kemijske analize uzoraka elemenata i sadržaja plinova ljevova, troske, pješćane mješavine za kalupe, vatrostalnog materijala peći i lonca, te vizualnog praćenja izrade taline ljeva i troske. Praćenje procesa je vršeno i ispitivanjem strukturne metalografskim metodama uzoraka uzetih iz tečnog gvožđa i troske.

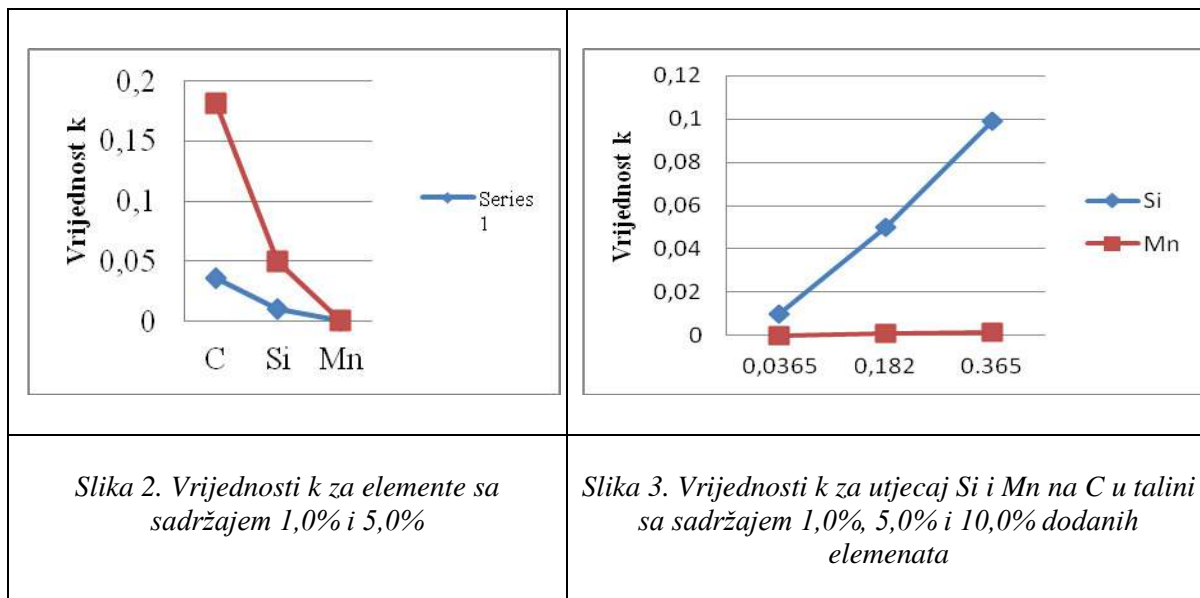
Izračun e_x^y osnovnih elemenata tečnog gvožđa se vršio na osnovu korištenih termodinamičkih jednažbi. Izračuni su vršeni za aproksimacije razrijeđenih i zasićenih talina sa C tečnog gvožđa i za upoređivanje talina čelika sa niskim sadržajem C.

4. REZULTATI I RAZMATRANJE

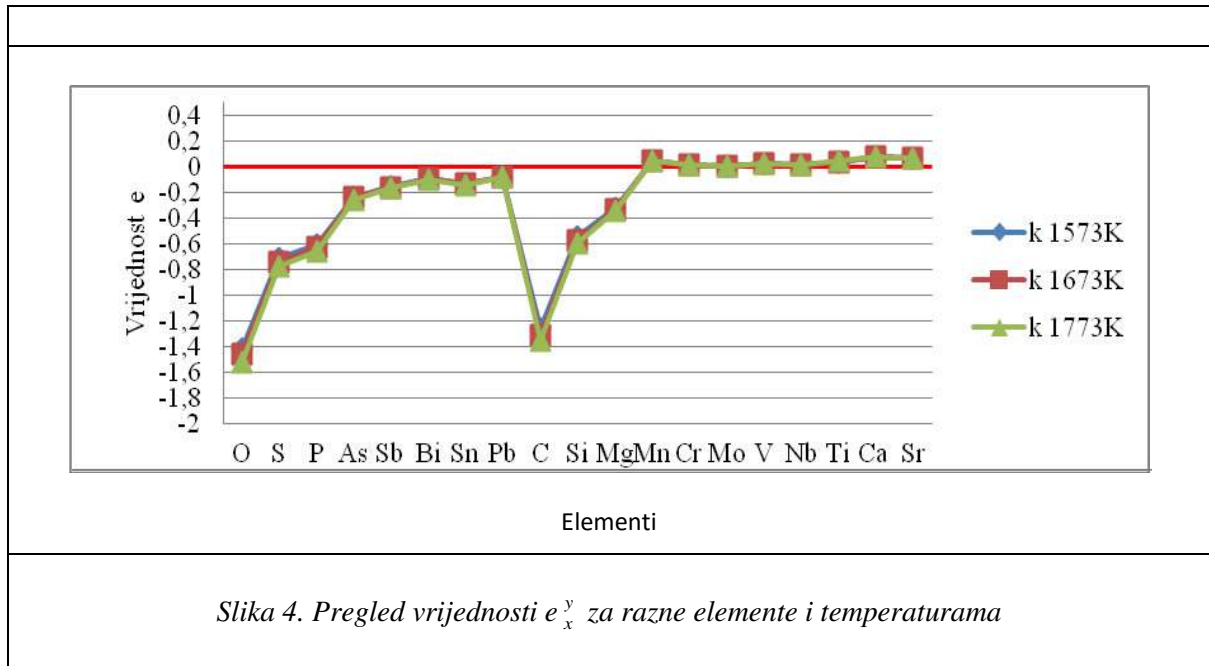
Iz slike 1. je vidljivo da na parametar k nemaju utjecaj elementi O i Mn. Samo je povećanje vrijednosti k, u skladu s povećanjem količine dodatka. To ukazuje da nema smanjenja količine oksidiranog topitelja u našem slučaju mase željeza taline, što se praktično i ne događa. Tu je vidljivo povećanje vijednosti k dodatkom C u talinu ili znatno manje povećanje s dodatkom Si (Slika 2.), ali još značajnije s većim dodatkom Si (Slika 3).



Slika 1. Pregled vrijednosti k za neke elemente sa sadržajem 1,0% i 5,0%



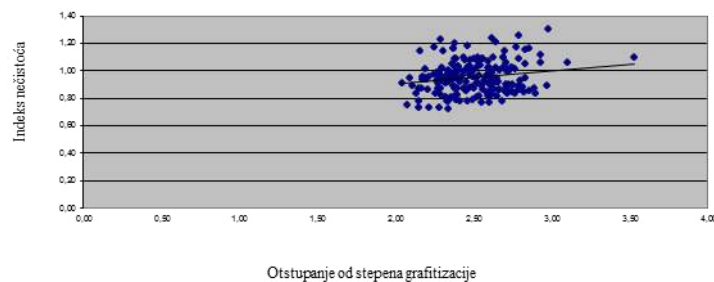
Izračun vrijednosti e_x^y za različite temperature talina ukazuje da elementi Si i Mg, kao i sadržaj nečistoća utiču na fenomenom C reakcija i ponašanje C u talini (Slika 4).



Fenomen je da se pri 1573 K i 1873 K pokazuje inverzan utjecaj temperature i sadržaja C na ponašanje reakcija pojedinih elemenata, npr. Mn u talini, tako da proces oksidacije daje isti oblik krivulje smanjenja sadržaja Mn u oba slučaja, uz presudan utjecaj djeinstvo e_x^y .

Izmjerena količina slobodnog kisika u talini tečnog gvožđa ima prosjek $a_o = 3 \pm 1$ ppm. Pošto sadržaj slobodnog kisika ostaje vrlo nizak ne postoji znatan utjecaj sadržaja slobodnog kisika na strukturne karakteristike proizvedenog materijala.

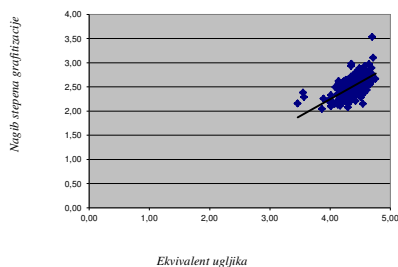
Održavajući visok sadržaj C u talinu u procesu mijenjanja sadržaja Mn na 1573 K u talini tečnog gvožđa gotovo zasićenom ugljikom, uočljiva je promjena vrijednosti e_x^y u talini (Slika 1, 2 i 3, Tabela 1). Izračunate vrijednosti e_x^y pokazuju da povećanje sadržaja C, Si i O omogućuje izvršenje procesa smanjenja Mn, osobito u području ispod 1573 K. Smanjenje Mn tokom procesa ima malo utjecaja na vrijednost f_o ili f_c , i više sadržaje Si kompenziraju parametri aktivnosti.



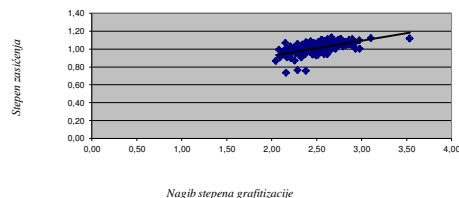
Slika 5. Utjecaj sadržaja primjesa na nagib stepena grafitizacije ugljika

Kao što je spomenuto sadržaj nečistoća kao oksidacija otapala utiče na promjenu nagiba stepena grafitizacije u talini tečnog gvožđa u određenoj mjeri (slika 5).

Očigledna je zavisnost nagiba stepena grafitizacije C od vrijednosti CE i Sc (slika 6 i 7). Za oba utjecajna faktora vrijednosti nagiba stepena grafitizacije su između 2,0 i 3,0 što ukazuje na stabilan utjecaj.



Slika 6: Zavisnost nagiba stepena grafitizacije od ekvivalenta ugljika (CE)



Slika 7: Utjecaj stepena zasićenja na nagib stepena grafitizacije

Gubitak odnosno flotacija C iz taline odvija u dvije faze. Fenomen prvog gubitka C iz taline tečnog gvožđa je prosječno 0,35% kod standardne obrade taline tokom izljeva iz peći u lonac. Prvi gubitak C je zbog interakcije Si i C. Uzrok poremećaja ravnoteže C i Si, zbog oksidacije Si u SiO_2 formacije. To izaziva zgrušavanje grafita i isplivavanje iz taline u skladu sa Stock-ovim zakonom. Promjene CE su pod utjecajem e_x^y . Flotacija C u drugoj fazi se javlja, kada grafitne formacije, bez obzira na oblik, nastoje u skladu sa Stock-ovim zakonom da isplivaju iz taline, što potvrđuju izračuni. Lokalno formiranje različitih veličina grafitnih formacija u nekim područjima je u skladu s lokalnim različitim sadržajem C i Si. Ova činjenica utječe na lokalnu pojavu različitih lokalnih veličina grafitnih formacija u istom području. Sistem inokulaciji u određenoj mjeri utječe na takvu lokalnu diferencijaciju različitih veličina grafitnih formacija i količinu.

Na osnovu izračunatih podataka vidljivo je da samo upravljanjem parametrima interakcija (e_x^y) moguće je odgovarajuće vođenje procesa proizvodnje talina s prikladnim oblikom grafitnih formacija, kao i odgovarajućim kvalitetnim karakteristikama konačnog proizvoda. U isto vrijeme, očito je da ponašanje kod temperatura interakcije i prisustva nekih elemenata nema isti utjecaj na isti element tokom oksidacije zbog utjecaja sadržaja pojedinog elementa.

5. REFERENCE

- [1] Deo B., Boom R.: Fundamentals of Steelmaking Metallurgy, prentice Hall International, New York, 1993.,
- [2] Turkdogan, E. T.: Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, 1980.,
- [3] Kulikov, I. S.: Raskislenie stali, Metalurgija, Moskva, 1975.,
- [4] Schürmann, E: "Wirkung der Eisenbegleitelemente un der Temperatur auf NLe Kolenstoffsättigung in Gusseisen" Deusches Rocheisen, Salzgitter, 1968.,
- [5] Stranski K., Šenberger J., et al.: 42nd International Foundry Conference Portorož 2001.,
- [6] Pihura, D.: 54th International Foundry Conference Portorož 2013.

**UTJECAJ VREMENA DRŽANJA NA TEMPERATURI
AUSTENITIZACIJE NA VELIČINU ZRNA ČELIKA S355J2**

**INFLUENCE OF HOLDING TIME ON AUSTENITIZATION
TEMPERATURE ON GRAIN SIZE OF S355J2 STEEL**

**Armina Bašić, dipl. inž., doc. dr. sc. Almaida Gigović-Gekić, prof. dr. sc. Hasan
Avdušinović
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH**

**Doc. dr. sc. Musatafa Hadžalić
Univerzitet u Zenici, OJ Metalurški institut „Kemal Kapetanović“ Zenica,
Travnička cesta broj 7, Zenica, BiH**

Ključne riječi: austenitizacija, mikrostruktura, veličina zrna, tvrdoća

REZIME

Postupak austenitizacije je prva operacija kod većine postupaka termičke obrade, a podrazumijeva zagrijavanje čelika na temperaturu austenitizacije i držanje na toj temperaturi dok se ne postigne potpuna transformacija polazne mikrostrukture u austenit. Dva osnovna parametra koji utječu na ishod austenitizacije su temperatura austenitizacije i vrijeme držanja na temperaturi austenitizacije. U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja vremena držanja na temperaturi austenitizacije na mikrostrukturu, veličinu zrna i tvrdoću čelika S355J2.

Keywords: austenitizing, microstructure, grain size, hardness

RESUME

The austenitization is first operation at most operations of heat treatment, and it is implied heating steel on the austenitizing temperature and holding at this temperature while are not achieved completely transformation origin microstructure in austenite. Two base parameters which implicate at effect of austenitization are austenitizing temperature and time holding at the austenitizing temperature. This paper presents the results of testing of the effect of holding at the temperature of austenitizing on the microstructure, grain size and hardness of steel S355J2.

1. UVOD

Austenitizacija je prva operacija kod većine postupaka termičkog tretmana (kaljenje, naugljičavanje, normalizacija i sl.), a od koje zavisi kvalitet, tj. svojstva termički tretiranih dijelova. Pod austenitizacijom se podrazumijeva proces transformacije polazne mikrostrukture (ferit, cementit) u austenitnu mikrostrukturu. Najvažniji parametri svakog postupka austenitizacije su: temperatura austenitizacije i vrijeme držanja na temperaturi austenitizacije. Za svaku vrstu čelika postoji optimalna temperatura austenitizacije. Za nelegirane čelike optimalna temperatura austenitizacije (npr. za kaljenje) može se odrediti iz dijagrama stanja Fe-C i ona iznosi 30-50⁰C iznad A_{c3} linije za podeutektoidne čelike i 30-50⁰C iznad A_{c1} linije za nadeutektoidne čelike. U slučaju legiranih čelika mora se voditi računa o utjecaju alifagenih odnosno gamagenih elemenata na položaj linija A_{c1}, A_{c3} i A_{cm} u Fe-C dijagramu [1,2, 3].

Zagrijavanje i držanje na temperaturi austenitizacije je veoma važan parametar ne samo s gledišta produktivnosti peći i ekonomske strane nego i kvaliteta samog tretiranog proizvoda. Prilikom austenitizacije čelika odvijaju se dva procesa: homogenizacija sadržaja ugljika i legirajućih elemenata u novonastalom austenitu i rast novih austenitnih zrna. Povećanjem temperature austenitizacije ubrzava se proces homogenizacije, ali će doći i do rasta zrna. Sitnije zrno daje veće vrijednosti čvrstoće, pa se temperatura austenitizacije određuje u cilju kompromisa između ova dva navedena procesa [1,2]. Veličina zrna austenita je od izuzetnog značaja zato što produkti transformacije austenita u toku hlađenja (martenzit, perlit i sl.) nastaju unutar austenitnih zrna. To znači da će grubozrnasta austenitna mikrostruktura kod postupka kaljenja dati grubozrnastu martenzitnu mikrostrukturu, odnosno kod žarenja ili normalizacije dobit će se gruba mreža ferita (cementita) na granicama početnih austenitnih zrna. Također, u slučaju perlita dobit će se velika perlitna zrna. Poznato je da takva mikrostruktura snižava vrijednosti mehaničkih svojstava. Zbog toga je u praksi poželjna sitnozrnasta mikrostruktura. U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja vremena držanja uzoraka čelika S355J2 na temperaturi austenitizacije 870⁰C.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Materijal za ispitivanje koji se koristio u ovom radu je konstrukcioni čelik S355J2, hemijskog sastava datog u tabeli 1.

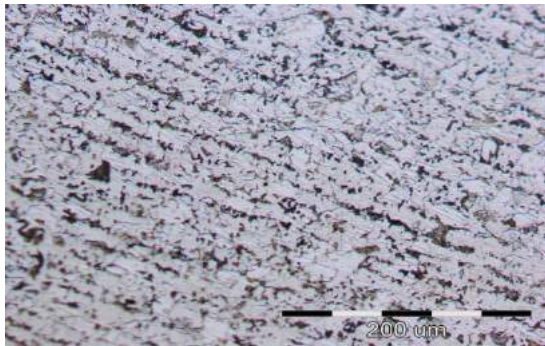
Tabela 1. Hemijski sastav čelika [4]

Hemijski sastav, maks. [mas %]					
C	Si	Mn	P	S	Cu
0,22	0,55	1,6	0,03	0,33	0,55

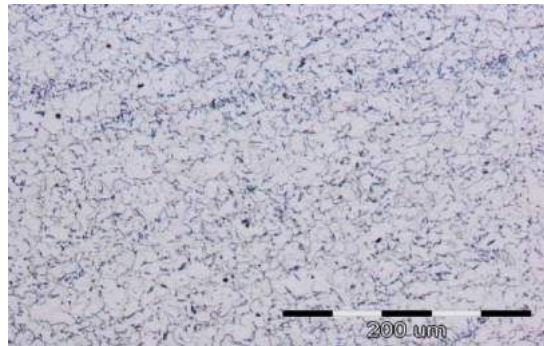
Termički tretman je proveden na dvije serije od po 7 uzoraka da bi se analizirala ponovljivost rezultata. Dimenzije uzoraka su $\Phi 20 \times 10$ mm. Za zagrijavanje uzoraka koristila se komorna električna peć bez zaštitne atmosfere. Uzorci su zagrijavani na temperaturu austenitizacije 870⁰C zajedno sa peći i na ovoj temperaturi držani 20, 40, 60, 80, 100, 180 i 360 minuta, nakon čega su hlađeni na zraku. Na termički tretiranim uzorcima provedena je metalografska analiza (optički mikroskop Olympus BX60M sa maks. povećanjem 1000x) i ispitivanje tvrdoće.

3. REZULTATI I ANALIZA

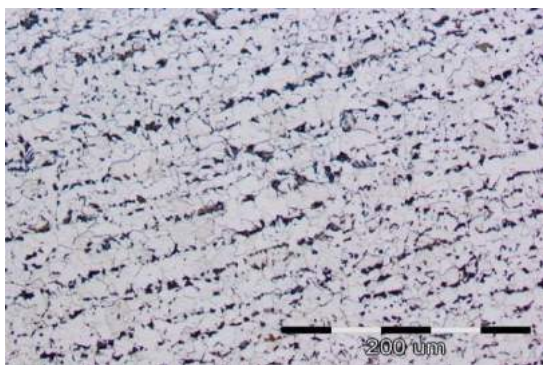
Metalografska analiza termički tretiranih uzoraka, slika 1., pokazala je da je prisutna sitnozrnasta feritno-perlitna mikrostruktura.



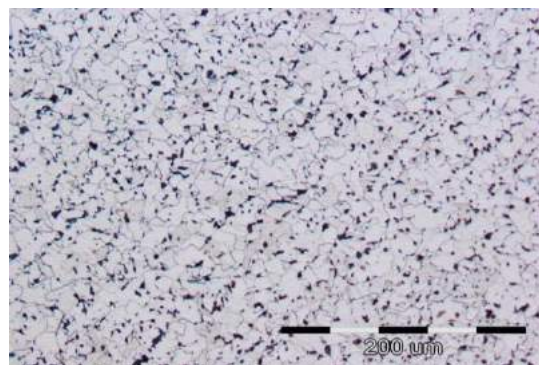
a)



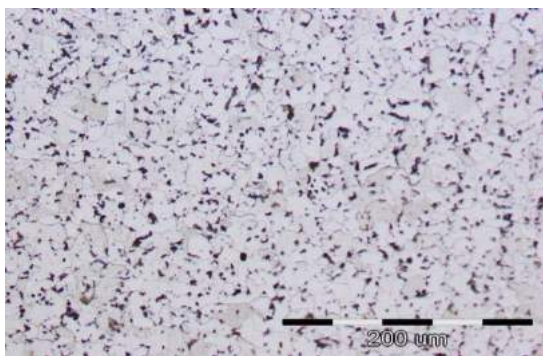
b)



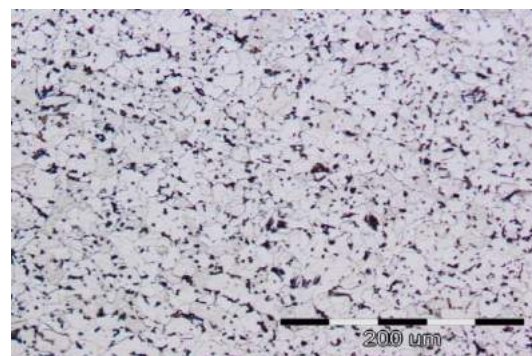
c)



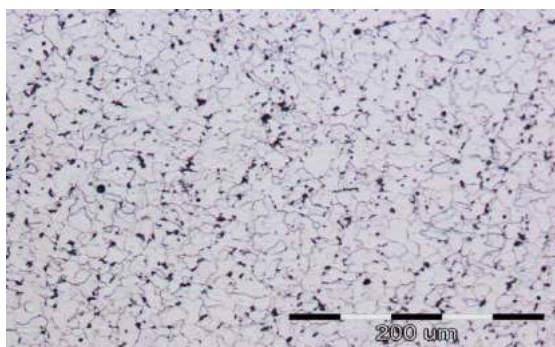
d)



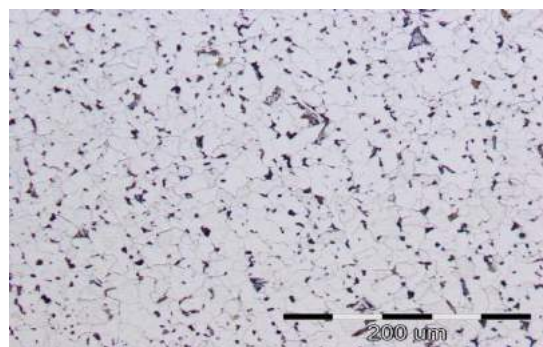
e)



f)

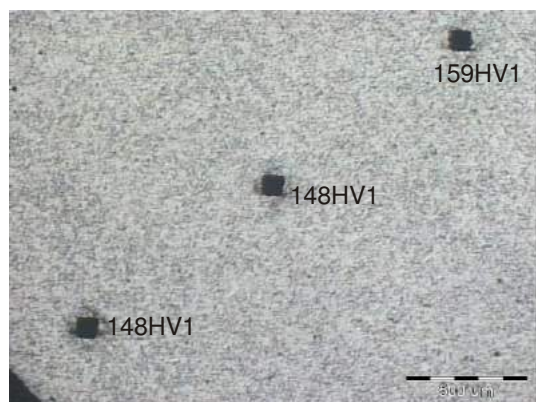


g)



h)

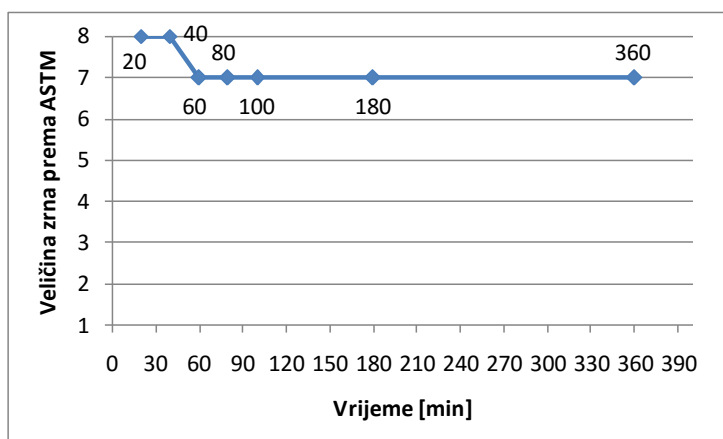
Slika 1. Izgled mikrostrukture nakon termičkog tretmana pri povećanju 200x: a) polazno stanje, b) 870°C/20 min, c) 870°C/40 min, d) 870°C/60 min, e) 870°C/80 min i f) 870°C/100 min, g) 870°C/180 min i h) 870°C/360 min



Slika 2. Mikrostrukura površinskog djelimično razugljeničenog sloja

Na uzorcima koji su tretirani 40 i 60 minuta vidi se prisustvo trakaste mikrostrukture kao i kod polaznog stanja. Na uzorku koji je tretiran 20 minuta jako je mali udio izlučenog perlita. S porastom vremena držanja povećao se i udio izlučenog perlita. Na uzorcima koji su tretirani 360 minuta uočena je pojava djelimičnog razugljeničenja u površinskom sloju što je posljedica zagrijavanja uzoraka bez zaštitne atmosfere u peći, slika 2. Vrijednosti mikrotvrdoće od površinskog sloja prema centru uzorka su 148, 148 i 159 HV1. Srednja vrijednost dubine razugljeničenog sloja iznosi 187,8 μm.

Određivanje veličine zrna urađeno je prema ASTM metodi, pri povećanju od 100x. Posmatranje veličine zrna na jednom uzorku vršeno je na 30 različitih vidnih polja. Na slici 3. su date prosječne vrijednosti veličine zrna.



Slika 3. Rezultati promjene veličine zrna sa porastom vremena držanja.

Poslije izvršene metalografske analize uzoraka u skladu sa standardom BAS EN ISO 6506-1:2007 ispitana je tvrdoća [5]. Rezultati ispitivanja tvrdoće poslije termičkog tretmana dati su u tabeli 2. Tvrdoća je ispitivana po metodi Brinela.

Tabela 2. Ispitivanje tvrdoće metodom Brinela

Termički tretman	Rezultati ispitivanja (HBW)					Prosjek
	Pojedinačne vrijednosti					
870°C/20'	152	152	152	152	156	153
870°C/40'	156	158	161	158	157	158
870°C/60'	154	156	153	156	153	154
870°C/80'	153	160	159	157	158	157

870°C/100'	150	153	148	153	152	151
870°C/180'	148	153	153	153	153	152
870°C/360'	141	143	145	145	145	144

Rezultati su pokazali manja odstupanja u promjeni tvrdoće sa povećanjem vremena držanja, osim u slučaju najdužeg držanja od 360 minuta kad se vrijednost tvrdoće značajnije smanjila na 144 HBW.

4. ZAKLJUČAK

Kao rezultat provedene termičke obrade koja ustvari predstavlja postupak normalizacije dobijena je ravnotežna sitnozrnasta feritno - perlitna mikrostruktura sa većim udjelom ferita što se i očekivalo od niskouglijeničnog čelika kao što je i čelik S355J2. Porast vremena držanja na temperaturi austenitizacije nije značajno utjecao na porast zrna, što se potvrdilo i kod mjerenja tvrdoće uzoraka. Vrijednost veličine zrna iznosi od 8 do 7 prema ASTM skali. Tvrdoća uzoraka nije značajno odstupala jedna od druge, osim u slučaju najdužeg držanja od 360 minuta kad se vrijednost tvrdoće značajnije smanjila na 144 HBW. Kod uzoraka koji su zagrijavani na 870°C u trajanju od 6 sati prisutno je djelimično razugljeničenje zbog nedostatka zaštitne atmosfere u peći.

ZAHVALA

Autori se zahvaljuju zaposlenicima Metalurškog instituta „Kemal Kapetanović“ u Zenici za provedena ispitivanja tvrdoće i mikrotvrdoće.

5. LITERATURA

- [1] Verhoeven, J. D.: Metallurgy of Steel for Bladesmiths&Others who Heat Treat and Forge Steel, 2005.,
- [2] Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels, edited by Harry Chandler, ASM International, 1995.,
- [3] Klarić Š., Kladarić I., Samardžić I., Rosandić Ž., Hadžiahmetović H.: The Influence of Austenitizing Parameters on the Grain Size of Hypoeutectoid Steel, 7th International Scientific Conference on Production Engineering Development and Modernization of Production, University of Bihać, Faculty of Technical Engineering, Cairo, Egypt, 2009.,
- [4] http://www.steelnumber.com/en/steel_composition_eu.php; [15.1.2016.],
- [5] BAS EN ISO 6506-1:2007.

TERMODINAMIČKI PRORAČUN FAZNOG DIJAGRAMA Al-Sn-Ga SISTEMA

THERMODYNAMIC CALCULATION OF THE Al-Sn-Ga PHASE DIAGRAM

Doc. dr. Ljubiša Balanović¹, docent, prof. dr. sc. Dragana Živković¹, redovni profesor,
prof. dr. sc. Dragan Manasijević¹, vanredni profesor,
Prof. dr. Jožef Medved², doc. dr. Maja Vončina²

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor
Bor, Srbija

²University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering
Ljubljana, Slovenia

Ključne riječi: termodinamičko predviđanje, ternerni sistem, Al-Sn-Ga legure

SAŽETAK

Trojni fazni dijagram sistema Al-Ga-Sn je proračunat korišćenjem optimizovanih termodinamičkih podataka za sastavne binarne sisteme na osnovu CALPHAD metode. Proračunato je četiri vertikalna preseka i to: Ga_{0,5}Sn_{0,5}-Al, Al_{0,5}Sn_{0,5}-Ga, Al_{0,5}Ga_{0,5}-Sn, i Al_{0,9}GaSn_{0,1}-Ga. Takođe u radu je prezentovana likvidus projekcija i izotermalni preseki ternernog Al-Ga-Sn sistema na 25, 100, 200 i 300 °C. Poređenje sa dostupnim literaturnim podacima pokazuje dobro međusobno slaganje.

Keywords: thermodynamic prediction, ternary system, Al-Sn-Ga alloys

ABSTRACT

Phase diagram of the Al-Sn-Ga ternary system was calculated using optimized thermodynamic parameters for binary sub-systems based on CALPHAD method. Four vertical sections were calculated: Ga_{0,5}Sn_{0,5}-Al, Al_{0,5}Sn_{0,5}-Ga, Al_{0,5}Ga_{0,5}-Sn, and Al_{0,9}GaSn_{0,1}-Ga. Calculated liquidus projection of the Al-Sn-Ga ternary system and isothermal sections at 25, 100, 200 i 300 °C were also presented. Comparison with available literature data was done, and good mutual agreement was noticed.

1. UVOD

Legure na bazi Al-Sn su našle široku primenu u industriji kao materijali za klizne ležajeve zbog dobrih triboloških i antifrikcionih osobina [1-3]. Dodatak niskotopivog galijuma omogućuje i njihovu aplikaciju kao kontaktne legure u proizvodnji poluprovodničkih elemenata [4, 5]. U literaturi nema puno podataka o termodinamici ovog sistema. Gaune i saradnici [5] izmerili su entalpije mešanja na 720°C koristeći visoko temperaturnu mikrokalorimetriju, a Hoch [6] je merenjem elektromotornih sila odredio parcijalnu slobodnu energiju, kao i parcijalne veličine za aluminijum koristeći Hoch-Arpschhofen model. Yang i

saradnici [7] su proračunali entalpije formiranja koristeći model molekularne interakcije zapremine, dok su Straumal i saradnici [8] ispitivali uticaj granice zrna na osobine različitih legura. O faznom dijagramu sistema Al-Ga-Sn nema adekvatnih relevantnih podataka, izuzev postojećih, ali nepotpunih podataka za nekoliko sastavnih preseka [9, 10].

2. TEORIJSKE OSNOVE

CALPHAD (Calculation of Phase Diagram) pristup, utemeljen od strane Kaufmana [11] i Hilerta [12], zasniva se na činjenici da fazni dijagram predstavlja sliku termodinamičkih svojstava ispitivanog sistema. Razvoj CALPHAD metode je omogućio proračun faznih višekomponentnih sistema i bazira se na osnovnim termodinamičkim principima. Dakle, ako su termodinamičke osobine sastavnih binarnih sistema poznate, moguće je načiniti kalkulaciju višekomponentnog faznog dijagrama.

Početni korak u termodinamičkom modelovanju i optimizaciji na osnovu CALPHAD metode je sakupljanje i klasifikacija eksperimentalnih podataka o faznim ravnotežama i termodinamici ispitivanog sistema. Potrebno je da se za sve faze prisutne u sistemu definiše zavisnost Gibbsovih energija u funkciji temperature, pritiska i sastava.

Gibbsova energija višekomponentne faze se prema CALPHAD metodi [12, 14], može izraziti sledećim izrazom:

$$G^f = \sum_i x_i G_i^f + \Delta G^{id} + \Delta G^E \quad \dots(1)$$

gde je: G^f - molarna Gibbsova energija faze [J/mol], G_i^f - molarna Gibbsova energija čiste komponente i. (Zavisnosti molarnih Gibbsovih energija čistih elemenata od temperature u različitim kristalnim strukturama su definisane od strane SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), x_i - molski udeo komponente i u fazi, ΔG^{id} - molarna Gibbsova energija mešanja idealnog rastvora [J/mol], definisana kao:

$$\Delta G^{id} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad \dots(2)$$

ΔG^E - molarna ekscesna Gibbsova energija mešanja [J/mol], koja se izražava na osnovu Redlich-Kister-Muggianu jednačine. U slučaju trojnog sistema ova jednačina ima sledeći oblik:

$$\Delta G_{i,j,k}^E = \Delta G_{i,j}^E + \Delta G_{j,k}^E + \Delta G_{k,i}^E + x_i x_j x_k L_{i,j,k} \quad \dots(3)$$

gde je: $\Delta G_{i,j}^E$ - molarna ekscesna Gibbsova energija za sastavni dvokomponentni sistem definisana Redlich-Kister jednačinom:

$$\Delta G_{i,j}^E = x_i x_j \left(\sum_{m=0}^n L_{i,j}^m (x_i - x_j)^m \right) \quad \dots(4)$$

$L_{i,j}$ i $L_{i,j,k}$ su dvokomponentni i trokomponentni temperaturno zavisni parametri koji se određuju u procesu termodinamičke optimizacije, na osnovu raspoloživih eksperimentalnih

termodinamičkih i podataka o faznoj ravnoteži ispitivanog sistema.

Termodinamički parametri čistih elemenata [15] i sastavnih binarnih sistema [16-18], korišćeni u ovom radu, su prikazani u tabelama 1. i 2.

Tabela 1. Promena Gibbsove energije čistih elemenata u različitim kristalnim strukturama u odnosu na standardno referentno stanje (SER) - ($G^{phase} - G^{SER}$) (Lattice stability) (J/mol) [15]

Element	Faza	Promena Gibbsove energije / Jmol ⁻¹	Opseg temperature / K
Sn	L	${}^oG_{Sn}^L - {}^oG_{Sn}^{bct}$ 7103.092 - 14.087767 T + 147.031 x 10 ⁻²⁰ T ⁷ 6971.586 - 13.814383 T + 123.07 x 10 ²³ T ⁻⁹	(100 < T < 505.078) (505.078 < T < 3000)
	(αSn)	${}^oG_{Sn}^{(\alpha Sn)} - {}^oG_{Sn}^{bct}$ -1621.091 - 8.757666 T + 2.886 T ln(T) - 8.6516 x 10 ⁻³ T ² + 5.921567 x 10 ⁻⁶ T ³ + 7175 T ⁻¹ -3724.473 + 48.56447 T - 7.011 T ln(T) + 10.73045 x 10 ⁻³ T ² - 0.392367 x 10 ⁻⁶ T ³ + 87575 T ⁻¹ -3207.866 + 39.403225 T - 5.6140771 T ln(T) + 10.294918 x 10 ⁻³ T ² - 1.33672 x 10 ⁻⁶ T ³ + 59416 T ⁻¹ -11587.725 + 100.841271 T - 13.3160285 T ln(T) + 8.239147 x 10 ⁻³ T ² - 0.838684 x 10 ⁻⁶ T ³ + 1078700 T ⁻¹ + 1.2307 x 10 ²⁵ T ⁻⁹ -2652.392 + 8.399655 T + 123.07 X 1023 T ⁻⁹	(100 < T < 250) (250 < T < 298.15) (298.15 < T < 505.078) (505.078 < T < 800) (800 < T < 3000)
	(Al)	${}^oG_{Sn}^{(Al)} - {}^oG_{Sn}^{bct}$ 5510 - 8.46 T	(100 < T < 3000)
Al	L	${}^oG_{Al}^L - {}^oG_{Al}^{fcc}$ 11005.045 - 11.84185 T + 79.34 x 10 ⁻²¹ T ⁷ 10482.37 - 11.253927 T + 1230.622 x 10 ²⁵ T ⁻⁹	(298.15 < T < 933.473) (933.473 < T < 2900)
	(αSn)	${}^oG_{Al}^{(\alpha Sn)} - {}^oG_{Al}^{fcc}$ 30 T	(298.15 < T < 2900)
	(βSn)	${}^oG_{Al}^{(\beta Sn)} - {}^oG_{Al}^{fcc}$ 10083 - 4.813 T	(298.15 < T < 2900)
Ga	L	${}^oG_{Ga}^L - {}^oG_{Ga}^{orthorhomb}$ 5491.298 - 18.073995 T - 70.171 x 10 ⁻¹⁸ T ⁷ 5666.455 - 18.681147 T - 164.547 x 10 ²¹ T ⁻⁹	(200 < T < 302.91) (302.91 < T < 4000)
	(αSn)	${}^oG_{Ga}^{(\alpha Sn)} - {}^oG_{Ga}^{orthorhomb}$ 20900 - 2 T	(200 < T < 4000)
	(βSn)	${}^oG_{Ga}^{(\beta Sn)} - {}^oG_{Ga}^{orthorhomb}$ 3846 - 9.8 T	(200 < T < 4000)
	(Al)	${}^oG_{Ga}^{(Al)} - {}^oG_{Ga}^{orthorhomb}$ 3800 - 10.2 T	(200 < T < 4000)

Redlich-Kister parametri za sastavne dvokomponentne sisteme [16-19], su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Redlich-Kister (RK) parametri za sastavne dvokomponentne sisteme (J/mol) [16-19]

System <i>ij</i>		$L_{ij}^0(T)^*$			$L_{ij}^1(T)^*$			$L_{ij}^2(T)^*$			Ref
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	
Al-Sn	LIQUID	16329.85	-4.98306	/	4111.97	-1.15145	/	1765.43	-0.5739	/	Fries i saradnika [16]
	β (Sn)	14136.95	4.71231	/	/	/	/	/	/	/	
	(Al)	45297.84	8.39814								
Al-Ga	LIQUID	2613.3	-2.94533	/	692.4	-0.09271	/	319.5	/	/	Watson [17]
	(Al)	9195.8	8.18764	/	-7678.5	/	/	/	/	/	
	(Sn)	80	/	/	/	/	/	/	/	/	
Ga-Sn	LIQUID	3369.7	0.03854	/	528.9	-0.1145	/	/	/	/	Anderson, Ansara [18]
	β (Sn)	6700	/	/	/	/	/	/	/	/	
	(Al)	6700	/								
	α (Sn)	80	/	/	/	/	/	/	/	/	

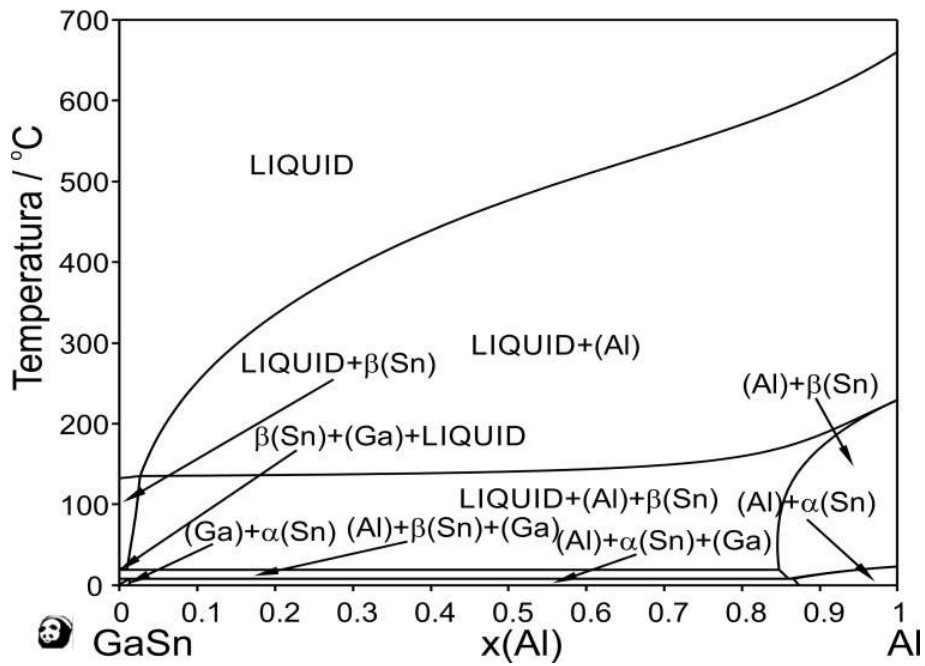
$$*L=A+B*T+C*T*\ln T$$

3. REZULTATI I DISKUSIJA

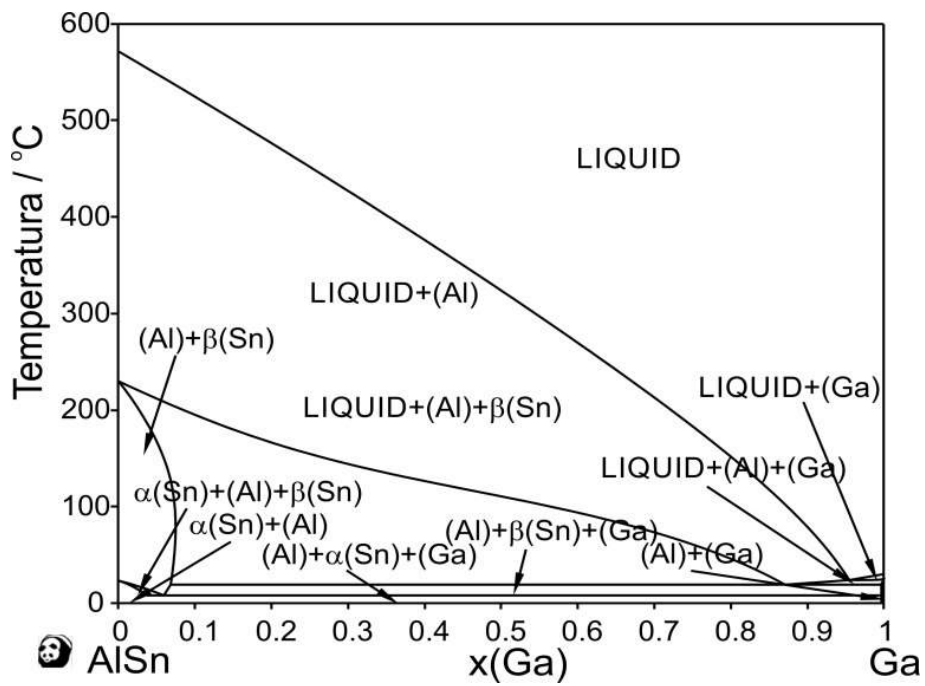
Na osnovu termodinamičkih parametara sastavnih binarnih sistema (Tabela 1. i 2.), korišćenjem CALPHAD metode i termodinamičkog softvera PANDAT, izvršen je proračun faznih dijagrama pomenutih vertikalnih preseka trokomponentnog sistema Al-Ga-Sn i identifikovana je trojna eutektička reakcija na 18.8°C (E1) (Tabela 3). Na datoj temperaturi u ravnoteži su tečna faza i čvrsti rastvori na bazi (Al), (Ga) i (Sn). Proračunati fazni dijagrami vertikalnih preseka Al-Ga-Sn prikazani su na slikama 1 - 4.

Tabela 3. Reakcije koje se odvijaju u trokomponentnom Al-Ga-Sn sistemu

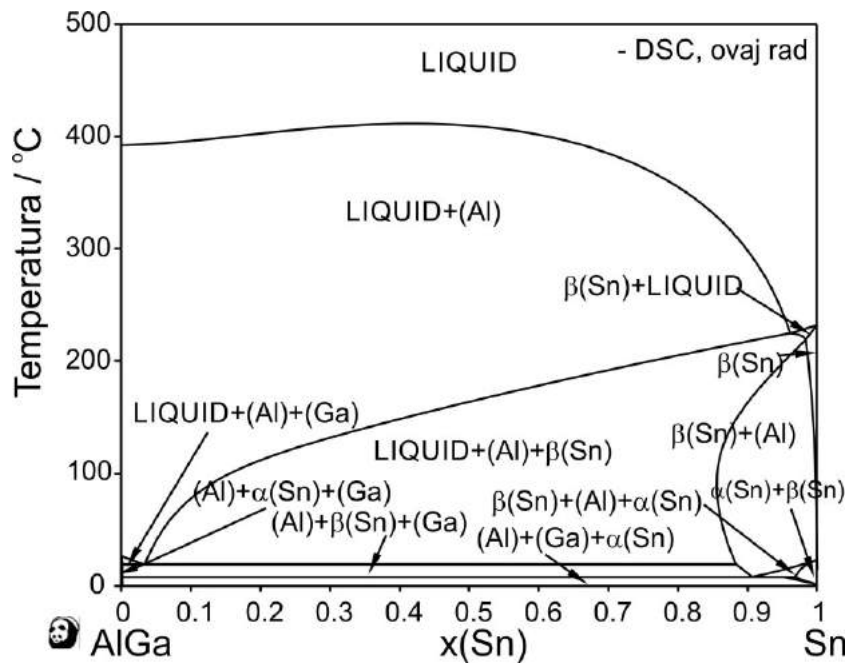
T (°C)	Reakcija	Tip	Faze	Sastav faza (at. %)		
				Al	Ga	Sn
18.8	$L \leftrightarrow (Al)+(Ga)+(Sn)$	E1	L	2	91	7
			(Al)	~92	~8	0
			(Ga)	0	100	0
			(Sn)	0	~6	94



Slika 1. Proračunat fazni dijagram vertikalnog preseka za odnos Ga:Sn=1:1

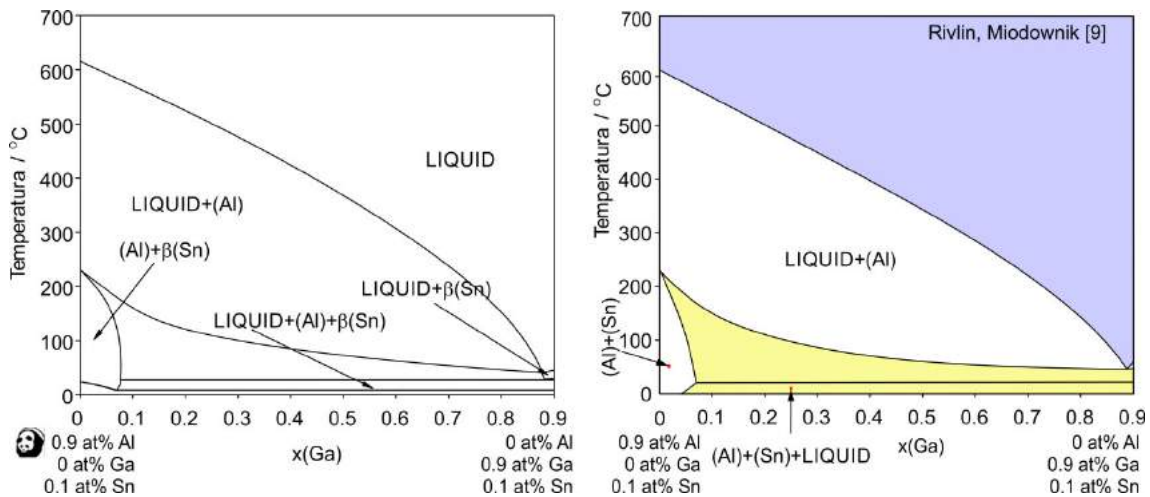


Slika 2. Proračunat fazni dijagram vertikalnog preseka za odnos Al:Sn=1:1



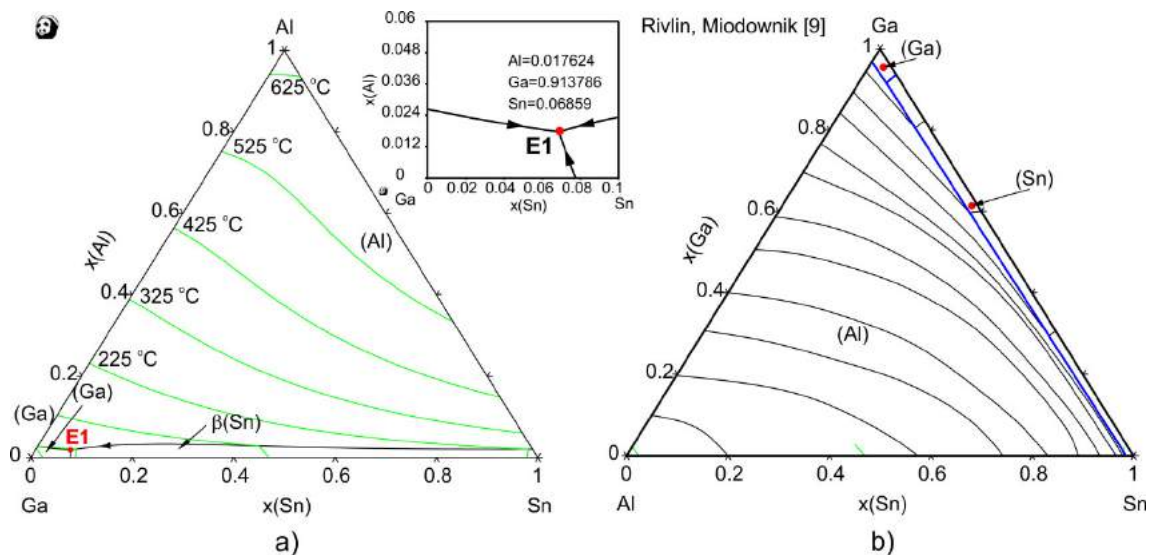
Slika 3. Proračunat fazni dijagram vertikalnog preseka za odnos Al:Ga=1:1

Takođe, radi poređenja sa jedinim dostupnim literaturnim podatkom o ovom sistemu [9], proračunat je fazni dijagram vertikalnog preseka sa konstantnim sadržajem od 0.1 at % Sn i sadržajem aluminijuma i galijuma od 0.1 do 0.9 at%, pri čemu je dobijeno dobro međusobno slaganje (Slika 4).



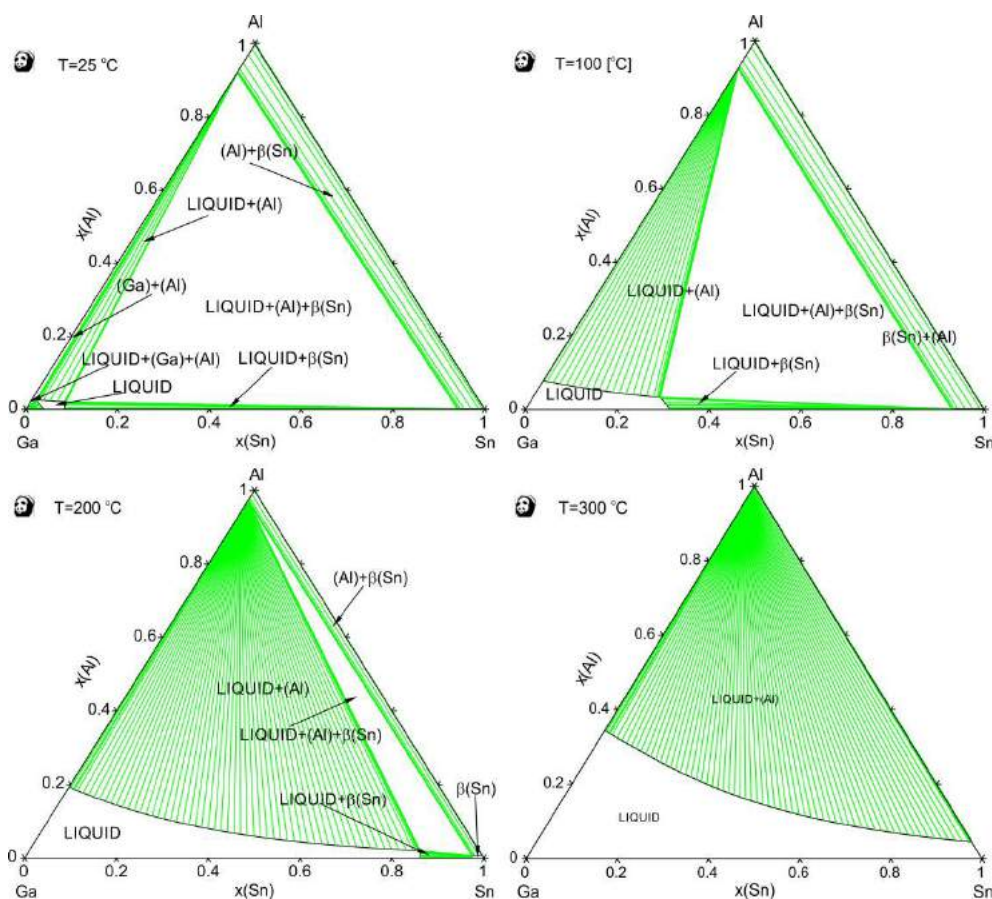
Slika 4. Proračunat fazni dijagram ispitivanog vertikalnog preseka Al-Ga-Sn i poređenje sa literaturnim podacima [9]

Na osnovu datih termodinamičkih parametara (Tabela 1. i 2.), korišćenjem CALPHAD metode, izvršen je i proračun likvidus projekcija trokomponentnog sistema Al-Ga-Sn i izvršeno je poređenje sa literaturnim podacima [9] (Slika 5). Uočeno je dobro međusobno slaganje, koje ukazuje na tačnost proračuna likvidus temperature u ovom sistemu. Sa dijagrama se vidi da najveće područje primarne kristalizacije čvstom rastvoru na bazi aluminijuma. Položaj trojne eutektičke tačke (E1) je vrlo blizu dvojnoj eutektičkoj tački binarnom Ga-Sn sistemu.



Slika 5. Proračunata likvidus projekcija Al-Ga-Sn sistema i poređenje sa literaturnim podacima [9]

Na slici 6. predstavljeni su proračunati izotermalni preseki CALPHAD metodom na nekoliko ispitivanih temperatura: 25, 100, 200 i 300°C.



Slika 6. Proračunati izotermalni preseki u Al-Ga-Sn sistemu na različitim temperaturama

Vidljivo je da se sa sniženjem temperature područje stabilnost tečne faze smanjuje ali je u velikom koncentracijskom opsegu i na temperaturi od 25°C i dalje delimično prisutna i tečna faza.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu termodinamičkih podataka za sastavne binarne sisteme izvršen je proračun faznih dijagrama trojnog Al-Ga-Sn sistema. Likvidus projekcija, četiri vertikalna preseka i izotermalni preseki na različitim temperaturama predstavljeni su u ovom radu. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je ovo jednostavan trojni eutektički sistem bez intermetalnih jedinjenja. Identifikovana je trojna eutektička reakcija na 18.8°C (E1), sa sastavom tečne faze: 2 at.% Al, 91 at.% Ga i 7 at.% Sn. Rezultati dobijeni termodinamičkim proračunom su u dobrom slaganju sa literaturom.

Zahvalnica

Rezultati su dobijeni kao deo istraživanja u okviru projekta OI 172037 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

5. REFERENCE

- [1] Yuan G., Zhang X., Lou Y., Li Z.: Tribological characteristics of new series of Al-Sn-Si alloys, *Trans Nonferrous Met Soc China*, 13 (4) (2003) 774-780.,
- [2] Abis S., Onofrio G.: New bearing aluminum-based alloys In proceedings of advanced materials, Milano, Italy, (1989) 511-513.,
- [3] Abis S., Barucca G., Mengucci P.: Electron microscope characterization of Al-Sn metal-metal matrix composites, *J Alloy Compd*, 215 (11) (1994) 309-314.,
- [4] Ansara I., Bros J. P., Gambino M.: Thermodynamic Analysis of the Germanium-Based Ternary Systems Al-Ga-Ge, Al-Ge-Sn, Ga-Ge-Sn, *Calphad*, 3 (1979) 225-239.,
- [5] Gaune J. L., Gambino M., Bros J. P., Martin-Garin R., Ansara I.: Contribution à l'étude thermodynamique du système ternaire aluminum-gallium-étain, *Thermochimica Acta*, 18 (2) (1977) 217-228.,
- [6] Hoch, M.: Thermodynamics of the liquid aluminum-gallium-tin system, *Thermochimica Acta*, 122 (2) (1987) 395-401.,
- [7] Yang H. W., Yuan Q. M., Tao D. P.: Predicting enthalpies of formation of Al-Ga-In, Al-Ga-Sn, Cd-Ga-Sn and Ga-Sn-Zn liquid alloys by molecular interaction volume model, *Materials Technology*, 27 (1) (2012) 15-17.,
- [8] Straumal B. B., Zięba P., Gust W.: Grain boundary phase transitions and phase diagrams, *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (8) (2001) 1113-1115.,
- [9] Rivlin V. G., Miodownik P.: Aluminium-Gallium-Tin, in: *Ternary Alloys*, VCH 5, pp. 614-623, 1992.,
- [10] Trebukhov A. A., K. L.F.: The physicochemical properties of the Aluminium-Gallium-Tin system, *Russ. J. Phys. Chem.*, 55 (1981) 598-599.,
- [11] Kaufman L., Bernstein H.: *Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals*, Academic press, New York, 1970.,
- [12] Hillert, M.: *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations: Their thermodynamic basis*, Cambridge University Press, Cambridge, 2008. (9780521853514),
- [13] Calphad, www.calphad.org, Accessed on: 5 February 2013.,
- [14] Saunders N., Miodownik A. P.: *CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams): A comprehensive guide*, Pergamon, New York, 1998.,
- [15] Dinsdale, A.T.: *SGTE data for pure elements*, NPL Materials Centre, Division of Industry and Innovation, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, TW11 0LW, UK, 1991. (03645916 (ISSN)),
- [16] Fries S. G, Lukas H. L., Kuang S., Effenberg G.: Calculation of the Al-Zn-Sn Ternary System, *International Conference Held at the Joint Research Centre*, 25-27 June 1991, Petten,

Netherlands, Proceedings Book: User Aspects of Phase Diagrams, (Ed. by F. Hayes), The Institute of Metals, London, pp. 280-286, (1991).

- [17] Watson, A.: Re-assessment of phase diagram and thermodynamic properties of the Al-Ga system, *Calphad*, 16 (2) (1992) 207-217.
- [18] Anderson T. J., Ansara I.: The Ga-Sn (gallium-tin) system, *Journal of Phase Equilibria*, 13 (2) (1992) 181-189.
- [19] Fries S., Lukas H. L.: System Sn-Zn, COST 507, *Thermochemical Database for Light Metal Alloys*, 2 (1998) 288-289.

NEMETALNI MATERIJALI
NONMETALLIC MATERIALS

MOGUĆNOST PROIZVODNJE PORTLAND-KOMPOZITNIH CEMENATA KLASE 52,5N U TVORNICI CEMENTA KAKANJ

POSSIBILITY OF THE PRODUCTION OF PORTLAND-COMPOSITE CEMENTS TYPE 52,5N IN CEMENTPLANT KAKANJ

Doc. dr. sc. Nevzet Merdić, dipl. ing.
Doc. dr. sc. Nedžad Haračić, dipl. ing.
Kakanj cement plant
Selima ef. Merdanovića 146, 72240 Kakanj, BiH

Prof. dr. sc. Ilhan Bušatlić
Mr. sc. Nadira Bušatlić, dipl. ing.
Univerzitet u Zenici, FMM
Zenica, BiH

Mr. građ. Adis Merdić, dipl. ing. građ.
Eding Telecom d.o.o. Sarajevo
Sarajevo, BiH

Ključne riječi: klinker, granulirana troska visoke peći, leteći pepeo, cement, hemijska analiza, pritisna čvrstoća

REZIME

Ovaj članak govori o mogućnosti proizvodnje portland-kompozitnih cementata klase 52,5N u tvornici cementa Kakanj u skladu za zahtjevima standarda EN 197-1. Prema tom standardu, cement klase 52,5N mora da ima pritisnu čvrstoću nakon 2 dana veću ili jednaku 20MPa a nakon 28 dana veću ili jednaku od 52,5MPa. Portland-kompozitni cementi se sastoje od letećeg pepela i granulirane troske visoke peći. Inače, korištenjem navedenih dodataka, postigla bi se veoma velika ušteda kod procesa proizvodnje klinkera, a da pri tome mehaničke osobine date vrste cementata zadovoljavaju standard EN 197-1. Takođe, zamjenom dijela klinkera sa letećim pepelom i granulisanom troskom visoke peći, proizveo bi se ekološki prihvatljiviji cement.

Keywords: clinker, granulated blast furnace slag, fly ash, cement, chemical analyses, compressive strength

ABSTRACT

This article talks about the possibility of production of portland-composite cement in cement plant Kakanj in accordance with the requirements of EN 197-1. By that standard cement class 52,5N must have a compressive strength greater or equal 20MPa after 2 days, and after 28 days greater or equal 52,5MPa. Portland-composite cement is composed of fly ash and granulated blast furnace slag. Otherwise, using both of these addition, very high saving during clinker production process can be achieved and mechanical properties of portland-composite cements would satisfy the standards by EN 197-1. Also, by replacing clinker with fly ash and granulated blast furnace slag could be, the produced cement would be more environmentally friendly.

1. UVOD

Portland-kompozitni cementi pripadaju drugoj grupi cemenata prema EN 197-1. Prema ovom standardu, količina klinkera potrebna za ovu vrstu cementa se kreće od 65-79 % (oznaka B u sastavu) i od 80-95 % (oznaka A u sastavu). Ovo je jedina vrsta cemenata koja može imati sve dodatke u svom sastavu prema EN 197-1. Za pripremu portland-kompozitnih cemenata su korišteni sljedeći materijali:

- klinker iz tekuće proizvodnje tvornice cementa Kakanj
- laporoviti krečnjak sa kamenoloma Ribnica,
- silicijska prašina kompanije B.S.I. d.o.o. Jajce,
- leteći pepeo iz termoelektrane Kakanj,
- granulirana troska visoke peći kompanije (GTVP) ArcelorMittal iz Zenice.

Gips sa kamenoloma Bistrica iz Donjeg Vakufa se koristio kao regulator vezivanja u količini od 4 mas.%. Sporedni dodatni sastojci poboljšavaju fizičko-mehaničke osobine cementa nakon odgovarajuće pripreme, ali se dobija i ekonomski i ekološki efekat njihovim korištenjem kod date proizvodnje cemenata. Oni mogu da budu inertni ili da imaju blago hidraulična, hidraulična ili pucolanska svojstva. U tabeli 1. su dati fizičko-mehanički zahtjevi za klasu cementa 52,5N.

Tabela 1. Zahtjevi u pogledu fizičkih i mehaničkih osobina za CEM I 52,5N

Klasa čvrstoće	Čvrstoća pri pritisku (MPa)		Početak vezivanja (min.)	Stalnost zapremine (ekspanzija) u mm
	Početna čvrstoća	Standardna čvrstoća		
	2 dana	28 dana		
52,5 N	≥ 20,0	≥ 52,5	≥ 45	≤ 10

2. HEMIJSKA ANALIZA KONSTITUENATA

U tabeli 2. su date hemijske analize konstituenata (granulirana troska visoke peći i leteći pepeo) koji su se koristili u ovim ispitivanjima.

Tabela 2. Hemijska analiza konstituenata

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Sl.CaO
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Klinker	21,67	5,44	3,09	65,86	1,14	0,79	0,08	0,65	0,70
Laporoviti krečnjak	1,46	0,76	0,18	54,41	0,60	0,07	0,23	0,07	
Leteći pepeo	46,00	17,70	7,00	19,40	3,62	1,41	0,43	1,35	-
GTVP	39,90	7,70	1,58	36,70	6,98	0,89	0,34	1,22	-
Silicijska prašina	93,94	0,07	0,15	0,19	0,91	0,60	0,82	2,98	
Gips	4,10	1,27	0,40	33,23	3,12	44,09	0,08	0,14	-

Pošto je klinker glavni sastojak kod ove vrste cementa, veoma važno je znati kakav mu je mineraloški sastav i reaktivnost. Njegov mineraloški sastav je dat u tabeli 3. Pored toga, EN 197-1 je propisao određene zahtjeve za pojedine dodatne sastojke kod proizvodnje cemenata i ti zahtjevi su dati u tabeli 4.

Tabela 3. Mineraloški sastav klinkera

	Alit-C ₃ S	Belit-C ₂ S	Trikalcijaluminat-C ₃ A	Tetrakalcijalumoforit-C ₄ AF
	%	%	%	%
Klinker	64	16	9,60	9,50

Tabela 4. Zahtjevi EN 197-1 za dodatne sastojke

	Zahtjevi EN 197-1	Klinker	Laporoviti krečnjak	Leteći pepeo	GTVP	Silicijska prašina
MgO	>5,0 mas. %	1,14				
C ₃ S+C ₂ S	≥66,6 mas. %	80				
CaO/SiO ₂	>2	3,04				
CaCO ₃	≥75 mas. %		97,12			
Sadržaj gline	<1,2 g/100 g		0,73			
Sadržaj organskog ugljika	≤0,2 mas. % za klasu LL ≤0,5 mas. % za klasu L		0,17			
Reaktivni CaO	>10,0 mas. %			15,20		
Reaktivni SiO ₂	>25,0 mas. %			40,60		
Mokro sijanje	10<x<30 mas. %			23,00		
Indeks aktivnosti	≥75 %			90		
Ekspanzija	≤ 10 mm			1,00		
CaO+MgO+SiO ₂	≥66,6 mas. %				83,58	
(CaO+MgO)/SiO ₂	>1,0				1,09	
Gubitak žarenjem	>4,0 mas. %					1,00
Specifična površina	cm ² /g					18700

3. PRIPREMA UZORAKA

Za ova ispitivanja je pripremljeno 7 uzoraka portland-kompozitnih cementa:

- uzorak klinkera i gipsa (čisti PC-U1),
- uzorak klinkera, GTVP, letećeg pepela, silicijske prašine i laporovitog krečnjaka (U2),
- uzorak klinkera, GTVP, letećeg pepela, laporovitog krečnjaka i gipsa (U3),
- 2 uzorka klinkera, GTVP, letećeg pepela i gipsa, sa različitim dodacima GTVP i letećeg pepela (U4 i U5),
- uzorak klinkera, GTVP, silicijske prašine i gipsa (U6),
- uzorak klinkera, GTVP i laporovitog krečnjaka (U7).

Svi uzorci su pripremljeni u laboratorijskom kugličnom mlinu na odgovarajuću specifičnu površinu (Blaine). Specifična površina je određena tako što se nakon određenog vremenskog perioda mljevenja, provjeravao svaki uzorak kako bi imali što sličniju specifičnu površinu svakog uzorka. Naime, veoma je teško dobiti potpuno istu specifičnu površinu svih uzoraka, ali se nastojalo da ta razlika između pojedinačnih uzoraka portland-kompozitnih cementa bude što manja. Nešto povećana specifična površina je potrebna da bi imali što bolju reaktivnost cementa, tj. da bi postigli početnu i standardnu čvrstoću cementa prema navedenom standardu. Nakon mljevenja, pripremljene su cementne prizme dimenzija 4x4x16

cm i njihovo ispitivanje prema standardu EN 196-1. Vodocementni faktor (v/c) kod ispitivanja je 0,5. U tabeli 5. su dati podaci o masenim udjelima komponenata kao i specifične površine samljevenih uzoraka cementa.

Tabela 5. Uzorci portland-kompozitnih cementa klase CEM I 52,5N

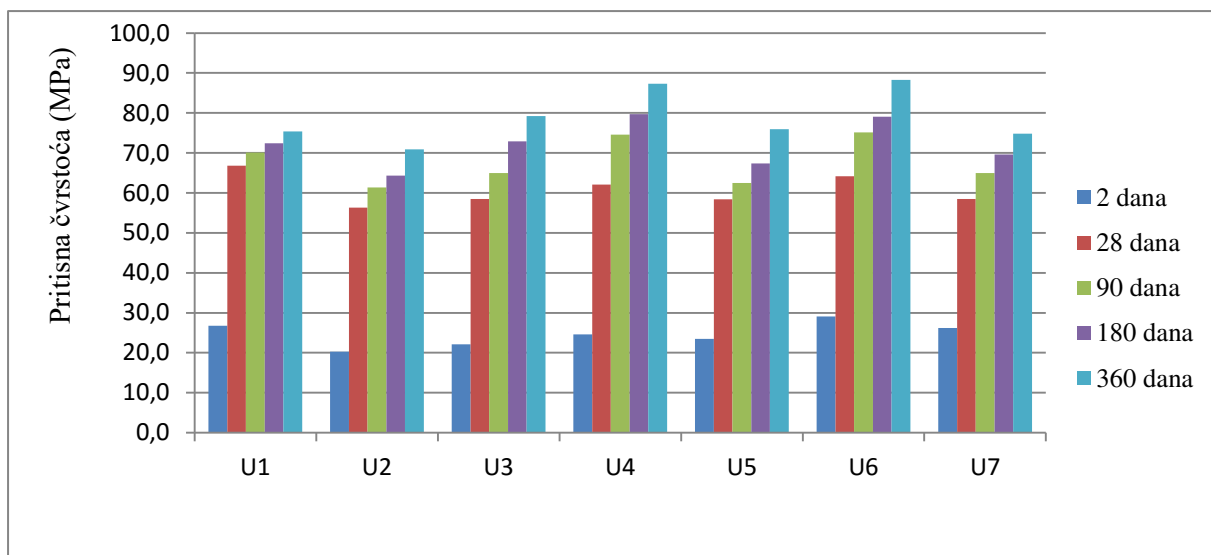
Uzorak	Klinker	Laporoviti krečnjak	Leteći pepeo	GTVP	Silicijska prašina	Blaine
	mas. %	mas. %	mas. %	mas. %	mas. %	cm ² /g
U1	96					4030
U2	76	5	5	5	5	4410
U3	76	5	5	10		4070
U4	76		10	10		3830
U5	76		5	15		3970
U6	76			15	5	4420
U7	76	5		15		3990

4. REZULTATI ISPITIVANJA

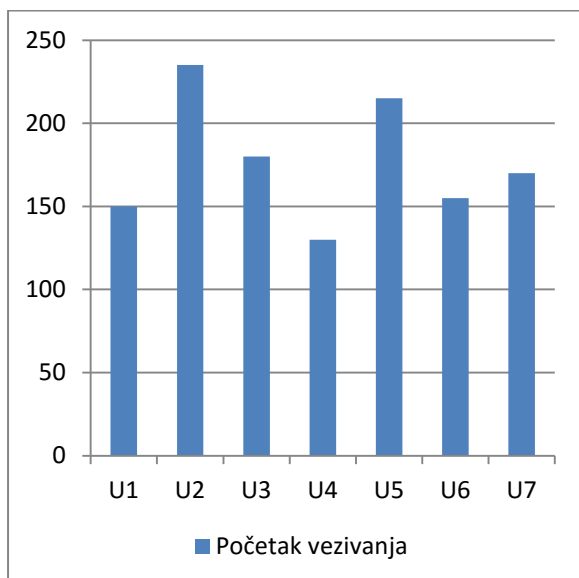
U tabeli 6. su dati rezultati fizičko-mehaničkih ispitivanja za sva tri uzorka cementa, a dijagramski prikaz je dat na slikama 1-3. Prema EN 197-1, dovoljno je bilo da se ispita pritisna čvrstoća nakon 2 i 28 dana za cement klase 52,5N, ali su se ispitale i pritisne čvrstoće nakon 90, 180 i 360 dana, pa se može zaključiti da se tokom ukupnog perioda ispitivanja (360 dana) odvija hidratacija cementa, jer se kontinuirano povećava čvrstoća uzoraka sa vremenom odležavanja. Utvrđeno je da određeni dodaci cementu doprinose i značajnijem razvoju čvrstoće u kasnijim periodima.

Tabela 6. Fizičko-mehanički rezultati ispitivanja cementa

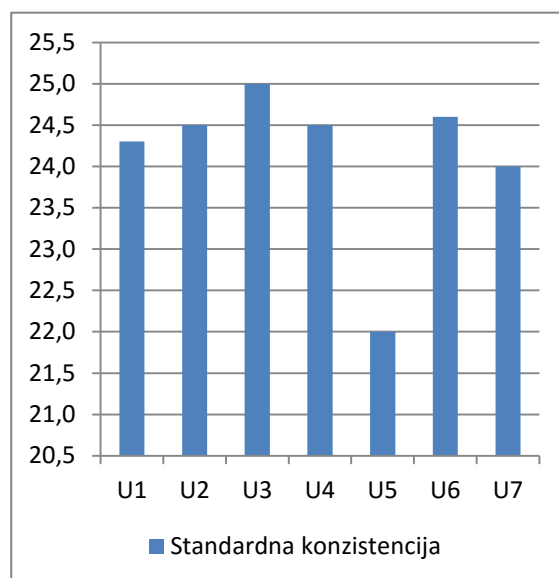
Uzorak	Pritisna čvrstoća (MPa)					Početak vezivanja	Standardna konzistencija	Stalnost zapremine (ekspanzija)
	2 dana	28 dana	90 dana	180 dana	360 dana	(minuta)	(%)	mm
U1	26,8	66,8	70,1	72,4	75,4	150	24,3	0,0
U2	20,3	56,3	61,4	64,3	70,9	225	24,5	1,0
U3	22,1	58,5	65,0	72,9	79,2	180	25,0	1,0
U4	24,6	62,1	74,6	79,7	87,3	130	24,5	1,0
U5	29,1	64,2	62,5	67,4	75,9	155	24,6	0,5
U6	23,5	58,4	75,1	79,1	88,3	215	22,0	0,5
U7	26,2	58,5	65,0	69,6	74,8	170	24,0	0,5



Slika 1. Pritisna čvrstoća



Slika 2. Početak vezivanja



Slika 3. Standardna konzistencija

5. ZAKLJUČAK

Standardna konzistencija pripremljenih uzoraka portland-kompozitnih cementa je najmanja kod uzorka koji u svom sastavu sadrži GTVP i silicijsku prašinu, a svi ostali uzorci imaju sličnu potrebu za vodom. Najkraće vrijeme vezivanja pokazuje uzorak koji sadrži GTVP i leteći pepeo.

Na osnovu rezultata ispitivanja fizičko-mehaničkih ispitivanja, a prema tabelama 1. i 5., može se zaključiti da svi uzorci portland-kompozitnih cementa zadovoljavaju standard EN 197-1 u pogledu pritisnih čvrstoća nakon 2 i 28 dana, početka vezivanja i stalnosti zapremine. Najveće vrijednosti pritisne čvrstoće pokazuju uzorci koji u svom sastavu imaju GTVP i leteći pepeo što znači da njihova kombinacija daje najbolju reaktivnost u toku hidratacije. Granulisana troska visoke peći se u ispitivanjima koristila kao svježa, odnosno GTVP nije

bila izložena dugotrajnom uticaju atmosferskih uticaja tako da je ostala reaktivna prilikom ispitivanja i znatno je doprinijela razvoju čvrstoća. Najkraći početak vezivanja pokazuju uzorci koji u svom sastavu sadrže GTVP i leteći pepeo, dok najduže vrijeme vezivanja pokazuju uzorci koji sadrže silicijsku prašinu. Stalnost zapremine je znatno ispod standardom propisane vrijednosti, što znači da ni u jednom uzorku portland-kompozitnog cementa nije bilo niti previše sl. CaO niti previše MgO koji bi doprinijeli naknadnoj hidrataciji a i do unutrašnjih naprezanja koji bi u krajnjem slučaju mogli dovesti do degradacije kompozita.

Ako se porede rezultati ispitivanja uzorka U1 sa ostalim uzorcima, može se izvesti zaključak da se sa mnogo manjom količinom klinkera i povećanom količinom dodataka mogu dobiti rezultati koji zadovoljavaju uslove standarda za proizvodnju CEM I 52,5N. Velika prednost kod proizvodnje portland-kompozitnih cemenata je manji dodatak klinkera u svim uzorcima i to u količini od 20 mas.%, a to znači da bi se jako mnogo uštedilo, kako na manjoj potrošnji sirovina, tako i na manjoj potrošnji goriva, a s druge strane mnogo manja količina CO₂ i drugih gasova bi odlazila u atmosferu, pa bi ove vrste cemenata bile i ekološki prihvatljivije.

6. REFERENCE

- [1] Đureković, A.: Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, Institut građevinarstva Hrvatske i Školska knjiga, Zagreb, 1996.,
- [2] BAS EN 197-1, Cement – Dio 1: Sastav, specifikacija i kriteriji usklađenosti za obične cemente,
- [3] BAS EN 196-1, Metode ispitivanja cementa – Dio 1: Određivanje čvrstoće cementa,
- [4] Merdić, N.: Razvoj nove klase portland-kompozitnih cemenata u tvornici Cementa Kakanj, Doktorska disertacija, Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale u Zenici, Zenica, 2015.

PROCESI INTERAKCIJSKOG DJELOVANJA METALNIH AMBALAŽNIH FORMI I UPAKOVANIH PROIZVODA

THE PROCESSES OF INTERACTION OF METAL PACKAGING AND PACKED PRODUCTS

Prof. dr. sc. Ifet Šišić
Prof. dr. sc. Osman Perviz
Univerzitet u Bihaću, Biotehnički fakultet
Bihać, BiH

Ključne riječi: ambalažni materijali, interakcija, hrana, migranti

REZIME

Materijali u raznim ambalažnim formama se nalaze u direktnoj ili indirektnoj vezi sa upakovanim prehrambenim proizvodom iz kojih razloga moraju zadovoljiti zahtjeve kojima se omogućuje potpuna, ili u dozvoljenim granicama, zdravstvena i higijenska ispravnost hrane. U interakcijskom djelovanju u kontaktu ambalaža-hrana može doći do migracije komponenata ambalaže u upakovanu namirnicu i obrnuto. Spoznajom da gotovo ne postoje materijali koji su u potpunosti inertni kada se nalaze u neposrednom dodiru sa hranom u radu će se opisati interakcijske pojave prijenosa tvari, prvenstveno vezane za metalnu ambalažu.

Keywords: packaging materials, interaction, food, migrants

SUMMARY

In various packaging forms, materials are found directly or indirectly related to the packaged food product and for that reason, they must meet the requirements that enable complete, or within acceptable limits, health and hygienic food safety. During the interaction process of packaging-food contact, the migration of packaging components into packaged food and vice versa may occur. Knowing there are almost no materials being completely inert when in direct contact with food, this paper will describe the interaction phenomena of mass transfer, primarily related to metal packaging.

1. SISTEM METALNA AMBALAŽA I PREHRAMBENI PROIZVOD

1.1. Uloga i značaj ambalaže

Pakiranje hrane jedan je od važnijih procesa koji utiče na održavanje kvalitete hrane u svim fazama proizvodnje, obrade, tokom skladištenja, transporta, maloprodaje pa sve do krajnje upotrebe kod potrošača. Pakovanjem se hrana štiti od različitih spoljašnjih uticaja i predstavlja integralni dio proizvodnje, konzerviranja, skladištenja i distribucije proizvoda, a u današnje vrijeme i integralni dio pripreme i konzerviranja hrane. Ambalažne forme imaju važnu ulogu u konkurentnosti proizvoda na tržištu. Praktično, sve što danas kupujemo i što je moguće naći na tržištu dolazi u određenoj vrsti ambalaže. Pristup istraživanju uticaja

ambalažnog materijala na kvalitet upakovanog prehrambenog proizvoda u posljednje vrijeme jača pri čemu se u obzir uzimaju i drugi mogući uticaji (npr. naša okolina).

Prema odredbama Zakona o hrani ("Službeni glasnik BiH", broj 50/04), u članu 2. hrana se definiše kao „svaka tvar ili proizvod prerađen, djelimično prerađen ili neprerađen, a namijenjen je konzumiranju od strane ljudi ili se može očekivati da će ga ljudi konzumirati“. Pojam hrane uključuje i piće, žvakaću gumu, prehrambene aditive i bilo koju drugu tvar koja se namjerno ugrađuje u hranu tokom njezine proizvodnje, pripreme ili obrade. Pojam hrane uključuje i vodu koja se koristi u obradi hrane, tokom proizvodnje, pripreme ili obrade i vodu pakiranu u originalno pakiranje kao stolna voda, mineralna voda i izvorska voda.

1.2. Ambalažni materijali i izbor

U ambalažne materijale ulaze: metali i njihove legure, emajl, cement, keramika i porculan, staklo, polimerni materijali: plastika, lakovi, premazi, prevlake, celuloza i elastomeri, drvo i pluto te tekstil. Osim zahtjeva koje mora da ispuni ambalažni materijal a odnose se na funkcionalnost, bezbijednost, zdravstvenu ispravnost i mogućnost ponovne upotrebe/recikliranja, ambalažni materijali moraju biti otporni na: mehanička naprezanja, termičke promjene, stabilnost kod promjena vlažnosti, djelovanje struja vazduha, koroziju, promjenu mirisa i na proizvode koji su opasni za okolinu. Istaknuto:

- materijali moraju biti biološki postojani budući da djelovanje mikroorganizama vrlo štetno djeluje na realizaciju zaštitne a takođe, i prodajne ambalaže,
- da su hemijski postojani prema sastojcima zraka s kojima je neprekidno u kontaktu,.
- da unutrašnja strana ambalaže koja se nalazi u direktnom dodiru s proizvodom ne smije stupati u interakcije, mora biti izrađena od materijala koji ne omogućavaju izmjenu sastava i senzornih karakteristika upakovanog proizvoda, kako bi se eliminisao njihov potencijalni negativni uticaj,
- da budu optički nepropusni ukoliko se radi o prehrambenim proizvodima osjetljivim na djelovanje svjetlosti.

Toplotna provodljivost ambalažnog materijala je važna za proizvoda koji se toplotno obrađuju. Mnogi faktori utiču na eventualne promjene u sastavu upakovanog proizvoda. Kako bi se eliminisali, ili sveli na minimum, potrebno je znati sve o vrsti i kvaliteti ambalaže, hemijskom sastavu proizvoda, količini kiseonika u ambalaži, uslovima proizvodnje, uslovima skladištenja. U tabeli 1. dat je usporedni pregled osnovnih osobina ambalažnih materijala.

Tabela 1. Usporedni pregled glavnih karakteristika ambalažnih materijala [18]

Osobina	Vlaknasti materijali	Plastične mase	Metali	Staklo
- mogućnost grafičke obrade	odlična	osrednja	osrednja	osrednja
- hemijska otpornost	dobra	dobra	mala	odlična
- lomljivost	osrednja	mala	mala	jako izražena
- tvrdoća	Mala	osrednja	osrednja	velika
- propustljivost za tečnosti	velika	nepropustljive	nepropustljivi	nepropustljivo
- propustljivost za gasove i pare, mikroorganizme	velika	selektivna	nepropustljivi	nepropustljivo
- propustljivost za sunčevu svjetlost	velika	različita	mala	velika
- gustina	relativno mala	mala	različita	velika
- otpornost na djelovanje povišenih temperatura	osrednja	slaba	velika	velika

Ambalaža treba da bude proizvedena tako da koncentracija opasnih materija u emisiji, pepelu i procjdnim vodama bude minimizirana kao i da ukupan nivo koncentracije Pb, Cd, Hg i

šestovalentnog Cr u ambalaži ili njenim komponentama ne prelazi propisanu graničnu (dozvoljenu) vrijednost.

1.3. Vrste kontrolnih ispitivanja

S obzirom na zdravstvenu ispravnost a u svrhu utvrđivanja obima i izvora kontaminacije gotovog proizvoda laboratorijska ispitivanja uključuju:

- ✓ ispitivanje samog ambalažnog materijala,
- ✓ ispitivanje prehrambenog proizvoda,
- ✓ ispitivanje međureakcija hrane i ambalaže.

Tokovi kontrola kvalitete ambalažnih formi kod pakovanja dati su na slici 1.



Slika 1. Tokovi ispitivanja kvalitete ambalažnih formi na razne pojave

Smjernice koje se odnose na materijale i predmete koji dolaze u kontakt s hranom sadržavaju popis tvari, materijala i predmeta, a obuhvaćaju sve ambalažne materijale koji moraju udovoljavati i specifičnim smjernicama koje obuhvaćaju [6]:

- a) popis dozvoljenih tvari (tzv. pozitivna lista),
- b) standarde koji određuju čistoću navedenih tvari,
- c) posebne uslove za uporabu navedenih tvari odnosno materijala i predmeta koji dolaze u kontakt s hranom,
- d) specifična ograničenja vezana uz migraciju pojedinih sastojaka ili grupe sastojaka u hranu,
- e) granice globalne (ukupne) migracije sastojaka u hranu,
- f) dodatne propise u svrhu zaštite ljudskog zdravlja,
- g) ostale propise vezane uz zdravstvenu zaštitu čovjeka kao i očuvanje proizvoda (neželjene promjene koje dovode do organoleptičkih i nutritivnih promjena proizvoda),
- h) osnovna pravila kojima se provjeravaju navodi pod d), e), f) i g),
- i) detaljne upute koje se odnose na uzorkovanje i metode analize kojima se provjeravaju navodi od a) do g).

Zdravstvene organizacije posvećuju posebnu pažnju maksimalnoj dozvoljenoj vrijednosti migrirane komponente iz ambalaže u hranu i objavljuju listu dozvoljenih organskih i anorganskih tvari (tzv. pozitivna lista) koje se upotrebljavaju pri proizvodnji zaštitnih lakova (na metalnoj ambalaži). Iz ovog pogleda predstavljaju se metode analize metalne ambalaže:

1. Određivanje debljine prevlake kalaja metodom mlaza,

2. Određivanje mase prevlake kalaja gravimetrijskom metodom (Clarkova metoda).
3. Određivanje poroznosti prevlake kalaja na bijelom limu,
4. Određivanje adhezivnosti laka na bijelom limu,
5. Određivanje mase prevlake laka na bijelom limu gravimetrijskom metodom,
6. Određivanje poroznosti prevlake laka na bijelom limu,
7. Određivanje debljine i poroznosti laka na aluminiju
8. Određivanje poroznosti laka na metalnoj ambalaži metodom bez razaranja (metoda po Ettingeru),
9. Ispitivanje metalnog ambalažnog materijala metodom "šok testa".

Osnovu materijala i predmeta za neposredan dodir s hranom čine antropogene ili prirodne organske makromolekularne tvari te anorganski materijali. Određivanje koncentracije teških metala, zavisno od materijala ambalaže ili njene komponente, vrši se prema metodologiji utvrđenoj BiH standardom.

