ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA

2010/I-II. lapszám

Tartalomjegyzék

Anyagvizsgálók Lapja 2010/I-II.lapszám

Helyzetkép - Review

TRAMPUS Péter 1
Az anyagvizsgálat magyarországi helyzete az üzembiztonság tükrében
Condition of the material testing in Hungary in light of the reliability

Anyagszerkezet-vizsgálat - Investigation of structure

TÓTH Mihály, GERGELY Gréta, WÉBER Ferenc, LUKÁCS István Endre, TÓTH Attila L., HORVÁTH Zsolt E., BALÁZSI Csaba 8
Nanoszerkezetű hidroxiapatit-biopolimer kompozitok előállítása és vizsgálata
Preparation and examination of nanostructured hydroxyl apatite-biopolymer composites

JÁNOKI Gábor, RONKAY Ferenc 16
Nem elegyedő polimer keverékek szerkezete és mechanikai tulajdonságai
Morphology and mechanical properties of immiscible polymer blends

Anyagok - Materials

KOVÁCS József Gábor 22
Anyagtulajdonságok modellezése és mérése fröccsöntési szimulációhoz
Modelling and measurement of material properties for injection moulding simulations

Kísérleti mechanika - Experimental mechanics

Gabriel Jiga, Ştefan Dan Pastramă, Nicolae Iliescu 28
Közúti biztonsági korlátokhoz használt megerősített gumik statikus és dinamikus vizsgálatai
Static and dynamic tests on reinforced rubbers used for road safety barriers

I. Petrikova, B. Marvalova, L. Prasil 30
Kord-gumi kompozitok mechanikai tulajdonságának mérése
Measurements of mechanical properties of cord-rubber composites

Roncsolásmentes vizsgálattechnika - NDT technics

KINDLEIN Melinda, FODOR Olivér 37
Akusztikus aktivitás akusztikus emisszió vizsgálatoknál
Acoustic Activity at Acoustic Emission Tests

Műszeres analitika - Analysis with instrument

MÁRFY János, PALLÓSI József, BOCZ András 42
Zárványosság vizsgálata egyszikrás technikával (Zárványok 3.rész)
Analysis of inclusions by single spark technique

DÉNES Éva, KOÓS Gáborné, KŐSZEGI Szilvia 50
A Raman spektroszkópia alkalmazása fémipari kutatásokban
Raman spectroscopy in metallurgical research

Anyagszerkezet-vizsgálat - Investigation of structure

BERLINGER Balázs, TUMBÁSZ Márton, NÁRAY Miklós 57
Fémek oldhatóságának kérdése hegesztési füst vizsgálatokban
A study of metal solubility in welding fumes

Mérföldkövek - Milestone

MÁTRAVÖLGYI Norbert 62
A Korróziós figyelő 50 éve
50th Anniversary of „Korróziós Figyelő”

SZALAY Károly 67
Becker István 85 éves
István Becker 85 years old

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA
Elektronikus folyóirat
MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS * ÁLLAPOTELLENŐRZÉS
2010/1-2

Az anyagvizsgálat magyarországi helyzete az üzembiztonság tükrében
Condition of the material testing in Hungary in light of the reliability

Trampus Péter

Kulcsszavak: biztonsági értékelés, szerkezeti integritás, szerkezeti megbízhatóság
Key words: safety assessment, structural integrity, structural reliability

Összefoglalás

A cikk az anyagvizsgálati igények összefoglalása után (mérnöki szerkezetek, közlekedési és szállító eszközök kritikus elemeinek gyártásakor, üzembe helyezésüket megelőzően és az üzemeltetésük időszakában, az energia biztosításához szükséges komplex létesítmények berendezéseinek vizsgálata, orvosi diagnosztika és terápia, tudományos kutatás igényelte, és a sport és a szórakozás eszközeinek felülvizsgálata) a szerkezetek biztonságának értékelését ismerteti. A fejlődés útja a szerkezeti integritás, szerkezeti megbízhatóság és szerkezeti biztonság elemzése. A roncsolásmentes vizsgálatok példáján keresztül bemutatja terület fejlődési tendenciáit, amelynek legfőbb elemei a következők: üzemeltetés közbeni vizsgálatok jelentőségének növekedése, vizsgálati technológiák optimalizálása, kvantitatív roncsolásmentes vizsgálat, információs technológia hatása, vizsgálati eljárások globalizálódása. Végül a leírtak tükrében röviden elemzi a magyarországi helyzetet és a sikeres vizsgálatok feltételeit.

Summary

After summarizing the material testing needs (testing of engineering structures, vehicles of transport during manufacturing, before and during operation, testing of generating plants, medical diagnostics and therapy, scientific research, sport and entertainment) the article describes the methods of safety assessment of structures and components. The way of evolution is the assessment of structural integrity, structural reliability and structural safety. Through the example of the nondestructive testing the development tendencies in the area of material testing are shown, the major elements of which are the following: increasing role of in-service inspection, optimization of examination procedures, quantitative NDT, influence of the information technology, globalization of examination standards. Finally, in light of the above, the article briefly analyses the situation in Hungary, and provides the condition for a successful material testing activity.

1. A vizsgálati igények

Szűkebb értelemben az ipari gyakorlat, tágabban értelmezve az élet szinte valamennyi területén találkozunk az anyagvizsgálatok iránti igénnyel. Csak a legfontosabbakat említve:

- A munkához, az életvitelhez szükséges mérnöki szerkezetek gyártásának minőségellenőrzése (pl. hegesztett épületszerkezetek, hidak, gépek, berendezések).
- A helyváltoztatást és az áruszállítást megvalósító közlekedési és szállító eszközök kritikus elemeinek gyártáskor, üzembe helyezésüket megelőzően és az üzemeltetésük időszakában végzett vizsgálata (pl. személy- és tehergépjárművek, vasúti közlekedés eszközei, repülőgépek, hajók).
- Az életminőség alapját képező energia biztosításához szükséges komplex létesítmények berendezéseinek vizsgálata (pl. primer energiahordozók kiaknázásának és szállításának eszközei, az energia átalakítására szolgáló erőművek, elosztó hálózati rendszerek).
- Az egészségünket szolgáló orvosi diagnosztika és terápia eljárásai.
- A tudományos kutatás igényelte vizsgálatok (pl. űrkutatás).
- A sport és a szórakozás eszközeinek gyártásközi és időszakos felülvizsgálata.

Az igények széles köre azzal magyarázható, hogy egyre értékesebbé válik az emberi élet, a természetes és az épített környezet biztonsága. A világ biztonság-központúságának növekedéséért a veszélyeztetettség növekedése és globalizálódása felel. A cikk egy általános helyzetkép felvázolása és rövid elemzése alapján kísérli meg a magyarországi helyzet bemutatását.

2. A szerkezetek biztonságának értékelése

A szerkezetek biztonságának (szerkezeti épségének, más szóval integritásának) elemzése a teherhordó rész szilárdságának illetve töréssel szembeni ellenállásának az elemzését jelenti. Ismert, hogy a szívós törés létrejöttének energiaszükséglete nagyobb, mint amennyi energiát a

Prof. dr. Trampus Péter MAROVISZelnöke

ridegtörés felemészt, ezért a berendezések szerkezeti integritásának elemzése során többnyire a ridegtöréssel szembeni ellenállásra kell koncentrálni. Az elemzés eszköze ennek megfelelően a törésmechanika, a mértékadó anyagjellemző a törési szívósság. Az 1. ábra mutatja a szerkezetek biztonságának és a szükséges anyagvizsgálatoknak az összefüggéseit.

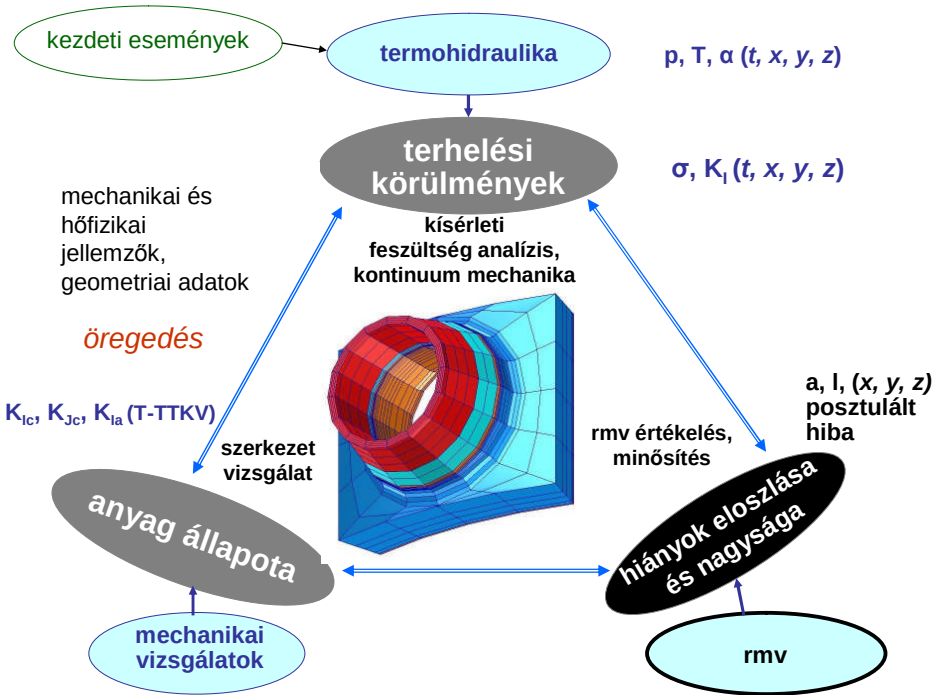
Az ábra alkalmazható a biztonság elemzés és értékelés evolúciójának bemutatására is. Az evolúció fő szakaszait a következők jellemzik:

2.1 A múlt és a jelen időszaka

Ez a szerkezeti integritás (structural integrity) elemzésének korszaka, amelyet a determinisztikus gondolkodásmód jellemez. Az elemzés a pesszimista terhelési paraméterek alapján számított igénybevételi jellemzők és ugyancsak pesszimista anyagtulajdonságok összevetése alapján történik, pl. a következő egyenlet alapján:

$$nK_I \le K_{Ic} \qquad (1)$$

ahol K_I az igénybevételt jellemző paraméter (feszültségintenzitási tényező, MPa√m), K_{Ic} az anyagtulajdonság (törési szívósság, MPa√m) és *n* az igénybevétel körülményeitől függő biztonsági tényező.



1. ábra A biztonság értékelésének sémája és a szükséges vizsgálatok
Figure 1. Scheme of the safety assessment and the necessary material testing

2.2 A jelen és a jövő időszaka

Ezt a korszakot szerkezeti megbízhatóság (structural reliability) korszaknak nevezhetjük, amelyet a valószínűségi alapon végzett elemzés jellemez. Ekkor a tényleges vagy feltételezett repedés és anyagtulajdonság paraméterek eloszlás függvényeit alkalmazzák (pl. a berendezés falvastagsága irányában mért repedéshossz eloszlás, repedés térfogat egységenkénti előfordulásának gyakorisága, szívós-rideg átmeneti hőmérséklet eloszlása) és Monte Carlo számítással határozzák meg a meghibásodás feltételezett valószínűségét egy kiválasztott igénybevételre. Ezt megszorozzák az adott igénybevétel (általában üzemi vagy üzemzavari tranziens) bekövetkezésének a valószínűségével, és végül összegzik valamennyi tranziens eredményét. Ennek a valószínűségnek kell egy előre meghatározott korlát alatt maradnia a következő egyenletnek megfelelően:

$$P_t < 5 \cdot 10^{-6} \qquad (2)$$

ahol P_t a meghibásodás (törés) bekövetkezésének a valószínűsége (gyakoriság/év).

2.3 A jövő időszaka

Az előző két „korszaknál" tovább megy az a koncepció, amelyben bevezetik a szerkezeti biztonság fogalmát. Erről akkor beszélhetünk, ha on-line információt tudunk szolgáltatni a folytonossági hiányok kifejlődésének és/vagy a szerkezeti anyag károsodásának a folyamatáról. Ezt hívják szerkezeti biztonság monitorozásának (structural health monitoring). Ennek is van egy ma még csak a legfejlettebb területeken (pl. űrkutatás, polgári repülés) folyó kutatásokban alkalmazott változata, amikor a szerkezetből nemcsak információ érkezik a károsodásról, hanem megtörténik a visszaszabályozás és a korrekció is.

3. A roncsolásmentes vizsgálatok helyzete

Az anyagvizsgálatok általános helyzetének bemutatását a roncsolásmentes vizsgálatok helyzetének a bemutatásán keresztül végezzük el, mert ebből extrapolálhatunk az anyagvizsgálat teljes területére.

3.1 Az üzemeltetés közbeni vizsgálatok jelentőségének növekedése

Meg kell különböztetni egymástól a termék megfelelőségének tanúsítására szolgáló, azaz a minőségellenőrzés kategóriájába tartozó, és az üzemelő berendezések további biztonságos üzemeltetésre való alkalmasságának (fitness-for-service, FFS) eldöntését szolgáló, azaz az üzemeltetés közbeni időszakos vizsgálatokat. Az alkalmazott vizsgálati eljárások mindkét esetben azonosak ugyan, de jelentősen eltér egymástól a vizsgálatok célja (és ennek megfelelően az alkalmazott eszköztár), továbbá különböznek az igények a vizsgáló személy gondolkodásmódjával, felkészültségével szemben is. A termék megfelelőségét tanúsító vizsgálatokkal szembeni elvárás az előírt követelményeknek való megfelelés, vagy meg nem felelés eldöntése. A vizsgálatok során megelégszünk az eltéréseknek általában analóg jelek formájában történő kifejezésével és értékelésével, mivel a követelményeket is ilyen módon fogalmazták meg. Ezzel szemben az FFS vizsgálatoknál, azaz az üzemelő szerkezetek állapotellenőrzésekor, illetve a maradó élettartamuk meghatározásakor az egyik legfontosabb bemenő adat a szerkezetben található folytonossági hiányok befoglaló mérete és pozíciója. Ez képezi ugyanis a berendezések további üzemeltetésre való alkalmassága (vagy esetleges javítása vagy cseréje) eldöntésére szolgáló törésmechanikai számítás egyik kiinduló adatát.

Az elmúlt évtizedekben az FFS vizsgálatok jelentőségének határozott növekedése figyelhető meg. A növekedés két szempontból is figyelemre méltó. Egyrészt nagyobb hangsúlyt kapnak ezek a vizsgálatok a minőségellenőrzés típusú vizsgálatokhoz képest, mint néhány évtizeddel ezelőtt. Ez a nagy ipari létesítmények fokozatos öregedésével, a szisztematikus élettartam gazdálkodás térnyerésével, a berendezések öregedéskezelésének a bevezetésével, az üzemidő hosszabbítással, tehát az üzemelő berendezések (erőművek, egyéb értékes létesítmények) szerepének a felértékelődésével magyarázható. Mindezek mögött a folyamatok mögött a biztonság és a gazdaságosság céljainak integrálódása (beleértve a hatósági követelmények szigorodását) és egy nemzetközi léptékű gazdasági verseny (piac liberalizáció) kényszerítő követelményei húzódnak meg. Másrészt hozzájárulnak az üzemelő berendezéseken végrehajtott vizsgálatok erősödő szerepéhez a világban zajló, és az általános biztonságot fenyegető jelenségek, és ezek eredményeként egy biztonságközpontú gondolkodásmód fokozatos térnyerése.

3.2 A vizsgálati technológiák optimalizálása

Igen mélyreható az a fejlődés, ami a roncsolásmentes vizsgálatok hatékonyságának és megbízhatóságának a terén zajlik. Korábban a minden részletre kiterjedő előírások, szabványok képezték a vizsgálatok alapját: a vizsgálandó berendezéseket merev biztonsági osztályokba sorolták, egységes vizsgálati ciklusidőket határoztak meg, és szabványokban rögzítették a vizsgálati eljárás paramétereit. A tapasztalatok felhalmozódásával azonban nyilvánvalóvá vált, hogy bizonyos folytonossági hiányokat csak véletlenszerűen találtak meg, a vizsgálati érzékenység esetenként alacsonynak bizonyult, az alkalmazott technika bizonyos anyagkárosodások felderítéséhez nem volt megfelelő, a vizsgálati ciklusidő hosszú volt vagy a vizsgálatok jelentős részét a berendezések olyan részein hajtották végre, ahol nem fordult elő károsodás. Ennek eredményeként a vizsgálati filozófia a részletes szabályozás területéről olyan irányba mozdult el, ahol a hangsúly a potenciális károsodásnak kitett területekre került. Megjelent és alkalmazásra került a „kockázat", mint egy eszköz, továbbá megkövetelték a vizsgálatok teljesítőképességének az igazolását. Ezek a folyamatok a kockázati szempontokat figyelembe vevő vizsgálati programok kidolgozásához, és a roncsolásmentes vizsgáló rendszerek minősítésének a bevezetéséhez és elterjedéséhez vezettek. Ennek a fejlődésnek a folyamata látható a 2 ábrán.

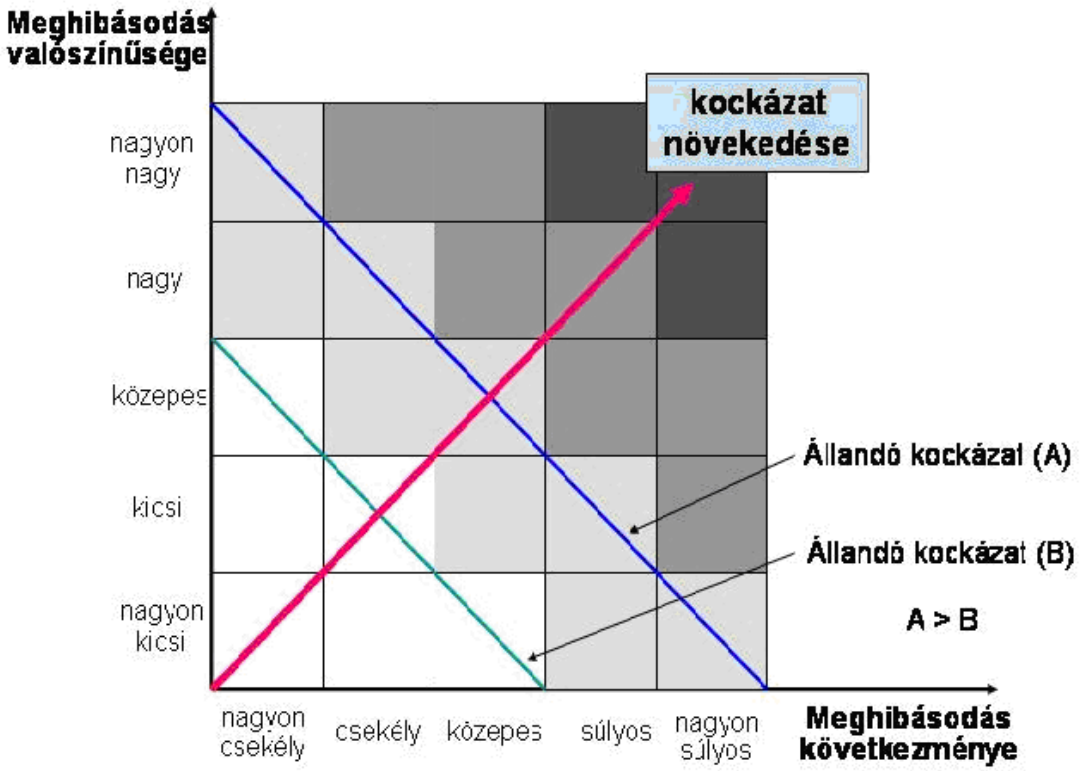
2. ábra A roncsolásmentes vizsgálatok hatékonyságának változása
Figure 2. Change in effectiveness of non-destructive testing

Kockázat (risk, R) alatt – általános értelemben – az alábbi három csoport halmazát értjük:

$$R = \langle E_i, P_i, K_i \rangle \qquad \text{i = 1, 2,..., n} \qquad (3)$$

ahol E_i az i-ik esemény, P_i az i-edik esemény bekövetkezésének valószínűsége és K_i az i-edik esemény következménye.

A roncsolásmentes vizsgálatok tekintetében a kockázatot – összevonva a hármas első két tagját - a meghibásodás bekövetkezése valószínűségének és a berendezés meghibásodása következményének a szorzatával szokták kifejezni. A kockázat grafikus ábrázolásának szemléletes módja a kockázati térkép (mátrix), ami félkvantitatív módon ábrázolja, illetve rangsorolja az eseteket kvalitatív skálák (pl. kicsi – közepes - nagy ill. csekély – közepes - súlyos) vagy az azokkal összhangba hozható tágabb valószínűségi kategóriák (pl. $10^{-4} - 10^{-3}$) használatával. Egy ilyen kockázati térképet mutat a 3. ábra. Mivel a kockázatot a tengelyekre írt paraméterek szorzataként definiálják, a kettős logaritmikus léptékű ábrázolásban a 45°-os egyenesek jelentik az állandó kockázat vonalait, amelyek elválasztják egymástól a különböző kockázatú területeket. Ha csökkenteni kívánjuk a kockázatot, amire elsősorban a meghibásodás bekövetkezése valószínűségének a csökkentése útján van esély, a vizsgálatok ugyanis erre vannak hatással, akkor a vizsgálandó rendszer vagy berendezés azon tartományaira kell koncentrálnunk, ahol a meghibásodást kiváltó károsodási folyamatok a legnagyobb valószínűséggel fordulnak elő. A megkövetelt kockázat elérése érdekében a rendelkezésre álló vizsgálati ráfordítások átcsoportosíthatók vagy – szükség esetén – pótlólagos vizsgálatok is alkalmazhatók.