1.4. Metalna ambalaža

Metalna ambalaža ima široko područje primjene i koristi se za pakiranje hrane i pića. Gotove ambalažne forme se mogu svrstati u nekoliko grupa: limenke, kante, bačve, poklopci za staklenke, zatvarači za boce (krunski i navojni), tube, aerosol (sprej), metalne kutije, cisterne, kontejneri i sl. Ovdje su uključeni i predmeti koji se koriste kao pomoćna sredstva za pakovanje, umotavanje, vezivanje, nepropusno zatvaranje, pripremu i označavanje proizvoda. Za proizvodnju metalne ambalaže koriste se: Fe, Sn, Al, Pb (kao legura za lemljenje), Mg (kao dodatak Al) i Cr i Ni (kao komponente). Svu metalnu ambalažu osim tuba ubrajamo u čvrstu ambalažu. Zbog svojih negativnih svojstava metalna ambalaža je podložna koroziji i zbog toksičnosti nekih metala nije dobro da je hrana u direktnom kontaktu sa metalom. Posljedica takve interakcije može biti prijelaz jona u sadržaj, te se u svrhu zaštite vrši lakiranje s unutarnje strane. Kog pakovanja hrane u limenke najčešće su zaštićene kalajnim nanosom sa što manje tehnoloških pogrešaka kako bi se osiguralo dobro prijanjanje zaštitnog laka, pri čemu je migracija anorganskih metala i nemetala te organskih migranata izrazito mala, a jednostavne hemijske reakcije laka sa sadržajem limenke u potpunosti onemogućene. Od metalne ambalaže, za potrebe prehrambene industrije, u upotrebi se nalaze pretežito bijeli lim i aluminijum.

2. AMBALAŽNI SISTEM, INTERAKCIJA, MIGRACIJA I MIGRANTI

2.1. Nastanak migracije i migranata

Migracija označava prijelaz sastojaka iz ambalaže u hranu i obrnutodok su *migranti* tvari koje se prenesu u hranu kao posljedica dodira ili međudjelovanja između hrane i ambalažnog materijala. Prijenos komponenti iz ambalaže u hranu, tj. prehrambeni proizvod predstavlja tzv. normalnu migraciju dok prenos komponenti iz hrane na ambalažni materijal predstavlja tzv. negativnu migraciju (apsorpciju). Migracijski procesi i interakcijska djelovanja se mogu podijeliti u tri grupe:

1. Migracija, komponente iz ambalaže prelaze u hranu (tzv. normalna migracija),
2. Sorpcija, komponente iz hrane prelaze na ambalažu (tzv. negativna migracija),
3. Permeacija, komponente prolaze kroz ambalažu u oba smjera (tvari male molekularne mase difuzijom prolaze između hrane i okoline kroz ambalažu).

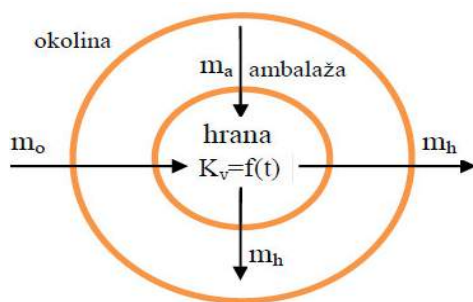
Ambalažni sistem čine:

- proizvod (u čvrstom, tekućem, pastoznom, praškastom obliku),
- ambalaža (metal, staklo, polimerni materijali i dr.) u kontaktu sa hranom,
- okolina (temperatura, pH, vlažnost, kiseonik).

Uticaj na migraciju ima i postojanje zaštitnog, barijernog sloja između ambalaže i hrane, koji ima funkciju da potpuno spriječi ili uspori migraciju kontaminanata iz ambalaže u hranu. S obzirom da nije moguće proizvesti ambalažu bez mogućih migranata male molekulske mase, propisima je utvrđena maksimalno dozvoljena migracija u upakovane proizvode.

2.2. Interakcije i kontaminanti u ambalažnom sistemu

Da bi se spriječile bilo kakve neželjene nastale migracijom određenih spojeva iz ambalažnih materijala u proizvod i/ili obratno, a koje utiču na higijensku i zdravstvenu ispravnost upakovanog prehrambenog proizvoda, potrebno je poznavati vrstu prehrambenog proizvoda, način na koji je obrađen i zahtjeve u pogledu očuvanja kvalitete, tj. u kojoj ambalažnoj formi će zadržati organoleptičku i zdravstvenu ispravnost. Međutim, to vrlo često nije slučaj zbog interakcijama s okolinom ili hranom. Interakcija objedinjuje ukupnu sumu svih prijenosa tvari iz ambalaže u hranu, kao i prijenos tvari obrnutom pravcu iz hrane u ambalažu, što je prikazano na slici 2.



Oznake:

m_h –prenos tvari iz hrane u ambalažu i okolinu,
 m_o –prenos tvari iz okoline u ambalažu,
 m_a –prenos tvari iz ambalaže u hranu,
 $K_v=f(t)$ –funkcionalna ovisnost kvaliteta hrane u vremenu i efektima nastanka migranata.

Slika 2. Ambalažni sistem sa prijenosom tvari hrana-ambalaža-okolina

Migracija je uslovljena i obimom i prirodom kontakta koji je ostvaren između ambalaže i prehrambenog proizvoda. Takođe, uticaj na migraciju ima i postojanje zaštitnog, barijernog sloja između ambalaže i hrane. Ukoliko on postoji u sklopu ambalažnog sistema, on će najčešće ili potpuno spriječiti ili usporiti migraciju kontaminanata iz ambalaže u hranu.

Uticajni faktori na proces migracije:

- migracija raste: povećanjem vremena kontakta ambalažnog materijala s hranom, povećanjem temperature u kontaktu ambalaža-hrana, većom dodirnom površinom kontakta i agresivnim dejstvom prehrambenih namirnica.
- migracija opada: porastom molekulske mase tvari u ambalažnom materijalu, ako se radi o kontaktu sa suhom hranom ili pak o indirektnom kontaktu, ako ambalažni materijal ima mali difuzitet, odnosno ako se radi o inertnom materijalu i uz prisutnost barijernog (zaštitnog) sloja.

Količina toksične tvari koja je migrirala u hranu može se izračunati:

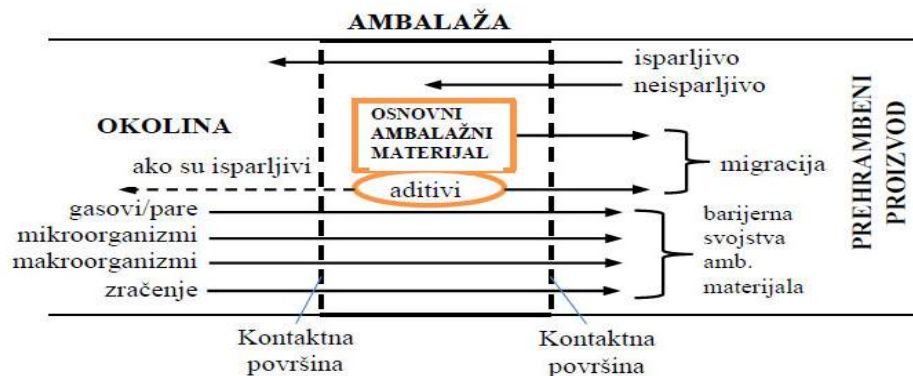
- migracijskim testom s modelnim otopinama hrane u uslovima vremena i temperature koji su strožiji od onih u stvarnoj primjeni,
- provođenjem migracijskoga testa, dok migracija u hranu ili modelnu otopinu ne bude 100%,
- matematičkim modeliranjem, odnosno procjenom prijenosa tvari iz materijala u hranu.

Migraciju može potaknuti i vrsta hrane koja se pakuje. Tako npr., nepremazane metalne površine mogu izazvati koroziju i otpuštanje metala u hranu kiselog karaktera. Temperatura takođe utječe na migraciju na način da se ona bitno pojačava sa porastom toplote. Migracija je uslovljena i vremenom kontakta između ambalaže i hrane, npr. u kontaktu sa hranom nekoliko: minuta (brza hrana), sati (sendviči), dana (voće i povrće), sedmica (maslac), mjeseci ili godina (smrznuta i suha hrana). Ako dođe do produženja kontakta predviđene

hrane sa ambalažom može doći do nepoželjnih promjena i migracijskih spojeva. Kako nije moguće proizvesti ambalažu bez mogućih migranata male molekulske mase, propisima je utvrđen:

- ili najveći dozvoljeni sadržaj pojedinih migranata u ambalaži
- ili maksimalno dozvoljenu migraciju u upakovane proizvode.

U propisima mnogih država napušten je prvi i primenjen je drugi pristup, odnosno, utvrđena je maksimalno dozvoljena migracija. Prednost prvog pristupa je u jednostavnom analitičkom određivanju sadržaja mogućih migranata u hrani. Nedostatak je u težem analitičkom utvrđivanju koncentracije migranata. Na slici 3. dat je prikaz komponenti koje mogu stupiti u interakcije unutar ambalažnog sistema.



Slika 3. Komponente koje mogu stupiti u interakcije unutar ambalažnog sistema

Interakcijska djelovanja ovise od mnogih faktora, od kojih se posebno ističu:

- a) vrsta i kvalitet ambalaže (željezo, kalaj, aluminijum),
- b) hemijskom sastavu i pH hrane,
- c) aditivima koji se dodaju hrani i koji joj mijenjaju hemijski sastav (kuhinjska so, šećer, nitrati, nitriti, polifosfati),
- d) prisutnosti kiseonika u ambalaži,
- e) uslovima skladištenja i dr.

U posljednje vrijeme sve više proizvođača prehrambenih proizvoda zamjenjuje metalnu ambalažu (limenke) s ambalažom od višeslojnih materijala, te metalne tube s polimernim materijalima. Uglavnom se radi o *quadriplex ambalaži* (četveroslojni materijal) koja je pogodna za postupak termičke obrade i sterilizaciju. Uštede koje proizvođač dobiva takvom zamjenom materijala su višestruke, a i nije zanemariv uticaj na zaštitu okoliša.

3. MATERIJALI POGODNI U KONTAKTU SA HRANOM

- kalaj Sn

Kalaj, kao metal, ima srebrenasto bijelu boju, mekan je i duktilan. Najčešće se proizvodi u tankim listovima. Postojan je na vlažnom zraku i prema slabim i razrijeđenim jačim kiselinama, dok ga otapaju jače kiseline i baze. Nije toksičan. Zbog cijene zamijenjen je staniol sa Al folijom, lim od kositra bijelim limom. U prehrani kalaj je prisutan u vrlo malim količinama, u obliku kompleksnog iona, Sn(II). Nalazi se gotovo u svakoj hrani. Kod neprocesirane hrane nalazi se u količinama manjim od 1mg/kg. Veće koncentracije kalaja nađene su u hrani pakiranoj u limenkama, gdje dolazi do otapanja kalaja iz bijelog lima i stvaranja anorganskih spojeva ili kompleksa s kalajom. Kalaj je amfoteran jer reagira s kiselinama i s bazama, ali je relativno nereaktivan u gotovo neutralnim otopinama. U prisutnosti kiseonika, reakcije u rastvorima značajno se ubrzavaju. Prevlake kalaja na rezervoarima i sličnim posudama za hranu vrlo sporo oksidiraju. Kalajni hlorid dozvoljen je

kao prehrambeni aditiv za hranu u limenkama i za šparoge (lat. *Asparagus officinalis*) u staklenkama u količini do 25 mg/kg (kao kalaj), u skladu s Direktivom 95/2/EC.

- bijeli lim

Upotrebljava se najviše za proizvodnju limenki za pakiranje toplotno sterilizirane hrane, te za proizvodnju pomoćnog materijala za pakovanje: zatvarači, poklopci, metalne trake i sl. Bijeli lim za pakiranje hrane se obavezno lakira. Najvažniji tzv. *zlatni lak* proizveden na bazi fenolnih i epoksidnih smola koji: a) očvršćava zagrijavanjem lima na 190-210°C, b) je postojan prema sastojcima proizvoda, c) ne smije mijenjati okus i organoleptička svojstva, d) je postojan pri temperaturi sterilizacije i e) je elastičan, pri oblikovanju limenki (ne puca). Pri dubokom vučenju limenki ne nastaje porozan lak sa dodatkom ZnO kao pigmenta otpornog na sumpor i njegove spojeve. Za pakiranje namirnica koje sadrže dosta bjelančevina prilikom sterilizacije nastaju tamna obojenja na unutrašnjoj strani limenke.

- kalajna prevlaka

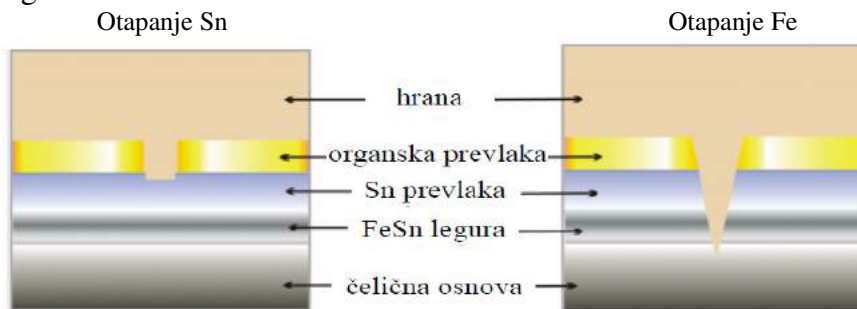
Nanaesena kalajna prevlaka u vrlo tankom sloju štiti čeličnu osnovu od korozije. U sloju postoje pore, pri čemu je čelična osnova izložena koroziji. Pojava korozije ovisi o ponašanju elektrohemijskog para Sn/Fe kada se bijeli lim nalazi u dodiru sa elektrolitom. Vrsta procesa ovisi o karakteristikama namirnice:

- ukoliko je pH hrane manji od 4-4,5 (sadrže kiseline) dolazi do pojave tačkaste korozije (perforacija limenke i propadanje namirnice),
- ukoliko je pH hrane veći od 5 i bogate bjelančevinama dolazi do pojave obojenosti limenke (mramoriranje).

Prema agresivnosti prehrambeni proizvodi u limenkama mogu se svrstati:

a) proizvodi koji otapaju Sn:

- prehrambeni proizvodi koji u dodiru sa bijelim limom uzrokuju da se Fe ponaša kao katoda a Sn otapa. To su koncentrat rajčice, citrusni sokovi i sl,
- dolazi do izlaganja sloja Fe/Sn legure (sivkasto-crne boje) koja ima zaštitnu ulogu,
- ukoliko se tokom proces punjenja osigura dobra zaštita od pristupa O₂ manja je količina otopljenog Sn.



Slika 4. Interakcija hrane i ambalaže od bijelog lima kroz pore u zaštitnoj prevlaci

Isto pravilo vrijedi i za gazirana bezalkoholna pića. Normalnom prehranom (ne uključujući hranu i pića u metalnoj ambalaži) u organizam se unosi oko 0,2 mg Sn na dan. Maksimalna dozvoljena količina Sn koja može preći iz ambalaže u proizvod iznosi: 250 mg·kg⁻²(za čvrstu hranu); 200 mg·kg⁻¹(za tekuće proizvode) [19].

b) proizvodi koji otapaju Sn i Fe:

- koncentrat juhe od rajčica, mandarine i slatko od dunja.

c) proizvodi koji otapaju Fe:

- Sn se ponaša kao katoda, Fe kao anoda,
- O₂ koji zaostaje u proizvodu nakon punjenja uzrokuje jače otapanje Fe, što dovodi do pojave tačkaste korozije pri čemu otopljeni joni Sn ne mogu više zaštititi Fe.

Tabela 2. Sadržaj metala u prehrambenim proizvodima punjenim u limenkama [12]

Proizvod	Limenka	Sadržaj metala /mg kg ⁻¹		
		Pb	Sn	Fe
Tekući medij povrća u limenkama				
Zelena mahuna	lakirana	0,10	5	2,8
Bob	nelakirana	0,06	5	6,8
Obradene leguminoze	lakirana	0,22	10	9,9
Gljive	nelakirana	0,01	15	5,1
Srčika celera	lakirana	0,13	10	4,0
Slatki kukuruz	lakirana	0,04	10	1,0

▪ aluminijska ambalaža

Ambalažne forme: zdjelice od Al-folije (za pakiranje smrznute hrane, pekarskih proizvoda, brze hrane); omotna ambalaža (laminat s papirom ili polimernim materijalom); aluminijum zaštićen prevlakom (lakovima, polimernim filmom, papirom, kartonom, sadržaje ne dolazi u direktan dodir sa Al). Sadržaj Al u neobrađenoj hrani iznosi 0,1 mg kg⁻¹ (jaja, jabuke, svježi kupus, kukuruz, krastavac). U procesiranoj hrani su znatno više vrijednosti zbog dodatka Al soli u obliku aditiva. Sadržaj Al u hrani neznatno poraste nakon zamrzavanja, pečenja ili kuhanja u aluminijskoj ambalaži. Otapanje Al iz ambalaže uzrokuje hrana kiselog karaktera npr. paradajz, kupus, bezalkoholna pića.

Tabela 3. Sadržaj Al u hrani prije i nakon kuhanja u Al posudama [12]

Proizvod	Nekuhana hrana	Kuhana hrana
	mg Al/ g proizvoda	
Govedina	0,19	0,85
Piletina	0,47	1,00
Šunka	0,85	1,00
Zelena mahuna	3,80	3,80
Riža	1,50	1,70
Tjestenina	1,70	0,78
Mlijeko	0,18	0,23
Krompir	0,20	1,10

Tabela 4. Maksimalno dozvoljen sadržaj elemenata(%) u Al i njegovim legurama u dodiru sa hranom [10]

Element	Maksimalno dozvoljen sadržaj (%) izražen po jedinici mase
Željezo i silicijum	1,0
Bakar	0,10 ukoliko Cr ili Mn imaju vrijednost $\geq 0,05$ 0,20 ukoliko Cr ili Mn imaju vrijednost $\leq 0,05$
Ostali elementi (pojedinačno, npr. Cr, Mn, Ni, Zn...)	0,10

- nehrđajući čelik

Nehrdajući čelici od velike su važnosti kao materijal u dodiru sa hranom i pićem. Od njega se izrađuje oprema za transport, procesna oprema, izrađuju rezervoari za vino, pivo, izrađuje pribor i opreme (npr. mješalice za tijesto, sjeckalice/mikseriu mesnoj i ribljoj industriji),

oprema za industriju i sl. Od nehrđajućeg čelika izrađuje se oprema i pribor za domaćinstva (npr. sudoperi, pribor za kuhanje i rezanje, pribor za jelo itd.).

Tabela 5. Max. dozvoljena koncentracija elemenata u Al i njegovim legurama u dodiru sa hranom [10]

Element	Maksimalno dozvoljena koncentracija (g dm ⁻³)
Slicijum	13,5
Željezo	2,0
Bakar	0,6
Mangan	4,0
Magnezijum	11,0
Hrom	0,35
Nikal	3,0
Cink	0,25
Antimon	0,20
Kalaj	0,10
Cirkonijum	0,20
Titanijum	0,30
Drugi elementi	0,05 svaki pojedinačno Ukupno: 0,15

Zbog pogodnog čišćenja i održavanja, nehrđajući čelik osigurava higijensku ispravnost u pripremanju i rukovanju hranom. Moramo znati da cijevi i cijevna armatura koja služi za transport i čuvanje vode za piće, ukoliko su nedovoljno tehnološki obrađeni i zaštićeni, mogu otpuštati u vodu nikal i ostale teške metale.

Tabela 6. Sastav nekih nehrđajućih čelika za izradu opreme u dodiru s hranom [2]

Tipovi	Oznaka	Sastav (%)*					
		C	Cr	Ni	Mo	Cu	V
martenzitni	1.4028	>0,15	12-14	-	-	-	-
	1.4116	>0,4	14-15	-	0,5-0,8	-	0,1-0,2
feritni	1.4016	0,08-0,12	16-18	0-0,75	-	-	-
austenitni	1.4301	0,07	17-19,5	8-10,5	-	-	-
	1.4401	0,07	16-18,5	10-13	2-2,5	-	-
	1.4539	0,02	19-21	24-26	4-5	1,2-2,0	-
duplex	1.4362	0,03	22-24	3,5-5,5	0,1-0,6	0,1-0,6	-
	1.4462	0,03	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5	-	-
super austenitni	1.4547	0,02	19,5-20,5	17,5-18,5	6-7	0,5-1,0	-

* Uglavnom Fe i ostalih elemenata (npr. Si, Mn, N, P, S) do 100%. Ne postoji službena procjena štetnosti po zdravlje ljudi upotrebom materijala i predmeta od nehrđajućega čelika u dodirus hranom.

4. ZAKLJUČAK

U razvoju procesa prehrambene industrije jedan od važnih aspekata je pakiranje i čuvanje prehrambenih proizvoda. U direktnom kontaktu ambalaže sa upakovanim sadržajem hrane može doći do migracije komponenata ambalaže u upakovanu namirnicu i obrnuto. Iz tih razloga izbor ambalažnog materijala je veoma bitan za uspješnu realizaciju zaštitne funkcije ambalaže. Materijali moraju biti postojani i nepropustljivi i ne smije uticati na kvalitetu i zdravstvenu ispravnost hrane. Kako nije moguće proizvesti ambalažu bez mogućih migranata male molekulske, mase, propisima je utvrđen:

- a) ili najveći dozvoljeni sadržaj pojedinih migranata u ambalaži,

b) ili maksimalno dozvoljenu migraciju u upakovane proizvode.

Važnost sistema materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, potvrđuje i postojanje velikog broja EU propisa. Proizvedena ambalaža ispravna je za pakiranje prehrambenih proizvoda ako su zadovoljeni zahtjevi iz (1) „Pravilnika o uslovima u pogledu zdravstvene ispravnosti predmeta opšte upotrebe koji se mogu stavljati u promet“ (Sl. list SFRJ br. 26/83, 61/84, 56/86, 50/89, 18/91), (2) Regulativi (EC)1935/2004, (3) Regulativi (EC)2023/2006 i (4) Regulativi 10/2011 i (5) amandmanima 321/2011 i 1282/2011". U zakonskim propisima postoje liste: dozvoljenih, dozvoljenih ali i količinski ograničenih, i nedozvoljenih materijala za izradu ambalaže.

Dobra proizvođačka praksa GMP (*Good manufacturing practices*) podrazumijeva aspekte osiguranja kvalitete po kojima se proizvedeni materijali i predmeti kontroliraju kako bi se osigurala usklađenost postupaka s: a) propisanim standardima koji se na njih odnose i b) standardima kvalitete u skladu s njihovom primjenom.

5. REFERENCE

- [1] Ackermann P., Jägerstad M., Ohlsson T. (eds): Foods and packaging materials-Chemical interaction, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.,
- [2] Alfonsson, E.: Avesta Sheffi eld Corrosion Handbook forStainless Steels, Stainless steels for the Food Processing Industries. ISBN 91-630-2122-6., str. 9–17.1994.,
- [3] Campion, R. P.: Permeation through polymers, Material Technology Institute od the Chemical Process, Inc. Amsterdam, 2000.,
- [4] Castle, L.: An Introduction to Chemical Migration from Food Contact Materials, International Food Safety News, Vol 9, pp. 2-4, 2000.,
- [5] Dimitrov, N.: Onečišćivači iz materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom (2011). Hrvatska agencija za hranu (HAH), Osijek 2010.,
- [6] Galić K., Ciković N., Berković K.: Analiza ambalažnog materijala, HINUS Sveučilište u Zagrebu, ISBN 987-953-6904-23-5, Zagreb 2000.,
- [7] Mathlouthi, M. (ed): Food packaging and preservation, Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1986.,
- [8] Olsson A., Petterson M. and Jönson G.: Packaging demands in the food service industry, Food Service Technology 4, 2004.,
- [9] Otto G. Piringer (Editor), Baner (Editor) A. L.: Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals, 2nd, Completely Revised Edition, ISBN: 978-3-527-31455-3, II 2008.,
- [10] Radić-Jovanović D., Vraštanović-Pavićević G., Blagojević Z.: Zdravstvena ispravnost ambalažnog materijala – parametri i metode određivanja“. Institut za javno zdravlje Srbije“Beograd 2013.,
- [11] Steel R., (ured.): Understanding and measuring the shelf-life of food, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. 2004.,
- [12] Stipanelov-Vrandečić, N.: Ambalaža, Kemijsko tehnološki fakultet Split.2010.,
- [13] Šarkanj B., Kipčić D., Rački-Vasić Đ. i drugi: Kemijske i fizikalne opasnosti uhrani. Nakladnik: Hrvatskaagencijazahranu (HAH) Osijek.2010.,
- [14] Ščetar, M.: Utjecaj ambalažnih materijala na prehrambene proizvode“. Sveučilište u Zagrebu, PBF, Laboratorij za pakiranje hrane Zagreb 2010.,
- [15] Šišić I., Perviz O.: Konstrukcioni materijali-Prehrambena tehnologija, Univerzitet u Bihaću, Bihać 2013.,
- [16] Vujković I., Galić K., Vereš M.: Ambalaža za pakiranje namirnica, Sveučilišni udžbenik, Tectus, Zagreb 2007.,
- [17] <http://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/ambalazni-materijali> (I 2016).,
- [18] http://predmet.singidunum.ac.rs/Papirna_ambalaza_PREZENTACIJA_.pdf (II 2016).,
- [19] <http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/260992.html> (I 2016).

COMPOUNDING OF POLYMER BONDED Nd-Fe-B MAGNETS

Doc. dr. sc. Mihael Brunčko, univ. dipl. inž. str.
University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering
Smetanova 17, SI-2000 Maribor, Slovenia

Peter Kirbiš, dipl. ing. str.
University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering
Smetanova 17, SI-2000 Maribor, Slovenia

Prof. dr. sc. Ivan Anžel, red. prof.
University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering
Smetanova 17, SI-2000 Maribor, Slovenia

Keywords: polymer bonded magnets, Nd-Fe-B alloys, compounding, injection molding

ABSTRACT

Polymer bonded Nd-Fe-B magnets belong to the group of functional composite materials, which consist mainly of two components: a polymer binder (PPS, PA) and magnetic particles of Nd-Fe-B alloy. The appropriate amounts of polymer binder, magnetic powder and additives are compounded by the twin screw extruder into a compound, that can be then injection moulded into a multi-cavity die in the final products of complex shapes in large series. To achieve a successful injection moulding and magnetic properties of the final products, it is necessary to choose the appropriate components for preparation of compound for polymer bonded magnets. To accomplish this the following parameters are crucial: the magnetic properties of powders, their fraction in the composite, shape, average size and size distribution of the particles, the particle-particle interaction, and the addition of additives (surface modifiers) and lubricants that improve the rheological, mechanical and corrosion properties of polymer bonded magnets.

Within the presentation we will discuss about the relations between: (i) optimal components fraction, (ii) magnetic and mechanical properties as well as (iii) acceptable viscosity of polymer melt during the injection moulding.

1. INTRODUCTION

Nowadays, in the information age, the polymer bonded magnets play a vital role as components in a wide range of devices (motors, sensors, actuators, acoustic transducers,). The demand in polymer bonded magnets is now the largest in the automotive, aviation industry and consumer electronics with an annual growth of sales in the global market of over 30%. Originally, in the 70's the polymer bonded magnets were made from ferrite powder and elastomers as a binder in a flexible form. To date, the powder may be also made from Nd-Fe-B or Sm-Co alloys and the binder form thermosets (epoxy) or thermoplastics (PA, PPS). Polymer bonded magnets consist of at least two components a polymer binder (PPS, PA12) and magnetic particles of NdFeB alloy. From an appropriate mixture of polymer binder, magnetic powder and additives the granulated mixture is compounded by the twin screw

extruder. The granulated mixture can be then injection moulded into a multi-cavity die in the final products of complex shapes in large series. Magnetic powders on the basis of NdFeB alloys with corresponding chemical composition are generally made by rapid solidification methods such as melt-spinning. Conventionally, alloys with nominal compositions near stoichiometric $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ or $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$ with small additions of elements like cobalt to maximized saturation magnetization are prepared by melt spinning [1]. In this method the liquid melt is ejected on the rapidly rotating drum, whereby, due to the large cooling rates (10^6K/s), which are the result of a large surface area of very thin strips of a thickness of some $10\ \mu\text{m}$, a completely amorphous or amorphous-nanocrystal microstructure is formed[1-3]. The controlled heat treatment to achieve nanostructure mono-domain microstructure with a grain size of approx. 40 to 50 nm is followed. After the heat treatment, the strips are crushed into the powder with a suitable size and, if necessary, sieved to achieve the appropriate particle size distribution. Due to the fine crystalline size the obtained ribbons are magnetically isotropic. For bonded magnets, powder magnetic properties, loading factor and moulding characteristics are important to obtain high maximum energy product $(\text{BH})_{\text{max}}$ magnets. In general, powders with higher $(\text{BH})_{\text{max}}$ are essential to achieve magnets oh high $(\text{BH})_{\text{max}}$. Additionally, the magnetic proprieties of bonded magnets also depend of powder morphology, type of binder, volume of pores and consolidation technique. In all cases, magnets would need to be moulded with commercially available moulding machines, which limit the filling ration of magnetic powder. Depending on type of polymer binder polyamides (PA6, PA12) or polyphenylene sulphide (PPS) the filling ratio for injection moulding can vary from 50 to 75 vol %. Usually, magnets with residual induction (Br), values of 480-600mT and $(\text{BH})_{\text{max}}$ values of 40-55kJ/m³ can be obtained by injection moulding [3-4]. For high temperature applications the magnets powder and binder has to be considered. While PA binders are limited to a maximum of 120-150°C, on the other hand, the PPS allows higher operating temperature in the range of 180-200°C. One of important goal for magnet manufacturers is to develop net shape forming process to avoid and minimize machining costs. Fully dense sintered magnets are extremely brittle and so machining of such magnets is a cost effective and very demanding operation. On other hand, bonded magnets possess a high degree of net-shape formability and can be processed at relatively low temperatures (170-300°C) depending on the binder and moulding technique being used. Another advantage of injection moulding is the ability to mould onto other objects such as a shaft. Moreover, injection bonded magnets possess also excellent corrosion resistance, because during compounding each NdFeB particle is being covered in a protective polymer layer that preventing the powder to come into contact with atmosphere during operation.

This research work presents the results of development of polymer bonded Nd-FeB magnets by compounding on a twin screw extruder for application in automotive industry for fabrication of rotors for gasoline pumps. The investigation was made with collaboration with company Magneti Ljubjana d.d., Slovenia which is today a small but significant producer of permanent metallic magnets in Europe.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

For compounding of granulate for polymer bonded magnets, the commercial melt spun powder (MQP 14-12, Magnequench) was selected as the magnetic powder. The MQP powder is a multimodal mixture of Nd-Fe-B particles having plate-like morphology with average particle size of $250\ \mu\text{m}$. It is specifically designed for high magnetic flux and high temperature application, such as automotive motors and sensors. This material is produced by employing a proprietary rapid solidification process followed by a milling process and heat treatment. The magnetic characteristics of the powder are: $B_r=850\ \text{mT}$, $(\text{BH})_{\text{max}} = 120\ \text{kJ/m}^3$ and $H_{ci}= 1050\ \text{kA/m}$ (H_{ci} -intrinsic coercivity) [5]. As a polymer binder the polyphenylene

sulphide (PPS) from company Ticona was used in this study. The glass transition and melting temperature of the PPS was found to be 85°C and 285°C, respectively. To improve the processability, thermal oxidation resistance and mechanical properties of polymer bonded magnets, the MQP powder was treated with 3-Amino-propyl-tri-ethoxy Silane coupling agent by simple immersion of powders in aqueous solution of coupling agent. The excess solution was decanted and with Silane treated powder was dried in vacuum furnace at 80°C for 2 hours. Additionally, before mixing the PPS with MQP powder, the PPS was also dried to achieve constant weight. The PPS was dried four hours in a convection oven at 120°C. The desired amounts of MQP powder was dry mixed with PPS and other additives and lubricants in a Turbula Shaker-Mixer to achieved the homogenous mixture of magnetic and polymer powders. The Turbula Shaker-Mixer is specially designed for exact powder blending of extremely heavy powders with very light ones ($\rho_{MQP}=7,62 \text{ g/cm}^3$ and $\rho_{PPS}=1,36 \text{ g/cm}^3$). Finally, this mixture was compounded in a twin screw extruder (Leistritz ZSE 18HPE) and pelletized into cylindrical pieces of 2 mm diameter and 3 mm in length. Before injection moulding, the pelletized compound was dried in vacuum furnace at 120°C for two hours to assure moisture removal. The compound was than injection moulded (KraussMaffei CX 35-55) at 305°C to obtain test specimens in form of small disks (20 mm in diameter x 5 mm thick) for measurement of magnetic properties and metallographic examinations.

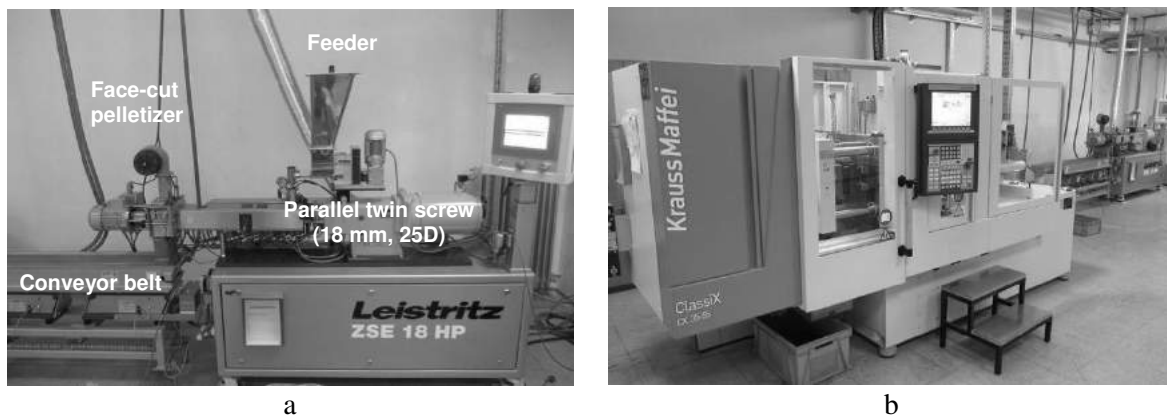


Fig. 1. Co-rotating twin-screw extruder (a) for compounding of polymer bonded magnets and injection moulding machine for net-shape moulding of final magnetic products (b)

The resulting magnetic properties were measured by a permeagraph (Magnet Physik Steingroever). The microstructure of the injection moulded polymer bonded magnets was examined on the transversal cross-section on the metallographic samples with an optical microscope, Nikon Epiphyte 300, equipped with a system for digital quantitative image analysis (Olympus DB12 and software program Analysis). Before metallographic preparation the samples were positioned using metal clamps and carefully cold mounted in epoxy resin. Cold mounting is preferable because of relatively low melting temperature of PPS which could lead to deformation of the samples if using hot mounting procedures. Grinding was performed using SiC papers P320, P500, P1000, P2500, and P4000. Followed by polishing using 1 micron diamond suspension and the final step were polishing using 0,05 micron colloidal alumina. In both polishing steps a micro-cloth was used which was wetted prior to applying the polishing agent for additional lubrication. Samples were prepared on an automated grinder/polisher, using clockwise rotation 250/40 rpm, and a force of 10N, except at the final step where the force was reduced to 5N. Additionally, the morphology melts spun NdFeB powder was examined with the scanning electron microscope FEI Siron NC.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The magnetic properties of polymer bonded magnets are strongly dependent on size, shape, type, concentration and dispersion of magnetic powder in the polymer matrix. On other hand are the mechanical properties additionally also influence by matrix properties and interfacial adhesion between the magnetic powders and polymer matrix. As long as the size and the distribution of rapidly quenched powders are within the right range, high magnetic properties of polymer bonded magnets can be obtained. This is mainly because the Nd-Fe-B ribbons have high hardness and plate-like shape. The larger the size of rapidly quenched ribbons is, more difficult is to obtain high density of bonded magnets. However, the structure will be destroyed if the size is too small, which results in the deterioration of magnetic properties. It was shown in literature, that the bimodal particle size distribution of the powders enables achievement of high loading factors and lower melts viscosity by injection moulding of bonded magnets [4].

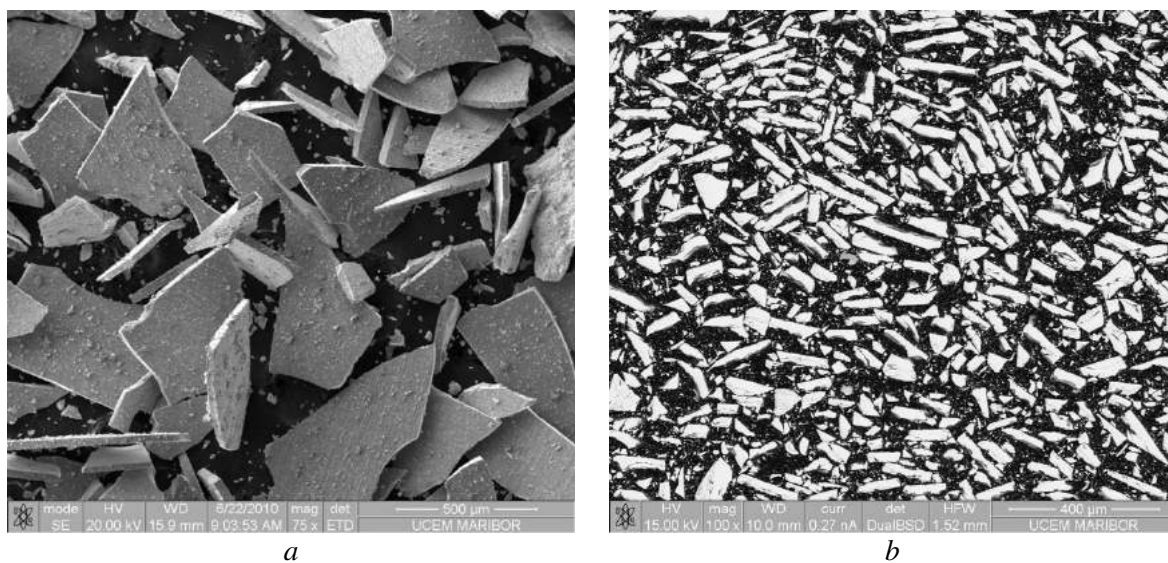


Fig. 2. SEM micrographs of plate-like Nd-Fe-B ribbons made by melt spinning (a) and microstructure of polymer bonded magnets (b)

The SEM micrograph on fig. 2. a) shows the morphology of melt spun Nd-Fe-B ribbons. The ribbons are plate-like with a particle size ranging from 10 to 600 μm and average particle size about 250 μm. To achieve higher loading factors and to decrease the melt viscosity during compounding and injection moulding, the melt spun ribbon were grinded and sieved to obtain narrower particle size distribution and average particle size about 150 μm. On the other hand, the SEM micrograph on fig. 2. b) reveals the microstructure of polymer bonded magnet after injection moulding. Its microstructure consists of PPS matrix (shown grey on micrograph on fig. 2.) and homogeneously distributes bright plate-like Nd-Fe-B ribbons within the matrix. Additionally, the micrograph on fig. 2. b) reveals also the small amount of porosity in the microstructure of polymer bonded magnets, which is shown as dark regions within the PPS matrix. One would expect the remanence and the energy product of bonded magnets to be directly linked to the amount of binder used. However, porosity and internal magnetic shear loss, also lead to lower the expected B_r values. Pores reduces the magnet density and hence the B_r . They can be limited by particle morphology, type of binder and consolidation technique. Internal shear loss is the effect caused by isolated magnetic particles magnetically shearing with one another within the polymer. The effect increases with higher levels of polymer and powders with low rare-earth content or high B_r/H_{ci} [1].

Based on quantitative analysis of the size and distribution of Nd-Fe-B ribbons in the PPS matrix, we can conclude that the distribution of ribbons in the polymer matrix is bimodal and consisting of larger and smaller ribbons. The average particle size of larger ribbons is from 100 to 150 μm and smaller from 10 to 30 μm , respectively. The micrographs made with optical microscopy at smaller magnifications (fig. 3. a and 3. b) reveal also some degree of microstructure anisotropy which is consequence of plate-like geometry of Nd-Fe-B ribbons and the conditions of melt flow during injection moulding.

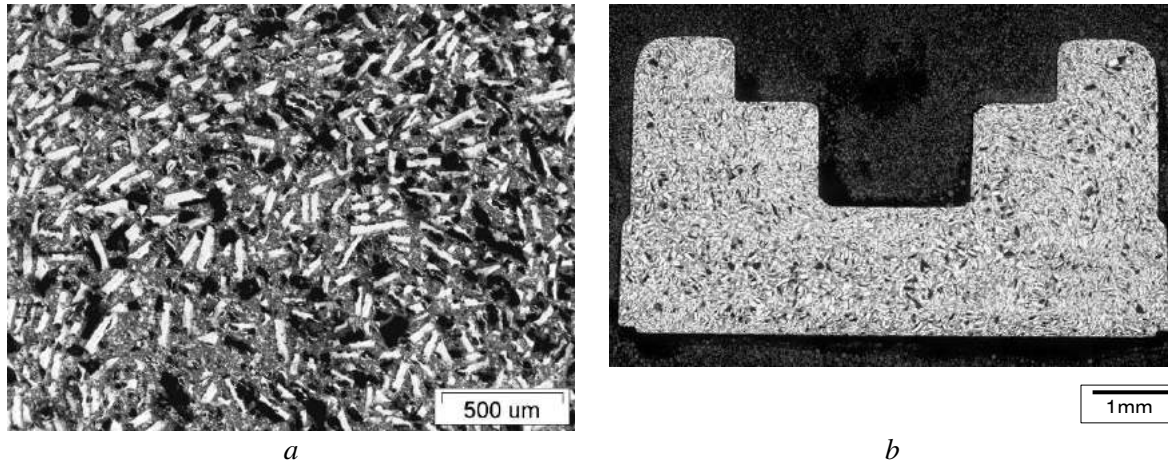


Fig. 3. Optical micro (a) macrograph (b) of polished cross-section showing the microstructure and orientation of Nd-Fe-B ribbons in the injection moulded polymer bonded magnet

Along magnetic and mechanical properties, the melt viscosity during injection moulding is an important characteristic that describes the processability of polymer bonded magnets. To determine the rheological behaviour of the polymer bonded magnets the spiral flow test was used in this research work. For this purpose, a special spiral flow testing mould was designed (fig. 4. a). The spiral flow test is a comparative test for determination of rheological nature of polymers based on measuring the spiral flow length of polymer travelled under specific operation conditions (fig. 4. b).

Table 1. Mechanical and magnetic properties of developed compound for injection moulding of polymer bonded magnets

Properties	Costumers requests	Achieved
Flexure Strength [MPa]	> 70	80,84
Density [g/cm^3]	ca. 5,2	5,16
Br [mT]	0,505 – 0,515	0,509
Hcb ¹ [kA/m]	> 340	358,15
Hci [kA/m]	> 800	970,82
(BH) _{max} [kJ/m^3]	> 43	45,40

Finally, after optimizing the volume fraction, average particle size and particle size distribution of the Nd-Fe-B ribbons in PPS matrix, we managed successfully to prepare on the twin-screw extruder granulated compound with desired magnetic and mechanical properties (Table 1.) for injection moulding of rotors onto a steel shaft (fig. 4. c).

¹ Coercive Force

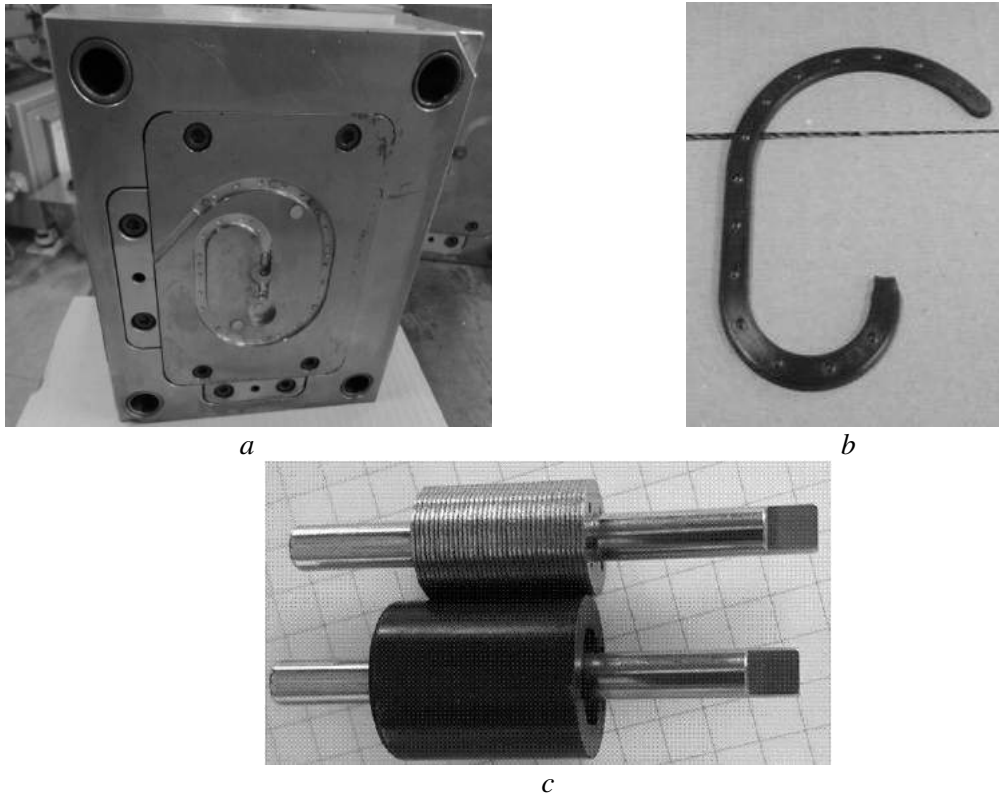


Fig. 4. The spiral flow testing mould (a), spiral flow length (b) and injection moulded rotor on a steel shaft (c)

4. CONCLUSIONS

Always shorter life cycles of products and their miniaturization dictate the tempo of development of the new types of polymer bonded magnets. The fight on the global market of polymer bonded magnets is inexorable, the winner will be the manufacturer that is able to produce polymer bonded magnets with the best magnetic (B_r , $(BH)_{max}$, H_{ic}), mechanical and rheological properties, as well as, optimal corrosion resistance. Therefore, the investing in the development of new types of polymer bonded magnets is necessary. The aim of this research work was also to diversify the production programme of the company Magneti Ljubjana d.d. and develop magnetic materials which are tailored according to customers' specific needs, and follow technological trends in high-tech industries, particularly the automobile industry and the manufacturing of sensors, measurement instrumentation and professional electronics. We must be aware that this is a range of customers requiring "zero defects".

5. REFERENCES

- [1] Brown D. N., Chen Z., Guschel P., Campbell P.: Developments with melt spun Re-Fe-B powder for bonded magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 303 (2006) 371-374.,
- [2] Kuhrt, C.: Processing of permanent magnet materials based on rare earth-transition metal intermetallics, *Intermetallics* 3 (1995) 255-263.,
- [3] Xiao J., Otaigbe J. U.: Polymer Bonded Magnets. II. Effect of Liquid Crystal Polymer and Surface Modification on Magneto-Mechanical Properties, *Polymer Composites* 21 (2000) 332 – 342.,
- [4] Ying L., Mingjing T.: Effect of Particle Size and Distribution of Rapidly Quenching NdFeB Magnetic Powder on Magnetic Properties of Polymer Bonded NdFeB Permanent Magnet, *Journal of Rare Earths*, *Journal of Rare Earths* 17 (1999) 119-121.,
- [5] Magnequench Technical Specifications, MQP-14-12 Isotropic Powder, 2009.

**ISTRAŽIVANJE UTICAJA VODOCEMENTNOG FAKTORA NA
BRZINU KOROZIJE BETONA I ČELIČNE ARMATURE
UZROKOVANE SOLIMA MAGNEZIJA**

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF WATER TO CEMENT
RATIO TO SPEED THE CORROSION OF CONCRETE AND
REINFORCING STEEL CAUSED BY SALTS OF MAGNESIUM**

**Prof. dr. sc. Farzet Bikić, vanredni profesor
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH**

**As. Dejana Brkić, dipl. ing.
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH**

Ključne riječi: cementni malter, čelična armatura, potenciodinamska polarizacija, pritisna čvrstoća, vodocementni faktor

REZIME

Rad predstavlja istraživanje uticaja vodocementnog faktora, w/c , na brzinu korozije betona i čelične armature u betonu uzrokovane solima magnezija. Uzorci su pripremani varirajući w/c i to 0,5 i 0,7. Ispitivani uzorci su potapani devet mjeseci u sljedeće otopine: 5% $MgCl_2$, 5% $MgSO_4$, 5% $MgCl_2 + 5\% MgSO_4$, H_2O . Nakon devet mjeseci pristupilo se ispitivanju brzine korozije. Ispitivanje korozije betona se sprovodilo mjerenjem pritisne čvrstoće uzoraka na hidraulično presi „Matest“ od 2000 kN. Ispitivanje korozije čelične armature u cementnom malteru se sprovodilo na mjernom uređaju kojeg sačinjavaju elektrohemijska ćelija i potenciostat/galvanostat EG&G/PAR Model 263A-2. Rezultati ispitivanja korozije čelične armature su dati u formi krivih anodne polarizacije čeličnih armatura u cementnom malteru, dobivenih metodom potenciodinamske polarizacije. Rezultati pokazuju da je brzina korozije betona i armature puno veća na uzorcima pripremanim s većim vodocementnim faktorom u svim otopinama.

Key words: cement mortar, reinforcing steel, potentiodynamic polarization, compressive strength, water to cement ratio

SUMMARY

The paper presents investigation of the influence of water to cement ratio, w/c , to speed the corrosion of concrete and reinforcing steel in concrete caused by salts of magnesium. The samples were preparatory varying w/c (0,5 and 0,7). The test samples were treated nine months in the following solutions: 5% $MgCl_2$, 5% $MgSO_4$, 5% $MgCl_2 + 5\% MgSO_4$, H_2O . After nine months followed by testing the speed of corrosion. Corrosion testing of concrete was conducted by measuring the compressive strength of samples in a hydraulic press "Matest" of 2000 kN. Testing of corrosion of

reinforcing steel in cement mortar is carried on the measuring device which consists of an electrochemical cell and potentiostat/galvanostat EG&G/PAR Model 263A. Results of corrosion of reinforcing steel are presented in form of anode polarization curves of reinforcement steel in cement mortar, using method of potentiodynamic polarization. The results show that the corrosion rate of concrete and reinforcing steel is much greater in the samples prepared with higher water cement ratio in all solvents.

1. UVOD

Za betonske i armirano-betonske konstrukcije veliku opasnost predstavljaju soli magnezija uglavnom sulfati i hloridi magnezija. Osnovni procesi koji se odigravaju u cementnom kamenu u prisustvu otopina soli magnezija zasnivaju se na njihovoj reakciji s kalcij-hidroksidom [1]:



Kao proizvod reakcija (1) i (2) nastaje magnezij-hidroksid čija je topivost mala ($18,2 \text{ mgdm}^{-3}$ na sobnoj temperaturi) i kao takav se taloži. Vezivanjem OH^- jona u magnezij-hidroksid je praćeno smanjenjem pH vrijednosti otopine u porama cementnog kamena, do $\text{pH}=10$ [1]. Inače je pH u porama betona u intervalu od 12,5 do 13,5, zahvaljujući kalcij-hidroksidu koji nastaje u procesu hidratacije cementa [2]. Smanjenje pH betona vodi povećanju intenziteta korozije i betona i čelične armature u betonu. Čelična armatura je u zdravom betonu čiji je pH 12,5 do 13,5 zaštićena filmom oksidiranog željeza, sastava (FeO.OH) ili Fe_2O_3 , koji u normalnim uslovima uzrokuje pasivizaciju armature [3]. Poroznost betona i koeficijent difuzije direktno zavise o vodocementnom faktoru. Povećanjem vodocementnog faktora dolazi do stvaranja kapilarnih pora u betonu zbog isparavanja suvišne vode, čime agensi korozije lakše prodiru u beton, samim tim i do površine čelične armature, izazivajući koroziju betona i armature.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za ispitivanje uticaja vodocementnog faktora na brzinu korozije čelične armature u betonu uzrokovanu solima magnezija korištena je glatka čelična armatura hemijskog sastava prikazanog u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav ispitivane čelične armature

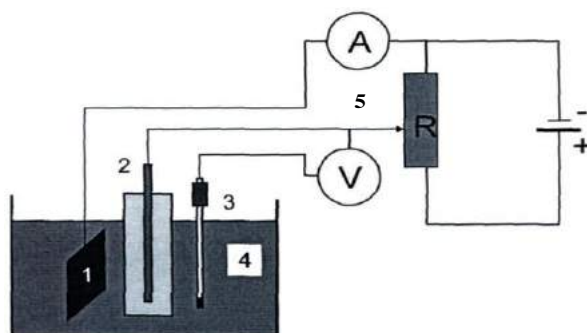
Element	C	Si	Mn	S	P	B	Zn	Cr	Mo	Cu	Ni
Mas. %	0,11	0,12	0,38	0,012	0,021	<0,001	0,002	0,02	<0,01	0,09	0,04

Za izvođenje eksperimenta upotrijebljen je cement čija je mineraloška analiza klinkera data u tabeli 2. Cement CEM II/B-W 42,5N je proizvod Tvornice cementa „Kakanj“, gdje je i rađena mineraloška analiza klinkera. Agregat korišten za spravljanje cementnog maltera je standardni pijesak DIN EN 196-1.

Tabela 2. Mineraloška analiza cementnog klinkera

Sadržaj osnovnih cementnih minerala, mas. %			
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
66.37	8.32	9.62	10.77

Ispitivanje korozije čelične armature u uzorcima cementnog maltera je vršeno u elektrohemijskoj ćeliji koja sadrži tri elektrode (Slika 1). Radnu elektrodu predstavlja sam uzorak čelične armature u cementnom malteru. Kao referentna elektroda u ovim ispitivanjima je korištena zasićena kalomel elektroda (SCE), a treća, pomoćna elektroda, je od grafita i ima ulogu da provodi električnu struju od strujnog izvora kroz otopinu do radne elektrode. Radne elektrode, uzorci, su pripremane od cementnog maltera u kojem je odnos mase cementa i agregata 1:3. Uzorci za ispitivanje brzine korozije čelične armature u betonu predstavljaju cilindrična tijela od cementnog maltera, dimenzija 80x40 mm, u čijim sredinama je ugrađena čelična armatura prečnika $\phi \approx 6$ mm, dužine 120 mm. Površina aktivnog dijela armatura je iznosila 9 cm². Dimenzije pripremljenih uzoraka kao i postupak njihove pripreme propisuje standard HRN U.M1.044 [4]. Uzorcima je variran vodocementni faktor (0,5 i 0,7). Pripremljeni uzorci su nakon dvadeset i četiri časa držanja u kalupu na $t = 20 \pm 1$ °C vađeni iz kalupa i potapani u otopine: 5% MgCl₂, 5% MgSO₄, 5% MgCl₂ + 5% MgSO₄, H₂O, u kojim su tretirani devet mjeseci. Nakon devet mjeseci uzorci su pojedinačno vađeni i potapani 24 sata u otopine zasićenog Ca(OH)₂, nakon čega im je snimana brzina korozije na armaturi. Ispitivanje korozije čelične armature u betonu se sprovodilo na mjernom uređaju kojeg sačinjavaju elektrohemijska ćelija i potenciostat/galvanostat EG&G PARC, model 263A-2 (Slika 1).



Slika 1. Shematski prikaz uređaja za ispitivanje brzine korozije armature u betonu [4]
 1 – pomoćna elektroda, 2 – radna elektroda, 3 – referentna elektroda, 4 – elektrolit,
 5 – potenciostat/galvanostat

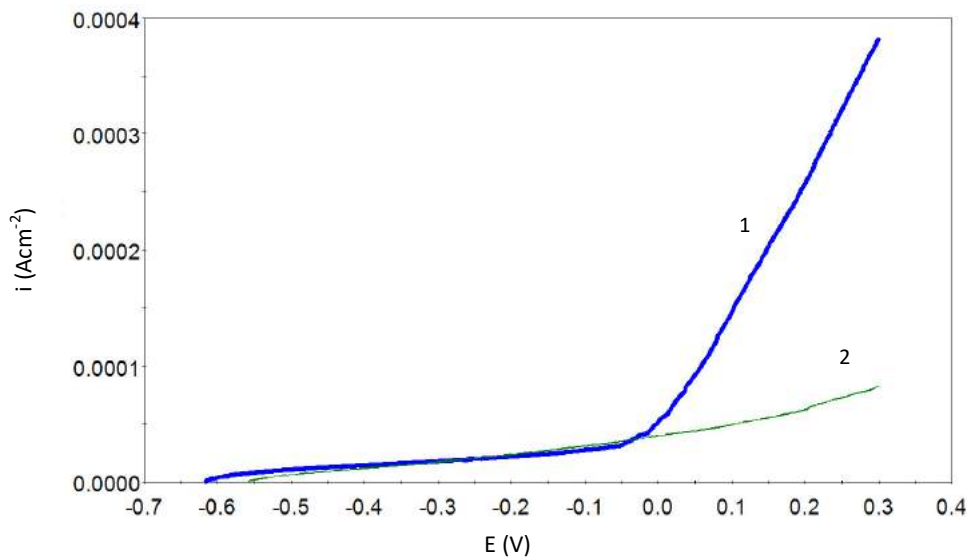
Rezultati ispitivanja korozije čelične armature su dati u formi krivih anodne polarizacije čeličnih armatura u cementnom malteru, dobivenih metodom potenciodinamske polarizacije. U cilju ispitivanja uticaja vodocementnog faktora na brzinu korozije betona uzrokovanu solima magnezija pripremani su prizmatični uzorci od cementnog maltera dimenzija 7x7 cm (Slika 2). Također i ovim uzorcima je variran vodocementni faktor (0,5 i 0,7). Korozija betona određivana je ispitivanjem pritiska čvrstoće navedenih uzoraka prema normi EN 12390-3. Navedeni uzorci su nakon vađenja iz kalupa potapani u otopine 5% MgCl₂, 5% MgSO₄, 5% MgCl₂ + 5% MgSO₄, u kojim su tretirani devet mjeseci, nakon čega im je određivana pritisna čvrstoća.



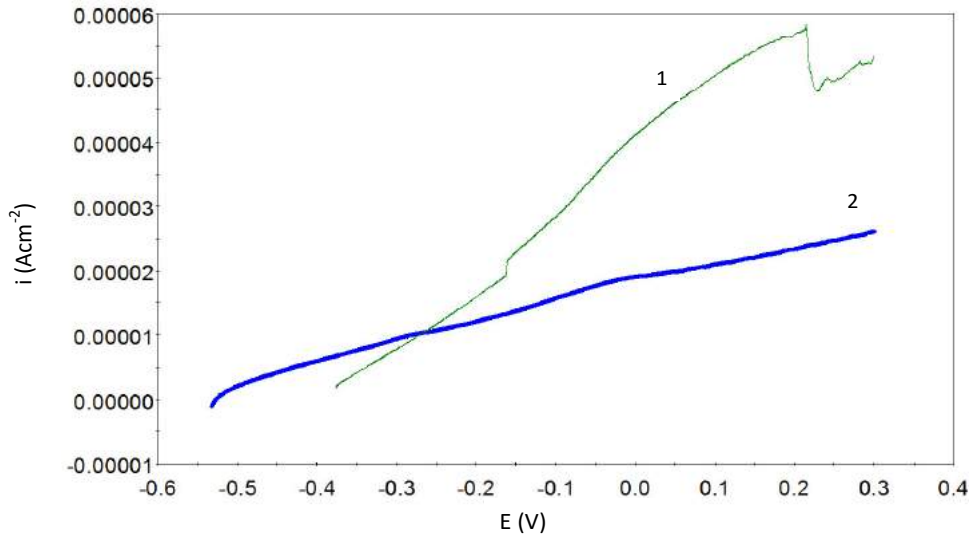
Slika 2. Prizmatični uzorci za ispitivanje pritiskne čvrstoće prema normi EN 12390-3

3. REZULTATI I DISKUSIJA

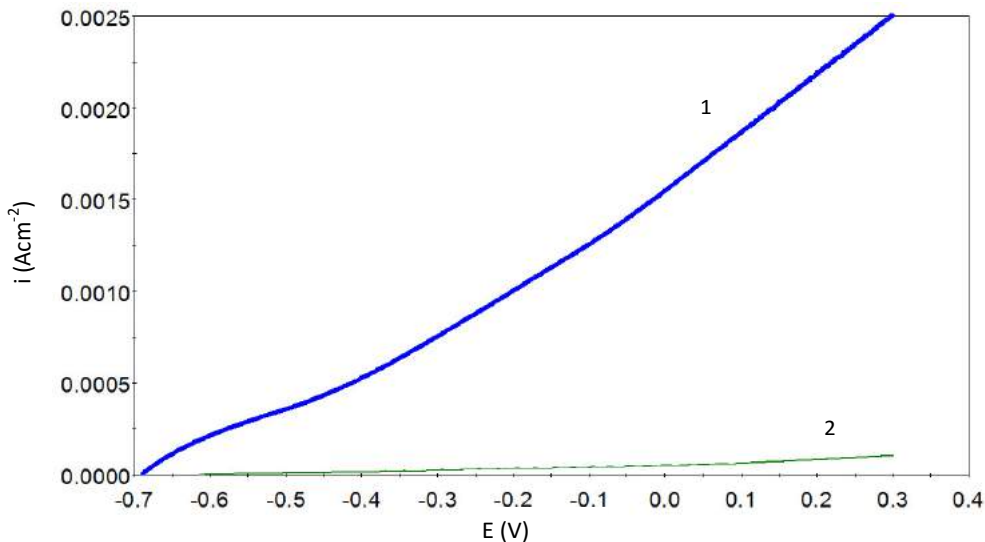
Rezultati ispitivanja uticaja vodocementnog faktora na brzinu korozije čelične armature u betonu uzrokovanu solima magnezija prikazani su na slikama 3, 4 i 5. Upoređivana je brzina korozije varirajući vodocementni faktor, 0,5 i 0,7. Poređenjem nagiba krivih anodne polarizacije na dijagramima gustina struje/potencijal može se ocijeniti koroziona aktivnost na radnim elektrodama. S obzirom na to da je gustina struje proporcionalna koncentraciji korozivnih produkata, kriva s većim nagibom pokazuje veću korozionu aktivnost [5]. Rezultati (Slike 3, 4 i 5) pokazuju da je brzina korozije radnih elektroda tretiranih u svim navedenim otopinama veća u slučaju vodocementnog faktora 0,7 u odnosu na 0,5.



Slika 3. Anodne polarizacijske krivulje uzoraka tretiranih u otopini 5% $MgCl_2$.
1 - $v/c = 0,7$; 2 - $v/c = 0,5$

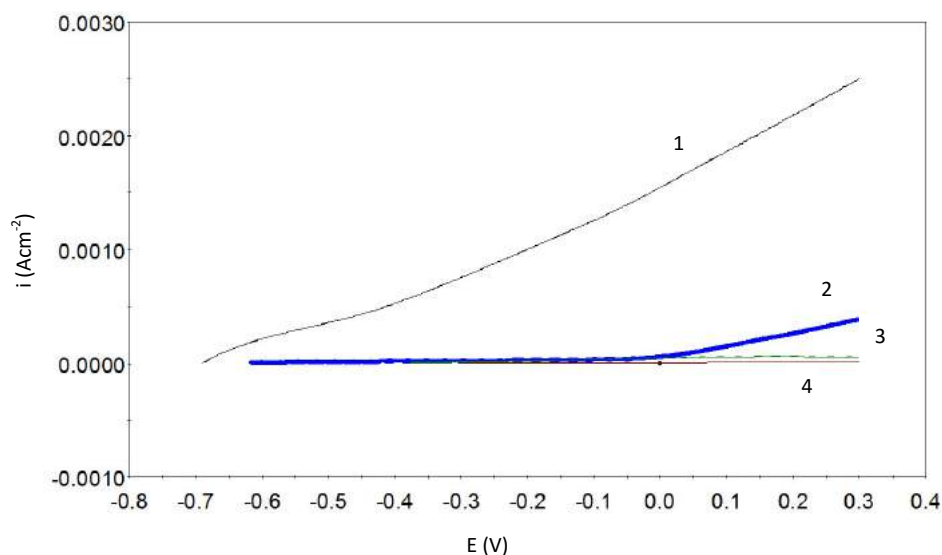


Slika 4. Anodne polarizacijske krivulje uzoraka tretiranih u otopini 5% $MgSO_4$.
1- $v/c = 0,7$; 2 - $v/c = 0,5$



Slika 5. Anodne polarizacijske krivulje uzoraka tretiranih u otopini 5% $MgCl_2 + 5\% MgSO_4$
1 - $v/c = 0,7$; 2 - $v/c = 0,5$

Kako je u uvodnom dijelu i navedeno, poroznost betona raste s porastom vodocementnog faktora. Na taj način dolazi do bržeg obaranja pH vrijednosti betona prema reakcijama 1 i 2 što dovodi do mogućnosti depolarizacije čelične armature u betonu. Depolarizaciju armature dodatno će ubrzati i hloridi koji sada lakše difundiraju do površine armature i narušavaju njen pasivni sloj. Dokaz navedenim tvrdnjama je slika 6 sa koje se vidi da je brzina korozije na čeličnoj armaturi u betonu najveća za uzorak koji je tretiran u otopini sa zajedničkim solima 5% $MgCl_2 + 5\% MgSO_4$ a da je najmanja na uzorku tretiranom u 5% $MgSO_4$. Naime, obje soli po reakcijama 1 i 2 dovode do smanjenja pH, što dovodi do depolarizacije armature, dok hloridi iz $MgCl_2$ dodatno vrše depolarizaciju armature reagujući s zaštitnim slojevima na armaturi i narušavajući ih.



Slika 6. Anodne polarizacijske krivulje uzoraka tretiranih u otopinama: 1 - 5% $MgCl_2$ + 5% $MgSO_4$, 2 - 5% $MgCl_2$, 3 - 5% $MgSO_4$, 4 - H_2O , $v/c = 0,7$

Kako je već navedeno korozija betona određivana je ispitivanjem pritisne čvrstoće navedenih uzoraka prema normi EN 12390-3. Rezultati ispitivanja pritisne čvrstoće prizmatičnih uzoraka prema normi EN 12390-3 prikazani su u tabeli 3.

Tabela 3. Rezultati ispitivanja pritisne čvrstoće prema normi EN 12390-3

Otopine	Pritisna čvrstoća, MPa pri $v/c=0,5$	Pritisna čvrstoća, MPa pri $v/c=0,7$	Srednja vrijednost pritisne čvrstoće, MPa	
			$v/c=0,5$	$v/c=0,7$
5% $MgCl_2$	56,76	25,10	52,19	26,355
	47,62	27,61		
5% $MgSO_4$	54,71	43,57	61,17	42,105
	67,63	40,64		
5% $MgCl_2$ + 5% $MgSO_4$	55,25	23,46	57,10	23,940
	58,95	24,42		

Rezultati navedeni u tabeli 3 nedvojbeno pokazuju da i brzina korozije betona raste s povećanjem vodocementnog faktora. U svim otopinama pritisna čvrstoća uzoraka je manja za uzorke pripremane uz $v/c = 0,7$. Kod $v/c = 0,7$ najmanju pritisnu čvrstoću pokazuju uzorci tretirani u otopini sa zajedničkim solima 5% $MgCl_2$ + 5% $MgSO_4$, a najveću pritisnu čvrstoću pokazuju uzorci tretirani u otopini 5% $MgSO_4$. Pri dejstvu otopine magnezij-hlorida velikih koncentracija na beton, difuzija kalcijum-hidroksida iz unutrašnjih slojeva betona je nedovoljna za neutralizaciju $MgCl_2$, koji se kreće iz vodene sredine prema površini betona i difunduje dalje u dubinu betona, kroz opnu magnezij-hidroksida. Na tom putu, agresivna otopina ne nailazeći na prepreke, dolazi u kontakt sa hidrosilikatom i drugim hidratima iz

cementnog kamena, razara ih i prevodi u rastresitu nevezanu masu [1]. To bi mogao biti glavni razlog značajnog smanjenja pritisne čvrstoće uzoraka tretiranih u otopini 5% MgCl₂ kao i u otopini 5% MgCl₂ + 5% MgSO₄, pogotovo za uzorke pripremane uz v/c = 0,7. Korozija betona se mogla i vizuelno utvrditi jer su se nakon mjerenja pritisne čvrstoće uzorci tretirani u otopinama 5% MgCl₂ i 5% MgCl₂ + 5% MgSO₄ značajno degradirali.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivanjem uticaja vodocementnog faktora na brzinu korozije betona i čelične armature u betonu uzrokovane solima magnezija dokazano je da brzina korozije i betona i čelične armature raste s povećanjem v/c. Naime, s porastom vodocementnog faktora raste i poroznost betona, čime agensi korozije betona i čelične armature lakše prodiru u beton, samim tim i do površine čelične armature. Hloridi i sulfati magnezija osim što snižavaju pH u porama betona, reagujući s Ca(OH)₂, reaguju i sa hidrosilikatom, hidroaluminatom, i drugim hidratima iz cementnog kamena, pogotovo hloridi. Na taj način dolazi do razaranja hidrata cementnog kamena. Posljedica navedenog je da uzorci tretirani u otopini 5% MgCl₂ kao i u otopini 5% MgCl₂ + 5% MgSO₄ pokazuju značajno smanjenje pritisne čvrstoće. Sve navedeno direktno se odražava i na povećanje brzine korozije na čeličnoj armaturi što je i dokazano.

ZAHVALA

Autori zahvaljuju Ministarstvu obrazovanja i nauke Federacije Bosne i Hercegovine, koje je u 2015. godini finansiralo istraživanja provedena u ovom radu putem naučnoistraživačkog projekta naslova: „Istraživanje korozije betona i čelične armature u betonu pod uticajem magnezijevih soli“.

5. LITERATURA

- [1] Mladenović S., Pavlović M., Stanojević D.: Korozija i zaštita betona i armiranog betona, SISZAM, Beograd, 2008.,
- [2] Talbot D., Talbot J.: Corrosion science and technology, CRC Press LLC, Florida, USA, 1998.,
- [3] Đureković, A.: Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH-Školska knjiga, Zagreb, 1996.,
- [4] Standard: HRN U.M1.044, Dodaci Betonu, Ispitivanje uticaja dodataka na koroziju armature, 1982.,
- [5] Bikić F., Rizvanović M., Cacan M.: Utjecaj klase portland-cementa na brzinu korozije čelične armature u cementnom mortu uzrokovane prodiranjem klorida i sulfata iz okoline Kem. Ind. 62 (1-2) 1–5 (2013).

**OPTIMALIZACIJA PROJEKTNIH RJEŠENJA GLAVNIH VEZAČA
TIPA “A” KOD PREDNAPREGNUTIH BETONSKIH MONTAŽNIH
HALA SA ASPEKTA UPOTREBLJIVOSTI I TRAJNOSTI PREMA EC 2**

**OPTIMIZATION OF DESIGN SOLUTIONS OF MAIN GIRDERS OF
“TYPE A” FOR THE PREFABRICATED PRESTRESSED CONCRETE
INDUSTRIAL HALLS FOR SERVICEABILITY AND DURABILITY
ACCORDING TO EC 2**

**Husein Okugić, magistar građevinarstva
Univerzitet u Bihaću, Tehnički fakultet
Dr. Irfana Ljubijankića bb, 77000 Bihać, BiH**

**Doc. dr. Sanin Džidić, dipl. ing. građ.
Internacionalni Burch Univerzitet Sarajevo
Ul. Francuske revolucije b.b. Ilidža, Sarajevo, BiH**

Ključne riječi: granično stanje upotrebe, napon, pukotina, progib, prednapregnuti nosač

REZIME

Predmet istraživanja su naponi u betonu, te naponi u armaturnom i prednapregnutom čeliku, pukotine i progibi betonskih prednapregnutih A krovnih nosača u cilju optimaliziranja raspona ovakvih nosača za istu količinu kablova za prednaprezanje i armaturnog čelika. Granično stanje upotrebljivosti (GSU) je stanje u kojem konstrukcija prestaje da zadovoljava određene eksploatacione zahtjeve (progib, širina pukotine). Veliki progibi mogu ugroziti funkcionalnost i izgled konstrukcije. Širine pukotina koje su veće od dopuštenih mogu izazvati propadanje konstrukcije (korozija čelika, propuštanje tekućine ili plina). Da bi montažne hale bile sigurne, progibi i pukotine moraju biti u dozvoljenim granicama tokom upotrebnog vijeka konstrukcije.

Key Words: serviceability limit state, stress, crack, deflection, prestressed girder

SUMMARY

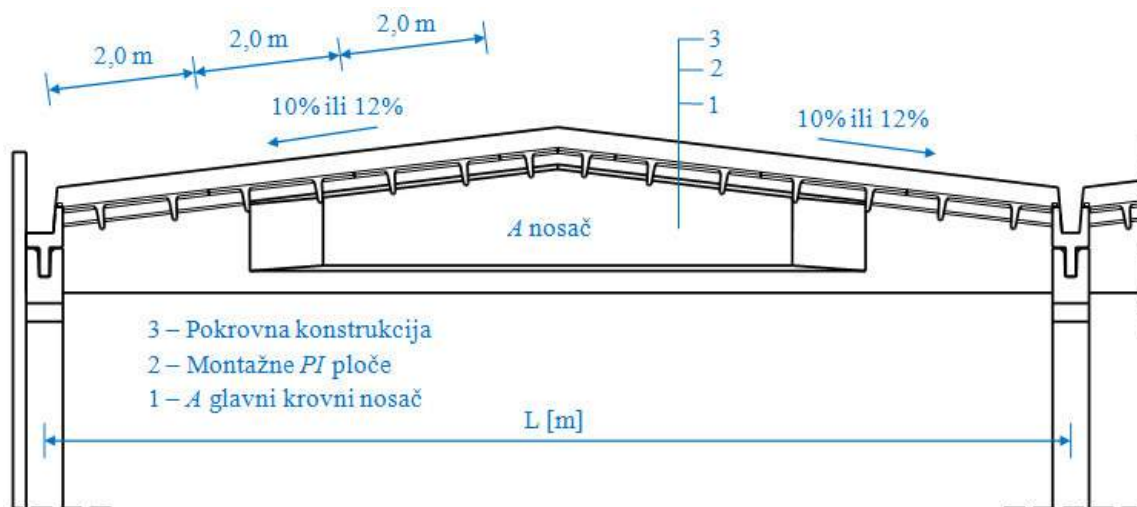
Research focus of this paper are stresses in concrete, reinforcement and tendons, cracks and deflections of the prestressed girders of “Type A” in order to optimize the span of such girder for the same amount of tendons and reinforcing steel. Serviceability Limit State (SLS) is a condition in which construction ceases to meet the specific requirements of serviceability (deflection, crack width). The large deflections can compromise the functionality and appearance of the structure. Crack widths that are larger than permitted can cause deterioration of the structure (steel corrosion, leakage of liquid or gas). Deflections and cracks must be within acceptable limits during the service life of the industrial halls for their safety and durability.

1. UVOD

Prednapregnute betonske montažne hale danas predstavljaju najveći stepen industrijalizacije građenja. Betonske montažne hale se sastoje ne samo od klasično armiranih betonskih elemenata, već i od prednapregnutih, kojima se omogućava savladavanje velikih raspona. U tom smislu, prednapregnuti glavni nosači "Tipa A" predstavljaju jedno od rješenja. Ovi elementi se proizvode i koriste za potrebe izgradnje montažnih konstrukcija kao što su: industrijske hale, skladišni objekti, tržni centri, te poljoprivredni i sportski objekti. Nosači „Tipa A“ se izrađuju sa različitim rasponima, sa dvostrešnim nagibom krovnih ploha od 10 % ili 12 % što zavisi od raspona. Predmet istraživanja ovog rada je praćenje ponašanja krovnog nosača sa aspekta upotrebljivosti i trajnosti uz varijaciju raspona elemenata, odnosno naponi u betonu i čeliku (za armiranje i prednaprezanje), pukotine i progibi za svaki pojedini izabrani raspon krovnog nosača „Tipa A“.

2. KONSTRUKTIVNI DETALJI

Ovaj tip nosača je proračunat kao sastavni element montažne hale za šest nosača različitih raspona i to: $A_1 = 14$ m, $A_2 = 18$ m, $A_3 = 22$ m, $A_4 = 27$ m, $A_5 = 32$ m, $A_6 = 35$ m. Proračun svakog nosača se vrši za sredinu raspona ($L/2$). Svaki nosač sadrži maksimalnu količinu prednapregnute armature koju je moguće ugraditi u presjek, uz poštivanje preporučenih razmaka između samih kablova. Nosač sadrži 21 kabl za prednaprezanje sa ukupnom površinom od $A_p = 29,4$ cm², te 6 armaturnih šipki presjeka 16 mm sa ukupnom površinom od $A_s = 12,06$ cm². Istraživanje će se provoditi proračunom nosača prema EC2. U obzir se uzimaju sva dejstva koja djeluju na pojedini nosač. Analizirana je montažna hala kod koje je međusobni raster A nosača $R = 8$ m.



Slika 1. Montažna hala sa A krovnim nosačem

Nosači se proračunavaju kao proste grede sa zglobnom vezom sa stubom. U proračunu su usvojene relativno male dimenzije poprečnog presjeka oba nosača, čime sami elementi imaju malu vlastitu težinu. Shodno napomenutom, nosač se proračunava za:

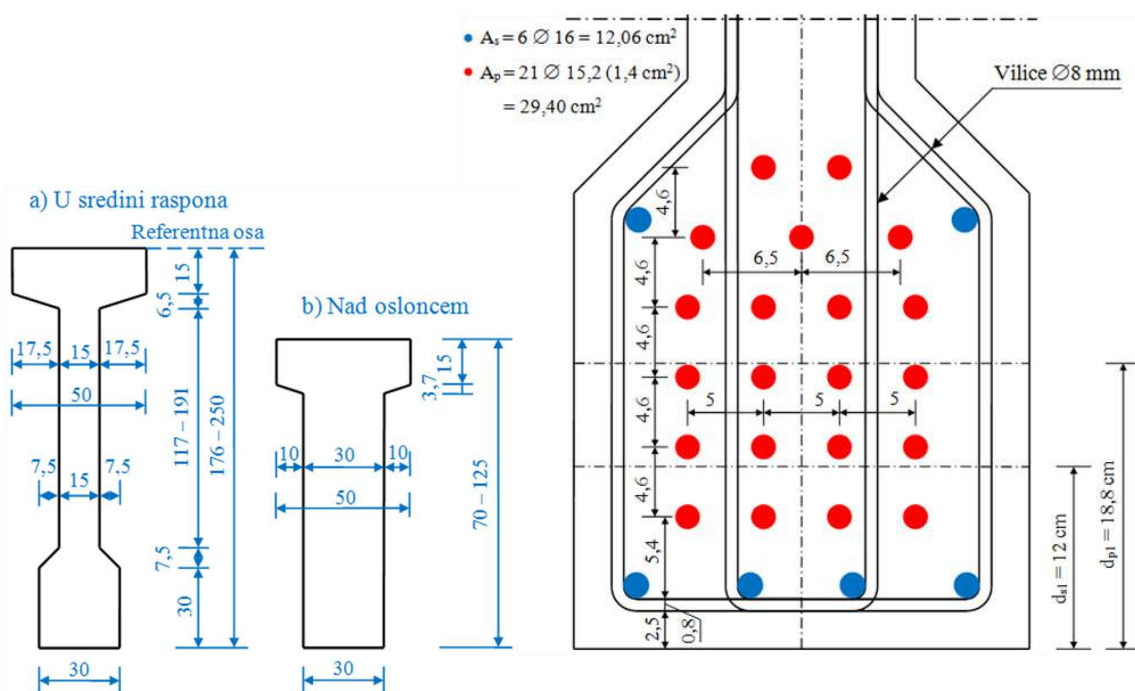
1. Stalno dejstvo:

- Vlastita težina A nosača: $g_{k,1} = 10,00$ kN/m'
 - PI montažne ploče: $g_{k,2} = 1,87$ kN/m² \times 8 m = 14,96 kN/m'
 - Pokrovna konstrukcija: $g_{k,3} = 0,36$ kN/m² \times 8 m = 2,88 kN/m'
- Ukupno stalno dejstvo: $g = 27.84$ kN/m' \approx 28.00 kN/m'**

2. Promjenljivo dejstvo:

- Snijeg: $q_{k,1} = 1,20 \text{ kN/m}^2 \times 8 \text{ m} = 9,60 \text{ kN/m}'$
- Upotrebno dejstvo: $q_{k,2} = 0,4 \text{ kN/m}^2 \times 8 \text{ m} = 3,20 \text{ kN/m}'$

Klasa čvrstoće betona za izradu A nosača je C 45/55. Čvrstoća na zatezanje za C 45/55 je $f_{ctm} = 3,8 \text{ N/mm}^2$, a modul elastičnosti je $E_{cm} = 36000 \text{ N/mm}^2$. Armaturni čelik je tipa B 500 B sa karakterističnom granicom popuštanja od $f_{yk} = 500 \text{ N/mm}^2$ i modulom elastičnosti od $E_s = 205000 \text{ N/mm}^2$. Kablovi za prednaprezanje glavnih krovnih nosača su tipa Dywidag 1670/1860 ($f_{p0,1k} / f_{pk} \rightarrow \text{N/mm}^2$), gdje je $f_{p0,1k}$ naprezanje pri 0,1% zaostaloj deformaciji, a f_{pk} je karakteristična čvrstoća na zatezanje. Modul elastičnosti je $E_p = 195000 \text{ N/mm}^2$. Jedan kabl se sastoji od 7 žica. Promjer jednog kabla je $\varnothing = 15,24 \text{ mm}$, a površina kabla je $A_p = 140 \text{ mm}^2$. Maksimalna vrijednost sile kojom se zatežu kablovi neposredno nakon prednaprezanja ne smije prekoračiti vrijednost $\sigma_{p,max} = 0,8 \times f_{pk} = 1488 \text{ N/mm}^2$. Dimenzije poprečnog presjeka A nosača sa količinom i rasporedom armaturnog čelika i kablova za prednaprezanje su dati na narednoj slici.



Slika 2. Dimenzije poprečnog presjeka A nosača sa količinom i rasporedom armaturnog čelika i kablova za prednaprezanje

Težište armaturnog čelika od donje ivice presjeka je $d_{s1} = 12 \text{ cm}$, dok su kablovi za prednaprezanje postavljeni tako da njihovo težište od donje ivice nosača bude $d_{p1} = 18,80 \text{ cm}$. Ostali podaci potrebni za proračun i analizu krovnih nosača prema EC2 su:

- Pokrovni sloj betona za armaturni čelik: $C_{nom} = 25 \text{ mm}$;
- Pokrovni sloj betona za čelik za prednaprezanje: $C_{nom} = 30 \text{ mm}$;
- Osovinski razmak šipki armaturnog čelika: $U_s = 40 \text{ mm}$;
- Osovinski horizontalni razmak kablova za prednaprezanje: $U_{p,h} = 50 \text{ mm}$;
- Osovinski vertikalni razmak kablova za prednaprezanje: $U_{p,v} = 46 \text{ mm}$.

3. KRITERIJI (USLOVI) OPTIMALNOSTI SA ASPEKTA UPOTREBLJIVOSTI I TRAJNOSTI PREMA EC 2

Granično stanje upotrebljivosti je stanje elementa ili konstrukcije pri kojem je, pod utjecajem najnepovoljnijih dejstava u toku eksploatacije, dostignut neki od konvencionalno utvrđenih kriterija koji uslovljava normalno korištenje i ponašanje konstrukcije u toku eksploatacije. U graničnom stanju upotrebljivosti razmatraju se sljedeće kombinacije djelovanja:

- *Rijetka kombinacija* – Uzima u obzir smanjenu vjerovatnost istovremenog djelovanja više promjenljivih nezavisnih opterećenja sa njihovom najnepovoljnijom vrijednošću. Ova kombinacija je vrlo rijetka, a tokom životnog vijeka konstrukcije događa se jednom ili nijednom;
- *Česta kombinacija* – Može se koristiti za provjeru graničnog stanja nosivosti uzimajući u obzir izvanredna djelovanja i za povratna granična stanja upotrebljivosti. Ova kombinacija se događa npr. jedanput godišnje;
- *Kvazistalna kombinacija* – Može se koristiti za provjeru povratnog graničnog stanja upotrebljivosti. Ovakva se kombinacija javlja npr. jednom sedmično. U ovom radu kvazistalna kombinacija predstavlja ukupno stalno opterećenje jer se radi o krovnim nosačima.

Kriteriji optimalnosti prema EC 2 su sljedeći:

1) Faza transporta nosača:

- a) Naprezanje betona na gornjem rubu presjeka – Ovaj napon se ograničava na vrijednost:
 $\sigma_{cg} \leq f_{ctm} = 3,80 \text{ N/mm}^2$;
- b) Naprezanje betona na donjem rubu – Ograničava se na vrijednost:
 $\sigma_{cd} \leq 0,6 \times f_{ck} = 0,6 \times 45 = -27 \text{ N/mm}^2$.

2) Karakteristična (rijetka) kombinacija djelovanja:

- a) Provjera raspucalosti presjeka (naprezanje betona u donjoj zoni) – Neraspucali su oni presjeci u kojima za rijetku kombinaciju opterećenja nije prekoračena srednja vrijednost čvrstoće betona na zatezanje, a koja iznosi: $\sigma_{cd} \leq f_{ctm} = 3,80 \text{ N/mm}^2$. Ova vrijednost može biti prekoračena, ali tada uslov pod e) mora biti zadovoljen;
- b) Naprezanje u čeliku za armiranje – Naprezanje u čeličnoj armaturi pri rijetkoj kombinaciji ograničava se na vrijednost: $\sigma_s = 0,8 \times f_{yk} = 0,8 \times 500 = 400 \text{ N/mm}^2$;
- c) Dokaz napona pritiska u betonu (naprezanje betona na gornjoj zoni) – Naprezanje u betonu pri rijetkoj kombinaciji treba biti u granici: $\sigma_{cg} = 0,6 \times f_{ck} = 0,6 \times 45 = -27 \text{ N/mm}^2$;
- d) Naprezanje u čeliku za prednaprezanje – Naprezanje u čeliku za prednaprezanje mora biti ograničeno na vrijednost: $\sigma_p = 0,75 \times f_{pk} = 0,75 \times 1860 = 1395 \text{ N/mm}^2$;
- e) Dokaz širine pukotine – Za odabranu klasu izloženosti XC3 dopuštena širina pukotine pod rijetkom kombinacijom treba biti: $W_k \leq W_g = 0,2 \text{ mm}$.