3. ábra. Kockázati térkép
Figure 3. Risk map

A roncsolásmentes vizsgáló rendszer (vizsgáló berendezése, eljárás, vizsgáló személyzet) minősítése egy szisztematikus értékelés annak megbízható igazolására, hogy a vizsgáló rendszer képes a követelményeknek való megfelelésre valós vizsgálati körülmények között. A vizsgálatminősítés általunk követett európai módszertana a megfelelő minőségű vizsgálat alapkövetelményének a vizsgálat megfelelő műszaki megtervezését és a vizsgálat lebonyolítására vonatkozó részletes eljárást tartja, ezért a koncepció az ún. műszaki bizonyításra helyezi a hangsúlyt. A vizsgáló szervezetnek egy független testület előtt kell igazolnia a vizsgálati követelmények teljesülését a műszaki bizonyításban foglaltak segítségével. A koncepció legfontosabb sajátossága az, hogy az üzemeltető szervezet előkészítő tevékenysége független magától a vizsgálattól és olyan adatok elemzésére irányul, mint a vizsgálati hely fizikai környezete, a károsodási mechanizmus, a lehetséges meghibásodás, a hiba valószínű orientációja és kritikus mérete, amelyek figyelembe vételével kell a vizsgáló szervezetnek megterveznie a vizsgálatot.

Az előzőekben bemutatott két terület, azaz a vizsgáló rendszerek minősítése és a vizsgálati terjedelem kockázati szempontokat figyelembe vevő meghatározása együttesen járul hozzá a berendezések szerkezeti integritása biztosításához alapvető fontosságú adatokat szolgáltató időszakos roncsolásmentes ellenőrzések hatékonyságának a növeléséhez. Megszületésük és fejlődésük egymástól függetlenül ment végbe, de felfedezhető a kapcsolat közöttük. Ha végiggondoljuk a minősítés legfontosabb elemét, nevezetesen azt, hogy az üzemeltető szervezetnek a vizsgálatot megelőzően – és lényegében attól függetlenül – egy műszaki bizonyításban elemeznie kell a lehetséges károsodási mechanizmusokat, az azok eredményeként szóba jöhető meghibásodásokat, az esetleges hiba (repedés) legvalószínűbb irányát, méretét és egyéb tulajdonságait, akkor ebben a követelmény rendszerben nem nehéz felfedezni a kockázatnak a jelenlétét. A vizsgálatot végző szervezet a minősítés folyamán azt fogja igazolni, hogy az alkalmazandó vizsgáló rendszer üzemi körülményeket feltételezve képes lesz-e ezeknek a hibáknak a felderítésére és jellemzésére a megkövetelt megbízhatósággal. Ez az eljárás nem más, mint a kockázat egyik elemének, a hiba előfordulás valószínűségének a közvetett figyelembe vétele.

3.3 Kvantitatív roncsolásmentes vizsgálat

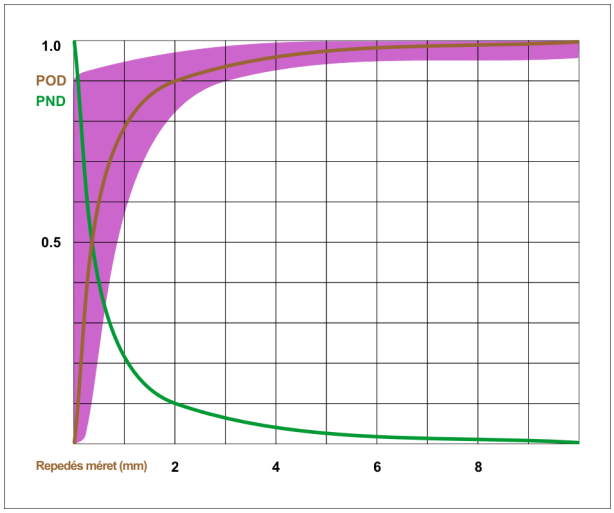
A vizsgálatminősítés és a kockázati szempontokat figyelembe vevő vizsgálat közös nyelvének megtalálásához járul hozzá a „kvantitatív”

roncsolásmentes vizsgálat megjelenése. Kvantitatív vizsgálat alatt a hagyományos értelemben vett roncsolásmentes vizsgálat eredményeinek valószínűségi fogalmakkal történő kifejezését értjük. Az alkalmazott legfontosabb fogalom a detektálás valószínűsége (Probability of Detection, POD), amit a detektált hibák és az összes hiba hányadosával fejezünk ki, a hibaméret függvényében. A 4. ábra bemutat egy POD görbét és a görbe szórását. Az ábrán a nem-detektált hibák valószínűségét leíró PND (Probability of Non-detection) görbe is látható (PND = 1 – POD).

Amennyiben a vizsgálattal szemben támasztott követelmény az, hogy egy a méretű folytonossági hiányt legalább 90% valószínűséggel detektáljanak, és a detektálás konfidencia szintje ne haladja meg a 95%-ot, azaz $a_{90/95}$, akkor a 4. ábra példáján a = 3 mm. Miután a POD görbék felvétele költséges, ezért vagy megfelelő matematikai statisztikai módszerek segítségével állítják elő a görbét, vagy szimulációs szoftvert alkalmaznak a felvételére.

3.4 Az információs technológia hatása

Természetesen számtalan eredményt hozott a roncsolásmentes vizsgálatok területére is az információs technológia rohamos fejlődése. Ez a fejlődés drámai mértékben megnöveli a vizsgálatok teljesítőképességét (adatgyűjtés sebessége, adatgyűjtés és adatátvitel kapacitása, a vizsgálattal szinte egyidejű értékelés), fokozza az értékelés megbízhatóságát (részletesebb algoritmusok) és javítja a helyszíni vizsgálatok feltételeit (vizsgáló készülékek miniatürizálása). Az információs technológia fejlődésének eredményeként alkalmazzák egyre több területen a vizsgálatok interaktív háromdimenziós grafikus szimulációját. Ultrahangos vizsgálat esetében, például, szimulálni lehet a vizsgálandó darab geometriáját (ezen belül egy varrat makro-szerkezetét az eltérő akusztikai tulajdonságú tartományokkal), a folytonossági hiányt (annak tetszőleges méretével, helyzetével és reflexiós tulajdonságaival), a hangnyaláb viselkedését, a letapogatást és természetesen a hiány és a hangnyaláb kölcsönhatását (reflexió, diffrakció). A vizsgálat szimuláció lehetőséget nyújt a vizsgálati technológia megtervezésére vagy optimalizálására, ami elsősorban bonyolult geometria esetén jelent előnyt. Tetszőleges folytonossági hiányoknak a vizsgálandó berendezés tetszőleges helyére történő elhelyezésével a vizsgálatminősítés egyik fontos eleme - a műszaki bizonyítás - is jobban alátámasztható a szimulációval, és ezzel csökkenthetők a próbatest gyártás költségei. Ugyancsak jelentős szerepet kap a szimuláció az indikációk értelmezése során és a személyzet képzésében vagy a gyakorlat felfrissítésében.



4. ábra POD és PND görbe a hibaméret függvényében
Figure 4. POD and PND curves as a function of flaw size

Az információs technológia fejlődése járul hozzá a legújabb, specializálódott eljárások kifejlesztéséhez. Ezek esetében a különböző technológiák, úgymint a magasan integrált mikroelektronika, a digitális technika és a számítástechnika integrálására kerül sor. Észrevehetően kezd összemosódni a szoftver és hardver eszközök határa a mikroelektronikai eszközök egyre „intelligensebbé" válása eredményeként. Ezeken túlmenően, egyre több alkalmazási esetben jelenik meg az egyes vizsgálati technikák integrált alkalmazása. Ez nem egyszerűen például az ultrahangos és örvényáramos, vagy az örvényáramos és a mágneses, stb. módszerek egy készülékbe építése és egyidejű alkalmazása, hanem magas fokú rendszerintegráció feltételezése.

3.5 A vizsgálati előírásrendszerek globalizálódása

A roncsolásmentes vizsgálatokkal foglalkozó előírások, szabványok, irányelvek egyre inkább átlépik az országhatárokat, és nemzetközi dimenziókat öltenek, ami a gazdasági és kereskedelmi folyamatok globalizálódásának természetes kísérő jelensége. Európai viszonylatban ilyenek az EN (European Norm), PED (Pressure Equipment Directive), ENIQ (European Network of Inspection and Qualification) szabványok és irányelvek; speciális iparági vagy alacsonyabb szinten az API (American Petroleum Instritute) vagy az IIW (International Institute of Welding) szabványai és előírásai; illetve a nemzetközi szervezetek által kibocsátott dokumentumok, például ISO (International Standardization Organization) vagy IAEA (International Atomic Energy

Agency) dokumentumok. Néhány esetben megindult az egyes nemzetközi szervezetek harmonizációs tevékenysége is. A folyamat nem szorítkozik a roncsolásmentes vizsgálatok területére, hanem világosan felismerhető a szerkezetek üzemeltetésre való alkalmasságának megítélésre szolgáló előírásrendszerek, azaz a törésmechanikai alkalmazások terén is. Ez utóbbi szemléletes példája az Európai Bizottság által szponzorált FITNET tematikus hálózat által kidolgozásra került eljárás.

4. A magyarországi helyzetről

A világméretű fejlődési tendenciák, mint vonatkoztatási alap ismeretében elemezhető a magyarországi helyzet. Miután a biztonság szempontjai átlépik az országok határait, ezért alapelvként kijelenthető, hogy az anyagvizsgálatok iránti igény hazánkban sem különbözik az előzőekben felvázolt – a biztonság iránti igény generálta - igényektől. Ezért az is nyugodtan kijelenthető, hogy az igény kielégítésében hasonló módon kell eljárnunk, tehát törvényszerű annak az útnak a követése, ami a világban zajlik. Ennek során azonban természetesen nem lehet elvonatkoztatni a hazai általános gazdasági helyzettől (itt nem a világméretű pénzügyi válságra és következményeire gondolunk). Az ország állapotának elemzése túlmutat e cikk keretein, mindenesetre nem állunk messze az igazságtól, ha azt mondjuk, hogy az messze van a kiegyensúlyozottól és az ideálistól. Az általános helyzet részeként tudomásul kell vennünk, hogy az anyagvizsgálat oktatása (szakember, valamint mérnöki szinten) alacsony színvonalú. Összehasonlítva hasonló méretű országokkal, a tanúsítvánnyal rendelkező roncsolásmentes vizsgáló személyek létszáma általában alacsonyabb azokénál. A felsőoktatásban szemelvényszerűen jelenik meg az anyagvizsgálat, leszámítva néhány speciális szakot.

Az elmúlt két évtizedben megszűntek a nagy hagyománnyal rendelkező hazai laborok, és amelyek megmaradtak, azok energiája elfogy a túlélésért folytatott küzdelemben, ritkán találkozunk vizsgálati technológia fejlesztésével. Néhány nagyvállalat képes saját célokra saját labort üzemeltetni, de ezek kisugárzása nem jelentős. Ugyanígy csak néhány nagyvállalat hajt végre beruházásokat a közelében található egyetem egy-egy tanszékén. Új vizsgáló laboratórium létesítése ritka esemény. Mindezek tükrében meg kell becsülni azt a tulajdonost, amelyik anyagvizsgáló laboratórium létesítésébe, felújításába kezd.