3) Česta kombinacija djelovanja:

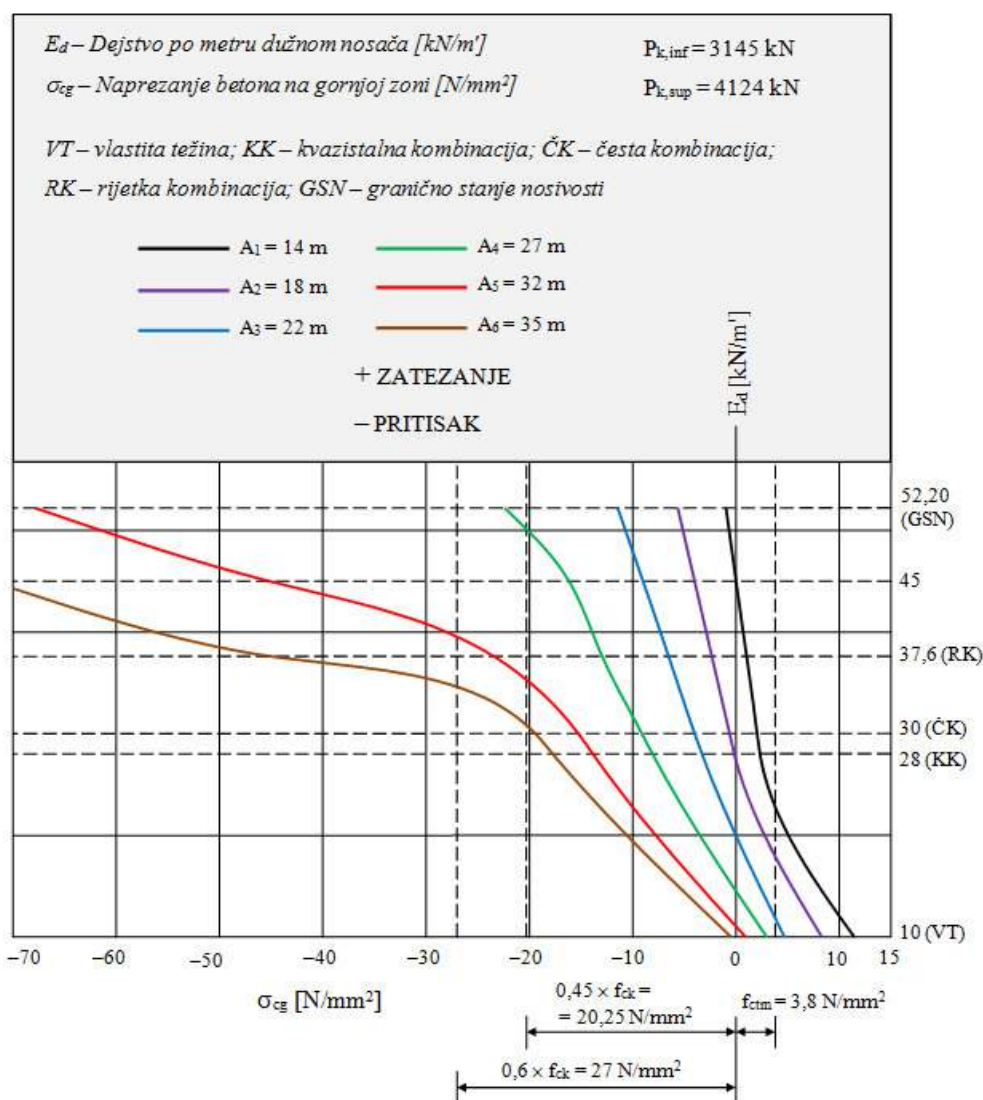
- a) Dokaz dekompresije (napon na donjoj zoni presjeka približno jednak nuli) – Za klasu izloženosti XC3, dokaz dekompresije se provodi za čestu kombinaciju djelovanja.

4) Kvazistalna kombinacija djelovanja:

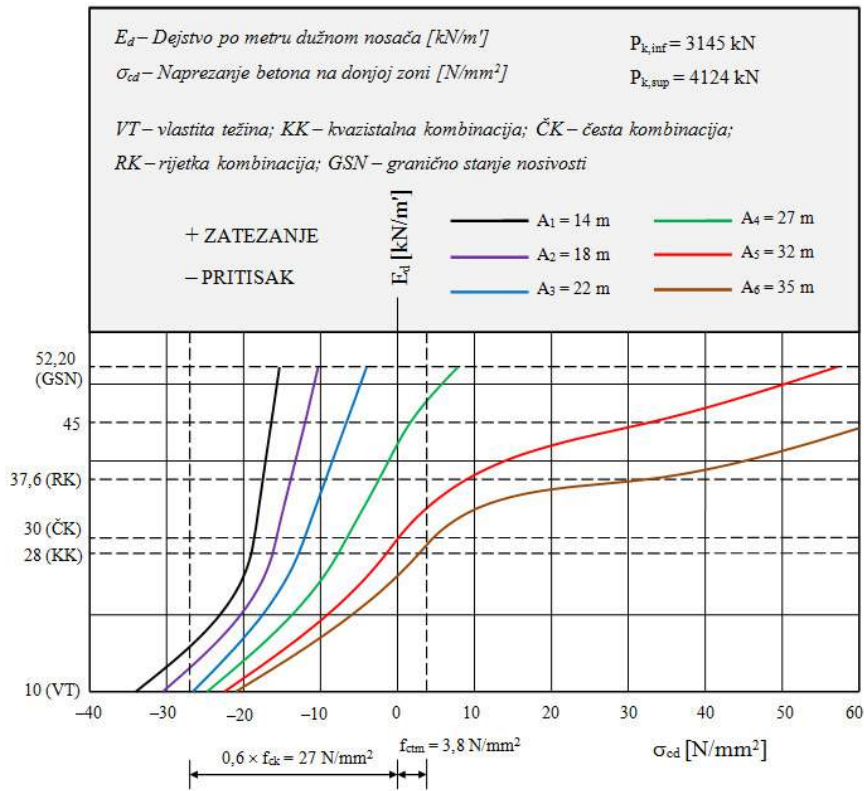
- a) Dokaz napona pritiska u betonu – Za kvazistalnu kombinaciju opterećenja napon pritiska u betonu ne smije prijeći vrijednost: $\sigma_{cg} \leq 0,45 \times f_{ck} = 0,45 \times 45 = -20,25 \text{ N/mm}^2$;
- b) Dokaz deformacija (progib) – Pod kvazistalnom kombinacijom djelovanja, progib mora biti u granici: $\delta_{max} \leq L / 250$ (raspon / 250).

4. REZULTATI PRORAČUNSKE ANALIZE

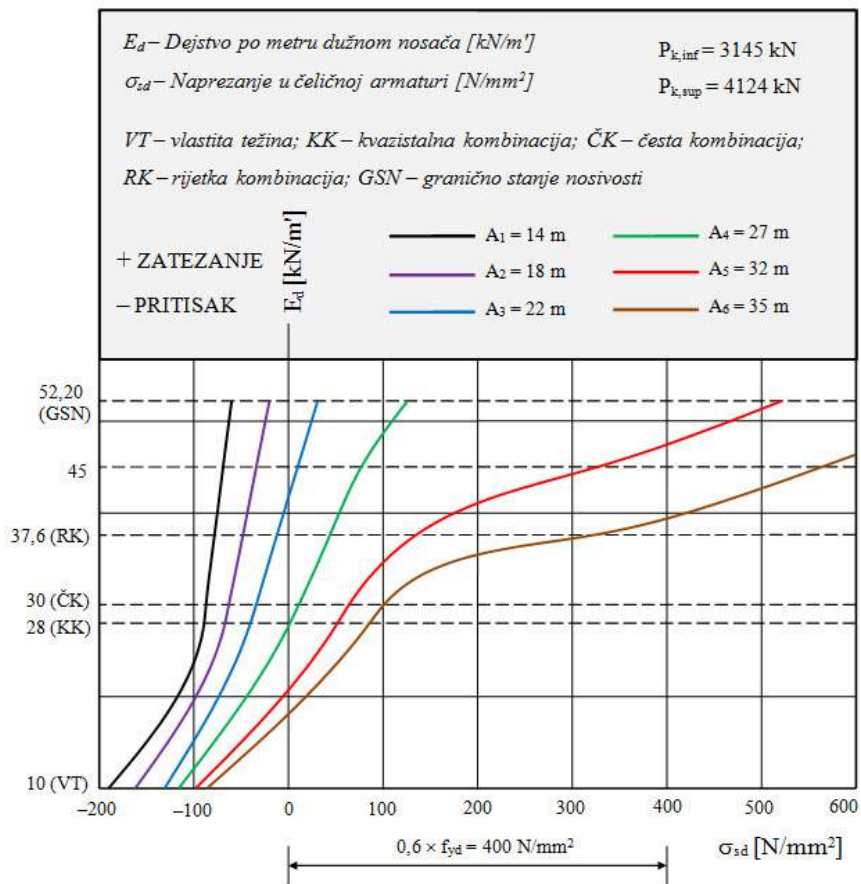
Na osnovu izvršenih proračunskih analiza i usporedbe proračunatih krovnih nosača, izrađeni su dijagrami rezultata proračuna. Kriteriji optimalnosti su proračunati za svaki raspon nosača „Tipa A“ posebno. Na narednim slikama daju se rezultati proračuna.



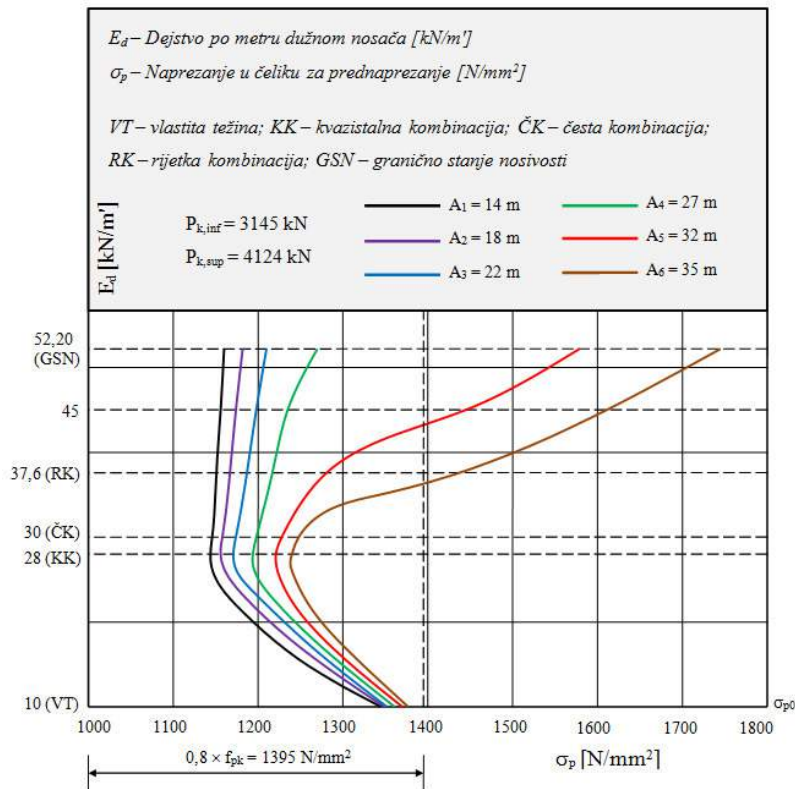
Slika 3. Dijagram naprezanja betona na gornjoj zoni u sredini raspona



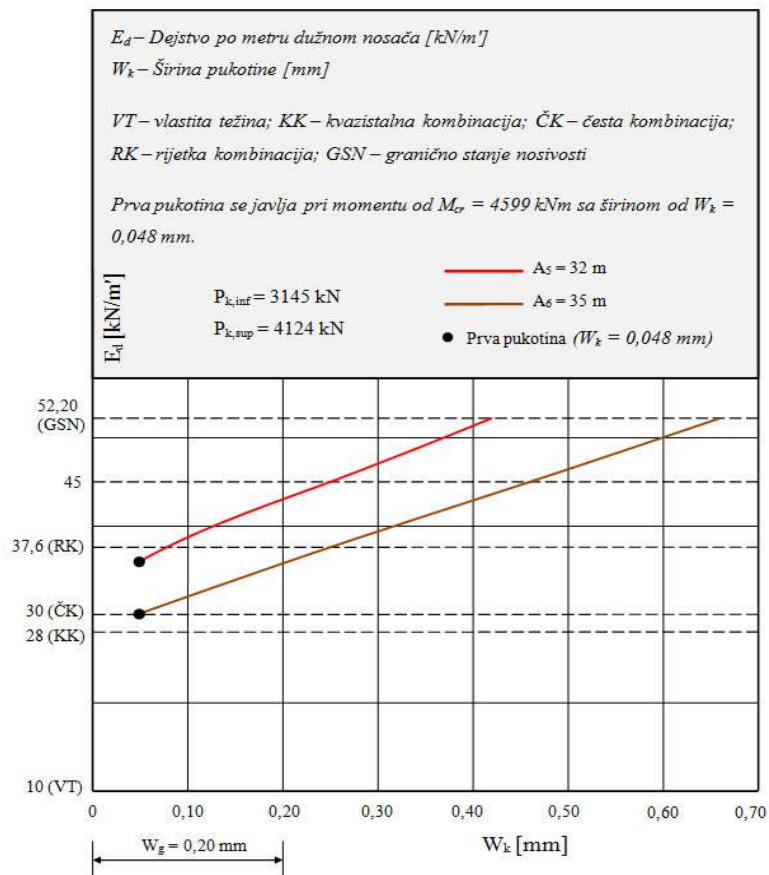
Slika 4. Dijagram naprezanja betona na donjoj zoni u sredini raspona



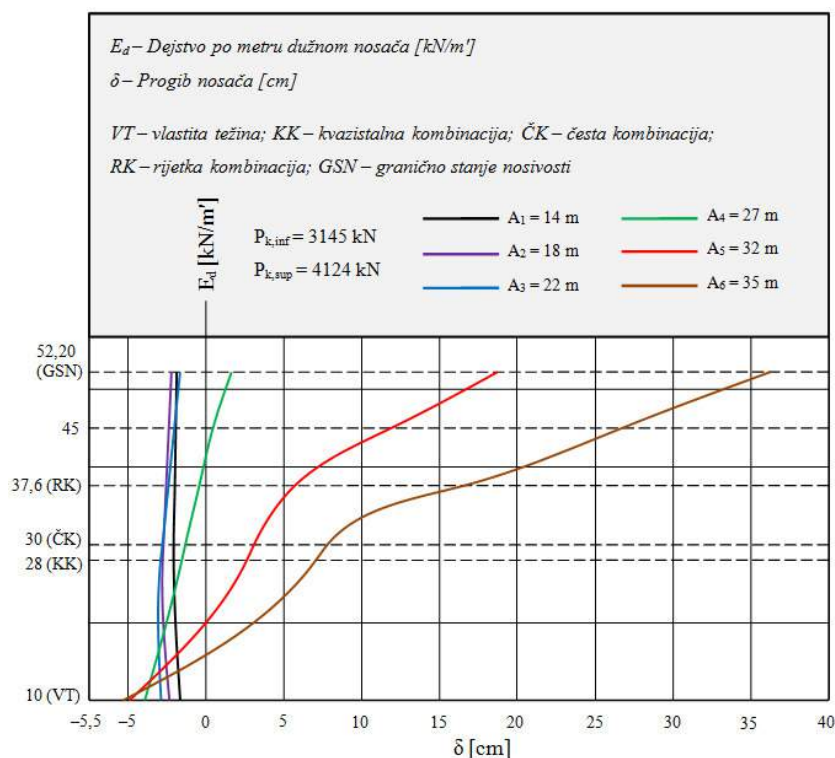
Slika 5. Dijagram naprezanja u čeličnoj armaturi u sredini raspona



Slika 6. Dijagram naprezanja u čeliku za prednaprezanje u sredini raspona



Slika 7. Dijagram širine pukotine u sredini raspona



Slika 8. Dijagram progiba u sredini raspona

5. KOMPARATIVNA ANALIZA REZULTATA PRORAČUNA

Ponašanje ovdje obrađenih nosača u graničnom stanju upotrebljivosti pri istoj količini armature (obične i prednapregnute) značajno zavisi od raspona samih elemenata. Kod nosača $A_1 = 14$ m, napon betona na gornjoj zoni je tek u graničnom stanju nosivosti (GSN), počinje prelaziti u pritisak, dok na donjoj zoni u betonu nema napona zatezanja. Naprezanje u običnoj i prednapregnutoj armaturi je daleko ispod dozvoljenih vrijednosti. Prva pukotina nastaje tek pri opterećenju od $E_{d,cr} = 188$ kN/m', dok je progib negativan čak i u GSN. Ovo znači da je sila prednapreznja prevelika i lako savladava raspon od $L = 14$ m, odnosno sposobna je savladati i veći raspon. Proračunska analiza kod nosača $A_2 = 18$ m, pokazuje da su naprezanja u betonu i armaturi nešto veća u odnosu na nosač $A_1 = 14$ m pri određenim kombinacijama djelovanja, ali su i dalje daleko ispod dozvoljenih vrijednosti. Prva pukotina nastaje tek pri opterećenju od $E_{d,cr} = 114$ kN/m', što je daleko veće čak i od opterećenja rijetke kombinacije djelovanja i GSN. Sila prednapreznja je i dalje prevelika te lako savladava raspon od $L = 18$ m. I dalje je moguće savladati veći raspon. Rezultati proračuna za nosač $A_3 = 22$ m indiciraju da naponi u betonu i armaturi imaju linearan prirast čak i u graničnom stanju nosivosti, ali su veći u odnosu na nosač raspona 18 m. Prva pukotina nastaje pri opterećenju od $E_{d,cr} = 76$ kN/m' što je mnogo manje u odnosu na A nosače od $L = 14$ m i $L = 18$ m. Međutim, sila prednapreznja i dalje lako savladava raspon od $L = 22$ m, te je zbog toga moguće savladati i veći raspon. Kod nosača $A_4 = 27$ m, prva pukotina nastupa pri opterećenju od $E_{d,cr} = 50,47$ kN/m' što je i dalje veće, čak i od opterećenja rijetke kombinacije djelovanja $E_{d,rare} = 37,60$ kN/m'. Presjek je neraspucuo, čak i pri najvećoj kombinaciji djelovanja. Prirast napona u betonu i armaturi, te progiba je linearan, čak i u graničnom stanju nosivosti. Sila prednapreznja i dalje ima mogućnost da savlada i veći raspon. Nosač $A_5 = 32$ m je optimalni A nosač. Nosač ovog raspona zadovoljava sve uslove optimalnosti. Dekompresija nastaje pri opterećenju od $E_{d,dec} = 29,85$ kN/m' što odgovara opterećenju od česte kombinacije djelovanja $E_{d,freq} = 30$ kN/m'. Napon betona na donjoj zoni pri čestoj kombinaciji je $\sigma_{cd} = 0,12$ N/mm² i malo je veći od nule.

Beton, armatura i sila prednaprezanja u ovom su slučaju potpuno iskorišteni zbog čega nije moguće savladati veći raspon. Međutim, kod nosača $A_6 = 35$ m, prva pukotina nastupa pri opterećenju od $E_{d,cr} = 30,04$ kN/m', a opterećenje od česte kombinacije iznosi $E_{d,freq} = 30$ kN/m'. Naponi u betonu i armaturi prelaze dopuštene vrijednosti pri rijetkoj kombinaciji djelovanja čime je sila prednaprezanja maksimalno iskorištena, te je nedovoljna da savlada raspon od $L = 35$ m.

6. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenog proračuna koji je izvršen u ovom radu, te prikazanih dijagrama koji opisuju ponašanje nosača u graničnom stanju upotrebljivosti, mogu se izvesti slijedeći zaključci:

- Ponašanje nosača „Tipa A“ u graničnom stanju upotrebljivosti značajno ovisi od raspona samih elemenata. Kako se raspon povećava, prirast napona u betonu i čeliku, te prirast pukotina i progiba postaje sve nelinearniji;
- Mehanizam ponašanja krovnog nosača „Tipa A“ se svodi na to da se dejstvo pri kojem nastupa dekompresija, prva pukotina i moment loma smanjuje kako se raspon povećava. Do pojave prve pukotine svi se nosači ponašaju linearno elastično. Prirast naprezanja u betonu i čeliku kao i prirast progiba je linearan, te u ovom području vrijedi Hukov zakon, odnosno da je naprezanje u čeliku proporcionalno opterećenju. Daljim prirastom dejstava (nakon pojave prve pukotine) dolazi do blage nelinearnosti naprezanja u betonu, čeliku i progibima;
- Najveći raspon nosača „Tipa A“ pri kojem su zadovoljeni svi kriteriji optimalnosti je $L = 32$ m. Pri ovom rasponu, naponi u betonu i čeliku, te pukotine i progibi su u krajnjim dozvoljenim granicama. Najveće dozvoljeno opterećenje za ovakav nosač je $E_{d,Rk} = 51,4$ kN/m';
- Na prikazanim dijagramima koji opisuju ponašanje nosača se može primijetiti da je sila prednaprezanja prevelika za raspone koji su manji od $A_5 = 32$ m, a nedovoljna da se savladaju veći rasponi. Ovo praktično znači da optimalni nosači mogu biti svi od $L = 14 - 32$ m. Za nosače $A_1 - A_4$ potreban je manji broj kablova nego za A_5 . Dimenzije poprečnog presjeka je potrebno povećati ako se želi savladati raspon veći od $A_5 = 32$ m.

7. REFERENCE

- [1] EN 1991-1-1: 2002 – Eurocode 1: Actions on Structures – Part 1-1: General Actions Densities, Self-Weight, Imposed Loads for Buildings.,
- [2] EN 1991-1-3: 2003 – Eurocode 1: Actions on Structures – Part 1-3: General Actions- Snow Loads.,
- [3] EN 1992-1-1: 2004 – Eurocode 2: Design of Concrete Structures – Part 1-1: General Rules and Rules for Buildings.,
- [4] Chanakya, A.: Design of Structural Elements – Concrete, Steelworks, Masonry and Timber Design to British Standards and Eurocodes, Third Edition, Taylor and Francis e-Library, Abingdon Oxon, 2009.,
- [5] Harapin, A: Dimenzioniranje betonskih konstrukcija prema TPBK (EC2) – Predavanja, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije Sveučilišta u Splitu, Split, 2013.

INFLUENCE OF MICRONIZED GRINDING FILLER ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COATINGS BASED ON CORDIERITE

UTICAJ MIKRONIZIRAJUĆEG MLEVENJA PUNIOCA NA REOLOŠKA SVOJSTVA PREMAZA NA BAZI KORDIJERITA

Marko Pavlović, dipl. inž., prof. dr. Marina Dojčinović, vanredni profesor, prof. dr.
Tatjana Volkov-Husović, redovni profesor
University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy,
Karnegijeva 4, 11 000 Belgrade, Serbia

Key words: rheological properties, coating, cordierite, micronized grinding, activated filler

ABSTRACT

For the development of refractory coatings with controlled rheological properties the influence of micronized milling process was investigated. Change the properties of fillers based on cordierite, primarily on changing the size and shape of grain fillers, dispersion and stability of the suspension of the coating was investigated, also. Cordierite was obtained by synthesis in the solid state from the weight of the assembled components: kaolin, alumina, talc. For the characterization of cordierite these methods were applied: X-ray diffraction, differential thermal analysis, SEM and optical microscopy. Micronized grinding of filler was done in a vibro mill in time (min): 15, 30, 60. Optimization of composition and improvement of utility properties of the coating was achieved by a choice of sizes and form factors grain activated filler, using different components of coatings, as well as changing the process of developing coatings. The resulting coatings showed sizable sedimentation stability (precipitated matter content of less than 4 % at 24 h), satisfactory fire resistance and permeability to gases, easy application and adhesion to the surface of the sand mold, easy to adjust the thickness of the coating layers, no bubbles, no cracking and abrasion the dried coating layers.

Ključne reči: reološka svojstva premaza, kordijerit, mikro mlevenje, aktivirani punioc

REZIME

Za razvoj vatrostalnih premaza sa kontrolisanim reološkim svojstvima istraživan je uticaj procesa mikronizirajućeg mlevenja na promenu svojstava punioca na bazi kordijerita, pre svega na promenu veličine i oblika zrna punioca, disperznost i stabilnost suspenzije premaza. Kordijerit je dobijen sintezom u čvrstom stanju mase sastavljene iz komponenata: kaolin, glinica, talk. Za karakterizaciju kordijerita korišćene su metode: X-ray difrakcija, diferencijalno termijska analiza, SEM i optička mikroskopija. Mikronizirajuće mlevenje punioca vršeno je u vibracionom mlinu u vremenima (min): 15; 30; 60. Optimizacija sastava i poboljšanje upotrebnih svojstava premaza postignuto je izborom veličine i faktora oblika zrna aktiviranog punioca, primenom različitih komponenti premaza, kao i izmenom postupka izrade premaza. Dobijeni premazi pokazali su poveću sedimentacionu stabilnost (sadržaj istaloženih materija manji od 4% za 24 h), zadovoljavajuću vatrostalnost i propustljivost za

gasove, lako nanaošnje i prijanjanje na površine peščanih kalupa, lako podešavanje debljine slojeva premaza, bez pojave mehurića, bez pucanja i otiranja osušenih slojeva premaza.

1. INTRODUCTION

Coatings are an integral part of casting. They prevent reactions on the contact surface of the mould - metal phase in pouring the metal, cooling and solidification. They provide crisp, and smooth surface finish, without glued sand and errors caused by penetration of metal into a mould (bumps, dents, rough surface, porosity, etc.) [1, 2]. Systematic studies of the properties of refractory coatings have shown that there are general conditions which coatings must meet: adequate fire resistance; low coefficient of thermal expansion; adequate permeability to gases; resistance to current liquid metal without tearing and penetration into the wall of the mould; that does not produce gases in contact with liquid metal; that is easy to apply and adhere to the surface of the mould; fast drying without cracking or abrasion coatings [3, 4].

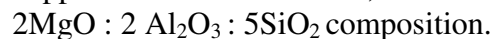
In accordance with the specified quality requirements were selected cordierite (general formula $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) as a filler coating. Important properties of cordierite are hardness by Mosh scale 7; density $1900\text{-}2200\text{ kg/cm}^3$; low coefficient of thermal conductivity $\lambda = (2.3 - 2.9)\text{ W/m}\cdot\text{K}$; low coefficient of linear thermal expansion, $\alpha = 1.7\times 10^{-6}\text{ /}^\circ\text{C}$ (20-1000); high resistance to thermal shock; relatively high melting temperature, with the possibility of application to 1380°C ; high inertness to the liquid metal, does not develop fumes in contact with liquid metal; extreme resistance on liquid metal absorption [5].

In order to achieve high sedimentation stability of the slurry coating was performed micronized grinding filler based on cordierite. Bearing in mind that the finer particles of filler slowly accumulate in the suspension of the coating has been chosen filler grain size $100\% - 20 \cdot 10^{-6}\text{ m}$. In order to enable maintenance of the filler in a dispersed state in the coating have been added to various types and amounts of additives. Special attention was paid to the selection of the type and quantity of binding agent, and it was done in relation to the size and shape of the grain filler. The role of the binder is to facilitate networking particulate fillers and ensure good adhesion of the filler to the inflicted areas of sand moulds. As the solvent used is water and alcohol. The density refractory coating was 2000 kg/cm^3 .

2. EXPERIMENT: MATERIALS AND METHODS

2.1. Synthesis of fillers based on cordierite

For the synthesis of cordierite raw material used is a mixture of 29% kaolin, 25% alumina, 46% talc. Chemical composition precursor is shown in Table 1. The starting materials, except kaolin, are fragmented to the upper limit of size 0.1 mm, and then mixed in relation:



After homogenization, the mixture powder was pressed under the pressure of $1 \cdot 10^6\text{ Pa}$, and then sintered at a temperature of 1350°C in a time of 8h in the laboratory furnace in an oxidation atmosphere.

Table 1. The initial compositions of components for obtaining cordierite (%).

Pre-cursor	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O+K ₂ O	LoI.
Kaoline	53.55	0.01	28.93	1.35	0.65	0.07	8.14
Alumina	0.14	0.01	95.96	0.09	0.16	0.05	3.20
Talc	60.15	31.40	1.18	0.28	1.5	0.10	6.5

The synthesized cordierite (symbol: C) is subjected to a grinding in ball mill to a grain size of $100\% - 30 \cdot 10^{-6}\text{ m}$. Then the filler C is subjected to a process of milling in a vibratory mill at

a time (min): 15; 30; 60 wherein the fillers are obtained in different sizes and shapes of the grains:

- C₁ (100% -24 · 10⁻⁶ m, the mean particle shape factor 0.61);
- C₂ (100 % -20 · 10⁻⁶ m, the mean particle shape factor 0.67);
- C₃ (100% -12 · 10⁻⁶ m, the mean particle shape factor 0.71), respectively.

2.2. Characterization of filler based on cordierite

To identify the phase composition and structure of fillers based on cordierite was applied X-ray diffraction analysis. We used X-ray diffractometer model PW-1710, Philips. The characteristic temperature at which it comes to unwinding various reactions in the solid state of cordierite was performed in differential thermal analysis on the device Shimadzu DTA-50. Morphological and quantitative chemical analysis was performed by Scanning Electron Microscopy brand "JEOL" model JSM 6610 LV.

2.3. Synthesis of refractory coatings with activated fillers

For synthesis of refractory coating with activated fillers were selected fillers with smaller grain size. It was expected that the smaller grain fillers will be slowly sedimentation in the coating. The survey defined compositions of refractory coatings based on water and alcohol base.

Composition of refractory coatings based on water:

- Filler: mixture of activated filler (C₂ + C₃) in an amount of 92-93 %;
- Binder: dextrin in an amount of 3.5-5.5 %;
- Additives: cellulose (CMC) in an amount of 1-1.5 %.

Compositions of refractory coatings on alcoholic basis:

- Filler: mixture of activated filler (C₂ + C₃) in an amount of 93-95 %;
- Binder: resin (C₂₀H₃₀O₂) in an amount of 4.5-5 %;
- Additives: Bent 25 in an amount of 1-1.8 %.

The resulting refractory coatings were deposited on sand moulds pouring and by brush. During the application, homogenization of the coating suspension was carried out gently at mixing rate of 1 revolution/min. Drying aqueous coatings was carried out in air for 10 h.

2.4. Characterization of refractory coatings

In order to determine the distribution of fillers and binders with the analysis slurry coating composition prepared by observing the suspension of the coating on the polarization microscope for transmitted light JENAPOL, company Carl Zeiss Jena, the system for photomicrography STUDIO PCTV. Measuring the size and form factor of grain fillers was performed on 4000 grain, and the analysis was performed using the software program package OZARIA 2.5 (range 0-1). The division according to the shape factor is from 0.0-0.2 -angular; from 0.2-0.4 -sub-angular; from 0.4-0.6 -sub-rounded; of 0.6-0.8 rounded and 0.8-1.0 - well rounded grain shape.

3. RESULT AND DISSCUSION

3.1. Properties of fillers based on cordierite

In Table 2. shows the composition of the synthesized cordierite which after micronized milling used as a filler of refractory coatings.

Table 2. Composition of a filler C (%)

Mark	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO
C	52.12	31.09	13.6	1.01	2.18

In Fig. 1. shows the radiograph of the sample C, which shows dominant presence of cordierite, and smaller amounts are present cristobalite, spinel and quartz.

DTA curve of samples of cordierite is shown in Fig. 2. From the DTA curve it is noted the appearance of the endothermic effect at a temperature of 517.37°C and exothermic effects in temperature 1155°C, at lower temperatures, up to 250°C cordierite loses water, which corresponds to an endothermic effect.

In Fig. 3. shows the microstructure of filler C where clearly visible grains of irregular shape and different dimensions. Based on semi-quantitative chemical analysis, it was found that the analysed sample C contains smaller amounts of K, Ca and Fe apart from the main cationes Mg, Al and Si.

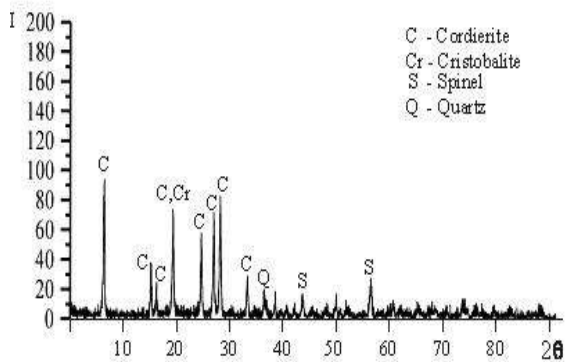


Fig. 1. XRD of starting powder sample.

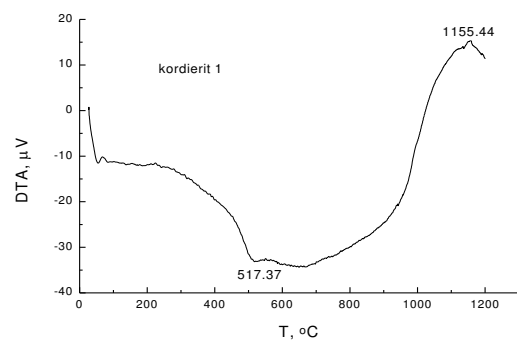


Fig. 2. DTA curve of cordierite.

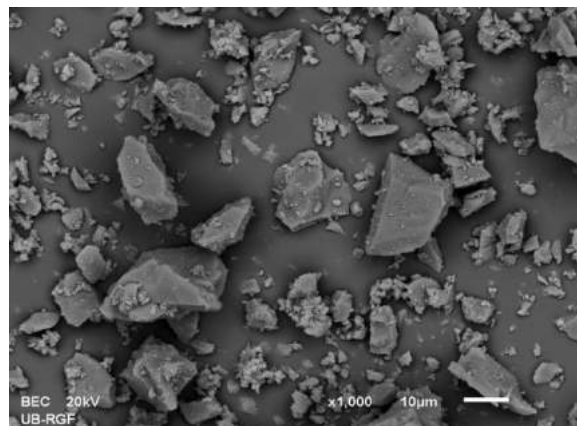


Fig. 3. Microphotography of refractory filler C.

Figures 4. - 5. show the results of measurements of the size and particle shape factor of activated fillers based on cordierite in time (min): 15; 30; 60s.

Based on data on the mean grain fillers, Figure 4., is expected that the finer grains more slowly to precipitate in suspension and the suspension of the coating easier to homogenize.

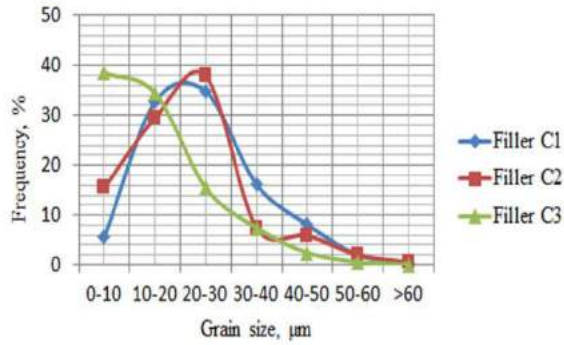


Fig. 4. Histogram of grain size distribution for the fillers C₁; C₂; C₃.

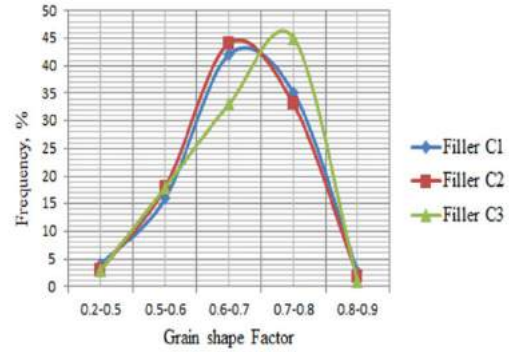


Fig. 5. Histogram of grain shape factor for the fillers C₁; C₂; C₃.

Therefore, it is chosen for the preparation of the coating mixture of filler:

- C₂ (grain size of $20 \cdot 10^{-6}$ m, the mean particle shape factor of 0.67) in an amount of 80-82% and
- C₃ (grain size of $12 \cdot 10^{-6}$ m, the mean particle shape factor of 0.71) in the amount of 11-12%.

Based on the data on the shape factor, Fig. 5., grain of fillers C₁; C₂; C₃ belong to the category of rounded grains.

3.2. Properties of refractory coatings whit activated fillers

Microphotographs of the obtained suspension of refractory coatings based on water-based activated filler (Fig. 6.) and of the alcohol base (Fig. 7.), showed a homogeneous distribution of the refractory filler in the coating suspension.

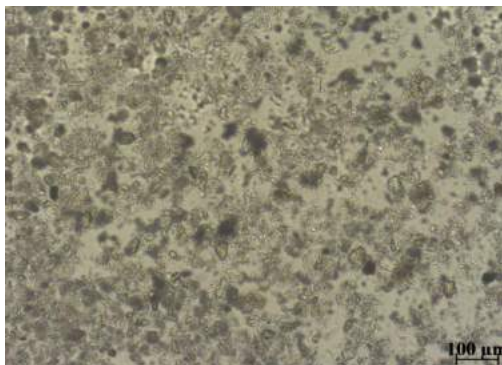


Fig. 6. Microphotography of suspension water based coatings



Fig. 7. Microphotography of suspension of alcohol based coatings.

Sedimentation stability tests of the coating suspension showed different results for the amount of the precipitated substance. When the coating on alcohol base amount deposited matter was below 4%, and aqueous coatings 4 - 4.5%, which, according to national standards for this type of refractory materials [3,4] considered satisfactory.

4. CONCLUSION

As a result of these studies were determined optimal composition of refractory coatings with mechanically activated filler based on cordierite. All here investigated refractory coatings gave satisfying properties, with low sedimentation of refractory filler (precipitated matter content of less than 4% at 24 h).

5. REFERENCES

- [1] Monroe, R.: Expandable Pattern Casting, AFS Inc., Schaumburg, IL, 1994.,
- [2] Akbarzadeha Y., Rezaeie M., Akbar Babaluoa A., Charchia A., Azimia H. R., Bahlulib Y.: Mikrostruktura, permeability and rheological behavior of lost foam refractory coatings, Surface&Coating Technology, 202, 4636-4643, 2008.,
- [3] Serbian Standard SRPS B.H9.102:1980, Foundry Means – Materials for mould and core dressing – Classification – Technical requirements – Testing Methods.,
- [4] Serbian Standard: SRPS EN 12890:2000/CEN/TC 190, Founding – Patterns, Pattern Equipment and Core Boxes for the Production of Sand Moulds and Sand Cores.,
- [5] Moore, R. E.: Refractories, Structure and Properties, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 8079-8099, University of Missouri-Rolla, Rolla, Missouri, USA, 2001.

**SREDNJOVJEKOVNE UTVRDE U BIH -
UZROCI, POSLJEDICE I NAČINI UKLANJANJA OŠTEĆENJA I
NARUŠAVANJA CJELOVITOSTI UTVRDA**

**MEDIEVAL FORTRESSES IN BOSNIA AND HERZEGOVINA -
CAUSES, CONSEQUENCES, REMEDIAL STEPS, INTERVENTIONS
AND UPGRADING TECHNIQUES**

Prof. dr. Amir Čaušević, dipl. ing. grad.
Prof. dr. Neriman Rustempašić, dipl. ing. arh.
Univerzitet u Sarajevu, Arhitektonski fakultet Sarajevo
Sarajevo, BiH

Doc. dr. Lana Kudumović, dipl. ing. arh.
Fatih Sultan Mehmet Vakif Üniversitesi, Istanbul
Zeyrek Mh., Büyükkaraman Cad. No:53, 34080 Fatih/Istanbul, Turska

Ključne riječi: utvrde, zide, kamen, intervencije, malter, sanacija

REZIME

Ima nešto inherentno, primamljivo i mistificirano u ruševinama i ostacima starih utvrda. Pitanja koja se logično nameću pri prvom susretu sa ovim svjedocima prošlosti su vezana za njihovo stanje, dob i ulogu u historiji. Historijski gledano, utvrde su mnogo više nego utvrđene vojne strukture. One su djelovale kao politički centri odakle su njihovi vlasnici kontrolisali velike posjede kojima su upravljali.

Kada govorimo o srednjovjekovnim utvrdama u Bosni i Hercegovini, većina utvrda je u stanju propadanja, sa dijelovima koji su završili u drugim objektima, na otvorenim poljima, obrasli nametljivom vegetacijom, kao bezvrijedne hrpe, ili namjerno, ignorisane zbog zakonskih ograničenja koja zabranjuju privatnim vlasnicima da učestvuju u obavljanju zaštite. Mnoge su nestale, dok neke i dalje sadrže prošlost u kamenu i malteru, zemljanim radovima i šutu, sa preusmjeravanjem pažnje od struktura i blokiranjem pristupa dijelovima utvrda.

Keywords: fortresses, fortifications, masonry, stone, intervention, mortar, repair

ABSTRACT

There is something inherent, compelling and mystified in ruins and remains of the old fort. The issues logically imposed at the first encounter with these witnesses of the past are linked to their current condition, age and role in history. Historically, all those fortresses were more than the fortified military structure. They have acted as political centers where their owners controlled large estates they managed.

Most of the fort is in a state of decline, with missing parts incorporated in other buildings, in open fields, covered with intrusive vegetation, or deliberately ignored because of legal restrictions that prohibit private owners to participate in the performance of protection. Many have disappeared,

while some still witness past in stone and mortar, earthmoving and rubble, with diverting attention from the structure.

1. UVOD

Period srednjeg vijeka najčešće je opisan kao mračno doba. Obično pomješani osjećaji upućuju na vezu naše sadašnjosti i perioda srednjeg vijeka, načina shvatanja i činjenica koje ovaj period mogu ostaviti zaista crnim ili ipak ostaci prošlosti iz ovog perioda mogu značiti mnogo više.

Srednjovjekovne utvrde Bosne i Hercegovine, i pored činjenice da ih je u periodu srednjeg vijeka u Bosni i Hercegovini izgrađeno preko 300 najčešće nisu dobro očuvane i zaštićene. Podizanje utvrđenih gradova i njihov raspored u širem regionu pretežito je bio rezultat potrebe za odbranom naselja i puteva, ali su podizani i gradovi-utvrde za zaštitu rudnika odnosno feudalnih posjeda. Srednji vijek (12.-15. vijek) u historiji bosanske države predstavlja period važan sa stanovišta potvrde postojanja Bosne kao države, a materijalni ostaci ovog perioda govore o intenzivnoj gradnji utvrđenih gradova-utvrda širom Bosne i Hercegovine.

Dolaskom Osmanlija na teritorij Bosne i Hercegovine, 1463.godine, utvrde su prilagođene novom načinu ratovanja što je zahtjevalo često proširivanje i dograđivanje. Nakon ovog perioda utvrde su napuštene i često potpuno zaboravljene.

Utvrde su najčešće građene u cilju kontrole komunikacija koje su sve do dvadesetog stoljeća bile locirane u slivovima rijeka. Iako je svaki od utvrđenih gradova, u svom prostornom razvoju, imao svoje posebnosti moguće je uspostaviti historijske, kulturološke i geografske poveznice između utvrda koje pripadaju istoj regiji [9].

Utvršeni grad u najjednostavnijem smislu činili su bedemi ojačani kulama. Prvobitni grad je činila samo jedna kula, a kasnije se oko kule grade bedemi i gradovi se proširuju izgradnjom novih kula. Tri osnovne cjeline: odbrambeni dio, stambeni dio, i otvoreni prostor, su unutrašnje cjeline utvrde. Glavna odbrambena kula, kapija, glavna stambena kula, bedemske kule, otvori za gađanje, dvorac, kapela, čatrnje, i sl. su neke od prostornih struktura utvrđenog grada. Većina gradova srednjovjekovne Bosne pripada tipu grada-utvrde (burga) sa poligonalnom osnovom i glavnom kulom koja je ukomponovana u bedeme. Usljed prostornog širenja postojala je potreba i za raščlanjivanjem jedinstvenog prostora. Razvoj grada pratilo je i poboljšavanje tehnike zidanja.

Tokom vremena ove strukture bile su izložene djelovanju različitih prirodnih i ljudskim faktorom stvorenih činilaca koji su degradirali postojeće vrijednosti. Kao rezultat ovakvih destruktivnih djelovanja na ove vrijedne historijske prostorne strukture često su arheološki ostaci jedini dokaz njihovog nekadašnjeg postojanja.

Sa stanovišta očuvanja graditeljskog naslijeđa važno je ponajprije shvatiti značaj i povijest izgradnje ovakve vrste prostornih struktura. Očuvanje autentičnosti i integriteta ovih struktura trasira put u prošlost i predstavlja opipljivu vezu sa prošlošću.

2. ISTRAŽIVAČKI RADOVI

Istraživanje obično počinje detaljnim pregledom lokacije, te pregledom postojeće dokumentacije o kulturno historijskom dobru. Pored toga važno je utvrđivanje historijskih činjenica, fizičkog i kulturnog okruženja.

Analiziranjem postojećeg stanja cijelog obuhvata moguće je dati procjenu integriteta i na osnovu toga potvrditi autentičnost samog mjesta, ali i pojedinačnih objekata.

Na osnovu analiza postojeće dokumentacije i terenskih snimanja mogu se definisani prijedlozi intervencije na objektima (rehabilitacija, restauracija, rekonstrukcija, održavanje, redizajn i uklanjanje) [8].

Kako bi se osiguralo očuvanje naslijeđa u budućnosti treba uzeti u obzir sve faktore koji direktno utiču na razvoj datog lokaliteta, u pozitivnom ili negativnom smislu.

2.1. Tipovi oštećenja

Kako bi se provela pravovremena i pravilna akcija očuvanja i zaštite spomenika najprije je potrebno razumjeti prirodu oštećenja, uzroke nastanka, intenzitet, učestalost i sl. Sve su to faktori koji mogu ukazati na izvjesnu podjelu nastalih oštećenja. Oštećenja mogu nastati uticajem i djelovanjem prirode ili mogu biti izazvana ljudskim djelovanjem.

Ovisno od stepena oštećenja konstrukcije moguća je izvršiti klasifikaciju oštećenja kao:

- manja oštećenja koja ne utiču značajno na stabilnost i upotrebljivost konstrukcije i ne ometaju eksploataciju objekta
- velika oštećenja – značajno utiču na funkciju i trajnost konstrukcije, s tim da stabilnost konstrukcije nije trajno ugrožena
- kritična oštećenja- kod kojih nije moguća dalja upotreba konstrukcije. To su povrede za koje je ekonomski neopravdana popravka, a u najvećem broju slučajeva i tehnički nemoguća [1].

3. KARAKTERISTIČNA OŠTEĆENJA

Oštećenja koja se mogu uočiti prilikom provođenja ove faze, odnosno obilaska zidanih objekata su:

- horizontalne pukotine na spoju zidova i tavanica,
- pukotine u parapetima, i na mjestu sučeljavanja poprečnih i fasadnih zidova,
- rušenje spoljašnjih zidova van njihove ravni,
- kose pukotine u međuprozorskim zidovima (najslabiji dijelovi zidanih objekata jesu upravo ovi međuprozorski stupci, pa je neophodno u seizmički aktivnim područjima strogo voditi računa o propisima datim potrebnim vrijednostima dimenzija ovih dijelova zidanih konstrukcija),
- raspadanje ili djelomično rušenje zidova ili čak cijelog objekta,
- oštećenja sa drobljenjem opeka i ispadanjem zidne mase na uglovima zgrada i neukrućenim zidovima u lođama.

Zidane konstrukcije starije gradnje bez uokvirenog zida veoma su osjetljive na dinamička dejstva, pogotovo ako su oslonjena na stjenovitom (tvrdom) tlu [1].

4. MATERIJALI

Glavni građevinski materijal srednjovjekovnih utvrđenja bio je kamen. Zahvaljujući upravo ovom čvrstom i otpornom materijalu bogato naslijeđe srednjovjekovnih utvrda ili ostaci ovih utvrđenja su sačuvani do danas. Korišten je kamen krečnjačkog sastava, koji je vezan krečnim malterom. Zidanje bedema se izvodilo tako da su izgrađene oplata sa nabacanim neobrađenim lomljenim kamenom u sredini. Kako bi se postiglo poravnanje zidane mase stavljani su mjestimično poprečni drveni kolci u zid, koji su vremenom istrunuli pa su danas vidljive šupljine koje su vremenom nazvane puškarnicama. Na nekim utverdama moguće je zapaziti i kontrafore koji su izvedeni kao naknadna intervencija turskih graditelja.

4.1. Kamen

Bitna svojstva kamena su boja i tekstura, gustoća kamena, tvrdoća, čvrstoća, poroznost, vlažnost, otpornost na habanje, na udar, na mraz, na požar, temperaturne deformacije i dr. Kamen u konstrukcijama najčešće je izložen naponima pritiska, pa je čvrstoća kamena na pritisak, koja je inače visoka u odnosu na čvrstoće na zatezanje, savijanje i smicanje, njegova najvažnija fizičko-mehanička karakteristika. Boja kamena prvenstveno je uvjetovana bojom dominantnog minerala ili uticajem više minerala i njihovom veličinom, dok prisustvo organskih materija daje kamenu tamne tonove [2].

Glavni uzrok propadanja kamena i degradacije mehaničkih čvrstoća je negativan uticaj vode i mraza. Često i dugotrajno vlaženje kamenih konstrukcija dovodi do razmekšavanja kamena. Odnos između čvrstoće na pritisak u vodozasićenom stanju i suhom stanju naziva se "koeficijent razmekšavanja". Kamen jedre strukture i kristalne stijene ima vrijednost ovog koeficijenta koja se vrlo malo razlikuje od jedinice.

Konstantne promjene temperature izazivaju određene unutarnje napone, što za posljedicu ima stvaranje mikroprslina na površini kamena, a smrzavanjem vode u porama i prslinama kamena stvaraju se ogromni unutarnji naponi koji devastiraju strukturu kamena. Voda rastvara pojedine sastojke kamena koje je pojačano ako voda u sebi sadrži rastvorene gasove kao što su ugljendioksid i sumpordioksid. Voda sa ugljendioksidom sa krečnjačkim kamenom izaziva hemijsku reakciju gdje dolazi do izdvajanja kalcijum bikarbonata koji je rastvorljiv u vodi tako da dolazi do ispiranja kamena, gubitka politure i stvaranja mrlja na kamenu [7].

4.2. Drveni elementi u zidanim konstrukcijama

U poređenju sa zidanim konstrukcijama, konstrukcije rađene u drvetu su se u veoma malim količinama očuvale do danas i predstavljaju pravu rijetkost, prvenstveno iz razloga njihove velike osjetljivosti na dejstvo promjena mikro klime. Zapravo, relativna vlažnost, kondenz koji se javlja usljed nedostatka ventilacije, prisustvo škodljivih supstanci u zraku omogućavaju razvoj plijesni koja uzrokuje truljenje drveta. Ovakvom vrste propadanja bivaju djelimično zahvaćeni i drveni šipovi zahvaćeni povremenim promjenama nivoa vode, kao i krajevi drvenih greda oslonjeni direktno na zide. Termiti i crvi takođe mogu biti uzročnici brzog propadanja drveta. Ukoliko smo nedovoljno zasjekli nosač prije nego smo ga stavili na odgovarajuće mjesto u konstrukciji možemo tim postupkom kod drveta koje je jako anizotropan materijal izazvati skupljanje okomito na vlakna, sa formiranjem pukotina duž pravca pružanja vlakana koje ako su obilne mogu uzrokovati redukcije nosivosti na smicanje, odnosno u krajnoj konsekvenci nosivog kapaciteta konstrukcije. Veze između drvenih elemenata su takođe zone u kojima može biti naglašen proces propadanja osobito ako su olabavljeni ili ukoliko su prisutne uzengije. Moguće je, također, da su u toku postojanja objekta rađene odgovarajuće izmjene, dogradnje, koje nisu dokumentovane [1].

4.3. Analize maltera

Metode za analizu maltera mogu se podijeliti u dvije široke kategorije: hemijske i instrumentalne. Mnogi laboratoriji koji analiziraju historijske maltere koriste jednostavne hemijske metode uz upotrebu kiselina, pri čemu je uzorak maltera zdrobljen, a zatim pomiješan sa razrijeđenom kiselinom. Kiselina otapa sve karbonate koji sadrže minerale, ne samo u vezivu, nego i u agregatu, kao i bilo koje druge u kiselini topive materijale. Postoji nekoliko varijacija na jednostavnu test probu kiselinom. Jedna uključuje prikupljanje ugljičnog dioksida koji se kao ugljik oslobađa djelovanjem kiseline, pa se na temelju količine plina, sadržaj karbonatnog maltera može točno odrediti. Ove metode su brze, jeftine i

jednostavne za izvođenje, ali je i dobivena informacija o izvornom sastavu maltera ograničena na boju i teksturu pijeska. Metoda prikupljanja plina daje više informacija o vezivu od jednostavnog testa kiselinom [3].

Instrumentalne metode analize koje se koriste za procjenu maltera su: metoda polarizirane svjetlosti ili tankih presjeka mikroskopije, mikroskopijom za skeniranje elektrona, atomske apsorpcijske spektroskopije, difrakcije X-zraka, i diferencijalne termičke analize. Sve instrumentalne metode zahtijevaju ne samo skupu, specijaliziranu opremu, nego i specijalno obučene analitičare. Međutim, instrumentalne metode mogu pružiti puno više informacija o malteru. Tanki presjek mikroskopom je vjerojatno najčešće korištena instrumentalna metoda. Ispitivanje tanke kriške maltera na svjetlosti koristi se često kao dopuna metode otapanja kiselinom, posebno kod istraživanja agregata na bazi karbonata [7].

4.3.1. Pronalaženje odgovarajuće mješavine maltera

Repointing¹ je proces uklanjanja oštećenog ili dotrajalog maltera iz spojnica zida i njegova zamjena novim odgovarajućim. Uspješno odrađen repointing vraća vizualni i fizički integritet zidane površine. Nepravilno učinjen, repointing ne samo da umanjuje vrijednost izgleda zgrade, već također može prouzročiti fizička oštećenja na zidovima objekta.

Odluka o repointingu je najčešće povezana s nekim očitim znakom pogoršanja stanja, kao što su primjerice: raspadanje maltera, pukotine u spojnica, labava opeka ili kamen, vlažni zidovi ili oštećene malter.

Bilo bi pogrešno pretpostaviti da će repointing sam po sebi riješiti nedostatke koji proizlaze iz drugih problema. Glavne uzroke propadanja, kao što su curenje krovova ili oluka, diferencijalna slijeganja objekta, djelovanje kapilarne vlage, ili ekstremno djelovanje atmosferilija - uvijek treba rješavati prije početka rada. Bez odgovarajuće popravke sa ciljem da se uklone izvori problema, pogoršanje stanja maltera će se nastaviti i radovi na repointingu će biti gubitak vremena i novca.

Preliminarna istraživanja su potrebna kako bi se osiguralo da predloženi repointing i fizički i vizualno odgovara objektu, ali i da ovakva intervencija neće oštetiti objekat, jer je odabrani malter pretjerano jak ili paronepropusan. Pregled i analiza elemenata zida - opeke, kamena ili terracotte i tehnika koje su korištene tokom izvorne gradnje će pomoći u održavanju izgleda historijskog objekta. Jednostavna procjena elemenata zida i maltera može pružiti neophodne informacije u odabiru repointing malter, a vizualna analiza historijskog maltera može pružiti informacije potrebne za razvoj novih mješavina maltera i tehnika koje će da se primjene.

Iako nije presudna za uspješan repointing objekata historijskog naslijeđa, analiza maltera u kvalificiranim laboratorijama može biti korisna za pružanje informacija o izvornim sastojcima. Međutim, postoje ograničenja u takvim analizama, i zamjena maltera ne treba se temeljiti isključivo na ovakvoj laboratorijskoj analizi [4].

Novi malter mora odgovarati historijskom malteru u boji, teksturi i volumenskom odnosu sastojaka. Ukoliko se provedu laboratorijske analize, onda će biti moguće odrediti odgovarajuće komponente veziva i njihove proporcije u historijskom malteru, naravno pod uslovom da su ti materijali dostupni. Pijesak mora odgovarati pijesku u historijskom malteru. Novi malter mora imati veću paropropusnost i biti mekši (odnosi se na čvrstoću na pritisak) od elemenata zida. Novi malter mora biti isto paropropustan i mekan ili čak mekši od historijskog maltera. Mekoća ili tvrdoća nije nužno pokazatelj propusnosti.

¹ proces sanacije spojnica zidanih konstrukcija sa malterom ili cementom

5. TEHNIKE OČUVANJA

Odluci o načinu sanacije objekta prethodi izlazak na teren i detaljna analiza zatečenog stanja, uvid u postojeću tehničku dokumentaciju i provjera uklapanja predviđenih intervencija i ojačanja u postojeću konstrukciju gabaritima ali i konstruktivno, odnosno da li predviđeno rješenje uvažava uslove zahtjeve konstrukcije koji se odnose na namjenu [1].

Ovaj postupak, usaglašavanja predviđenih intervencija sa stanjem na terenu, pomoći će nam da izbjegnemo pogreške koje će voditi naknadnim skupim intervencijama. Prilikom konzervatorsko-restauratorskih radova neophodno je koristiti izvorne materijale, tradicionalna vezivna sredstva (hidraulični krečni malter, krečni malter) i tradicionalne metode građenja i u najvećoj mogućoj mjeri koristiti lokalne vrste drveta.

Odluka da se intervenira na konstrukciji mora biti posljedica pažljive procjene sigurnosti konstrukcije u trenutku kada je analiziramo (trenutno stanje). Opseg i vrsta intervencije moraju biti izbalansirani u cilju da se ostvari novi nivo sigurnosti. Istu vrstu problema moguće je riješiti na više načina gledajući istovremeno opći projekat i specifične tehnike koje treba usvojiti.

Mjere koje se poduzimaju u cilju zaštite od zemljotresa podrazumijevaju poboljšanje karakteristika materijala (injektiranje i sl.), ojačanje pojedinih elemenata konstrukcije, ukrućenje temelja ili ograničenje pomjeranja.

Iznalaženje tehničkog rješenja za sanaciju konstrukcije je kompleksniji i delikatniji posao od projekta novog objekta, jer veoma često neki od bitnih elemenata konstrukcije ne mogu se utvrditi prije početka izvođenja radova intervencija, kada se suočavamo sa novim nepoznatim podacima otkrivenim na licu mjesta. Kriterij izbora mora biti vođen ne samo sa konstruktivnom djelotvornošću i ekonomijom već i sa poznavanjem tehnike i tehnologije korištene u konstrukciji spomenika i poštujući originalnu koncepciju. Ovaj aspekt, skupa sa onim što će biti rečeno u slijedećim paragrafima, mora uvijek biti prisutan u svakom projektu koji se tiče očuvanja kulturne baštine [4].

Kada je riječ o utvrdama najčešće se susrećemo sa zadatkom sanacije obrušenog dijela zida. Kada je oštećena površina zida velika potrebno je riješiti i problem vezivanja novodozidanog sloja zida za postojeću zidnu masu. Ovu vezu ćemo ostvariti mjestimičnim ugrađivanjem dužih blokova kamena („anker kamen“), koji će jednim svojim dijelom ući u prethodno pripremljena ležišta u zidu, a drugim dijelom će se nalaziti u zidnoj oplati (lice zida). Međusobno odstojanje ovih dužih blokova kamena je približno 80,0 cm po vertikali.

Takođe je u većini slučajeva potrebno uraditi dodatno injektiranje saniranog dijela zida sa krečnim malterom kako bi se popunile šupljine u ispuni i ostvarila čvrsta veza između lica zida i ispune. Na ovaj način će se postići i veća otpornost na seizmičke uticaje.

Između lica zidova koja su građena od većih blokova i ispune ne postoji sigurna veza koja garantuje homogenost zidne mase. Dešava se također da je dio zida nadut sa većom, vidljivom izbočenom površinom. Neophodno je ovaj dio zida pridržati sa odgovarajućom potpornom konstrukcijom, što je moguće prije.

Iza grudobrana je često pozicionirana šetna staza. Potrebno je također riješiti pitanje hidroizolacije i završnog sloja ove staze. Prijedlog zaštite gornje površine grudobrana od razornog dejstva vode sa slojevima krečnog maltera i završnim slojem cementnog maltera sa PVC mrežom može se smatrati dovoljno efikasnim. Međutim, na ovakav način ne bi se isto pitanje moglo riješiti na šetnoj stazi.

Također je potrebno i manje, vidljive rupe u zidovima „začepiti“ sa istim materijalom ili sa kamenom sličnih karakteristika i odgovarajućim malterom. Neophodno je riješiti pitanje odvodnje vode sa šetne staze, da se ne bi ponavljala ubrzana degradacija zidova.

Ovdje će se spomenuti još jedan od segmenata konstrukcije koji se ne može zaobići, posebno želimo li utvrditi stvarno stanje konstrukcije koja se sanira. To su temelji koji predstavljaju vrlo važnu konstrukciju objekta. Vertikalna opterećenje konstrukcija prenose se preko horizontalnih međuspratnih konstrukcija na nosive zidove. Konačno ove sile primaju temelji i spuštaju u tlo na koje se konstrukcija oslanja. Vidljivo je iz ovog niza koliko su temeljne konstrukcije važan dio objekta kao cjeline. Pored vertikalnih opterećenja, temelji moraju pouzdano preuzeti sile smicanja i momenat prevrtanja konstrukcije [2].

Oni moraju biti usklađene sa geomehaničkim osobinama i dubinom nosivog tla, dubinom smrzanja i takvih dimenzija koje će spriječiti da ne dođe do nedozvoljenih slijeganja (a naročito nejednolikih) temeljnog tla. Neposredni prijenos opterećenja od građevine na temeljno tlo zahtijeva ispunjenje određenih pretpostavki o tlu. Tlo mora zadovoljiti zahtijevanu sigurnost od sloma, a slijeganja građevine moraju biti u dopuštenim granicama za nesmetano funkcioniranje objekta. Ako ti zahtjevi nisu ispunjeni, moraju se svojstva temeljnog tla poboljšati ili opterećenja od građevine odvoditi u dublje, nosive slojeve. Metodama poboljšanja tla potrebno je postići povećanje nosivosti temeljnog tla ili pak smanjenje i/ili ubrzanje slijeganja.

Neodgovarajuća temeljna konstrukcija rijetko dovodi do sloma temeljnog tla, ali često može izazvati oštećenja konstrukcije iznad temelja koja nastaju kao posljedica većih slijeganja temeljnog tla. U odnosu na nejednolika slijeganja temeljnog tla, nosiva kruta konstrukcija je osjetljivija, od vertikalno fleksibilnije konstrukcije.

Projektovanje temeljne konstrukcije utiče na sile koje će se javiti u istoj te je potrebno pažljivo provesti ovaj zadatak kako bi se odabralo najpovoljnije rješenje.

Dva su opšta pravila pri projektovanju temeljne konstrukcije: treba težiti ka što jednostavnijoj konstrukciji i potrebno je voditi računa o međusobnoj povezanosti pojedinih elemenata temeljne konstrukcije.

6. ZAKLJUČAK

Kako bi se pravilno proveo postupak očuvanja i zaštite vrijednih spomenika i struktura od posebnog kulturno historijskog značaja, kao što su srednjovjekovne strukture, neophodno je najprije razumijevanje izvornog načina izgradnje strukture te prirode i vrste oštećenja. Neophodno je istaći da intervencija na konstrukciji može biti ne samo u svrhu da se sanira već postojeća šteta nego i radi prevencije mogućih povreda. Intervenirati na konstrukciji možemo sa unaprijeđenjem same konstrukcije (odnosno ojačanja iste) ili redukcijom seizmičkih dejstava (disipacija energije).

Od inženjera konstruktora se traži vješto balansiranje između sigurnosti i zahtijevane trajnosti poštujući originalne koncepcije i slijedeći filozofiju minimalne intervencije. Potrebno je pažljivo procjeniti mogućnosti koje daju stare i nove tehnologije, izbjegavajući korištenje armiranog betona, osim u slučajevima gdje se pokaže da je to neizbježno. Odluka da se intervenira na konstrukciji mora biti posljedica pažljive procjene trenutnog stanja sigurnosti konstrukcije. Obim i vrsta intervencije moraju biti izbalansirani u cilju da se ostvari novi nivo sigurnosti.

Podaci o mehaničkim svojstvima materijala od kojih je objekat sazidan će projektantu sanacije biti od neprocjenjive koristi. Kako se najčešće radi o građevinama historijskog značaja zahtijeva se da se radovi na određivanju tih karakteristika izvedu uz minimalno oštećenje postojeće strukture nosivog zida, odnosno metode ispitivanja bez razaranja imaju prednost u odnosu na one sa razaranjem.

Takođe je moguće uspostaviti bazu podataka o geometrijskim i mehaničkim karakteristikama zidanih objekata kulturnog naslijeđa na osnovu jednog širokog pregleda literature o eksperimentima provedenim na istim. Ovaj obiman i zahtjevan posao sigurno bi dao rezultate

koji bi bili značajna pomoć u procesima proračuna povrijeđenih konstrukcija i uklanjanja njihovih povreda.

Najbolji i nezamjenjiv način intervencije na zidanim objektima je permanentno održavanje. Održavanje podrazumijeva skup aktivnosti koje se provode tokom projektovanog vijeka građevine, sa ciljem da omoguće postizanje zahtjevane pouzdanosti.

7. REFERENCE

- [1] Čaušević A., Rustempašić N.: "*Rekonstrukcija zidanih objekata visokogradnje*", University of Sarajevo, Faculty of Architecture, Sarajevo, 2014.,
- [2] Hrnjić H., Čaušević A., Skoko M.: „*Otpornost materijala*“, Arhitektonski fakultet, Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo, 2012.,
- [3] Čaušević, A.: „*Konstruktivni aspekti sanacije i rekonstrukcije zidanih objekata visokogradnje*“, magistarski rad, , Arhitektonski fakultet, Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo, 2004.,
- [4] Rustempašić, N.: „*Tehnološki postupci i pristup sanaciji i rekonstrukciji objekata austrougarskog perioda - sa posebnim osvrtom na međuspratne konstrukcije*“, magistarski rad, Arhitektonski fakultet, Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo, 2004.,
- [5] Kudumović, L.: "*Historical layer of heritage in river Bosnia basin example of Vranduk and its fortress*"; The 4th International Conference on Hazards and Modern Heritage: „The Importance of Place“, 13 - 16 June, 2011 in Sarajevo.,
- [6] Rustempašić, N.: "*Technological approach and the methods used in AustroHungarian Building reconstruction*" (including the special overview on the horizontal structures), Faculty of Architecture Sarajevo, Sarajevo, 2004.,
- [7] Čaušević A., Zečević M., Rustempašić N., Kudumović L.: "*Comparison of demands for Types and qualities of materials of masonry constructions in time of Vitruvius and today By EC 6*"; The 4th International Conference on Hazards and Modern Heritage: „The Importance of Place“, 13-16 June, 2011 in Sarajevo.,
- [8] Kasmó, R.: "*The Conservation Works in the Citadel of Aleppo, conserving and enhancing as a tourist site*", International Symposium of the City Walls of Diyarbakir, July 2012, Diyarbakir, Turkey, pp. 277-303. 2012.,
- [9] Kudumović, L.: „*Authentic Bosnia and Herzegovina: definition of hypothetic heritage routes*“ TTEM- Technics Technologies Education Management, vol. 7 no.4, 2012.

UTJECAJ DODATAKA NA SVOJSTVA OPEKARSKIH PROIZVODA

THE EFFECTS OF ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF BRICK-CLAY PRODUCTS

Prof. dr. sc. Marina Jovanović, doc. dr. sc. Adnan Mujkanović, Erna Tutić dipl. ing., Vedija Karalić, dipl. ing.
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH

Ključne riječi: opekarska glina, dodaci, svojstva

REZIME

U radu je prikazan utjecaj elektrofilterskog pepela, ugljene prašine i krečnjaka na svojstva opekarskih proizvoda. Za ispitivanje utjecaja dodataka su korištene tri vrste glina. Izvršeno je ispitivanje utjecaja dodataka na ponašanje glina pri sušenju i pečenju (skupljanje i gubitak mase), te na svojstva pečenih uzoraka (brzina upijanja vode, upijanje vode, prividna gustoća i prividna poroznost). Uzorci su pečeni na različitim temperaturama (850°C, 900°C, 950°C i/ili 1050°C), da bi se pored utjecaja dodatka pratio i utjecaj temperature pečenja na svojstva pečenih proizvoda. Dodatak sve tri vrste dodataka rezultuje dobivanjem proizvoda koji su manje osjetljivi na sušenje i povećane poroznosti nakon pečenja što daje proizvode poboljšanih fizičkih i termičkih svojstava.

Key words: brick-clay, additives, properties

ABSTRACT

The effect of fly ash, coal dust and limestone on the properties of brick products are presented in this paper. Three kinds of clay were used to test the effect of additives. There were investigated the effect of additives on the behaviour of clays during drying and firing (shrinkage and loss of weight), and the properties of fired samples (rate of water absorption, water absorption, apparent density and apparent porosity). The samples were fired at different temperatures (850°C, 900°C, 950°C and/or 1050°C) in order to investigate not only the additives effect but also the firing temperature effect on the properties of fired products. Addition of all three types of additives gives the products that are less susceptible to drying and of increased porosity after firing which results in products of improved physical and thermal characteristics.

1. UVOD

Opeka je najrasprostranjeniji proizvod i jedan od najstarijih građevinskih materijala. Prije više od 5.000 godina graditelji Mezopotamije su izumili postupak presovanja gline u kalupima i sušenja na suncu i tako dobivali građevinski materijal vrlo dobrih svojstava. Kasnije je i na ostatak svijeta preneseno znanje o dobijanju opeke. Kao sirovine za proizvodnju opekarskih proizvoda uglavnom se koriste manje kvalitetne gline čiji se mineralni i hemijski sastav kreće u širokim granicama, pri čemu osnovne sastojke predstavljaju glineni minerali. Pored glavnih glinenih minerala u sastav gline ulaze i različite

primjese koje mogu imati značajan pozitivan ili negativan utjecaj na kvalitet glina. Osim gline kao glavne sirovine, opekarska industrija koristi različite i mnogobrojne vrste dodataka. Takvi dodaci djeluju kao sporedni materijali koji mijenjaju svojstva glina sa različitim aspektata od boje proizvoda, preko čvrstoće do toplotne izolacije.

2. DODACI GLINI ZA PROIZVODNJU OPEKARSKIH PROIZVODA

Dodaci koji se koriste u opekarskoj industriji se mogu podijeliti u tri glavne skupine:

- sredstva za povećanje poroznosti – dodaci koji služe za povećanje poroznosti i za poboljšanje toplotne zaštite građevina,
- mineralni dodaci – za poboljšanje mineraloške strukture proizvoda, npr. kao pomoćno sredstvo kod sinteriranja,
- drugi dodaci – sastoje se od ostalih sredstava za poboljšanje ili ciljano mijenjanje proizvodnih ili upotrebni svojstava proizvoda [1].

2.1. Sredstva za povećanje poroznosti

Karbonatne gline, ugalj, ugljena prašina i ostaci nakon oplemenjivanja uglja se koriste kao dodaci za postizanje poroznosti. Prilikom sagorjevanja karbonatne gline, uglja i ugljene prašine se oslobađa znatno veća energija u odnosu na drvenu piljevinu. Stoga je ograničena količina ovih dodataka, a time i poroznost koja se može postići.

Ovoj grupi dodataka pripada i leteći pepeo koji predstavlja otpadni materijal nastao u termoelektranama loženim na ugljen, a koji se pomoću elektrostatskih filterskih uređaja separira iz otpadnih plinova. Savremeni postupak proizvodnje ovakog tipa opeke koristi C klasu letećeg pepela. Ova metoda proizvodnje štedi energiju, a dobiveni proizvod je veoma visoke čvrstoće [1,2].

Osim navedenih, kao dodaci za povećanje poroznosti, koriste se još i piljevina i drugi otpaci od drveta, pjenasti polistirol, talozi nastali kod proizvodnje papira i papirnih vlakana, organski ostaci kod proizvodnje hrane i papira, dijatomejska zemlja, perlit i dr.

2.2. Mineralni aditivi

Kvarcni pijesak, prah (prašina) i pijesak od prirodnog kamena su mineralni dodaci koji obično služe kao opošćivači za tzv. masne, odnosno previše plastične gline. Prašina prirodnog kamena može također izazvati druge promjene, naročito u boji i ponašanju kod sinteriranja. Ni upotreba kvarcnog pijeska nije bez neželjenih posljedica, zbog njegovih modifikacijskih promjena prilikom zagrijavanja i hlađenja [1].

Praškasti krečnjak, kreda i dodaci na bazi glinenog laporca služe za različite svrhe, počevši od promjena ponašanja pri pečenju, preko čvrstoće proizvoda, stvaranja izuzetno finih pora, do utjecaja na emisiju. Naime, prisustvo karbonata dovodi do znatnog vezivanja fluora i njegovog zadržavanja u proizvodu i na taj način smanjuje njegovu štetnu emisiju. Fluor se prvenstveno može naći u strukturi ilita, montmorilonita i liskuna i njegova količina u opekarskim glinama kreće se od 0,03 do 0,15 mas%. Tokom pečenja emisija fluora počinje na 400°C, a ubrzava se nakon 900°C i zavisi od procesa sinteriranja, vremena zadržavanja na visokim temperaturama, poroznosti proizvoda i količine vlage u atmosferi peći. Krečnjak koji se u glini može pojaviti u vidu pijeska ili praha, različito utječe na gotove formirane proizvode od gline. Prah krečnjaka (do 20%) ravnomjerno raspoređen po cijeloj masi gline nije od naročitog utjecaja na tvrdoću i jačinu opeka, jedino što im donekle povećava poroznost. Međutim, krečnjak u vidu pijeska vrlo je štetan, jer ne samo da otežava dobro miješanje i kalupljenje mase već se ovi komadići pod dejstvom toplote pretvaraju u kreč koji pod utjecajem vlage i vode povećava svoju zapreminu i stvara „kokice“, koje često dovode do rasprskavanja gotovih dijelova, naročito tankih proizvoda (crijep i cijevi).

2.3. Drugi dodaci

Za poboljšanje tečljivosti glina u ekstruderu često se dodaju površinski aktivne tvari (deterdženti). Barijev karbonat vezuje rastvorljive sulfate i tako sprječava eflorescenciju.

Gline često imaju prevelik sadržaj vlage, naročito u proljeće i jesen, pa se mogu koristiti samo ako im se doda velika količina sredstava za smanjenje vlage. Za ove svrhe najčešće se koriste cement, kreč, suha usitnjena glina i drugi dodaci koji u nekim slučajevima znatno utječu na smanjenje kvaliteta proizvoda i povećanje troškova proizvodnje, dok je korištenje različitih vrsta perlita za te svrhe pokazalo veoma dobre rezultate [1].

Fosfati i soda predstavljaju aditive za povećavanje plastičnosti glina. Prilikom izbora najadekvatnijeg agensa podrazumjeva se potreba izvođenja probe, jer nekad čak i male količine platifikatora mogu dovesti do porasta plastičnosti cijelog sistema [2].

3. METODE ISPITIVANJA

Cilj provedenog istraživanja je da se ispita utjecaj dodataka na svojstva glina. U istraživanju su korištene tri vrste glina: „Čavka“ kod Busovače, „Golo Brdo“ kod Visokog i „Rapajlo“ kod Sarajeva, a kao dodaci su korišteni elektrofilterski pepeo iz Termoelektrane „Kakanj“, samljeveni uglj iz Rudnika mrkog uglja „Kakanj“ i sivi krečnjak „Stanić“ iz Kreševa. U radu su prikazana najvažnija svojstva ispitivanih glina i svojstva ispitivanih glina sa određenom količinom dodataka. Za ispitivanje utjecaja dodataka su pripremljene sljedeće mješavine:

1. glina „Čavka“ s 10 mas% elektrofilterskog pepela Termoelektrane „Kakanj“ i glina „Golo Brdo“ s 10 mas% elektrofilterskog pepela Termoelektrane „Kakanj“;
2. mješavina gline „Rapajlo“ s 10 mas% i s 20 mas% samljevenog uglja iz Rudnika mrkog uglja „Kakanj“ i
3. glina „Golo Brdo“ s 10 mas% i s 20 mas% sivog krečnjaka „Stanić“. Dodavane su dvije frakcije krečnjaka: ispod i iznad 63 μm .

U tabeli 1. je prikazan hemijski sastav gline „Čavka“, „Golo Brdo“ i „Rapajlo“. Pored hemijskog sastava korištenih glina, u tabeli 1 je prikazan i hemijski sastav elektrofilterskog pepela i krečnjaka. Hemijski sastav korištenog uglja nije poznat.

Tabela 1. Hemijski sastav polaznih materijala

Komponenta	Hemijski sastav [%]				
	Glina „Čavka“	Glina „Golo Brdo“	Glina „Rapajlo“	Elektrofilterski pepeo Termoelektrane „Kakanj“	Krečnjak „Stanić“
SiO ₂	52,2	64,5	67,6	39,8	0,02
Al ₂ O ₃	20,2	15,7	12,9	20,48	< 0,01
Fe ₂ O ₃	11,58	5,43	6,86	7,15	0,19
TiO ₂	1,82	0,63	0,55	0,66	< 0,01
CaO	0,31	0,53	0,03	25,6	55,5
MgO	1,54	0,91	0,76	1,64	0,37
K ₂ O	3,99	4,6	3,63	1,69	0,05
Na ₂ O	1,13	0,96	0,24	0,32	0,01
G. ž.	6,81	6,17	7,28	0,95	43,63

U radu je ispitan utjecaj dodataka na ponašanje pri sušenju i pečenju (skupljanje i gubitak mase), te na svojstva pečenih uzoraka (brzina upijanja vode, upijanje vode, prividna gustoća i prividna poroznost). Pločice koje su pripravljene uz dodatak elektrofilterskog pepela su pečene na tri različite temperature (850°C, 950°C i 1050°C), da bi se pored utjecaja dodatka pepela pratio i utjecaj temperature pečenja na svojstva pečenih proizvoda. Pločice pripravljene sa dodatkom ugljene prašine su pečene na temperaturi 850°C, dok su prizme napravljene od mješavine gline i krečnjaka pečene na 900°C.

3.1. Ponašanje gline pri sušenju i pečenju

Za potrebe ovog ispitivanja su napravljene pločice dimenzija 80×40×14 mm i prizme dimenzija 16,4×4×4 cm pomoću metalnog kalupa. Na sirove pločice i prizme se ucrtaju dijagonale i pomoću čeličnog kruga na dijagonale se nanese reperne točke preko kojih se prati skupljanje gline. Gubitak mase pri sušenju i pečenju se računa prema sljedećoj formuli:

$$\frac{\Delta G}{G_0} = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

gdje je:

G_0 – masa prije tretmana [g]

G_1 – masa poslije tretmana [g].

Dimenzijske promjene (skupljanje) se prikazuju kao postotni udio linearnih promjena u odnosu na početnu duljinu prema sljedećoj formuli:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{S_0 - S_1}{S_0} \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

gdje je:

S_0 – duljina prije tretmana [mm]

S_1 – duljina poslije tretmana [mm].

3.2. Svojstva pečenih uzoraka

Određivanje brzine upijanja vode vrši se tako što se pečena pločica ili prizma stavlja pljoštimice u vodu do polovine visine i drži jednu minutu, zatim se pločica obrisana vlažnom krpom vaga i iz količnika mase upijene vode i površine izračuna brzina upijanja vode, što je prikazano u sljedećoj formuli:

$$v = \frac{m}{P} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \right] \quad (3)$$

gdje je:

m - masa upijene vode [kg]

P – površina upijanja [m^2].

Za određivanje upijanja vode pločice se prvo 24 sata potope do polovine duljine u vodu (postavljaju se uspravno), zatim se potpuno prekriju vodom i tako potopljene drže sljedeća 24 sata. Vlažne pločice se važu i iz razlike mase vlažnih i suhih pločica, nakon pečenja izračuna se masa upijene vode. Postotni udio upijene vode u odnosu na masu suhe pločice daje upijanje vode. Računanje upijanja vode, prividne gustoće, prividne i ukupne poroznosti je na sljedeći način:

$$U_v = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_v \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \quad (5)$$

$$P_p = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

$$P_u = \left[1 - \frac{\gamma}{\rho} \right] \cdot 100 [\%] \quad (7)$$

gdje je:

m_1 - masa suhog uzorka [g]

m_2 - masa uzorka zasićenog vodom u vodi (hidrostaticko vaganje) [g]

m_3 - masa uzorka zasićenog vodom na zraku [g]

γ - prividna gustoća [g/cm^3]

ρ - stvarna gustoća [g/cm^3]

U_v – upijanje vode [%]

P_p – prividna poroznost [%]

P_u – ukupna poroznost [%] [3].

4. REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA

4.1. Utjecaj elektrofilterskog pepela na svojstva gline „Čavka“ i gline „Golo Brdo“

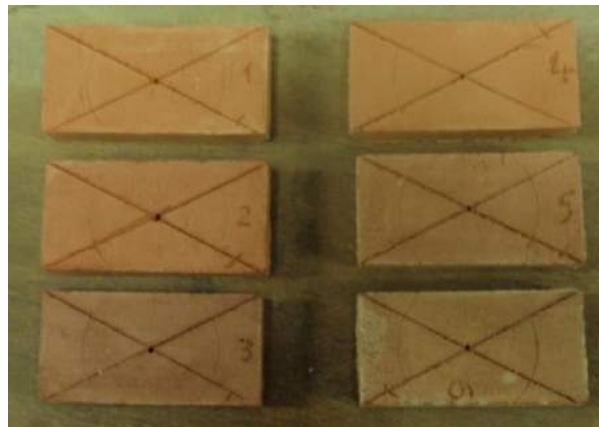
Tabela 2. Rezultati ispitivanja glina i mješavina gline i elektrofilterskog pepela

Svojstvo		Mješavina			
		Glina „Čavka“	Mješavina gline „Čavka“ i pepela	Glina „Golo Brdo“	Mješavina gline „Golo Brdo“ i pepela
Gubitak mase pri sušenju [%]		20,01	21,16	17,95	18,56
Skupljanje pri sušenju [%]		5,94	4,80	4,83	3,78
Gubitak mase pri pečenju [%]	850°C	6,71	6,38	5,42	5,29
	950°C	6,84	6,56	5,61	5,35
	1050°C	6,91	7,91	5,83	5,64
Skupljanje pri pečenju [%]	850°C	0,63	0,73	- 0,35	0,06
	950°C	1,37	2,60	0,38	0,12
	1050°C	5,92	4,48	2,97	1,68

U tabeli 2. su prikazane vrijednosti za gubitak mase i skupljanje gline „Čavka“ i gline „Golo Brdo“ i mješavina obje vrste gline sa 10 mas% elektrofilterskog pepela iz koje se vidi da dodatak pepela povećava gubitak mase, a smanjuje skupljanje pri sušenju. Smanjenje skupljanja kod sušenja je izuzetno povoljan efekat, jer se time povećava mogućnost bržeg sušenja, a s time i ušteda energije i vremena. Osim toga, proizvodi sa manjim skupljanjem pri sušenju su manje osjetljivi na sušenje, odnosno imaju manje pukotina koje nastaju pri ovom procesu.

Iz tabele se vidi da se sa povećanjem temperature pečenja povećava i gubitak mase i skupljanje. Dodatak pepela glini „Čavka“ na nižim temperaturama pečenja neznatno smanjuje gubitak mase, a povećava skupljanje. Međutim na najvišoj temperaturi pečenja, situacija je obrnuta. Na ovoj temperaturi dodatak pepela glini „Čavka“ povećava gubitak mase, a smanjuje skupljanje. Očito se na ovoj temperaturi dešavaju neke reakcije vezane za pepeo koje dovode do ovakvih pojava. Sa dodatkom elektrofilterskog pepela glini „Golo Brdo“ malo se smanjuje gubitak mase pri pečenju. Glina „Golo Brdo“ pečena na 850°C pokazuje širenje, a na višim temperaturama dolazi do skupljanja. Dodatak pepela eliminiše

širenje na 850°C, a smanjuje skupljanje na višim temperaturama. Na slici 1 je prikazan izgled pločica od gline „Čavka“ nakon pečenja. Pločice 1, 2 i 3 su od gline bez dodatka, pečene na 850°C, 950°C i 1050°C, a pločice 4, 5 i 6 su sa dodatkom pepela, pečene na istim temperaturama.



Slika 1. Izgled pečenih pločica od gline „Čavka“

U tabeli 3 su prikazana svojstva pečenih uzoraka gline „Čavka“ i mješavine gline i pepela i vidi se da sa povećanjem temperature pečenja dolazi do smanjenja brzine upijanja vode, upijanja vode i prividne poroznosti, a povećanja prividne gustoće kod pločica od gline bez dodatka pepela. Upijanje vode kod pločice pečene na 1050°C je ispod dozvoljene granice od 8% za zidne elemente od gline [4], što pokazuje da je to previsoka temperatura za termički tretman ove vrste gline. Slično ponašanje pokazuju i pločice od gline sa dodatkom pepela, osim kod brzine upijanja vode, koja je najveća kod pločica pečenih na 950°C. Dodatak elektrofilterskog pepela dovodi do povećanja brzine upijanja vode, upijanja vode i prividne poroznosti, a smanjenja prividne gustoće, što u konačnici daje lakše proizvode boljih izolacionih karakteristika.

Tabela 3. Svojstva pečenih uzoraka gline „Čavka“ i mješavine gline i pepela

Temperatura pečenja (°C)	Svojstvo							
	Brzina upijanja vode [kg/m ²]		Upijanje vode [%]		Prividna gustoća [g/cm ³]		Prividna poroznost [%]	
	Glina	Glina i pepeo	Glina	Glina i pepeo	Glina	Glina i pepeo	Glina	Glina i pepeo
850	1,20	1,74	18,23	20,15	1,71	1,63	31,68	33,36
950	1,13	1,96	12,80	15,03	1,85	1,78	24,48	27,08
1050	0,45	1,12	5,33	10,60	2,06	1,90	11,15	20,43

U tabeli 4. su prikazana svojstva pečenih uzoraka gline „Golo Brdo“ i mješavine gline i pepela i iz tabele se vidi da sa povećanjem temperature termičkog tretmana ispitivanih materijala dolazi do povećanja prividne gustoće, a poroznost i upijanje vode se smanjuju, što ukazuje na povećanje stepena sinterovanja materijala s povećanjem temperature. Najveća brzina upijanja vode je kod pločica pečenih na 950°C. Sa dodatkom pepela, glini „Golo Brdo“, u količini od 10 mas% smanjuje se prividna gustoća, dok se brzina upijanja vode, upijanje vode i poroznost povećavaju, čime se dobivaju proizvodi boljih izolacionih karakteristika.