Sikeres anyagvizsgálati tevékenység folytatásához a következő objektív tényezőket kell figyelembe venni. Szükség van megfelelő vizsgáló eszközökre, amelyek esetében természetesen elsőrendű szempont a korszerűség. Emellett azonban nem szabad elfelejteni, hogy egy digitalizált készülék ugyanazon a fizikai elven működik, mint a hagyományos analóg készülék, ezért az alkalmazott eljárás ismerete nélkülözhetetlen a vizsgálat lehetőségei és korlátai meghatározásához. Szükség van vizsgálati technológiákra (írott vizsgálati eljárásokra, utasításokra). Néha még a leggyakorlottabb vizsgáló személy is megfeledkezik a vizsgálati eljárások követéséről, beleértve az azokban meghivatkozott vizsgálati szabványok betartását, ami nem megfelelő eredményhez vezethet. A vizsgálati eljárások kérdése fontos része a laborokban működő minőségirányítási rendszernek.

Az anyagvizsgálat minőségbiztosítási rendszerében talán a legfontosabb elem (más megfogalmazásban: a leggyengébb láncszem) a vizsgáló személy. A vizsgáló személy felkészültsége (tudása), vizsgálói gyakorlata és általános magatartása, különös tekintettel az etikus viselkedésre, a megfelelő vizsgálati eredmény egyik legfontosabb feltétele. A sikeres labor tevékenység elengedhetetlen feltétele továbbá a tulajdonos elkötelezettsége, ami a szükséges források biztosításában és a személyzet motiválásában nyilvánul meg.

Ha az előzőekben vázolt helyzetképet és a siker tényezőit összevetjük, akkor arra a következtetésre jutunk, hogy jelentős tennivalók állnak előttünk annak érdekében, hogy az anyagvizsgálat magyarországi helyzetén javítsunk. Ebben a munkában szerepet kell vállalniuk a civil szervezeteknek is. A Magyar Roncsolásmentes Vizsgálati Szövetség (MAROVISZ) lehetőségeinek határain belül egyre inkább kiveszi a részét ebből a munkából. Részt vesz a szakemberek képzésének jobbításában (korszerű oktatási anyagok készítése útján), a szakmai információkhoz való hozzájutás kiszélesítésében (tudományos-műszaki folyóirat kiadása, konferenciák szervezése, nemzetközi információcsere útján), a vizsgálati szabványok készítésében (hazai és nemzetközi munkabizottságokban való részvétel útján), körvizsgálatokat szervez és értékel, valamint minden eszközzel az anyagvizsgálat általános műszaki színvonalának megtartását illetve emelését szolgálja. Lehetőségeit a szövetség tagságán belül, de azon túl is a szakemberek rendelkezésére bocsátja.

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA
MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS * ÁLLAPOTELLENŐRZÉS
Elektronikus folyóirat
2010/1-2

Nanoszerkezetű hidroxiapatit-biopolimer kompozitok előállítása és vizsgálata
Preparation and examination of nanostructured hydroxyl apatite-biopolymer composites

Tóth Mihály, Gergely Gréta, Wéber Ferenc, Lukács István Endre, Tóth Attila L., Horváth Zsolt E., Balázsi Csaba

Kulcsszavak: hidroxiapatit, biopolimer, kompozit, elektromos fonás
Key words: hydroxide apatite, biopolymer, composite, electro-spinning

Összefoglaló

A hidroxiapatit (HAp) a csontok és a fogak egyik fő alkotóeleme. Kiváló biokompatibilitása miatt ideális anyag csontokban keletkezett sérülések javítására, pótlására, implantátumok készítésére. Célunk nagy fajlagos felületű HAP porok és szálak előállítása volt, amelyeket később kerámia mátrixba juttatva - növelve ezzel a biokompatibilitását - csontimplantátumként lehet felhasználni. A különböző alapanyagokból (tojáshéj és kagylóhéj) készült HAp előállításánál lágy kémiai módszereket alkalmaztunk, nem használtunk mérgező anyagokat és nem termeltünk nem újrahasznosítható hulladékot.

A HAp tartalmú polimerszálakat „elektromos fonással" (electrospinning) hoztuk létre. A kiindulási alapanyag hőkezelt tojáshéj illetve kagylóhéj volt, az őrlést nagy teljesítményű attritor malommal és bolygó golyósmalommal végeztük; a mintáinkat utólagosan különböző hőmérsékleten (600oC, 800oC és 900oC) hőkezeltük. A mintáinkat röntgendiffrakciós analízissel (XRD), valamint pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk.

Summary

In this work hydroxyapatite (HAp) biopolymer mats were produced by electro spinning technique, applying HAp prepared from seashell and eggshell.

Using attrition milling process nano- HAp structure was successfully produced without any posterior heat treatment. Although the nanostructured HAp powder was not able to be an implantation material, because contained some contaminants, therefore one more heat treatment was performed. As a result of the process high purity, nanostructured, biocompatible and bioactive HAp powder was formed.

Fibres from nanosized HAp and biopilmer were produced by electrospinning technique. The HAp showed a homogeneous distribution in the fibers. Very important to note, that only soft chemical methods were used; toxic materials and not recycling waste were not produced during the process.

Magyar Tudományos Akadémia, Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet, Kerámia és Nanokompozitok Osztály, 1121 Budapest, Konkoly – Thege M. út 29 – 33.

1. Bevezetés

A hidroxiapatit, az emberi és állati csontok fő szervetlen alkotóeleme [1,2]. Az emberi csont összetételét tekintve 50-70% HAp, 30-50% kötőszöveti fehérje (főként kollagén I, de tartalmazhat kollagén II-t is) és 1-5% sejtes elem. A csont anyagát úgy is tekinthetjük, mint egy kerámia-fehérje kompozitot, ahol a HAp adja meg a csontnak a mechanikai stabilitását, a fehérje pedig az a mátrix, amely összetartja a vázat, illetve kioltja a nyíró és húzó feszültségeket. Biológiai szempontból a HAp több, nagyon kedvező tulajdonsággal rendelkezik, melyek miatt kiváló implantátumok készíthetők belőle; ilyen jellemző például a bioaktivitás [3] és a biokompatibilitás [4]. A hidroxiapatit többféle anyagból állítható elő: korallból [5], tojáshéjból [6], kagylóhéjból [7], testnedvekből [8], és természetesen szintetikus anyagokból is. Az előállítási módszerek is elég széleskörűek: sol-gél módszer [9], kicsapatás [10], emulziós technikák [11,12], mechanokémiai módszerek [13], elektrokémiai leválasztás [14], és hidrotermális folyamatok [15].

A hidroxiapatit kémiai képlete: Ca10(PO4)6(OH)2. Az előállításához tehát kalcium-és foszfát-forrásra van szükség. A foszfátot ortofoszforsav szolgáltatja, a kalciumhoz pedig kétféle alapanyagot használtunk. Az egyik tojáshéj (1a. ábra), a másik pedig egy Fekete-tengerben élő kagyló héja. A tojáshéj összetételéről tudjuk, hogy 94%-ban kalcium-karbonát, 1% kalcium-foszfát, 1% magnézium-foszfát és egyéb szerves anyagokból (4%), illetve nyomelemekből áll. A kagylóhéj is túlnyomó részt kalcium vegyületből áll.

1.ábra. Tojáshéj: a) a kiinduláshoz használt tojáshéj, b) hőkezelés után, c) őrlés és szárítás után
Fig.1. Eggshell: a) starting material, b) after heat treatment, c) after milling and drying process

2. Kísérleti leírás

2.1. Hidroxiapatit nanoporok előállítása

A HAp előállításához csak kalciumra van szükség, ezért a különböző héjakból a többi szerves összetevőt el kell távolítani. Erre a legegyszerűbb módszer a kifűtés. A nyers tojáshéjat illetve kagylóhéjat kemencébe raktuk, és elkezdtük fűteni. 300oC környékén színbeli elváltozást tapasztaltunk, az anyag fekete lett, ami a széntartalmú szerves anyagok égésére, kokszosodására utal. Ez a feketedés 750o C körül megszűnt, és megjelent a CaO-ra jellemző fehér szín (1b. ábra). A kifűtés után gyakorlatilag CaO-ot kaptunk, ami tartalmazhat nem kimutatható mennyiségben kisebb szennyeződéseket (Mg, S). A szerves anyagok kiégetését úgynevezett tokos kemencében végeztük.

A nanoszekezetű hidroxiapatit előállítását mechanokémiai őrléssel végeztük. Ehhez két különböző malmot használtunk: az egyik egy Fritsch Pulverisette Mill bolygómalom, a másik egy HDDM (Union Process) nagy teljesítményű attritor volt.

A bolygómalmos őrlésnél 1:1 arányban kevertük össze a hőkezelt tojás-és kagylóhéjat a foszforsavval, mert így alakítottuk ki a HAp létrehozásához szükséges 1,67 Ca/P arányt [16]. A mintákat 10 órán át őröltük. Az alkohol mennyiségét úgy szabályoztuk, hogy az oldat ne legyen túl híg, de az őrlőgolyók mozgása szabad legyen.

Az attritornál a komponenseket hasonló módon kevertük össze, ehhez öntöttünk még etil-alkoholt hígítási céllal, amit az elpárolgás következtében, folyamatosan pótoltunk. A mintáinkat 5 órán át őröltük (1c. ábra). A hozzáadott alkohollal 100 g anyagot (tojás/kagyló+foszforsav) 175 ml-re hígítottunk, és őrlés közben 70 ml-t adtunk még hozzá. Az összes mintát őrlés után főzőlap és infralámpa segítségével kiszárítottuk azért, hogy a felesleges alkohol és a foszforsavból visszamaradt víz elpárologjon. A kapott porokat egy mikronméretű rácsokkal rendelkező szitán is átszűrtük.

2.2. HAp-biopolimer szálak előállítása

Az elektromos fonás során cellulóz-acetátot használtunk. A hidroxiapatitot, mivel kémiailag nem túl reakcióképes, az oldás helyett diszpergálással kellett kolloid oldatba vinni. Kizárólag aceton használatával a CA alkalmazása nehézkes, így 80 m/m % aceton, 20 m/m % ecetsav oldószer és az ehhez tartozó 20 m/m % CA/oldószer használtunk. Megfelelő szálak képződését tapasztaltuk 10-22 kV feszültség és 8-20 cm kollektor- tű távolság beállításnál. A vizsgált mintáink végül 12 cm-es target-tű távolsággal és 15 kV feszültséggel, 0,8 mm-es tűátmérővel és 0,12 ml/perc kifolyási idővel készültek, ugyanis ilyen beállításoknál lehetett viszonylag egyenletes szálvastagságot kapni. A HAp-ot is tartalmazó szálak összetétele a következő volt: 0,8g HAp (EA900), 1,2g CA, 8g aceton, 2g ecetsav.

A vizsgálatokat a kiindulási alapanyagnak (kagylóhéj és tojáshéj) és az őrlés módjának (bolygómalom és attritor) függvényében végeztük el (1. táblázat). Az őrlés után kiszárított és átszitált mintákat alávetettük egy újabb hőkezelésnek, ugyanis a mechanokémiai folyamat és a szárítás után többféle kalcium illetve foszfát származék lehet bennük. A hőkezeléseket a fentebb említett kemencében 2 °C/perc fűtési gyorsasággal, 2 órás hőntartási idővel 100-900°C-ig 100°C-onként végeztük. Az előállított anyagokat kétféle módszerrel elemeztük: pásztázó elektronmikroszkóppal a morfológiát, röntgen-diffrakcióval a kristályszerkezetet vizsgáltuk. A HAp tartalmú polimerszálak létrehozására elektromos fonási eljárást (KDScientific KDS202-CE) használtuk.

A röntgendiffrakciós méréseinket egy réz anódos Kα átmenetes Bruker AXS D8 Discover X-Ray Diffractometerrel végeztük. A szerkezeti vizsgálatokhoz JEOL IC 848-2 SEM mikroszkópot használtunk.

Minta neve	*Alap-anyag*	*Őrlés módja*	*Rpm*	*Őrlés ideje (h)*	*Alapanyag /H_3PO_4 (wt%)*	*Hőkezelés hőmérséklete (^oC)*
EA000	tojáshéj	Nagy teljesítményű attritor	4000	5	50:50	-
EA600						600
EA800						800
EA900						900
SA000	kagylóhéj					-
SA600						600
SA800						800
SA900						900
EB000	tojáshéj	Bolygómalom	350	10		-
EB600						600
EB800						800
EB900						900
SB000	kagylóhéj					-
SB600						600
SB800						800
SB900						900

1. táblázat Minták előállítási paraméterei
Table 1 Parameters of the samples

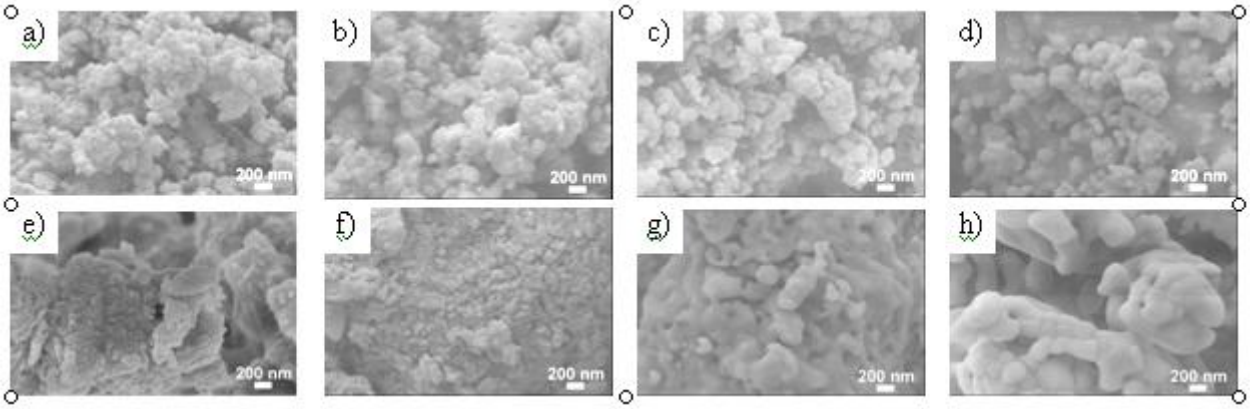
3. Eredmények

Mindkét vizsgálati módszer (SEM, XRD) megerősítette, hogy azonos őrlési beállításoknál nincs szignifikáns különbség a porok között attól függően, hogy a kiindulási anyag tojáshéj vagy kagylóhéj volt.

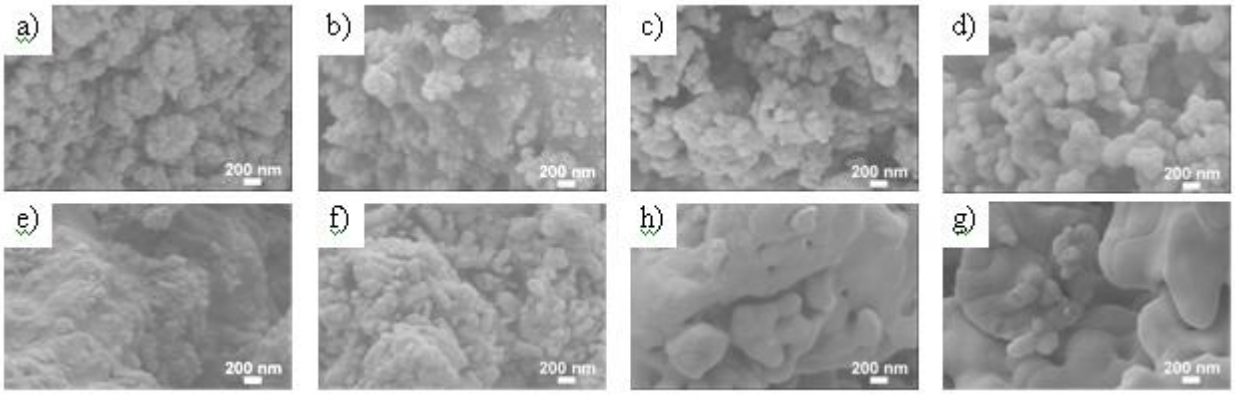
3.1. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatok

Az attritorral készített minták esetében a szemcsék átlagos szemcseméretе pár száz nanométer volt, míg a bolygómalmos mintáknál a szemcsék nagyobb, jellemzően mikorméteres mérettartományba estek.

Az attritoros minták (2a.–d.ábra, 3a.–d. ábra) átlagos szemcseméretе 50-300 nm, míg a bolygómalmos mintáknál (2e.–h. ábra, Ábra 3e.–h. ábra) a szemcseméret 2 - 4 μm közötti. 800 és 900 °C -on látható a kristályosodási folyamat részenként a szemcsék egymáshoz tapadása. A bolygómalmos mintánál ennek következménye, hogy a szemcseméret 2-7 μm körülire növekszik. Az attritoros mintáinknál inkább csak a 100 nm alatti szemcsék eltűnését tapasztaltuk, ezek hozzánőttek a nagyobb szemcsékhez, néhol összeálltak 1-2 μm-es tömbökbe, amik sem kémiailag, sem mechanikailag nem stabilak, az ultrahangos rázás szétbontja őket.



2.ábra. Attritor malommal előállított minták XRD mérési eredményei: a) tojáshéjból készült minta, b) kagylóhéjból készült minta
Fig.2. SEM pictures of the eggshell samples: attrition milled samples: a) without heat treatment, b) 600°C c) 800°C, d) 900°C, ball milled samples e) without heat treatment n, f) 600°C, g) 800°C, h) 900°C



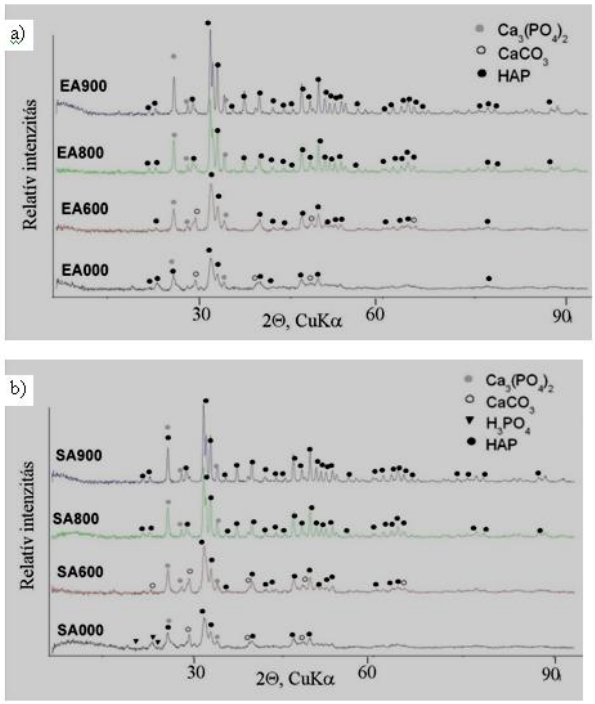
3.ábra. Bolygómalommal előállított minták XRD mérési eredményei: a) tojáshéjból készült minta, b) kagylóhéjból készült minta

Fig.3. SEM pictures of the seashell samples: attrition milled samples: a) without heat treatment , b) 600°C c) 800°C, d) 900°C, ball milled samples e) without heat treatment n, f) 600°C, g) 800°C, h) 900°C

3.2. Röntgendiffrakciós (XRD) elemzés

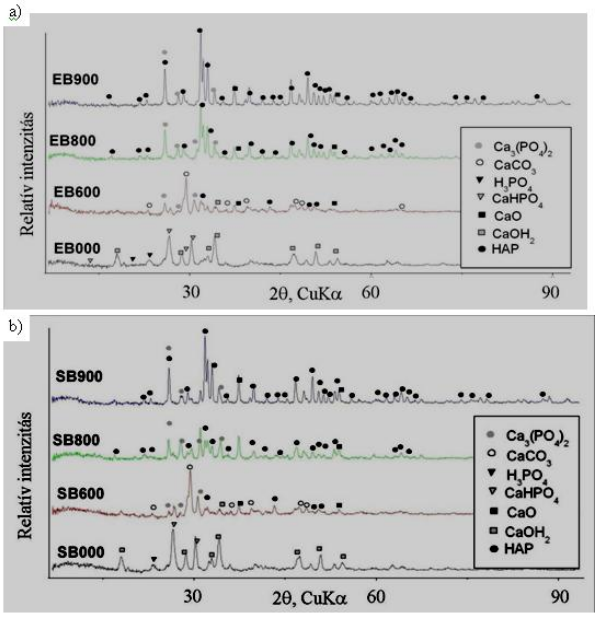
A röntgendiffrakciós elemzésből látszik, hogy a hőkezeletlen mintákban többféle kalcium és foszfát származékok találhatóak. Az őrlési módszerek különbözősége itt is jelentős hatással bírt, ugyanis az attritiros őrlést követően részben már kialakult a HAp fázis, míg a bolygómalommal előállított mintáknál kalcium-hidroxid és kalcium-hidrogénfoszfát volt a porok fő összetevője. A hőkezelés hatására 600 °C-on karbonát ionok épülnek be a mintákba, amelyek a hidroxid és hidrogénfoszfát szubsztituenssekkel együtt 800 °C eltűnnek, 900 °C pedig már szinte kizárólag nanokristályos HAP alkotja a mintáinkat a minimális mennyiségben jelenlévő trikalcium-foszfát mellett. Ezen túl még felületi OH csoportok is keletkeznek a mintákban, valamint a karbonát ionok sem tűnnek el teljesen: nem kristályos formában, de jelen vannak 800 és 900 °C-on.