Tabela 4. Svojstva pečenih uzoraka gline „Golo Brdo“ i mješavine gline i pepela

Temperatura pečenja [°C]	Svojstvo							
	Brzina upijanja vode [kg/m ²]		Upijane vode [%]		Prividna gustoća [g/cm ³]		Prividna poroznost [%]	
	Glina	Glina i pepeo	Glina	Glina i pepeo	Glina	Glina i pepeo	Glina	Glina i pepeo
850	1,85	3,37	16,50	19,50	1,72	1,64	28,40	32,00
950	2,333	3,83	14,60	18,60	1,75	1,67	25,70	31,20
1050	1,31	3,36	9,60	15,40	1,90	1,75	18,30	26,90

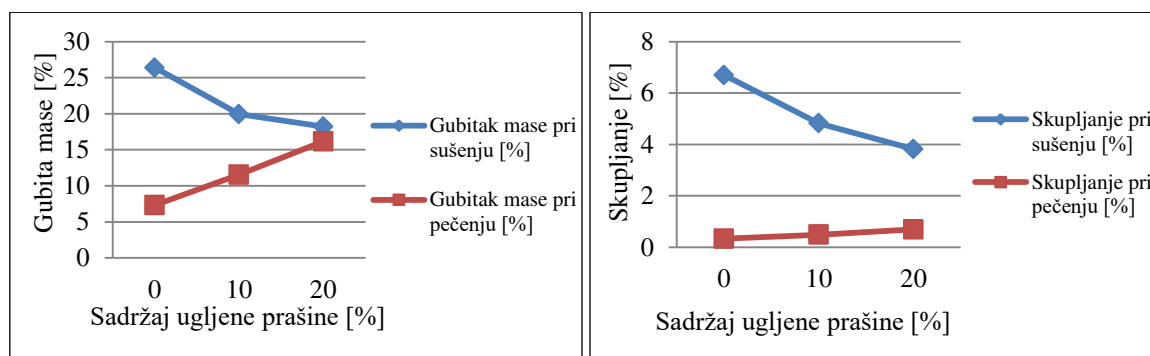
4.2. Utjecaj ugljene prašine na svojstva gline „Rapajlo“

Za ispitivanje utjecaja dodatka ugljene prašine glini „Rapajlo“ su napravljene tri glinene mješavine. Prva mješavina nije sadržavala uglj, odnosno sastojala se samo od gline, druga mješavina je sadržavala 10 mas% uglja, a treća mješavina je sadržavala 20 mas% uglja. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5. Rezultati ispitivanja gline „Rapajlo“ i mješavina gline i ugljene prašine

Svojstvo	Mješavina		
	Glina „Rapajlo“	Glina sa 10% uglja	Glina sa 20% uglja
Gubitak mase pri sušenju [%]	26,38	19,93	18,2
Skupljanje pri sušenju [%]	6,70	4,82	3,82
Gubitak mase pri pečenju [%]	7,32	11,54	16,16
Skupljanje pri pečenju [%]	0,33	0,49	0,69
Brzina upijanja vode [kg/m ²]	0,79	1,09	1,85
Upijanje vode [%]	17,9	20,3	23,2
Prividna poroznost [%]	31,55	32,95	35,3
Prividna gustoća [g/cm ³]	1,76	1,62	1,52

Dodatkom uglja se smanjuje gubitak mase i skupljanje pri sušenju, a povećava gubitak mase i skupljanje glinenih mješavina pri pečenju (slika 2).



Slika 2. Gubitak mase i skupljanje pri sušenju i pečenju

Iz tabele 5. se vidi da se brzina upijanja vode povećava sa povećanjem sadržaja ugljene prašine što navodi na zaključak da se sagorijevanjem ugljene prašine prilikom pečenja glinene mase mijenja struktura pora, odnosno povećava udio kapilarnih pora koje utječu na ubrzano upijanje vode. Sa povećanjem udjela uglja povećava se i upijanje vode i prividna poroznost, a smanjuje prividna gustoća što ovim proizvodima daje poboljšana termoizolaciona svojstva.

4.3. Utjecaj krečnjaka na svojstva gline “Golo Brdo”

Za ispitivanje utjecaja dodatka krečnjaka glini „Golo Brdo“ napravljeno je pet mješavina koje su označene sljedećim simbolima:

I – glina bez dodatka krečnjaka,

II – 10 mas% krečnjaka ispod 63 μ m i 90 mas% gline,

III – 20 mas% krečnjaka ispod 63 μ m i 80 mas% gline,

IV – 10 mas% krečnjaka iznad 63 μ m i 90 mas% gline i

V – 20 mas% krečnjaka iznad 63 μ m i 80 mas% gline.

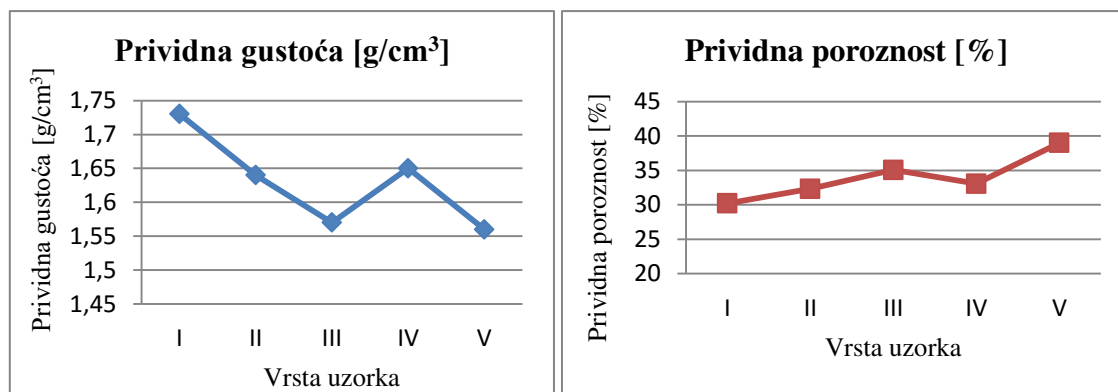
Uzorci su pečeni na 900°C, a rezultati ispitivanja su dani u tabeli 6.

Tabela 6. Rezultati ispitivanja gline „Golo Brdo“ i mješavine gline i krečnjaka

Svojstvo	Mješavina				
	I	II	III	IV	V
Gubitak mase pri sušenju [%]	18,53	18,36	17,92	18,29	18,14
Skupljanje pri sušenju [%]	5,25	4,33	3,23	4,59	4,47
Gubitak mase pri pečenju [%]	7,46	11,15	14,86	11,11	14,79
Skupljanje pri pečenju [%]	0,31	0,87	0,59	1,14	0,97
Brzina upijanja vode [kg/m ²]	2,77	3,09	3,37	3,14	3,63
Upijanje vode [%]	17,40	19,68	22,28	20,00	24,90
Prividna gustoća [g/cm ³]	1,73	1,64	1,57	1,65	1,56
Prividna poroznost [%]	30,22	32,32	35,07	33,06	39,00

Iz tabele 6. se vidi da krečnjak pozitivno utječe na ponašanje gline pri sušenju zbog toga što smanjuje skupljanje gline pri sušenju. Smanjeno skupljanje kod sušenja smanjuje deformacije pri sušenju i mogućnost stvaranja pukotina koje bi se mogle pojaviti kasnije kod pečenja. Gubitak mase kod sušenja se ne razlikuje mnogo, jer je svim mješavinama dodavana ista količina vode. Dodatak krečnjaka glinenim mješavinama dovodi do povećanja skupljanja i gubitka mase pri pečenju što je posljedica razlaganja krečnjaka i izdvajanja CO₂ i srazmjeran je dodanoj količini krečnjaka. Povećanjem udjela krečnjaka sa 10% na 20% u uzorcima se povećava gubitak mase, a smanjuje skupljanje pri pečenju. Veće povećanje skupljanja pri pečenju se primjećuje kod krečnjaka krupnije granulacije, dok je razlika u gubitku mase neznatna.

Dodatak krečnjaka glinenim mješavinama dovodi do povećanja upijanja vode, brzine upijanja vode i prividne poroznosti i do smanjenja prividne gustoće. Sa povećanjem udjela krečnjaka sa 10% na 20% povećavaju se i efekti utjecaja. Veće upijanje vode i veća prividna poroznost se primjećuju kod prizmi sa krečnjakom krupnije granulacije u odnosu na prizme sa krečnjakom sitnije granulacije, jer krupnije čestice krečnjaka pri razlaganju otpuštaju veće količine CO₂ s jednog mjesta i stvaraju više pora. Na slici 3. je prikazana promjena prividne gustoće i prividne poroznosti u odnosu na vrstu uzorka.



Slika 3. Prividna gustoća i prividna poroznost uzoraka

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu je izvršeno ispitivanje utjecaja dodatka na svojstva opekarskih glina. Korištene su tri različite vrste glina i to: glina „Čavka“, glina „Golo Brdo“ i glina „Rapajlo“. Od dodatka je korišten elektrofilterski pepeo, ugljena prašina i krečnjak.

Dodatak od 10 mas% elektrofilterskog pepela Termoelektrane „Kakanj“ glini „Čavka“ povećava gubitak mase pri sušenju, skupljanje pri pečenju, brzinu upijanja vode, upijanje vode i prividnu poroznost, a smanjuje skupljanje pri sušenju, gubitak mase pri pečenju i prividnu gustoću ispitivanih pločica na temperaturama ispod 1050°C. Temperatura od 1050°C se pokazala kao previsoka temperatura za pečenje ove gline, jer se dobiju pločice sa upijanjem vode manjim od dozvoljenog za zidne elemente. Na osnovu rezultata ispitivanja može se reći da ispitivani elektrofilterski pepeo služi kao dobar dodatak za ispitivanu glinu i da se može koristiti sa udjelom od 10 mas% bez štetnog utjecaja na gotove proizvode. Dodatkom ovog pepela ispitivanoj glini dobije se glinena mješavina manje osjetljiva na sušenje, a koja poslije pečenja ima veću poroznost, odnosno bolja izolaciona svojstva.

Dodatak elektrofilterskog pepela Termoelektrane „Kakanj“, u količini od 10 mas%, glini „Golo Brdo“ povećava gubitak mase pri sušenju, brzinu upijanja vode, upijanje vode i prividnu poroznost, a smanjuje skupljanje pri sušenju i pečenju, gubitak mase pri pečenju i prividnu gustoću. S povećanjem temperature termičkog tretmana ispitivanih materijala dolazi do povećanja prividne gustoće, a poroznost i upijanje vode se smanjuju, što ukazuje na povećanje stepena sinterovanja materijala s povećanjem temperature. Na osnovu rezultata ispitivanja može se zaključiti da se elektrofilterski pepeo Termoelektrane „Kakanj“ može koristiti kao dodatak glini „Golo Brdo“ u količini od 10 mas%, jer neznatno mijenja njena osnovna svojstva kao sirovine za proizvodnju opeka, a u nekim područjima ih čak i poboljšava, jer smanjuje osjetljivost glinene mješavine na sušenje i povećava poroznost pečenih proizvoda, što daje materijal boljih termoizolacionih karakteristika.

Pozitivna strana mogućnosti proizvodnje opekarskih proizvoda na bazi gline i letećeg pepela je ta što leteći pepeo predstavlja industrijski otpadak, pa njegovim korištenjem u proizvodnji opekarskih proizvoda rješava se problem uklanjanja ogromnih deponija ovog industrijskog otpatka, a ujedno se i štedi osnovna sirovina, u ovom slučaju glina.

Dodatak ugljene prašine od uglja iz Rudnika mrkog uglja „Kakanj“ glini „Rapajlo“ u količini od 10 mas% i 20 mas% smanjuje gubitak mase i skupljanje pri sušenju i prividnu gustoću, a povećava gubitak mase i skupljanje pri pečenju, brzinu upijanja vode, upijanje vode i prividnu poroznost. Kao povoljan efekat dodatka uglja ispitivanoj glini može se izdvojiti smanjenje osjetljivosti mješavine gline i uglja na sušenje, te činjenica da su sinterovani uzorci dobiveni iz mješavine gline i uglja veće poroznosti, što im daje poboljšana termoizolaciona svojstva.

Krečnjak „Stanić“ je dodavan glini „Golo Brdo“ u količini od 10 mas% i 20 mas% i to u frakcijama ispod i iznad 63 μm . Dodatak krečnjaka smanjuje skupljanje i gubitak mase pri sušenju i prividnu gustoću, a povećava gubitak mase i skupljanje pri pečenju, volumen, brzinu upijanja vode, upijanje vode, prividnu poroznost. Rezultati dobiveni ovim ispitivanjem pokazuju da se ispitivani krečnjak može uspješno dodavati ispitivanoj glini i da se dobije materijal manje osjetljivosti na sušenje, koji je nakon pečenja većeg volumena, manje gustoće i veće poroznosti što rezultuje poboljšanjem fizičkih i termičkih svojstava proizvoda.

6. LITERATURA

- [1] Koldžić, E. i dr.: Opeka od sirovine do gotovog proizvoda, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica 2010.,
- [2] Brkić, M.: Uticaj dodatka ugljene prašine na keramička svojstva glina sa lokaliteta Rakovica, diplomski rad, Univerzitet u Zenici, FMM, Zenica 2014.,
- [3] Mašić, S.: Utjecaj dodatka elektrofilterskog pepela na osobine opekarske gline „Golo Brdo“, diplomski rad, Univerzitet u Zenici, FMM, Zenica 2013.,
- [4] Brzaković, P.: Priručnik za proizvodnju i primenu građevinskih materijala nemetaličnog porekla, Knjiga 2, Orion Art, Beograd 2000.,
- [5] Merdan, E.: Mogućnost proizvodnje opeke na bazi gline ležišta „Čavka“ i elektrofilterskog pepela iz termoelektrane „Čatići“ Kakanj, diplomski rad, Univerzitet u Zenici, FMM, Zenica 2013.,
- [6] Tutić E., Bečirhodžić Dž., Sarajlić A., Jašarević J., Jovanović M.: Approximate mineralogical composition of clays, 1st international student conference on mining, metallurgy, chemical engineering, material science and related fields, Bor, Srbija, Oktobar, 2014.,
- [7] Selimspahić A., Berbić H., Bečirhodžić Dž., Tutić E., Mujkanović A.: An overview of additives in fired clay brick, 1st student conference on mining, metallurgy, chemical engineering material science and related fields, Bor, Srbija, Oktobar, 2014.

PREGLED METODA ZA PROJEKTOVANJE SASTAVA SAMOZBIJAJUĆEG BETONA

A REVIEW OF THE METHODS FOR PROPORTIONING SELF-COMPACTING CONCRETE

Doc. dr. sc. Adnan Mujkanović, prof. dr. sc. Ilhan Bušatlić, prof. dr. sc. Marina
Jovanović, Dženana Bećirhodžić, dipl. ing.
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH

Ključne riječi: samozbijajući beton, metode, projektovanje sastava, UCL, CBI

REZIME

Za proizvodnju samozbijajućeg betona za određenu primjenu, sa željenom kombinacijom svojstava u svježem i očvrslom stanju, neophodno je kombinovanje sastavnih materijala u optimalnim omjerima. Projektovanje sastava samozbijajućeg betona mora se početi definisanjem potrebnih svojstava. Za neku određenu primjenu može se proizvesti mješavina samozbijajućeg betona počevši sa mješavinom na temelju prethodnog iskustva, a zatim nastaviti sa opsežnim eksperimentalnim pokušajima i prilagođavanjima. Međutim, mnogo je efikasnije koristiti neku od razvijenih brojnih metoda različitog stepena kompleksnosti zasnovanih na različitim principima ili kontrolnim parametrima. U ovom radu je dat pregled, kao i analiza najviše korištenih metoda za projektovanje sastava samozbijajućeg betona.

Key words: self-compacting concrete, methods, mixture proportioning, UCL, CBI

ABSTRACT

For the production of self-compacting concrete for a specific application, with desired properties in fresh and hardened state, it is necessary to combine the constituent materials in the optimum proportions. The proportioning of self-compacting concrete has to start with defining the required properties. For a particular application, a self-compacting concrete mixture can be produced starting with the mixture based on the previous experience, then followed by the extensive experimental work and adjustments. However, it is much more efficient to use some of the numerous methods developed with various degrees of complexity and based on different principles or control parameters. This paper provides a review, as well as the analysis of the most widely used methods for proportioning self-compacting concrete.

1. UVOD

Samozbijajući beton (eng. Self-Compacting Concrete, SCC) je beton koji ima sposobnost tečenja po utjecajem vlastite težine i u potpunosti popunjava oplatu zaobilazeći armaturu, te zadržava horizontalnu površinu bez potrebe za zbijanjem upotrebom vibracijskih uređaja [1]. Ovaj beton ima odličnu obradljivost, kao i otpornost na segregaciju, a zadržava i stabilan sastav tokom transporta i ugradnje, kao i nakon ugradnje. Dakle, svježa mješavina

samozbijajućeg betona mora biti dovoljno tečljiva, ali u isto vrijeme i kohezivna, kako bi se omogućila dovoljna obradljivost bez pojave segregacije. Samozbijajući beton je pogodan za teške konstrukcije i složene kalupe, te sve druge primjene koje zahtijevaju visoku kvalitetu i završnu obradu.

Problem trajnosti betonskih konstrukcija bio je osnovni razlog početka intenzivnih istraživanja na planu dobijanja samozbijajućih betona. Naime, ovaj problem bio je u vrhu interesa japanskih istraživača u oblasti građevinarstva. Tako je 1986. godine, projektni tim sa Univerziteta u Tokiju, na čijem čelu je bio H. Okamura, predložio koncept samozbijajućeg betona, dok je već 1988. godine, K. Ozawa razvio prototip ovog betona [2].

Mnoge su prednosti samozbijajućeg betona u odnosu na konvencionalne betone. To su:

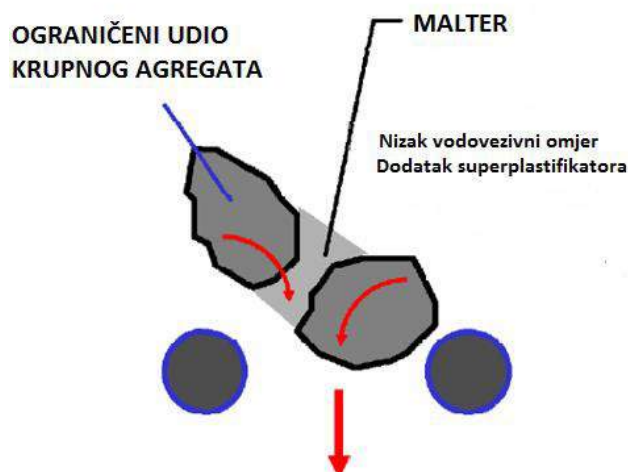
- *Samougradljivost* - U građevinarskoj praksi, poželjne su betonske mješavine koje se lako ugrađuju, te je zbog toga ovaj beton izuzetno pogodan, jer je, kako i sam naziv kaže – samougrađujući.
- *Eliminisanje vibriranja* - Vibriranje ima štetni utjecaj na strukturu betona, a za samozbijajući beton uopće nije potrebno. Time se poboljšava i kvalitet betona.
- *Smanjenje buke* - Značajan izvor buke tokom ugradnje betona je zbijanje betona. Kako za samozbijajući beton nije potrebno zbijanje, taj izvor buke se eliminiše.
- *Minimalna završna obrada* - Ovaj beton ima glatku površinu, i stoga zahtijeva minimalnu završnu obradu.
- *Skraćenje vremena izgradnje* - Upotrebom samozbijajućeg betona smanjuje se obim poslova koji su potrebni za ugradnju, izravnavanje i završnu obradu, pa se time skraćuje i vrijeme izgradnje.
- *Poboljšanje radnih uslova* - Radni uvjeti građevinskih radnika su među najstresnijim radnim okolinama, a primjenom samozbijajućeg betona, poboljšavaju se radni uslovi, smanjuju problemi sa zdravljem i sigurnošću.
- *Ekonomičnost* - Samozbijajući beton se sam izravnava, i ne samo da se olakšava ugradnja, nego se smanjuje i vrijeme ugradnje, a time se povećava ekonomičnost.
- *Ekološka prihvatljivost* - Samozbijajući beton često koristi mnoge materijale koji su alternativa cementu, a smanjenjem učešća cementa, smanjuje se i emisija CO₂ i drugih gasova, pa je, stoga, samozbijajući beton i ekološki prihvatljiv.

2. PROJEKTOVANJE SASTAVA SAMOZBIJAJUĆEG BETONA

Samozbijajući beton se od konvencionalnog betona razlikuje po specifičnom svojstvu koje se naziva samozbijanje. Ovaj beton zahtijeva kombinaciju tri različita ključna svojstva: sposobnosti popunjavanja, sposobnosti prolaženja, i otpornosti na segregaciju. Sposobnost popunjavanja je sposobnost svježeg betona da teče pod utjecajem vlastite težine i u potpunosti popunjava oplatu. Sposobnost prolaženja je sposobnost prolaska kroz zatvorene ili sužene prostore, uske otvore i između armature. Otpornost na segregaciju je sposobnost svježeg betona da zadrži uniformnu raspodjelu sastavnih materijala tokom transporta, ugradnje i zbijanja.

Osnovni kriteriji za postizanje ključnih svojstava samozbijajućeg betona su (slika 1):

- nizak vodopraškasti omjer sa visokim dozama superplastifikatora kako bi se postigla visoka fluidnost;
- dovoljan sadržaj paste za popunjavanje praznina u skeletu agregata do te mjere da je svaka čestica okružena slojem odgovarajućim slojem paste, na taj način smanjujući učestalost kontakta i sudare čestica agregata tokom tečenja;
- dovoljno nizak sadržaj grubog agregata kako bi se izbjeglo blokiranje kada beton prolazi kroz uske prostore [1,3].



Slika 1. Mehanizam za postizanje samozbijanja [3]

Projektovanje sastava samozbijajućeg betona je kombinovanje sastavnih materijala u optimalnim omjerima kako bi se dobio beton željenih svojstava u svježem i očvrslom stanju. Projektovanje sastava samozbijajućeg betona mora se početi definisanjem potrebnih svojstava. Ne postoji jedinstvena mješavina datih materijala koja će dati beton sa skupom određenih svojstava u svježem i očvrslom stanju. Kod samozbijajućeg betona ključno je dobiti zadovoljavajuća svojstva samozbijanja, dok se u početku manje pažnje posvećuje svojstvima očvrsllog betona. Kriteriji samozbijanja upravljaju sadržajem grubog agregata, sadržajem paste, vodopraškastim omjerom, i doziranjem superplastifikatora.

3. METODE PROJEKTOVANJA SASTAVA SAMOZBIJAJUĆEG BETONA

Za projektovanje sastava samozbijajućeg betona razvijene su brojne metode, različitog stepena kompleksnosti, a zasnovane su na različitim principima ili kontrolnim parametrima. U ovom radu, metode projektovanja samozbijajućeg betona klasificirane su prema principima projektovanja u pet kategorija:

- 1) empirijske metode projektovanja,
- 2) metode projektovanja prema čvrstoći na pritisak,
- 3) metode najgušćeg pakovanja agregata,
- 4) metode projektovanja prema statističkom faktorskom modelu i
- 5) metode projektovanja prema reologiji paste [2].

Procedure metoda, kao i njihove prednosti i nedostaci su predstavljeni i upoređeni u nastavku.

3.1. Empirijske metode projektovanja

Empirijske metode projektovanja sastava samozbijajućeg betona temelje se na empirijskim podacima koji uključuju sadržaj finog i grubog agregata, sadržaj vode i cementnih materijala, kao i doziranje superplastifikatora kako bi se odredio početni sastav mješavine. Najbolja procjena sastava mješavine se dobije kroz nekoliko probnih mješavina i optimiziranje [2].

Jedna od empirijskih metoda projektovanja sastava je Opća metoda. Opća metoda je jedna od prvih metoda projektovanja sastava samozbijajućeg betona. To je relativno jednostavna metoda projektovanja sastava, nastala na temelju opsežnih istraživanja provedenih na Univerzitetu u Tokiju, a razvili su je Okamura i Ozawa. Opća metoda je razvijena za

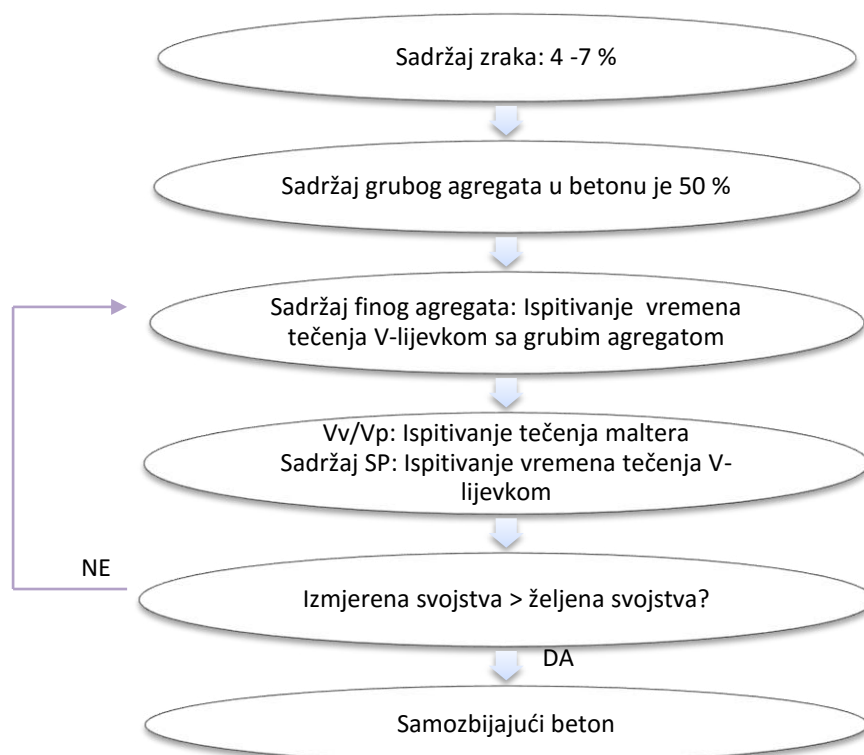
praškasti tip mješavina sa ograničenim rasponom materijala, uključujući krupni agregat veličine 5 – 20 mm, fini agregat maksimalne veličine do 5 mm, cement niske toplote hidratacije i sa velikim sadržajem belita.

Osnovni principi projektovanja prema ovoj metodi su:

- Sadržaj krupnog agregata u betonu je 50 %.
- Sadržaj finog agregata je 40 % volumena maltera. Za ove svrhe, čestice veće od 0,09 mm se smatraju agregatom, dok se čestice manje od 0,09 mm smatraju prahom.
- Vodopraškasti omjer i količina superplastifikatora se određuju ispitivanjima prvo na pasti, a zatim na malteru. Ova ispitivanja se provode na manjim verzijama uređaja za ispitivanje rasprostiranja slijeganjem (slump-flow) i V-lijevka koji se koriste za ispitivanje svojstava betona, ali se mjerenja provode na isti način.
- Za rezultirajući beton, kao adekvatno rasprostiranje slijeganjem (slump-flow) uzima se vrijednost od 650 mm, te se prema tome prilagođava udio superplastifikatora [1,2,22].

Mnoge druge, modificirane metode, nastale su na temelju ove metode. Ova metoda je vrlo jednostavna, ali nema nikakvih parametara koji opisuju svojstva agregata. Kako bi se dobila veća obradljivost i umjerena viskoznost, potreban je veći sadržaj superplastifikatora, što rezultuje i većim troškovima. Iako je bazirana na iskustvu, ova metoda je jednostavna metoda projektovanja sastava samozbijajućeg betona.

Edamatsu je predložio metodu koja predstavlja poboljšanje Opće metode projektovanja sastava. Na slici 2. prikazana je procedura ove metode projektovanja sastava.



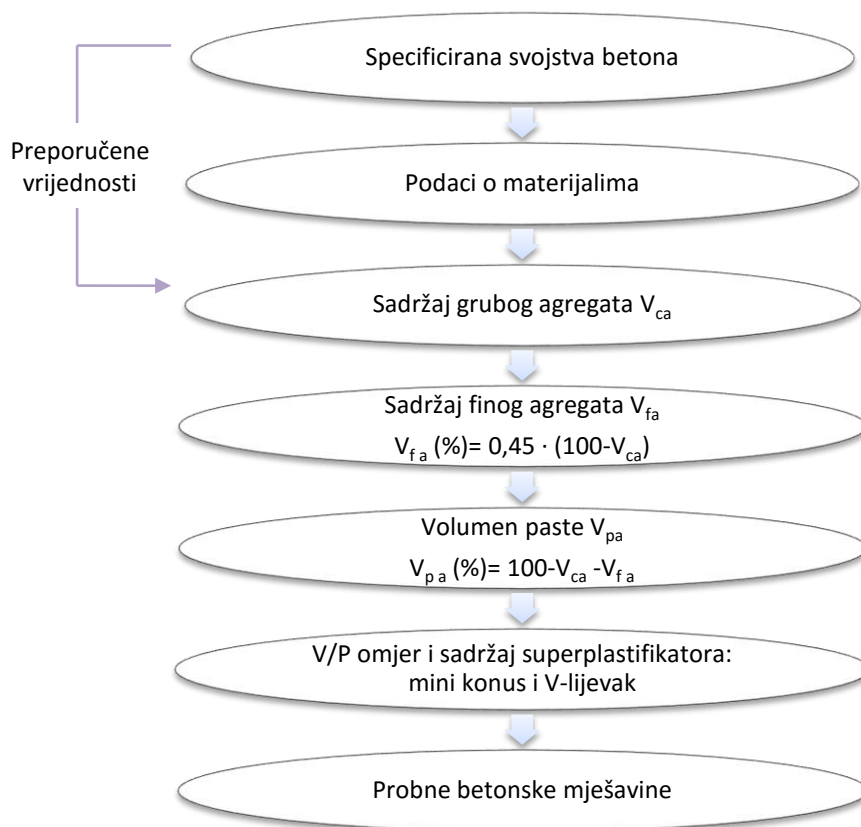
Slika 2. Procedura metode projektovanja prema Edamatsu-i [2]

Kako se Opća metoda temelji na pretpostavkama da je Portland-cement umjerene toplote hidratacije ili Portland-cement sa velikim sadržajem belita jedini izvor praškastih materijala, i da su volumeni grubog i finog agregata ograničeni, bilo je potrebno razviti metode koje će koristiti različite praškaste materijale i agregate. Tako je Edamatsu, nakon istraživanja

interakcija između grubog agregata i čestica svježeg maltera, razvio metodu fiksirajući omjer finog agregata, volumni vodopraškasti omjer i sadržaj superplastifikatora. Očigledna prednost ove metode, u poređenju sa Općom metodom, je da se može primijeniti za praškaste materijale i agregate različitih kvaliteta. Ipak, potrebna su dalja ispitivanja kako bi se okarakterisala svojstva sirovinskih materijala, uključujući i kompatibilnost između njih [2,4,22].

Domone je predložio metodu projektovanja sastava samozbijajućeg betona pod nazivom UCL metoda [1,2,5]. UCL metoda je metoda projektovanja sastava mješavine samozbijajućeg betona razvijena na University College London. UCL metoda uključuje procjenjivanje omjera komponenata mješavine za dati skup potrebnih svojstava, a nakon toga ispitivanje svojstava mješavine, i ukoliko je potrebno, prilagođavanje i poboljšavanje sastava mješavine. Važna karakteristika prvog dijela procesa je ispitivanje konzistencije na uzorcima maltera pomoću mini konusa i V-lijevka, kako bi se utvrdio vodopraškasti omjer, kao i sadržaj aditiva u cilju postizanja optimalnih svojstava [1,5,22]. Na slici 3. prikazana je procedura ove metode.

Značajna prednost empirijskih metoda projektovanja sastava jeste njihova jednostavnost. Međutim, ove metode zahtijevaju opsežna laboratorijska istraživanja kako bi se dobio beton željenih svojstava. Pored toga, promjene u sirovinskim materijalima zahtijevaju dodatna ispitivanja i prilagođavanja.



Slika 3. Procedura UCL metode projektovanja sastava [2]

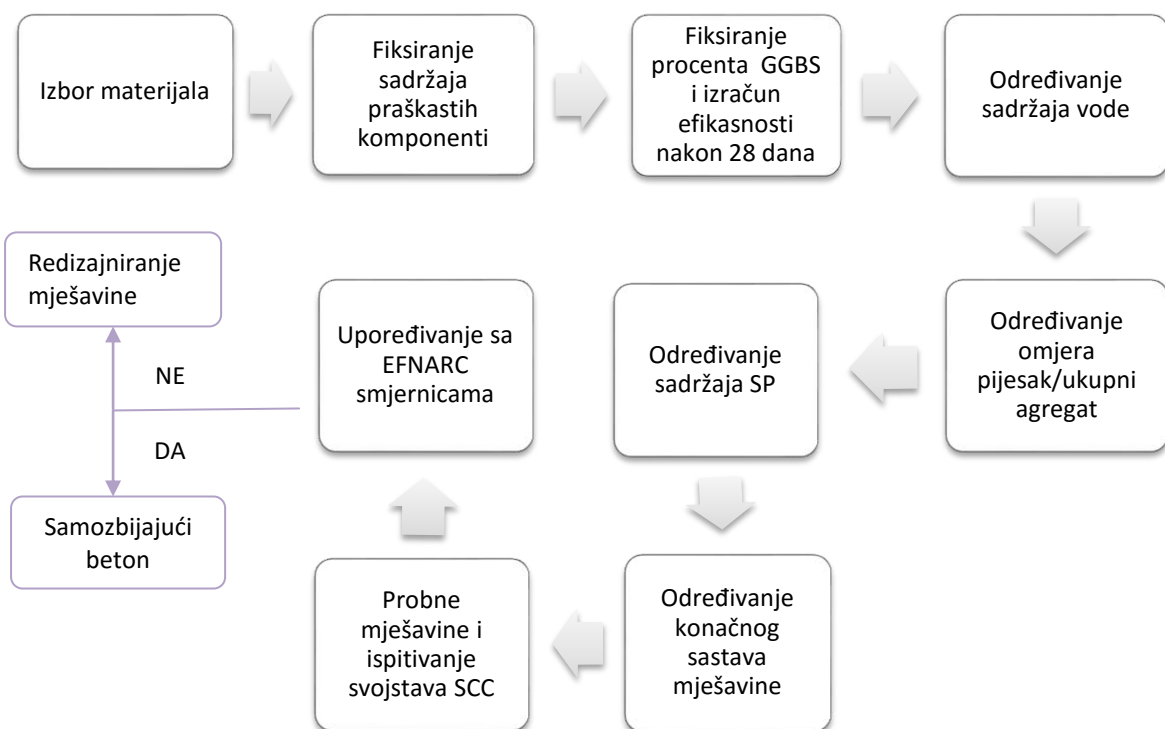
3.2. Metode projektovanja prema čvrstoći na pritisak

Za razliku od ostalih metoda projektovanja sastava, kod kojih je ponašanje samozbijajućeg betona u svježem stanju od primarnog značaja, kod ovih metoda su zahtjevi za čvrstoću od

primarnog značaja. Metode projektovanja prema čvrstoći na pritisak određuju sadržaj cementa, vode, mineralnih dodataka i agregata na osnovu željene (potrebne) čvrstoće.

Ghazi i Jadiri su predložili vrlo jednostavnu metodu projektovanja sastava samozbijajućeg betona prema čvrstoći na pritisak. Prethodne metode nisu uzimale u obzir granulometrijski sastav agregata, pa su bile potrebne brojne probne mješavine i prilagođavanja kako bi se dobila željena kombinacija svojstava u svježem i očvrslom stanju. Ova metoda je bazirana na ACI 211.1 metodi projektovanja sastava konvencionalog betona i EFNARC metodi projektovanja sastava samozbijajućeg betona. Prema predloženoj metodi, sadržaj grubog agregata zavisi od maksimalne veličine agregata i modula finoće finog agregata. Sadržaj vode se određuje takođe na osnovu maksimalne veličine agregata i čvrstoće betona. Vodocementni i vodopraškasti omjeri se određuju na osnovu čvrstoće betona. Ovom metodom, raspon čvrstoće je proširen sa 15 – 45 MPa na 15 – 75 MPa, čime ona pokriva i normalne, a i samozbijajuće betone visoke čvrstoće [6,21].

Dinakar, Sethy i Sahoo su predložili metodu projektovanja samozbijajućeg betona sa granulisanom visokopećnom troskom (GGBS) kao dodatkom koristeći faktor efikasnosti (k). Mljevena granulisana visokopećna troska je velika prednost za potrebe savremenog građevinarstva zbog svoje pucolanske aktivnosti jer betoni sa troskom mogu biti betoni visoke kvalitete, ukoliko se pravilno projektuju. Faktor efikasnosti (k) se definiše kao udio pucolanskog materijala poput elektrofilterskog pepela ili troske koji se može smatrati ekvivalentnim Portland-cementu. Predložena metoda se sastoji od pet koraka, a procedure ove metode je prikazana na slici 4. Korištenjem ove metode i utvrđenih vrijednosti faktora efikasnosti za granulisanu visokopećnu trosku može se dobiti samozbijajući beton sa čvrstoćama u opsegu od 30 – 100 MPa zamjenom sa 20 – 80 % granulisane visokopećne troske [2,7].



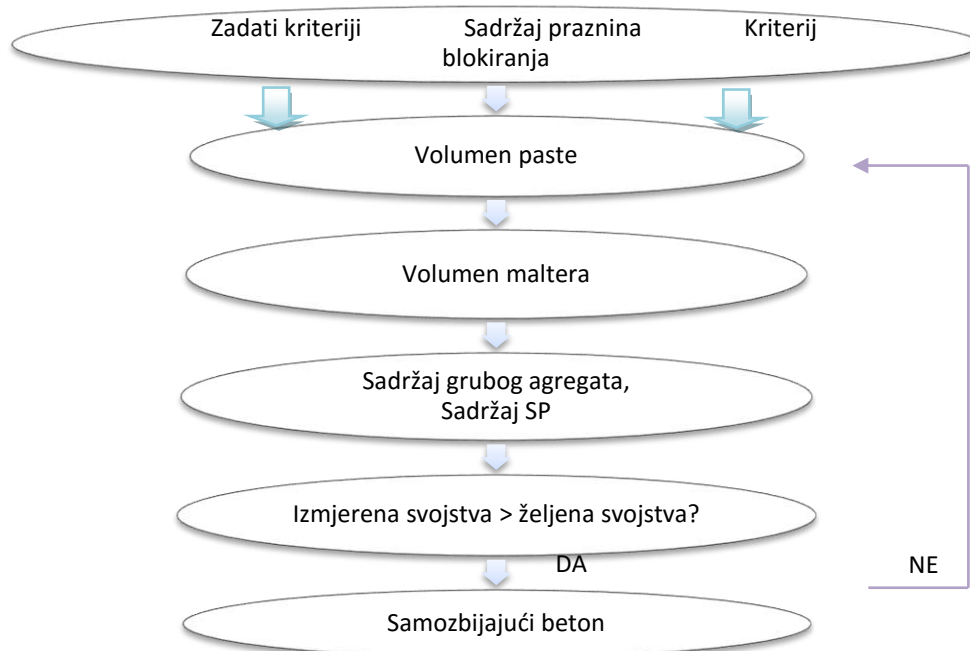
Slika 4. Procedura metode projektovanja sastava samozbijajućeg betona sa GGBS [2]

Metode projektovanja prema čvrstoći na pritisak su metode sa preciznom procedurom za dobivanje određenih količina konstituenata, čime se smanjuju potreba za opsežnim laboratorijskim ispitivanjima. Osim toga, dodatna prednost ovih metoda je što uzimaju u obzir granulometrijski sastav agregata i doprinos pucolanskih materijala. Ipak, njihov nedostatak je što zahtijevaju prilagođavanje svih komponenti kako bi se dobio beton optimalnih svojstava.

3.3. Metode najgušćeg pakovanja agregata

Metode najgušćeg pakovanja agregata su metode projektovanja sastava samozbijajućeg betona prema kojima se omjer komponenata mješavine određuje tako da se dobije najmanje praznina između agregata na osnovu modela pakovanja, a zatim se pastom popune praznine između agregata [2].

Petersson, Billberg i Van su predložili metodu projektovanja sastava samozbijajućeg betona nazvanu CBI metoda [1,2,8,22]. Na slici 5. prikazana je procedura CBI metode. Prema ovoj metodi, dvije su glavne faze: (1) izbor maksimalnog sadržaja agregata, a time i minimalnog sadržaja paste, na osnovu kriterija blokiranja kako bi se osigurala dovoljna sposobnost prolaženja; i (2) određivanje potrebnog sastava paste kako bi se dobile adekvatne osobine očvrslog betona, kao i dovoljna fluidnost svježeg betona [1]. CBI metoda smatra beton kao čvrstu fazu agregata u tečnoj fazi – pasti formiranoj od praha, vode i dodataka mješavini. Pasta popunjava praznine u matriksu agregata i na taj način osigurava sloj oko svake čestice agregata. Osnovne prednosti ove metode su što uzima u obzir granulometriju kombinovanog agregata, primjenljiva je za bilo koju veličinu krupnog i sitnog agregata i uzima u obzir uvjete ugradnje uključujući i odnos veličine agregata prema minimalnom prostoru (prazninama) kroz koji beton treba proći. Ipak, ova metoda, iako je veoma poznata i važna, ipak nije lako primjenjiva [1,8,9,22].



Slika 5. Procedura CBI metode projektovanja sastava samozbijajućeg betona [2]

Su, Hsui i Chai su predložili metodu projektovanja sastava samozbijajućeg betona korištenjem faktora pakovanja (PF) [10,11]. Faktor pakovanja (PF) agregata se definiše kao

omjer mase agregata u zbijenom stanju i mase agregata u rastresitom stanju. Cilj predložene metode je popuniti pastom šupljine među zrnima agregata koji je u nasutom stanju. Potrebno je odabrati materijale, izvršiti proračun, provesti odgovarajuća ispitivanja i, ukoliko su potrebna, dodatna prilagođavanja. Faktor pakovanja utječe na sadržaj krupnog i sitnog agregata u betonu, i što je veći faktor pakovanja, veći je sadržaj grubog i sitnog agregata, a manji sadržaj veziva. Jako je važno odrediti optimalnu vrijednost faktora pakovanja kako bi se postigla željena svojstva samozbijajućeg betona, ali u isto vrijeme voditi računa i o ekonomičnosti. Iako je ovo jednostavna metoda i zahtijeva manju količinu veziva, njen izvjesni nedostatak je što nije preciziran optimalan odnos između agregata i kako odrediti faktor pakovanja [10,11].

3.4. Metode projektovanja prema statističkom faktorskom modelu

Metode projektovanja prema statističkom faktorskom modelu koriste se za modeliranje utjecaja različitih ključnih parametara na obradljivost svježe mješavine i čvrstoću očvrstlog betona. Za svaki parametar se utvrđuje neki razuman raspon, a omjer komponenata mješavine se računa prema projektovanju sastava konvencionalnog betona.

Khayat, Ghezal i Hadriche su predložili statistički faktorski model odabirom pet ključnih parametara za projektovanje samozbijajućeg betona. Pet ključnih parametara čine: sadržaj cementnih materijala, vodopraškasti omjer, koncentracije superplastifikatora i modifikatora viskoziteta i volumen grubog agregata. Modeli vrijede za mješavine sa v/c omjerom 0,37 – 0,50, 360 – 600 kg/m³ veziva, 240 – 400 l/m³ grubog agregata, 0,05 – 0,2 % modifikatora viskoziteta (po masi vode) i 0,3 – 1,1 % superplastifikatora (po masi veziva). Uspostavljeni statistički odnosi između ključnih parametara mogu se koristiti i za optimizaciju mješavine, ali i za kontrolu kvaliteta [12,13].

Sonebi je koristio statistički faktorski model kako bi projektovao samozbijajući beton srednje čvrstoće sa elektrofilterskim pepelom. Modeli vrijede za mješavine sa v/p omjerom 0,38 – 0,72, 60 – 216 kg/m³ cementa, 183 – 317 kg/m³ elektrofilterskog pepela, 0 – 1 % superplastifikatora (po masi praškastih materijala). U svom eksperimentu, faktorski model je koristio kako bi matematički izrazio utjecaj ključnih parametara (sadržaj cementa i elektrofilterskog pepela, v/p omjer i doziranje superplastifikatora) na sposobnost popunjavanja, sposobnost prolaženja, otpornost na segregaciju i čvrstoću na pritisak [14].

Metode projektovanja prema statističkom faktorskom modelu uveliko olakšavaju optimiziranje date mješavine betona smanjujući broj probnih serija, ali su ipak potrebna opsežna laboratorijska ispitivanja kako bi se uspostavili statistički odnosi.

3.5. Metode projektovanja prema reologiji paste

Saak, Jennings i Shah su razvili metodu projektovanja sastava samozbijajućeg betona prema reologiji cementne paste. Prema ovoj metodi reologija cementne paste diktira otpornost na segregaciju i obradljivost svježeg betona. Uveden je koncept zone samo-tečenja kojoj se izbjegava segregacija, a ipak se zadržava visoka obradljivost betona. Za određivanje zone samo-tečenja koristi se U-cijev. Primjenjivost ove metode se ispituje sistematskim mijenjanjem reologije cementne paste [15].

Bui, Akkaya i Shah su proširili koncept metode koju je Saak predložio. I ovaj model zasniva se na reološkim kriterijima cementne paste koji uključuju optimalan odnos tečenje-viskoznost kako bi se postigla svojstva samozbijanja sa zadovoljavajućom otpornošću na segregaciju i obradljivošću. Prema ovom modelu uključen je utjecaj volumnog udjela agregata i paste, raspodjele veličine čestica agregata i odnosa fini/grubi agregat [16]. Procedura ove metode prikazana je na slici 6. Metode projektovanja prema reologiji paste smanjuju potrebu za laboratorijskim radom i materijalima, te pružaju osnovu za kontrolu kvaliteta i dalji razvoj novih mineralnih i hemijskih dodataka.



Slika 6. Procedura metode projektovanja sastava prema reologiji paste [2]

4. ZAKLJUČCI

Ključni segment proizvodnje samozbijajućeg betona je projektovanje sastava, odnosno kombinovanje sastavnih materijala u optimalnim omjerima kako bi se dobila željena kombinacija svojstava svježeg i očvrstlog betona za određenu primjenu. Kako bi se ispunili specificirani zahtjevi potrebno je odabrati odgovarajuću metodu projektovanja sastava jer ne postoji jedinstvena metoda koja će dati beton sa skupom određenih svojstava u svježem i očvrstlom stanju. Do sada je razvijen veliki broj metoda projektovanja sastava samozbijajućeg betona koje se međusobno znatno razlikuju prema stepenu složenosti, ciljanom svojstvu betona, te po obimu laboratorijskih ispitivanja koja je potrebno provesti. U ovom radu data je klasifikacija metoda projektovanja sastava samozbijajućeg betona po kojoj se razlikuju: empirijske metode, metode projektovanja prema čvrstoći na pritisak, metode najgušćeg pakovanja agregata, metode projektovanja prema statističkom faktorskom modelu i metode projektovanja prema reologiji paste. Empirijske metode projektovanja sastava su vrlo jednostavne metode, ali ove metode zahtijevaju opsežna laboratorijska istraživanja kako bi se dobio beton željenih svojstava. Metode projektovanja prema čvrstoći na pritisak su metode sa jasnom procedurom za dobivanje određenih količina konstituenata, čime se smanjuju potreba za opsežnim laboratorijskim ispitivanjima. Uzimaju u obzir granulometrijski sastav agregata i doprinos pucolanskih materijala, ali ipak zahtijevaju prilagođavanje svih komponenti kako bi se dobio beton optimalnih svojstava. Metode najgušćeg pakovanja agregata su jednostavne metode projektovanja koje razmatraju odnose između paste i agregata, te zahtijevaju manju količinu veziva, ali samozbijajući betoni proizvedeni prema ovim metodama često segregiraju. Metode projektovanja prema statističkom faktorskom modelu uveliko olakšavaju optimiziranje date mješavine betona smanjujući broj probnih serija, ali su ipak potrebna opsežna laboratorijska ispitivanja kako bi se uspostavili statistički odnosi. Metode projektovanja prema reologiji paste smanjuju potrebu za laboratorijskim radom i

materijalima, te pružaju osnovu za kontrolu kvaliteta i dalji razvoj novih mineralnih i hemijskih dodataka.

Zahvalnica

Autori zahvaljuju Ministarstvu obrazovanja i nauke FBiH na finansijskoj podršci.

Rezultati istraživanja prikazani u radu dio su projekta „Primjena elektrofilterskog pepela u proizvodnji samozbijajućeg betona“.

5. REFERENCE

- [1] De Schutter G., J. M. Bartos P., Domone P., Gibbs J.: Self-Compacting Concrete, Whittles Publishing, Dunbeath, 2008.,
- [2] Shi C., Wu Z., Lv K., Wu L.: A review on mixture design methods for self-compacting concrete, ELSEVIER Construction and Building Materials 84 (2015) 387-398,
- [3] Alagušić M., Lavriv F.: Eksperimentalno određivanje reoloških svojstava samozbijajućeg betona, Građevinski fakultet, Zagreb, 2010.,
- [4] Edamatsu, Y., et al.: A mix design method for self-compacting concrete based on mortar flow and funnel tests, International RILEM symposium on self-compacting concrete, RILEM Publications SARL, 2003.,
- [5] Domone, P.: Proportioning of self-compacting concrete – The UCL method, Department of Civil, Environmental and Geomatic Engineering, University College London, London, 2009.,
- [6] Ghazi F. K., Al Jadiri R. S.: New method for proportioning self-consolidating concrete based on compressive strength requirements, ACI Materials Journal, pp. 490-497 (2010).,
- [7] Dinakar P., Sethy K. P., Sahoo U. C.: Design of self-compacting concrete with ground granulated blast furnace slag, Materials & Design 2013; 43:161-169.,
- [8] Petersson O., Billberg P., Van B. K.: A model for self-compacting concrete, Proceedings of Production Methods and Workability of Concrete, 1996, E & FN Span, London, p. 483-492.,
- [9] Štirmer N., Banjad Pečur I.: Projektiranje sastava samozbijajućeg betona, GRAĐEVINAR 61 (2009) 4, 321-329.,
- [10] Su N., Hsu K., Chai H.: A simple mix design method for self-compacting concrete, Cement and Concrete Research, 2001; 31(12): 1799-807.,
- [11] Su N., Miao B.: A new method of the mix design of medium strength flowing concrete with low cement content, Cement and Concrete Research, 2003; 25(2): 215-22.,
- [12] Khayat K. H., Ghezal A., Hadriche M. S.: Factorial design model for proportioning self-consolidating concrete, Materials and Structures 1999; 32 (9): 679-86.,
- [13] Khayat K. H., Ghezal A., Hadriche M. S.: Utility of statistical models in proportioning self-consolidating concrete, Materials and Structures 2000; 33 (5): 338-44.,
- [14] Sonebi, M.: Medium Strength Self-Compacting Concrete Containing Fly Ash: Modelling Using Factorial Experimental Plans, Cement and Concrete Research, Vol. 34, No. 7, 2004, Pages 1199-1208,
- [15] Saak A.W., Jennings H. M., Shah S. P.: New methodology for designing self-compacting concrete, ACI Materials Journal 2001; 98 (6).,
- [16] Bui V. K., Akkaya Y., Shah S. P.: Rheological model for self-consolidating concrete, ACI Materials Journal 2002; 99 (6).,
- [17] Van Khanh B., Montgomery D.: Mixture proportioning method for self-compacting high performance concrete with minimum paste volume, International RILEM symposium on self-compacting concrete, 1999.,
- [18] <http://www.theconcreteportal.com>, februar 2016.,
- [19] Živković, S.: Samozbijajući beton – svojstva i tehnologija, Pregledni rad, Materijali i konstrukcije 46 (2003) 3-4, pp. 14-23.,
- [20] Vujica, M.: Samozbijajući ekološki održivi betoni, Građevinski fakultet, Zagreb, 2011.,
- [21] The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use, EFNARC, Farnham, 2005.,
- [22] Liu, M.: Wider Application of Additions in Self-compacting Concrete, Doctoral thesis, University College London, London, 2009.

**UTICAJ KOLIČINE MAP-a NA PRITISNU ČVRSTOĆU HEMIJSKI
VEZANIH VATROSTALNIH MATERIJALA**

**THE EFFECT OF THE AMOUNT OF MAP ON THE COMPRESSIVE
STRENGTH OF THE CHEMICALLY BOUNDED REFRACTORY
MATERIALS**

Mr. sc. Nadira Bušatlić, dipl. ing., prof. dr. sc. Ilhan Bušatlić
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH

Prof. dr. sc. Mitar Perušić, red. prof.
Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet u Zvorniku
Istočno Sarajevo, BiH

Ključne riječi: fosfatno vezivo, fizičke osobine, kvarcni pijesak, šamot, vatrostalni materijali

REZIME

Posljednjih decenija je jasno izražena proizvodnja hemijski vezanih vatrostalnih materijala. U ovom radu je ispitan uticaj količine 50 % rastvora mono aluminijum fosfata (MAP-a) kao veziva u vatrostalnim betonima. Kao punilo su korišteni kvarcni pijesak i šamot. Istraživanja su pokazala da veza između punila i veziva nije moguća na normalnim temperaturama ako se toj smjesi ne doda akcelerator vezivanja. Kao akcelerator vezivanja u ovom radu korištena je ilitno-kaolinitna glina u maksimalno mogućem iznosu od 32 %. Pripremljeni uzorci su oblika valjka prečnika 50 mm i visine 50 mm. Pripremljeni uzorci su sušeni 24 sata na sobnoj temperaturi, a zatim žareni na temperaturama od 120°C, 800°C i 1000°C u vremenu od 5 sati. Žarenje na 1000°C je produženo u istom vremenskom intervalu za 2, 4 i 6 ciklusa. Žarenim probnim tijelima određene su ključne fizičke veličine na osnovu kojih se može ocijeniti postignuti kvalitet. Određeni su: zapreminska masa, prividna poroznost, pritisna čvrstoća i linearno skupljanje, metodama koje se praktikuju kod kontrole keramičkih proizvoda.

Keywords: phosphate binders, the physical properties, quartz sand, chamotte, refractory materials

ABSTRACT

In recent decades the production of chemically bonded refractory materials has been clearly increased. In this paper was examined the added amount effect of 50% solution of mono aluminum phosphate (MAP) as a binder in refractory concretes. Quartz, sand and chamotte are used as fillers. Research has shown that the bond between the filler and the binder is not possible at normal temperatures if binding accelerator is not added to the mixture. As a binding accelerator in this paper was used illite-kaolinite clay in the maximum possible amount of 32%. Prepared samples are cylindrical with a diameter of 50 mm and 50 mm high. The prepared samples were dried for 24 hours

at room temperature, and then heat treated at temperatures of 120°C, 800°C and 1000° C for a period of 5 hours. Heat treatment at 1000°C is continued in the same time interval of 2, 4 and 6 cycles. Heat treated samples are determined with physical properties in course which it is possible to determine the achieved quality. The following characteristics are examined: density, apparent porosity, compressive strength and shrinkage by methods that are practiced by the control of ceramic products.

Keywords: phosphate binders, the physical properties, quartz sand, chamotte, refractory materials

1. UVOD

Zadnjih decenija je evidentan razvoj proizvodnje hemijski vezanih vatrostralnih materijala. U tom cilju ispituju se vezivna sredstva koja zadovoljavaju zahtjeve vezane kako za proizvodnju vatrostralnih materijala tako i njihov kvalitet. U prvom planu su SiO₂ gel, kao i fosfatni gelovi (mono Al fosfat, Al-Cr fosfat i dr.), te polifosfati alkalnih metala. Da bi vezivanje vatrostralnih masa, koje određuje niz fizičko-hemijskih parametara, bilo kompletno, potrebno je uz vezivo u pripremljenu masu unijeti i akceleratora vezivanja (siliko-fluoridi, alumo-silikati i sl.). Specifične prednosti pri korištenju ovakvih vatrostralnih proizvoda dovele su do značajnog povećanja njihovog udjela u ukupnoj proizvodnji vatrostralnih materijala. Proizvodnjom vatrostralnih proizvoda na bazi fosfatnog vezivanja postižu se određene prednosti u odnosu na klasičnu proizvodnju: ušteda energije i poboljšanja određenih tehničkih osobina. Energetske uštede su naročito izražene kada su u pitanju visoko aluminatni proizvodi za čiju proizvodnju su, umjesto pečenja na temperaturama od 1500-1700 °C, dovoljne i temperature do 900 °C. Od tehničkih prednosti najvažnije su: visoka početna mehanička čvrstoća i šljakostabilnost.

Proizvodnja hemijski vezanih vatrostralnih materijala (betoni i monoliti) podrazumijeva vezivanje vatrostralnih materijala (šamot, kvarcni pijesak, korund, mulit, karborundum i drugi) uz dodatke aditiva: vezive gline i aktivatora vezivanja, sa odgovarajućim vezivom poput fosfata ili silikata (vodeno staklo). Očekuje se da će već na sobnoj temperaturi ili na temperaturi sušenja (120°C) formirani predmet (ili beton) očvrnuti i da će se u određenom vremenskom periodu ostvariti čvrstoće koje će im (u slučaju opeka) omogućiti transport i ugradivost u toplotne agregate bez mehaničke destrukcije. Nakon ugradnje hemijski vezanih opeka u agregat, slijedi njegovo postepeno zagrijavanje pri čemu dolazi do aktiviranja hemijskih procesa između veziva i vatrostralnog materijala u opeci, a samim tim do povećanja čvrstoće opeka do konačnih vrijednosti koje su posljedica potpune transformacije tipa veze; prijelaz iz hemijske u keramičku vezu.

Kada je riječ o početnim čvrstoćama fosfatno vezanih vatrostralnih materijala (kisel, amfoterni i bazični oksidi, alumosilikati, neoksidi – karborundum, grafit i drugi vezani fosfatnim vezivima kao što su: fosfatna kiselina, mono aluminijum fosfat ili aluminijum krom fosfat), odnosno čvrstoćama monolita na sobnoj temperaturi i temperaturi sušenja (120°C) treba reći da se one ostvaruju na dva načina:

- preko vodoničnih veza i polimerizacionih procesa (umrežavanje PO₄³⁻ tetraedara) što omogućava povezivanje zrna bazične vatrostralne mase,
- hemijskom reakcijom između fosfatnog veziva i bazičnog vatrostralnog oksida.

Prvi proces se odvija nezavisno od tipa vatrostralnog oksida, a može se ubrzati dodatkom vezivne gline. Drugi proces je u funkciji vrste oksida sa kojim fosfatno vezivo može hemijski

reagirati pri sobnoj temperaturi ili temperaturi sušenja, ali i ne mora doći do hemijske reakcije u ovim uslovima, odnosno ona se događa ali na povišenim temperaturama. Drugi proces se ubrzava dodatkom aktivatora vezivanja vatrostralnoj masi poput $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgO ili AlF_3 u relativno manjem procentu, do 5 %.

2. ISPITIVANJE UTICAJA KOLIČINE MAP-a NA OSOBINE VATROSTALNIH MATERIJALA

U okviru ovih ispitivanja izvršena je priprema fosfatno vezanih vatrostralnih materijala na bazi:

- kvarcnog pijeska i
- šamotnog brašna.

Kao vezivo je korišten 50 % rastvor mono Al fosfata koji je sintetiziran u Laboratoriji za analitičku hemiju, Fakulteta za metalurgiju i materijale u Zenici. U praksi je dokazano da se uspješno vezivanje vatrostralnih materijala sa fosfatima postiže ukoliko se osnovnom vatrostralnom materijalu dodaje vezivna glina. U tom cilju u ovim ispitivanjima korištena je ilitno-kaolinitna glina.

Kvarcni pijesak koji se koristio u ovom ispitivanju je iz ležišta Bukinje, Tuzla. Hemijski sastav kvarcnog pijeska prikazan je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav kvarcnog pijeska Bukinje, Tuzla

Komponenta	GŽ	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO
Sadržaj (%)	1,00	95	1,20	0,60	0,20	0,40

Šamot koji je korišten u ovom ispitivanju isporučen je iz Tvornice cementa Kakanj, ima hemijski sastav prikazan u tabeli 2.

Tabela 2. Hemijski sastav šamota

Komponenta	GŽ	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	SO_3
Sadržaj (%)	3,35	63,55	28,53	1,99	0,50	1,40	0,58	0,10

Glina ležišta Sočkovac, Gračanica, dodavana je vatrostralnom betonu u suhom stanju. Njezin hemijski sastav dat je u tabeli 3.

Tabela 3. Hemijski sastav gline Sočkovac, Gračanica

Komponenta	GŽ	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	MnO_2
Sadržaj (%)	4,7	71,92	14,12	0,98	1,46	3,70	1,55	1,36

Ispitivanje se vršilo na probnim tijelima oblika valjka ($\phi = 50$ mm i $h = 50$ mm), koja su se oblikovala sabijanjem mase u čeličnom kalupu. Probna tijela su pripremljena vezivanjem dobro homogenizirane mješavine zrnatog kvarcnog pijeska ili šamota uz dodatak aktivatora vezivanja ilitno-kaolinitne gline, sa 50 % rastvorom mono Al fosfata.

U tabeli 4. dat je sastav mješavine izražen u masenim dijelovima.

Tabela 1. Sastav ispitivanih vatrostalnih masa

	PGM12	ŠGM12	PGM25	ŠGM25
Glina	32	32	32	32
Kvarcni pijesak	68	/	68	/
Šamotno brašno	/	68	/	68
50 % rastvor mono Al fosfata	12	12	25	25

Granulometrijski sastavi sirovina: glina, kvarcni pijesak i šamotno brašno dati su u tabelama 5., 6. i 7.

Tabela 2. Granulometrijski sastav gline ležišta "Sočkovac" Gračanica

veličina zrna (mm)	2,0	1,0-2,0	0,8-1,0	0,2-0,8	0,063-0,2	0,063
maseni udio (%)	0,5	3,0	16	72	8	0,5

Tabela 3. Granulometrijski sastav kvarcnog pijeska ležišta "Bukinje" Tuzla

veličina zrna (mm)	2,0	1,0-2,0	0,8-1,0	0,2-0,8	0,063-0,2	0,063
maseni udio (%)	45	25	12	10	6	2

Tabela 4. Granulometrijski sastav šamotnog brašna

veličina zrna (mm)	>2,0	1,0-2,0	0,8-1,0	0,2-0,8	0,063-0,2	<0,063
maseni udio (%)	1,0	3,0	21,0	26,5	35	14

Pripremljene su dvije grupe uzoraka: prva, koja predstavlja smjese osnovnog materijala (kvarcni pijesak ili šamotno brašno) i gline (aktivator vezivanja) u masenom omjeru 68:32, uz dodatak 12 masenih djelova veziva (50 % MAP), i druga grupa uzoraka koji su pripremljeni dodavanjem napred definisanim smjesama osnovne komponente i gline, 25 masenih djelova veziva (50 % MAP).

Pripremljena probna tijela sušena su 24 sata na sobnoj temperaturi, a zatim žarena na temperaturama od 120°C, 800°C i 1000°C u vremenu od 5 sati. Žarenje na 1000°C je produženo u istim vremenskom intervalu za 2, 4 i 6 ciklusa.

Tabela 5. Rezultati ispitivanih uzoraka

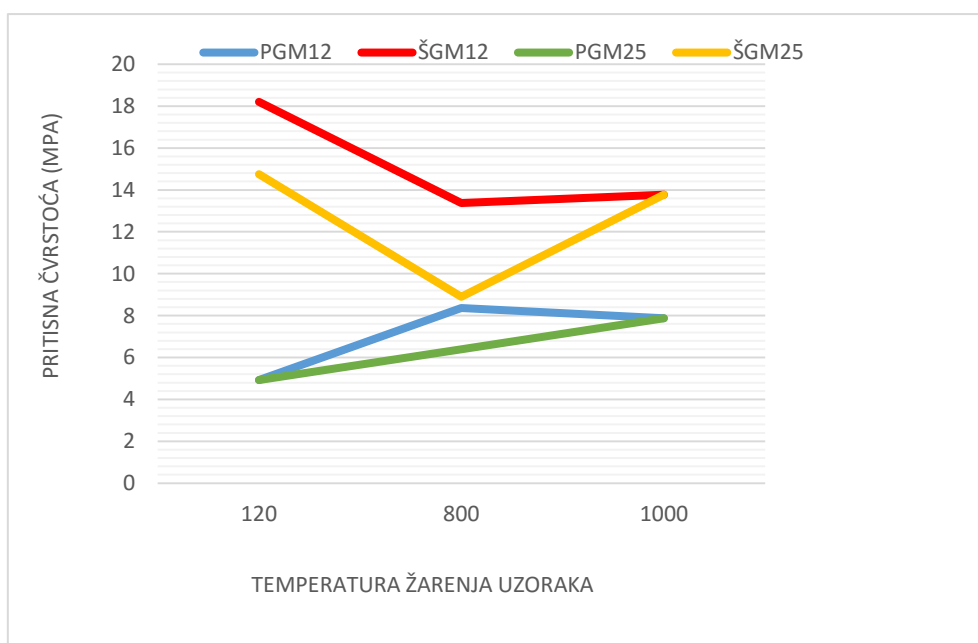
Proba	Temp. žarenja (°C)	Broj ciklusa žarenja	Zapreminska masa (g/cm ³)	Prividna poroznost (%)	Pritisna čvrstoća (MPa)	Linearno skupljanje (%)
PGM12	120	1	1,92	/	4,92	0
	800	1	1,89	19,1	8,36	0
	1000	1	1,84	20,4	7,87	0
	1000	2	1,85	19,4	6,39	0
	1000	4	1,81	20,1	9,84	0
	1000	6	1,83	20,0	7,87	0
ŠGM12	120	1	1,93	/	18,20	0
	800	1	1,88	14,7	13,38	0
	1000	1	1,86	13,5	13,77	0
	1000	2	1,89	13,7	17,71	0
	1000	4	1,87	12,7	11,80	0
	1000	6	1,82	12,8	12,30	0
PGM25	120	1	1,60	/	4,92	0
	800	1	1,04	19,4	6,39	0
	1000	1	1,57	21,6	7,87	0
	1000	2	1,56	21,2	7,38	0
	1000	4	1,55	21,3	6,39	0
	1000	6	1,59	21,4	9,84	0

Nastavak tabele 8.

ŠGM25	120	1	1,87	/	14,75	0
	800	1	1,69	15,2	8,90	0
	1000	1	1,70	13,5	13,77	0
	1000	2	1,69	14,0	9,84	0
	1000	4	1,72	13,5	11,80	0
	1000	6	1,69	14,0	15,73	0

Žarenim probnim tijelima određene su ključne fizičke veličine na osnovu kojih se može ocijeniti postignuti kvalitet. Određeni su: zapreminska masa, prividna poroznost, pritiska čvrstoća i linearno skupljanje, metodama koje se praktikuju kod kontrole keramičkih proizvoda. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 8.

Zavisnost pritiska čvrstoće od temperature jednog ciklusa žarenja prikazana je na slici 1.



Slika 1. Zavisnosti pritiska čvrstoće od temperature

Iz slike 1. se vidi da kod uzoraka sa šamotom pritiska čvrstoća na temperaturi od 120°C je dosta visoka i iznosi od 15 – 18 MPa, s tim da je pritiska čvrstoća uzorka sa 12 % MAP-a viša od čvrstoće uzorka sa 25 % MAP-a. Na temperaturi od 800 °C pritiska čvrstoća opada kod oba uzorka, zbog prelaza hemijske veze u keramičku, dok na 1000°C pritiska čvrstoća šamotnih uzoraka raste i dostiže vrijednost od 14 MPa.

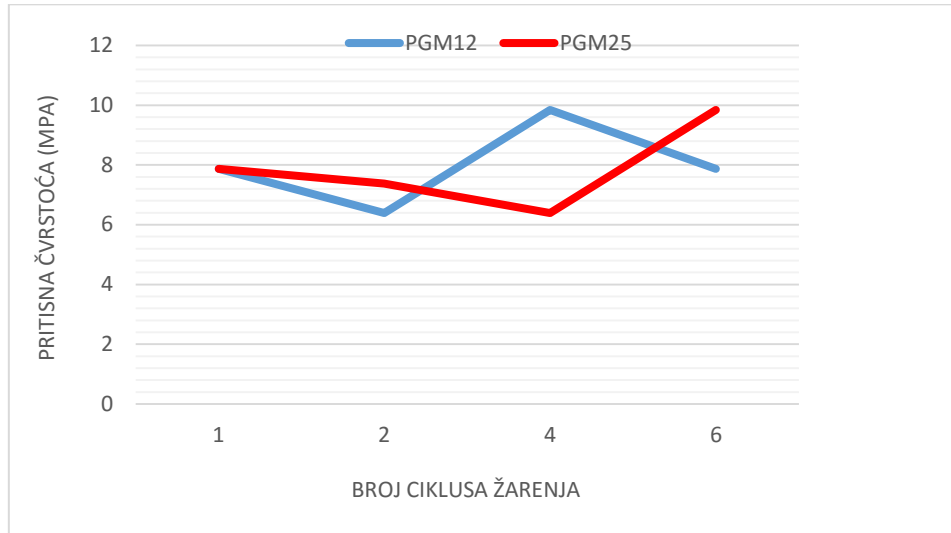
Kod uzoraka sa kvarcnim pijeskom pritiska čvrstoće na temperaturi od 120°C su znatno niže i iznose oko 5 MPa. Na temperaturi od 800°C pritiska čvrstoće se povećavaju i iznose od 6 – 8 MPa, s tim da je viša vrijednost pritiska čvrstoće kod uzorka sa 12 % MAP-a. Na temperaturi od 1000°C pritiska čvrstoće oba uzorka sa kvarcnim pijeskom iznose 8 MPa. Iz navedenog se može zaključiti da bez obzira na količinu MAP-a u uzorku krajnje pritiska čvrstoće pokazuju skoro iste vrijednosti.

Probnim tijelima sa oznakama PGM12 i ŠGM12 određena je termootpornost (Metalurški institut “Kemal Kapetanović”, Zenica). Dobijene su slijedeće vrijednosti:

PGM12 SK 34/35

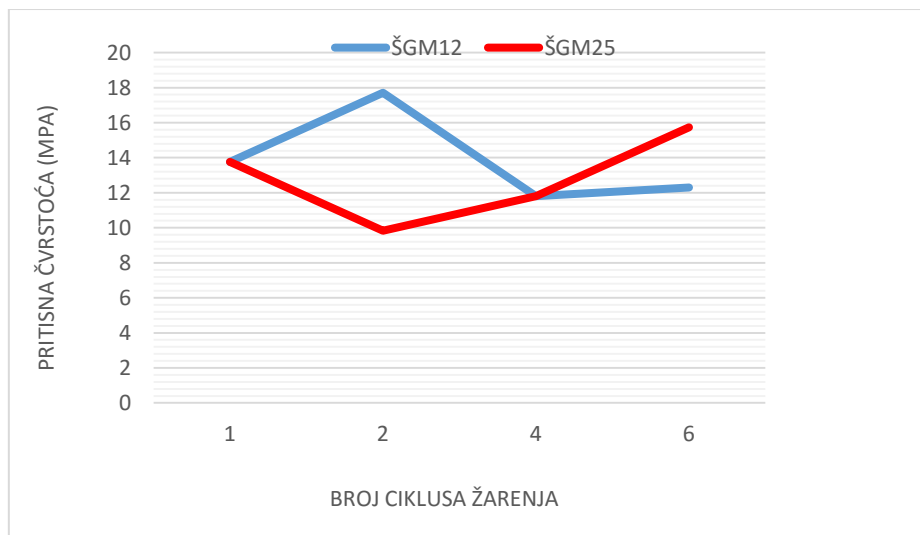
ŠGM12 SK 34/35

Termootpornost ili vatrostalnost od 34/35 SK, odgovara temperaturi od 1750/1780°C. Na osnovu dobijenih rezultata konstruisani su sljedeći dijagrami, na kojima se vidi zavisnost pritisne čvrstoće od broja ciklusa žarenja na 1000°C.

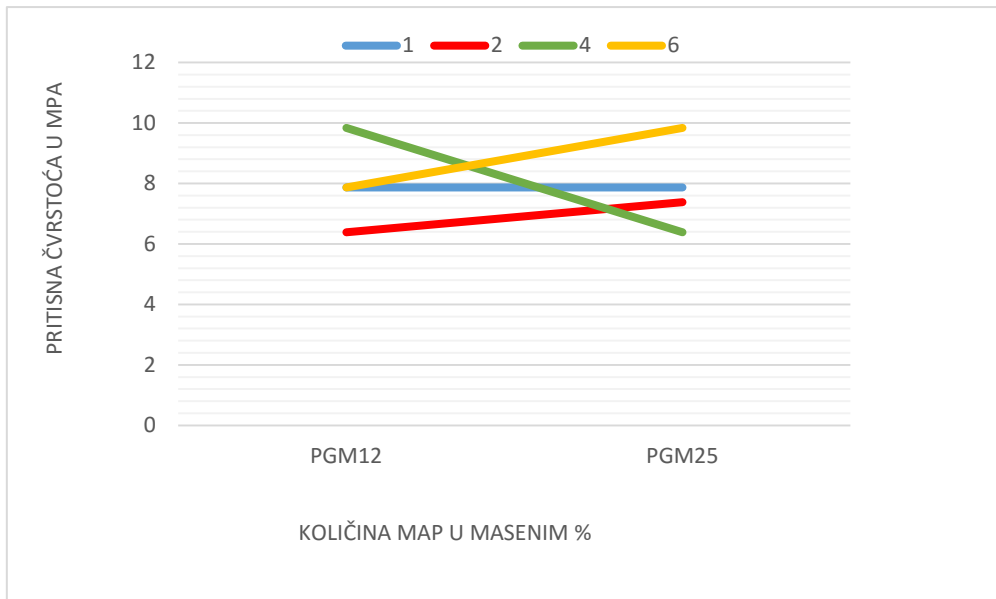


Slika 2. Dijagram zavisnosti pritisne čvrstoće od broja ciklusa žarenja uzoraka sa pijeskom, glinom i MAP od 12 i 25 % na 1000°C

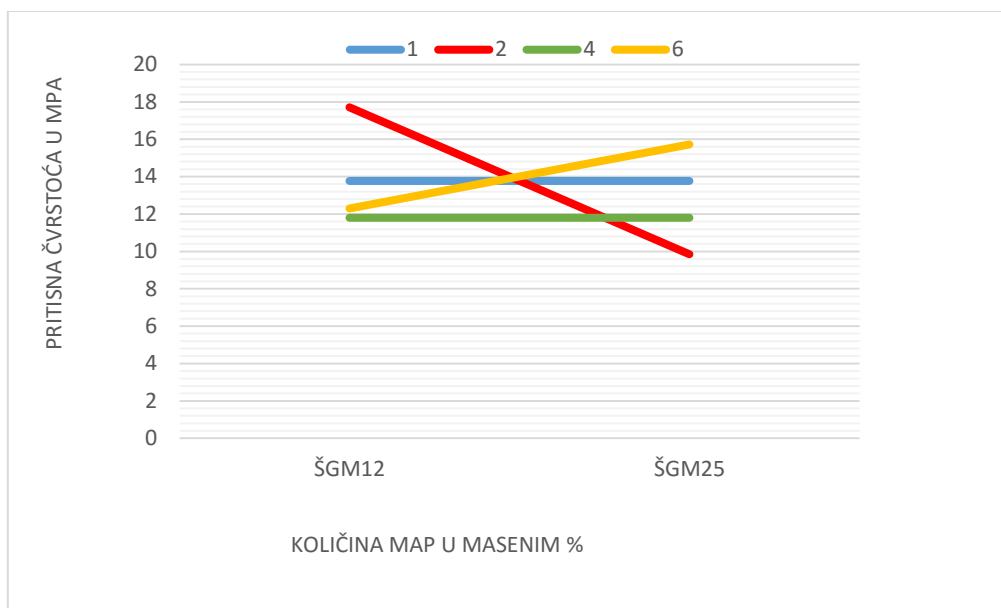
Na slici 2 prikazan je dijagram zavisnosti pritisne čvrstoće od broja ciklusa žarenja na 1000°C uzoraka sa pijeskom, glinom i MAP-om. Iz dijagrama se vidi da se pritisna čvrstoća uzoraka sa 12 % MAP-a ne mijenja u odnosu na 1 ciklus i poslije 6 ciklusa žarenja. Kod uzoraka sa 25 % MAP-a pritisna čvrstoća se poveća za 2 MPa nakon 6 ciklusa žarenja u odnosu na 1 ciklus žarenja.



Slika 3. Dijagram zavisnosti pritisne čvrstoće od broja ciklusa žarenja uzoraka sa šamotom, glinom i MAP od 12 i 25 % na 1000°C



Slika 4. Dijagram zavisnosti pritisne čvrstoće i broja ciklusa žarenja uzoraka sa kvarcnim pijeskom od količine MAP u masenim %



Slika 5. Dijagram zavisnosti pritisne čvrstoće uzoraka sa šamotom od količine MAP u masenim % i broja ciklusa žarenja

Povećanjem dodatka veziva (50 % rastvor MAP-a) kod obje vatrostalne mase (12 mas. dijelova i 25 mas. dijelova na 100 mas. dijela mase), praktično nema povećanja čvrstoće dobijenih probnih tijela, a to se nije očekivalo. Naravno, ovo saznanje je veoma bitno sa ekonomske tačke gledišta, s obzirom na visoku cijenu fosfatnog veziva. Očigledno je, da je već dodatkom oko 10 % MAP-a na 100 mas. dijelova kvarcne ili šamotne mase, ali uz dodatak aktivatora vezivanja, ilitno-kaolinitna glina, u iznosu od 32 % što odgovara maksimalno mogućoj količini, moguće je dobiti vatrostalne materijale zadovoljavajućih karakteristika.

Uzorci na bazi šamota posjeduju veće početne čvrstoće koje se kreću od 15 do 18 MPa (što je, saglasno literaturi, visoko), u odnosu na tijela na bazi kvarca čije početne čvrstoće iznose od 5 do 6 MPa (vrijednosti koje su očekivane i zadovoljavajuće). Početne čvrstoće, generirane hemijskim vezivanjem vatrostalnih masa, su od izuzetne važnosti. Naime, tzv. sirovi monoliti koji se nakon sušenja ugrađuju u toplotne agregate moraju imati odgovarajuću čvrstoću na pritisak kako bi izdržali naprezanja vezana za transport, habanje i nosivost.

Temperiranjem probnih tijela, prethodno osušenih na sobnoj temperaturi, na temperaturama: 120, 800 i 1000°C, zahvaljujući prelasku hemijske veze u keramičku, povećavaju se čvrstoće probnih tijela. Pri tome, vidljivo je skokovito povećanje čvrstoća probnih tijela na bazi kvarca sa temperaturom, kada se početne čvrstoće sa 5 – 6 MPa na 120°C, povećavaju na oko 10 MPa na 1000°C. Kada je riječ o uzorcima na bazi šamota, dobijeni rezultati pokazuju da sa povećanjem temperature, odnosno žarenjem probnih tijela nije došlo do povećanja čvrstoća (kreću se kao i početne oko 15 MPa), što je donekle neočekivano. Interesantno je da prolongiranjem žarenja probnih tijela na maksimalnoj radnoj temperaturi od 1000°C, na nekoliko ciklusa od po 4-6 sati, nije došlo do povećanja čvrstoća tijela izrađenih od obje mase. Očigledno je da temperiranje probnih tijela na 1000°C u trajanju približno 5 sati dovoljno. Pri tome dolazi do potpune transformacije hemijske u keramičku vezu (a samim tim i do postizanja maksimalnih čvrstoća).

Determinirane fizičke veličine “sirovih” i žarenih probnih tijela ukazuju na zaključak da ispitivane vatrostalne mase: kvarcni pijesak i šamot sa dodatkom gline kao aktivatora vezivanja u masenom omjeru 68:32, vezani sa 12 mas. dijelova 50% rastvora MAP-a daju produkte potrebnog kvaliteta s obzirom na namjenu (vatrostalni betoni i blokovi).

Na ovu konstataciju ukazuje i termootpornost obje mase koja iznosi: 34/35 SK ili 1700/1750°C. Treba reći da su bolji rezultati postignuti sa vatrostalnom masom sastava šamot + glina u odnosu na masu kvarc + glina. Probna tijela izrađena od kvarcne mase, vezani sa 12 mas. % MAP-a, pokazuju nešto niže početne čvrstoće (čvrstoće nakon sušenja na 120°C).

3. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Da sa povećanjem dodatka veziva (50 % rastvor MAP-a) ispitivanim vatrostalnim masama: kvarcni pijesak + glina i šamotno brašno + glina, obje vatrostalne mase (12 masenih dijelova i 25 masenih dijelova veziva na 100 dijelova mase sastava: vatrostalni materijal : glina = 68 : 32), praktično nema povećanja čvrstoće dobijenih probnih tijela (što se nije očekivalo!). Ovo saznanje je veoma bitno sa ekonomske tačke gledišta, s obzirom na visoku cijenu fosfatnog veziva. Dakle, dodatkom oko 10 % MAP-a na 100 masenih dijelova kvarcne ili šamotne mase (obavezan dodatak kvarcu ili šamotu je ilitno-kaolinitna glina u iznosu od 32 %, što je maksimalno moguća količina!), moguće je dobiti vatrostalni materijal zadovoljavajućeg kvaliteta.
- Čvrstoće probnih tijela nakon sušenja na 120°C na bazi šamota posjeduju početne čvrstoće koje se kreću od 14,75 do 18,20 MPa, a probna tijela na bazi kvarca 5 MPa (vrijednosti koje su očekivane i zadovoljavajuće). Žarenjem probnih tijela na temperaturama 800°C čvrstoće uzoraka na bazi šamota se blago smanjuju, ali se ponovo na 1000°C povećavaju te iznose oko 14 MPa. Promjene čvrstoće na temperaturama 800 i 1000°C su posljedica prelaska hemijske u keramičku vezu. Što se tiče pritisne čvrstoće uzoraka na bazi kvarcnog pijeska one se na temperaturi od 800°C blago povećavaju, dok na temperaturi od 1000°C iznose 8 MPa.

- Interesantno je da prolongiranjem žarenja probnih tijela na maksimalnoj radnoj temperaturi od 1000 °C, na nekoliko ciklusa u trajanju 5 h, nije došlo do povećanja čvrstoća tijela izrađenih od obje mase. Očigledno je da je žarenje probnih tijela na 1000°C u trajanju od 5 h dovoljno. Pri tome dolazi do potpune transformacije hemijske u keramičku vezu i postizanje maksimalnih čvrstoća.
- Dakle, pripremljene vatrostralne mase od kvarcnog pijeska, odnosno šamota, sa dodatkom gline u masenom omjeru 68 : 32, vezani sa 12 masenih % rastvora MAP-a daju produkte potrebnog kvaliteta s obzirom na namjenu (vatrostalni betoni i blokovi). Na ovu konstataciju, uz postignute čvrstoće, ukazuje i termootpornost obje vatrostralne mase koja iznosi 34/45 SK ili 1750/1780°C.

4. LITERATURA

- [1] Kingery, WM. D.: Phosphate bonding in refractories, S.B. Massachusetts Institute of Technology, 1948.,
- [2] Drljević, S.: Teoretske i tehnološke osnove proizvodnje vatrostalnog materijala, Fakultet za metalurgiju i materijale u Zenici, Zenica, 1999.,
- [3] Kostić-Gvozdenović Lj., Ninković R.: Neorganska hemijska tehnologija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1997.,
- [4] Volkov-Husović, T.: Ispitivanje vatrostalnih materijala, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2004.,
- [5] Volkov-Husović, T.: Vatrostalni materijali, svojstva i primena, Savez inženjera metalurgije Srbije, Beograd, 2007.,
- [6] Chesters, J. H.: Refractories production and properties, The Iron and Steel Institute, London, 1973.,
- [7] Volkov Husovic T., Jancic R., Mitrakovic D.: Using the image analysis program for prediction of thermal stability behavior of refractory specimen, Mater. Sci. Forum, 492/493 (2005), 561–566.,
- [8] Volkov Husovic, T.: Thermal stability testing of refractory specimen. J. Test. Eval. 35 (1) (2006), 1–5.,
- [9] Muravljev M.: Specijalni betoni i malteri – Monografija, Građevinski fakultet, Beograd, 1999.

PRELIMINARNO ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PROIZVODNJE CEMENTA NISKE TOPLOTE HIDRATACIJE U TC KAKANJ

THE PRELIMINARY EXAMINATION OF THE PRODUCTION POSSIBILITY OF LOW HEAT HYDRATATION CEMENT IN CF KAKANJ

Prof. dr. sc. Ilhan Bušatlić¹, doc. dr. sc. Nevzet Merdić², doc. dr. sc. Nedžad Haračić², as.
Amna Karić¹, dipl. ing., Sumeja Hibović¹, dipl. ing.

¹Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, Bosna i Hercegovina

²Kakanj cement, Heidelbergcement Grup
Kakanj, Bosna i Hercegovina

Ključne riječi: cement, toplota, hidratacija, elektrofilterski pepeo

REZIME

Cement je mineralno hidraulično vezivo koje nastaje sinterovanjem (termičkom obradom) osnovnih minerala cementnog klinkera na temperaturi sinterovanja. U cementnom kompozitu jedino cement reakcijom s vodom razvija toplotu, pa se određivanjem toplote hidratacije cementa dobija slika o količini toplote, odnosno temperaturi masivnog betona. Ugrađivanje cementa nepoznatih termičkih osobina može dovesti do razvijanja velike količine toplote i visokih temperatura, što uzrokuje veliko stezanje betona uz stvaranje brojnih pukotina u betonskoj masi. Time je oslabljena kompaktnost betona, a ujedno i otvoren put u masu raznim korozivnim tvarima. Za određivanje toplote hidratacije cementa u ovom radu korištena je kalorimetrijska metoda, odnosno metoda otapanja. Elektrofilterski pepeo, ima veliki uticaj na dobivene vrijednosti toplote hidratacije, te se može ustanoviti da što je veći sadržaj pepela u cementu, to je toplota koja se oslobađa za vrijeme procesa hidratacije manja.

Keywords: cement, heat, hydration, fly ash

ABSTRACT

Cement is a mineral hydraulic binder which is formed by sintering (heat treatment) primary minerals of cement clinker at a sintering temperature. In the cement composite only cement releases heat by reaction with water, and image about the amount of heat or about temperature of solid concrete is obtained by determination of the heat of hydration of cement. Incorporation of cement with unknown thermal properties can lead to the release of large amounts of heat and high temperatures, which causes a large tightness of concrete with the creation of numerous cracks in the concrete mass. With that the compactness of concrete is weakened, and also the way to the mass is opened for various corrosive substances. In this paper, calorimetric method, or a method of dissolving was used for determination of the heat of hydration of cement. Fly ash, has a great influence on the obtained values of the heat of hydration, and it can be determined that with the higher the content of fly ash in cement, the heat that is released during the process of hydration is less.

1. UVOD

Osnovni hemijski sastojci cementa, odnosno cementnog klinkera, su oksidi kalcijuma, silicijuma, aluminijuma i željeza (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3). Data jedinjenja se u cementu ne javljaju kao slobodna, već su ona uvijek u vidu različitih kompleksnih jedinjenja, a osnovna su: dikalcijum-silikat (C_2S), trikalcijum-silikat (C_3S), trikalcijum-aluminat (C_3A) i tetrakalcijum-alumo-ferit (C_4AF).

Miješanjem cementa sa vodom dolazi do reakcije hidratacije između konstituenata cementa s vodom, tj. dolazi do hidratacije cementa [6]. U striktno hemijskom smislu, hidratacija predstavlja reakciju između bezvodne (anhidritne) komponente i vode pri čemu nastaje nova komponenta, hidrat [2,6]. U hemiji cementa pod hidratacijom se podrazumijeva reakcija između nehidratiranog cementa ili jedne od njegovih komponenti sa vodom, pri čemu dolazi do određenih hemijskih i fizičko-mehaničkih promjena koje za posljedicu imaju vezivanje, ugušćivanje i skrućivanje (solidifikaciju) cementne smjese u čvrstu masu sličnu kamenu [6]. Razumijevanje problema vezanih za trajnost betona napravljenog od cementa, kao što su otpornost na cikluse smrzavanja uz prisustvo soli, brzina karbonizacije, sulfatna otpornost, naknadno formiranje etringita i slični problemi zahtijevaju poznavanje procesa hidratacije kao i produkata nastalih tim procesom [2,6].