Adott malom, illetve hőmérséklet esetében, a kiindulási anyagtól függetlenül nem volt nagy eltérés a hőkezelt porokban megfigyelhető fázisok között (4 és 5. ábra).Az attritoros mintáknál már hőkezelés nélkül is kialakultak a HAp kristályok (4. ábra, SA000), míg a bolygómalmos mintánál ez a folyamat a 800 °C-on kezelt mintánál kezdődik el (5. ábra, EB800 és SB800). A hőkezeletlen bolygómalmos mintáknál (5. ábra, EB000, SB000) kalcium-hidroxid és kalcium- hidrogénfoszfát mellett foszforsav kristályok találhatóak meg jelentős mennyiségben. 600 °C-on az összes mintánál megfigyelhető az addig nem kimutatható kalcium-karbonát vonalainak intenzitás növekedése. A bolygómalmos mintánál kalcium-oxid is kialakul. 600 °C fölött gyakorlatilag nincs különbség az adott módszerrel készült minták között: HAp-ból és trikalcium-foszfátból állnak. A hőmérséklet növekedésével a HAp kristályképződés felgyorsul.



4 ábra.. SEM képek a tojáshéjból készült minták szerkezetéről. Attritor malommal készült minták:a) hőkezeletlen, b) 600°C c) 800°C, d) 900°C, bolygómalommal készült minták e) hőkezeletlen, f) 600°C, g) 800°C, h) 900°C

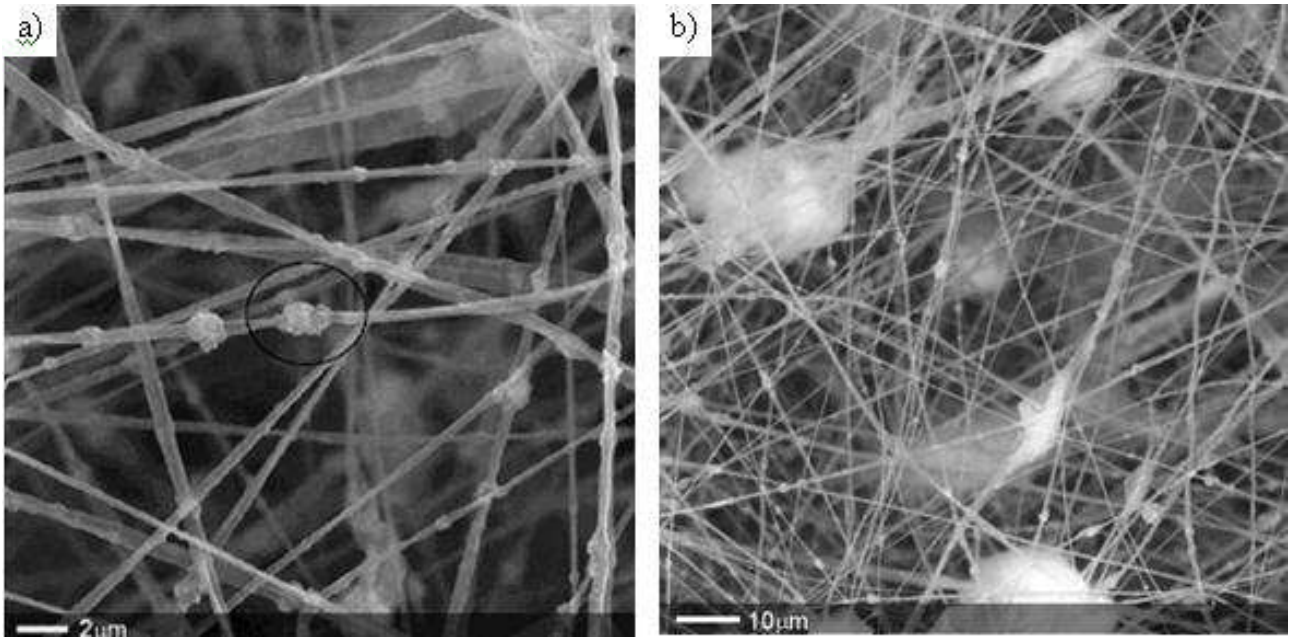
Fig.4. XRD results of the attrition milled samples: a) eggshell samples, b) seashell samples



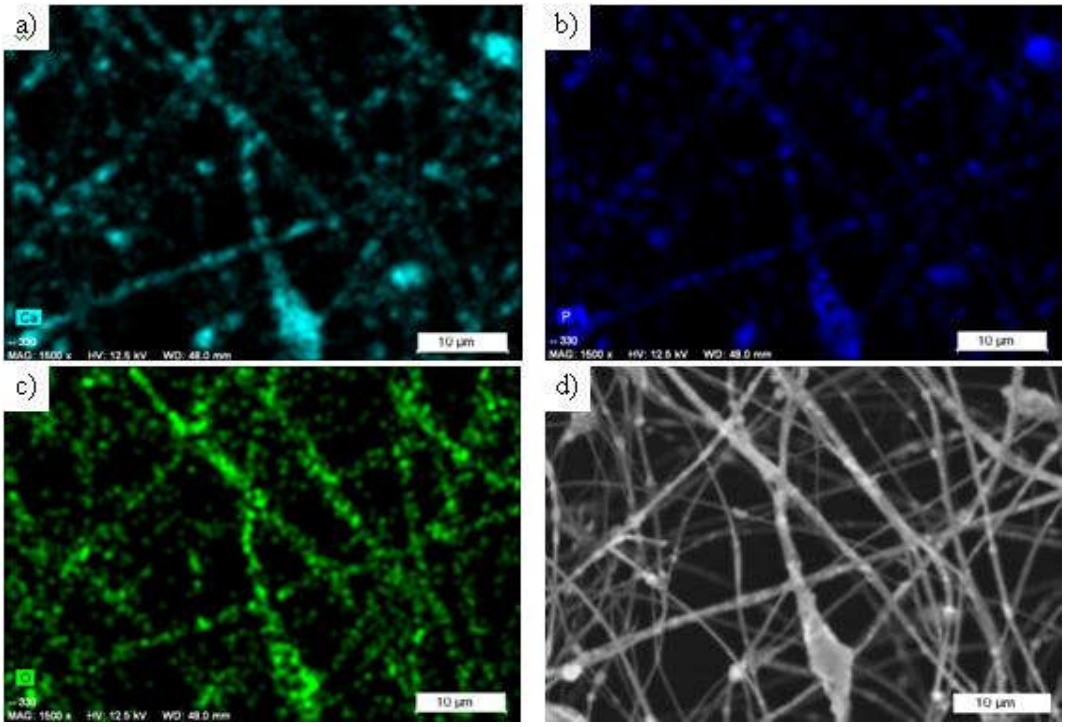
5. ábra. SEM képek a kagylóból készült minták szerkezetéről.

Attritor malommal készült minták: a) hőkezeletlen, b) 600°C c) 800°C, d) 900°C, bolygómalommal készült minták: e) hőkezeletlen, f) 600°C, g) 800°C, h) 900°**C**
Fig.5. XRD results of the ball milled samples: a) eggshell samples, b) seashell samples

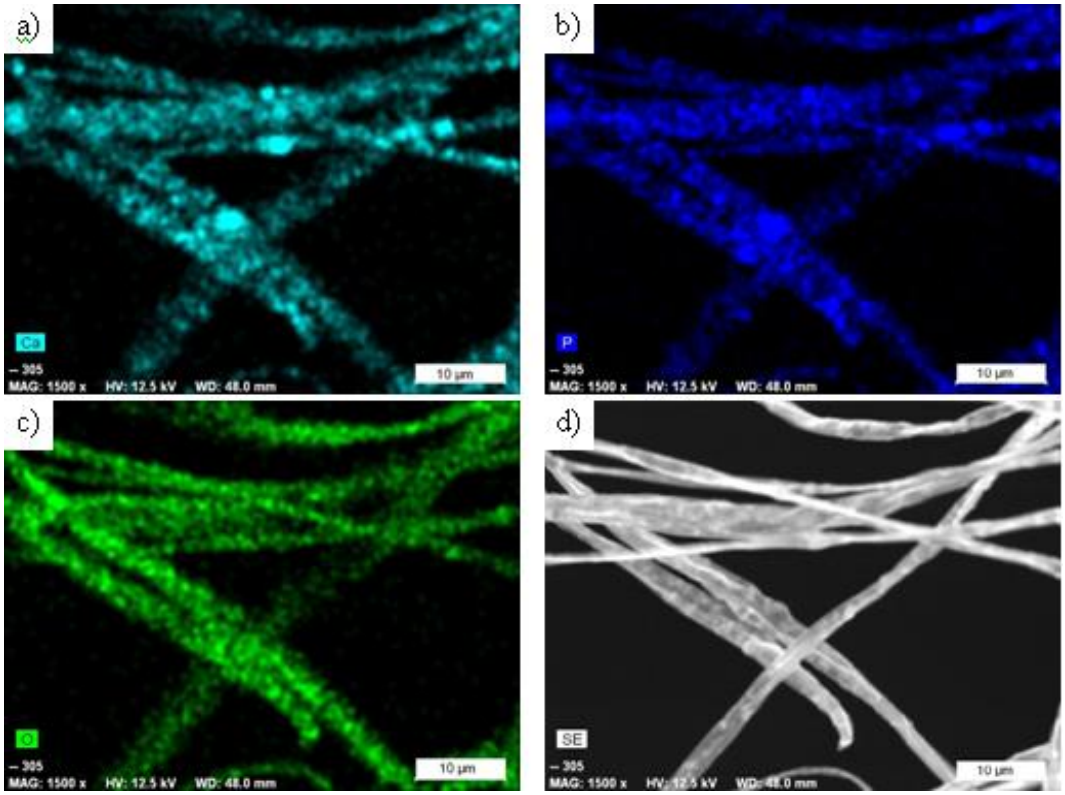
Az elektromos fonással előállított aceton-ecetsavas minták SEM felvételén (6a. ábra) jól látható, hogy a szálátmérők méreteloszlása viszonylag egyenletes: 500-1000 nm, illetve párszáz mikrométer nagyságú polimer gömbök („bead"-ek) is képződtek (6b. ábra). Az aceton-ecetsavas minták EDS elemtérkép vizsgálata (7. ábra) megerősítette, hogy a HAp az elektromos fonás során belekerült a CA szálakba, nem ült ki a fecskendőben. A térképeken viszont jól látható, hogy az eloszlása nem egyenletes. Néhol 1-2 μm-es klasterek vannak, máshol egyáltalán nem mutatható ki a Ca (7a. ábra) vagy P (7b. ábra) jelenléte. Az O (7c. ábra) azért egyenletes eloszlású, mert azt a cellulóz-acetát is tartalmazza.



6. ábra SEM képek az aceton-ecetsavas mintáról: a) a polimer szálakban agglomerálódott HAp szemcsék, b) polimer gömbök („bead"-ek) a szálszerkezetben
Fig.6. SEM pictures of the acetone-acetic acid samples: a) agglomerated HAp grains in the fibres, b) beads in the mats



7.ábra. EDS elemtérkép az aceton-ecetsavas mintáról:a) Ca, b) P, c) O eloszlásáról, d) eredeti SEM felvétel
Fig. 7. Element mapping of the acetone-acetic acid samples: a) Ca, b) P, c) O and d) the general view (SEM image).



8.ábra EDS elemtérkép az aceton-izopropanolos mintáról: a) Ca, b) P, c) O eloszlásáról, d) eredeti SEM felvétel
Fig. 8. Element mapping of the acetone-propanol samples: a) Ca, b) P, c) O and d) the general view (SEM image)

A létrehozott szálak tulajdonságai nagymértékben függnek az elektromos fonás során alkalmazott paraméterektől. Vizsgálva a beállítási paraméterek hatását az alábbiakat állapítottuk meg:

1. Feszültség: 8 kV alatt nem volt elegendő a feszültség ahhoz, hogy átvigye az oldatot/szálakat a targetre, 10 kV-on nem volt észrevehető különbség, 25 kV-on azonban már vékonyabb szálak és sokkal több polimer gömb („bead") képződött.

2. Távolság a tű és a target között: Nem igazán volt befolyással a szálak morfológiájára, túl kis távolságnál (5 cm) nem párolgott el az oldószer, ezért a minta összefolyt, nagy távolságnál(>25 cm) pedig a szál nagyon gyakran megszakadt, ezért szemmel is jól látható, körülbelül fél mm átmérőjű polimer gömbök („bead"-ek) keletkeztek.

3. Tapasztalataink szerint a tű átmérője és alakja nem volt jelentős befolyással a szálak morfológiájára. A felhasznált tűk 0,2; 0,4; 0,5; 0,8; 1 mm átmérővel rendelkeztek. A 0,2 mm-es tű könnyen eltömődött, ezért ezzel nem sikerült mintákat létrehozni. A többi, különböző átmérőjű tűvel kialakított minta között szignifikáns különbség nem volt megfigyelhető.

4. A kifolyás sebességének jelentős hatása volt a mintákra. Kis kifolyási sebességnél ugyanis a tű nagyon gyakran beszárad, ami miatt le kell állítani a kísérletet, letisztítani a tűt, majd újraindítani. Nagyobb kifolyási sebességnél viszont nem jut elég töltés az oldatra, ezért a szál gyakran megszakadhat. A kifolyási sebesség maximumát jelentős mértékben a tű átmérője és az oldat viszkozitása befolyásolja.

5. Sok preparáció tapasztalata alapján megállapítottuk, hogy a HAp/CA arányt egy adott szintig lehet növelni. Ez az arány tapasztalataink szerint 40/60 és 50/50 m/m között van; kísérleteink során 40/60-at használtunk. Ennél nagyobb arányt alkalmazva nem lehet az oldatot „electrospinningelni", illetve a többlet HAp kiülepszik a fecskendőben.

Az aceton-izopropanolos minták minden tekintetben felülmúlták az aceton-ecetsav oldószerrel készülteket. Az tapasztaltuk, hogy annak ellenére, hogy az átlagos szálátmérő némiképp nagyobb volt, mint az aceton-ecetsavas minták esetében, a HAp diszperzója a CA szálakban minden mintánál megfigyelhető volt. Fontos kiemelni azt is, hogy ezekben a mintákban nem alakultak ki polimer gömbök („bead"-ek), mivel az izopropanol dielektromos konstansa, viszkozitása, vezetőképessége nem segíti elő azok képződését. Az EDS elemtérképből (8. ábra) jól látszik a HAp homogén eloszlása a CA szálakban. Az átlagos szálátmérő egyenletesnek tekinthető: 1000±150 nm.

Összefoglalás

Attritor malmos őrléssel sikerült utólagos hőkezelés nélkül is nano-hidroxiapatit struktúrát előállítani - míg bolygómalommal nem tudtuk a szemcseméretet nano mérettartományba csökkenteni.

A hőkezeletlen HAp azonban még nem alkalmas biológiai implantátumnak, mivel más szennyező anyagok is megtalálhatóak benne, ezért szükség van még egy hőkezelésre. Ezt követően már nagy tisztaságú, nanokristályos, biokompatibilis és bioaktív hidroxiapatit por állítható elő. Elektromosfonással előállítottunk azonos vastagságú, biokompatibilis és biodegradábilis polimerből készült nanoszálakat, amelyek nagy mennyiségű hidroxiapatitot tartalmaznak. A hidroxiapatit egyenletesen oszlik el a szálakban, ami rendkívül előnyös. Fontos megjegyezni, hogy a preparációk során csak lágy kémiai módszereket alkalmaztunk, nem használtunk mérgező vegyszereket és nem termeltünk nem újrahasznosítható hulladékot.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást az OTKA 76181 pályázat, az NKTH Öveges József Pályázat, az MTA-NSF-OTKA kétoldalú pályázat és egy magyar-dél-koreai kormányközi bilaterális TéT projekt (2010-2011) támogatta.

Irodalom

[1] K.D. Groot, Biomaterials 1 (1980) 47.
[2] Hench LL. Bioceramic: from concept to clinic. J Am Ceram Soc 1991;74(7):1487–510.
[3] Yamamuro T, Hench LL, Wilson J, editors. Calcium phosphate and hydroxyapatite ceramics. Handbook of bioactive ceramics, vol. 2. Boca Raton: CRC Press; 1990.
[4] Jarcho M, Kay JF, Gumar KI, Doremus RH, Drobeck HP. Tissue, cellular and subcellular events at a bone–ceramic hydroxylapatite interface. J Bioeng 1977; 1:79–92.
[5] U. Ripamonti, J. Crooks, L. Khoali, L. Roden, Biomaterials 30, 1428–1439 (2009)
[6] Cs. Balázsi, F. Wéber, Zs. Kövér, E. Horváth, Cs. Németh, J. of the Eur. Ceram. Soc. 27, 1601–1606 (2007)
[7] Kenneth S. Vecchio, Xing Zhang, et al., Acta Biomaterialia 3(2007) 910–918.
[8] A. CuK neyt Tas, Biomaterials 21, 1429-1438 (2000)
[9] A. Bigi, E. Boanini, K. Rubini, J. Solid State Chem. 177 (2004) 3092.
[10] Y.X. Pang, X. Bao, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 1697.

[11] M.J. Phillips, J.A. Darr, Z.B. Luklinska, I. Rehman, J. Mater. Sci. Mater. Med. 14 (2003) 875.
[12] G.K. Lim, J. Wang, S.C. Ng, C.H. Chew, L.M. Gan, Biomaterials 18 (1997) 1433.
[13] W. Kim, Q.W. Zhang, F. Saito, J. Mater. Sci. 35 (2000) 5401.
[14] L.Y. Huang, K.W. Xu, J. Lu, J. Mater. Sci. Mater. Med. 11 (2000) 667.
[15] M. Yoshmura, H. Suda, K. Okmoto, K. Loku, J. Mater. Sci. 29 (1994) 3399
[16] Cs. Balázsi, et al., Mat. Sci. For. 537-538, 105-112 (2007)

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA
MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS * ÁLLAPOTELLENŐRZÉS
Elektronikus folyóirat
2010/1-2

Nem elegyedő polimer keverékek szerkezete és mechanikai tulajdonságai
Morphology and mechanical properties of immiscible polymer blends

Jánoki Gábor – Ronkay Ferenc

Kulcsszavak: PET, PE, polimer keverék, morfológia, mechanikai tulajdonságok
Keywords: PET, PE, Polymer blend, morphology, mechanical properties

Summary

In this study the morphological and mechanical characteristics of PET/PE blends have been mapped at various compositions. The possibilities of improving the morphological and thus the mechanical properties have been studied. Blends have been successfully developed with extremely high impact energy which exhibits six times higher tensile strength than the other blends. These and similar developments which will probably play important role in the industry and in recycling will allow saving a lot of energy, time and money. In the case of mixed plastic wastes deposited in landfills it will be enough to ensure that the components are mixed in the ratio determined for the optimum blends, then complex polymer wastes might be ground and utilized without separation.

Összefoglalás

Munkánk során vizsgáltuk a PET és PE eltérő keverékarányainál mért morfológiai és mechanikai jellemzőit, és tanulmányoztuk hogyan lehetséges a blendek morfológiai illetve ebből következően a mechanikai tulajdonságait javítani. Sikerült kifejleszteni olyan blendet, amely kiemelkedően nagy, akár hatszor nagyobb ütőszilárdsággal rendelkezik az alkotókhoz képest, illetve a mechanikai vizsgálatok során több mint kétszeres szakítószilárdságot mutatott a többi keverékhez képest. Az ilyen és ehhez hasonló fejlesztésekkel, amelyeknek az iparban, illetve az újrahasznosítás során hosszú távon előreláthatólag komoly szerepe lesz, nagyon sok energiát, időt és pénzt lehet megtakarítani. Például a hulladéklerakókban elhelyezett szétválogatás nélküli több alkotókból álló műanyagoknál csak arról kell majd gondoskodni, hogy a kifejlesztett blendnek megfelelő térfogat százalékos arányban legyenek az egyes alkotók és akkor a továbbiakban szétválogatás nélkül bedarálhatók és újrahasznosíthatók az összetett polimer termékek.

1. Bevezetés

Napjainkban elmondható, hogy világszerte egyre nagyobb a műanyagok jelentősége. Ebből következik, hogy egyre nagyobb mennyiségű műanyag kerül felhasználásra, így az ebből keletkező hulladék mennyisége is egyre nő. A szintetikus polimer hulladékok újrahasznosításának több szintje ismeretes, amelyek közül a hőre lágyuló műanyagok esetében a fizikai újrahasznosítás az egyik legjobb megoldás [1]. Ez az eljárás számára azonban problémát jelentenek keverék polimerek, amelyeknél az egyes polimer fázisok önmagukban újrahasznosíthatók lennének, de keverve csak az égetőkben, illetve lerakókban kaphatnak helyet, mert az alkotók szétválasztása megoldhatatlan, vagy túl költséges/körülményes lenne. Jelenleg azonban nagyszámú és többféle műanyag alkatrészből álló termékek kerülnek be a hulladék feldolgozó üzemekbe, ahol rengetek idő és energia szükséges az alkotó elemekre való szétbontáshoz, hogy azok újra feldolgozhatóvá váljanak.