2. TOPLOTA HIDRATACIJE CEMENTA

U toku reakcije koja se dešava pri dejstvu vode na cement, a koja ima za posljedicu vezivanje i očvršćavanje cementne mase oslobađaju se znatne količine toplote. Ova se toplota naziva toplotom hidratacije cementa. Pri običnim građevinskim radovima toplota oslobođena pri hidrataciji cementa ne predstavlja problem na koji bi trebalo obratiti pažnju jer se ona gubi zračenjem u atmosferu. Međutim pri izgradnji betonskih objekata velikih masa, kao što su naprimjer hidro-brane, količine toplote razvijene u tako velikoj masi mogu biti izvanredno velike pogotovo što su potencirane slabom toplotnom provodljivošću betona koja sprječava transfer toplote iz unutrašnjosti betonske mase na površinu odnosno u atmosferu. Ovo dovodi do visokih temperatura u samoj betonskoj masi koje mogu dostići i vrijednosti iznad 60°C koje mogu postati uzrokom raznih destrukcija koje se mogu javiti u još neočvrstjeloj betonskoj masi. Ove visoke temperature izazivaju naglo sušenje betonske mase koja se nalazi u fazi hidratacije usljed čega može doći do gubitka vode koja je potrebna za hidrataciju hidrauličnih sastojaka iz cementa. Ukoliko je proces hidratacije i bio završen, visoka temperatura na kojoj se zagrijava betonska konstrukcija velike mase dovodi do naglog sušenja i skupljanja monolitne betonske mase, a što ima za posljedicu stvaranje raznih pukotina u samom betonu. Time se otvara ulaz za eventualni prodor korozivnih voda čime se destrukcija cijele konstrukcije još više ubrzava. Stoga je pri izgradnji betonskih konstrukcija velikih masenih gabarita od presudnog značaja poznavanje karakteristika cementa u pogledu toplote hidratacije, odnosno toplote koju ti cementi razvijaju pri procesu svoje hidratacije [5].

2.1. Reakcije procesa hidratacije cementa

Silikati i aluminati prisutni u cementu reaguju sa vodom pri čemu formiraju odgovarajući hidrat, koji s vremenom očvršćavaju u čvrstu masu. Nastala jedinjenja očvršćavaju različitim brzinama. C_3S hidratizira vrlo brzo i odgovoran je za početne čvrstoće cementa. S druge strane, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ očvršćava daleko sporije.

Hidratacija cementa je vrlo složen proces koji je vrlo težak za izučavanje zbog karaktera nastalih produkata. Naime, rezultat hidratacije nisu kristalični produkti, već, želatinozni - amorfni produkti ili slabo kristalični produkti, koje je teško pratiti i definisati uobičajenim metodama (difrakcija X-zraka). Glavni produkt, koji je veoma važan s obzirom da je nosilac čvrstoće, je slabo kristalični hidratirani kalcijum silikat (CSH), koga često nazivamo *tobermoritni gel*. Sastav ovog produkta je neizvjestan, jer varira u pogledu stehiometrijskih

odnosa CaO/SiO_2 i $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Uz to može sadržavati i neke ione, kao što su: Al^{3+} , Fe^{3+} i SO_4^{2-} kao i hidrate neizreagiranih oksida kalcijuma i aluminija, zatim alumosulfatne hidrate i vodu.

Hidratacija industrijski dobijenih Portland-cemenata se ponekad odvija drugačije u odnosu na hidrataciju pojedinih minerala klinkera. Reakcije hidratacije pojedinih konstituenata utječu jedna na drugu i kao rezultat toga uspostavlja se nova hemijska ravnoteža u tečnoj fazi, a sve to znatno utječe na formiranje produkata hidratacije.

Utjecaj elektrofilterskog pepela na hidrataciju Portland-cementa zavisi o doziranju i vrsti elektrofilterskog pepela, odnosno o njegovoj reaktivnosti. Razvijena toplota hidratacije u Portland-cementu s dodatkom elektrofilterskog pepela u principu se smanjuje, a taj efekat se iskorištava za komponiranje cementnih kompozita s niskom toplotom hidratacije. Samo u nekim slučajevima zamjene Portland-cementa elektrofilterskim pepelom klase C (visok sadržaj CaO) toplota hidratacije nije bila snižena. Ovakvi pepeli sa značajnom količinom CaO imaju latentne hidraulične osobine, što znači da u prisustvu vlage pokazuju pucolansku aktivnost.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Toplota hidratacije metodom otapanja određuje se u kalorimetru koji je prikazan na slici 1.



Slika 1. Kalorimetar

Standard EN 196-8 je europska metoda za određivanje toplote hidratacije cementa pomoću kalorimetra za otapanje, poznata i kao metoda otapanja. Metoda se sastoji od mjerenja toplote otapanja u mješavini kiselina nehidratiziranog cementa i hidratiziranog cementa pod normom propisanim uvjetima, kroz unaprijed određen vremenski period.

Toplota hidratacije za svaki period H_i proizilazi iz razlike između toplote hidratacije nehidratiziranog cementa, Q_a i one hidratiziranog cementa, Q_i [7].

Korigirani prirast temperature se računa iz jednadžbe (1) [7]:

$$\Delta T_C = (\bar{T}_{30} - T_0) - 2[(T_0 - \bar{T}_{-15}) - K(\bar{T}_{30} - T_0)] \quad \dots(1)$$

gdje je:

K – koeficijent toplotnih promjena, u Kelvinima po 15 min po Kelvinu temperaturne razlike,

$$(\text{K}/15\text{min K}^{-1})$$

Toplota otapanja nehidratiziranog cementa \bar{Q}_a , (J/g), računa se iz jednadžbe (2) [7]:

$$\bar{Q}_a = \frac{C \times \Delta T_C}{P} + 0,8(T_f - T_a) + 0,8(T_f - 20) \quad \dots(2)$$

gdje je:

ΔT_C – korigirani prirast temperature, (K),

C – toplotni kapacitet, (J/K),

P – masa nehidratiziranog cementa, (g),

T_f – temperatura na kraju perioda otapanja nehidratiziranog cementa, (°C),

T_a – temperatura nehidratiziranog cementa u trenutku dodavanja u kalorimetar (npr. temperatura okoline), (°C),

0,8 – specifična toplota nehidratiziranog cementa, (J/gK),

-0,8 – temperaturni koeficijent toplote otapanja nehidratiziranog cementa, (J/gK).

Toplota otapanja hidratiziranog cementa, \bar{Q}_i , (J/g), računa se iz jednadžbe (3) [7]:

$$\bar{Q}_i = \frac{C \times \Delta T_c}{P \times F} + 1,7(T_f - T_a) + 1,3(T_f - 20) \quad \dots(3)$$

gdje je:

P – masa hidratiziranog cementa, (g),

T_f – temperatura na kraju perioda otapanja hidratiziranog uzorka, (°C),

T_a – temperatura hidratiziranog cementa u trenutku dodavanja u kalorimetar (npr. temperatura

okoline), (°C),

F – faktor korekcije za vezanu vodu,

1,7 – specifična toplota hidratiziranog cementa, (J/gK),

-1,3 – temperaturni koeficijent toplote otapanja hidratiziranog cementa, (J/gK).

Faktor korekcije za vezanu vodu računa se iz jednadžbe(4) [7]:

$$F = \frac{100 - m_h}{100 - m_a} \quad \dots(4)$$

gdje je:

m_h – promjena mase žarenjem hidratiziranog uzorka, u postocima po masi (%),

m_a – promjena mase žarenjem nehidratiziranog uzorka, u postocima po masi (%).

Toplota hidratacije cementa, H_i , koja se odnosi na 20°C, računa se i izražava u J/g, kao razlika između toplote otapanja nehidratiziranog i hidratiziranog cementa iz jednadžbe (5) [7]:

$$H_i = \bar{Q}_a - \bar{Q}_i \quad \dots(5)$$

3.1. Rezultati ispitivanja

Za određivanje toplote hidratacije uzeta su tri uzorka cemenata, a to su uzorci:

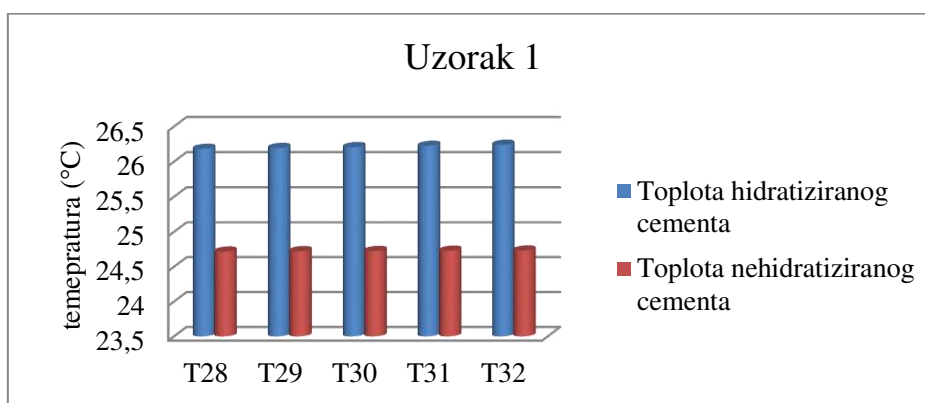
- Uzorak 1, koji se sastoji od 96 % klinkera i 4 % gipsa
- Uzorak 2, koji se sastoji od 68 % klinkera, 28 % elektrofilterskog pepela i 4 % gipsa
- Uzorak 3, koji se sastoji od 54 % klinkera, 42 % elektrofilterskog pepela i 4 % gipsa

Tabela 1. Ispitivanje toplote hidratacije za uzorak 1

Temperatura (°C) uzorka u određenom vremenu (min)	Temperatura hidratiziranog cementa	Temperatura nehidratiziranog cementa
T ₁	22,654	21,336
T ₂	22,660	21,345
T ₃	22,675	21,450
T ₄	22,680	21,458
T ₅	22,684	21,462
T _{sr} (T ₋₁₅)	22,671	21,410
Pauza od 5 do 13 minute		
T ₁₃	22,661	21,121
T ₁₄	22,668	21,125
T ₁₅	22,669	21,128

Nastavak tabele 1.

T_{16}	22,723	21,133
T_{17}	22,780	21,138
$T_{sr} (T_0, T_a)$	22,700	21,129
$T_{okoline}$	19,340	19,000
Pauza od 17 do 28 minute		
T_{28}	26,181	24,716
T_{29}	26,193	24,722
T_{30}	26,205	24,725
T_{31}	26,224	24,729
T_{32}	26,239	24,732
$T_{sr} (T_{30}, T_f)$	26,208	24,725
Gubitak žarenjem	25,940	0,830



Dijagram 1. Temperature hidratacije za uzorak 1 određena metodom otapanja

U tabeli 1. prikazane su temperature otapanja cementa tokom cijelog procesa, a za određivanje toplote otapanja korišteni su podaci od 28 do 32 minute za hidratizirani i nehidratizirani uzorak kao što se vidi na dijagramu 1. Iz tabele i dijagrama se može vidjeti da hidratizirani uzorak pokazuje veću temperaturu u odnosu na nehidratizirani uzorak. Toplotni kapacitet cementa (C) iznosi 2057,077 J/K, a koeficijent toplotnih promjena (K) iznosi 0,01949 K/15minK⁻¹. Korigirani prirast temperature (ΔT_C) iznosi 10,768K. Faktor korekcije za vodu (F) iznosi 0,747. Toplota otapanja nehidratiziranog cementa (Q_a) iznosi 7392,14 J/g, a toplota otapanja hidratiziranog cementa (Q_i) iznosi 7082,06J/g. Toplota hidratacije (H_i) za ovaj uzorak iznosi 310,1J/g.

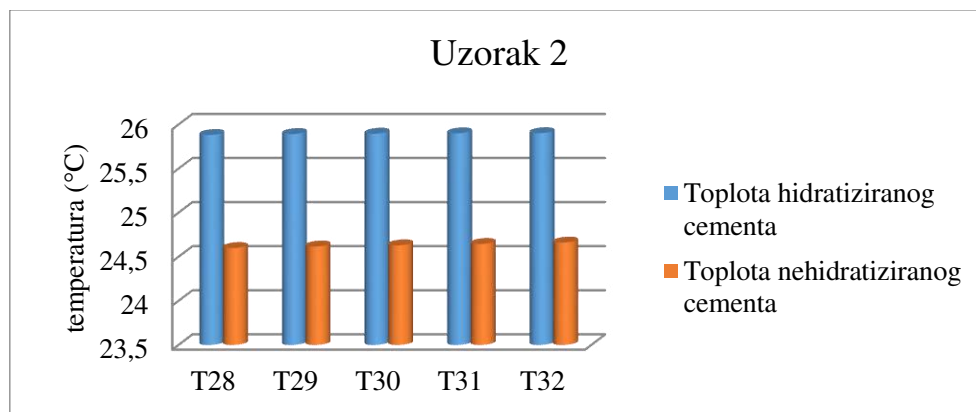
Tabela 2. Ispitivanje toplote hidratacije za uzorak 2

Temperatura (°C) uzoraka u određenom vremenu (min)	Temperatura hidratiziranog cementa	Temperatura nehidratiziranog cementa
	T_1	22,354
T_2	22,362	21,245
T_3	22,375	21,252
T_4	22,382	21,258
T_5	22,384	21,262
$T_{sr} (T_{-15})$	22,371	21,251
Pauza od 5 do 13 minute		
T_{13}	22,661	21,021

Nastavak tabele 2.

T ₁₄	22,668	21,025
T ₁₅	22,669	21,028
T ₁₆	22,723	21,033
T ₁₇	22,78	21,038
T _{sr} (T ₀ , T _a)	22,700	21,029
T okoline	19,340	19,000
Pauza od 17 do 28 minute		
T ₂₈	25,881	24,599
T ₂₉	25,892	24,617
T ₃₀	25,896	24,630
T ₃₁	25,900	24,645
T ₃₂	25,902	24,661
T _{sr} (T ₃₀ , T _f)	25,894	24,630
Gubitak žarenjem	26,090	0,870

Tabela 2. se odnosi na temperaturu otapanja hidratiziranog i nehidratiziranog uzorka za cjelovito ispitivanje, a za određivanje toplote otapanja korišteni su podaci od 28 do 32 minute. Potvrdu toga predstavlja dijagram 2. sa kojeg se može vidjeti da hidratizirani uzorak ima veću temperaturu od nehidratiziranog uzorka. Toplotni kapacitet cementa (C) iznosi 2057,077 J/K. Koeficijent toplotnih promjena (K) iznosi 0,01949 K/15minK⁻¹. Korigirani prirast temperature (ΔT_C) iznosi 10,351K. Faktor korekcije za vodu (F) iznosi 0,746. Toplota otapanja nehidratiziranog cementa (Q_a) iznosi 7105,86 J/g, a toplota otapanja hidratiziranog cementa (O_i) iznosi 6818,49 J/g. Toplota hidratacije (H_i) za ovaj uzorak iznosi 287,4 J/g.



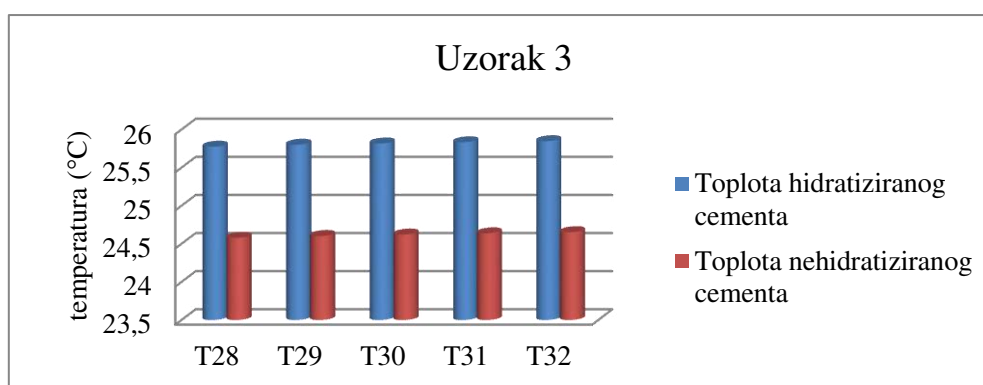
Dijagram 2. Temperature hidratacije u uzorku 2

Tabela 3. Ispitivanje toplote za uzorak 3

Temperatura (°C) uzoraka u određenom vremenu (min)	Temperatura hidratiziranog cementa	Temperatura nehidratiziranog cementa
	T ₁	22,304
T ₂	22,319	21,208
T ₃	22,324	21,177
T ₄	22,327	21,116
T ₅	22,332	21,090
T _{sr} (T ₋₁₅)	22,321	21,165
Pauza od 5 do 13 minute		

Nastavak tabele 3.

T ₁₃	22,655	21,049
T ₁₄	22,657	21,051
T ₁₅	22,66	21,051
T ₁₆	22,663	21,053
T ₁₇	22,666	21,054
T _{sr} (T ₀ , T _a)	22,660	21,052
T okoline	19,340	19,500
Pauza od 17 do 28 minute		
T ₂₈	25,774	24,578
T ₂₉	25,800	24,602
T ₃₀	25,816	24,621
T ₃₁	25,832	24,637
T ₃₂	25,846	24,652
T _{sr} (T ₃₀ , T _f)	25,814	24,618
Gubitak žarenjem	26,290	1,01



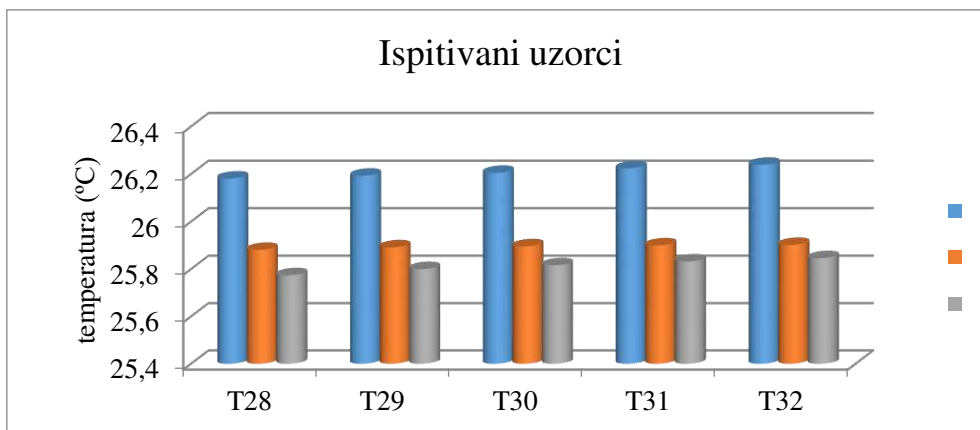
Dijagram 3. Toplota hidratcije u uzorku 3

Tabela 3. odnosi se na rezultate ispitivanja toplote otapanja od 1 do 32 minute, sa pauzama u određenim vremenskim intervalima. Dijagram 3. pokazuje vrijednosti ispitivanja temperatura hidratiziranog i nehidratiziranog uzorka od 28 minute do 32 minute, pri čemu se može vidjeti da hidratizirani uzorak ima veću temperaturu od nehidratiziranog uzorka. Toplotni kapacitet cementa (C) iznosi 2057,077 J/K, a koeficijent toplotnih promjena (K) iznosi 0,01949 K/15minK⁻¹. Korigirani prirast temperature (ΔT_C) iznosi 8,648 K. Faktor korekcije za vodu (F) iznosi 0,745. Toplota otapanja nehidratiziranog cementa (Q_a) iznosi 5937,86 J/g, a toplota otapanja hidratiziranog cementa (Q_i) iznosi 5707,05 J/g. Toplota hidratacije (H_i) za ovaj uzorak iznosi 230,8 J/g.

3.1.1. Usporedba temperatura hidratiziranih uzoraka cementa

Tabela 4. Poređenje temperatura hidratiziranih uzoraka cementa

Temperatura (°C) u određenom vremenu (min)	Ispitivani uzorci		
	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3
T ₂₈	26,181	25,881	25,774
T ₂₉	26,193	25,892	25,800
T ₃₀	26,205	25,896	25,816
T ₃₁	26,224	25,900	25,832
T ₃₂	26,239	25,902	25,846



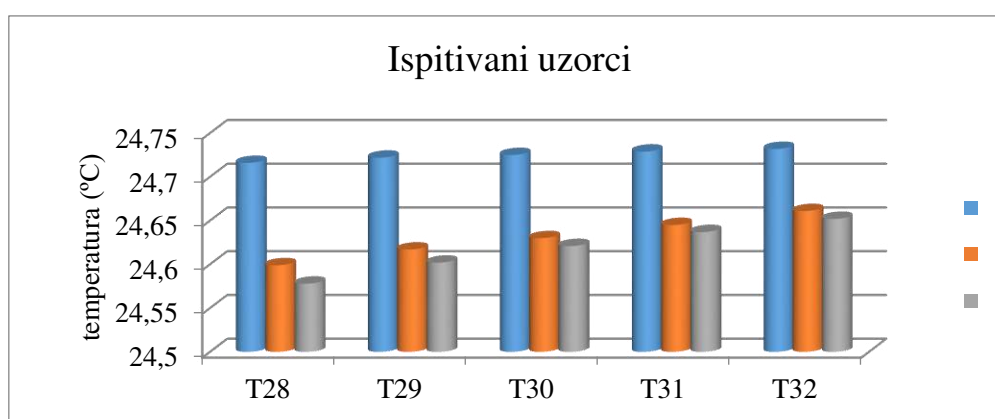
Dijagram 4. Temperature hidratiziranih uzoraka cementa

Tabela 4. i dijagram 4. odnose se na rezultate oslobođenih temperatura dobijenih metodom otapanja za sve tri uzorka cementa, a iz tabele i dijagrama se može zaključiti da najveću temperaturu oslobađa uzorak 1, a najmanju temperaturu oslobađa uzorak 3.

3.1.2. Usporedba temperatura nehidratiziranih uzoraka cementa

Tabela 5. Poređenje temperatura nehidratiziranih uzoraka cementa

Temperatura (°C) u određenom vremenu (min)	Ispitivani uzorci		
	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3
T ₂₈	24,716	24,599	24,578
T ₂₉	24,722	24,617	24,602
T ₃₀	24,725	24,630	24,621
T ₃₁	24,729	24,645	24,637
T ₃₂	24,732	24,661	24,652



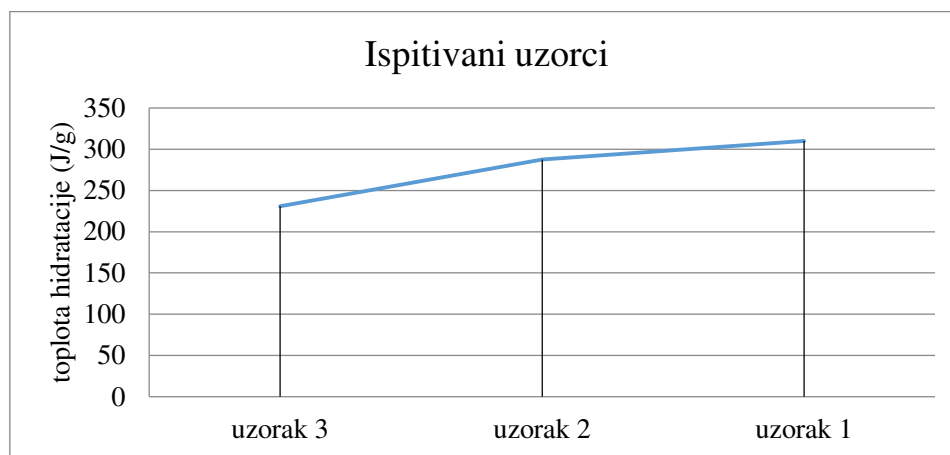
Dijagram 5. Toplote otapanja nehidratiziranih uzoraka cementa

U tabeli 5. i dijagramu 5. navedeni su rezultati ispitivanja oslobođenih temperatura nehidratiziranih uzoraka cementa, u periodu od 28 do 32 minute. Iz tabele i dijagrama može se zaključiti da najmanju temperaturu ima uzorak 3, a najveću temperaturu uzorak 1.

3.1.3. Usporedba dobijenih toplota hidratacije metodom otapanja za uzorak 1, uzorak 2 i uzorak 3

Tabela 6. Poređenje toplota hidratacije za tri uzorka cementa

Ispitivani uzorci	Toplota hidratacije H_i (J/g)
Uzorak 1	310,10
Uzorak 2	287,37
Uzorak 3	230,81



Dijagram 6. Toplota hidratacije za tri uzorka cementa

Tabela 6. i dijagram 6. su navedeni iz potrebe da se usporede oslobođene toplote hidratacije za tri uzorka cementa, koje su dobijene metodom otapanja. Iz tabele i dijagrama se vidi da najveću toplotu hidratacije oslobađa uzorak 1 dok najmanju toplotu hidratacije oslobađa uzorak 3.

3.2. Diskusija

U radu su ispitivane tri vrste cementa sa različitim sadržajem pepela. Prema dobijenim rezultatima najveću toplotu hidratacije pokazuje uzorak 1 (310,10 J/g), a najmanju vrijednost pokazuje uzorak 3 (230,81 J/g) koji u svom sastavu ima najviše letećeg pepela od svih ispitivanih uzoraka. Razlog za najmanju vrijednost toplote hidratacije u uzorku 3 leži u činjenici da ovaj uzorak u svom sastavu ima najmanju količinu C_3S i C_3A , zato što je dodatkom letećeg pepela u ovaj uzorak ta količina se značajno smanjila pa je samim tim došlo do smanjenja toplote hidratacije. Razlog zbog najveće vrijednosti toplote hidratacije kod uzorka 1 se može zahvaliti velikoj količini C_3A u tom uzorku, jer je to čisti Portland-cement. Poznato je da najveću toplotu hidratacije oslobađa mineral C_3A , a dodatkom letećeg pepela u cement u različitim omjerima, sadržaj C_3A se smanjuje, jer leteći pepeo u svom sastavu ima neznatne količine C_3A , a to znači ako u uzorku cementa ima više letećeg pepela bit će i manji sadržaj C_3A .

Prema EN 197-1 da bi cement imao oznaku za nisku toplotu hidratacije njegova vrijednost ne smije biti veća od 270 J/g, a prema našim rezultatima samo jedan cement bi mogao zadovoljiti taj standard, a to je uzorak 3 čija je vrijednost toplote hidratacije 230,81 J/g.

Što se tiče uzorka 2 njegova toplota hidratacije iznosi 287,37 J/g, što je za 17 J/g veća vrijednost od standardne propisane vrijednosti. Pošto ta razlika od 17 J/g nije velika mogla bi se uraditi dodatna ispitivanja za ovu vrstu cementa, tako da se postojećoj recepturi za proizvodnju ove vrste cementa poveća sadržaj letećeg pepela do 35%, jer prema standardu

sadržaj letećeg pepela kod ove vrste cementa se kreće od 21 do 35%. Povećanjem sadržaja letećeg pepela do 35% dobili bi vjerovatno manje vrijednosti toplote hidratacije, ali bi u tom slučaju dobili i manje vrijednosti pritiskne čvrstoće pa bi na to trebalo obratiti naročitu pažnju.

4. ZAKLJUČAK

Toplota hidratacije je veoma bitan parametar pri ocjeni kvaliteta cementa. Na osnovu provedenih ispitivanja se može zaključiti da pucolanske komponente, u ovom slučaju leteći pepeo, ima veliki uticaj na dobivene vrijednosti toplote hidratacije. Pregledom eksperimentalnog dijela se može ustanoviti da što je veći sadržaj letećeg pepela u cementu, to je toplota koja se oslobađa za vrijeme procesa hidratacije manja. U principu produkti hidratacije pucolanskih reakcija su slični produktima kod Portland-cementa, ali su malo drugačijeg stehiometrijskog sastava. Dakle samo uzorak 3 zadovoljava zahtjeve standarda EN 197-1 po pitanju toplote hidratacije, te jedino ovaj cement u svom nazivu može imati oznaku LH (low heat) što je oznaka za cement niske toplote hidratacije. U slučaju daljeg povećanja sadržaja letećeg pepela, tj. u slučaju smanjenja učešća cementnog klinkera u sastavu cementa došlo bi do daljeg smanjenja vrijednosti toplote hidratacije. Pored oznake cementa LH (low heat), u slučaju da izmjerena vrijednost toplote hidratacije cementa iznosi manje od 220 J/g onda bi taj cement mogao u svom nazivu imati oznaku VLH (very low heat) što označava cimente sa veoma niskom toplotom hidratacije.

5. LITERATURA

- [1] Brzaković, P.: Priručnik za proizvodnju i primjenu građevinskih materijala nemetalnog porijekla, Knjiga 1, Orion Art, Beograd, 2000.,
- [2] Pertovski P., Bušatlić I.: Cementi i druga neorganska mineralna veziva, Hijatus, Zenica, 2006.,
- [3] Bušatlić, I.: Dodaci cementu, Hijatus, Zenica, 2013.,
- [4] Krolo, P.: Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilišta u Splitu, Split, 1999.,
- [5] Đureković, A.: Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, Institut građevinarstva Hrvatske i Školska knjiga, Zagreb, 1996.,
- [6] Bušatlić, I.: Prilog proučavanju promjena reaktivnosti i osobina cementa sa dodatkom elektrofilterskog pepela Termoelektrane Kakanj, Doktorska disertacija, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2008.,
- [7] Europski standard za određivanje toplote hidratacije cementa, EN 196-8, 2010.,
- [8] Terzić, N.: Usporedna hemijska analiza cementa klasičnom metodom (EN 196-2) i XRF spektrometrijom, Diplomski rad, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2011.,
- [9] Bikić, F.: Praktikum iz opšte i neorganske hemije, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2010.

UTJECAJ RAZLIČITIH TIPOVA ELEKTROFILTERSKOG PEPELA NA SVOJSTVA SAMOZBIJAJUĆEG BETONA

THE EFFECT OF DIFFERENT TYPES OF FLY ASH ON SELF- COMPACTING CONCRETE PROPERTIES

Doc. dr. sc. Adnan Mujkanović, prof. dr. sc. Ilhan Bušatlić, prof. dr. sc. Marina
Jovanović, Dženana Bećirhodžić, dipl. ing.
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH

Ključne riječi: samozbijajući beton, svojstva, elektrofilterski pepeo

REZIME

U ovom radu istraživana je utjecaj dvije različite vrste elektrofilterskog pepela na svojstva samozbijajućeg betona u svježem i očvrslom stanju: pepela Termoelektrane „Kakanj“ i pepela Termoelektrane „Tuzla“. Rezultati ispitivanja svojstava svježeg samozbijajućeg betona pokazuju da dodatak elektrofilterskog pepela iz TE Kakanj vodi poboljšanju reoloških svojstava svježe mješavine samozbijajućeg betona, dok sa upotrebom elektrofilterskog pepela iz TE Tuzla povećava kohezivnost mješavine i njena potreba za vodom. U pogledu čvrstoće na pritisak i na savijanje, te brzine prirasta čvrstoće nisu zabilježene značajnije razlike između betona sa različitim vrstama pepela.

Key words: self-compacting concrete, properties, fly ash

ABSTRACT

In this paper the effect of two different fly ash types on the properties of self-compacting concrete in fresh state and hardened state was investigated: fly ash from Thermal power plant “Kakanj” and fly ash from Thermal power plant “Tuzla”. The results of testing fresh self-compacting concrete properties show that addition of fly ash from TPP “Kakanj” leads to improvement of fresh self-compacting concrete mixture rheology, while using fly ash from TPP “Tuzla” increase cohesivity of mixture and its water demand. Testing of compressive strength, flexural strength and rate of strength development showed that there were not significant differences between two concretes in hardened state.

1. UVOD

Samozbijajući beton (eng. Self-Compacting Concrete, Self-Consolidating Concrete, SCC) je savremeni cementni kompozit koji se svrstava u betone visoke kvalitete. Samozbijajući beton ima sposobnost tečenja pod utjecajem vlastite težine i u potpunosti popunjava oplatu zaobilazeći armaturu, te zadržava horizontalnu površinu bez potrebe za zbijanjem upotrebom vibracijskih uređaja [1]. Osnovna svojstva ovog betona su odlična obradljivost, kao i otpornost na segregaciju, a zadržava i stabilan sastav tokom transporta i ugradnje, kao i nakon ugradnje [1,2,3,4]. Samozbijajući beton je pogodan za teške konstrukcije i složene kalupe, te sve druge primjene koje zahtijevaju visoku kvalitetu i završnu obradu [1,5,6,7]. Od konvencionalnog betona razlikuje po specifičnom svojstvu koje se naziva samozbijanje. Ovaj beton zahtijeva kombinaciju tri različita ključna svojstva: sposobnosti popunjavanja, sposobnosti prolaženja, i otpornosti na segregaciju. Sposobnost popunjavanja je sposobnost svježeg betona da teče pod utjecajem vlastite težine i u potpunosti popunjava oplatu. Sposobnost prolaženja je sposobnost prolaska kroz zatvorene ili sužene prostore, uske otvore i između armature. Otpornost na segregaciju je sposobnost svježeg betona da zadrži uniformnu raspodjelu sastavnih materijala tokom transporta, ugradnje i zbijanja [1,2,5,6]. Elektrofilterski pepeo se dobiva elektrostatskim ili mehaničkim izdvajanjem praškastih čestica iz dimnih plinova peći loženih samljevenim ugljem. Kao mineralni dodatak, elektrofilterski pepeo doprinosi svojstvima samozbijajućeg betona kroz svoje fizičke i hemijske utjecaje. Naime, kada se u beton dodaje elektrofilterski pepeo, on djeluje dvojako: kao fina frakcija agregata u mješavini svježeg betona i kao vezivna komponenta u procesu očvršćavanja [2,8].

2. EKSPERIMENTALNI RAD

U cilju utvrđivanja utjecaja različitih vrsta elektrofilterskog pepela izvršeno je projektovanje sastava samozbijajućeg betona, a zatim su pripremljene i ispitane svježe betonske mješavine. Nakon pripreme uzoraka očvrstlog betona i njihovog njegovanja izvršeno je ispitivanje svojstava betona u očvrstlom stanju.

2.1. Projektovanje sastava samozbijajućeg betona

U ovom istraživanju, projektovanje sastava mješavina samozbijajućeg betona izvršeno je prema UCL metodi [9]. UCL metoda uključuje procjenjivanje proporcija mješavine za dati skup potrebnih svojstava, a nakon toga ispitivanje svojstava mješavine, i ukoliko je potrebno, prilagođavanje i poboljšavanje sastava mješavine samozbijajućeg betona [9].

2.1.1. Sastav mješavina samozbijajućeg betona

Mješavine samozbijajućeg betona pripremljene su iz lokalno dostupnih sirovina. Kao vezivna komponenta korišten je Portland-cement CEM I 52,5 N iz Tvornice cementa Kakanj. Kao agregat u betonskoj mješavini korišten je trofrakcijski drobljeni krečnjak, sa frakcijama 0-4, 4-8 i 8-16 mm. Kao mineralni dodaci korišteni su elektrofilterski pepeli iz Termoelektrane „Kakanj“ i Termoelektrane „Tuzla“. Kao hemijski aditivi korišteni su superplastifikator (SP) na bazi polikarboksilat etera Dynamon PC 30 ES i modifikator viskoziteta (VMA) Stabilizer strong ES proizvođača Mapei Betontechnik GmbH. Kao punilo je korišteno krečnjačko kameno brašno. U tabelama 1. i 2. date su bitne karakteristike krečnjačkog agregata, a u tabeli 3. hemijski sastav i fizičke karakteristike elektrofilterskog pepela TE Kakanj i TE Tuzla.

Tabela 1. Granulometrijski sastav agregata

Sito [mm]	Kumulativna masa [%]		
	0 – 4 mm	4 – 8 mm	8 – 16 mm
22,4	100	100	100
16	100	100	93,6
12,5	100	100	35,3
8	100	98,5	4,03
6,3	99,1	63,2	3,8
4	97,71	3,85	3,2
2	65,38	2,54	2,4
1	46,99	2,1	2,0
0,7	34,53	2,05	1,56
0,5	28,96	1,96	1,24
0,25	21,38	1,84	1,1
0,125	16,52	1,26	0,95
0,063	13,09	0,41	0,77
0	0,01	0,02	0,03

Tabela 2. Gustoća i upijanje vode agregata

Svojstvo	Frakcija agregata		
	0 – 4 mm	4 – 8 mm	8 – 16 mm
Gustoća u suhom stanju (ρ_{rd}), Mg/m ³	2,65	2,69	2,69
Prividna gustoća agregata (ρ_a), Mg/m ³	2,74	2,74	2,72
Gustoća u zasićenom površinski suhom stanju (ρ_{ssd}), Mg/m ³	2,68	2,70	2,70
Upijanje vode (WA ₂₄), Mg/m ³	0,23	0,21	0,21

Tabela 3. Hemijski sastav i fizičke karakteristike punila i elektrofilterskog pepela TE Kakanj i TE Tuzla

Komponenta	EFP TE Kakanj	EFP TE Tuzla	Punilo
G.Ž. [%]	0,14	2,60	41,62
SiO ₂ [%]	44,85	53,03	0,20
Al ₂ O ₃ [%]	20,20	19,73	0,15
Fe ₂ O ₃ [%]	8,58	10,50	0,30
CaO [%]	16,83	9,32	47,34
MgO [%]	2,62	1,89	8,47
Ostalo [%]	6,77	2,92	1,92
Specifična površina po Blaine-u [cm ² /g]	2530	2980	2260
Gustoća [g/cm ³]	2,65	1,98	2,71
Čestice <45µm [%]	62,2	92,5	53,9

U tabeli 4. dati su sastavi mješavina samozbijajućeg betona sa dvije vrste pepela: SCC I sa pepelom iz TE Kakanj i SCC II sa pepelom iz TE Tuzla.

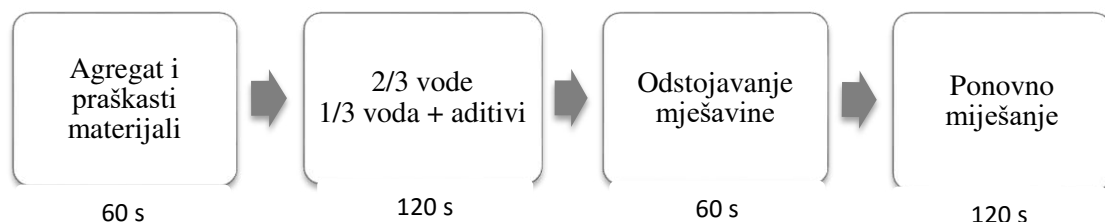
Tabela 4. Sastav mješavina samozbijajućeg betona

Komponente	Sastav SCC I (1 m ³)	Sastav SCC II (1 m ³)
Cement (kg)	290,00	290,00
Elektrofilterski pepeo (kg)	110,00	110,00
Punilo (kg)	74,00	45,00
Voda (dm ³)	176,20	189,0
Agregat 0-4 mm (kg)	941,58	941,58
Agregat 4-8 mm (kg)	316,58	316,58
Agregat 8-16 mm (kg)	475,25	475,25
SP (dm ³)	4,39	5,67
VMA (dm ³)	1,73	1,64

Iz tabele 4. uočava se da mješavina SCC II sadrži veću količinu vode i superplastifikatora, a manju količinu punila u odnosu na mješavinu SCC I. Iako je prvobitna zamisao bila da se pripreme dvije mješavine identičnog sastava, pokazalo se da je, zbog znatno manje gustoće i veće specifične površine pepela iz TE Tuzla, bilo nemoguće postići konzistenciju mješavine koja je u rangu bilo koje kategorije samozbijajućeg betona. Iz tog razloga mješavini SCC II dodata je veća količina vode i superplastifikatora. Značajne razlike u gustoći i specifičnoj površini razlog su i smanjenom udjelu punila u mješavini SCC II. Naime, prema UCL metodi projektovanja sastava samozbijajućeg betona fiksira se udio krupnog agregata, sitnog agregata i paste (smjesa cementa, pepela, punila i vode). Kako je maseni udio cementa i pepela isti kod dvije mješavine, jedino se promjenom količine punila mogao postići zadati udio paste u mješavini.

2.2. Priprema betonskih mješavina

Obje mješavine samozbijajućeg betona pripremljene su u laboratorijskoj mješalici, a procedura miješanja prikazana je na slici 1.



Slika 1. Procedura miješanja mješavine samozbijajućeg betona

2.3. Ispitivanje svojstava svježih mješavina samozbijajućeg betona

Na svježim mješavinama samozbijajućeg betona izvršena su sljedeća ispitivanja:

- rasprostiranje slijeganjem (BAS EN 12350-8),
- V-lijevak (BAS EN 12350-9),
- L-kutija (BAS EN 12350-10),
- Otpornost na segregaciju (BAS EN 12350-11),
- J-prsten (BAS EN 12350-12).

Metoda rasprostiranja slijeganjem (slump-flow) koristi se za procjenu sposobnosti popunjavanja samozbijajućeg betona, kao i tečenja samozbijajućeg betona [1,10]. Ispitivanje se vrši prema standardu BAS EN 12350-8, a prikazano je na slici 2. Vrijeme tečenja kroz V-lijevak je vrijeme za koje određeni volumen svježe mješavine samozbijajućeg betona prođe kroz otvor lijevka i pokazuje sposobnost popunjavanja samozbijajućeg betona [1,11]. Ispitivanje se vrši prema standardu BAS EN 12350-9 i prikazano je na slici 4. Ispitivanje L – kutijom koristi se za procjenu sposobnosti samozbijajućeg betona kroz uske otvore između armaturnih šipki i drugih prepreka bez segregacije ili blokiranja [1,12]. Ispitivanje se vrši prema standardu BAS EN 12350-10 i prikazano je na slici 5. Ispitivanje otpornosti na segregaciju se koristi za procjenu otpornosti samozbijajućeg betona na segregaciju [1,13]. Ispitivanje se vrši prema standardu BAS EN 12350-11 i prikazano je na slici 6. Ispitivanje J-prstenom pokazuje ponašanje samozbijajućeg betona pri blokiranju [1,14]. Ispitivanje se vrši prema standardu BAS EN 12350-12 i prikazano je na slici 3.



Slika 2. Ispitivanje rasprostiranja slijeganjem



Slika 3. Ispitivanje J-prstenom



Slika 4. Ispitivanje vremena tečenja kroz V-lijevak



Slika 5. Ispitivanje L-kutijom



Slika 6. Ispitivanje otpornosti na segregaciju

Od pripremljenih mješavina samozbijajućeg betona napravljene su po tri kocke dimenzije 150×150×150 mm za određivanje čvrstoće na pritisak, kao i po tri prizme dimenzija 100×100×400 mm za ispitivanje čvrstoće na savijanje. Nakon 24 sata od ugradnje, uzorci su izvađeni iz kalupa i njegovani u termostatanom bazenu do ispitivanja.

2.4. Ispitivanje svojstava očvrstlog samozbijajućeg betona

Na uzorcima očvrstlog samozbijajućeg betona izvršena su sljedeća ispitivanja:

- čvrstoća na pritisak (BAS EN 12390-3),
- čvrstoća na savijanje (BAS EN 12390-5),

Ispitivanje čvrstoće na pritisak uzoraka samozbijajućeg betona izvršeno je prema standardu BAS EN 12390-3. Ispitani su uzorci starosti: 1, 2, 7, 14, 28 i 56 dana. Ispitivanje čvrstoće na savijanje provedeno je na uzorcima starosti 56 dana, prema standardu BAS EN 12390-5.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Rezultati ispitivanja svježih betonskih mješavina

Rezultati ispitivanja svježih betonskih mješavina prikazani su u tabeli 5.

Tabela 5. Rezultati ispitivanja svježih betonskih mješavina

Ispitivanje		SCC I	SCC II
Rasprostiranje slijeganjem	Prosječni dijametar (mm)	745	720
	T ₅₀₀ (s)	1,74	2,77
V-lijevak (s)		7,42	7,84
L-kutija (H ₂ /H ₁)		0,84	0,80
Omjer segregacije (%)		4,82	4,77
J-prsten	Prosječni dijametar (mm)	740	710
	T ₅₀₀ (s)	1,95	3,18
	Razlika visina (mm)	12	16

Iz rezultata prikazanih u tabeli 2. uočava se da mješavina SCC I ima veća vrijednost rasprostiranja slijeganjem, rasprostiranja u J-prstenu, kao i kraće vrijeme T₅₀₀, te vrijeme prolaska kroz V-lijevak. Nadalje, odnos visina (H₂/H₁) kod ispitivanja L-kutijom je veći kod mješavine SCC I, dok omjer segregacije ima slične vrijednosti.

3.2. Rezultati ispitivanja samozbijajućeg betona u očvrslom stanju

U tabeli 6. prikazani su rezultati ispitivanja čvrstoće na pritisak i savijanja uzoraka samozbijajućeg betona.

Tabela 6. Rezultati ispitivanja očvrsljih uzoraka samozbijajućeg betona

Ispitivanje	Period	SCC I	SCC II
Čvrstoća na pritisak (MPa)	1 dan	16,2	16,6
	2 dana	25,0	24,2
	7 dana	43,9	41,5
	14 dana	51,3	51,6
	28 dana	57,4	61,8
	56 dana	59,6	65,4
Čvrstoća na savijanje (MPa)	56 dana	9,76	9,76

Kada je u pitanju čvrstoća na pritisak, uočava se da nema značajnijih razlika između uzoraka sa pepelom iz TE Kakanj (SCC I) i uzoraka sa pepelom iz TE Tuzla (SCC II) tokom cijelog perioda ispitivanja, od 1 do 56 dana. Čvrstoća na savijanje izmjerena nakon 56 dana ima identične vrijednosti.

4. ZAKLJUČCI

U cilju utvrđivanja prirode utjecaja različitih tipova elektrofilterskog pepela na svojstva samozbijajućeg betona, pripremljene su mješavine u kojima je 27,5 mas. % cementa CEM I zamijenjeno sa elektrofilterskim pepelom iz TE Kakanj, odnosno elektrofilterskim pepelom TE Tuzla. Korišteni pepeli se značajno razlikuju i po hemijskom sastavu i po fizičkim karakteristikama.

Na temelju rezultata ispitivanja mogu se donijeti slijedeći zaključci:

- Upotrebom elektrofilterskog pepela iz TE Kakanj dobivena je mješavina samozbijajućeg betona dobrih reoloških svojstava. Mješavina sastavljena sa proračunatim udjelima komponenata postigla je očekivane vrijednosti rasprostiranja tečenjem, tečenja u V-lijevku, L-kutiji i J-prstenu, uz dozvoljeni omjer segregacije.
- Mješavina sa elektrofilterskim pepelom iz TE Tuzla, izrađena u skladu sa proračunatim udjelima komponenata, je suviše viskozna i ne odlikuje se svojstvima samozbijanja. Iz toga razloga, neophodno je povećanje vodocementnog faktora sa 0,44 na 0,47 i udjela superplastifikatora sa 1,1 na 1,4 % u odnosu na masu veziva.
- U pogledu čvrstoće na pritisak i na savijanje, te brzine prirasta čvrstoće nisu zabilježene značajnije razlike između betona sa različitim vrstama pepela.

Zahvalnica

Autori zahvaljuju Ministarstvu obrazovanja i nauke FBiH na finansijskoj podršci. Rezultati istraživanja prikazani u radu dio su projekta „Primjena elektrofilterskog pepela u proizvodnji samozbijajućeg betona“.

5. REFERENCE

- [1] De Schutter G., J. M. Bartos P., Domone P., Gibbs J.: Self-Compacting Concrete, Whittles Publishing, Dunbeath, 2008.,
- [2] Liu, M.: Wider Application of Additions in Self-compacting Concrete, Doctoral thesis, University College London, London, 2009.,
- [3] Skazlić M., Vujica M.: Environmentally-friendly Self-Compacting Concrete, Građevinar 64, Pages 905-913, 2012.,
- [4] Alagušić M., Lavriv F.: Eksperimentalno određivanje reoloških svojstava samozbijajućeg betona, Građevinski fakultet, Zagreb, 2010.,
- [5] Živković, S.: Samozbijajući beton – svojstva i tehnologija, Pregledni rad, Materijali i konstrukcije 46 (2003) 3-4, pp. 14-23.,
- [6] Vujica, M.: Samozbijajući ekološki održivi betoni, Građevinski fakultet, Zagreb, 2011.,
- [7] The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use, EFNARC, Farnham, 2005.,
- [8] Standard BAS EN 197-1:2013, Cement - Dio 1: Sastav, specifikacije i kriteriji usklađenosti cemenata za opću upotrebu.,
- [9] Domone, P.: Proportioning of self-compacting concrete – The UCL method, Department of Civil, Environmental and Geomatic Engineering, University College London, London, 2009.,
- [10] Standard BAS EN 12350-8:2011, Ispitivanje svježeg betona – Dio 8: Samougrađujući beton – Ispitivanje rasprostiranja slijeganjem.,
- [11] Standard BAS EN 12350-9:2011, Ispitivanje svježeg betona – Dio 9: Samougrađujući beton – Ispitivanje V-lijevkom.,
- [12] Standard BAS EN 12350-10:2011, Ispitivanje svježeg betona – Dio 10: Samougrađujući beton – Ispitivanje L-posudom.,
- [13] Standard BAS EN 12350-11:2011, Ispitivanje svježeg betona – Dio 11: Samougrađujući beton – Ispitivanje segregacije prosijavanjem.,
- [14] Standard BAS EN 12350-12:2011, Ispitivanje svježeg betona – Dio 12: Samougrađujući beton – Ispitivanje J-prstenom.,
- [15] <http://www.theconcreteportal.com>, februar 2016.,
- [16] Sivakumar A., Elumalai G., Srinivasan V.: A conceptual approach of the mixture proportioning technique for producing self compacting concrete, Journal of Civil Engineering and Construction Technology, ISSN 2141-2634, Vol. 2(3), pp. 65-71, March 2011.,
- [17] Okrajnov-Bajić R., Vasović, D.: Self-compacting Concrete And Its Applications In Contemporary Architectural Practise, SPATIUM International Review, No. 20, p. 28-34, September 2009.,
- [18] Bušatlić, I.: Ispitivanje kvaliteta elektrofilterskog pepela TE Kakanj u funkciji njegove upotrebe u industriji cementa, 6. Naučno-stručni skup sa međunarodnim učešćem „Kvalitet 2009“, Neum, B&H, 04.-7. juni 2009.,
- [19] Bouzoubaa N., Lachemi M.: Self Compacting Concrete Incorporating High-Volumes of Class F Fly Ash: Preliminary Results, Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 3, Mar. 2001, pp. 413-420.,
- [20] Afiniwala S., Patel I., Patel N.: Effect of High Volume of Fly Ash on Rheological Properties of Self Compacting Concrete, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, ISSN 2250-2459, Vol. 3, Issue 7, 2013, Pages 559 -565.

KISELOST MLIJEKA PREDUSLOV KVALITETA I HIGIJENSKE ISPRAVNOSTI MLIJEKA

THE ACIDITY OF MILK PRECONDITION OF QUALITY AND HYGIENIC ASSESSMENT OF MILK

Prof. dr. sc. Hajrudin Skender
Univerzitet u Zenici, Zdravstveni fakultet
Zenica, BiH

Dr. vet. med. Sanela Patković
Zenička industrija mlijeka
Zenica, BiH

Ass. Azra Halilović, dipl. ing.
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH

Ključne riječi: mlijeko, fizičko-hemijske osobine mlijeka, kiselost mlijeka

REZIME

Higijenska ispravnost i ocjena kvaliteta mlijeka imaju primarnu ulogu u ishrani i zaštiti zdravlja svakog potrošača. Savremeni postupci u proizvodnji, dobijanju, primarnoj obradi, preradi mlijeka te čuvanju mlijeka, traži dobro organiziranu kontrolu laboratorijske službe na cijelom putu od proizvođača do mljekarskih pogona i distribucije odnosno skladištenja mlijeka.

U ovom radu analizirani su sadržaj suhe materije, relativna zapreminska masa, kiselost, temperatura i sadržaj vode, a akcenat je postavljen na određivanje kiselosti mlijeka. Istraživanja su obavljena na pet otkupnih područja, a cilj istraživanja je praćenje i utvrđivanje kiselosti mlijeka, uz praćenje dodatnih parametara: temperature mlijeka, sadržaja suhe materije, relativne zapreminske mase i sadržaja vode. Razlozi ispitivanja kvaliteta i higijenske ispravnosti mlijeka su bitni sa sanitarnog, ekonomskog, tehnološkog i znanstvenog stanovišta.

Keywords: milk, physico-chemical properties of milk, milk acidity

ABSTRACT

Hygienic and quality assessment of milk have the primary role in the diet and health of every consumer. Contemporary work in the production, preparation, primary processing, milk processing and storage of milk, looks for well-organized laboratory services contro on the all way from the barn and producers to dairies and distribution or storage of milk.

In this work, the content of dry matter, relative density, acidity, temperature and water content, are analysed and the emphasis is placed on the determination of acidity of milk. The examination was conducted at five ransom areas, and the goal of the research is to monitor and determine the acidity of the milk, following additional parameters: milk temperature, dry matter content, relative density and water conten. The reasons for screening the quality and hygienic validity of milk are essential from the sanitary, economic, technological and scientific point of view.

1. UVOD

Mlijeko je složena biološka tečnost sa sastojcima neophodnim za rast i razvoj mladog organizma. Produkt je lučenja mliječne žlijezde, neprozirna je bjeličasta tečnost, specifičnog mirisa i slatunjavog okusa. Mlijeko je suspenzija ili emulzija mliječne masti u vodi u kojoj se nalazi niz otopljenih materija, kao što su laktoza (mliječni šećer) i topive mineralne materije u obliku soli (najviše kalcijum i fosfor) kao i materije u koloidnom obliku (proteini).

Mlijeko sadrži 86-89 % vode, a ostatak je suha materija od 11 do 14 %. Suhu materiju čine mliječna mast, bjelančevine, laktoza, mineralne materije i drugi sastojci. Voda se u mlijeku može naći u dva oblika: najvećim dijelom kao slobodna voda, u kojoj se otapaju sastojci mlijeka, soli, mliječni šećer i kao vezana voda (mala količina u suhoj materiji). Glavni sastojci mlijeka i njihov procentualni sastav prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Procentualni sastav osobina svježeg mlijeka [1]

Količina vode	86 - 89 %
Količina suhe materije	11 - 14 %
Mast	3,2- 5,5 %
Proteini	2,6 - 4,2 %
Laktoza	4,6 - 4,9 %
Mineralne materije (pepeo)	0,6 – 0,8 %

Neki sastojci suhe materije u mlijeku imaju različitu sposobnost vezivanja vode, radi različitih udjela hidrofilnih skupina na koje se vežu dipolarne molekule vode. Najveću sposobnost vezanja vode imaju fosfolipidi i albumin, ostali proteini sirutke, kazein i laktoza. Vezana voda ima veliki značaj za osobine mlijeka prilikom izrade velikog broja mliječnih proizvoda.

Tabela 2. Prosječan hemijski sastav kravljeg mlijeka [2]

Sastojak	Udio (%)
Voda	87,4
Suha materija	12,6
Suha materija u mlijeku	
Laktoza	4,7
Mast	3,9
Bjelančevine	3,3
Kazein	2,7
Albumin	0,6
Globulin	u tragovima
Minerali (soli i pepeo)	0,7
Ukupno suhe materije	12,6

1.1. Hemijsko-fizičke osobine mlijeka

Faktori koji utiču na kvalitet i osobine mlijeka su raznovrsni. To može biti zdravlje životinje, hrana korištena u ishrani, uslovi i postupci muže, čišćenje opreme za mužu, mljekovodi, uređaji za hlađenje mlijeka, temperatura hlađenja mlijeka (od muže, uređaja za hlađenje, cisterni, sve do pogona), higijena okoline i dr. Osnovne hemijsko fizičke-osobine mlijeka su: da bude svjež i da sadrži najmanje 3,2 % mliječne masti, da sadrži najmanje 3,0 % proteina i da sadrži najmanje 8,5 % suhe materije bez masti, da ima relativnu zapreminsku masu od 1,029 do 1,034 g/cm³ pri 15°C i da ima kiselinski stepen od 6,2 do 7,2°SH i pH od 6,5 do 6,7.

1.1.1. Kiselost mlijeka

Neki sastojci mlijeka utiču na njegovu „prirodnu kiselost“, a „nastala kiselost“ je rezultat razgradnje laktoze zbog djelovanja mikroorganizama, uslijed nepovoljnih uslova i povišene

temperature. Prirodna ili nativna kiselost potiče od kiselih osobina proteina, a najviše od kiselih soli u mlijeku (citrati i fosfati), u malim količinama od plinova prisutnih u mlijeku (CO_2), askorbinske kiseline i slobodnih aminokiselina [3].

Povećanje kiselosti mlijeka jedna je od najčešćih, vrlo neugodnih i opasnih promjena mlijeka. Uzrok tome je fermentacija laktoze bakterijama mliječnokiselog vrenja u mliječnu kiselinu. Djelovanje laktoze na kazein mlijeka raste povećanjem udjela mliječne kiseline u mlijeku i povećanjem temperature mlijeka.

Određivanje kiselosti mlijeka jedan je od načina kontrole njegove svježine. Mlijeko držano duže vremena na sobnoj temperaturi prelazi u kiseli oblik i takvo se mlijeko ne može centrifugirati osim u hladnom stanju, što može uzrokovati veliki gubitak mliječne masti koja zaostaje u obranom mlijeku [2]. Međutim, pojava kiseline najčešće je u vezi s nehigijenskim načinom proizvodnje mlijeka, pri čemu u mlijeko dolaze i bakterije fekalnog porijekla.

Razlikuju se dvije vrste kiselosti mlijeka, a to su: titracijska kiselost i aktivna kiselost. Mljekarsku praksu najčešće zanima kiselost uzrokovana slobodnim kiselinama u mlijeku i naziva se **titracijska kiselost**, a određuje se titracijom mlijeka sa otopinom NaOH, određene molarnosti uz indikator fenolftalein. Zavisno od postupka određivanja kiselost mlijeka izražava se različitim kiselinskim stepenima koji odgovaraju broju mililitara utrošene NaOH za neutralizaciju 100 ml mlijeka. Najčešća metoda za određivanje titracijske kiselosti je metoda po Soxlet-Henkelu ($^{\circ}\text{SH}$) i pri ovoj metodi za titraciju se koristi 0,25 M otopina NaOH. Druga vrsta kiselosti mlijeka je prikrivena kiselost uzrokovana kiselinama vezanim u soli. Ova kiselost se očituje prilikom određivanja koncentracije vodikovih iona pomoću pH metra, a to je tzv. **aktivna ili prava, stvarna, realna kiselost**.

Idealna kiselost mlijeka postiže se njegovim čuvanjem na temperaturi od 4°C , povećanjem temperature stvaraju se povoljni uslovi za djelovanje mikroorganizama, pri čemu oni utiču na razgradnju proteina prisutnih u mlijeku, dakle negativno utiču na suhu materiju prisutnu u mlijeku, pogoduju stvaranju kisele sredine, a kisela sredina dalje pogoduje razvoju mikroorganizama i njihovom razmnožavanju. Uslijed odvijanja mikrobioloških procesa zbog povećane kiselosti mlijeka dolazi dakle do smanjenja procentualnog učešća suhe materije u mlijeku, uslijed nedovoljnog sadržaja laktoze, proteina i mliječne masti zbog njihove razgradnje, a to sve negativno utječe na kvalitet i higijensku ispravnost mlijeka.

1.1.2. Relativna zapreminska masa mlijeka

Relativna zapreminska masa (rzm) je omjer mase materije i volumena. Ako se definiše kao odnos rzm. neke materije prema rzm. standardne materije (obično je to voda maksimalne gustoće na 4°C i pritiska 1,01325 bar) naziva se relativna zapreminska masa. Rzm. mlijeka se obično kreće u granicama od 1,029-1,034 g/cm^3 .

2. METODE EKSPERIMENTALNOG ISTRAŽIVANJA

Istraživanja su obavljena tokom 2015. godine na pet otkupnih područja Ze-Do Kantona.

U toku istraživanja obrađeno je ukupno 2264 uzorka.

Od analiza ispitani su slijedeći parametri: sadržaj suhe materije, relativna zapreminska masa, temperatura, sadržaj vode, ali je akcenat postavljen na kiselost mlijeka.

Međusobna ovisnost kiselosti i ostalih navedenih parametara opisana je u uvodnom dijelu i smatra se eliminišućom ocjenom kvaliteta mlijeka u otkupu.

2.1. Određivanje kiselosti mlijeka metodom titracije

Metodom titracije određuje se ukupna kiselost mlijeka, koja se sastoji od prirodne i nastale kiselosti. Korištena metoda je Soxlet-Henkelova metoda. Kiselost se izražava u SH° . Postupak se zasniva na tome da se u konusnu tikvicu otpipetira 50 cm^3 uzorka mlijeka i doda 2 cm^3 2% alkoholnog rastvora fenolftaleina. Iz birete se polako pušta 0,25 M NaOH sve dok

mlijeko ne poprimi blijedo crvenkastu boju koja se ne gubi. Za vrijeme titracije mlijeko se mora miješati laganim pokretanjem tikvice. Broj cm^3 NaOH utrošenih za titraciju množi se sa faktorom, ako nije 1, a zatim sa 2. Rezultat predstavlja kiselost mlijeka u °SH.

2.2. Određivanje sadržaja suhe materije mlijeka

Pod suhom materijom podrazumijevaju se svi sastojci mlijeka osim vode. Za određivanje suhe materije koristila se Flajšmanova formula:

$$S = 1,2 \cdot m \pm 2,665 \cdot \frac{100 \cdot R_{zm} - 100}{R_{zm}} \quad \dots (1)$$

S - procenat suhe materije,

m - procenat masti,

R_{zm} – relativna zapreminska masa

2.3. Određivanje relativne zapreminske mase

Relativna zapreminska masa mlijeka odgovara masi jedne litre mlijeka kod 15°C. Određuje se pomoću aerometra koji se naziva laktodenzimetar. U gornjem dijelu ima skalu i pokazuju laktodenzimetarske stepene. Kad se isti uroni u mlijeko, umiri se, očitavanje se vrši u istoj visini sa površinom mlijeka. Relativna zapreminska masa mlijeka ovisi o njegovom sastavu. Voda je oko 1,001, mliječna mast oko 0,931, proteina 1,451, laktoza i so 1,712. U prosjeku masa je 1,030 do 1,034.

2.4. Određivanje dodate vode u mlijeku

Tačka ključanja mlijeka je 102 °C a mržnjenje - 0,573°C. Dodata voda se utvrđuje pomoću Krioskop aparata.

3. REZULTATI ANALIZA

3.1. Analiza uzoraka iz otkupnog područja 1.

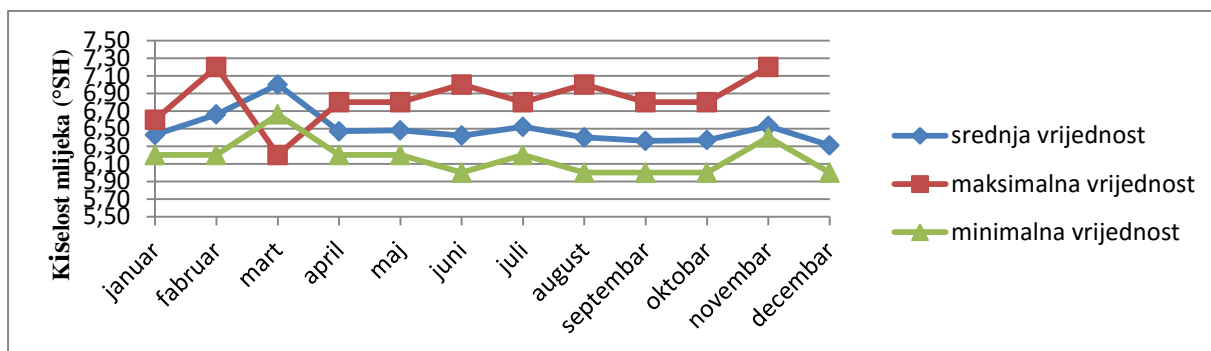
Iz otkupnog područja 1. uzeto je 179 uzoraka.

U tabeli 3. dat je pregled srednjih vrijednosti ispitivanih parametara za uzetih 179 uzoraka, sa minimalnim i maksimalnim vrijednostima za 2015. godinu.

Tabela 3. Rezultati analiza ispitivanih parametara za otkupno područje 1. u toku 2015. godine

Mjesec		Parametar				
		suha materija	relativna zapreminska masa	kiselost (°sh)	temperatura (°C)	H ₂ O
januar	min	11,88	1,0285	6,20	4	0
	max	12,51	1,0300	6,60	7	3,4
	s.v.	12,19	1,0293	6,43	6,07	1,315
februar	min	11,97	1,0290	6,20	1	0
	max	12,52	1,0294	7,20	9	3,9
	s.v.	12,22	1,0292	6,66	4,21	2,10
mart	min	11,82	1,0290	6,66	7	0
	max	12,48	1,0295	6,20	8	3,1
	s.v.	12,11	1,0292	7,00	7,77	1,223
april	min	11,82	1,0290	6,20	7	0
	max	12,20	1,0294	6,80	8	2,8
	s.v.	12,03	1,0292	6,47	7,83	0,99
maj	min	11,72	1,0290	6,20	7	0
	max	12,23	1,0295	6,80	8	2,4
	s.v.	11,99	1,0292	6,48	7,62	0,708
juni	min	11,41	1,0290	6,00	8	0
	max	12,41	1,0296	7,00	8	3,2

juli	s.v.	11,93	1,0292	6,42	8	0,969
	min	11,64	1,0287	6,20	8	0
	max	12,11	1,0292	6,80	8	2,8
	s.v.	11,83	1,0289	6,52	8	1,4
august	min	11,77	1,0288	6,00	8	0
	max	12,28	1,0297	7,00	12	2,4
	s.v.	12,04	1,0293	6,40	8,25	0,671
septembar	min	11,82	1,0288	6,00	7	0
	max	12,98	1,0297	6,80	8	3,8
	s.v.	12,31	1,0293	6,36	7,83	1,17
oktobar	min	11,12	1,0290	6,00	7	0
	max	12,86	1,0297	6,80	8	3,5
	s.v.	12,37	1,0294	6,37	7,9	1,43
novembar	min	11,95	1,0290	6,40	6	1,1
	max	12,54	1,0295	7,20	8	3,5
	s.v.	12,22	1,0291	6,53	7,5	2,06
decembar	min	12,10	1,0291	6,00	4	0
	max	12,62	1,0296	6,80	6	1,9
	s.v.	12,37	1,0294	6,31	4,92	0,7
2015. god.	s.v.	12,13	1,0292	6,46	7,16	1,23



Grafikon 1. Prikaz srednje vrijednosti kiselosti mlijeka za 179 ispitivanih uzoraka mlijeka, maksimalne i minimalne vrijednosti u toku 2015. godine otkupnog područja 1.

Prosječna kiselost za svaki mjesec u toku 2015. godine kretala se od 6,31 do 7,00°SH, a maksimalna vrijednost je bila u februaru i novembru i iznosila je 7,20 °SH dok je minimalna vrijednost bila karakteristična za čak četiri mjeseca i iznosila je 6,00 °SH. Vrijednosti su bile zadovoljavajuće. Vrijednosti ostalih pratećih ispitivanih parametara su također bile zadovoljavajuće.

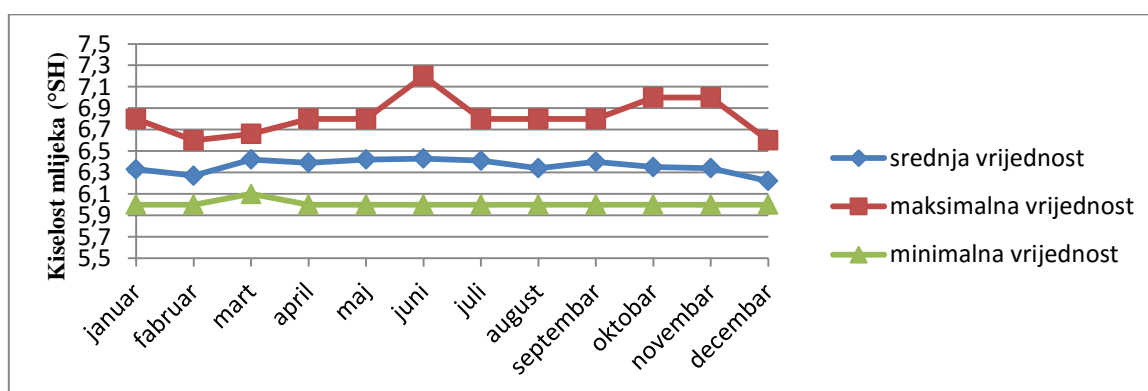
3.2. Analiza uzoraka iz otkupnog područja 2.

Iz otkupnog područja 2. uzeta su 654 uzorka. U tabeli 4. dat je pregled srednjih vrijednosti ispitivanih parametara za uzetih 654 uzoraka, sa minimalnim i maksimalnim vrijednostima za 2015. godinu.

Tabela 4. Rezultati analiza ispitivanih parametara za otkupno područje 2. u toku 2015. godine

Mjesec		Parametar				
		suha materija	relativna zapreminska masa	kiselost (°sh)	temperatura (°C)	H ₂ O
januar	min	12,28	1,0290	6,00	2	0
	max	12,70	1,0300	6,80	8	3,8
	s.v.	12,53	1,0296	6,33	6,04	1,188
februar	min	12,12	1,0293	6,00	0	0
	max	13,31	1,0308	6,60	9	3
	s.v.	12,56	1,0296	6,27	3,93	0,522

mart	min	11,90	1,0290	6,10	7	0
	max	12,51	1,0300	6,66	8	2,5
	s.v.	12,22	1,0295	6,42	7,76	0,70
april	min	11,99	1,0290	6,00	5	0
	max	12,36	1,0298	6,80	8	2
	s.v.	12,14	1,0293	6,39	7,68	0,442
maj	min	11,80	1,0290	6,00	6	0
	max	12,50	1,0300	6,80	8	1,8
	s.v.	12,10	1,0293	6,42	7,70	0,238
juni	min	11,94	1,0290	6,00	7	0
	max	12,75	1,0297	7,20	8	0,8
	s.v.	12,16	1,0293	6,43	7,94	0,173
juli	min	11,87	1,0290	6,00	8	0
	max	12,22	1,0294	6,80	8	2,4
	s.v.	12,09	1,0291	6,41	8	0,619
august	min	12,11	1,0286	6,00	8	0
	max	12,41	1,0298	6,80	8	2,7
	s.v.	12,27	1,0294	6,34	8	0,75
septembar	min	12,21	1,0292	6,00	7	0
	max	12,82	1,0296	6,80	8	3
	s.v.	12,51	1,0295	6,40	7,76	0,47
oktobar	min	12,41	1,0290	6,00	6	0
	max	12,97	1,0303	7,00	8	3,5
	s.v.	12,67	1,0296	6,35	7,8	0,91
novembar	min	11,43	1,0290	6,00	6	0
	max	12,98	1,0303	7,00	8	2,2
	s.v.	12,54	1,0295	6,34	7,47	1,2
decembar	min	11,98	1,0290	6,00	3	0
	max	12,85	1,0302	6,60	8	3,8
	s.v.	12,52	1,0296	6,22	5,34	0,91
2015. god.	s.v.	12,36	1,0294	6,36	7,12	0,68



Grafikon 2. Prikaz srednje vrijednosti kiselosti mlijeka za 654 ispitivanih uzoraka mlijeka, maksimalne i minimalne vrijednosti u toku 2015.godine otkupnog područja 2.

Prosječna kiselost za svaki mjesec u toku 2015. godine kretala se od 6,22 do 6,43°SH, a maksimalna vrijednost je bila u junu i iznosila je 7,20°SH dok je minimalna vrijednost bila karakteristična za više mjeseci i iznosila je 6,00°SH. Vrijednosti su bile zadovoljavajuće. Vrijednosti ostalih pratećih ispitivanih parametara su također bile zadovoljavajuće.

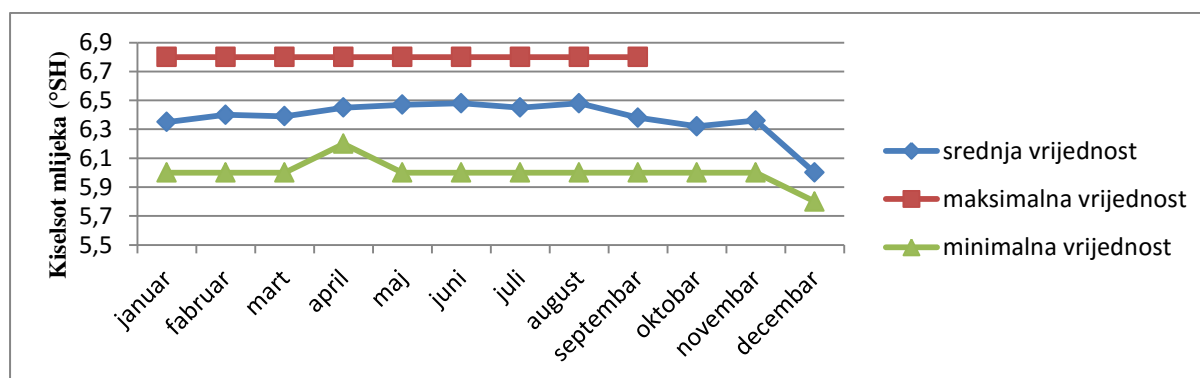
3.3. Analiza uzoraka iz otkupnog područja 3.

Iz otkupnog područja 3. uzeta je 600 uzorka.

U tabeli 5. dat je pregled srednjih vrijednosti ispitivanih parametara za uzetih 600 uzoraka, sa minimalnim i maksimalnim vrijednostima za 2015. godinu.

Tabela 5. Rezultati analiza ispitivanih parametara za otkupno područje 3. u toku 2015. godine

Mjesec		Parametar				
		suha materija	relativna zapreminska masa	kiselost (°sh)	temperatura (°C)	H ₂ O
januar	min	12,10	1,0230	6,00	1	0
	max	12,86	1,0302	6,80	8	3,8
	s.v.	12,44	1,0293	6,35	5,26	1,35
februar	min	12,18	1,0292	6,00	1	0
	max	13,03	1,0305	6,80	8	3,8
	s.v.	12,51	1,0297	6,40	3,9	1,17
mart	min	12,02	1,0293	6,00	5	0
	max	13,00	1,0300	6,80	8	3,9
	s.v.	12,33	1,0295	6,39	7,24	1,096
april	min	11,84	1,0292	6,20	3	0
	max	12,72	1,0300	6,80	8	2,9
	s.v.	12,35	1,0296	6,45	6,98	0,633
maj	min	12,03	1,0290	6,00	3	0
	max	12,72	1,0300	6,80	8	1,2
	s.v.	12,35	1,0296	6,47	7,33	0,177
juni	min	12,03	1,0292	6,00	6	0
	max	12,64	1,0300	6,80	8	1,4
	s.v.	12,30	1,0296	6,48	7,96	0,192
juli	min	11,98	1,0292	6,00	8	0
	max	12,41	1,0297	6,80	8	2,7
	s.v.	12,20	1,0293	6,45	8	0,658
august	min	11,99	1,0290	6,00	8	0
	max	11,54	1,0300	6,80	8	4,3
	s.v.	12,34	1,0296	6,30	8	0,71
septembar	min	12,18	1,0290	6,00	7	0
	max	12,87	1,0300	6,80	8	2,9
	s.v.	12,48	1,0295	6,38	7,76	1,02
oktobar	min	12,22	1,0290	6,00	5	0
	max	12,88	1,0300	7,40	11	8,8
	s.v.	12,55	1,0295	6,32	7,53	1,35
novembar	min	12,00	1,0290	6,00	4	1
	max	12,87	1,0302	6,80	8	4,7
	s.v.	12,47	1,0295	6,36	6,82	1,97
decembar	min	11,85	1,0290	5,80	2	0
	max	12,65	1,0300	6,80	8	3,4
	s.v.	12,35	1,0295	6,00	4,62	1,19
2015. godina	s.v.	12,39	1,0295	6,36	6,78	0,96



Grafikon 3. Prikaz srednje vrijednosti kiselosti mlijeka za 600 ispitivanih uzoraka mlijeka, maksimalne i minimalne vrijednosti u toku 2015.godine otkupnog područja 3.

Prosječna kiselost za svaki mjesec u toku 2015. godine kretala se od 6,00 do 6,49 °SH , a maksimalna vrijednost je iznosila 6,80 °SH dok je minimalna vrijednost bila karakteristična

za mjesec decembar i iznosila je 5,80 °SH. Vrijednosti su bile zadovoljavajuće. Vrijednosti ostalih pratećih ispitivanih parametara su također bile zadovoljavajuće.

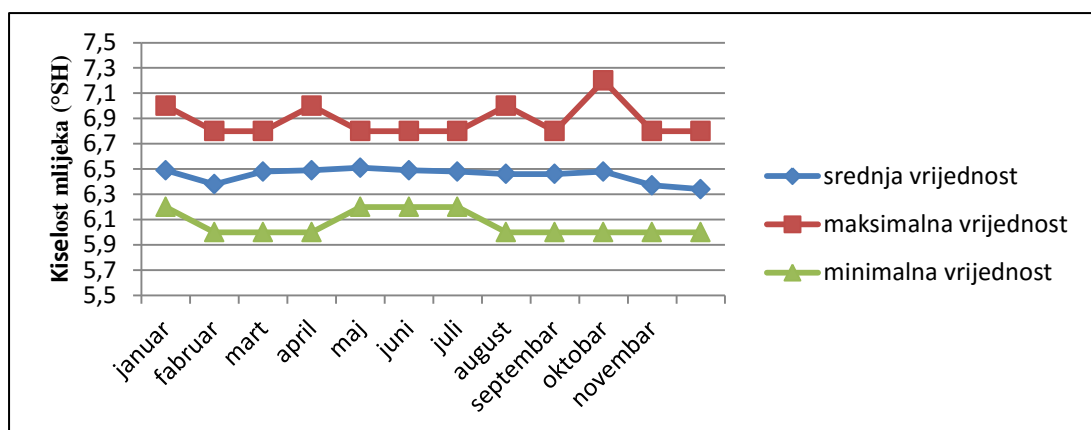
3.4. Analiza uzoraka iz otkupnog područja 4.

Iz otkupnog područja 4. uzeta je 708 uzorka.

U tabeli 6. dat je pregled srednjih vrijednosti ispitivanih parametara za uzetih 708 uzoraka, sa minimalnim i maksimalnim vrijednostima za 2015. godinu.

Tabela 6. Rezultati analiza ispitivanih parametara za otkupno područje 4. u toku 2015. godine

Mjesec		Parametar				
		suha materija	relativna zapreminska masa	kiselost (°sh)	temperatura (°C)	H ₂ O
januar	min	12,56	1,0295	6,20	3	0
	max	13,12	1,0305	7,00	8	3,1
	s.v.	12,83	1,0300	6,49	5,86	0,665
februar	min	12,52	1,0295	6,00	1	0
	max	13,07	1,0306	6,80	8	3,5
	s.v.	12,80	1,0300	6,38	3,98	0,48
mart	min	12,04	1,0290	6,00	6	0
	max	12,74	1,0300	6,80	8	3,9
	s.v.	12,42	1,0296	6,48	7,6	1,06
april	min	12,00	1,0290	6,00	6	0
	max	12,70	1,0300	7,00	8	3,1
	s.v.	12,34	1,0295	6,49	7,65	0,758
maj	min	11,98	1,02900	6,20	5	0
	max	12,69	1,0302	6,80	8	1
	s.v.	12,37	1,0296	6,51	7,74	0,175
juni	min	12,02	1,0292	6,20	8	0
	max	12,67	1,0300	6,80	8	1,3
	s.v.	12,31	1,0296	6,49	8	0,185
juli	min	12,02	1,0290	6,20	8	0
	max	12,34	1,0295	6,80	8	2,7
	s.v.	12,15	1,0292	6,48	8	0,781
august	min	11,94	1,0290	6,00	8	0
	max	12,46	1,0303	7,00	8	3,9
	s.v.	12,26	1,0295	6,46	8	1,3
septembar	min	12,07	1,0290	6,00	7	0
	max	12,68	1,0297	6,80	8	3,7
	s.v.	12,39	1,0293	6,46	7,78	1,72
oktobar	min	12,14	1,0290	6,00	6	0
	max	12,94	1,0300	7,20	8	4,4
	s.v.	12,60	1,0295	6,48	7,64	1,22
novembar	min	11,68	1,0288	6,00	4	0,7
	max	12,80	1,0300	6,80	8	3,9
	s.v.	12,39	1,0293	6,37	7,37	2,28
decembar	min	11,85	1,0290	6,00	3	0
	max	12,99	1,0302	6,80	8	3,4
	s.v.	12,37	1,0294	6,34	5,94	1,71
2015. godina	s.v.	12,44	1,0295	6,45	7,13	1,03



Grafikon 4. Prikaz srednje vrijednosti kiselosti mlijeka za 708 ispitivanih uzoraka mlijeka, maksimalne i minimalne vrijednosti u toku 2015. godine otkupnog područja 4.

Prosječna kiselost za svaki mjesec u toku 2015. godine kretala se od 6,38 do 6,49°SH, a maksimalna vrijednost je iznosila 7,20°SH za mjesec oktobar, dok je minimalna vrijednost iznosila 6,00°SH. Vrijednosti su bile zadovoljavajuće. Vrijednosti ostalih pratećih ispitivanih parametara su također bile zadovoljavajuće.

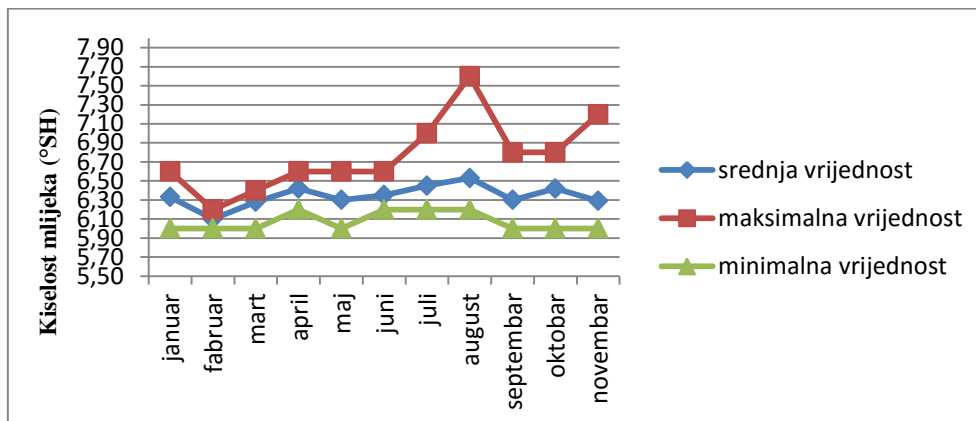
3.5. Analiza uzoraka iz otkupnog područja 5.

Iz otkupnog područja 5. uzeto je 113 uzorka.

Tabela 7. Rezultati analiza ispitivanih parametara za otkupno područje 5. u toku 2015. godine.

Mjesec		Parametar				
		suha materija	relativna zapreminska masa	kiselost (°sh)	temperatura (°C)	H ₂ O
januar	min	12,11	1,0293	6,00	5,00	0
	max	12,75	1,0302	6,60	8,00	1,50
	s.v.	12,48	1,0298	6,33	6,25	0,208
februar	min	12,16	1,0293	6,00	4,00	0
	max	12,50	1,0300	6,20	8,00	0,9
	s.v.	12,33	1,0296	6,10	6,00	0,225
mart	min	12,00	1,0289	6,00	6,00	0
	max	12,58	1,0295	6,40	8,00	2,6
	s.v.	12,23	1,0294	6,28	7,25	0,663
april	min	12,09	1,0288	6,20	7,00	0
	max	12,41	1,0296	6,60	8,00	1,9
	s.v.	12,22	1,0292	6,42	7,89	0,211
maj	min	12,01	1,0286	6,00	6,00	0
	max	12,52	1,0300	6,60	8,00	1,5
	s.v.	12,23	1,0294	6,30	7,58	0,125
juni	min	11,68	1,0291	6,20	8,00	0
	max	12,58	1,0300	6,60	8,00	2,8
	s.v.	12,28	1,0296	6,35	8,00	0,354
juli	min	11,90	1,0290	6,20	8,00	0
	max	12,24	1,0296	7,00	8,00	1,8
	s.v.	12,05	1,0293	6,45	8,00	0,362
august	min	11,74	1,0287	6,20	8,00	0
	max	11,99	1,0295	7,60	8,00	2,2
	s.v.	11,87	1,0292	6,53	8,00	0,73
septembar	min	11,64	1,0288	6,00	7,00	0,4
	max	12,11	1,0293	6,80	8,00	2,1
	s.v.	11,84	1,0290	6,30	7,92	1,17
oktobar	min	11,81	1,0288	6,00	7,00	0
	max	12,84	1,0295	6,80	8,00	0,9

	s.v.	12,10	1,0292	6,42	7,85	0,38
novembar	min	11,43	1,0283	6,00	6,00	0
	max	12,84	1,0294	7,20	8,00	4,2
	s.v.	11,90	1,0290	6,29	7,54	1,04
2015. godina	s.v.	12,14	1,0293	6,34	7,48	0,5

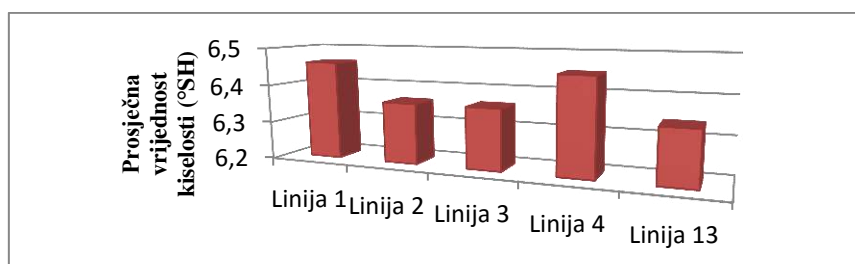


Grafikon 5. Prikaz srednje vrijednosti kiselosti mlijeka za 113 ispitivanih uzoraka mlijeka, maksimalne i minimalne vrijednosti u toku 2015.godine otkupnog područja 5.

Prosječna kiselost za svaki mjesec u toku 2015. godine kretala se od 6,10 do 6,53°SH, a maksimalna vrijednost je iznosila 7,60°SH za mjesec august, dok je minimalna vrijednost iznosila 6,00°SH. Vrijednosti su bile zadovoljavajuće. Vrijednosti ostalih pratećih ispitivanih parametara su također bile zadovoljavajuće.

3.6. Prikaz prosječnih vrijednosti kiselosti za pet ispitivanih otkupnih područja

Na slijedećem dijagramu prikazane su prosječne vrijednosti stepena kiselosti po Soxlet-Henkelu za svih pet otkupnih područja u toku 2015. godine.



Grafikon 6. Prosječan stepen kiselosti po Soxlet-Henkelu ulaznog mlijeka za 2015. godinu

Prosječan stepen kiselosti od 6,394 °SH je zadovoljavajući, kao i granice kiselosti od 6,34 do 6,46 °SH.

4. ZAKLJUČAK

Istraživanja su potvrdila da otkupljeno svježe mlijeko ima uvijek blagu kiselu reakciju.

Od ukupne kiselosti oko 27% otpada na kiselinska svojstva bjelančevina, 10% na plinove a ostalih 63% je uslovljeno kalijem i kalcijem-fosfatima kao i dr. sastojcima.

Najvećim dijelom kiselost mlijeka nastaje od organskih kiselina (mliječna kiselina) koja je produkt metabolizma mikroorganizama pri fermentaciji laktoze.

Variranje kiselosti ovisi od pufernog kapaciteta mlijeka. Tako da mlijeko koje ima veću kiselost sadrži više i bjelančevina i fosfata a mlijeko koje ima manju kiselost ima smanjen sadržaj kalcija i fosfora.

Stepen kiselosti mlijeka izražen kao °SH u toku 2015. godine kretao se u dozvoljenim granicama za svih pet analiziranih otkupnih područja, te ni u jednom momentu nije prelazio vrijednost 7,60°SH.

Vrijednosti temperature nisu prelazile 8°C, što je pogodovalo povoljnoj kiselosti mlijeka i nemogućnosti razvijanja mikroorganizama i odvijanja mikrobioloških procesa.

Shodno tome, uslijed povoljne kiselosti mlijeka, sadržaj suhe materije, vode i relativna zapreminska masa kretali su se u dozvoljenim i povoljnim granicama koje propisuje važeći Pravilnik.

Najvrijednije uzorke u odnosu na stepen kiselosti imale su linija 1 i linija 4, s prosječnim vrijednostima od 6,46°SH i 6,45°SH i sa sadržajem suhe materije od 12,44 % za liniju 4.

5. REFERENCE

- [1] Hamzić, D.: Primjena HACCP sistema u Zeničkoj industriji mlijeka, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2012.,
- [2] Tomas, A.: Kontrola i ocjenjivanje kakvoće mlijeka, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2009.,
- [3] Šipka M., Miljković V., Petković LJ.: Prilog poznavanju kiselosti kravljeg mlijeka, Mljekarstvo, List za unapređenje mljekarstva, Beograd, 1968.,
- [4] Skender H., Patković S.: Kvalitet i higijenska ispravnost mlijeka na području mljekare Zenica u 2006. godini, Kvalitet 2007, Neum, 2007.,
- [5] Skender, H.: Uticaj sirovine na standardizaciju kvaliteta svježih mliječnih proizvoda uključujući HACCP kontrolu, Doktorska disertacija, Poljoprivredni fakultet Sarajevo.,
- [6] Pine, S. H.: Organska hemija, Školska knjiga Zagreb, 1994.

**ZAŠTITA RADNE I ŽIVOTNE SREDINE I ODRŽIVI
RAZVOJ**

**PROTECTION ENVIROMENT AND SUSTAINABLE
DEVELOPMENT**

**ESTIMATION OF PARTICULATE MATTER CONCENTRATIONS AT
SOME POPULATED CENTERS AROUND SHKODRA LAKE USING
SYNERGISTICALLY IN-SITU MEASUREMENTS AND REMOTE
SENSING TECHNIQUES**

Dr. Jozef Bushati
University of Shkodra „Luigj Gurakuqi”
Sheshi „2 Prilli”, Shkoder, Albania

Dr. Florian Mandija
University of Shkodra „Luigj Gurakuqi”, Department of Physics
Sheshi „2 Prilli”, Shkoder, Albania

Keywords: PM concentration, Shkodra region, in-situ measurements, remote sensing techniques

ABSTRACT

Lake of Shkodra as the largest lake in the Balkan Peninsula forms a relatively complex ecosystem. One of the most important indicators of this ecosystem is also the quality of air. Air quality can be estimated based on several viewpoints, using physical or chemical parameters. In this study, the work is based on estimation of particulate matter concentrations in the air. Particulate matter is one of the most important physical parameters influencing air quality. There are selected three main locations in the measurement campaign; urban centre of Shkodra city and the tourist center Zogaj. There are monitored PM-s mass concentrations in these centers, and then there are obtained conclusions about emission sources and transport mechanisms, controlling the concentrations of particulate matter in these areas. Despite of the in-situ measurements, our analyses are based also on the usage of the remote sensing techniques in order to evident more efficiently the types and the sources of aerosol in this region. PM-s concentrations in both locations are near the thresholds of international recommendations. This fact signifies the necessity of initiation of more profound studies on reducing of emission rate of particulate matter in the city of Shkodra.

1. INTRODUCTION

Atmospheric particles originate from a variety of sources and possess a range of physical and chemical properties [1]. Collectively, particulate pollution is often referred to as total suspended particulates (TSP). Fine particulates less than 10 and 2.5 microns in size are referred to as PM_{10} and $PM_{2.5}$, respectively [2]. These have the most significant impact on human health because they can penetrate deep into the lungs [3]. PM emissions are a key health concern with estimated economic damage costs much higher than for other pollutants [4]. Atmospheric particulate matter (PM) affects climate, environment, visibility and health through a great variety of processes [5]. PM can be classified by size into PM_{10} and $PM_{2.5}$ with mass median aerodynamic diameter less than 10 μm and 2.5 μm , respectively [6]. The primary air quality concerns associated with forest management activities include road dust and smoke from wildfires and prescribed burning. The main air quality concern associated with this specific project would be the amount and concentration of particulate matter (PM) produced by proposed prescribed burning [7]. Wood smoke produces particles too small to be seen by the human eye, measuring 10 microns (one micron equals a millionth of a meter) and smaller.

Larger particles tend to settle out of the air quickly, and are less likely to affect public health. Particles 10 microns and smaller may be inhaled deep in the lungs, posing a threat to public health and visibility. Particles 2.5 microns and smaller, are of the highest concern for potential health effects especially those problems related to the respiratory system [8]. Health impacts of air pollution vary based on the type of pollutant, length of exposure, and extent of interaction among pollutants. Fine particulate matter such as PM_{10} poses a serious and direct threat to human health as the particles penetrate deep into lung tissue, conveying toxic substances. Many epidemiological studies have demonstrated the importance of air pollution as a risk factor and characterized dose-response relationships between health endpoints and pollutants [9]. The association between particulate matter (PM) and health is generally regarded as causal, and a no threshold linear relationship with, for example, mortality and hospital admission has been observed in several settings. The ubiquitous PM air pollution is likely to have a large overall impact on human health, even if risks are relatively small [10]. There have recently been a large number of papers reporting quantitative estimations of the health impact of PM on health, as measured by the proportion of excess events that are attributable to PM exposures in the general population, mainly in industrialized countries. Several monitoring campaigns are carried out in the region of Shkodra Lake and these results are presented in several conferences and peer review journals [11-15].

2. MATERIAL AND METHODS

This section consist on three main parts; site selection, measurement methods and instrumental setup.

2.1. Site selection

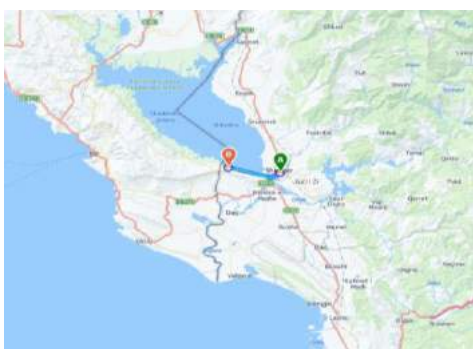
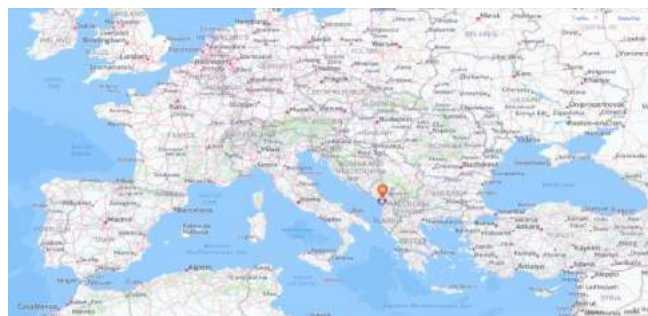
The selection of sites for PM monitoring is done based on their diversity of conditions. We have done measurements in different locations, for estimating PM concentrations near the Lake of Shkodra. There are selected several sites in the urban area of city of Shkodra, and one site outside the city. The sites inside the city are located in the center of the city, in the main exit road of the city, and in the inner part of the city (about 55 m far from the main roads). Measurements in the first two sites of urban centre are done in near the roads, while measurements in the third site were conducted to perform a clear picture of city background PM concentrations. Shkodra city is a urban centre with about 120,000 inhabitants (fig. 1. a). In this center main PM sources are traffic and residential activities, like cooking, heating, etc.

Another site where we have conducted PM measurements is Zogaj (fig. 1. b). This is a rural area near the lake. Its air distance from the urban centre of Shkodra is about 9.5 km. main PM contributors in this area are residential activities and the transport mechanism for the urban centre. Traffic plays a minor role in PM emission.

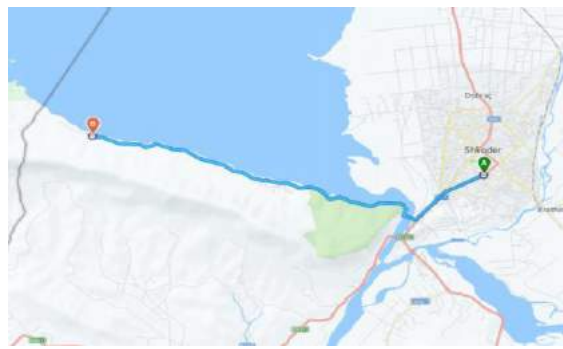
2.2. Measurement methods

The period of PM monitoring was about six months, October-November 2009. We are focused mainly on fair weather measurement conditions, although the measurements are carried out also in rainy and foggy days. In each site there are done measurements for several days, and this process is repeated every month. Another step in measurement methods is also the analysis of measurement data. There are extracted more than 70,000 experimental values (PM concentrations). These data were collected in the memory card of the measurement instrument. After each measurement, in each site, we have downloaded these data into computer. Then these data are then analyzed by software like Wolfram Mathematica 6.0, MATLAB R2010a, Origin 8, etc.

Another important method in our analysis is the remote sensing techniques. MODIS (Moderate Resolution Imaging Radio spectrometer) imagery as well as the forecast model like NAAPS (Navy Aerosol Analysis and Prediction System), are used to classify the aerosol types and their origins and pathways.



a)



b)

Figure 1. Measurement sites; a) Shkodra city b) Zogaj rural site

2.3. Instrumental setup

For measurements and data collection there are used an environmental dust monitor, model GRIMM EDM 107, which enables simultaneous measurements of PM_{10} , $PM_{2.5}$ and $PM_{1.0}$.

Measurement principle is light-scattering and the measurement range of this instrument is 0.25-32 μm . This size range is divided in 31 channels for aerosol research, and in three PM modes for environmental purposes. Concentration range is 1-2 \cdot 10⁶ particles/liter. Time response of the instrument is 1 min, but it can be obtained hourly or daily averaged data. In the figure 3 there is presented the EDM 107 instrument and also its case for outdoor monitoring.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. In-situ measurements

For the measurements during monitoring campaign in the above mentioned sites, there are obtained these parameters of PM concentrations. We have extracted these results on averaged values taken in the city of Shkodra (background PM concentrations) and rural area of Zogaj. These PM concentration values are presented in the tables 1-2.

Table 1. PM ($\mu\text{g}\text{m}^{-3}$) results in the Shkodra city

	Average	Minimal	Maximal	Median	Mode	St. deviation
PM ₁	44.2	6.8	160.7	32.3	10.2	33.6
PM _{2.5}	48.3	8.5	175.5	35.6	29.0	36.6
PM ₁₀	71.9	11.3	293.8	51.7	24.2	54.7

Table 2. PM ($\mu\text{g}\text{m}^{-3}$) results in the rural area of Zogaj

	Average	Minimal	Maximal	Median	Mode	St. deviation
PM ₁	25.2	20.0	42.1	24.6	24.8	2.88
PM _{2.5}	29.3	22.4	82.2	28.1	27.3	4.92
PM ₁₀	47.6	28.6	416.3	39.7	39.3	34.15

It is clearly seen that PM concentration in the city of Shkodra are greater than in rural area of Zogaj, except minimal values. The result that minimal values are greater in the rural area can be justified by the fact that time interval during we have conducted measurements in Zogaj is only 5 hours, from 13⁰⁰ to 18⁰⁰ (obtaining only 300 values). In this interval is not achieved yet the lowest traffic and residential activities, and so the real minimal values in Zogaj must be much lower than the minimal values presented in table 2. The ratios among their PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀ average values were 1.75, 1.65 and 1.51 respectively.

We have also compared averaged PM concentrations in the city of Shkodra and Zogaj with WHO¹ recommendations for PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations. These comparisons are presented by the table 3. The data on the table 3 indicate that the PM_{2.5} and PM₁₀ in Shkodra and Zogaj exceed the WHO recommendations. Anyway the situation in Zogaj is less preoccupant than in Shkodra urban centre. The average values of PM_{2.5} in Zogaj exceed the WHO thresholds by 17.2% while PM₁₀ is 4.6% lower than the limit. On the other hand, PM_{2.5} and PM₁₀ in Shkodra urban centre exceed the limits by 1.7 and 2.2 times respectively. This

¹ WHO - World Health Organization

result gives a critical indication about the real state of air pollution in urban centre of Shkodra city.

Table 3. Comparisons of measured PM ($\mu\text{g m}^{-3}$) concentrations with international recommendation

	Shkodra	Zogaj	WHO	
			24 hour mean	annual mean
PM _{2.5}	42.3	29.3	25	10
PM ₁₀	110.7	47.7	50	20

3.2. Remote sensing techniques

MODIS images on 9-Oct-10 are show in fig. 2. The average aerosol optical depth values AOD_{550 nm}, in the region of interest are of range 0.1. These values indicate a moderate situation of aerosol loading.

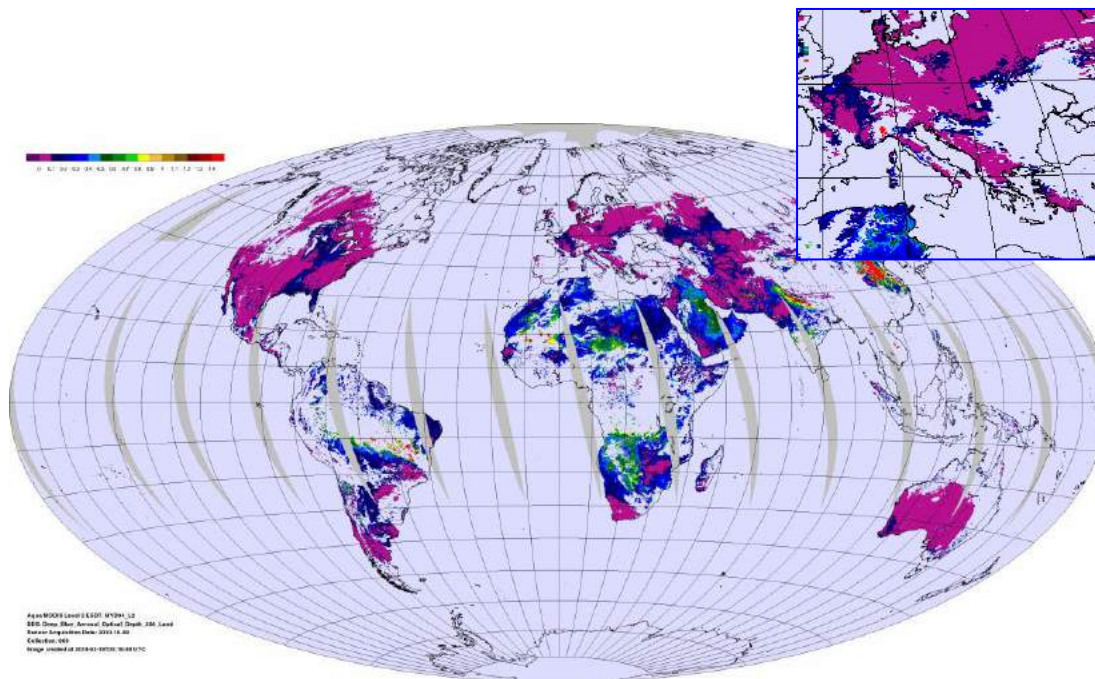


Figure 2. MODIS maps on AOD_{550 nm} values in a special case (09-Oct-10).

Time Averaged Maps of Aerosol Optical Depth 550 nm and Aerosol Angstrom Exponent 550/865 nm (Dark Target, Ocean-only) daily 1 deg. [MODIS-Terra MOD08_D3 v051] in the region of interest are presented in fig. 3.

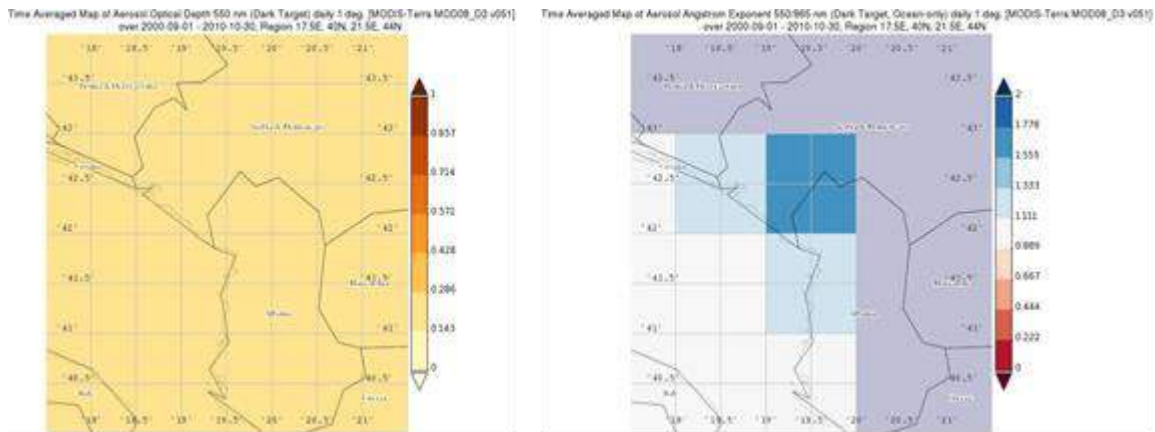


Figure 3. Time Averaged Maps of AOD_550 nm and AE_550/865 nm in the North Albania region.

The averaging was performed in the period 1-31 Oct 2010. The averaged map of AOD, indicate a moderate or high level of aerosol loading with $AOD_{550} > 0.1$. Meanwhile the averaged AE map suggests that fine aerosol is dominant during this period. Their average values in the region of interest are in the range of 1.3 to 1.5.

NAAPS maps give an explanation of the type of these fine aerosols. One illustration case is presented in the first NAAPS map (fig. 4.). This map suggests that the fine aerosols are mainly sulfate. Anyway the NAAPS maps suggest that are not only fine aerosol present during this period. There are identified sporadic cases associated with dust intrusions (coarse aerosol). The second NAAPS map presented in fig. 4. show a case the dust intrusions from Saharan desert during this period.

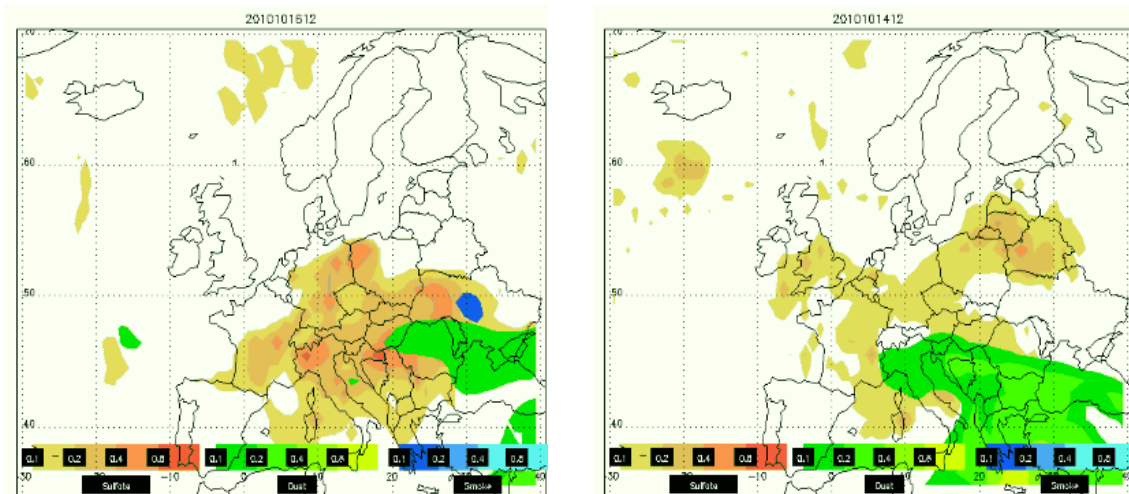


Figure 4. NAAPS maps of AOD_550 nm in the European area during two separate cases; 16-Oct-10 (fine mode contribution) and 14-Oct-10 (coarse mode contribution)

Anyway the lack of active/passive remote sensing measurements, like those provided by sun/star-photometers and lidar systems, increase the uncertainty of the obtained results, especially those related to column-integrated or vertical-resolved data on aerosol loads.

4. CONCLUSIONS

We have measured PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1 concentrations in two main locations; urban centre of Shkodra city and rural area of Zogaj. Based on the in-situ measurement results it can be seen that all PM concentrations in Shkodra city exceed international limits, and more exactly limits recommended by WHO. In the rural area of Zogaj, which is also a tourist location of the Lake of Shkodra, the situation is better than in urban centre. PM concentrations in this area are in the limits of WHO 24-hour limits, but it is a clearly excess of the annual limit for $PM_{2.5}$ and PM_{10} concentrations. High PM concentrations in the Shkodra Lake area influence directly on the quality of its water, loading it with particulate matter affecting at the same way the air quality in a residential and tourist site.

On the other hand, the AOD values obtained from satellite imagery provided by MODIS and forecast models like NAAPS indicate a moderate and high aerosol load. Average values on the Shkodra region during the investigated period are usually higher than 1.5 and often higher than 1.5. Meanwhile the AE values indicate the predominance of the fine mode aerosol. Anyway, some dust intrusions from Sahara desert are provided by the NAAPS model.

5. REFERENCES

- [1] Tiitta P., Miettinen P., Vaattovaara P., Laaksonen A., Joutsenaari J., Hirsikko A., Aalto P., Kulmala M.: Road-side measurements of aerosol and ion number size distributions: a comparison with remote site measurements, *Boreal Environment Research*, 12: 311-321, (2007).
- [2] Kontradyev, K. Y.: Atmospheric aerosol properties, formation, processes and impacts, Springer, Chichester, UK, (2006).
- [3] Mandija F. & Vila F.: Studies about Atmospheric Electricity, American Institute of Physics, AIP Conference Proceedings, Volume 899, pp.755.Melville, New York, USA, (2007).
- [4] Zhang K., Anthony S., Wexler S., Zhu Y., William C., Hinds W., Sioutas C.: Evolution of particle number distribution near roadways. Part II: the 'Road-to-Ambient' process, *Atmospheric Environment* 38, 6655–6665, (2004).
- [5] Hinds, W.: *Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*, Second Edition, John Wiley & Sons, USA, (1998).
- [6] Seinfeld J. & Pandis S.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Second Edition, Wiley & Sons, USA, (2006).
- [7] Vila F. & Mandija F.: The altitude profile of atmospheric ion concentration, and the determination of the recombination and attachment coefficients in the suburbs areas, *Journal of Electrostatics*, Vol.67, Issues 2+3, p.492-495, (2009).
- [8] Aplin, K. L.: Instrumentation for atmospheric measurements, PhD Thesis, University of Reading, Department of Meteorology, UK, (2000).
- [9] Hussein T., Karppinen A., Kukkonen J., Harkonen J., Aalto P. P., Hameri K., Kerminen V. M., Kulmala M.: Meteorological dependence of size-fractionated number concentrations of urban aerosol particles, *Atmospheric Environment* 40, 1427–1440, (2006).
- [10] Jacques P. A., Kim C. S.: Measurement of total lung deposition of inhaled ultrafine particles in healthy men and women, *Inhalation Toxicology*, 12:715-731, (2000).
- [11] Mandija F., Bushati J., Zoga P., Vila F.: Source apportionment of PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1 in the larger city in the north of Albania, *Regional Science Inquiry Journal*, Vol. III (1), pp. 85-94, 2011.
- [12] Mandija F., Vila F., Lukaj E.: Air pollution in Shkodra region, *International Journal of Ecosystems and Ecology Sciences (IJEES)*, Vol 1, issue II, pp.37-41, 2011.
- [13] Mandija, F.: Estimation of particulate matter concentrations in selected centers around Shkodra

- Lake, Analytical Chemistry, Vol.12 (10) 393-397, 2013.,
- [14] Mandija, F.: Particulate matter concentrations over the region of North-West of Albania, J. Mater. Environ. Sci. 4 (6) 915-920, (2013).,
- [15] Mandija, F : Characteristics, spatial distributions and main aerosol sources around the area of Shkodra Lake, Int. J. Continuing Engineering Education and Life-Long Learning, 25(3), pp. 259–273, 2015.

ZAGAĐENOST ZRAKA SUMPOR DIOKSIDOM U GRADU ZENICA

SULFUR DIOXIDE AIR POLLUTION IN THE CITY OF ZENICA

Prof. dr. sc. Sulejman Muhamedagić, red. prof.
Prof. dr. sc. Mirsada Oruč, red. prof.
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, Bosna i Hercegovina

Mr. sc. Halim Prcanović, dipl. ing.
Univerzitet u Zenici, Metalurški institut „Kemal Kapetanović”
Zenica, Bosna i Hercegovina

Ključne riječi: integralna željezara, čelik, koncentracija, sumpor dioksid

ABSTRAKT

U gradu Zenici više od 120 godina kontinuirano se proizvodi čelik. U integralnim željezarama u svim tehnološkim fazama proizvodnje i prerade čelika troše se velike količine sirovina i goriva, koje sadrže određenu količinu sumpora. Dimni plinovi koji nastaju u tehnološkim fazama proizvodnje i prerade čelika sadrže određene koncentracije sumpor dioksida. Sumpor dioksid je glavni uzrok nastajanja "smoga", koji je štetan za ljude i ostali živi svijet. Takođe ta štetna atmosfera djeluje i korozivno na konstrukcijske materijale, kamen, beton, željezo i druge.

Dugogodišnjim kontinuiranim mjerenjima utvrđen je visok stepen zagađenosti zraka: prašinom, sumpor dioksidom, organskim materijama, teškim metalima i dr. U radu su predstavljeni rezultati mjerenja i praćenja koncentracije sumpor dioksida u zraku grada Zenice, u toku rada integralne Željezare u 1986. godini i 2014. godini radi uporedne analize.

Key words: integrated steel works, steel, concentration, sulfur dioxide

ABSTRACT

In the city of Zenica steel is continuously produced more than 120 years. In all technological stages of production and processing of steel within integrated steel works large amounts of raw materials and fuels which contain a certain amount of sulfur are consumed. The flue gases formed during production and processing of steel contain certain concentrations of sulfur dioxide. Sulfur dioxide is the main cause of "smog", which is harmful to humans and other living creatures. Also the impure atmosphere inhibits corrosive effect on construction materials such as stone, concrete, steel etc.

After many years of continuous measurements a high level of air pollution in the city of Zenica is detected (dust, sulfur dioxide, organic matter, heavy metals etc.). The paper presents the results of comparative analysis of measuring and monitoring the concentration of sulfur dioxide in the air in the city of Zenica in year 1986 and year 2014.

1. UVOD

Grad Zenica je smješten u kotlini dužine oko 12 km, i širine 1 do 1,8 km. Nadmorska visina dna kotline kreće se od 304 m na sjeveru do 340 m na jugu. Okolna uzvišenja spadaju u srednje visoke planine Bosne, apsolutne visine do 1000 m. Na ovoj lokaciji željezara postoji više od 120 godina. Razvoj industrije i grada u ovakoj relativno maloj zatvorenoj kotlini nepovoljno se odražavao na kvalitet zraka. To je u velikoj mjeri posljedica slabog provjetravanja zeničke kotline (vrlo mala brzina vjetra, do 1,5 m/s, zastupljena je u 60% vremena tokom jedne godine). Posebno nepovoljni uslovi su u dane stabilnog stanja atmosfere s temperaturnim inverzijama u zimskom periodu, kada se polutanti nagomilavaju u prizemnom sloju i u kratkom roku dostižu alarmantno visoke koncentracije i tako se održavaju dok ne dođe do promjene vremenske situacije. Pojava i učestalost povećanih koncentracija zagađujućih materija u atmosferi prvenstveno ovisi o veličini i distribuciji izvora emisije, o lokalnoj topografiji i lokalnim klimatskim uvjetima (smjer i brzina vjetra, pojava padavina i temperaturnih inverzija).

U tehnološkom procesu proizvodnje čelika troše se znatne količine: željezne rude, metalnih i nemetalnih sirovina, te goriva (čvrsta, tečna i plinovita). U svim tehnološkim fazama proizvodnje u integralnoj željezari odvijaju se termodinamički procesi, gdje nastaju određene količine dimnih plinova koji sadrže emisije polutanata i utiču na zagađenost zraka u Zenici. Zrak je zagađen sumpornim dioksidom, lebdećim česticama, zatim velikim količinama taložnog praha sa visokim sadržajem olova, kadmija, cinka i drugih teških metala, kao i štetnim organskim materijama koji pogoršavaju kvalitet zraka. Onečišćenje zraka nastaje kad koncentracije određenih materija (polutanata) dosegnu vrijednosti koje uzrokuju njegovu toksičnost.

Praćenje koncentracije sumpor dioksida u zraku je veoma bitno zbog negativnog djelovanja na zdravlje ljudi, okolinu i materijalna dobra. Sumporni dioksid djeluje nadražujuće na sluznice i gornje dišne putove. Veća količina udisanog SO₂ zadržava se u nosu i grlu, a samo manja količina dospije u pluća (pri normalnom disanju kroz nos). Slobodni oksidi sumpora i dušika vežu se u atmosferi s vodenom parom u spojeve sumporne i dušične kiseline, a koje potom padaju u obliku (kisele kiše) na zemlju, te tako agresivno djeluje na živu i mrtvu prirodu. Osim biljaka, kisele kiše ozbiljno zagađuju i vode kojima se drastično smanjuje pH vrijednost, a posljedica je toga narušavanje čitavog ekosistema jer veliko smanjenje pH vrijednosti dovodi do izumiranja mikroorganizama te je jasno da se javlja i problem pitke vode.

2. MONITORING I KRITERIJI ZA OCJENU ZAGAĐENOSTI ZRAKA SUMPOR DIOKSIDOM

Kontinuirana mjerenja zagađenosti zraka u Zenici počinje od 1974. godine na Hidrometeorološkoj stanici Zenica, a nekoliko godina kasnije Metalurški institut „Kemal Kapetanović“ Zenica je uveo kontinuirana mjerenja više mjesta u Zeničkoj kotlini.

Dugogodišnjim kontinuiranim mjerenjima kvaliteta zraka u Zenici je utvrđen visok stepen zagađenosti sa sumpornim dioksidom, lebdećim česticama, te velikim količinama taložnog praha sa visokim sadržajem olova, kadmija, cinka i drugih teških metala kao i prisustvo štetnih organskih materija.

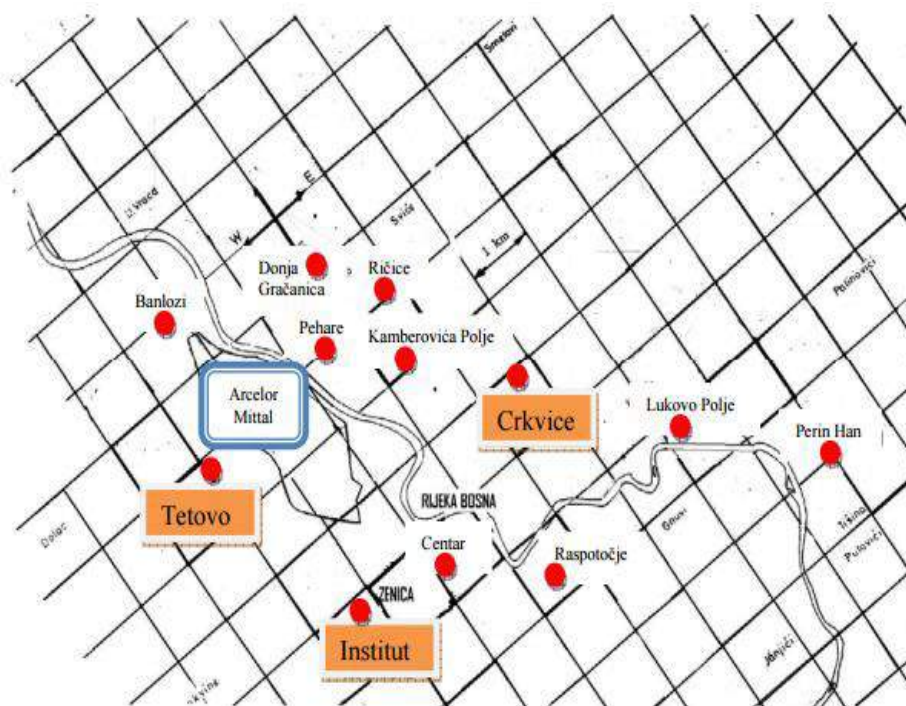
U ovom radu su analizirani samo rezultati kontinuiranih mjerenja koncentracija sumpornog dioksida (SO₂) u zraku (24-satni uzorci) na tri mjerna mjesta (1- Institut, 2- Crkvice Tetovo, 3- Tetovo) za 1986. i 2014. godinu. Podaci su uzeti iz Izvještaja o ispitivanju, broj 1525-1/87., „Stanje zagađenosti zraka u Zenici za 1986. godinu“ i Izvještaja broj 02/15-eko o rezultatima kontinuiranih mjerenja zagađenosti zraka u Zenici za 2014. godinu, Metalurškog instituta.

Monitoring mjerenja zagađenosti zraka sumpor dioksidom u Zenici obuhvata kontinuirana mjerenja koncentracija sumpornog dioksida (SO_2), na tri mjerna mjesta.

Izmjerene koncentracije polutanata upoređene su sa graničnim vrijednostima koje su date u Pravilniku o načinu vršenja monitoringa kvaliteta zraka i definiranju vrste zagađujućih materija, graničnih vrijednosti i drugih standarda kvaliteta zraka ("Sl.novine FBiH", br. 01/12):

Granična vrijednost prema Pravilniku za godišnji prosjek koncentracija sumpornog dioksida je $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ s tim da dnevni prosjek od $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ne smije biti prekoračen više od 3 puta (tri dana) u jednoj kalendarskoj godini,

Na slici 1. dat je šematski pregled rasporeda fiksnih-stacionarnih mjernih stanica u širem području grada Zenice za mjerenje kvaliteta zraka u Zenici [1].



Slika 1. Raspored fiksnih-stacionarnih mjernih stanica

3. PROIZVODNI PARAMETRI ŽELJEZARE ZENICA

Željezara Zenica predstavlja tipičnog integralnog proizvođača čelika sa svim fazama proizvodnje (koksa, aglomerata, gvožđa, čelika, tehnoloških energenata) i prerade čelika u finalne proizvode. U procesu proizvodnje i prerade čelika troše se velike količine mineralnih sirovina i svih vrsta goriva. Većina procesa u integralnoj željezari bazira se na spaljivanju i termohemijskoj transformaciji mineralnih sirovina, zraka i goriva na povišenim temperaturama. Pored osnovnih proizvoda nastaju određene količine nus-proizvoda u čvrstom, tečnom i plinovitom stanju. U tabeli 1. dati su osnovni parametri proizvodnje i potrošnje uglja u Željezari Zenica, za 1986. i 2014. godinu [2,4]

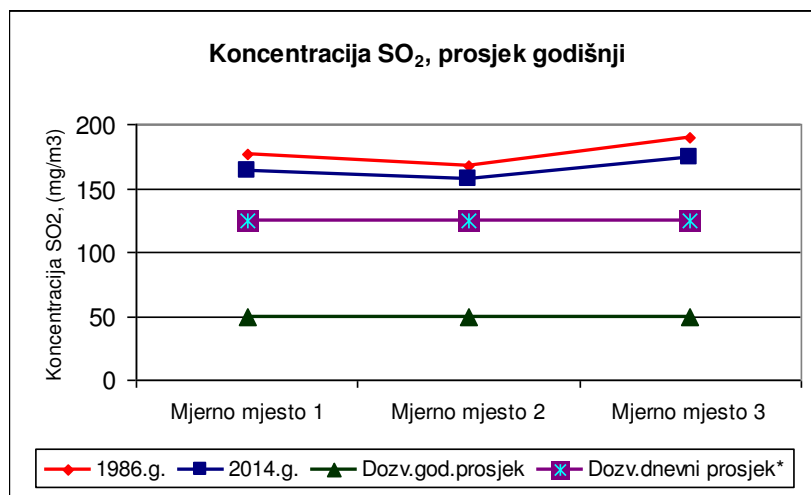
Tabela 1. Proizvodni parametri

Parametri:	Jedinica mjere	Godina	
		1986.	2014.
Proizvodnja:			
Aglomerata	t/g	2.480.861	1.341.839
Gvožđa	t/g	1.720.937	860.430
Koksa	t/g	1.405.217	406.081
Čelika	t/g	1.906.089	815.354
Valjani proizvoda	t/g	1.756.705	612.587
Potrošnja uglja:			
Koksujući		1.798.667	519.783
Energetski	t/g	568.071	169.210

U ovim godinama odvijala se kontinuirana proizvodnja u integralnoj željezari, uz povremene uobičajne tehnološke zastoje. Analizirana je 1986. godina u kojoj je ostvarena visoka proizvodnja čelika i radi postojanja kompletnih podataka o zagađenosti zraka u Zenici za istu godinu.

4. DISKUSIJA REZULTATA

U ovo radu su prikazani i analizirani samo rezultati kontinuiranih mjerenja koncentracija sumpornog dioksida (SO₂) u zraku (24-satni uzorci) kako je navedeno na tri mjerna mjesta za 1986. i 2014. godinu. Podaci su uzeti iz Izvještaja o rezultatima kontinuiranih mjerenja zagađenosti zraka u Zenici. Na slici 2. dat je godišnji prosjek koncentracije sumpor dioksida u zraku, u 1986. i 2014. godini na tri mjerna mjesta [1,3,5,6].

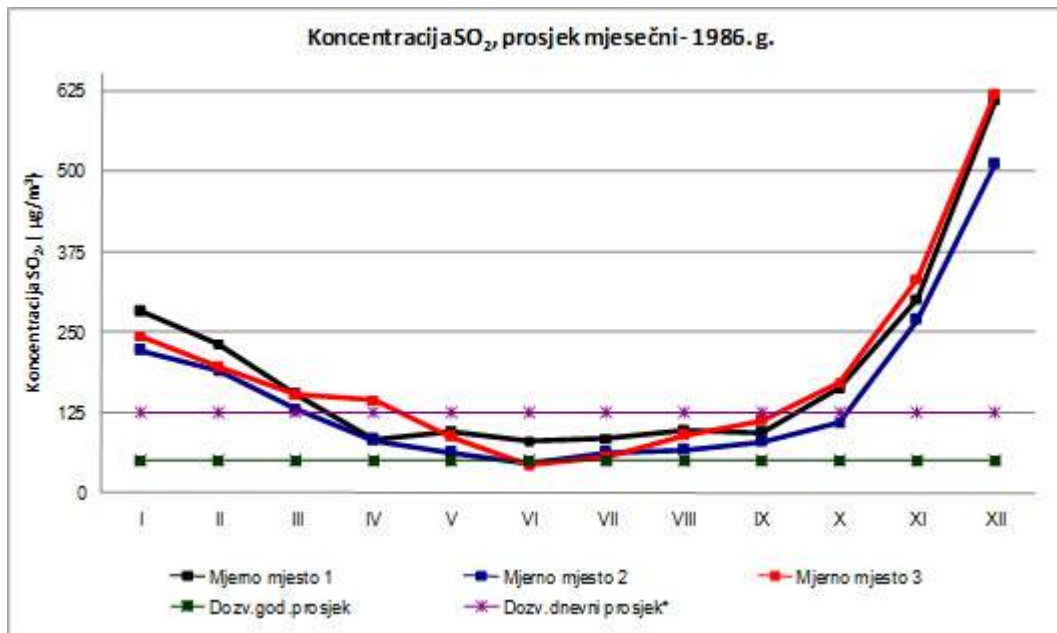


* - Dozvoljeni dnevni prosjek ne smije biti prekoračen više od 3 puta (tri dana) u jednoj kalendarskoj godini

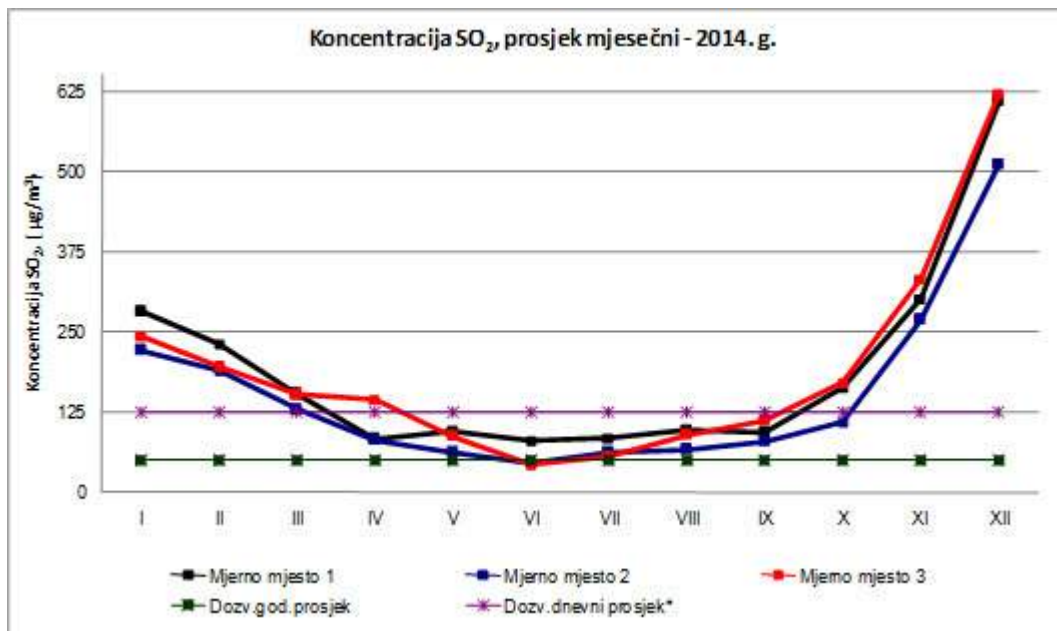
Slika 2. Godišnji prosjeci koncentracije sumpor dioksida

Godišnji prosjek koncentracija sumpornog dioksida u Zenici u 1986. godini iznosi 146 µg/m³ na mjernom mjestu 2, a 189 µg/m³ na mjernom mjestu 1., a u 2014. godini je bio 157 µg/m³ na mjernom mjestu 2 i 174 µg/m³ na mjernom mjestu 3. Izmjereni godišnji prosjeci koncentracije sumpor dioksida u zraku, u 1986. i 2014. za sva mjerna mjesta su iznad dozvoljene granične vrijednost za godišnji prosjek od 50 µg/m³.

Na slikama 3. i 4. dat je pregled mjesečnog prosjeka koncentracija sumpor dioksida u zraku, u 1986. i 2014. godini na tri mjerna mjesta [1,3,5,6].



Slika 3. Koncentracija sumpor dioksida



Slika 4. Koncentracija sumpor dioksida

Ako se uporede rezultati mjesečnog prosjeka koncentracija sumpor dioksida u zraku, za 1986. i 2014. godinu može se zaključiti sljedeće:

- Koncentracije SO₂ u I, II, III, X, XI i XII mjesecu više u odnosu na druge mjesece u godini,
- Koncentracije SO₂ u XI i XII mjesecu u 1986. godini su izrazito više nego za isti period u 2014. godini,

- Koncentracije SO₂ u V, VI, VII, VIII, i IX mjesecu u 2014. godini su veće nego u 1986. godini,
- Koncentracije SO₂ na mjernom mjestu 2-Crkvice u 1986. godini su niže u odnosu na ostala mjerna mjesta.

Iz detaljne analize rezultata mjerenja koncentracije SO₂ (24-satni uzorci) u 1986. godini maksimalne dnevne koncentracije u toku jednog mjesca su varirale od 105 µg/m³ (juni mjerno mjesto 2.) do 1672 µg/m³ (decembar mjerno mjesto 3.), a u 2014. godini maksimalne dnevne koncentracije u toku jednog mjeseca su varirale od 121 µg/m³, (juli mjerno mjesto 1.) do 664 µg/m³ (januar mjerno mjesto 3.).

5. ZAKLJUČAK

Prema mjerenjima SO₂ u zraku u Zenici za 1986. i 2014. godinu može se konstatovati:

- koncentracije SO₂ za oba perioda prelaze dozvoljeni nivo naveden u „Pravilniku o načinu vršenja monitoringa kvaliteta zraka i definiranju vrste zagađujućih materija, graničnih vrijednosti i drugih standarda kvaliteta zraka“, ("Sl.novine FBiH", br. 01/12), za sve mjesece u godini, što se može povezati sa proizvodnjom u ArcelorMittal Zenica i odvijanju saobraćaja,
- koncentracije SO₂ u zraku su povećane u zimskom periodu na što osim vremenskih prilika utiču i drugi zagađivači (proizvodnja toplinske energije za grijanje grada, malih nekontrolisana ložišta u domaćinstvima, male kotlovnice za pojedine privredne subjekte, firme, stara vozila itd.)
- koncentracije SO₂ koje su povećane u 2014. godini (u ljetnom periodu) u odnosu na isti period u 1986. godini iziskuje detaljnu analizu radi donošenja ispravnog zaključka.

Međutim, za kvalitetnu analizu potrebno je uraditi još dosta dodatnih ispitivanja, to jest izrada registara zagađivača (domaćinstva, male kotlovnice privrednih subjekata, broj vozila i njihova starost), jer bez te analize ne mogu se poduzeti konkretne mjere za svođenje SO₂ u dozvoljene granice.

6. LITERATURA

- [1] Izvještaji o rezultatima kontinuiranih mjerenja zagađenosti zraka u Zenici za 1986. godinu, Metalurški institut "Kemal Kapetanović" - Zenica, broj 1525-1/87. Zenica,
- [2] „Statistički godišnjak“, 1983. i 1987. godina, „Rudarsko-metalurški kombinat Zenica“, 1988. Zenica.,
- [3] Izvještaj kontinuiranih mjerenja koncentracije sumpor dioksida u Zenici za 2014. godinu, Metalurški Institut "Kemal Kapetanović" Zenica, broj 02/15-EKO, Zenica, januar 2015.,
- [4] Izvještaj o proizvodnji ArcelorMittal Zenica za 2014. godinu, januar 2015., Zenica.,
- [5] Zakon o zaštiti zraka Federacije Bosne i Hercegovine, Vlada FBiH (Sl. novine FBiH br.: Federacije BiH, broj: 33/03).,
- [6] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije zagađujućih materija u zrak na osnovu člana 6. stav 2. i člana 18. stav 4. zakona o zaštiti zraka («službene novine Federacije BiH», broj: 33/03).

**UTICAJ PRIMJENE ELEKTRONSKOG SISTEMA NAPLATE
KARATA U JAVNOM PREVOZU NA SMANJENJE KONCENTRACIJE
SUMPOR DIOKSIDA U ZRAKU**

**THE IMPACT OF THE APPLICATION OF THE ELECTRONIC
TICKET PAYMENT SYSTEM IN PUBLIC TRANSPORT ON THE
REDUCTION OF SULPHUR DIOXIDE CONCENTRATION IN THE
AIR**

**Mr. sc. Jusuf Borić, dipl. inž. saobraćaja,
JKP “Zenicatrans prevoz putnika“ d.d. Zenica,
Bulevar Kralja Tvrtka I/34 72000 Zenica**

Ključne riječi: elektronski sistem naplate, bezkontaktne čip-kartice, emisije

SAŽETAK

Osnovni cilj je bio smanjiti: vrijeme zadržavanja autobusa na stajalištima, administrativne radnje vozača, potrošnju goriva, zagađenje zraka emisijama SO₂ i povećanje fisikalnost preduzeća. Za realizaciju postavljeni ciljevi bilo je potrebno: uvesti elektronski sistema naplate uz primjenu bezkontaktne – čip kartice.

Sva vozila su opremljena elektronskim uređejima za prodaju pojedinačnih karata i evidentiranje bezkontaktnih – čip kartica. Rezultat uvođenja elektronskog sistema naplate je smanjenje: vremena zadržavanja autobusa na stajalištima, administrativnih radnjih vozača. Značaj uvođenja elektronskog sistema naplate je smanjenje: potrošnje goriva, zagađenja zraka emisijama SO₂.

Keywords: electronic payment system, contactless smart cards, emissions

ABSTRAKT

The main objective was to reduce: the time of the bus stops, the time for administrative actions of drivers, fuel consumption, air pollution emissions of SO₂ and increase the solvency of the company. For the realization of the objectives set was needed: to introduce electronic billing system with the use of contactless - chip cards.

All vehicles are equipped with electronic-condition for the sale of individual tickets and recording contactless - chip card. The result of the introduction of electronic toll collection system is to reduce: the retention time on the bus stops, the good performance of administrative driver. The importance of introducing electronic toll collection system is the reduction: fuel consumption, air pollution emissions of SO₂.

1. UVOD

Preduzeće je osnovano je 21. marta 1958. godine pod nazivom „Zenicatrans“. Početak rada sa 3 kamiona za prevoz putnika u gradu na tri linije. U svom razvoju preduzeće je prolazilo kroz mnoge organizacione promjene. Osnovna djelatnost preduzeća je prevoz putnika u gradskom, prigradskom i međugradskom saobraćaju. Dnevno ima 600 polazaka na području općine Zenica. Do marta 2007. godine sistem obrade informacija iz prevoznog procesa zasnovan je na putnom nalogu koji nije omogućavao uvid u većinu aktivnosti iz tog procesa. Ovakav način obrade informacija menadžmentu preduzeća nije pružao kontinuirane i blagovremene informacije koje su bitne za vođenje procesa.

U martu 2007. godine počela je realizacija pilot projekta primjene elektronskog sistema naplate karata. Osnovni cilj primjene elektronskog sistema naplate karata - bezkontaktne čip kartice bio je smanjiti vrijeme: izdavanja karata na autobuskim stajalištima, zadržavanja autobusa na stajalištima, rada motora vozila u neutralnom položaju. Sva vozila, blagajna i tehnološka služba su opremljena elektronskim uređajima za prodaju pojedinačnih karata i evidentiranje bezkontaktnih – čip kartica. Primjenom ovakvog sistema izdavanja karata, doprinijelo je smanjenju: vremena pri izdavanju pojedinačnih i mjesečnih karata, administrativnih poslova kod vozača autobusa, zadržavanja autobusa na autobuskim stajalištima. Elektronski sistema naplate karata također se odrazio na smanjenje potrošnje goriva autobusa pri stajanju na autobuskim stajalištima što direktno utiče na smanjenje količine izduvnih gasova, a time i na poboljšanje zagađenja životne sredine.

2. OPIS ELEKTRONSKOG SISTEMA NAPLATE KARATA

2.1. Mobilni terminal IT 3000

U martu 2007. godine počele su aktivnosti na uvođenju elektronskog sistema naplate karata za prevoz putnika u saradnji sa firmom “Četrta Pot” d.o.o iz Kranja, Slovenija. Prva faza je ugradnja dva mobilna elektronska aparata IT 3000 i sa pojedinačnom prodajom karata u autobusu. Tehnička svojstva aparat IT 3000 su terminal, integrirani termalni pisač, integrirani čitač e – karte, integrirana SQL baza, TFT zaslon u boji osjetljiv na dodir, Windows CE OS, 32MB RAM.

Analiza podataka koji je omogućio novi sistem ukazala je na korisne informacije u poboljšanju tehničkih, tehnoloških i ekonomskih parametara za prevozno sredstvo. Na osnovu analize o primjeni mobilnog aparata IT 3000 donešena je odluka za drugu fazu realizacije elektronskog sistema naplate karata.

Druga faza ealizacije je kontinuirana nabavka mobilnih aparata i stabilnih TA – 400 s terminalom BT3 i elektronskih kartica (čip kartica). Na slici 1. dat je izgled stabilnog uređaja TA - 400 s terminalom BT3 (čitač) u vozilu. Uređaj je montiran kod vozača, koji preko zaslona na dodir na jednostavan način upravlja sa prodajom karata.



Slika 1. Stabilni aparat TA 400 s terminalom BT3 u vozilu [2]

Tehnička svojstva stabilnog uređaj TA - 400 s terminalom BT3: informacije o angažovanim sredstvima; kompletna POS aplikacija, prijenos podataka sa ključem, WLAN ili GPRS, integrirana SQL baza, povezivanje na GPS sistem, LED zaslone, veliki TFT zaslon u boji, osjetljiv na dodir. Putnički terminal BT3 je namijenjen putniku, koji se sa svojom karticom približi terminalu te na taj način učini sve što je potrebno za njegovu vožnju. Tehnička svojstva: čitač e – karte ISO – 14443, brzi termalni printer sa rezačem i jednostavnom promjenom papira, veliki grafički LCD zaslon FSTN, elektronski sistem naplate karata.

Elektronska karta omogućava brzo i jednostavno svakodnevno plaćanje vožnje u putničkom prometu. Kada se elektronska kartica približi terminalu BT3, računar provjeri ispravnost kartice i relaciju te na temelju zahtjevnog algoritma odobri ili ne odobri ulazak i istovremeno umanji iznos na kartici, te ispiše potvrdu. Sistem omogućuje gotovinska plaćanja za povremene putnike sa izdavanjem karte. Sve te transakcije se prenesu u centralnu bazu, koje su osnova za interne obračune, izradu izvještaja i analize saobraćaja.

Danas JKP "Zenicatrans prevoz putnika" na svim svojim voznim jedinicama ima instalirane uređaje elektronskog sistema naplate, sa istim uređajima su opremljeni izvršioци kontrole i prodaje mjesečnih (čip-kartica) i izvršioци na prijemu finansijskih sredstava i razduživanju voznog osoblja sa finansijskom dokumentacijom.

2.2. Aplikacija BUS4i

JKP "Zenicatrans – prevoz putnika" d.d. Zenica koristi usluge servera u Kranju, Slovenija koje pripada preduzeću "Četrta Pot" d.o.o Kranj, koje je i izvršilo instalaciju ovog programa, a ogleda se kroz:

- rad po putnom nalogu (linije, stanice, vrijeme odlazaka),
- svi šifranti, cjenovnici, linije itd. su podesivi u bazi podataka,
- paralelan tarifni sistem,
- izbor cjenovnika obzirom na liniju, državu, ulazne/izlazne stanice, kooperacije itd.,
- automatski izračun cijene svih vrsta putničkih, prtljažnih i paketnih karata, - veća kategorija popusta (invalidi, radnici i dr.),
- brz ispis karata sa svim podacima,
- mogućnost storniranja i pregleda saobraćaja,
- upotreba bezkontaktne kartice kao karte (terminska, radna, školska, kuponska),
- bilježenje svake prodaje,
- obračun putnog naloga.

Na slici 2. date su fotografije elektronskog sistema naplate karata.



Slika 2. Elektronski sistem naplate karata, izvor: autorsko djelo [1]

3. EFEKTI PIMJENE ELEKTRONSKOG SISTEMA

Uvođenje elektronskog sistema naplate karata rezultiralo je:

- podizanju nivoa kvaliteta usluge u prevozu,
- poboljšanja tehnološke discipline zaposlenih izvršioaca,
- povećanja raspoloživosti kapaciteta,
- smanjenja potrošnje goriva,
- smanjenje izduvnih gasova i
- povećanju sigurnosti.

Ovaj sistem obezbjeđuje kontinuirano veliki broj informacija. Blagovremene i kvalitetne informacije omogućuju menadžmentu preduzeća za izradu brze sveobuhvatne i kvalitetne analize svih faza i elemenata transportnog procesa u cilju donošenja poslovnih odluka za efikasno upravljanje procesom transporta.

Sistem evidentira svaku prodatu pojedinačnu kartu sa mjestom i vremenom prodaje iste kao i evidenciju korisnika mjesečne karte. Ovakav vid evidencije ulaska putnika u vozilo otvara bezbroj mogućnosti za analize rada na pojedinim linijama, kao i rada svakog vozača posebno odnosno izvršioaca na šalterima prodaje čip-kartica i mogućnost praćenja iskorištenja broja vožnji sa mjesečne čip-kartice.

Analize oko potrošnje goriva posebno prilikom stajanja autobusa na autobuskim stajalištima pokazuju da je vrijeme zadržavanja vozila pri stajanju na autobuskom stajalištu značajno smanjeno. Smanjenje vremena stajanja na autobuskim stajalištima nastaje zbog brže prodaje pojedinačnih karata i brže kontrole odnosno evidencije mjesečnih-čip kartica, a samim tim i smanjena je potrošnja goriva što direktno utiče na smanjenje zagađenosti okoline po osnovu izduvnih gasova iz vozila.

4. UTICAJ PRIMJENE ELEKTRONSKOG SISTEMA NAPLATE NA SMANJENJE ZAGAĐENOSTI ZRAKA

Na osnovu svakodnevnih informacija koji omogućuje elektronski sistem naplate karata urađena je detaljna analiza potrošnje goriva i vrijeme zadržavanja autobusa na autobuskim stajalištima za 2015. godinu. U tabeli 1. dati su osnovni parametri iz urađene analize koji su potrebni za proračun količina emisije sumpor dioksida (SO₂) za 2015. godinu.

Tabela 1: Parametri za proračun količine emisije (SO₂) [1,2,3]

Parametri	Vrijednost
Polazaka na svim linijama za jedan dan, broj	600
Prosječan broj autobuskih stajališta na jednom polasku	15
Prosječan broj ulaska putnika po stajalištu	7
Smanjenje zadržavanja autobusa na autobuskim stajalištima po putniku, sekundi	6
Dnevni broj stajanja na autobuskim stajalištima, broj	9.000
Prosječna potrošnja nafte, l/100 km	36
Potrošnja nafte za jedan sat pri radu motora u neutralnom položaju (u leru) dok vozač prodaje karte u autobusu, l/h	6
Dnevno smanjenje vremena rada autobusa na autobuskim stajalištima, h/dan	105
Dnevno smanjenje potrošnje goriva zbog kraćeg perioda zadržavanja autobusa na stajalištima, l/dan	630
Prosječan sadržaj sumpora u nafiti, %	0,70
Prosječna specifična težina nafte, kg/l	0,85
Sagorjevanjem 1 kg nafte, nastaje mg SO ₂	13,98

Iz tabele 1. proizlazi da je u 2015. godini količinski manje potrošeno 195.457,50 kg nafte, radi kraćeg vremena zadržavanja autobusa na stajalištima. Na osnovu parametara iz tabele 1. i ukupno manje potrošene količine nafte na osnovu proračuna u 2015. godini smanjena je emisija za 2.732,74 kg SO₂.

5. ZAKLJUČAK

Analizirajući sve informacije koje registruje elektronski sistem naplate karate i date informacije proizlazi da primjena novih tehnologija u saobraćaju doprinosi smanjenju emisije sumpor dioksida i drugih komponenata koje nastaju sagorjevanjem nafte. Smanjenje emisija nastaje zbog kraćeg vremena zadržavanja autobusa na stajalištu i manje potrošnje goriva. Sistem daje veliki broj informacija koje su neophodne za kvalitetno upravljanje procesa u saobraćaju.

6. LITERATURA

- [1] Solar B., Matjaž D., Borić. J.: Projekat uvođenja elektronskog sistema naplate u JKP "Zenicatrans prevoz putnika" d.d. Zenica, 2007.
- [2] "Četrta pot" - Kranj, Slovenija, www.cetrtpot.si, (2007).,
- [3] "Kako izraditi održivi energetska akcioni plan (SEAP)" - vodič, Evropska unija, 2010.,
- [4] "Izjava o usklađenosti kvaliteta tečnih naftnih derivata", Hifa petrol d.o.o. Sarajevo, 2015. god.

LCA METHOD AS AN USEFUL TOOL IN PRODUCTION ENGINEERING

Prof. dr. sc. Borut Kosec, dr. sc. Blaž Karpe, assist. prof., mr. sc. Dragan Gogić, dr. sc. Aleš Nagode, assist. prof.
University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering
Ljubljana, Slovenia

Prof. dr. sc. Igor Budak, asocc. prof., ass. Milana Ilić
University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences
Novi Sad, Serbia

Dr. Gorazd Kosec
ACRONI d.o.o.
Jesenice, Slovenia

Doc. dr. Zorana Tanasić, doc. dr. sc. Goran Janjić
University of Banja Luka, Faculty of Mechanical Engineering
Banja Luka, BiH

Prof. dr. sc. Mirko Soković
University of Ljubljana, Faculty of Mechanical Engineering
Ljubljana, Slovenia

Keywords: life cycle assessment (LCA), environmental management, production engineering, quality

ABSTRACT

The most used and established method for detecting the effects of the product on the environment is a life cycle assessment (LCA) method.

LCA analyzes the effects of the product on the environment in its all five life stages: design, materials selection, manufacture, use, and ultimately its removal. At the same time LCA is an important tool when we deciding on choosing and optimizing the technology and raw materials.

In the frame of our study is discussed LCA method as an useful tool in production engineering praxis. The application of LCA for the Slovenian steel producers and automotive industry was analyzed.

During the first pilot project heavy plates of typical steel grades from ACRONI production program were discussed, and in the frame of the second project a new generation of supercharger housing for gasoline engine AUDI 3.0 was analysed.

1. INTRODUCTION

Steel touches every aspect of our lives. No other material has the same unique combination of strength, formability and versatility. Steel is a perfect and everlasting material, unlimited in its practicality and possibility for upgrading. It is the only material which can be recycled to one hundred per cent. Due to its versatile applicability it is a reliable partner in various fields, such as construction, mechanical engineering, automotive industry, ship-building, production of pipes, home appliances and so on [1].

The variety of advantages of steel products range from technical, such as material strength and high production technology, economical as steel ensures quick and easy construction, fast assembly and fast installation, to advantages as regards safety as it enables low weight and anti-seismic construction. Due to its aesthetic advantages it is also often used for thin and light construction, and is cherished for its simplicity. The possibility of recycling steel to 100 % also presents a significant environmental advantage (Figure 1) [2].

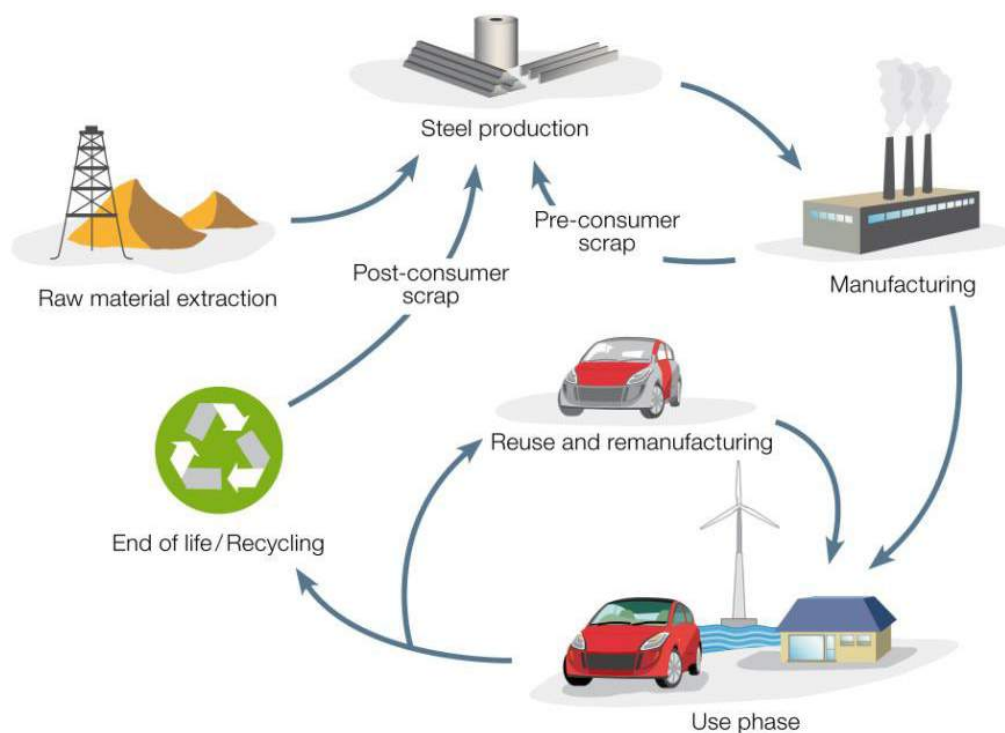


Figure 1. The life cycle of steel [2].

The amount of energy required to produce a 1 tonne of steel has been reduced by 50% in the last 30 years. All steel created as long as 150 years ago can be recycled today and used in new products and applications. By sector, global steel recovery rates for recycling are estimated at 85 % for construction, 85 % for automotive, 90 % for machinery and 50 % for electrical and domestic appliances. Leading to a global weighted average of over 70 %. Nowadays, 97 % of steel by products can be reused [2,3].

Table 1. World steel production for the period 2005-2014 (in thousand tonnes) [3]

Steel production Year	World	EU	Slovenia	B & H	China
2005	1.147.805	195.608	583	289	355.790
2006	1.250.107	207.306	628	490	421.024
2007	1.348.122	210.185	638	533	489.712
2008	1.343.269	198.616	642	608	512.339
2009	1.238.285	139.393	430	519	577.070
2010	1.432.761	172.816	606	592	638.743
2011	1.537.206	177.717	648	649	701.968
2012	1.559.472	168.580	632	700	731.040
2013	1.649.303	166.356	618	722	821.990
2014	1.670.145	169.301	615	793	822.698

In the 1970s and 1980s, modern steel plants needed an average of 144 kg of raw materials to produce 100 kg of steel. With investments in research, technology improvements and good planning, the steel industry today uses only 115 kg of inputs to make 100 kg of steel – a 21% reduction. Steel is a key driver of the world's economy. World crude steel production: From 28.300 thousand tonnes in 1900 to 851.000 in 2001 to 1.537.000 thousand tonnes in 2011. The World production of steel in year 2014 was 1.670.145 thousand tonnes, in EU 169.301 thousand tonnes (production stagnated), and in China 822.698 thousand tonnes. For example: average Slovenian steel production in last 10 years is approximately 610.000 tonnes per year. World steel industry directly employs 2 million people worldwide, with a further 2 million contractors and 4 million in supporting industries. As key product supplier to industries such as automotive, construction, transport, power and machine goods, steel industry has employment multiplier of 25:1. Steel industry is at the source of employment for more than 50 million people. World average steel use per capita has steadily increased from 150 kg in 2001 to 220 kg in 2010 [2,3].

Today global steel producers give increased emphasis on protecting the environment and deploy into production and supporting the activities of the so-called concept of sustainable development, which is reflected particularly in the implementation of environmental management systems [4,5].

Under green economy steel industry has to be sustainable on three levels:

- Financially sustainable,
- Environmentally sustainable, and
- Socially sustainable.

The most used and established method for detecting the effects of the product on the environment is a method of life cycle assessment (LCA), which analyzes the effects of the product on the environment in all its life stages (design, materials selection, manufacture, use, and ultimately its removal), and is an important tool when we deciding on choosing and optimizing the technology and raw materials [6-8].

2. SLOVENIAN STEEL PRODUCTION

The biggest owner of the Slovenian Steel Group (SIJ) and at the same time of the Slovenian steel industry is Russian company KOKS (which is majority owned by the Zubitskiy family). On March 7th 2016, the parent company SIJ had the ownership presented in Table 2. [9].

Table 2. Shareholders [9]

Shareholders	No.of shares	% of ownership
OAOKOKS	718.351	71.2239
Republic of Slovenia	248.655	25.0001
D.P.R. d.d.	11.468	1.1530
Others	16.142	1.6230

The SIJ (Slovenian Steel Group) is one of the largest business groups in Slovenia according to both income and the number of employees, and such is one of the key elements of Slovenian economic development. The biggest steel producer (steelwork) in this group is ACRONI). The production range of Slovenian Steel Group (and ACRONI), comprises products of a flat and long steel program and forgings made of high quality steel in an electric arc furnace and vacuum metallurgy processes with a high processing rate. The steels grades produced can be divided into 5 basic groups: stainless steel, tool and high-speed steel, electrical sheets, structural steel, and other special steel [9].

Acroni is a niche producer of flat-rolled stainless and special steels which are produced as quarto heavy plates and hot and cold rolled coils. Annual production of ACRONI in year 2014 was approximately 430.000 tonnes. Acroni exports more than 80 % of its products, and it is the biggest supplier of stainless steel quarto plates in Europe [9].

ACRONI and environment: For centuries, Acroni has been manufacturing high-quality steels that have been successfully selling on the most demanding markets. Gradually reduced environmental impacts and protection of environment has become one of the priorities of company's strategy.

ACRONI's environmental awareness constantly grows, what can be proven with international standards ISO 14001, which gives the requirements for environmental management systems, confirms its global relevance for organizations wishing to operate in an environmentally sustainable manner, and OHSAS 18001, an international occupational health and safety management system specification. They introduce environmentally friendly technological processes that have the least impact on the environment. Equal attention is devoted to the management of energy sources. In ACRONI they constantly monitor emissions of wastes, gasses and waste waters [10].



Figure 2. ACRONI production: from steel scrap to final products.

3. LIFE CYCLE ASSESSMENT

What is LCA? Life cycle assessment (LCA) involves the evaluation of some aspects - often the environmental aspects - of a product system through all stages of its life cycle. Sometimes

also called “life cycle analysis”, “life cycle approach”, “cradle to grave analysis” or “Ecobalance”, it represents a rapidly emerging family of tools and techniques designed to help in environmental management and longer term, in sustainable development.

What is a product’s life cycle? Simply stated, the life cycle of a product embraces all of the activities that go into making, transporting, using and disposing of that product. The typical life cycle consists of a series of stages running from extraction of raw materials, through design and formulation, processing, manufacturing, packaging, distribution, use, reuse, recycling and, ultimately, waste disposal. Environmental-energetic analysis of the process which is the base for Life Cycle Assessment (LCA) is the same for the steelwork, foundry and bank.

In the year 2011 the steel producer ACRONI was invited to cooperate in the project of life cycle assessment (LCA) for the two groups of steel grades 304 and 316. For the project has been used the standard software for LCA analysis GaBi. The aim of the project was to show that steel producing industry knows how important is the synergy between steel producer and society. Rational handling and manipulation with materials and resources considering two main principles:

- reduction of consumption of natural and unrenovable resources, and
- reduction of pressure on environment, when materials and products become unapplied and transformed into a waste.

In the beginning of year 2015 the automotive parts producer CIMOS d.o.o started with the production of new compressor housing AUDI EVO (for gasoline engine 3.0) of new generation (Figure 3).

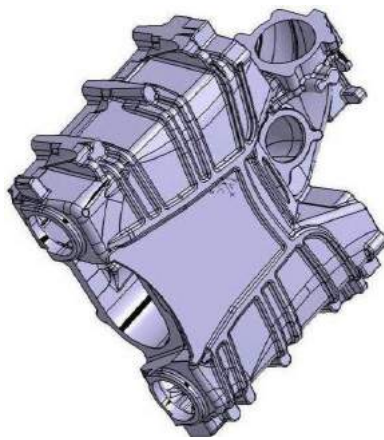


Figure 3. New compressor housing AUDI EVO.

There have been carried out both: LCA and SWOT analysis of the selected testing product, which has practical the same technical characteristics and material (AlMgSi alloy), however is around 5 % lighter than its predecessor (11.056 : 10.467 kg). This improves quality, increases productivity and protects the environment, reduces energy consumption and reduces raw materials.

4. CONCLUSION

In the frame of presented study is discussed life cycle assessment (LCA) method in the praxis the most used and established method for detecting the effects of the product on the environment.

The potential application of LCA for the Slovenian steel producers, especially the case of ACRONI the biggest steel producer in Slovenia, has been analysed.

Heavy plates of two typical steel grades from ACRONI production program were analysed during the pilot project using standard LCA software package GaBi. At the same time the LCA, and SWOT analysis of new compressor housing AUDI EVO have been carried out.

5. REFERENCES

- [1] Seliger, G.: Sustainability in Manufacturing Recovery of Resources in Product and Material Cycles, Springer Verlag, Berlin / Heidelberg, 2007.,
- [2] Worldsteel Organisation (www.worldsteel.org) (February 29th 2016).,
- [3] *Steel Statistical Year Book 2015*, World Steel Association, Brussels, 2015.,
- [4] Burchart-Korol, D.: Significance of Environmental Life Cycle Assessment (LCA) Method in the Iron Industry, *Metallurgy*, 50 (3), 205-208, (2011).,
- [5] Hodolič J., Budak I., Vukelić Đ., & Hadžistević M.: Less Formal Tools for Environmental Management, University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad, 2012.,
- [6] Russel A., Ekvall T., & Baumann H.: Life Cycle Assessment – Introduction and overview, *Journal of Cleaner Production*, 13 1207 – 1210, (2015).,
- [7] Agarski B., Budak I., Kosec B., & Hodolič J: An approach to Multi-criteria Environmental Evaluation with Multiple Weight Assignment, *Environmental Modeling & Assessment*, 17 (3), 255-266, (2012).,
- [8] Kosec B., Kosec G., Budak I., Karpe B., & Soković, M.: Slovenian Steel Producers and Environment, *Proceedings of "Ecology of Urban Areas 2013"*, Zrenjanin, 2013, 319-324.,
- [9] ACRONI d.o.o. (www.acroni.si) (March 7th 2016).,
- [10] Vidic, E.: Life Cycle Assessment, *SIJ*, 4(4), 31 – 32, (2013).

ANALIZA SIMULACIONOG MODELOVANJA AEROZAGAĐENJA IZ TERMOELEKTRANA I KOPOVA KOSTOLAC

ANALYSIS OF SIMULATION MODELING OF AIR POLLUTION FROM KOSTOLAC POWER PLANTS AND MINES

Prof. dr. sc. Steva K. Jaćimovski, vanredni profesor
Prof. dr. sc. Slobodan Miladinović, redovan profesor
KP Akademija
Beograd, Srbija

Jovan P. Šetrajčić, akademik
Univerzitet u Novom Sadu, PMF
Novi Sad, Vojvodina - Srbija

Prof. dr. sc. Siniša M. Vučenović, vanredni profesor
Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet
Banja Luka, Republika Srpska – BiH

Ključne riječi: Kostolački basen, životna sredina, aerozagađenje, Gausov model

REZIME

Parametri koji definišu stanje životne sredine u kostolačkom termoenergetskom basenu u najvećoj mjeri predstavlja posljedicu uticaja TE Kostolac A, TE Kostolac B kao i površinskih kopova lignita. Kvalitet vazduha prati se kontinuiranim mjerenjima koncentracija ukupnih taložnih materija i gasova kao što su CO₂, SO₂, NO_x, CO, O₃. Utvrđeno je značajno prekoračenje zakonski dozvoljenih vrijednosti zagađujući materija u okolini Termoelektrana Kostolac A i B i u pravcu dominantnog vjetrova. U radu je analiziran uticaj različitih scenarija emisija štetnih materija iz blokova TE Kostolac A i B na kvalitet vazduha u ovom dijelu Srbije. Primjenjen je Gausov model za ocjenu disperzije gasovitih materija i suspendovanih čestica, pri određenim vrijednostima emisije zagađujućih materija i parametara vezanih za spoljašnju sredinu. Izračunate su prizemne koncentracije sumpor-dioksida, azotnih-oksida i suspendovanih čestica na različitim udaljenostima od izvora emitera.

Keywords: Kostolac Basin, Environment, Air pollution, Gauss model

ABSTRACT

Parameters which define environment conditions are largely qualified with influence of the Kostolac A and Kostolac B energy plants and surface mining of lignite. The air quality is examined continuously by measuring total deposited matter and the emissions of gases such as CO₂, SO₂, NO_x, CO, O₃. It is found that pollution substances significantly exceed the values determined by the law around energy plants Kostolac A and B, and in the dominant wind direction. In this paper we have analyzed the influence of the harmful gases emission for the various scenarios in this part of Serbia. We have used Gauss model for the evaluation of the gas matter dispersion and suspended particles, by determined values of the polluting matter emission and parameters related for the external environment. We have calculated surface concentrations of SO₂, NO_x and the suspended particles for different length from source of the emission.

1. UVOD

U današnjem vremenu nivo industrijske proizvodnje u Srbiji je niži u poređenju sa nivoom koje imaju razvijene zemlje, ali je nažalost nivo zagađujućih materija prilično visok, prvenstveno zahvaljujući zastarjeloj tehnologiji, koja ne uključuje tehnologije prečišćavanja dimnih gasova i/ili upotrebe filtera visoke efikasnosti, kao i mnogih drugih faktora koji se tiču loše organizacije postrojenja i sirovina ili njihove neracionalne upotrebe. Termoelektrana i industrijska postrojenja (Obrenovac, Kostolac, Pančevo, Bor, Smederevo i dr.) utiču na kvalitet vazduha prvenstveno emisijom sumpor-dioksida, azotovih oksida, ugljen-monoksida, čađi i ostalih praškastih materija. Od svih zagađujućih materija sumporni oksidi predstavljaju vodeći faktor zagađenja pa se i koncentracija SO₂ u vazduhu uzima kao referentni parametar mjere zagađenja.

Termoelektrane sagorijevaju fosilna goriva i u dimnim gasovima se pored SO₂ emituju i gasovi poput CO, NO₂, O₃, te sitne čestice čađi i pepela. Emisije SO₂ i NO_x doprinose stvaranju kiselih kiša, tj. promjenama u hemijskom sastavu zemljišta i voda, sušenju šuma itd. Faktori koji doprinose zagađenju kod termoelektrana su visina dimnjaka koji emituje dimne gasove, izlazna temperatura, brzina i protok dimnog gasa, koncentracija štetnih materija u dimnom gasu i meteorološki i topografski parametri u okolini zagađivača. U ovom radu je primjenjen Gausov model disperzije dimnog gasa i to posebno SO₂ i NO_x, a u zavisnosti od klasifikacije stabilnosti atmosfere prema Pasquill-Gifford-u¹ i topografskih karakteristika terena u okolini kostolačkog basena. Za dodatnu analizu korišćen je SCREEN3² model, pri različitim uslovima rada termoelektrane.

2. TE „KOSTOLAC“ I NJEN UTICAJ NA ŽIVOTNU SREDINU

Rudarsko-energetski basen Kostolac čine površinski kopovi lignita i dve termoelektrane. Rezerve ugljena u basenu Kostolac su na trećem mjestu po njihovoj količini (poslije Kolubarskog i Kosovskog basena), ali na drugom mjestu po intenzitetu eksploatacije, sa preko 9 miliona tona ugljena godišnje. Najveći dio eksploatacije lignita odlazi na termoelektrane Kostolac A i Kostolac B. TE Kostolac A se nalazi u naselju Kostolac, čine je dva bloka A₁ i A₂, ukupne instalisane snage 381 MW (100+281 MW). TE Kostolac B se nalazi u blizini istoimenog sela, gdje se nalazi i površinski kop lignita. Ova termoelektrana se sastoji od dva bloka B₁ i B₂, ukupne snage 2x348,5 MW.

Uticaj ovih industrijskih objekata na životnu sredinu čine sljedeće aktivnosti: sagorijevanje uglja u kotlovima termoelektrana, stvaranje prašine sa površinskih kopova Drmno, Ćirkovac i Klenovik, te deponovanje šljake i pepela. Kotlovi sagorijevaju godišnje oko 9 miliona tona lignita i deponuje se više od 2 miliona pepela. Najveće promjene ekosistema uzrokuju emisije dimnih gasova, praškastih materija i proizvodnja pepela i šljake. Svi ovi faktori imaju veoma izražen uticaj na zagađenja vazduha, podzemnih i površinskih voda i degradaciju zemljišta. Na aerozagađenje najveći uticaj imaju dimni gasovi i pepeo. Dimni gas je produkt sagorijevanja goriva (ugljena) i predstavlja smjesu sumpor-dioksida, azotnih oksida, ugljen monoksida, fluorida i hlorida, čije koncentracije veoma zavise od vrste ugljena. Pored ovoga, dimni gas sadrži i čvrste čestice, kao što si čađ i pepeo, kao posljedica nepotpunog sagorijevanja goriva. Najzastupljenije jedinjenje u dimnom gasu čini sumpor-dioksid (oko 97%). Emisija ovog zagađivača u 2011. godini je iznosila oko 6000 mg/Nm³ po svakom bloku, dok je dozvoljena granična vrijednost propisana EU normama 400 mg/Nm³ [1].

¹ Kao što će se kasnije vidjeti u radu, ova klasifikacija podrazumijeva 6 klasa stabilnosti vremenskih prilika, počevši od A-klase (veoma nestabilno vrijeme) do F-klase (veoma stabilno vrijeme).

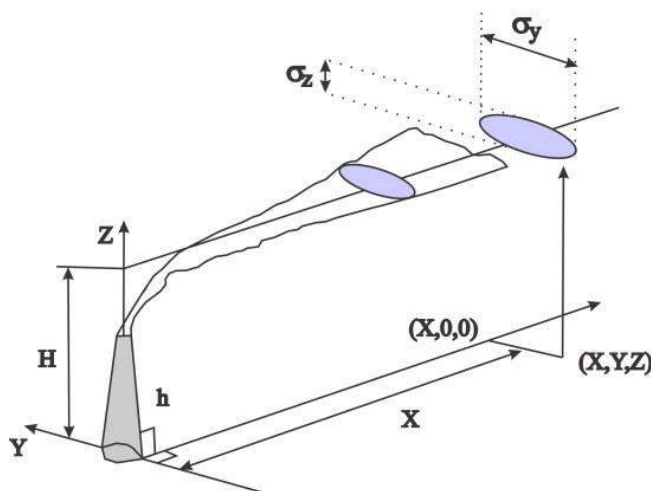
² Ovaj model je definisam od strane američke EPA (Environmental Protection Agency).

3. SIMULACIONI MODEL PRORAČUNA KONCENTRACIJE I ŠIRENJA AEROZAGAĐENJA

Ovdje će biti primjenjen Gausov statistički model za procjenu prizemne koncentracije gasovitih materija, kada su poznate vrijednosti emisija gasovitih materija, kao i parametri vezani za spoljašnju sredinu za blokove B₁ i B₂ TE Kostolac B. Osnovu modela čini pretpostavka da se iz tačkastog izvora emituje dimni stub sa simetričnom raspodjelom koncentracije čestica u odnosu na osu dimnog stuba. Osnovna jednačina Gausovog statističkog modela ima oblik [2]:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y(x)\sigma_z(x)\bar{u}} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2(x)}\right) \left\{ \exp\left[-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2(x)}\right] + \exp\left[-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2(x)}\right] \right\}, \quad \dots (1)$$

gdje su: Q -maseni protok; C -koncentracija primjesa; $\sigma_y(x)$ i $\sigma_z(x)$ -dispersije difuzije u pravcu odgovarajućih osa, koje zavise od meteoroloških uslova i rastojanja koje čestica pređe od izvora do tačke sa koordinatom x ; \bar{u} -srednja brzina vjetra na nivou mjerenja; H -visina emitera (dimnjaka). Smjer ose OX poklapa se sa smjerom vektora vjetra.



Na Sl. 1 se vide horizontalna i vertikalna dispersija raspodjele primjesa, za koje važe sljedeće relacije:

$$\sigma_y = Ax^a; \sigma_z = Bx^b, \quad \dots (2)$$

gdje su A , B , a i b koeficijenti koji zavise od meteo-stabilnosti atmosfere i reljefa površine koji se određuju eksperimentalno. Atmosferska stabilnost se određuje preko Pasquill-Gifford sistema klasifikacije, koji razlikuje 6 klasa stabilnosti: od A (veoma nestabilna) do F (veoma stabilna).

Kod analize uticaja TE Kostolac na kvalitet vazduha (srednje jednočasovne koncentracije), korišten je softver Screen View 3.5.0 kompanije Lakes Enviromental Software.

Slika 1. Dispersija dimnog stuba iz dimnjaka [3]

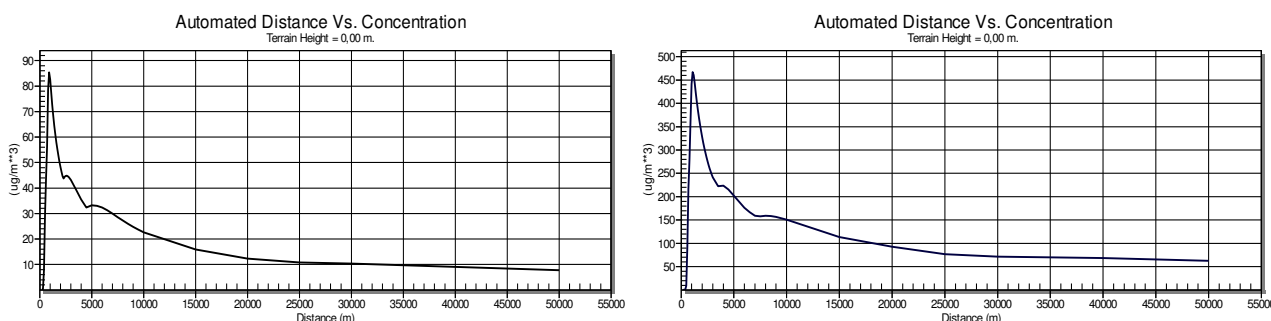
Za proračun sumpornih oksida i praškastih materija korištene su sljedeći ulazni parametri (Tabela 1): visina i unutrašnji prečnik dimnjaka; maseni protok, brzina i temperatura dimnih gasova na izlazu dimnjaka; topografske karakteristike terena oko termoelektrana; stabilnost atmosfere i brzina vjetra. Na osnovu klimatoloških faktora za period 1990-2009. odabran je decembar 2008., te na osnovu podataka izračunata srednja mjesečna temperatura vazduha 3,3⁰C. U tom mjesecu je preovlađivala klasa stabilnosti D i F. Veliki dio analizirane oblasti se odlikuje prilično ravnom topografskom površinom, koja ostaje ravna i na udaljenosti većoj od 20 km, što dovodi do zaključka da reljef terena nema značajan uticaj na distribuciju zagađujućih materija. Brzina i pravac vjetra, kako će pokazati rezultati, imaju mnogo značajniji uticaj na distribuciju zagađenja od strane TE Kostolac.

Tabela 1. Parametri proizvodnje u TE Kostolac, za decembar 2008 [4]

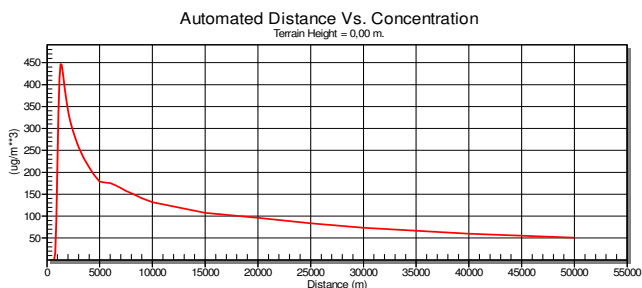
Parametar	Kostolac A1	Kostolac A2	Kostolac B
Visina dimnjaka [m]	105	110	250
Unutrašnji prečnik dimnjaka na izlazu [m]	5	6,02	9,5
Temperatura dimnih gasova na izlazu [$^{\circ}$ C]	190	200	170
Maseni protok SO _x [g/s]	24,4	403	1410,8
Maseni protok NO _x [g/s]	16,6	33,1	116
Maseni protok PM [g/s]	24,4	48,8	170,8

4. REZULTATI I ANALIZA MODELA

Rezultati koji su dobijeni su analizirani po grupama, kako bi se jasno utvrdili oni parametri koji dovode do značajnih promjena.



Slika 2. Koncentracija SO_x na površini u zavisnosti od udaljenosti od emitera za TE Kostolac A₁ (lijevo) i A₂ (desno)

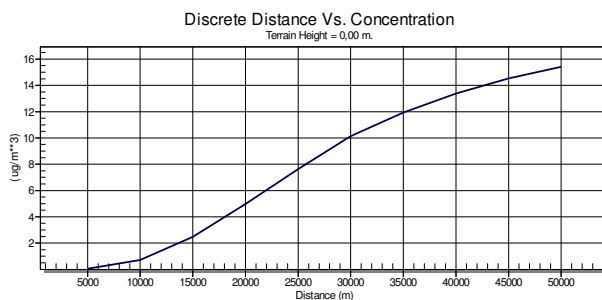
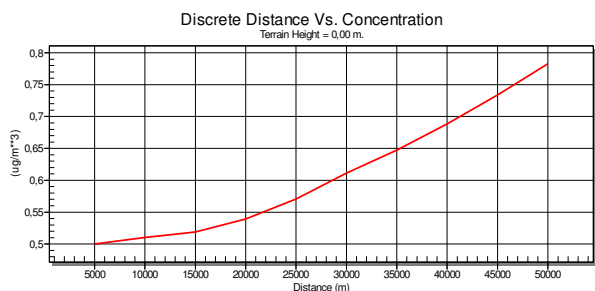


Slika 3. Koncentracija SO_x na površini u zavisnosti od udaljenosti od emitera za TE Kostolac B

Sa Sl. 2 i Sl. 3 se mogu očitati maksimalne koncentracije SO_x, koje su u slučaju A2 i B veće od maksimalno dozvoljene granične koncentracije od 150 µg/m³ na udaljenostima i do 10 km, u pravcu dominantnog vjetrova. Treba napomenuti da su dominantni vjetrovi sa istoka i jugoistoka, što navodi na zaključak da su ovom emisijom primarno ugroženi gradovi Požarevac, Smederevo i Pančevo, sa napomenom da su posljednja dva sa već postojećim stepenom zagađenja.

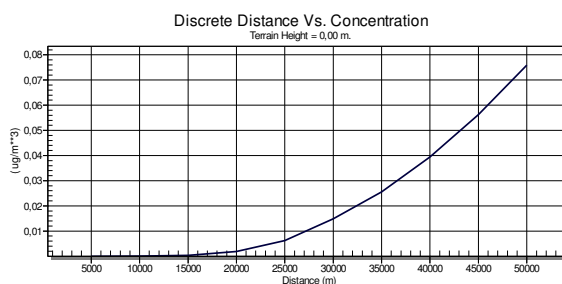
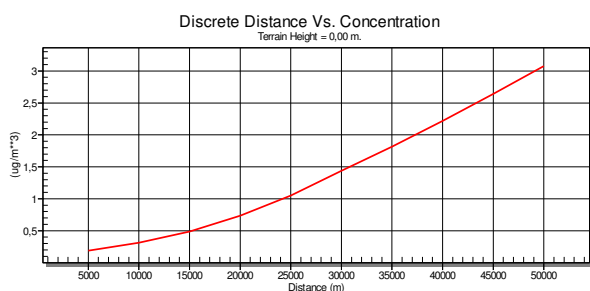
Iako emisija SO_x emitovanog sa A1 ne prelazi granične koncentracije, ukupna koncentracija je jednaka zbiru koncentracija sa svih emitera, što navodi na zaključak da su koncentracije SO_x ispod graničnih tek na udaljenostima većim od 35 km. Kod azotnih oksida oblik raspodjela zavisnosti koncentracija od udaljenosti je sličan kao i za SO_x, ali je pojedinačna i zbirna koncentracija azotnih oksida ispod granične vrijednosti od 85 µg/m³.

U zavisnosti od klasa vremenske stabilnosti i brzine vjetrova dobijeni su rezultati prikazani na slikama 4 i 5.



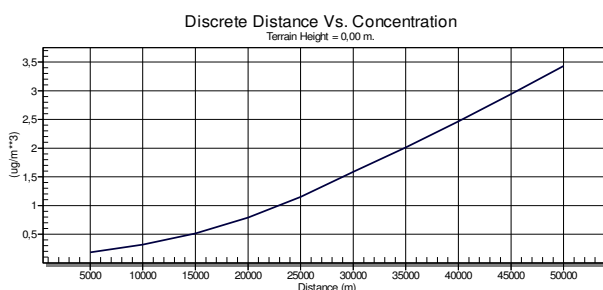
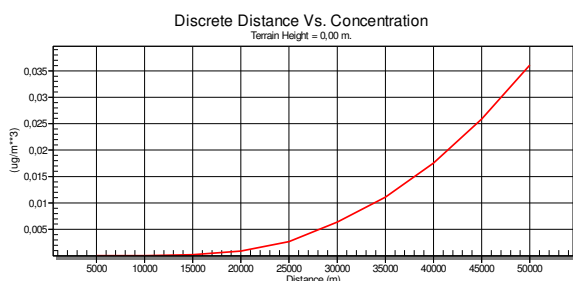
Slika 4. Koncentracija SO_x na površini za klasu D na temperaturi 3,3 0C i brzinu vjetra od 1 m/s (lijevo) i 5 m/s (desno)

Treba primjetiti da koncentracija SO_x rastu sa povećanjem brzine vjetra, što nije u saglasnosti sa jednačinom 1, ali treba naglasiti da je ovaj rezultat posljedica činjenice da veće brzine vjetra dovode do erozije površine, te podizanja i nošenja sitnih frakcija pepela koji je neadekvatno uskladišten – što dovodi do nekontrolisanih sekundarnih emisija. Mjerenja su potvrdila najveća prekoračenja emisije u mjestima u blizini deponija pepela (za TE Kostolac to su mjesta Kostolac i Stari Kostolac, a kod TE Kostolac B najveći zagađivači su površinski izvori otkrivke, odlagalište krečnjaka, pepela i gipsa).



Slika 5. Koncentracija SO_x na površini za klasu F na temperaturi 3,3 0C i brzinu vjetra od 1 m/s (lijevo) i 5 m/s (desno)

Poredeći slike 4 i 5, vidljivo je da su koncentracije aerozagađenja, pod istim uslovima, veće za klasu stabilnosti D (neutralno) od klase F (veoma stabilno). Uticaj temperature vazduha je prikazan na slici 6.



Slika 6. Koncentracija SO_x na površini za klasu D na temperaturi 3,3 0C (lijevo) i 11,3 0C (desno)

Uočava se da se povećanjem temperature povećava i aerozagađenje. Ovo se objašnjava povećanjem koncentracije ozona nastalog usljed fotohemijskog efekta.

Izračunavanje ukupne koncentracije aerozagađenja je kompleksan problem, jer se radi o multipolnom zagađenju – u našem slučaju izučavane su grupe SO_x, NO_x, te praškastih i suspendovanih čestica. Ovaj problem je izučavao Vnukov [1] izračunavanjem redukovanih koeficijenata (Tabela 2):

$$K_i = \frac{C_i}{GV_i}; i = 1, 2, 3 \quad \dots (3)$$

gdje su C_i koncentracije pojedinačnih grupa, a GV_i granične vrijednosti pojedinačne komponente. Rezultujuće aerozagađenje pri simultanom dejstvu više komponenti određuje se pomoću kompleksnog koeficijenta:

$$P = \sqrt{\sum_{i=1}^3 K_i^2} \quad \dots(4)$$

Tabela 2. Raspodjela koncentracija različitih komponenti u zavisnosti od rastojanja od izvora

Rastojanje [km]	Koncentracija C ₁ , (SO _x) [µg/m ³]	Koncentracija C ₂ , (NO _x) [µg/m ³]	Koncentracija C ₃ , (PM) [µg/m ³]	K ₁ =C ₁ /GV ₁	K ₂ =C ₂ /GV ₂	K ₃ =C ₃ /GV ₃	P
1	687,67	52,64	106,8	4,58	0,62	2,14	5,1
3	523,88	41,21	74,46	3,49	0,48	1,49	3,83
5	401,99	31,68	56,17	2,68	0,37	1,12	2,93
7	341,05	26,68	48,61	2,27	0,31	0,97	2,49
9	312,29	24,27	43,41	2,08	0,28	0,87	2,27
15	231,68	18,67	32,78	1,54	0,22	0,66	1,69
20	193,88	15,51	26,84	1,29	0,18	0,54	1,41
25	164,75	13,28	22,9	1,1	0,16	0,46	1,2
30	150,08	12,07	20,93	1	0,14	0,42	1,09

Vnukov klasifikuje nivoe aerozagađenja na pet klasa [1], od I (ili dozvoljenog) do V (vrlo jakog) zagađenja, u zavisnosti od broja zagađivača, pri čemu kompleksni koeficijent uzima različite vrijednosti, koje su date u Tabeli 3.

Tabela 3. Vrijednosti kompleksne veličine P u zavisnosti od broja zagađivača i nivoa zagađenja

Nivo zagađenja atmosfere	Broj zagađivača			
	2-3	4-9	10-20	Preko 20
I dozvoljen	2	3	4	5
II slab	2,1-4	3,1-6	4,1-8	5,1-10
III umjeren	4,1-8	6,1-12	8,1-16	10,1-20
IV jak	8,1-16	12,1-24	16,1-32	20,1-40
V vrlo jak	>16	>24	>32	>40

Kada uporedimo vrijednosti kompleksnog broja P iz Tabele 2 zaključujemo da je na udaljenosti od 3 km nivo zagađenja umjeren, na udaljenostima 5-10 km slab, te dozvoljen na udaljenostima >10 km. Ipak, treba napomenuti da su ovdje razmatrane „samo“ tri grupe zagađivača, među kojima je najviše zastupljena grupa sumpornih oksida. Ono što nije razmatrano, a svakako doprinosi zagađenju, jesu ostale faze u proizvodnji uglja i električne energije. U njih treba ubrojati i procese formiranja otkrivki površinskih kopova, mljevenje

ugljena, produkcije i skladištenja pepela. Uzimajući i ove faktore u obzir postaje očigledno da je problem zagađenja iz TE Kostolac veoma složen.

5. ZAKLJUČAK

U radu je simulirana emisija 3 grupe zagađivačkih elemenata u sklopu TE Kostolac, koristeći Gaussov model i meteorološke podatke vezane za ovaj dio Srbije. Rezultati ovih simulacija dovode do sljedećih zaključaka:

- Emisija SO₂ mora da se smanji za više od 94% kako bi se dostigle vrijednosti od 400 mg/Nm³, pri punom opterećenju blokova i pri sagorijevanju ugljena najnižeg kvaliteta. Najveći uticaj na zagađenje je u okolini TE Kostolac na udaljenosti 15 km od izvora u pravcu dominantnog vjetra [7]. Ovako velika količina emisije SO₂ je posljedica činjenice da su na postojećim dimnjacima ugrađeni elektrofilteri za prečišćavanje dimnih gasova od čestica, ali ne i od sumpornih oksida.
- Trenutne emisije azotnih oksida ne prelaze zakonom propisane granične vrijednosti, ali postoji tendencija da se trenutna granica od dozvoljenih 400 mg/Nm³ smanji na 200 mg/Nm³, te se u tom smislu moraju tražiti i nova rješenja za smanjenje emisije azotnih oksida.
- Utvrđena je direktno proporcionalna zavisnosti nivoa zagađenja od klasa atmosferskih stabilnosti, brzina vjetra i temperature vazduha. Nivo zagađenja raste sa temperaturom i brzinom vjetra, te opada sa porastom vremenskih stabilnosti. Uticaj reljefa zbog gotovo ravničarske topografije terena nije značajan na nivo zagađenja.

Energetske potrebe zasjenjuju velike opasnosti koje sa sobom nose rudarsko-energetska postrojenja poput TE Kostolac. Međutim, postoje tehnološka rješenja poput sistema za odsumporavanje, pri čemu se u ovim tehnološkim procesima dodatno dobija i sirovina za proizvodnju gipsa. Ne treba zaboraviti ni prirodne tj. zelene tehnologije, koje obuhataju zelene šumske zasade u blizini zagađivača, kao i zaštitne zelene pojase pored stambenih naselja.

Zahvalnost: Ovaj rad je dijelom financiran od strane Ministarstva za obrazovanje, nauku i tehnologiju Republike Srbije (Grant No.: ON-171039 i TR-34019), kao i Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske (br. 19/6-020/961-16/15).

6. REFERENCE

- [1] Izvještaj Službe za upravljanje zaštitom životne sredine Privrednog društva termoeletrane i kopovi Kostolac,
- [2] Laziridis, M.: *First principles of Meteorology and Air Pollutant*, pp. 201-232, Springer, New York, 2011.,
- [3] Jaćimovski S., Miladinović S., Radovanović R., Pijazi V.: Јаћимовски С., Миладиновић С., Радовановић Р., Илијази В.: *Distribution of the concentration of sulphur dioxide into the atmosphere from point source*, International conference Ecology of urban areas, Tehnički fakultet „Mihajlo Pupin“, Univerzitet u Novom Sadu, pp. 50-58, 2013.,
- [4] Đorđević-Miloradović J., Miloradović D., Savić N.: *Rekultivacija i ozelenjavanje deponija, pepelišta i jalovišta u Kostolcu*, RIO Kostolac, pp.72-84, 2012.,
- [5] Внуков, А. К.: *Защита атмосферы от выбросов энергообъектов* Справочник, Энергоатомиздат, Москва, pp. 134-138, 1992.,
- [6] Jovović, A. i dr.: *Studija o proceni uticaja na životnu sredinu: Odsumporavanje dimnih gasova TE Kostolac B*, Beograd, 2010.

**METODE ISTRAŽIVANJA NASTANKA SAGORIVIH KOMPONENTI
KOMUNALNOG OTPADA SA KORIŠTENJEM U ENERGETSKE
SVRHE**

**METHODS OF COMBUSTIBLE COMPONENTS
MUNICIPAL WASTE USE FOR ENERGY PURPOSES**

Mr. sci. Mahmut Jukić
Kantonalna uprava za inspekcijske poslove
Bihać, Bosna i Hercegovina

Prof. dr. sci. Ifet Šišić
Univerzitet u Bihaću, Biotehnički fakultet
Bihać, Bosna i Hercegovina

Ključne riječi: komunalni otpad, upravljanje, energetska iskoristavanje

REZIME

Porast cijene energenata u svijetu, zatim ostvarenje manje ovisnosti energenata za uvozom, a posebno zadovoljavanje hijerarhijskog koncepta upravljanja otpadom kako je to u zemljama EU, što uključuje smanjenje emisije gasova koji izazivaju efekat staklene bašte (GHG-Greenhouse Gases) u saglasnosti sa Okvirnom konvencijom Ujedinjenih nacija o klimatskim promjenama (UNFCCC), a u konačnici i smanjenje uticaja na okolinu i zauzimanja prostora, su ključni razlozi za primjenu metoda istraživanja količine i sastava komunalnog otpada na nekom području koji bi poslužio za proizvodnju energije. Zakonski aspekti, kao i kulturološki, ekonomski i okolinski efekti su svakako glavni razlozi za ograničavanje razvoja ponovnog iskorištenja otpada u energetske svrhe u Bosni i Hercegovini.

Keywords: waste, management, energy exploitation

SUMMARY

The increase in energy prices in the world, then the realization of less dependence on energy imports, and in particular meeting the hierarchical concept of waste management as it is in the EU, including reducing emissions of greenhouse gases (GHG Greenhouse Gases) in accordance with the Framework Convention of the United Nations Convention on climate change (UNFCCC), and ultimately reducing environmental impacts and taking up space, are the key reasons for the application of research methods amount and composition of municipal waste in a podtručju that would serve to produce energy. The legal aspects, as well as cultural, economic and environmental effects are certainly the main reason for restricting the development of re-utilization of waste in energy purposes in Bosnia and Herzegovina.

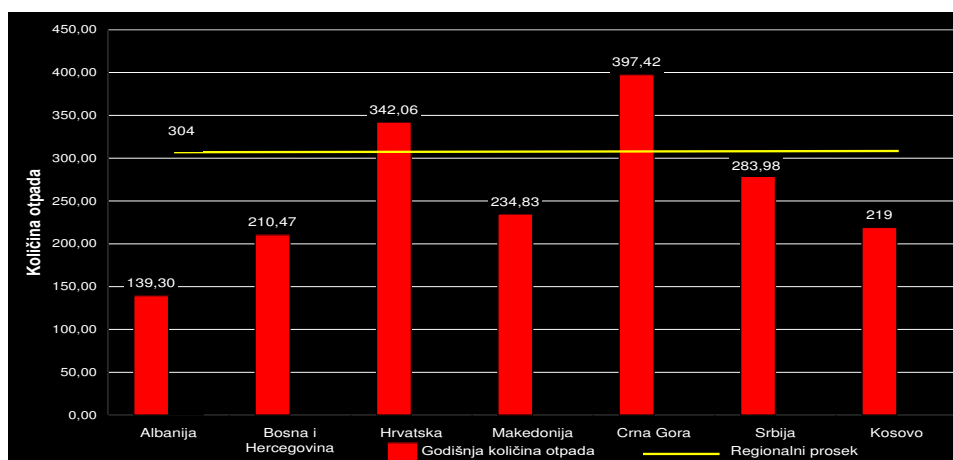
1. UVOD

Komunalni otpad predstavlja značajan problem savremenog društva. Strategija upravljanja komunalnim otpadom podrazumijeva niz aktivnosti kojima je cilj unaprijeđenje i smanjenje nastajanja otpada na samom izvoru, odvojeno sakupljanje, reciklažu korisnih materijala kao i ekonomski i ekološki održivo konačno odlaganje otpada. Za pravilan izbor metode upravljanja komunalnim otpadom jednog grada neophodno je prethodno utvrditi količinu i sastav otpada koji proizvodi njegovo stanovništvo. Kod sastava otpada neophodno je ispitati sadržaj organskog dijela otpada (papir, karton, plastika, PVC ambalaža, guma, koža itd.), kao i sadržaj neorganskog dijela otpada (staklo, metal, pijesak itd.). Količina otpada koja se proizvodi u pojedinim zemljama je promjenljiva što se obrazlaže razlozima: način odlaganja i sakupljanja otpada, zakonska regulativa, ekonomski nivo i razvijenost i sl. Međutim, izvjesne paralele se mogu napraviti. Na teritoriji Evropske Unije količina komunalnog otpada se kreće u intervalu od 350 kg do 430 kg po stanovniku za godinu dana (tabela 1). U tabeli 1. su dati podaci za komunalni otpad i otpad iz domaćinstava u zemljama EU-e.

Tabela 1. Količina generisanog kućnog i komunalnog otpada u kg po jednom stanovniku za godinu dana za zemlje članice EU-e [3].

Država	Otpad iz domaćinstava	Komunalni otpad	Država	Otpad iz domaćinstava	Komunalni otpad
Danska	500	530	Austrija	310	480
Holandija	470	580	Nemačka	300	320
Italija	400	470	Norveška	300	620
Španija		370	Irska	290	430
Švedska	360	440	Luksemburg	250	530
Porugalija		350	Island	240	560
V.Britanija	340		Finska	180	410
Francuska	340	470	Belgija		470
Grčka		310			

Situacija u regionu Jugoistočne Evrope je nešto drugačija. Količina otpada iz domaćinstava po jednom stanovniku na godišnjem nivou kreće se u intervalu od 139,30 kg do 397,42 kg, odnosno prosječna količina iznosi 304 kg kako je to prikazano na slici 1. (manja je od prosjeka za zemlje EU-e iznosi 397kg (podaci ETC/W instituta), tabela 2. [4].



Slika 1. Grafički prikaz količina komunalnog otpada iz domaćinstava po stanovniku na godišnjem nivou za zemlje Jugoistočne Evrope, [kg]

Sastav, odnosno komponente otpada su takođe vrlo bitan faktor koji utiču na eventualno profitabilnu proizvodnju energije iz komunalnog otpada. Sa aspekta reciklaže od značaja je sadržaj organskog dijela otpada (komostabilni materijal) i sadržaj neorganskog dijela po klasama (staklo, papir, metal, plastika, koža i dr.).

U tabeli 2. dati su podaci o količini generisanog otpada po jednom stanovniku za zemlje Evropske Unije na godišnjem nivou po klasama, kao i prikaz rezultata neselektivnog otpada (u kesama) i dijela koji je sortiran po klasama i spreman za reciklažu.

Tabela 2. Količina generisanog otpada iz domaćinstava po klasama po jednom stanovniku za godinu dana za zemlje članice Evropske Unije, [kg]

Država	Ukupna količina otpada	Otpad u kesama	Organski dio	Papir i karton	Staklo	Metal
Austrija	245	160	0	54	26	5
Belgija	347	281	6	32	22	5
Danska	386	278	13	63	25	0
Finska	363	263	14	77	6	4
Francuska	403	352	0	24	23	3
Nemačka	409	306	12	58	30	3
Island	272	240	0	21	11	0
Italija	430	410	0	10	10	0
Luksemburg	391	318	0	39	34	0
Norveška	362	295	11	45	9	2
Portugalija	387	374	0	1	12	0
Španija	397	386	0	0	11	0
Švedska	357	300	0	46	11	0
Holandija	402	248	75	54	22	3
V. Britanija	400	378	4	10	7	0
EEA ukupno	397	344	7	27	17	2

Podaci govore da zemlje koje imaju razvijen sistem sortiranja i reciklaže proizvode manju količinu otpada. U Bosni i Hercegovini dosadašnja iskustva govore da su korištene različite metode istraživanja u cilju utvrđivanja količine i sastava komunalnog otpada, što je opet rezultat različitih podataka koji treba da posluže za pravilan izbor upravljanja i tretiranja komunalnim otpadom.

Cilj ovog rada je da se opiše zvanična metodologija za istraživanje količine i sastava komunalnog otpada na nekom području, a primarni cilj rada je da se prikažu rezultati istraživanja količine i sastava komunalnog otpada dobijeni primjenom zvanične metode u odabranom području Unsko-sanskog kantona.

2. PROBLEMATIKA ISTRAŽIVANJA NASTANKA SAGORIVIH KOMPONENTI IZ KOMUNALNOG OTPADA

Količina i sastav sagorivih komponenti komunalnog otpada u direktnoj je zavisnosti od veličine oblasti sakupljanja, godišnjeg doba, socijalne strukture stanovništva te vrste privredne djelatnosti i niza drugih uticajnih faktora.

Prosječna količina komunalnog otpada u Bosni i Hercegovini iznosi oko 0,7 do 0,9 kg/stanovniku na dan, odnosno oko 270 do 300 kg/stanovniku u godini [6].

U razvijenijim zemljama produkcija čvrstog otpada iznosi i preko 3,0 kg/stanovniku na dan [6].

Komunalni čvrsti otpad koji nastaje u domaćinstvima predstavlja heterogenu smjesu različitih vrsta otpadnih materijala koji su sadržani od sagorivih komponenti kao što su: papir, karton, razne vrste kartonske ambalaže, tekstila, kože, gume, biomase, PVC ambalaže, organskog kućnog otpada i dr., kao i od negorivih komponenti kao što su staklo, metal i metalna ambalaža, keramika, magnetični i nemagnetični metali, razne vrste inertnih materijala, posebno opasne vrste otpada i sl. Posebno opasne vrste otpada u domaćinstvima nazivaju se problematični otpad, u koji spadaju: baterije, stari lijekovi, insekticidi, pesticidi, fungicidi, motorna ulja, razređivači, boje, lakovi, sredstva za skidanje hrđe, sredstva za zaštitu drveta, akumulatori, uljni filteri, termometri sa živom, antifriz, filmovi raznih vrsta, fluorescentne rasvjetne cijevi, ljepila, kozmetika, fotohemikalije, hemikalije za čišćenje, otapala i sl.

Prema Zakonu o upravljanju otpadom u Bosni i Hercegovini "Otpad znači sve materije koje vlasnik odlaže, namjerava odložiti ili se traži da budu odložene u skladu sa jednom od kategorija otpada navedenoj u listi otpada i utvrđenoj u provedbenom propisu".

Često se u praksi mogu čuti i druge definicije otpada, koje na slikovit način određuju pojam otpada, odnosno šta je to otpad i šta može biti otpad? i to:

- ✓ Otpad nije smeće,
- ✓ Otpad je sirovina koja je odložena na pogrešnom mjestu
- ✓ Otpad je roba koja može imati pozitivnu ili negativnu tržišnu vrijednost
- ✓ Otpad je sirovina koja se može reciklirati i iz kojeg se može dobiti energija i sl.

Iz ovih definicija slijedi da otpad sigurno nije gomila nekorisnih predmeta i materijala i ne mora postati smeće ako se s otpadom postupa na adekvatan način. U ovom smislu može se reći da otpad postaje smeće samo u slučaju neodgovornog ponašanja ljudi s vlastitim otpadom.

Iskustva razvijenih zemalja u svijetu, koje koriste savremene postupke tehnike i tehnologije obrade otpada omogućuju iskorištavanje u količini svih komponenti otpada preko 90 %.

Iskorištenje korisnih materijala iz komunalnog otpada u Bosni i Hercegovini je još na jako niskom nivou iz sljedećih razloga:

- Nije razvijen sistem reciklaže, odnosno odvajanja korisnih materijala na samom izvoru nastanka otpada,
- Nemamo tehnoloških rješenja za iskorištenje energijskog potencijala komunalnog otpada u proizvodnji energije,
- Imamo nepouzdanе podatke o količinama i sastavu otpada jer primjenjujemo nepouzdanе i različite metodologije istraživanja.

Upravo, problematika istraživanja nastanka sagorivih materijala iz komunalnog otpada u Bosni i Hercegovini ogleda se u zaostalom razmišljanju i nedovoljnom educiranošću naših građana, što je odraz i takvog razmišljanja i u drugim nerazvijenim zemljama, a to je da je najvažnije otpad negdje odvesti i baciti.

3. METODOLOGIJA ZA ISTRAŽIVANJE KOLIČINE I SASTAVA SAGORIVIH KOMPONENTI IZ KOMUNALNOG OTPADA

Metodologiju za procjenu generisanih količina i sastava komponenti komunalnog otpada koja je korištena u ovom radu za odabrano područje, rezultat je analiza iskustava zemalja članica EU i predložena je kao zvanična metoda pod nazivom S.W.A.-Tool (Development of a Methodological Tool to enhance the Precision & Comparability of Solid Waste Analysis Data). Cilj njenog razvoja je povećanje preciznosti i uporedljivosti podataka o komunalnom otpadu na nivou Evrope.

Metodologija se sastoji iz dva dijela. Prvi dio se odnosi na utvrđivanje procjene generisanih količina komunalnog otpada za odabrano područje, na način da se u periodu od sedam dana mjere količine komunalnog otpada prije njegovog odlaganja na deponiju. Drugi dio se odnosi na uzorkovanje i analizu morfološkog sastava komunalnog otpada za odabrano područje.

3.1. Način mjerenja generisanih količina komunalnog otpada

Mjerenje mase generisanih količina komunalnog otpada na određenom području obavlja se u dva koraka. Prvi korak je da se u dogovoru sa komunalnim preduzećem u okviru jedne općine izvrši mjerenje (vaganje) mase komunalnog otpada generisanog u periodu od jedne sedmice. Mjerenje (vaganje) se vrši tako, što se prvo izmjeri masa (tara masa) svih kamiona-smećara koji vrše sakupljanje otpada na području općine, i to prije izlaska na teren za utovar i sakupljanje smeća. Ovo mjerenje je dovoljno izvršiti jedanput na početku započetog procesa. Drugi korak je da se vrši mjerenje (vaganje) istih kamiona kada obavljaju svoje redovne relacije u sakupljanju otpada i kada su punog kapaciteta (bruto masa). Sva mjerenja se vrše na kolskim vagama i treba napomenuti da većina komunalnih preduzeća nema svoje kolske vage na ulazu u deponiju, pa je potrebno organizovati mjerenje mase kamiona na nekim drugim lokacijama, odnosno uz pomoć drugih privrednih subjekata u okviru općine koji imaju kolske vage.

Kao što je već rečeno, mjerenje se vrši tokom jedne sedmice, iz prostog razloga jer komunalna preduzeća gotovo u svim područjima u najvećem broju slučajeva za taj period obuhvate pružanje usluga odvoženja otpada za svako domaćinstvo u općini.

Dobijeni podaci se zapisuju na predviđenom obrazcu, odnosno tabeli, a prostim oduzimanjem bruto od tara težine, dobija se neto težina prikupljenog otpada, koja i jeste od interesa za dalju analizu. Prikupljeni otpad se potom odlaže na deponiju, a postupak se ponavlja sve dok svaki kamion ne završi predviđeno prikupljanje, mjerenje i odlaganje otpada za taj dan po redovnom planu prikupljanja u okviru komunalnih usluga u odabranoj općini.

3.2. Način utvrđivanja sastava komponenti komunalnog otpada

Način određivanja morfološkog sastava komponenti komunalnog otpada za odabrano područje iziskuje uzimanje uzoraka komunalnog otpada približne mase od 500 kg i dovoženje do lokacije gdje se vrši analiza iz sljedećih područja ili zona:

- gradska zona – individualno stanovanje,
- gradska zona – kolektivno stanovanje (komercijalna zona) i
- seoska zona.

Za analizu otpada, odnosno sortiranje istog po kataloškim vrstama, potrebna je i ostala sljedeća oprema:

1. Elektronska vaga (opsega mjerenja do 150 kg, platforme širine 400x500 mm, sa LED displejom i mogućnošću rada na akumulatorsku bateriju, čime je omogućen njen nesmetan rad na svakom terenu). Prije korištenja vage, potrebno je izvršiti njenu kalibraciju i postavljanje u horizontalan položaj, po mogućnošću da se može povezati sa računarom.
2. Kante za otpad (zapremine 85 litara, koje su označene i u koje se otpad razvrstava po kategorijama tj. predviđenom katalogu).
3. Rešetka (služi za lakše i brže sortiranje i odvajanje krupnijeg otpada od ostalog, sadrži 3 sita od 130 mm, 75 mm i 20 mm, čime se na kraju dobijaju posebno odvojeni tzv. „fina elementi“ u smeću manji od 20 mm i oni su najčešće u obliku zemlje, pepela i prašine).
4. Pomoćno oruđe i alati (lopate, metle, grablje, najlon, makaze, noževi za rezanje kesa itd.).

4. PRIMJENA METODOLOGIJE ISTRŽIVANJA NASTANKA SAGORIVIH KOMPONENTI KOMUNALNOG OTPADA NA PODRUČJU U-S KANTONA

Za primjenu opisane metodologije za istraživanje sagorivih komponenti komunalnog otpada, odnosno količine i sastava istog, odabrano je područje općina Bosanska Krupa, Cazin i Bužim koje su u sastavu Unsko-sanskog kantona, a iste generisani komunalni otpad odlažu na zajedničku deponiju "MEŽDRE" koja se nalazi na granici općine Bosanska Krupa i općine Cazin.

Regija Bihać koju čine općine Unsko-sanskog kantona i općina Drvar iz Livanjskog kantona značajna je za ovo istraživanje iz razloga što je kao takva još 2002. godine nacionalnim strateškim dokumentima ušla u projekat zbrinjavanja krutog otpada u BiH izgradnjom regionalnih sanitarnih deponija.

Rezultati dobijeni istraživanjem za ove tri općine su svakako poslužili da se odredi ukupna generisana količina i sastav komunalnog otpada u regiji Bihać.

4.1. Rezultati mjerenja ukupne mase komunalnog otpada

Po utvrđenoj metodologiji u periodu od sedam dana izvršeno je mjerenje ukupne mase generisanog komunalnog otpada u gore određenom području Unsko-sanskog kantona i to sa kolskom vagom u vlasništvu JP Federalna direkcija cesta Sarajevo na način kako je to prikazano na slikama 2.



Slika 2. Mjerenje ukupne mase komunalnog otpada u području istraživanja

Dnevna generisana količina komunalnog otpada po jednom stanovniku računa se na osnovu sljedećih formula:

$$M_{st/dn} = \frac{M_{uk/dn}}{K_u} \quad [\text{kg}] \quad \dots (1)$$

gdje je:

$M_{st/dn}$ – ukupna dnevna masa komunalnog otpada po jednom stanovniku,

$M_{uk/dn}$ – ukupna dnevna masa komunalnog otpada u određenoj općini.

$$K_u = R_{\xi} \cdot S_t \quad \dots (2)$$

gdje je:

K_u – broj korisnika komunalnih usluga (stanovnika)

R_{ξ} – broj računa za domaćinstva

S_t – broj stanovnika u određenoj općini po jednom domaćinstvu

Broj stanovnika u određenoj općini je količnik ukupnog broja popisanih stanovnika i ukupnog broja popisanih domaćinstava u toj Općini i računa se po sljedećoj formuli:

$$S_t = \frac{S_p}{D_p} \quad \dots (3)$$

gdje je:

S_p – broj stanovnika po popisu

D_p – broj domaćinstava po popisu

$$S_t = \frac{29.695 \text{ stanovnika}}{7.691 \text{ domaćinstava}} = 3,86 \frac{\text{stanovnika}}{\text{domaćinstvu}} \quad \dots (4)$$

$$M_{st/dn} = \frac{12.457 \text{ kg otpada/dn}}{20.128 \text{ korisnika}} = 0,61 \text{ kg/st/dn} \quad \dots (5)$$

Ukupna generisana dnevna masa komunalnog otpada na području općine Bosanska Krupa računa se:

$$M_{uk/dn} = \frac{M_{uk/sed}}{7} \times 1000 \text{ [kg]}, \text{ za općinu Bos.Krupu } M_{uk/dn} = \frac{87,20}{7} \times 1000 = 12.457 \text{ [kg]}$$

Na osnovu gore navedenih formula i prikazanim postupkom, u tabeli 3. prikazane su generisane količine, odnosno mase komunalnog otpada po stanovniku za sve općine u Unsko-sanskom kantonu i općini Drvar.

Tabela 3. Ukupna generisana količina komunalnog otpada u Unsko-sanskom kantonu

OPĆINA	Ukupan broj stanovnika	Broj korisnika komunalnih usluga	Količina otpada po st. kg/st/dn	Količina otpada t/sedmično	Projekcije količina otpada t/god	Količina otpada po stanovn. kg/st/god
B.Krupa, Cazin i Bužim)	119.368	91.497	0,43	273,76	13.140,48	156,9
Bihac	61.186	52.344	0,43	156,61	7.517,28	156,9
B. Petrovac	7.946	3.601	0,43	10,77	516,96	156,9
Drvar	7.506	2.706	0,43	8,09	388,32	156,9
Ključ	18.714	15.163	0,43	45,36	2.177,28	156,9
Sanski Most	47359	25.476	0,43	76,22	3658,56	156,9
V. Kladuša	44.770	39.694	0,43	118,76	5.700,48	156,9
UKUPNO	306.849	227.338	0,43	941,26	33.099,36	156,9

4.2. Rezultati mjerenja sastava komunalnog otpada

Na osnovu utvrđene metodologije i izvršene morfološke analize sastava komunalnog otpada u odabranom području istraživanja, te zapisivanja rezultata, u tabeli 4. prikazani su ukupni procentualni udjeli pojedinih vrsta otpada utvrđeni metodološkom listom u Unsko-sanskom kantonu.

Tabela 4. Procentualna zastupljenost komponenti otpada u Unsko-sanskom kantonu

OPĆINA	B.Krupa (GZ ind.st.)	Cazin (GKZkol.st.)	Bužim (SZ seos.st)	Ukupna procentualna zastupljenost (USK) %
KATEGORIJA OTPADA	Zastupljenost %	Zastupljenost %	Zastupljenost %	
- vrtni otpad	38,30	16,05	13,32	22,70
- biorazgradivi otpad	13,00	20,20	19,34	17,50
- papir	3,20	4,25	2,26	3,23
- staklo	6,90	1,20	1,90	3,33
- karton	3,40	7,30	2,08	4,26
- karton-aluminijum	0,70	2,75	1,44	1,63
- metal-ambalažni i ostali	3,70	1,20	1,74	2,21
- metal-Al konzerve	0,30	0,90	0,82	0,67
- plastični ambalažni otpad	5,45	2,62	4,33	4,13
- plastične kese-najlon	4,70	3,34	4,21	4,08
- tvrda plastika	2,50	1,15	2,57	2,07
- tekstil	6,95	5,15	15,63	9,24
- koža	0,90	0,80	2,67	1,45
- pelene	1,20	2,05	13,64	5,63
- fini elementi	8,80	30,70	14,00	17,83

Na slici 3. prikazan je dio metodologije koji se odnosi na istraživanje sastava komponenti komunalnog otpada.



Slika 3. Analiza sastava komponenti komunalnog otpada

4.3. Analiza energijskog potencijala komunalnog otpada u Unsko-sanskom kantonu

Na osnovu ukupnih energetske vrijednosti za pojedine vrste otpada određenih po Kiely-u 1998. godine [7] i procentualnih udjela svih vrsta organskog komunalnog otpada koje imaju gorivu moć, izračunata je donja toplotna vrijednost komunalnog otpada u Unsko-sanskom kantonu i to:

$$H_d = k_1 \cdot H_{d1} + k_2 \cdot H_{d2} + k_3 \cdot H_{d3} \dots \dots k_n \cdot H_{dn} \quad (\text{MJ/kg}) \quad \dots (6)$$

gdje je:

k_1 – maseni udio jedne vrste otpada, npr. vrtnog otpada,

H_{d1} – donja toplotna vrijednost jedne vrste otpada, npr. vrtnog otpada.

$$H_d = 0,227 \cdot 6,0 + 0,175 \cdot 4,2 + 0,032 \cdot 15,7 + 0,042 \cdot 26,2 + 0,016 \cdot 26,2 + 0,041 \cdot 22,5 + 0,040 \cdot 22,5 + 0,020 \cdot 32,7 + 0,092 \cdot 18,3 + 0,014 \cdot 23,53 + 0,056 \cdot 43,4 =$$
$$H_d = 11,143 \text{ (MJ/kg)}$$

Na osnovu izračunate ukupne godišnje produkcije komunalnog otpada u Unsko-sanskom kantonu od **33.099,36** tona i na osnovu izračunate njegove donje toplotne vrijednosti od 11,143 MJ/kg, izračunata je ukupna energija sadržana u komunalnom otpadu u Unsko-sanskom kantonu:

$$E = 33,1 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot 11,143 \text{ MJ/kg} = 368,83 \cdot 10^3 \text{ (GJ)}$$

Ako 1 tona lož ulja približno ima 40 GJ energije, ekvivalent za energiju komunalnog otpada u Unsko-sanskom kantonu iznosi 9.220 tona lož ulja.

Prema podacima o potrošnji energije za grijanje u javnim objektima Unsko-Sanskog kantona troši se oko 5750 t_{oe} (tona ekvivalentne nafte - UNDP, 2014). Dakle, energijski ekvivalent u komunalnom otpadu je za oko 60% veći od potrošnje energije za grijanje javnih objekata u ovom Kantonu.

5. ZAKLJUČAK

Proučavajući problematiku prikupljanja i tretiranja komunalnog otpada sa mogućnošću korištenja istog u energetske svrhe, može se zaključiti, kako sa ekonomskog, tako i sa tehnološkog i okolišnog aspekta da je određivanje energijskog potencijala komunalnog otpada primjenom opisane metodologije, najbitniji faktor za pravilan izbor modela upravljanja komunalnog otpada na jednom području. Tačni podaci o količini i sastavu komponenti komunalnog otpada, predstavljaju najbitniji faktor za pravilno određivanje energijskog potencijala komunalnog otpada na nekom području.

Metodologija za utvrđivanje generisanih količina i morfološkog sastava komunalnog otpada pod zvaničnim nazivom S.W.A.-Tool (Development of a Methodological Tool to enhance the Precision & Comparability of Solid Waste Analysis Data), je korištena u području istraživanja i dobijeni rezultati, prvi su konkretan korak u općinama istraživanja u segmentu upravljanja komunalnog otpadom. Podaci i rezultati mjerenja količina i sastava komunalnog otpada dobijeni su direktno sa terena i predstavljaju prve pouzdane informacije o količinama i sastavu komunalnog otpada.

Ukupni energijski potencijal prikupljenog komunalnog otpada u Unsko-sanskom kantonu iznosi 9.220 toe (tona ekvivalentne nafte), što je i izračunato na osnovu ekvivalencije da

1 t_{oe} = 40 GJ energije.

Ukupna potrošnja primarne energije u BiH u 2010. godini je iznosila oko 5,95 miliona t_{oe} (EUBUILD, 2012). S obzirom na broj stanovnika, specifična potrošnja energije u 2010. godini je iznosila oko 1,56 t_{oe}. Ako se uzme da Unsko-sanski kanton (područje istraživanja) ima oko 300.000 stanovnika i pretpostavka da je ista specifičnu potrošnju energije u BiH i na teritoriji istraživanja, dobija se potrošnja primarne energije na teritoriji istraživanja od oko 470.000 t_{oe}. Ukupni izračunati energijski ekvivalent komunalnog otpada na teritoriji istraživanja od 9.220 t_{oe} predstavlja oko 2% potrošnje primarne energije.

Na osnovu udjela sagorivih komponenata došlo se do zaključka da ukoliko je udio vlage manji od 50%, analizirani komunalni otpad može da sagorijeva bez korištenja dodatnog goriva.

Ovaj rad predstavlja osnovu za buduća istraživanja naročito faktora koji utiču na energijski potencijal komunalnog otpada sa mogućnošću korištenja istog u proizvodnju energije. Dakle, potrebno je provesti istraživanje udjela vlage u komunalnom otpadu po sezonama u toku godine. S ciljem planiranja postrojenja za proizvodnju energije iz komunalnog otpada korisno bi bilo provesti istraživanje potencijala biomase koja bi u dodatku sa izračunatom količinom komunalnog otpada u Unsko-sanskom kantonu povećala kontinuirano ukupnu masu potrebnu za eventualno kontinuiran rad mogućeg postrojenja za proizvodnju toplotne i električne energije na ovom području. Potrebno je analizirati uticaj proizvodnje energije iz komunalnog otpada na energijski bilans U-S kantona.

6. REFERENCE

- [1] Kum V., Sharp A. and Harnpornchai N.: Improving the solid waste management in Phnom Penh city: a strategic approach, Waste Management, Vol 25, pp. 101-109, (2005).
- [2] Williams I. D. and Taylor C.: Maximising household waste recycling at civic amenity sites in Lancashire, England, Waste Management, Vol 24, pp. 861-874, (2004).
- [3] Municipal Solid Waste in the United States: Facts and Figure, 2001.
- [4] Munck-Kampmann, B.: Waste annual topic update 2000, Topic report 8/2001, European Environment Agency, (2001).
- [5] Christian Fischer, EPA of Denmark and City of Copenhagen.
Matthew Crowe, EPA Ireland, Household and municipal waste: Comparability of data in EEA member countries, Topic report No 3/2000, European Environment Agency, (2000).
- [6] Jahić, M. i drugi: Značaj izgradnje sanitarne deponije u regiji Bihać, (2007).
- [7] Sredojević, J.: Reciklaža otpada, Mašinski fakultet u Zenici, 2006.
- [8] Sredojević, J.: Obrada i deponije otpada, Mašinski fakultet, Zenica, 2003.
- [9] Zakon o upravljanju otpadom, Službene novine FBiH broj 33/03.
- [10] World Bank, Municipal Solid Waste Incinerator – Technical Guidance Report, 1999.
- [11] http://www.protecta.org.rs/public_docs/Kom_otpad_i_reciklaza.pdf (2015).

MOGUĆNOST PROIZVODNJE BIODIZELA U LABORATORIJSKIM USLOVIMA

THE POSSIBILITY OF BIODIESEL PRODUCTION UNDER LABORATORY CONDITIONS

Doc. dr. sc. Šefkija Botonjić, prof. dr. sc. Ilhan Bušatlić, as. Azra Halilović, dipl. ing.
hemije, Adnan Muratović, dipl. ing. hemije
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH

Ključne riječi: biodizel, proizvodnja, analize, standard EN 14214

REZIME

Zbog nestašice nafte i sve većeg opterećenja okoliša emisijom ispušnih plinova motornih vozila, aktualizirala se ideja o primjeni biogoriva. Evropska unija je direktivom 2003/30/EC obavezala članice da do 31. decembra 2005 godine, moraju osigurati najmanje 2 % udjela biogoriva i drugih obnovljivih goriva u ukupnoj količini pogonskih goriva za transportne, a 5,75 % do 31. decembra 2010. godine, a EU kao cilj do 2020. godine ima tendenciju povećanja udjela biogoriva na čak 20 % u gorivima koja se koriste za potrebe prijevoza. Hemijskom modifikacijom, odnosno transesterifikacijom biljnih ulja i životinjskih masti, dobije se gorivo manje viskoznosti čiji je opšti naziv biodizel. Kod tog procesa, esterske veze u trigliceridima hidroliziraju da bi se formirale slobodne masne kiseline, koje u reakciji sa metanolom ili etanolom tvore metilni ili etilni ester. Tim procesom nastaje rijeđe, manje viskozno i više hlapljivo gorivo. Sekundarni produkt tog procesa je glicerol. Zbog tih estera i repičine osnove, biodizel se obično naziva i metilni ester repičinog ulja (MERU). Izvršena je sinteza biodizela u hemijskom laboratoriju Metalurškog instituta “Kemal Kapetanović” u Zenici, a njegova kasnija analiza pokazala je njegovu usklađenost sa standardom EN 14214, što upućuje na zaključak, da je sinteza biodizela i u uslovima masovne proizvodnje, praktičan i jednostavan proces.

Keywords: biodiesel, production, analysis, standard EN 14214

SUMMARY

Because of the oil shortage and the growing increasing environmental burdens-emission from motor vehicles, the idea of the biofuels application has been actualized. The European Union directive 2003/30/EC obliged Member States that until 31 December 2005, they must provide at least 2% share of biofuels and other renewable fuels in the total amount of fuel for transport and 5.75% until 31 December 2010, and the EU as a target by 2020, has a tendency to increase the share of biofuels to as much as 20% of fuels used for transportation purposes. Chemical modification or the transesterification of vegetable oils and animal fats obtained less viscous fuel named biodiesel. In this process, an ester bond in triglycerides is hydrolyzed to form free fatty acids, that in the reaction with methanol or ethanol form the methyl or ethyl ester. With this process is made less viscous and more volatile fuel. A secondary product of this process is glycerine. Because of these esters and rapeseed oil, biodiesel is commonly referred to as rapeseed oil methyl ester (MERU). Biodiesel has been

synthesized in the chemical laboratory of Metallurgy Institute "Kemal Kapetanovic" in Zenica, and its subsequent analysis showed that syntheside biodiesel is compatible with standard EN 14214, which suggests that the synthesis of biodiesel in terms of mass production is a convenient and easy process.

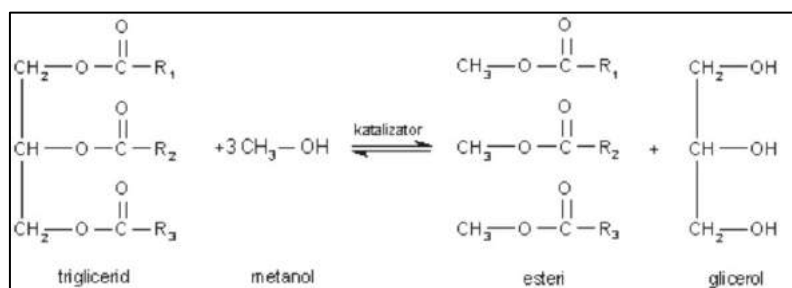
1. UVOD

Dominantni motivi za korištenje biogoriva u saobraćaju s obzirom na udio u ukupnoj potrošnji ogledaju se u povećanju sigurnosti opskrbe i smanjenju zavisnosti cestovnog sektora o nafti, smanjenju udjela emisije stakleničkih plinova (ugljkovog dioksida) iz cestovnog saobraćaja te podupiranje održivog razvoja ruralnih područja. Najrazvijenije zemlje koje su ujedno i najveći potrošači nafte odavno su počele da razvijaju programe za proizvodnju alternativnih goriva koje bi smanjilo upotrebu nafte i možda čak njenu potpunu zamjenu i to kroz upotrebu alternativnih izvora energije koji se dobijaju iz obnovljivih konvencionalnih izvora. Da bi neko gorivo bilo prihvaćeno kao konvencionalno potrebno je da gorivo potiče od obnovljivih izvora, da je izvor goriva odnosno sirovina lako dostupna, da karakteristike goriva budu iste ili slične sa postojećim mineralnim gorivima, da proizvodnja bude jednostavna i jeftina, a dobijeni proizvod jeftiniji, da manipulacija kao i njegovo skladištenje bude jednostavno, bezbiježno i jeftino, da je postojan pri skladištenju, da je kompatibilno sa motornim uljima i ostalim mazivima, a da se njegovom primjenom ne smanjuje vijek trajanja motora, niti smanjuje pouzdanost motornih sistema i motora kao cjeline i da mu je cijena manja ili ista kao i cijena konvencionalnog goriva.

Biodizel je prvo, i za sada jedino, alternativno gorivo koje je prošlo kompletnu evaluaciju izduvne emisije i potencijalnih zdravstvenih rizika po programu propisanom od strane Agencije za zaštitu životne sredine SAD (EPA - Environmental Protection Agency). Ovaj program uključuje najoštrije procedure ispitivanja radi certifikacije goriva. Podaci dobijeni iz ovih ispitivanja predstavljaju najpotpuniji inventar uticaja biodizela na životnu sredinu i ljudsko zdravlje. Biodizel je jedino gorivo od svih alternativnih goriva koje se može koristiti na konvencionalnim dizelskim motorima uz male modifikacije na motoru ili na sistemu goriva. Biodizel se koristi kao čist ili pomiješan sa dizelom fosilnog porijekla (B100, B20, B5 ili B2 – broj označava procentualno učešće biodizela u mješavini) [1].

2. OPĆENITO O BIODIZELU

Biodizel je netoksično, obnovljivo i biorazgradivo gorivo koje se dobiva iz biljnih ulja, (uljane repice, suncokreta, kukuruza, sojino ulje, palmino ulje) životinjskih masti i recikliranog otpadnog jestivog ulja procesom transesterifikacije. Transesterifikacija je hemijska reakcija, kojom iz viših nezasićenih masnih kiselina tj. biljnih ulja ili životinjske masti (trigliceridi) u prisustvu alkohola (metanol ili etanol) i u prisustvu katalizatora (NaOH ili KOH) nastaju metil ester i glicerol [2].



Slika 1. Transesterifikacija triglicerida s alkoholom (metanol)

Jedna molekula triglicerida reagira s tri molekule alkohola. Svaka molekula triglicerida otpušta postupno iz svoje strukture tri molekule masnih kiselina. Tri oslobođene molekule

masnih kiselina iz jedne molekule triglicerida reagiraju s alkoholom, pri čemu nastaju tri molekule alkilnih estera masnih kiselina (npr. metil ester masnih kiselina – FAME), te jedna molekula glicerola kao nusproizvod. Zbog pomicanja ravnoteže reakcije u smjeru produkata, alkohol (metanol), kao reaktant dodaje se u suvišku u odnosu na stehiometrijski odnos reaktanata. Hemijska reakcija mora biti katalizirana kako bi se postigla visoka konverzija pri relativno blagim reakcijskim uslovima.

Biodizel pripada skupini srednje dugih, C16 – C19 lančanih masnih kiselina. Kod recikliranih ulja, ovi lanci su usljed višestrukog zagrijavanja i hlađenja, dužine i preko C32. Te molekule pokazuju sličnost sa molekulama mineralnog dizelskog goriva (C11 – C15), pa se zbog te činjenice može koristiti kao potpuna zamjena za mineralni dizel ili kao smjesa sa njim u različitim omjerima.

2.1. Karakteristike biodizela

U sastav biodizela ulaze slijedeći elementi prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Tipični elementi koji ulaze u sastav biodizela

Elementi	ASTM Test metod	Vrijednosti
Ugljik	D 3176	76,5 %
Vodik	D 3176	12,5 %
Kisik	D 3176	11,0 %

Visok sadržaj kisika doprinosi mnogo boljem sagorijevanju i "čišće" je, odnosno, ima smanjeni sadržaj čestica (ili čađi) u ispusnim plinovima [5]. Potpunije sagorijevanje doprinosi i smanjenoj emisiji ugljen monoksida. Reakcija dobivanja biodizela za posljedicu ima sniženje viskoziteta (od oko 70 mm²/s za biljna ulja na oko 3,7 – 5,8 mm²/s na 40 °C, za njihove metil estere), čime se dobiva dizel gorivo sljedećih karakteristika:

Tabela 2. Okvirne karakteristike biodizela

Parametri	Vrijednosti
Cetanski broj	46 - 70
Sumpor, % m/m	0 – 0,0002
Kinematski viskozitet na 40 °C, mm ² /s	1,9 – 6,0

Biodizel ne sadrži sumpor, odnosno sadržaj sumpora je veoma nizak, čime se smanjuje mogućnost za pojavu kiselih kiša. Korištenjem biodizela, odnosno goriva bez sumpora, javlja se učinkovitije funkcioniranje uređaja za smanjenje dušikovih oksida u ispusnim plinovima. Zahvaljujući izvanrednim mazivim osobinama, biodizel je jedino alternativno gorivo koje može produžiti radni vijek motora. Biodizel zbog svog hemijskog sastava, odnosno estera masnih kiselina, što je i baza aditiva za mazivost, može se koristiti za poboljšanje mazivosti mineralnog dizel goriva, a dodaje se obično u količini 0,4 – 5%, pri čemu ne utiče na ostale osobine mineralnog dizel goriva. Obzirom da biodizel ima veću gustoću, time iskazuje manju volumetrijsku potrošnju goriva. Biodizel ne sadrži ni toksična aromatska jedinjenja, kao što je benzen. Visoki udio zasićenih masnih kiselina sa visokim tačkama paljenja dovodi do veće tačke filtrabilnosti (CFPP). Smanjenje CFPP, uspješno se postiže pomoću aditiva poboljšivača tečenja ili miješanjem sa mineralnim dizel gorivom. Biodizel je najbezbednije gorivo pošto ima visoku tačku paljenja, oko 150 °C, i u skladištenju i transportu ne smatra se lako zapaljivom materijom.

2.2. Prednosti korištenja biodizela

Sa tehničkog aspekta posmatrano, biodizel predstavlja visokokvalitetno gorivo za dizel motore. Pri tome treba naglasiti da je biodizel pogodno gorivo za sve veličine dizel motora o

čemu svjedoče i brojna odobrenja za korištenje ovog goriva od strane proizvođača motora. Ovome je doprinio u velikoj mjeri dobro definisan Standard kvaliteta, između ostalih DIN 51606, ÖNORM C1190 i EN 14214. Prema riječima Austrijskog instituta za biogoriva (Austrian Biofuels Institute), biodizel predstavlja do sada najbolje napravljeno gorivo za dizel motore. Imajući u vidu tendenciju smanjenja sumpora u D-2 gorivu radi poboljšanja stanja izduvnih gasova, ozbiljno je dovedeno u pitanje kvalitetno podmazivanje dijelova motora koje po svojoj funkciji treba da obavlja gorivo. U tom pogledu biodizel može da doprinese poboljšanju svojstva podmazivanja te se može smatrati nekom vrstom aditiva u fosilnom dizelu, kao neophodni dodatak. Ekološki aspekt, izražen kroz uticaj goriva na životnu sredinu, može se evidentirati kroz nekoliko podataka. Evidentno je da se korištenjem biodizela globalno utiče na smanjenje efekta "staklene bašte" zbog obezbijeđenog kruženja ugljen dioksida, čime je onemogućeno nagomilavanje istog u atmosferi (biodizel je ugljen dioksidno neutralan). Osim toga evidentna su i manja zagađenja lokalnog vazduha sa sumpornim jedinjenjima. Zahvaljujući izuzetno visokoj biorazgradljivosti smanjeni su rizici kontaminacije vrijednih resursa kao što je voda i zemljište. Energetski aspekt se može sublimirati u dvije činjenice i to da je biodizel obnovljiv izvor energije i druga da se korištenjem biodizela smanjuje potreba za fosilnim dizelom čime se čuvaju rezerve fosilnih goriva i umanjuje rizik od snabdijevanja. Neosporna je činjenica da je materijalni i energetski bilans proizvodnje biodizela izrazito pozitivan. Ekonomski efekat je možda najinteresantniji, jer u sebi sadrži i mikro i makroekonomiju. Sa mikroekonomskog aspekta treba imati u vidu relativno jeftinu sirovinu i relativno jeftinu tehnologiju prerade. Makroekonomski aspekt je možda još važniji i značajniji, a odnosi se prije svega na supstituciju uvoza nafte ili naftnih derivata domaćim proizvodima koji predstavlja podsticaj za otvaranje novih radnih mjesta i na taj način nova zapošljavanja i stvaranje novih vrijednosti. Izostajanje spoljnih troškova opravdava inicijativu da proizvodnju biodizela treba osloboditi od poreza ili je podsticati na drugi način.

2.2.1. Prednost biodizela u odnosu na mineralni dizel

Korištenje biodizela u konvencionalnim dizelskim motorima, rezultira znatnim smanjenjem neizgorenih ugljikovodika, ugljičnog monoksida i čestica. Emisije dušikovih oksida se ili malo smanjuju ili malo povećavaju ovisno o ciklusu motora i korištenoj metodi testiranja. Veći sadržaj kisika u biodizelu omogućava potpunije sagorjevanje pri čemu se produžava radni vijek motora. Na motoru nisu potrebne nikakve prepravke. Možda i najveća prednost korištenja biodizela pred mineralnim dizelom, leži u smanjenoj emisiji tzv. stakleničkih plinova štetnih tvari, a prije svega CO₂, CO, SO₂. Također, u izduvnim gasovima nema čađi, benzena, toluola. Izgaranjem i proizvodnjom 1 kg mineralnog dizela emitira se 4,01 kg CO₂, a za 1 kg biodizela to iznosi 0,916 kg CO_{2ekv}, zahvaljujući apsorpciji CO₂ iz zraka tokom rasta biljke, odnosno ukupna količina CO₂ u biodizelu, jednaka je onoj koju biljka adsorbira u rastu. Biodizel je biorazgradiv i nije toksičan, četiri puta brže se razgrađuje nego mineralni dizel, 98 % biodizela se razgrađuje u toku tri sedmice. Biodizel se može koristiti i kao smjesa s mineralnim dizel gorivom, a udio do 5 % bitno ne mijenja kvalitet mineralnog dizel goriva propisano standardom EN 590. Ali u procesu uklanjanja sumpora i aromata iz mineralnog dizela, izdvajaju se i komponente koje imaju zadaću podmazivanja u motoru. Rezultat toga je da nova nisko sumporna mineralna goriva, imaju manju sposobnost podmazivanja. Mineralna dizel goriva sa samo 0,4 % dodatog biodizela imaju minimalnu mazivost koju zahtijeva standard EN 590. Uz to je dokazano da biodizel ima puno bolju mazivost od nisko sumpornog mineralnog dizel goriva. Stoga mješavina s malim postotkom biodizela može u potpunosti nadomjestiti manjak mazivosti nisko sumpornih goriva. Maksimalna mazivost postiže se sa mješavinom otprilike 10 % biodizela u mineralnom dizelu.

2.3. Nedostaci biodizelskog goriva

Nedostaci biodizelskog goriva očituju se u hemijskom reagovanju biodizelskog goriva s gumenim i plastičnim materijalima elemenata sistema za napajanje motora gorivom, koji, stoga, moraju biti izvedeni na odgovarajući način. Zatim biodizelsko gorivo je higroskopno, što kod dužeg stajanja motora može izazvati oštećenja, cijevi za gorivo i za povrat goriva, pumpe, te brtve koje dolaze u dodir s gorivom treba zamijeniti materijalima prikladnima za biodizel kao što je fluor-kaučuk poznat i kao FPM-ECO-ECO, jer agensi u biodizelu, pogotovo pri povišenoj temperaturi, u roku od 6 do 10 mjeseci mogu uzrokovati propuštanje cijevi. Biodizel je agresivan prema laku za karoserije pa pri ulijevanju goriva treba odmah obrisati poprskane površine. Ako se prethodno koristilo samo konvencionalno dizelsko gorivo, nakon prvih 1 do 2 punjenja spremnika biodizelom treba zamijeniti filter za gorivo, zbog toga što biodizel može otopiti nečistoće zadržane u njemu. U pojedinim slučajevima može doći do razrjeđivanja motornog ulja i to kada je motor duže vrijeme bio vožen samo s malim opterećenjem jer kao i kod mineralnog dizela, dolazi do prodora neizgorenog goriva u motorno ulje te slijedi i razrjeđivanje. Moguće je smanjenje snage motora za 3 do 5 %, što povlači i proporcionalni porast potrošnje goriva. Biodizel je bez aditiva zimi prikladan za primjenu na temperaturama ne nižima od -8°C .

3. OSNOVE IZVOĐENIH EKSPERIMENTALNIH ANALIZA

U hemijskom laboratoriju Metalurškog Instituta "Kemal Kapetanović" Zenica, sintetizirani su biodizeli iz repičinog ulja i otpadnog jestivog ulja, prema odabranoj metodi. Nakon toga od ova dva biodizela posebno su izmiješane smjese u odgovarajućim odnosima sa mineralnim dizelom, a zatim izvršena hemijska analiza kako čistih biodizela tako i smjesa, kako bi se utvrdilo da li čisti biodizeli i smjese odgovaraju važećim standardima.

3.1. Postupak dobivanja biodizela

Sastoji se iz nekoliko zasebnih procesa koji se mogu podijeliti na: filtriranje, purifikacija, titracija, transesterifikacija, separacija, neutralizacija, pročišćavanje i testiranje kvaliteta dobivenog biodizela. Otpadno jestivo ulje se filtrira od krupnijeg otpada kroz filter za ulje u kojemu će ostati i najmanja prljavština. Zatim se određuje količina ulja koja će se procesuirati kako bi se odredila količina metanola. Na svaki dm^3 ulja miješa se 200 cm^3 99% metanola. Za potrebe ovog rada, cjelokupni postupak je rađen na bazi 1 dm^3 otpadnog ulja. Zatim se profiltrirano ulje podvrgava sušenju, tj zagrijavanjem cijele količine na peći, na temperaturu od 120°C , oko jedan sat kako bi višak vode ispario. Prisustvo vode bi u procesu proizvodnje moglo dovesti do neželjene hidrolize. Zatim se dodaje potrebna količina natrijum hidroksida alkoholu metanolu, koja se određuje postupkom titracije, a koja je potrebna za uspješnu i cjelovitu hemijsku reakciju. Miješanje se vrši sve dok se čitava količina NaOH ne otopi u metanolu. Ovako pripremljen natrijum metoksid služi kao katalizator u procesu transesterifikacije. Ulju koje se nalazi u reaktoru dodaje se natrij-metoksid. Miješa se sat vremena na magnetnoj mješalici pri temperature od 80°C pri čemu se odvija proces transesterifikacije. Metanol se uz pomoć natrijevog hidroksida veže za masne kiseline iz ulja stvarajući biodizel i kruti glicerol. Smjesa se zatim ostavlja 8 sati u lijevku za odvajanje da bi se izdvojio glicerol od biodizela. Nakon odvajanja, glicerol se dalje može upotrijebiti za proizvodnju sapuna, a biodizel se suši na peći na temperaturi od oko 120°C u vremenu od $\frac{1}{2}$ sata, da bi se uklonila eventualno prisutna voda. Nakon hlađenja biodizelu se dodaje od 6 do 10 cm^3 limunske ili vinske kiseline u cilju neutralizacije eventualnog prisutnog katalizatora. Na kraju se biodizel mora još pročistiti dodavanjem određene količine tople vode. Postupak se ponavlja nekoliko puta dok na kraju voda koja se ispusti iz sistema ne bude bistra. Da bi se ispitala kvaliteta i čistoća biodizela uzima se u bočicu uzorak se te pomiješa sa vrućom

vodom, izmiješa i ostavi dva sata. Ako je postupak proveden pravilno, gorivo bi se trebalo odvojiti na vrhu, a sloj vode pri dnu mora biti čist. Mjeri se pH faktor koji bi trebao iznositi između 6.5 do 7.5.

3.1.1. Analize kvalitete mineralnog dizela, biodizela i njihovih smjesa

Metode koje su korištene za određivanje kvaliteta goriva, rađene su na Metalurškom Institutu "Kemal Kapetanović" u hemijskom laboratoriju koji je akreditovan prema standardu EN ISO/IEC 17025:2006. Analizom je određivan kvalitet mineralnog dizela, biodizela iz repičinog ulja, biodizela iz rabljenog jestivog ulja i smjesa 2 biodizela i mineralnog dizela. U tu svrhu napravljene su slijedeće smjese:

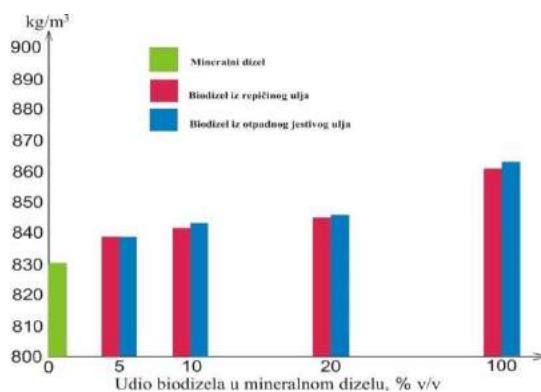
- 5 % biodizel iz repičinog ulja + 95 % mineralni dizel
- 10 % biodizel iz repičinog ulja + 90 % mineralni dizel
- 20 % biodizel iz repičinog ulja + 80 % mineralni dizel
- 5 % biodizel iz rabljenog jestivog ulja + 95 % mineralni dizel
- 10 % biodizel iz rabljenog jestivog ulja + 90 % mineralni dizel
- 20 % biodizel iz rabljenog jestivog ulja + 80 % mineralni dizel.

3.1.1.1. Gustina

Određena je prema standardu ISO 3675. Ovim standardom utvrđuje se metoda za određivanje gustine nafte i naftnih proizvoda pomoću staklenog areometra.

Tabela 3. Rezultati mjerenja gustine

UZORAK	GUSTINA na 15 °C kg/m ³	Granične vrijednosti po BAS EN 590:2009		Granične vrijednosti po EN 14214	
		Min.	Max.	Min.	Max.
Mineralni dizel	830	820	845	-	-
Biodizel iz repičinog ulja	861	-	-	860	900
B5% + D95%	839	820	845	-	-
B10% + 90%	841				
B20% + B80%	845				
Biodizel iz otpadnog jest. ulja	863	-	-	860	900
B5% + D95%	839	820	845	-	-
B10% + 90%	842				
B20% + B80%	846				



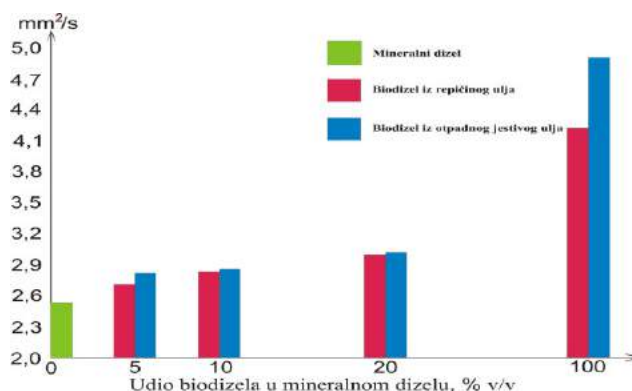
Slika 2. Grafički prikaz rezultata mjerenja gustine

3.1.1.2. Kinematska viskoznost na 40°C

Određena je po standardu ISO 3104.

Tabela 4. Rezultati mjerenja kinematske viskoznosti

UZORAK	Kinemat. viskoznost na 40°C, mm ² /s (cSt)	Granične vrijednosti po BAS EN 590:2009		Granične vrijednosti po EN 14214	
		Min.	Max.	Min.	Max.
Mineralni dizel	2,513	2,00	4,50	-	-
Biodizel iz repičinog ulja	4,22	-	-	3,50	5,00
B5% + D95%	2,675	2,00	4,50	-	-
B10% + 90%	2,796				
B20% + B80%	2,987				
Biodizel iz otpadnog jest. ulja	4,89	-	-	3,50	5,00
B5% + D95%	2,785	2,00	4,50	-	-
B10% + 90%	2,815				
B20% + B80%	3,015				



Slika 3. Grafički prikaz rezultata mjerenja kinematske viskoznosti

3.1.1.1.3. Cetanski index

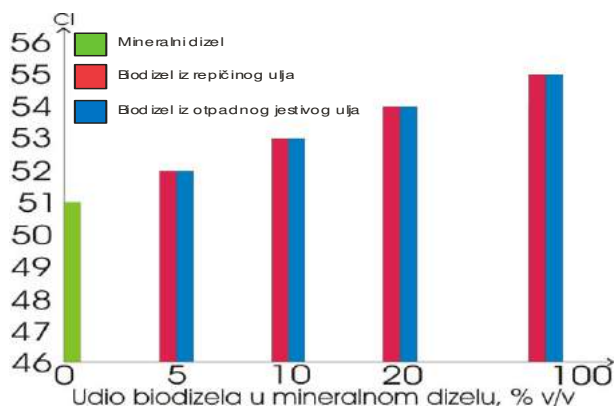
Određuje se prema standardu ISO 4264. Cetanski index je vrijednost koja se dobiva grafički ili računski iz fizikalnih svojstava dizel goriva, tačnije rečeno pomoću gustine i destilacionih karakteristika.

Tabela 5. Rezultati mjerenja cetanskog indeksa

UZORAK	Cetanski index	Granične vrijednosti po BAS EN 590:2009		Granične vrijednosti po EN 14214	
		Min.	Max.	Min.	Max.
Mineralni dizel	51	46	-	-	-
Biodizel iz repičinog ulja	55	-	-	46	-
B5% + D95%	52	46	-	-	-
B10% + 90%	53				
B20% + B80%	54				
Biodizel iz otpadnog jest. ulja	55	-	-	46	-

Nastavak tabele 5.

B5% + D95%	52	46	-	-	-
B10% + 90%	53				
B20% + B80%	54				



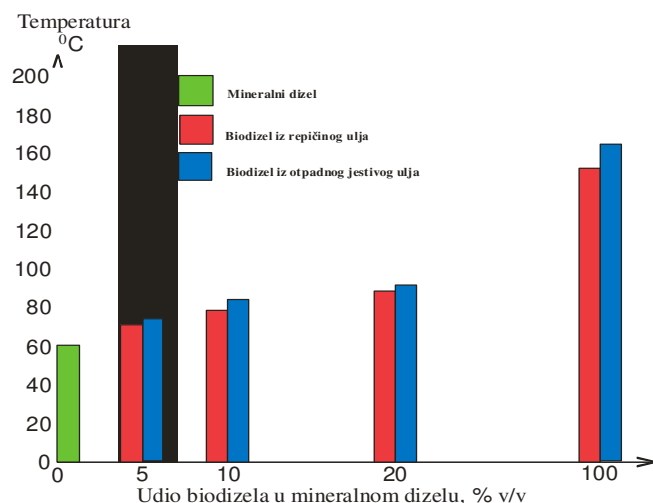
Slika 4. Grafički prikaz rezultata izračunavanja cetanskog indeksa

3.1.1.1.4. Tačka paljenja

Određuje se prema standardu ISO 2719. Tačka paljenja je najniža temperatura na kojoj se u zatvorenoj posudi, prinošenjem plamena sa strane pod određenim uslovima, zapale pare sakupljene iznad uzorka.

Tabela 6. Rezultati određivanja tačke paljenja

UZORAK	Tačka paljenja [°C]	Granične vrijednosti po BAS EN 590:2009		Granične vrijednosti po EN 14214	
		Min.	Max.	Min.	Max.
Mineralni dizel	60	55	-	-	-
Biodizel iz repičinog ulja	150	-	-	120	-
B5% + D95%	72	55	-	-	-
B10% + 90%	77				
B20% + B80%	84				
Biodizel iz otpadnog jest. ulja	162	-	-	120	-
B5% + D95%	74	55	-	-	-
B10% + 90%	81				
B20% + B80%	88				



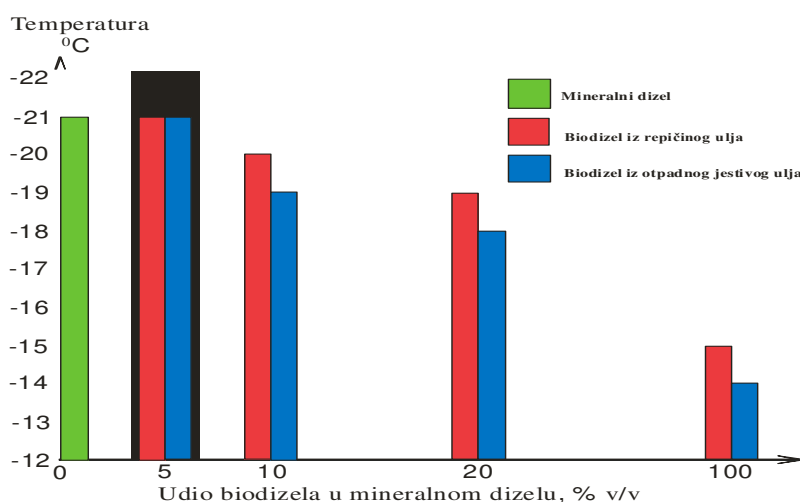
Slika 5. Grafički prikaz rezultata mjerenja tačke paljenja

3.1.1.1.5. Tačka tečenja

Određuje se prema standardu ISO 3016. Tačka tečenja je najniža temperatura na kojoj uzorak još uvijek teče kada se hladi pod utvrđenim uslovima.

Tabela 7. Rezultati određivanja tačke tečenja

UZORAK	Tačka tečenja [°C]	Granične vrijednosti po BAS EN 590:2009		Granične vrijednosti po EN 14214	
		Min.	Max.	Min.	Max.
Mineralni dizel	-21	-20	-	-	-
Biodizel iz repičinog ulja	-15	-	-	-	-
B5% + D95%	-21	-20	-	-	-
B10% + 90%	-20				
B20% + B80%	-19				
Biodizel iz otpadnog jest. ulja	-14	-	-	-	-
B5% + D95%	-21	-20	-	-	-
B10% + 90%	-19				
B20% + B80%	-18				



Slika 6. Grafički prikaz rezultata mjerenja tačke tečenja

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu literaturnih izvora i provedenih laboratorijskih analiza pri izradi ovog rada mogu se izvesti slijedeći zaključci:

- Stalno povećanje potrošnje nafte u svijetu traži pronalaženje novih izvora energije. Nedostatak nafte na tržištu će utjecati na povećanje njene cijene i zbog toga je potrebno tražiti zamjenu za fosilna goriva u novim održivim izvorima. Veća cijena nafte utječe na povećanje troškova proizvodnje dobara i usluga, nezaposlenosti, smanjenje investicija i povećanje deficita budžeta, što povećava kamatne stope.
- U ovom radu, u laboratorijskim uslovima biodizeli su prošli kompletan put od same sinteze, preko ispitivanja pojedinih parametara. Kao sirovine korištene su čisto repičino ulje i staro otpadno ulje. Ispitivani su slijedeći parametri (gustina, kinematska viskoznost, cetanski index, tačka paljenja, tačka tečenja). ***Važno je naglasiti da su biodizeli sintetizirani u laboratoriji, a da je kasnija analiza određenih parametara, pokazala njihovu usklađenost sa standardom EN 14214, što upućuje na zaključak, da je sinteza biodizela i u uslovima masovne proizvodnje, praktičan i jednostavan proces.***
- Istraživanja i projekcije ukazale su da se prema sadašnjoj stopi rasta od cestovnog saobraćaja (transporta) do 2020. godine očekuje tri puta veća emisija stakleničkih plinova nego od bilo koje druge industrijske proizvodnje. Koristi od uvođenja biodizelskog goriva su višestruke, i doprinose povećanju sigurnosti opskrbe, smanjenje ovisnosti cestovnog saobraćaja o nafti, podupiranje održivog razvoja ruralnih područja, a najviše se očituju kroz smanjenje emisije stakleničkih plinova, smanjenje potrošnje fosilnih goriva i veće učinkovitosti u zaštiti okoliša. Biodizel rezultira znatno manjom opasnosti od neželjenog zapaljenja kod transporta, skladištenja i tokom upotrebe, produžuje vijek rada motora.
- Kvalitet biodizela mora zadovoljavati normu EN 14214. Prema ideji zaštite okoliša, Evropska unija je propisala direktive o minimalnim količinama biogoriva u ukupnoj količini pogonskih goriva. Evropska komisija prvi put u historiji planira smanjenje potrošnje energije u budućnosti kroz povećanje energetske učinkovitosti od 20 %, čime bi se potrošnja do 2020. godine smanjila za 13 %. Od tako smanjene potrošnje predviđa se da se onih 20 % energije podmiruje iz obnovljivih izvora energije.
- Nakon svih ovih saznanja postavlja se pitanje zašto se ne bi počelo ozbiljno razmišljati za podizanje pogona za proizvodnju biodizela na području Federacije BiH, jer sve zemlje iz okruženja kao i Republika Srpska već odavno imaju instalirane pogone za proizvodnju biodizela. A podizanjem jedne ovakve fabrike otvorilo bi se dosta novih radnih mjesta i razvila bih se nova grana poljoprivrede na području BiH i na taj način povećao bih se ekonomski razvoj BiH.

5. LITERATURA

- [1] Mustapić Z., Krička T.: Biodizel kao alternativno motorno gorivo, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2006.,
- [2] Fukuda H., Kondo A., Noda H.: Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 92, No. 5, September, 2001.,
- [3] Kraljević D., Šumanovac I., Heffer G., Martinović A.: Promjena sastava ispušnih plinova dizel motora pri uporabi dizelskog i biodizelskog goriva, Osijek, 2006.,
- [4] Kesić, S.: Uticaj na okoliš smjese Biodizel/Mineralni dizel pri upotrebi u dizel motorima Zenica, 2012.,
- [5] Kamenski: Biodizel, Energetika, 2001.,
- [6] Timofej, F. i saradnici: Biodizel – Alternativno i ekološko tečno gorivo, Novi Sad, 2005.,
- [7] Protić, Ž. D.: Hemijska tehnologija goriva, Beograd, 1949.

IZBOR TEHNOLOGIJE ZA FILTRIRANJE VODE ZA IZVORIŠTE „KRUŠČICA“

THE WATER FILTRATION TECHNOLOGY SELECTION FOR WELL „KRUŠČICA“

Doc. dr. Šefkija Botonjić, prof. dr. Ilhan Bušatlić, as. Azra Halilović, dipl. ing. hemije,
Almin Oruč, dipl. ing. hemije
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH

Ključne riječi: voda, mutnoća, filtracija, tehnologija

REZIME

Vode koje se najčešće koriste za piće su podzemne vode. One se na površini Zemljine kore javljaju u obliku izvora različitog oblika i kapaciteta, i u većini slučajeva to su hemijski, fizički i bakteriološki prihvatljive vode i pogodne za upotrebu. U nekim slučajevima dolazi do određenog zamućenja ovih izvora, koja su posljedica obilnih padavina ili nekih ljudskih faktora. Izvorište „Kruščica“ koje je u nadležnosti J.P. Vodovod i kanalizacije d.o.o. Zenica, ima određenih problema sa pojavom zamućenja koje se zadržava dovoljno dugo da utječe na krajni kvalitet vode koja je predviđena za vodosnadbijevanje gradova Zenice i Viteza. Ovo izvorište se sastoji od tri stalno aktivna izvora, različitog kapaciteta i jednog povremeno aktivnog izvora. Problem predstavljaju dva izvora, koja su označena kao K-2 i K-3. Trenutno, na ovim izvorištima ne postoji nijedna tehnologija ili sredstvo za rješavanje ovog problema, a voda iz izvorišta ide direktno u sabirni bazen, a dalje ide do potrošača. Ovo je slučaj kada nema zamućenja, i tada mutnoća ne prelazi vrijednost od 1 NTU. U slučaju pojave zamućenja, voda se sa ovih izvorišta ne uvodi u bazene, već se pušta u obližnji potok. Cilj ovog rada je bio predložiti tehnologiju i/ili sredstvo za uklanjanje mutnoće kojom/kojim bi se na najbolji mogući način riješio ovaj problem.

Keywords: water, turbidity, filtration, coagulation, technology

SUMMARY

Water that is commonly used for drinking is groundwater, that appears on the surface of the Earth's crust as sources of different types and capacities, and in most cases that water is chemical, physical and bacteriological acceptable and suitable for use. In some cases, there is some blurring of water, that is the result of heavy rainfall or some human factors. The source "Kruščica", which is the responsibility of JP Water Supply and Sewerage Ltd. Zenica, has problems with the appearance of blurring that lingers long enough to affect the final quality of the water which is intended for water supply of cities Zenica and Vitez. This source has three constant active sources that are different capacity, and occasionally one active source. The problem are the two sources, which are designated as K-2 and K-3. At the moment there is no a single technology or a means for solving the problem of water blurring, and the water from the source goes directly to the tank, and then to the consumer. This is the case when there is no blur, and then the turbidity does not exceed 1 NTU. In the case of turbidity, the water from these sources is not introduced into the pool, but it is released into a nearby

creek. The aim of this study was to propose a technology and/or means of removing turbidity, that would be the best way to solve this problem.

1. UVOD

Prirodne vode pored osnovne komponente, sadrže u sebi rastvorene gasove, rastvorena organska i neorganska jedinjenja i čvrste suspendovane materije. Koja će količina rastvorenih i suspendovanih materija biti, zavisi od niza faktora: temperature vode, kontakta vode sa atmosferom, vrste sedimenata sa kojim je voda u kontaktu, količine oborinskih voda koje dolaze u površinske vode i količine otpadnih materijala koje čovjek svojim aktivnostima unosi u vode. Voda koja se koristi za piće i druge potrebe u domaćinstvu treba da je umjerene temperature, potpuno bistra, bez neprijatnog ukusa i mirisa, bez organskih materija i njihovih produkata raspadanja, bez otrovnih sastojaka, bez gvožđa i mangana i slabo mineralizovana i bez bakterija [4].

2. BISTRENJE VODE

Voda koja je zamućena većim ili manjim količinama suspendovanih čestica, koloidnih čestica ili bojom nekih materija nije za upotrebu u domaćinstvu i u industriji pa se zbog toga ove materije moraju ukloniti. Uklanjanje ovih materija iz vode, koje uzrokuju njenu mutnoću, predstavlja proces bistrenja koji se može obaviti na nekoliko načina [1]:

- prirodnim taloženjem (sedimentacijom),
- flokulacijom (koagulacijom) i zatim taloženjem ili flotacijom ili filtracijom,
- centrifugalnim taloženjem,
- flotacijom,
- filtracijom.

Prirodno taloženje zasniva se na izdvajanju suspendovanih čestica iz vode njihovim padanjem na dno taložnika pod dejstvom zemljine težine. Flokulacijom ili koagulacijom čestice koloidnih dimenzija se ukрупnjavaju i povećava im se specifična masa, te se na taj način olakšava i ubrzava njihovo izdvajanje taloženjem. Centrifugalni postupci izdvajanja suspendovanih čestica iz vode u osnovi su isti kao i postupci sedimentacije, s tim što je sila koja uslovljava izdvajanje čestica iz vode (centrifugalna sila) dosta veća od sile zemljine težine, pa je i sam postupak taloženja dosta brži i efikasniji. Prilikom flotacije suspendovanih čestica, uz pomoć mjehurića vazduha česticama se prividno smanjuje specifična masa, pa one isplivavaju na površinu, gdje se koncentrišu i odakle se uklanjaju obiranjem. Ako su sastojci vode po svojoj prirodi takvi, da ih taloženjem nije moguće izdvojiti, pristupa se njihovom izdvajanju „prosijavanjem“ kroz porozne medije, odnosno filtraciji.

2.1. Bistrenje vode koagulacijom ili flokulacijom

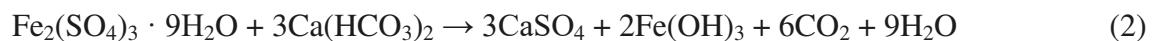
U prirodnoj vodi, čestice koje čine mutnoću najčešće su vrlo malih dimenzija ili su toliko hidratizane da im je gustina približno jednaka sa gustinom same vode. Zbog toga je njihovo izdvajanje iz vode prirodnom sedimentacijom veoma sporo ili čak nemoguće. Zbog toga se vrlo često koristi postupak flokulacije i koagulacije za stvaranje većih agregata čestica koje se zatim brže i efikasnije talože u vodi. Suspendovane i koloidne čestice u vodi su najčešće negativno naelektrisane kod pH vrijednosti 7. Ako se u vodu unese supstance sa suprotnima naelektrisanjem tada dolazi do privlačenja negativno naelektrisanih čestica i formiranja većih agregata koji se znatno brže talože. Pod pojmom koagulacija obično se podrazumijeva neutralizacija naelektrisanja elektrostatičkim privlačenjem suprotno naelektrisanih čestica što uzrokuje njihovo ukрупnjavanje i povećanje njihove gustine usljed kontrakcije. Pod pojmom flokulacija se podrazumijeva kontakt makromolekula flokulacionog sredstva sa većim brojem čestica odnosno vezivanje pojedinačnih čestica na

više suprotno naelektrisanih mjesta flokulacionog sredstva, pri čemu se javlja tzv. molekulska premošćivanje [3].

2.1.1. Sredstva za bistrenje vode koagulacijom ili flokulacijom

U prvu grupu sredstava za bistrenje ubrajaju se različita jedinjenja aluminijuma i željeza. Ovi spojevi u vodi podliježu hidrolizi pri čemu nastaju pozitivno naelektrisani hidroksidi koji imaju veoma razvijenu adsorpcionu specifičnu površinu, a zbog suprotnog naelektrisanje privlače negativno naelektrisane koloidne čestice i tako neutrališu njihov naboj.

Aluminijum sulfat je najjeftinije i najčešće korišteno sredstvo za bistrenje vode. Optimalna količina koagulantna određuje se eksperimentalno, i za aluminijum sulfat je dokazano da je dovoljna količina od $10 - 50 \text{ g/m}^3$. Ako se kao koagulaciona sredstva koriste aluminijevi ili željezni joni, tokom procesa koagulacije mogu se očekivati sljedeće reakcije [1,3]:



Druga grupa sredstava za bistrenje vode koagulacijom ili flokulacijom obuhvata polielektrolite, koji su u suštini polimeri lančaste strukture, sa bočnim lancima na čijim se krajevima javlja pozitivno ili negativno naelektrisanje koje može biti jače ili slabije izraženo. Ovi spojevi su velike molekulske mase, sa brojnim hidrofilnim grupama u molekulskom lancu, sposobnih da disociraju i da tako na više mjesta adsorbuju veći broj koloidnih čestica, što na kraju uzrokuje njihovo ukрупnjavanje, otežavanje i taloženje.

2.2. Bistrenje vode filtracijom

Ako je mutnoća vode znatna ili ako je talog koji uzrokuje mutnoću trajan ili previše sitan, samo taloženje nije dovoljno. U tom slučaju, nakon taloženja voda se uvodi u filtere. Djelovanje filtera sastoji se u tome da se polaganim prolaskom vode kroz slojeve filtera zadržavaju i najsitnije čestice suspendovanih materija. Filtracija je zapravo postupak izdvajanja čestica iz vode njihovim provođenjem preko ili kroz porozne medije [2]. Ako su čestice u vodi veće od otvora filterskih pora one ostaju na filterskoj površini. To je površinsko filtriranje preko saća ili membrane. Ako se čestice zadržavaju u unutrašnjosti porozne mase tada se govori o dubinskom filtriranju. Ako se koristi filterski sloj od poroznog zrnastog materijala kod procesa filtriranja se dešavaju različiti fizički i hemijski procesi. Dio čestica se zadržava na sloju filtera, druge čestice prodiru u sami filterski sloj gdje se zadržavaju. Prilikom filtracije poroznost filtera se smanjuje jer se u njegovim porama zadržavaju čestice iz vode, zbog čega dolazi do pada pritiska vode. Kapacitet filtracije se izražava u količini vode koja se može profiltrirati datim filterom dok se on ne „zaguši“, odnosno u jednom radnom ciklusu. Nakon zasićenja filtera dolazi do pada brzine protoka do određene vrijednosti kada se rad prekida i filter se ispire ili zamjenjuje.

3. KARAKTERISTIKE I PROBLEMATIKA IZVORIŠTA „KRUŠČICA“

Voda dobija izrazite karakteristike kraških voda zbog prisustva dolomitnih krečnjaka i površinski raspucanog riolita. To se vidi u specifičnim uslovima kretanja podzemnih voda na putu od mjesta poniranja i inflatacije do njihove pojave na vrelima, što se dešava u nepravilnom sistemu pukotina i podzemnih kanala, za koje se ne mogu pouzdano utvrditi putevi i brzina kretanja podzemne vode. Dokazano je da dolazi do razgradnje organskih materija, a sva zagađenja koja voda spere sa površine terena vrlo brzo dolazi do mjesta zahvata. Pojava ponora i privilegovanih pravaca kretanja podzemnih voda česti su i rezultati ispitivanja pokazuju da vrijeme tečenja vode od mjesta ponora do izvorišta u nekim

slučajevima iznosi i manje od jednog dana. Posebno su kritični ponori koji se nalaze u dolinama samih potoka i uz saobraćajnice, jer je mogućnost unošenja zagađenja na tim mjestima daleko veća. Do zagađenja ponora dolazi i zbog eksploatacije šume u tom području, što uslovljava postojanje šumskih traktorskih puteva, te se i na taj način se vrši zagađenje ponora ovog izvorišta. Na pojavu mutnoće u ovom izvorištu veliku ulogu igraju i atmosferske prilike kao što su obilne padavine, naglo otapanje snijega i drugo.

Izvorište „Kruščica“ obuhvata izvorišnu zonu od oko 43 km². U ovom području prisutno je 5-6 pojedinačnih izvora, od kojih su neki neaktivni, neki povremeno aktivni, a neki stalno aktivni. Tri aktivna izvorišta su glavni izvori na ovom mjestu i jedno povremeno aktivno vrelo. Od svih ovih izvorišta problem predstavljaju dva izvora, K-2 i K-3. K-3 je stalno aktivno vrelo, dok je K-2 povremeno aktivno vrelo. Prosječna zamućenja ovih izvorišta kreću se oko 40-50 NTU. Pošto se radi uglavnom o pjeskovito-glinenom talogu, mutnoća veoma brzo opadne na vrijednost od oko 10 NTU (1-2 h) dok ova preostala mutnoća, čiji je glavni uzročnik prisustvo glinenih komponenata, u vodi ostaje duži vremenski period. Maksimalan protok ovih izvorišta je K-2= 80 dm³/s; K-3= 300 dm³/s. Prilikom izbora tehnologije ili sredstva za uklanjanje ove mutnoće dodatni problem je nedostatak prostora jer se radi o kanjonu potoka.

3.1. Opis postupka analiza

Voda za analizu je donesena sa dva izvora koji su obilježeni oznakama K-2 i K-3, a oni vode porijeklo s izvorišta „Kruščica“. Količina uzete vode je po 20 dm³ s oba izvora. Zatim je izvođeno simuliranje mutnoće i praćenje njenog opadanja s vremenom u zavisnosti od količine dodatog koagulanta. Zbog ovoga, izmjerena je mutnoća uzete vode na samom početku, i imala je sljedeće vrijednosti: **K2-0,88 NTU** i **K3-0,78 NTU**. U daljem radu ova dva uzorka vode su pomiješana i posmatrana kao jedan pri čemu je uzorak imao početnu vrijednost mutnoće **K_p = 0,84 NTU**. Razlog miješanja uzoraka vode i njihovog posmatranja kao jednog je taj što se ova dva izvora i na terenu miješaju i zajedno uvode u sabirni rezervoar. Još jedan od razloga njihovog miješanja i posmatranja kao jedne cjeline je i zbog toga što bi se poslije njihovog miješanja trebala primijeniti tehnologija koja bi otklanjala njihovo zamućenje u vrijeme kada je zamućenje primjetno. Nakon miješanja uzoraka vode, određene su njene osnovne karakteristike: **pH=8,56**, **t=19,8°C**, **bez boje** i **G=208 μS/cm**. Za simuliranje mutnoće koristio se talog koji je nastao višemjesečnim taloženjem u sabirnom rezervoaru i u kaptazama iz vode izvorišta „Kruščica“.

Izvršene su dvije vježbe od po četiri serije analiza s različitim količinama taloga, različitoj količini Al₂(SO₄)₃ i s različitim oblikom taloga u jednakoj količini izvorišne vode. U prvoj seriji analiza korišten je talog u izvornom obliku, dok je u drugoj seriji analiza korišten usitnjen talog zbog postizanja većih mutnoća s manjom količinom taloga i zbog pretpostavke da se talog skamenio dugim stajanjem. Kao sredstvo za koagulaciju korišten je rastvor Al₂(SO₄)₃ koncentracije 5 g/ dm³. Analize su vršene na takozvanom „jar testu“ sa četiri čaše u kojima su otopljene jednake količine taloga, ali je izmijenjena količina dodatog Al₂(SO₄)₃. U prvoj vježbi dodavao se Al₂(SO₄)₃ u sljedećim količinama: 5, 10, 20, 30 ml. Ovaj postupak se ponavljao za svaku sljedeću seriju s tim što je u sljedećim serijama izmijenjena količina taloga, a količina Al₂(SO₄)₃ je ostajala ista.

3.1.1. Određivanje mutnoće u originalnom talogu

Za prvu vježbu dodavalo se 10, 5, 2,5 i 1 g taloga u četiri serije analiza. Postupak odvijanja jedne analize sastojao se iz sljedećih koraka:

1. na analitičkoj vagi odvaži se četiri puta po 10 g taloga
2. u četiri čaše od po 1000 cm³ dodate su iste količine taloga od po 10 g

3. čaše su dopunjene do oznake s vodom s izvorišta „Kruščica“ i vršeno je miješanje taloga i vode kako bi se čestice koloidnih dimenzija što bolje otopile u vodi

Miješanje je vršeno na sljedeći način: sve četiri čaše su miješane 5 min na 200 obrtaja/min, zatim su sve čaše miješane 5 min na 60 obrtaja/min

4. poslije miješanja vršeno je određivanje početne mutnoće za sve četiri čaše

poslije očitavanja početne mutnoće, dodaje se rastvor $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ koncentracije 5 g/dm^3 u sve četiri čaše, ali u različitim količinama od 5, 10, 20, i 30 ml i zatim je vršeno ponovno miješanje

5. poslije 2 h mirovanja ponovo se određuje mutnoća u svim čašama kao i pH

6. čaše se ostavljaju da miruju 24h računajući od početka taloženja i poslije 24h vrši se ponovno određivanje mutnoće

Ovaj postupak se ponavljao još tri puta, s tim što se mijenjala količina taloga. U sljedećim analizama koristile su se količine taloga od 5, 2, 5 i 1g.

3.1.2. Određivanje mutnoće i boje u vodi s usitnjenim talogom

Nakon završene prve vježbe ustanovljeno je da je količina $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ od 5 ml vrlo mala i da se s tom količinom ne mogu postići zadovoljavajući rezultati. Zbog ovoga, druga vježba se radila s količinom $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ od 10, 20, 30 i 40 ml. Dalje je ustanovljeno da se s datim talogom ne mogu postići velike mutnoće, pa se određena količina taloga usitnila tako da bi se bolje otopio u vodi i dobile veće mutnoće s manjom količinom taloga. Za drugu vježbu dodavalo se 1, 0,5, 0,25 i 0,1 g taloga u četiri serije analiza. Na izvorištu „Kruščica“ problem predstavlja ovaj sitni talog (koji je simuliran). Ovaj talog ostaje dovoljno dugo da utječe na krajnji kavalitet vode. Talog koji se koristio za prvu vježbu se relativno brzo istaloži jer se radi o pjeskovito – praškastom granulatu. U ovoj vježbi se vršilo određivanje boje sa ciljem da se dobije više podataka o stepenu замуćenja te o njegovom procesu bistrenja. Postupak ove vježbe je gotovo isti kao i postupak prve vježbe, s tim da se određivala boja odmah poslije stvaranja замуćenja, zatim poslije 2 sata i nakon 24h.

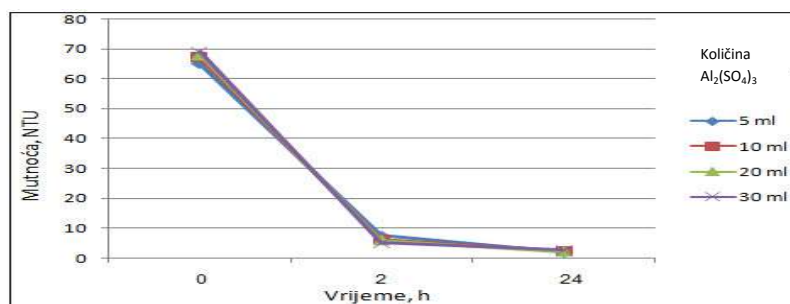
3.2. Rezultati urađenih analiza

3.2.1. Rezultati analiza mutnoće s originalnim talogom

Dobijeni rezultati analiza za prvu vježbu dati su u sljedećim tabelama.

Tabela 1. Rezultati analiza za količinu taloga od 10 g

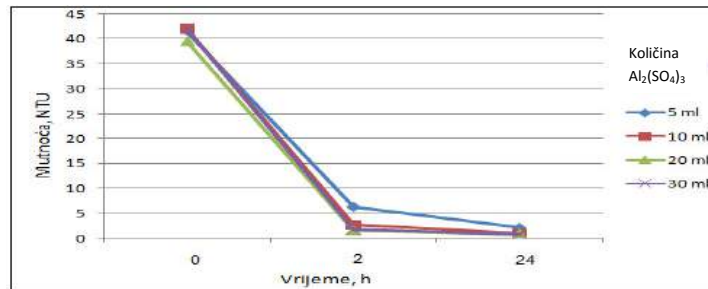
Redni broj čaše	Mutnoća (NTU)	pH ₀	Količina $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (ml)	Poslije 2 h		Poslije 24 h
				pH _x	Mutnoća (NTU)	Mutnoća (NTU)
I	65,8	8,56	5	8,31	7,50	2,08
II	67,6	8,56	10	8,04	6,16	2,34
III	68,2	8,56	20	7,75	5,96	2,16
IV	69,9	8,56	30	7,57	5,08	2,68



Slika 1. Promjena mutnoće u zavisnosti od vremena i od količine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ za 10 g taloga

Tabela 2. Rezultati analiza za količinu taloga od 5 g

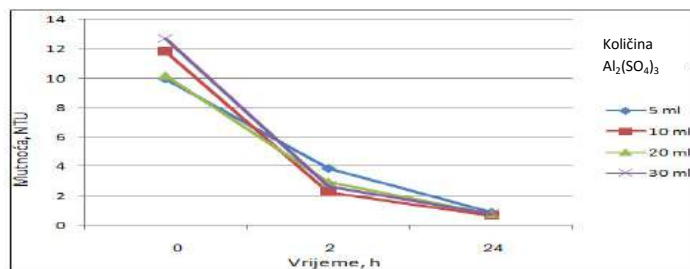
Redni broj čaše	Mutnoća (NTU)	pH ₀	Količina Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	Poslije 2 h		Poslije 24 h
				pH _x	Mutnoća (NTU)	Mutnoća (NTU)
I	41,5	8,56	5	8,20	6,31	2,12
II	42,0	8,56	10	8,03	2,72	0,96
III	39,6	8,56	20	7,76	1,53	0,84
IV	42,1	8,56	30	7,55	1,74	0,74



Slika 2. Promjena mutnoće u zavisnosti od vremena i od količine Al₂(SO₄)₃ za 5 g taloga

Tabela 3. Rezultati analiza za količinu taloga od 2,5 g

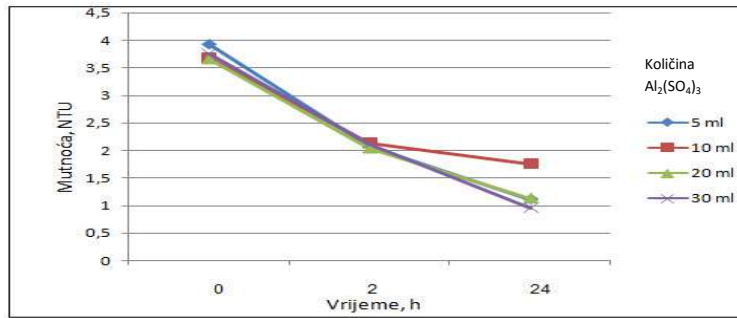
Redni broj čaše	Mutnoća (NTU)	pH ₀	Količina Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	Poslije 2 h		Poslije 24 h
				pH _x	Mutnoća (NTU)	Mutnoća (NTU)
I	9,95	8,56	5	8,30	3,88	1,09
II	11,8	8,56	10	8,03	2,24	0,68
III	10,2	8,56	20	7,78	2,96	0,77
IV	12,7	8,56	30	7,59	2,69	0,80



Slika 3. Promjena mutnoće u zavisnosti od vremena i od količine Al₂(SO₄)₃ za 2,5 g taloga

Tabela 4. Rezultati analiza za količinu taloga od 1 g

Redni broj čaše	Mutnoća (NTU)	pH ₀	Količina Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	Poslije 2 h		Poslije 24 h
				pH _x	Mutnoća (NTU)	Mutnoća (NTU)
I	3,92	8,56	5	8,21	2,08	1,11
II	3,68	8,56	10	8,11	2,14	1,76
III	3,66	8,56	20	7,74	2,04	1,13
IV	3,75	8,56	30	7,85	2,12	0,97



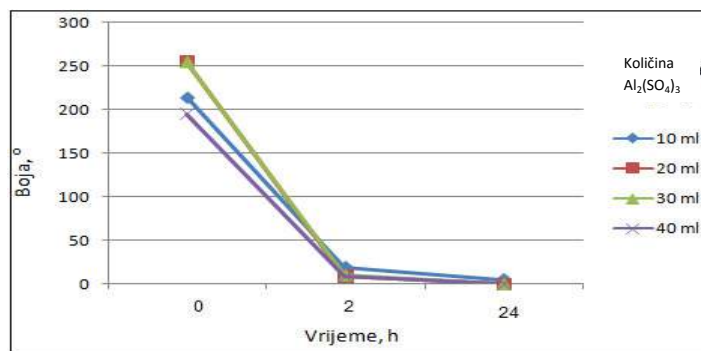
Slika 4. Promjena mutnoće u zavisnosti od vremena i od količine $Al_2(SO_4)_3$ za 1 g taloga

3.2.2. Rezultati analiza mutnoće i boje s usitnjenim talogom

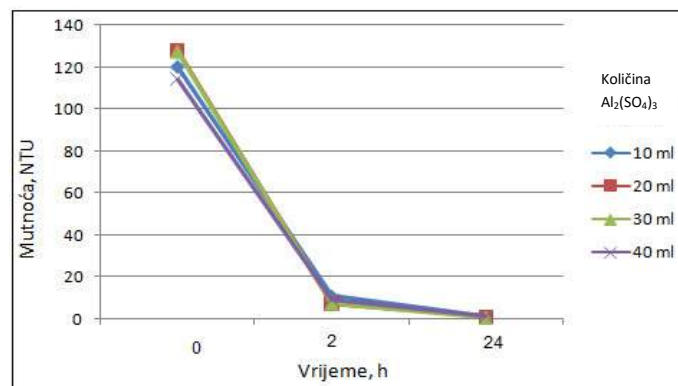
Dobijeni rezultati analiza za drugu vježbu prikazani su u sljedećim tabelama uz dodatak dijagrama zavisnosti mutnoće od vremena i količine dodatog $Al_2(SO_4)_3$, i dijagrama zavisnosti promjene boje od vremena i količine $Al_2(SO_4)_3$.

Tabela 5. Rezultati analiza za količinu usitnjenog taloga od 1 g

Redni broj čaše	Mutnoća (NTU)	pH ₀	Boja (°)	Količina $Al_2(SO_4)_3$ (ml)	Poslije 2 h			Poslije 24 h	
					pH _x	Mutnoća (NTU)	Boja (°)	Mutnoća (NTU)	Boja (°)
I	120	8,56	214	10	8,05	10,9	19	1,35	5
II	128	8,56	255	20	7,78	7,31	9	1,16	0
III	127	8,56	255	30	7,56	7,35	10	0,62	0
IV	114	8,56	195	40	7,37	8,97	8	1,22	0



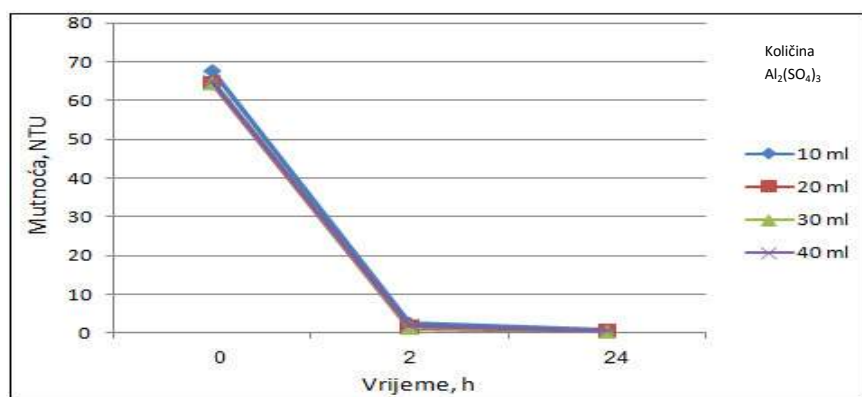
Slika 5. Promjena boje u zavisnosti od vremena i od količine $Al_2(SO_4)_3$ za 1 g taloga



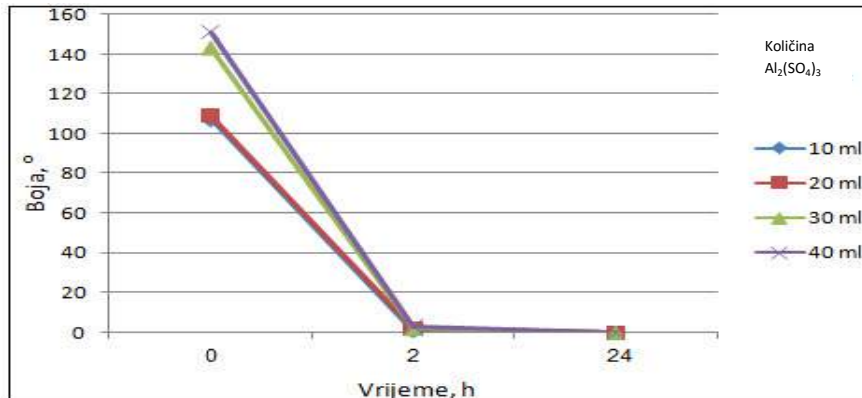
Slika 6. Promjena mutnoće od vremena i od količine $Al_2(SO_4)_3$ za 1 g taloga

Tabela 6. Rezultati analiza za količinu usitnjenog taloga od 0,5 g

Redni broj čaše	Mutnoća (NTU)	pH ₀	Boja (°)	Količina Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	Poslije 2 h			Poslije 24 h	
					pH _x	Mutnoća (NTU)	Boja (°)	Mutnoća (NTU)	Boja (°)
I	67,5	8,56	107	10	8,15	2,44	1	0,68	0
II	64,4	8,56	109	20	7,94	1,43	2	0,55	0
III	64,6	8,56	143	30	7,70	1,53	2	0,49	0
IV	64,7	8,56	151	40	7,53	1,97	3	0,51	0



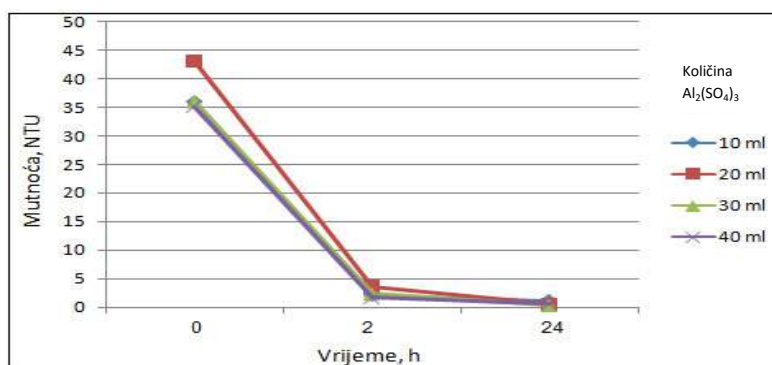
Slika 7. Promjena mutnoće u zavisnosti od vremena i od količine Al₂(SO₄)₃ za 0,5 g taloga



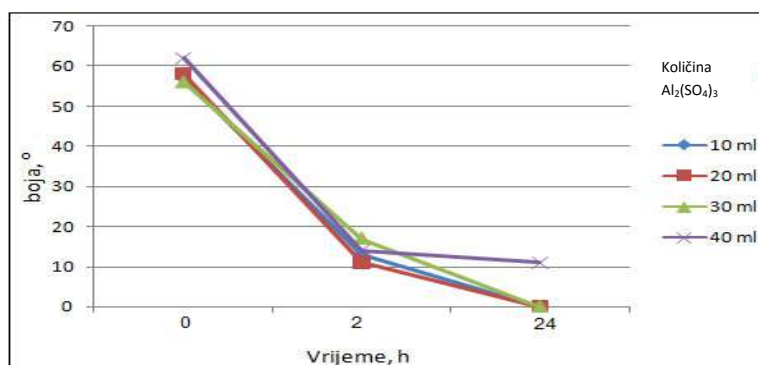
Slika 8. Promjena boje u zavisnosti od vremena i od količine Al₂(SO₄)₃ za 0,5 g taloga

Tabela 7. Rezultati analiza za količinu usitnjenog taloga od 0,25 g

Redni broj čaše	Mutnoća (NTU)	pH ₀	Boja (°)	Količina Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	Poslije 2 h			Poslije 24 h	
					pH _x	Mutnoća (NTU)	Boja (°)	Mutnoća (NTU)	Boja (°)
I	36,0	8,56	57	10	8,16	2,04	13	1,08	0
II	43,1	8,56	58	20	8,04	3,51	11	0,47	0
III	36,2	8,56	56	30	7,88	2,39	17	0,28	0
IV	34,9	8,56	62	40	7,80	1,64	14	0,55	11



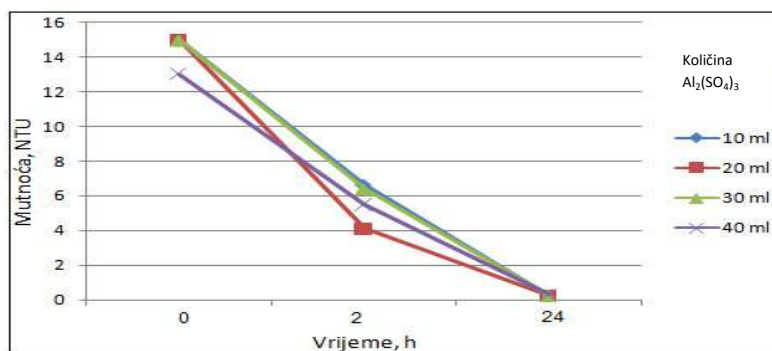
Slika 9. Promjena mutnoće u zavisnosti od vremena i od količine $Al_2(SO_4)_3$ za 0,25 g taloga



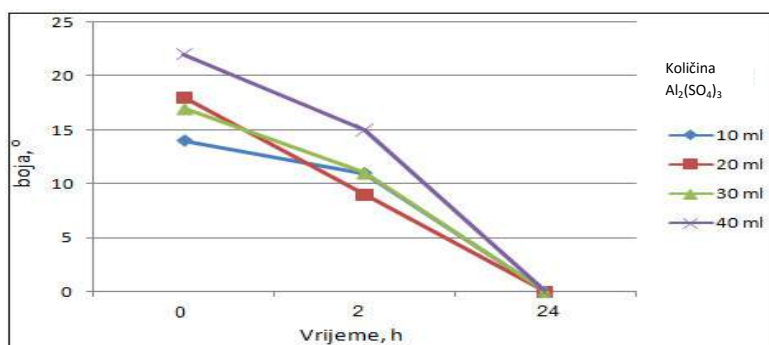
Slika 10. Promjena boje u zavisnosti od vremena i od količine $Al_2(SO_4)_3$ za 0,25 g taloga

Tabela 8. Rezultati analiza za količinu usitnjenog taloga od 0,1 g

Redni broj čaše	Mutnoća (NTU)	pH ₀	Boja (°)	Količina $Al_2(SO_4)_3$ (ml)	Poslije 2 h			Poslije 24 h	
					pH _x	Mutnoća (NTU)	Boja (°)	Mutnoća (NTU)	Boja (°)
I	15,1	8,56	14	10	7,94	6,65	11	0,25	0
II	15,0	8,56	18	20	7,69	4,12	9	0,24	0
III	15,1	8,56	17	30	7,46	6,37	11	0,23	0
IV	12,8	8,56	22	40	7,30	5,48	15	0,30	0



Slika 11. Promjena mutnoće u zavisnosti od vremena i od količine $Al_2(SO_4)_3$ za 0,1 g taloga



Slika 12. Promjena boje u zavisnosti od vremena i od količine $Al_2(SO_4)_3$ za 0,1 g taloga

3.3. Diskusija rezultata

Na osnovu urađenih analiza može se reći da se sa aluminijum sulfatom ne mogu u potpunosti ispuniti željeni rezultati u pogledu obaranja mutnoće za vodu s izvorišta „Kruščica“.

Iz prve serije urađenih analiza može se zaključiti da je količina $Al_2(SO_4)_3$ od 5 ml, koncentracije 5 g/l, u svim slučajevima nedovoljna, pa se zbog toga u drugoj seriji analiza radilo s većom količinom Al-sulfata. Kod vrlo visokih zamućenja ne mogu se postići zadovoljavajući rezultati bez obzira na količinu dodatog $Al_2(SO_4)_3$, dok kod nižih vrijednosti zamućenja zadovoljavajući rezultati se mogu postići sa nešto većim količinama aluminijum sulfata (10, 20, 30 ml). Na osnovu ovoga dalo bi se zaključiti da se s povećanjem količine dodatog Al-sulfata povećava efekat bistrenja vode. Međutim, to nije slučajnost jer se s povećanjem Al-sulfata postižu traženi rezultati do određene vrijednosti (kritična vrijednost), a daljim povećanjem bistrenje se ne poboljšava, već dolazi do pojave bijelih pahuljica.

U drugoj seriji analiza, osim određivanja i praćenja zamućenja, pratila se i promjena boje u simuliranim uzorcima. I u ovoj seriji analiza se dokazalo da je kod visokih vrijednosti zamućenja mala količina Al-sulfata neučinkovita (vidi se na osnovu mjerenja boje i zamućenja nakon 24h), dok se s povećanjem količine Al-sulfata donekle smanjuje zamućenje, a boja se u većini slučajeva u potpunosti uklanja. Kod nižih vrijednosti mutnoće i kod manjih količina dodatog Al-sulfata obojenost vode se u potpunosti uklanja, dok je kod primjene većih količina Al-sulfata prisutna bijela boja koja nastaje kao posljedica pojave ovog sulfata u višku.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu laboratorijskih analiza koje su urađene i rezultata simuliranja mutnoće može se zaključiti da je aluminijum sulfat, kao koagulant, pogodan za manja zamućenja (max 50 NTU), dok kod većih zamućenja ne pokazuje zadovoljavajuće rezultate.

Kao moguće tehnološko rješenje bez koagulanta, predlaže se moderna tehnologija mikrofiltracije pomoću membrana koja se u svijetu pokazala vrlo uspješnom u bistrenju prirodnih voda. Izgradnja ovog postrojenja zahtijeva izgradnju objekta na 3 sprata dimenzija 10x15m. Na dva sprata bi bila smještena postrojenja sa membranama, dok bi na trećem spratu bilo uređenje za hemikalije i čišćenje membrana. Predloženi tip membrane je novi i potpuno automatizovani AMAYA S tip koji se odlikuje visokom učinkovitošću uklanjanja zamućenja, mikroorganizama i virusa te mogućnostima uklanjanja dodatne opreme.

5. LITERATURA

- [1] Popović, Z.: Hemija i tehnologija vode, Banja Luka, 2001.,
- [2] Đuković J., Đukić B., Lazić D., Marsenić M.: Tehnologija vode, Beograd, 2000.,
- [3] Gaćeša S., Klačnja M.: Tehnologija vode i otpadnih voda, Beograd, 1994.,
- [4] Rukavina V., Damjanovic D.: Tehnologija vode i tehnologija napojne vode, Beograd, 1984.

ANALIZA MOGUĆNOSTI UPOTREBE PAULOWNIJE (*PAULOWNIA ELONGATA*) KAO ALTERNATIVNOG GORIVA U CEMENTNOJ INDUSTRIJI U CILJU SMANJENJA EMISIJE POLUTANATA

ANALYSIS OF USE OF *PAULOWNIA ELONGATA* AS AN ALTERNATIVE FUEL IN THE CEMENT INDUSTRY TO REDUCE EMISSIONS OF POLLUTANTS

Prof. dr. sc. Zehrudin Osmanović
Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet u Tuzli
Tuzla, BiH

Doc. dr. sc. Nedžad Haračić, dipl. ing.
Tvornica cementa Kakanj d.d.
Kakanj, BiH

Prof. dr. sc. Jelica Zelić
Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Split, HR

Ključne riječi: Cement, alternativna goriva, paulownija (lat. *Paulownia elongata*)

REZIME

*Danas je sve veća istraživačka aktivnost usmjerena u cilju ispitivanja mogućnosti korištenja različitih otpadnih ili alternativnih materijala kako u cementnoj tako i u drugim granama industrije. U ovom radu je analizirana mogućnost upotrebe drva paulownije (lat. *Paulownia elongata*) kao potpuno nove vrste alternativnog goriva. Diskutirana je njena primjenjivost u cementnoj industriji u cilju smanjenja upotrebe fosilnog goriva s povećanim sadržajem sumpora te smanjenja emisije SO_2 i CO_2 .*

Podaci dobiveni instrumentalnom analizom i razvijenim softverskim alatom za realno cementno postrojenje ukazuju da se primjenom ove vrste goriva znatno smanjuje emisija SO_2 . Uzimajući u obzir da bi se sadnjom ove vrste drveta po jednom hektaru u procesu fotosinteze "apsorbiralo" 48 000 kg CO_2 u jednoj godinu, ovo istraživanje dobiva još veći ekološki značaj.

Keywords: Cement, alternative fuels, *Paulownia elongata*

ABSTRACT

Today there is a growing research activity in order to investigate the possibility of using various waste or alternative materials in the cement and other industries. In this paper the possibility of using

wood paulownia (lat. Paulownia elongata) as a completely new type of alternative fuel has been analyzed. Its applicability in cement industry in order to reduce the use of fossil fuels with higher sulphur content as well as the reduction of SO₂ and CO₂ emission has been discussed. Data obtained by instrumental analysis and developed software tools for real cement plant indicate that the application of this type of fuel significantly reduces emissions of SO₂. Taking into account that the planting of these types of wood per hectare in the process of photosynthesis "absorbed" 48,000 kg of CO₂ in one year, the study takes on even greater ecological significance.

1. UVOD

Prema trenutno dostupnoj tehnologiji proizvodnje cementa, najviše emisije CO₂ se generira za vrijeme procesa dekarbonizacije kalcijum karbonata (CaCO₃). Najveća količina energije potrebna je za zagrijavanje (pečenje) sirovinskog brašna koje se vrši pri temperaturi od približno 1450 °C, a u cilju dobivanja poluproizvoda ili cementnog klinkera [1,2]. U svijetlu čestih povećanja cijena goriva (uglja, električne energije) posljednjih godina jedan od ciljeva cementne industrije jeste i povećanje energetske efikasnosti. Svjetski proizvođači cementa, danas, provode obimna istraživanja radi proizvodnje cementa i cementnog klinkera sa smanjenom potrošnjom energije što indirektno ima za posljedicu smanjenje emisije CO₂ [3,4].

Zamjena cementnog klinkera sa određenim suplementarnim cementnim materijalima je najjednostavniji način smanjenja potrošnje energije i štetnih emisija. Proporcionalno sa količinom primijenjenih suplementarnih materijala smanjuju se emisije i sadržaj klinkera u cementu [5,6]. U posljednjim dekadama jasna je tendencija zamjene klinkera sa adekvatnim zamjenskim ili alternativnim materijalima posebno kada su u pitanju cementi klasa čvrstoća 32,5 i 42,5. Od 2007. godine udio cementa tipa CEM II sa zamjenskim dodacima na tržištu se značajno povećao i iznosi ~ 57%. Također je na cementnom tržištu došlo do značajnijeg povećanja udjela metalurškog cementa tipa CEM III sa dodatkom granulirane visokopećne troske i tipa CEM IV sa dodatkom pucolana, dok se udio običnog Portland cementa CEM I zadržao na 27%. Najčešće proizvedeni, tzv. miješani (engl. *blended*) cementi su sa dodatkom krečnjaka (L, LL), troske (S), silikatnog letećeg pepela (V), ili s miješanim dodacima (M), a koji se sastoje od više od jednog suplementarnog cementnog materijala [7]. Specifična emisija CO₂ zavisi od vrste proizvedenog cementa i varira od jedne do druge tvornice cementa u zavisnosti od tehnološkog procesa. U principu proizvodnja 1 tone običnog Portland cementa uzrokuje emisiju od približno 0,815 t CO₂. S druge strane proizvodnja 1 tone cementa sa dodatkom 75% visokopećne troske uzrokuje emisiju CO₂ u iznosu od 0,30 t CO₂. Ovim vrijednostima je obuhvaćen proces kalcinacije, emisije koje dolaze prilikom procesa sagorijevanja fosilnih goriva i drugi izvori. Samo za vrijeme procesa dekarbonizacije sirovinskog brašna prilikom pečenja klinkera dolazi do emisije CO₂ u iznosu od 0,50 t/klinkera [4]. Specifična potrošnja energije koja se utroši u procesu proizvodnje cementnog klinkera zavisi od mnogo faktora, i kreće se okvirno oko 3,8 GJ/t klinkera [8].

Upotrijebljeno alternativno gorivo koje se koristi u cementnoj industriji ne smije mijenjati hemijski sastav proizvoda i mora ispunjavati stroge zahtjeve, kao što su: energetska vrijednost ne manja od 13 MJ / kg, sadržaj vlage do 30%, sadržaj Cl (<1%) i S (<2,5%), teški

metali (<2500 ppm), PCB + PCT (<50 ppm), Hg (<10 ppm) i sadržaj (Cd + Tl + Hg) do 100 ppm^{9,10}.

Kao alternativna goriva u cementnoj industriji u Bosni i Hercegovini uglavnom se koriste rabljene gume (kompletne ili sjeckane), otpaci iz tekstilne industrije, rabljena ulja, filter kolači iz prerade maziva i nafte te talozi nakon separacije na ugljenokopima. Prosječan elementarni sastav i energetska vrijednost alternativnih goriva koja se koriste u cementnim industrijama dana je u Tabeli 1.

Tabela 1. Podaci o alternativnim gorivima u cementnoj industriji [12,13]

Sastav	Bitumensko ulje, mas. %	Petrohemijski koks, mas. %	Meso i koštano. brašno, mas. %	Mulj nakon tretmana, mas. %	Automobilske gume, mas. %	Smjesa uglja i petrohemijskog koksa, mas. %
C	66,60	89,50	42,1	42,90	87,0	75,1
H	3,99	3,08	5,83	9,00	7,82	4,20
N	1,07	1,71	7,52	1,84	0,33	1,70
S	1,22	4,00	0,38	0,12	0,80	3,00
O	8,85	1,11	15,3	27,2	1,81	4,90
Pepeo	18,40	0,50	28,3	17,9	2,20	11,1
Isparljivi dio	28,30	10,0	64,5	85,0	66,0	20,0
H ₂ O	2,35	1,50	80,9	5,20	0,73	1,30
Hd, MJ/kg	25,30	33,7	16,2	15,8	35,60	29,7
Hg, MJ/t	26,20	-	-	-	37,30	28,9

Alternativno gorivo, predloženo i analizirano u ovom radu, je drvo Paulownija (lat. *Paulownia elongata*), Slika 1. Potječe iz jugoistočne Kine, ali se sadi i uspješno uzgaja i na području država naše regije. Historijski, originalni naziv roda je *Pavlovnia*, ali je tokom godina izmijenjeno u *Paulownia*. Drvo je dobilo ime po Ani Pavlovnoj (1795. – 1865.), kćeri ruskog cara Pavla I Petroviča Romanova. Ovo je drvo poznato i kao "princess tree". U Kini ga zovu "Zmajevno drvo", a u Japanu "kiri".



Slika 1. Paulownija (lat. *Paulownia elongata*). (Izvor: <http://www.agroburza.hr/2014/03/drvo-buducnosti-paulownia-elongata/>)

Paulownija je vrlo dekorativno i egzotično ukrasno drvo, koje neki nazivaju "najbrže rastućim drvetom na svijetu"; za 2-3 godine dostiže visinu od 10-12 m, a spremno je za sječu već nakon 10 godina od sadnje. Najviše mu odgovara pjeskovita ilovača, mada ne bira zemljište (optimalna pH je 6,5). Ne podnosi plavljenje, a podzemni tokovi vode ne bi smjeli biti bliži od 1,5 m površini zemlje. Podnosi temperature u rasponu od -25 do 40°C. Za 6 godina dostigne debljinu prečnika 30 cm, a po jednoj biljci dostiže 1 m³ drveta. Korijen je masivan ali ide u dubinu i do 25 m, a pogodan je za sprečavanje erozije tla i odnošenje pijeska ili zemlje vjetrom.

Ako se na 1 ha posadi 300 stabala ovog drveta, za 10 godina se dobije oko 300-500 m³ kvalitetnog drveta. Posebno je aktualna sposobnost paulownije da se obnavlja iz panja, tzv. "pošumljavanje bez sadnje", i to: za proizvodnju biomase 5-7 puta, a za proizvodnju drvene građe 3 puta. Paulownija je vrsta drva čija je tačka paljenja pri temperaturi + 247 °C i stoga je manje ugrožena od drugih lišćarskih vrsta pa je pogodna za sadnju na terenima ugroženim od požara. Paulownija je remedijalna vrsta jer vrši dekontaminaciju zemljišta (nitrata, nitrita, arsena, teških metala, otpadnih voda). Ona podnosi zaslanjenost zemljišta do 1 %. KJOTO program zaštite čovjekove okoline svrstava paulowniju na prvo mjesto među biljkama, kao rudnik kiseonika i čistač vazduha. Sve šumske biljke u procesu fotosinteze proizvode kiseonik i dobra su zaštita čovjekove okoline. Biljka paulownija, zbog konstitucije i lisne mase vezivanjem 1 g ugljen-dioksida, CO₂, oslobađa 0,75 g kiseonika, O₂ [11].

U tabeli 2. prikazana je elementarna analiza za različite vrste drva iz roda *Paulownia* [14].

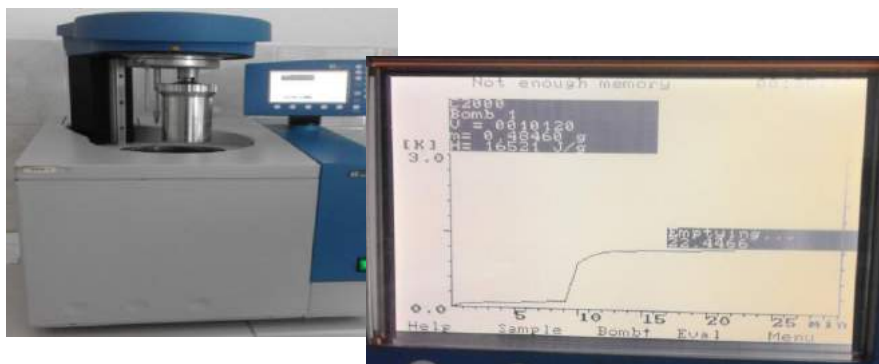
Tabela 2. Elementarna analiza za različite vrste roda *Paulownia* [14]

	Paulownia hibrid	Paulownia Shantong	Paulownia Kawakamii	Paulownia elongata
DM%	30,92	26,30	27	25,52
OM	20,52	14,69	16,20	16,24
C	32,70	35,89	40,10	43,68
N	2,85	2,10	1,88	2,74
C:N	11,47	17,09	21,33	15,83
pH	5,31	5,63	5,52	5,46

Oznake u tabeli 2: DM-suha materija, OM-organska materija

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalnu osnovu ovog rada predstavlja analiza mogućnosti korištenja drva paulownije kao alternativnog goriva u cementnoj industriji radi smanjenja emisije štetnih polutanata (CO₂ i SO₂). Energetska vrijednost, odnosno donja i gornja toplinska vrijednost paulownije određena je pomoću kalorimetara IKA WERKE C2000 (Slika 2). Dobivena je vrijednost od 16 521 kJ/kg u uzorku koji je imao 8,34 % vlage.



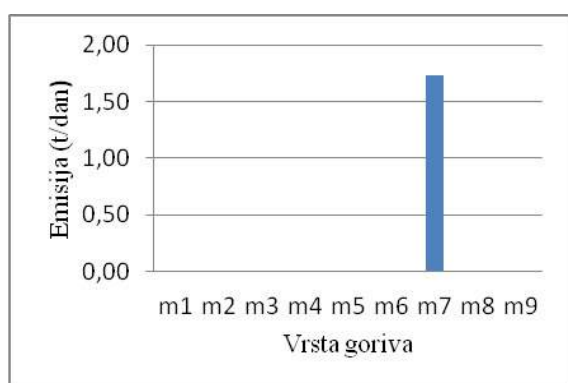
Slika 2. Kalorimetar IKA WERKE C2000

Na osnovu razvijenog programskog softvera, uzimajući u obzir elementarni sastav i energetske vrijednosti alternativnih goriva, koja se uglavnom koriste u cementnoj industriji (Tabela 1.), i drva paulownije izvršen je izračun emisije polutanata SO_2 i CO_2 .

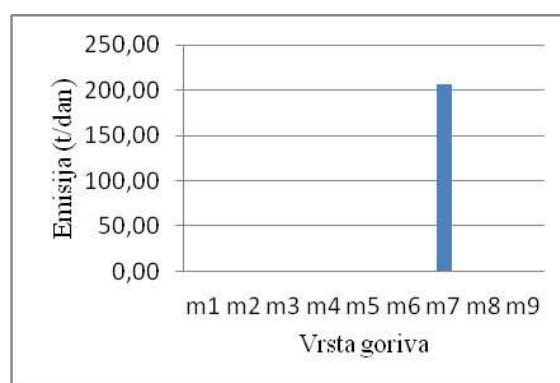
Izračun je temeljen na podacima za realan sistem proizvodnje cementa od 500 000 t/godina, uz potrošnju fosilnih goriva od 1 369 t/god, odnosno 108,22 t/dan, te zakonski zahtjev od 30 % (energetski) dozvoljene zamjene fosilnih alternativnim gorivima.

3. REZULTATI ANALIZE

Izračunate vrijednosti emisije SO_2 i CO_2 u zavisnosti o alternativnom gorivu prikazane su na slikama 3-5. Alternativnim gorivima koja se koriste u cementnoj industriji su pridružene slijedeće oznake: 1-Bitumensko ulje, 2-Petrohemijški koks, 3-Mesno i koštano brašno, 4-Mulj nakon tretmana otpadnih voda, 5-Automobilске gume, 6-Smjesa uglja i petrohemijskog kokska, 7-Ugalj, 8-RDF, 9-drvo paulownije.

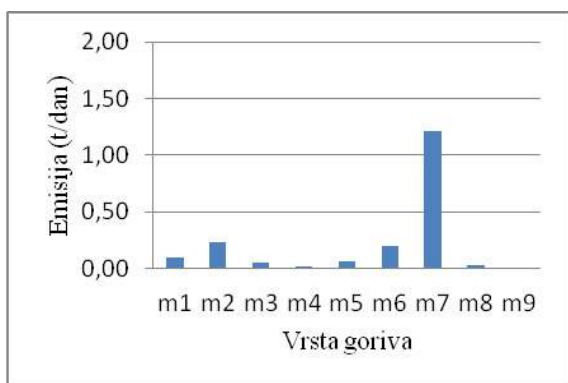


a) Emisija SO_2

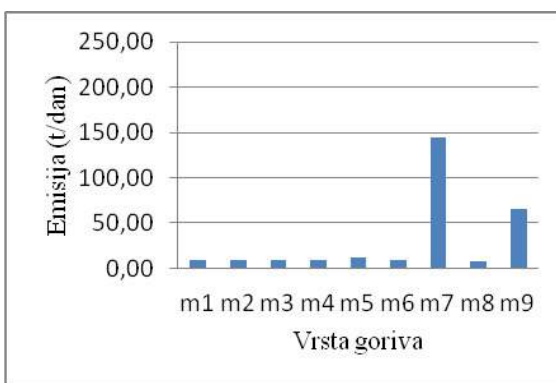


b) Emisija CO_2

Slika 3. Emisija SO_2 (a) i CO_2 (b) nastala spaljivanjem 100 % fosilnog goriva (ugalj).

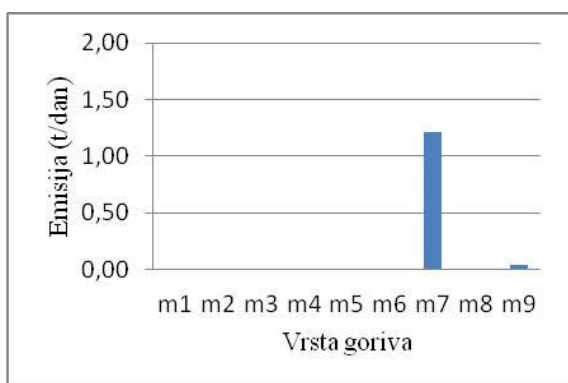


a) Emisija SO_2

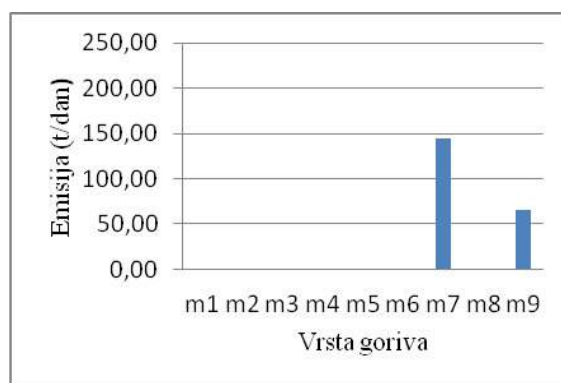


b) Emisija CO_2

Slika 4. Emisija SO_2 (a) i CO_2 (b) nastala spaljivanjem 70 % fosilnog goriva (ugalj) s energetske učešćem od 30 % alternativnih goriva (15 % alternativnih goriva s istim odnosom + 15 % drvo paulownije).



a) Emisija SO_2



b) Emisija CO_2

Slika 5. Emisija SO_2 (a) i CO_2 (b) nastala spaljivanjem 70 % fosilnog goriva (ugalj) s energetske učešćem od 30 % drvo paulownije.

4. ZAKLJUČCI

Na osnovu informacija o potrošnji fosilnih i alternativnih goriva u realnim sistemima za proizvodnju cementa te podataka dobivenih istraživanja instrumentalnim metoda kao i računskih podataka dobivenih programskim softverom, mogu se izvesti slijedeći zaključci:

- Za klasičan sistem za proizvodnju cementa kapaciteta 500 000 t/godinu cementa sagori 1 369 t/god, odnosno 108,22 t/dan fosilnih goriva uz emisiju od 1,73 t/dan SO_2 odnosno 206,34 t/dan CO_2 .
- Zamjenom fosilnog goriva alternativnim gorivom s energetske učešćem od 30 % dobiva se emisija od 1,87 t/dan SO_2 odnosno 209,37 t/dan CO_2 .

- Zamjenom fosilnog goriva alternativnim grivom s energetske učešćem od 30 % (od čega 15 % energetske učešća drva paulownije) dobiva se emisija od 1,56 t/dan SO₂ odnosno 209,71 t/dan CO₂.
- Zamjenom fosilnog goriva alternativnim gorivom s energetske učešćem od 30 % drva paulownije dobiva se emisija od 1,24 t/dan SO₂ odnosno 209,75 t/dan CO₂. Na ovaj je način znatno smanjena emisija SO₂ u odnosu na emisiju SO₂ koja nastaje sagorijevanjem fosilnog goriva od 1,73 t/dan.
- Povećana količina emisije CO₂ od 209,75 t/dan pri spaljivanju drva paulownije u odnosu na 206,34 t/dan CO₂, koji nastaje spaljivanjem fosilnog goriva može se objasniti manjom energetske vrijednošću (16 525 kJ/kg) i povećanim udjelom "ukupnog ugljika".
- Uzimajući podatak da 1 ha zemljišta zasađenog drvom paulownije u procesu fotosinteze prikuplja 48 000 kg CO₂/godina, nesumnjiv je značaj sadnje ove biljne vrste za redukciju emisije CO₂ s ekološkog aspekta.

5. REFERENCE

- [1] Zajac, M.: Low energy binder evaluation, Heidelberg technology center, Heidelberg 2013.,
- [2] Zevenhoven R., Teir S., Eloneva S.: Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage, *Energy*, **33** (2008) 362-370.,
- [3] Goni S., Guerro A. M.: Belite cements of low CO₂ and low energy consuming, Nanocem Core, Madrid, 2009.,
- [4] Gartner, E.: Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements, *Cement and Concrete Research*, **34** (2004) 1489-1498.,
- [5] Ampadu K. O., Kazuyuki T.: Characterization of eco cement pastes and mortars produced from incinerated ashes, *Cement and Concrete Research*, **31** (2001) 431-436.,
- [6] Mehta, P. K.: Investigation of the energy saving cements, *World Cement Technology*, **11** (1980) 166-177.,
- [7] Evans, S. M.: Novacem—carbon negative cement to transform the construction industry, Innovation and investments opportunities in carbon capture and storage, London, October, 2008.,
- [8] Haračić, N.: Doktorska disertacija, Razvoj i proizvodnja metalurških cementa, Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, Tuzla, 2014.,
- [9] Lewandowski, W.: Proekologiczne odnawialne Źródła energii, WNT, Warszawa 2006.,
- [10] Duda, J.: Współspalanie węgla i paliw alternatywnych w cementowych piecach obrotowych, "Prace IMMB" 2003, nr 35/36.,
- [11] Osado I. M. I., Monteagudo L. B., Martín B. M. F., Castaño P., Roque C. F.: Balances energéticos y de CO₂ en cultivos energéticos forestales, 6 Congreso Forestal Español, Espana, 2013.,
- [12] Kääntee U., Zevenhoven R., Backman R., Hupa M.: The impact of alternative fuels on the cement manufacturing process, Proceedings of R'2000 Recovery-recycling-reintegration, Toronto, Canada, June 2000, pp. 1070-1075.,
- [13] Kääntee U., Zevenhoven R., Backman R., Hupa M.: Alternative Fuels / The Impact of Alternative Fuels on The Cement Manufacturing Process, XVIII Nordic Concrete Research Symposium, Helsingör, Denmark, June 12-14, 2002.,
- [14] Kirov V., Shindarska Z., Kostadinovas G., Gencheva A., Hadgiev S., Penev T., Baykov B.: Comparative study of new energy crops for the production of biogas, *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*, **3** (2014) 181-188.

RECIKLAŽA VATORSTALNOG OTPADA IZ INDUSTRIJE ČELIKA I GVOŽĐA

RECYCLING REFRACTORY WASTE FROM THE IRON AND STEEL INDUSTRY

Mr. sc. Menzur Plačo
Mr. sc. Omer Kablar
ArcelorMittal Zenica
72 000 Zenica, Bosna i Hercegovina

Ključne riječi: vatrostralni materijali, vatrostralni otpad , industrija gvožđa i čelika

REZIME

Vatrostralni materijali su veoma važan dio industrijskih peći i metalurških agregata. Vremenom i upotrebom vatrostralnih materijala dolazi do istrošenosti i njihova zamjena postaje neophodna. Dio vatrostralnog materijala koji se odstrani nakon rušenja vatrostralnih ozida industrijskih peći i metalurških agregata predstavlja vatrostralni otpad, koji se uz određene mjere sakupljanja i sortiranja velikim dijelom može reciklirati. Reciklaža vatrostralnog otpada zavisi od mnogo faktora a može biti u njegovoj ponovnoj upotrebi kao sirovina u vatrostralnoj industriji, u proizvodnom procesu u čeličanama kao izvor materijala za formiranje troske, građevinskoj industriji i sl. U svijetu za proizvodnju vatrostralnih materijala korištenje reciklažnog vatrostralnog otpada postaje sve izraženija. Paralelno se povećava pritisak na industriju čelika da smanji uticaj na okoliš kroz smanjenje odlaganja vatrostralnog otpada na deponije što se može postići većom iskorištenošću vatrostralnih ozida i reciklažom vatrostralnog otpada.

Key words: refractory materials, refractory waste, iron and steel industry

ABSTRACT

Refractory materials are an important part of industrial furnaces and metallurgical aggregates. With time and use, the wear out of refractory materials occurs and their replacement becomes necessary. Part of refractory material, which is removed after the demolition of industrial furnaces and metallurgical unit refractory linings, represents refractory waste, which is, with certain measures of collecting and sorting, to a large degree recyclable. Recycling of refractory waste depends on many factors, and may be in its reuse as a raw material in the refractory industry, in the production process of steel plant as a source material for the slag formation, the construction industry and etc. In the world, the use of recyclable refractory waste becomes more pronounced for the production of refractory materials. At the same, there is increasing pressure on the steel industry to reduce the impact on the environment through refractory waste disposal reduction to landfill, which can be achieved by higher utilization of refractory lining and recycling of refractory waste.

1. PROIZVODNJA ČELIKA

Savremeno društvo teško je zamisliti bez primjene čelika. Čelik se koristi gotovo u svim granama industrije, građevinarstva, transporta i drugih djelatnosti. Osnova za višestruku upotrebu čelika je mogućnost širokog djelovanja na njegova upotrebna svojstva legiranjem, termičkom obradom itd.

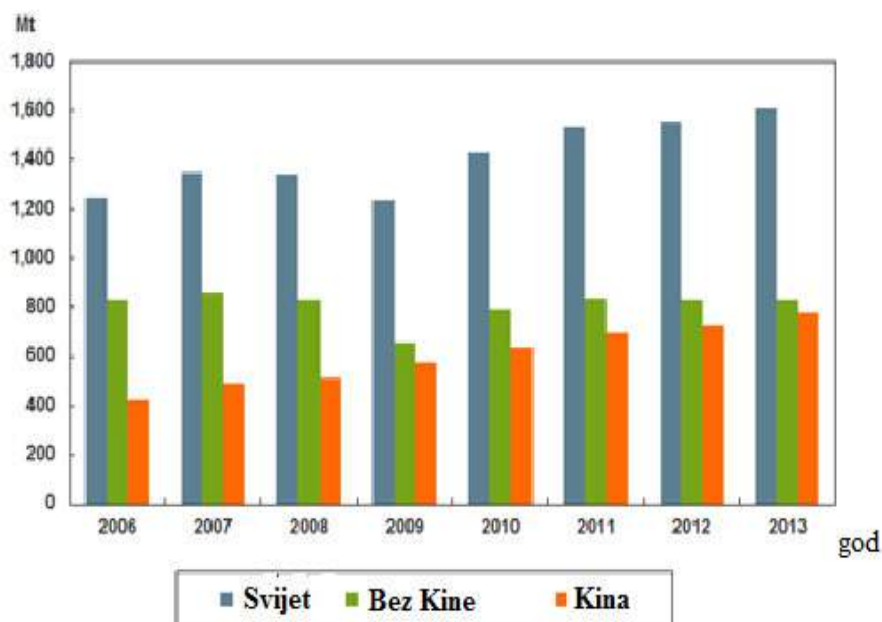
Proizvodnja čelika stoljećima je bila sinonim ne samo privredne nego i političke moći svake države. Nezavisno o svim promjenama, uključujući razvoj i upotrebu ostalih metalnih i nemetalnih materijala, čelik će i dalje biti glavni konstrukcijski materijal. Upotreba čeličnog otpada je količinski najzastupljenija od svih vrsta otpada i u proizvodnji čelika pridonosi uštedi energije, smanjenju emisija polutanata i čuva prirodne resurse.

Proizvodnja čelika ima za cilj dobijanje legure (željeza i ugljika) željenog hemijskog sastava i mehaničkih osobina. Postizanje željenih mehaničkih osobina zavisi od tri međusobno povezana faktora: hemijskog sastava (kombinacija legirajućih elementata), plastične prerade i termičke obrade.

Cilj svakog proizvođača čelika je da proizvede čelik koji zadovoljava odgovarajuće standarde uz:

- povećanje produktivnosti proizvodnih agregata,
- sniženje troškova proizvodnje i

Trend proizvodnje čelika u svijetu prikazan je na grafikonu 1.



Slika 1. Grafikon: Proizvodnja čelika u svijetu [1]

2. VATROSTALNI MATERIJALI

Vatrostalnim materijalima se danas smatraju oni keramički i konstrukcioni materijali čija temperatura omekšavanja nije niža od 1580°C [2]. U industrijskim uslovima vatrostalni materijali se koriste za oblaganje zidova, poda, svoda i ostalih dijelova metalurških agregata, industrijskih peći i pomoćnih uređaja (dimovodi, kotlovi, rekuperatori itd.). Pri ovim uslovima vatrostalni materijali su izloženi hemijskom, mehaničkom i termičkom djelovanju. Kod hemijskog djelovanja se podrazumijeva utjecaj čvrstih, tečnih i gasovitih supstanci na promjenu hemijskog sastava vatrostalnog materijala. Mehanička naprezanja se odnose na dejstvo sila pritiska čime se mijenjaju oblik i dimenzije vatrostalnog materijala. Termičko dejstvo se odnosi na promjene unutar vatrostalnog materijala koje su posljedica dejstava povišene temperature (termička širenja, hemijsko-minerološke promjene itd.). Na slici 1. su prikazane primjeri vatrostalnih materijala koji se primjenjuju u industriji čelika i gvožđa.



Slika 2: Vatrostalni materijali

2.1. Glavne podjele vatrostalnih materijala

U zavisnosti od hemijskog sastava vatrostalni materijali se mogu podijeliti u tri osnovne grupe i to:

- bazični vatrostalni materijali,
- kiseli vatrostalni materijali,
- neutralni vatrostalni materijali.

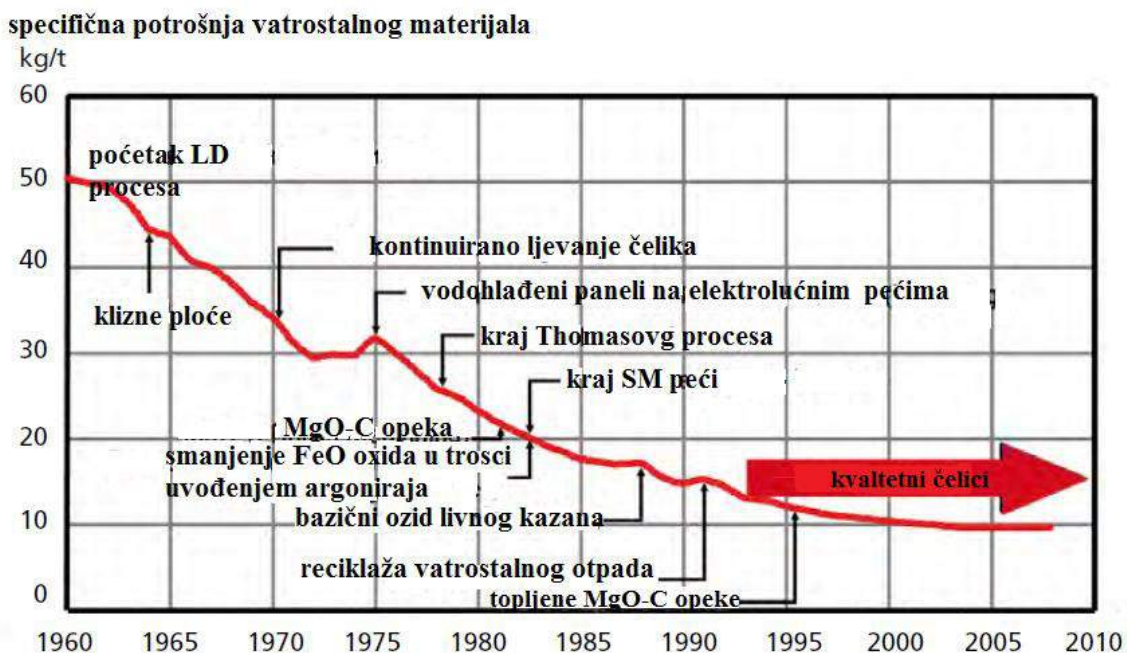
U zavisnosti od izgleda vatrostalni materijali se dijele na:

- oblikovane vatrostalne materijale,
- zrnaste vatrostalne materijale i vatrostalne rastvore.

Pri izboru vatrostralnog materijala za određene namjene mora se voditi računa da oni pri temperaturama kojima su izloženi u radu budu otporni i na utjecaj kiseonika iz vazduha i drugih specifičnih zahtjeva.

3. POTROŠNJA VATROSTALNIH MATERIJALA U INDUSTRIJI ČELIKA I GVOŽĐA I RECIKLAŽA VATROSTALNOG OTPADA

Industrija čelika i gvožđa je najveći potrošač vatrostralnog materijala. Potrošnja vatrostralnog materijala po toni proizvedenog čelika zavisi od mnogo faktora (tehnologiji proizvodnje, vrsti procesa, kvalitetu sirovina, količini proizvodnje i sl.) ali uobičajno se kreće u granicama od 8-12 kg vatrostralnog materijala po toni proizvedenog čelika. Na slici 2. je prikazan trend potrošnje vatrostralnog materijala u industriji čelika u posljednjih 50 godina

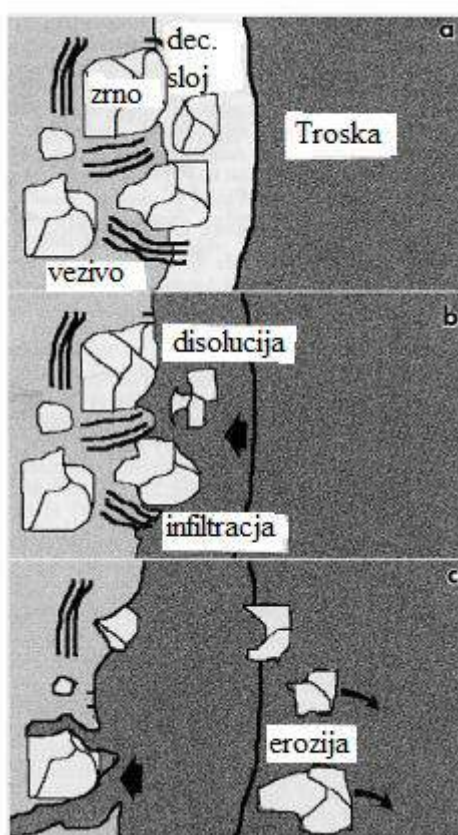


Slika 3: Specifična potrošnja vatrostralnih materijala u industriji čelika u posljednjih 50 godina [1]

U proizvodnji gvožđa i čelika u željezarama različite vrste vatrostralnih materijala se koriste za oblaganje metalurških agregata za topljenje, prečišćavanje, transport, zagrijavanje i sl. Ukoliko nivo oštećenosti vatrostralne obloge u pojedinim metalurškim agregatima postane toliki da ugrožava stabilnost proizvodnje ili je ne može obezbijediti, rad agregata se zaustavlja i vrši se rušenje vatrostralnog ozida, te njegovo ponovno zidanje. Materijal koji nastane rušenjem starog vatrostralnog ozida koji više nije upotrebljiv nazivamo vatrostralnim otpadom i količinski on se kreće od 20 – 35% od novougrađenog vatrostralnog ozida.

3.1. Mehanizam trošenja vatrostralnog materijala na mrimjeru magnezitni-karbonske opeke u livnom kazanu

Glavni mehanizmi trošenja vatrostralnog ozida dizajniranog od magnezitno-karbonskih opeka su hemijska korozija i mehaničkih erozija zbog miješanja čelika inertnim gasom u svrhu homogenizacije kupke koje se dešava na izrazito visokim temperaturama. Proces korozije magnezitno-karbonske opeke je funkcija mnogih varijabli uključujući temperaturu, sastav vatrostralnog ozida, sastav troske, viskoznosti i shematski je prikazan na slici 3. Prvi korak je odugljičavanje površinskog sloja na površini opeke u kontaktu sa troskom. Zatim ide postepeno omekšavanje zrna MgO i infiltracije troske u prostor između zrna MgO i nakon toga erozija MgO zrna.



Slika 4: Princip korozije MgO-C opeke [4]

Praktično na vatrostralnoj opeci iz livnog kazana nakon eksploatacije razlikujemo tri sloja:

Sloj troske na opeci debljine 2-3 mm, nije zasićen MgO i potpuno je tekući na temperaturi procesa. Hemijska analiza ovog sloja odgovara analizi troske na kraju tretmana u kazanskoj peći.

Sloj interakcije između troske i opeke gdje zrna MgO odvojena od opeke i uronjena u trosku. Raspodjela elemenata u ovoj oblasti se može posmatrati kao interakcija između oksida iz troske koji prodiru oko kristala magnezij-oksida.

Sloj strukturno nepromjenjene opeke usljed djelovanja troske u kojem nema tragova penetracije elemenata iz troske.

3.1.1. Reciklaža vatrostralnog otpada

Dabi se dobio što kvalitetniji vatrostralni otpad, tj. materijal koji se može koristiti u ponovnoj proizvodnji vatrostralnih materijala neophodno je je odvojiti prva dva sloja tj sloj troske i sloj u kojem je troska penetrirala u vatrostralni materijal.

Proces reciklaže vatrostralnog otpada prikazan je na slici 4.



Slika 5. Shematski tok procesa reciklaže vatrostralnih materijala

U cilju poboljšanja korištenja vatrostralnog otpada i postizanja bolje kvalitete gotovog proizvoda potrebno je uraditi sljedeće:

- već kod samih potrošača vatrostralnog materijala potrebno je vršiti razdvajanje vatrostralnog otpada po kvaliteti, sastavu i vrstama,
- vatrostralni otpad treba da je redovno suh i potrebno je svu manipulaciju sa njim vršiti tako da se minimizuje uticaj vlage.

4. ZAKLJUČCI

Industrija čelika u svijetu je kontinuirano u porastu iz razloga jer se čelik svojim osobinama i dalje nameće kao glavni konstrukcioni materijal.

Industrija čelika i gvožđa je najveći potrošač vatrostralnih materijala sa preko 50% ukupne potrošnje proizvedenih vatrostralnih materijala i pored trenda smanjenja specifične potrošnje.

Od ukupno ugrađenog vatrostralnog materijala, na kraju eksploatacije u metalurškom agregatu, 20-35% je vatrostralni otpad.

Zbog specifičnosti zahtjeva vatrostralne industrije, vatrostralni otpad se mora sortirati na samom izvoru i kao takav dalje reciklirati.

Pored vatrostalne industrije, koja je najvrijedniji oblik iskorištenja vatrostalnog otpada, postoje i drugi segmenti upotrebe vatrostalnog otpada (građevinska industrija, gradnja cesta, aditivi za metalurgiju i sl.).

Što je vatrostalni otpad bolje očišćen od naslaga troske i metala njegova upotrebna vrijednost je veća.

U svijetu postoje primjeri željezara koje nemaju odlaganje vatrostalnog otpada na deponiju već imaju, uz pomoć države, razvijen sistem reciklaže, prerade i upotrebe kompletnog vatrostalnog otpada (NIPPON STEEL Japan).

5. LITERATURA

[1] <http://www.worldsteel.org/>,

[2] Drljević, S.: Teoretske i tehnološke osnove proizvodnje vatrostalnog materijala, Fakultet za metalurgiju i materijale u Zenici, Zenica, 1999.,

[3] Alison, S.: Magnesia The changing face of the industry, Roskill Information Services Ltd, 2013.,

[4] Demeter J., Kijac J., Velgos J.: Wearing mechanism of refractory lining in basic oxygen furnace, Technical University of Košice, Slovakia, 2009.,

[5] Plaćo, M.: Prilog istraživanju osobina magnezitnog vatrostalnog otpada za upotrebu u industriji čelika i gvožđa, Univerzitet u Zenici, 2015.,

[6] Guéguen E., Hartenstein J. and Fricke-Begemann C.: Raw material challenges in refractory application, 2014.

**PRELIMINARNA ANALIZA KVALITETA ZRAKA U ZENICI SA
STANOVIŠTA SADRŽAJA VOLATILNIH ORGANSKIH JEDINJENJA**

**PRELIMINARY ANALYSIS OF AIR QUALITY IN ZENICA FROM
THE POINT OF CONTENT OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS**

Prof. dr. sc. Farzet Bikić, dr. sci. Asim Ibrahimagić, Hasnija Berbić, dipl. ing. hem.
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica, BiH

Mr. sc. Halim Prcanović
Univerzitet u Zenici, Metalurški institut „Kemal Kapetanović“
Zenica, BiH

Ključne riječi: benzen, toluen, etilbenzen, ksilen, aerozagađenje, godišnje doba, doba dana,
analiza BTEX

REZIME

U radu je predstavljena preliminarna analiza uticaja godišnjeg doba te doba dana na sadržaj benzena, toluena, etilbenzena i ksilena u zraku grada Zenice. Navedena analiza je izvedena na osnovu podataka o mjerenju koncentracija benzena, toluena, etilbenzena i ksilena preuzetih od Metalurškog instituta „Kemal Kapetanović“. Analizom zavisnosti koncentracija benzena, toluena, etilbenzena i ksilena (BTEX) u zraku o godišnjem dobu, za period novembar 2013. - oktobar 2014. godine, dobiveno je da su koncentracije navedenih jedinjenja u gradu Zenica u periodu kasne jeseni i zimskih mjeseci bile mnogo više nego u proljetnom i ljetnom periodu. Analizom zavisnosti koncentracija BTEX u zraku grada Zenice o dobu dana, dobiveno je da su koncentracije BTEX povećane u ranim jutarnjim satima i u popodnevnom periodu.

Key words: benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, air pollution, season, time of day,
analysis of BTEX

SUMMARY

The paper presents preliminary analysis of the impact of the season and time of day on the content of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in the air of the city of Zenica. This analysis is carried out on the basis of data on the measurement of concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene downloaded from the Metallurgical Institute „Kemal Kapetanović“. The analysis depending on the concentration of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) in the air on the season, for the period November 2013 - October 2014, obtained that the concentrations of these compounds in Zenica during late fall and winter months were much higher than in the spring and summer. The analysis depending on the concentration of BTEX in the air of the city of Zenica on time of day, obtained that the concentration of BTEX increased early in the morning, and in the afternoon.

1. UVOD

Pod pojmom volatilnih organskih jedinjenja podrazumijevaju se ona organska jedinjenja koja se mogu pojaviti u gasovitoj fazi u zraku urbanih i neurbanih sredina. To su jedinjenja koja u svom molekulu imaju do 12 C atoma [1]. Jedinjenja sa molekulima koje sadrže više od 12 C atoma ne mogu se očekivati u gasovitoj fazi u atmosferi. Takva jedinjenja se mogu očekivati u vidu čestica. U grupu volatilnih organskih jedinjenja ubrajaju se: alkani, alkini, aromatski ugljikovodici, oksidovana jedinjenja, jedinjenja sa halogenim elementima, hlorom, nitrogenom a među najrasprostranjenija volatilna organska jedinjenja spadaju benzen, toluen, etilbenzen i ksilen, koji se zajedno označavaju skraćenicom BTEX. Benzen, toluen, etilbenzen i ksilen se svrstavaju u grupu volatilnih organskih jedinjenja koja mogu doprinijeti formiranju prizemnog ozona i fotohemijskog smoga, što može uzrokovati štete kod biljaka i materijala kao i zdravstvene probleme kod ljudi. Po ljudski organizam najopasniji od gore četiri navedena spoja je benzen. Benzen u organizam ulazi inhalacijom u obliku para i apsorpcija se uglavnom odvija u plućima, a pri direktnom kontaktu kože i tečnog benzena moguća je apsorpcija i kroz intaktnu kožu. Benzen u organizmu podliježe biotransformaciji u kojoj učestvuju brojne reakcije oksidacije, hidroksilacije i konjugacije. Za benzen je dokazano da posjeduje kancerogena svojstva [2]. Benzen, toluen, etilbenzen i izomeri ksilena pri sobnoj su temperaturi i atmosferskom pritisku bezbojne tekućine. Karakteristična su mirisa i imaju relativno nisku temperaturu vrelišta. Najznačajniji antropogeni izvori volatilnih organskih jedinjenja obuhvataju transportni i teretni saobraćaj, rafinerije nafte, energetske objekte, hemijsku industriju, tešku i obojenu metalurgiju, industriju metala i građevinskog materijala, farmaceutsku industriju, kopir aparate i štampače, duhanski dim i niz drugih [1, 3]. Pored izvora u industrijskim procesima, zagađenja spoljašnje sredine ksilenima i etilbenzenom su povezana sa proizvodnjom pesticida, hemikalija, deterdženata i boja [4]. Uprkos relativno niskim koncentracijama na globalnom nivou, uticaj volatilnih organskih jedinjenja na prirodnu sredinu je značajan i povezuje se sa klimatskim promjenama, jer ova jedinjenja učestvuju u fotohemijskim reakcijama u kojima nastaju slobodni radikali, gasovi staklene bašte (ozon) i sekundarni aerosoli.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

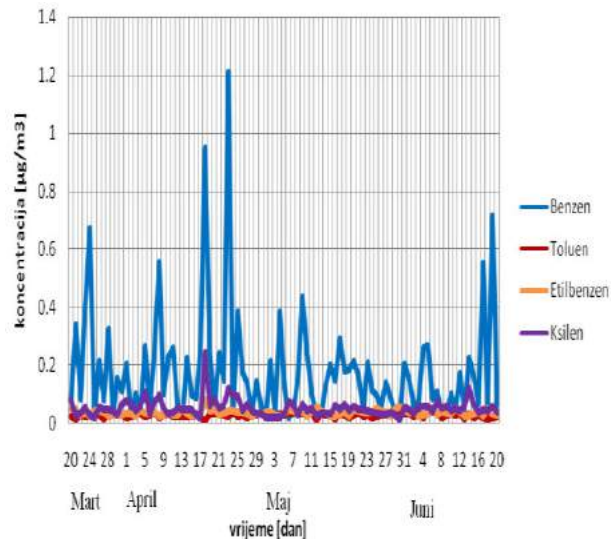
Na području grada Zenice, sa stanovišta volatilnih organskih jedinjenja, trenutno najznačajnije učešće u aerozagađenju imaju benzen, toluen, etilbenzen i ksilen, kao i niz drugih polutanata. Kontrola kvaliteta zraka u Zenici vrši se na tri stacionirane stanice a to su: Centar, Radakovo i Tetovo. U ovom radu su prikazani rezultati zavisnosti koncentracije benzena, toluena, etilbenzena i ksilena u zraku grada Zenice o godišnjem dobu, te o dobu dana. Navedene zavisnosti su izvedene na osnovu podataka o mjerenju koncentracija benzena, toluena, etilbenzena i ksilena preuzetih s Metalurškog instituta „Kemal Kapetanović“.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

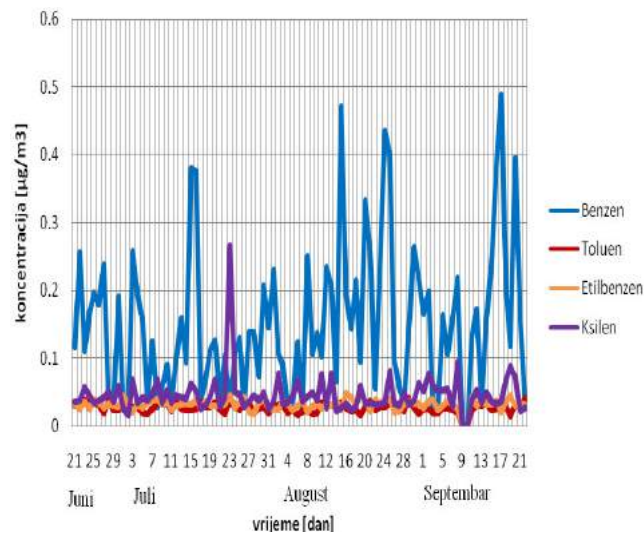
3.1. Zavisnost koncentracije benzena, toluena, etilbenzena i ksilena o godišnjem dobu

Kako bi se prikazalo kretanje koncentracije volatilnih organskih jedinjenja u zavisnosti od godišnjih doba, korišteni su podaci sa mjerne stanice „Centar“ u Zenici, u periodu od

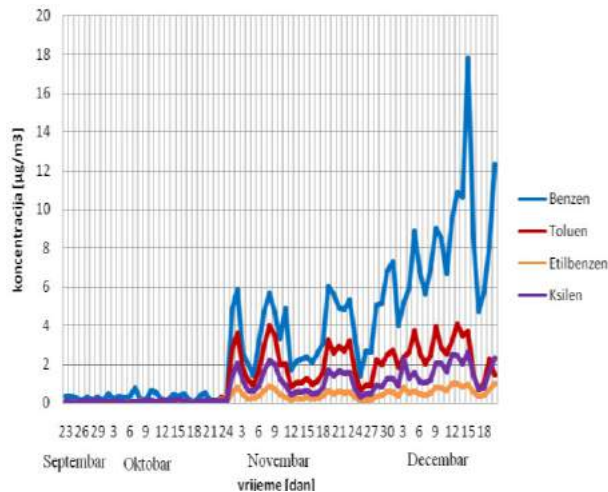
novembra 2013. do oktobra 2014. godine. Zavisnost koncentracija benzena, toluena, etilbenzena i ksilena od godišnjih doba prikazana je na slikama 1, 2, 3 i 4.



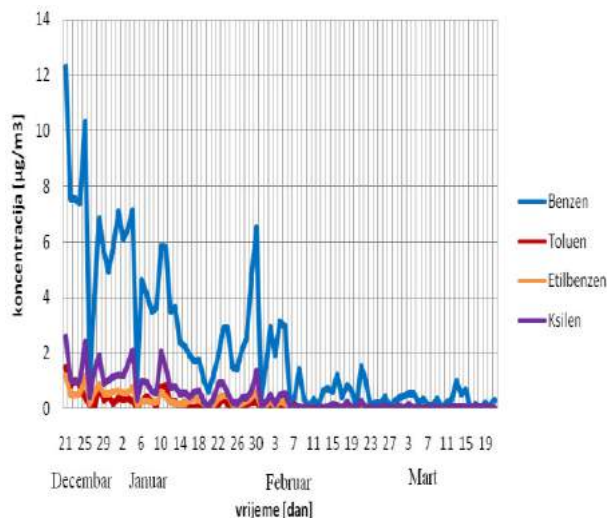
Slika 1. Prikaz koncentracija BTEX za period proljeća



Slika 2. Prikaz koncentracija BTEX za period ljeta



Slika 3. Prikaz koncentracija BTEX za period jeseni



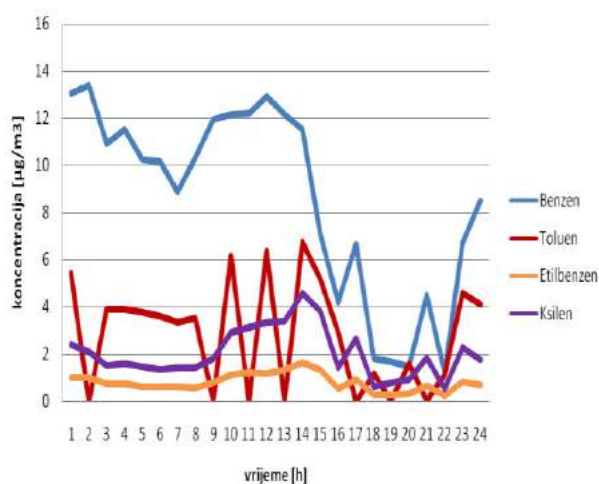
Slika 4. Prikaz koncentracija BTEX za period zime

Na osnovu zavisnosti koncentracija BTEX o godišnjem dobu, prikazanih na slikama 1., 2., 3. i 4. vidi se da su koncentracije ovih jedinjenja u periodu kasne jeseni i zimskih mjeseci bile mnogo više nego u proljetnom i ljetnom periodu. Maksimalna vrijednost koncentracije benzena u proljetnim mjesecima iznosila je $1,208 \mu\text{g}/\text{m}^3$, toluena $0,049 \mu\text{g}/\text{m}^3$, etilbenzena $0,081 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i ksilena $0,243 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dok su u ljetnim mjesecima izmjerene nešto manje vrijednosti koncentracija navedenih jedinjenja. Maksimalna koncentracija benzena izmjerena je u mjesecu decembru 2013. godine i iznosila je $17,799 \mu\text{g}/\text{m}^3$, toluena $4,066 \mu\text{g}/\text{m}^3$, etilbenzena $1,014 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i ksilena $2,641 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Slika 3). Prema preporukama EU godišnji prosjek za benzen iznosi $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [5]. Zbog nepotpunosti dostupnih rezultata, izračunavanje godišnjeg prosjeka za benzen nije moguće. Godišnji prosjek dobiven na osnovu ovih rezultata ne bi predstavljao stvarnu sliku zagađenosti zraka u Zenici s BTEX. Visoke koncentracije BTEX u zimskim mjesecima ukazuju na pojavu temperaturne inverzije koja se najčešće javlja u prizemnom atmosferskom sloju. Grad Zenica je geografski jedna zatvorena kotlina sa slabim ili nikakvim vjetrom. Zbog toga je često temperatura na dnu kotline niža nego na višim terenima, što onemogućava kretanje zračnih masa i prečišćavanje zraka. Hladniji zrak se zadržava na dnu kotline, jer je gušći i specifično teži i ne miješa se s višim slojevima

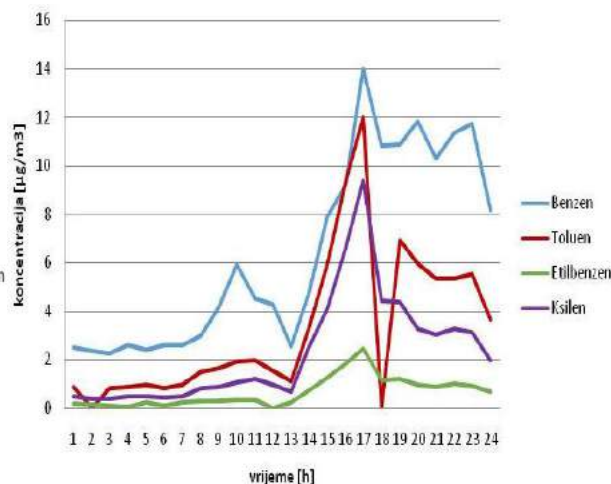
zraka. Na taj način dolazi do akumulacije svih zagađujućih materija u nižim slojevima, odnosno ostaju u toj kotlini [6].

3.2. Zavisnost koncentracije benzena, toluena, etilbenzena i ksilena o dobu dana

Na slikama 5. i 6. date su zavisnosti koncentracija benzena, toluena, etilbenzena i ksilena o dobu dana u gradu Zenica, naseljima Centar i Radakovo.



Slika 5. Zavisnost koncentracije BTEX o dobu dana (Zenica, Centar, 10.12.2013. g.)



Slika 6. Zavisnost koncentracije BTEX o dobu dana (Zenica, Radakovo, 10.01.2014. g.)

Koncentracije benzena, toluena, etilbenzena i ksilena rastu u ranom jutarnjem periodu od cca 07:00 do cca 11:00 sati a zatim postepeno opadaju. Koncentracije BTEX ponovo rastu od cca 14:00 sati da bi u periodu od cca 16:00 do cca 18:00 sati dostizale svoj maksimum (slike 5. i 6). Razlog tome jeste činjenica da je u naznačenim periodima porasta koncentracija BTEX, jutarnji i popodnevni period, saobraćaj u gradu najintenzivniji. Koncentracije benzena, toluena, etilbenzena i ksilena se tokom noći smanjuju na minimum. Međutim, povremeno povećanje koncentracija u noćnom periodu, kao i dnevne varijacije (slike 5. i 6.) mogu biti posljedica odvijanja tehnoloških procesa u industrijskim pogonima u blizini grada Zenice. Maksimalne dnevne koncentracije benzena, prikazane na slikama 5. i 6., značajno su veće od godišnjeg prosjeka koji je dat prema preporukama Evropske Unije za ovo kancerogeno jedinjenje, a koji iznosi $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

4. ZAKLJUČAK

Analizom zavisnosti koncentracija BTEX u zraku grada Zenice o godišnjem dobu, za period novembar 2013. - oktobar 2014. godine, dobiveno je da su koncentracije ovih jedinjenja u Zenici u periodu kasne jeseni i zimskih mjeseci bile mnogo više nego u proljetnom i ljetnom periodu. Visoke koncentracije benzena, toluena, etilbenzena i ksilena u zimskim mjesecima ukazuju na pojavu temperaturne inverzije koja se najčešće javlja u prizemnom atmosferskom sloju. Analizom zavisnosti koncentracija BTEX u zraku grada Zenice o dobu dana, dobiveno je da su koncentracije BTEX povećane u ranim jutarnjim satima i u popodnevnom periodu. Razlog tome jeste činjenica da je u ranim jutarnjim satima kao i u popodnevnom periodu saobraćaj u gradu Zenica najintenzivniji, a saobraćaj je jedan od ključnih emitera volatilnih organskih jedinjenja u atmosferu.

5. LITERATURA

- [1] Đuković, J.: Hemija atmosfere, Rudarski institut, Beograd, 2001.,
- [2] Stojanović O., Stojanović N., Kosanović Đ.: Štetne i opasne materije, Hemijsko - tehnološki priručnik, Rad, Beograd, 1984.,
- [3] Tuhtar, D.: Zagađenje zraka i vode, Svjetlost, Sarajevo, 1990.,
- [4] Stanković Srećko Č.: Doktorska disertacija „Model održivog upravljanja aerozagađenjem u urbanim sredinama“, Beograd, 2012. godina.,
- [5] Službene novine Federacije BiH, broj 33/03, „Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije zagađujućih materija u zrak“.,
- [6] Pandžić Krešo: „Analiza meteoroloških polja i sustava“, Hinus, Zagreb, 2002.,
- [7] Podaci o rezultatima mjerenja zagađenja zraka u 2013. godini: Metalurški institut "Kemal Kapetanović".,
- [8] Podaci o rezultatima mjerenja zagađenja zraka u 2014. godini: Metalurški institut "Kemal Kapetanović".