Polimer blendek esetén homogén és heterogén rendszerekről beszélhetünk. A polimer keverékek tulajdonságait döntően a rendszer mikroszerkezete határozza meg, amely elsődlegesen a polimer fázisok elegyíthetőségétől függ. Polimer komponensek összekeverése esetén a fázisok száma, a kialakult szerkezet és ennek következtében a keverék tulajdonságai is ettől függnek. Termodinamikai értelemben vett elegyíthetőségről akkor beszélhetünk, ha egy keverékben teljesen homogén szerkezet alakul ki, és a komponensek molekuláris szinten elegyednek. Ilyenkor az egyetlen fázist alkotó rendszert, egyetlen Tg – átalakulási hőmérséklet jellemzi. Nem elegyíthető polimerek heterogén szerkezetű keveréket alkotnak. Meg kell említeni még egy nagyon fontos tényezőt a polimer blendek esetében, ez pedig nem más, mint a polimer komponensek összeférhetősége. Az összeférhetőség gyakorlati (nem termodinamikai) közelítés és minden keverékre alkalmazható. Jó összeférhetőségűnek azokat a rendszereket nevezzük, amelyek gyakorlati szempontból az adott célnak megfelelő tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezek a keverékek lehetnek egy- vagy többfázisúak, és tartalmazhatnak az összeférhetőség javítására szolgáló további komponenseket is. A polimer keverékek összeférhetősége igen különböző mértékű lehet, a komponensek eltérő mértékben oldódhatnak egymásban. Az összeférhető-

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék (Jánoki Gábor hallgató, dr. Ronkay Ferenc adjunktus)

ségtől függően különböző mikroszerkezet alakulhat ki, változhat a heterogenitás mértéke [2].
Jelen kutatás célja, olyan újrahasznosítás szempontjából kedvező polimer keverékek előállítása, fejlesztése, amelyekkel hosszú távon elkerülhetőek lennének a polimerek alkotókként való szétválogatásának munkaerő-, energia- és költség vonzatai úgy, hogy közben eleget tesznek a szükséges minőségi feltételeknek. Munkák során eredeti anyagok segítségével állítottam elő különböző heterogén rendszerű blendeket, melyek különféle tulajdonságait vizsgáltam, valamint tanulmányoztam milyen jellemzők befolyásolják, illetve miként lehet javítani a blendek viselkedését tekintettel a későbbi kutatásokra, ahol az elért eredményeket további fejlesztésekkel már újrahasznosított anyagokra is rá lehet vetíteni.

2. Felhasznált anyagok, gyártási és alkalmazott mérési eljárások

Az eljárásokhoz két nem elegyedő poliemrt: Arnite D04 300 (DSM) típusú polietilén-terftalát (PET), valamint K38-20 (INEOS) típusú polietilén (PE) anyagokat használtunk fel. A blendek vizsgálatához szükséges próbatestek előállításánál hét különböző összetételű blendet készítettünk, mindegyiket üvegszálas erősítéssel, illetve üvegszál nélkül is. A blendek alkotóinak térfogataránya a következő volt: PET/PE = 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100. Az üvegszálas próbatestek esetében a 100% PET/PE keverékhez képest 15tf% EC 2400 P224 Saint Gobain Vetrotex típusú üvegszál volt keverve minden térfogataránynál.
Elsőként a megfelelő arányokban összekevert PET/PE granulátumokat egy BRABENDER típusú extrúderrel extrudáltuk. Az extruder zónahőmérsékletei: 260°C, 260°C, 260°C, 265°C. A csiga L/D aránya 20 volt. Ezután az extrudátumokat egy SB PLASTICSMACHINERY típusú darálóval őröltük granulátumokká. Az anyagokat az extrudálás, valamint az ezt követő feldolgozási eljárások előtt is, négy órán át szárítottuk 110°C-on. Az extrudátum egy részén folyékony nitrogénben való törés után pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatokat végeztünk egy JEOL JSM – 638OLA típusú berendezésen, másik részéből fröccsöntött próbatesteket készítettünk egy ARBURG 320C típusú fröccsgép segítségével. A fröccsöntőgép fűtőzónáiban a hőmérsékletek a következőképpen voltak beállítva: 285°C, 280°C, 275°C, 270°C, 260°C. A befröccsentési áram 50 cm3/sec, az utónyomási idő 20 másodperc volt. A csiga 15/min állandó fordulatszám és 5 bar torlónyomás mellett dolgozott. A próbatestek egy részét folyékony nitrogénben való törés után szintén SEM-el vizsgáltuk, másik részét szakító és ütő vizsgálatoknak vetettük alá. A szakítóvizsgálatokat egy ZWICK Z020 típusú berendezéssel végeztük 10 mm/perc szakítósebességgel, az ütővizsgálatokat egy CEAST Impact Junior típusú berendezéssel mértük 23°C-on. A mechanikai jellemzők pontosabb magyarázata érdekében sor került csepplehúzásos vizsgálatra is, melynél a PET-üvegszál, PE–üvegszál, valamint a PET és PE közötti adhéziós kapcsolatot vizsgáltuk. Ennél az eljárásnál egy ZWICK Z005 szakítógépre szerelt MITUTOYO 350-542-30 típusú csepplehúzó berendezés segítségével mértük azt az erőt, ami szükséges ahhoz, hogy a polimer csepp leváljon a szálról [3].

3. Vizsgálati eredmények és értékelés

3.1 Csepplehúzó vizsgálatok

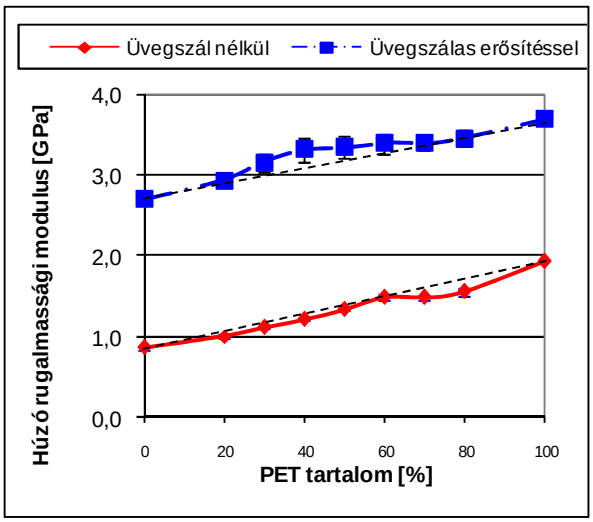
A PET és PE között igen kis τ értékek mutatkoztak, amint azt az 1. táblázat is mutatja, tehát a tapadás a két polimer között kicsi. Az üvegszál és a polimerek közötti tapadás ennél lényegesen nagyobbra adódott. Összehasonlítva az üvegszálra olvasztott PE csepp τ értékét, az üvegszálra olvasztott PET csepp τ értékével, az utóbbi esetben háromszor nagyobb eredmények jöttek ki, mely arra enged következtetni, hogy a PET-nek jobb a kötődése az üvegszálhoz, mint a PE-nek.

Anyagok	Húzóerő [N]	τ [MPa]
PET/PE	0,61	1,77
PET/GF	0,15	13,46
PE/GF	0,093	7,79

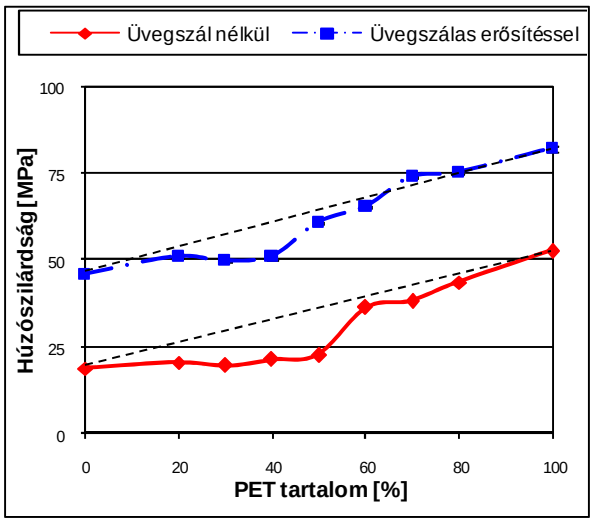
1. táblázat Csepplehúzó vizsgálatok eredményei
Table 1 Results of the microdroplet tests

3.2 Szakítóvizsgálatok

A próbatestek szakítása során mértem az erőt és a nyúlást, amelyekből a rugalmassági moduluszt határoztunk meg. Az eredmények (1. ábra) azt mutatták, hogy mind az üvegszál nélküli, mind pedig az üvegszálas próbatestek esetén a PET tartalom növekedésével egyre nagyobb merevségű blend érhető el, mivel a PET-nek nagyobb a rugalmassági modulusza, mint a PE-nek. Az üvegszál nélküli próbatesteknél a rugalmassági modulusz értékek változása az összetétel függvényében követi a keverékszabályt, viszont az üvegszálas próbatesteknél ez a növekvő tendencia egészen 80%-os PET tartalomig figyelhető meg, onnantól a PET tartalom további növekedésével kis mértékben ugyan, de csökken a modulusz. Természetesen ezek az értékek a keverékszabály értelmében csak kis deformációnál vannak érvényben, mivel itt a fázisok még együtt dolgoznak [5].



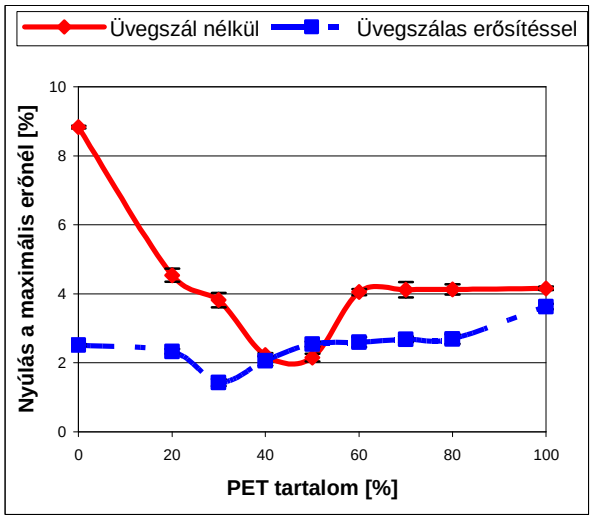
1. ábra Üvegszálas és üvegszál nélküli fröccsöntött próbatestek rugalmassági modulusza
Fig. 1 Results of the tensile modulus for injection molded test specimens with and without glass fibres



2. ábra Üvegszálas és üvegszál nélküli fröccsöntött próbatestek húzófeszültsége
Fig. 2 Tensile test results for injection molded test specimens with and without glass fibres

A húzószilárdsági eredmények a 2. ábrán láthatóak. Az ábrát elemezve megállapítható, hogy az üvegszálas blendeknél jóval nagyobb húzószilárdsági értékek jöttek ki, mint az üvegszál nélküliek esetében. Ez a csepplehúzó vizsgálatoknál bizonyítást nyert PET-üvegszál közötti jobb adhéziós viszonyoknak tudható be. Az egyes fázisok térfogat százalékos arányának szempontjából nézve a különböző blendek esetén 40-50%-os PET tartalomig nem látható szignifikáns eltérés az anyagok húzószilárdságában, viszont ezen értékeknél hirtelen megnövekszik a húzószilárdság, amely az anyagban megjelenő fázisinverziónak, illetve ebből következően létrejövő, úgynevezett IPN (Inter Penetrating Network) szerkezetnek köszönhető [2, 4]. Az IPN szerkezetnél a keveréket alkotó két fázis, szalagokból álló egymásba hatoló hálós szerkezetet vesz fel, ellentétben a többi összetételnél megfigyelhető diszpergált szerkezettel, ahol a befoglaló mátrixban a kisebb arányú résztvevő fázis gömbök formájában oszlik el. A hálós szerkezetben résztvevő fázisok egymásba akadva tapadnak úgy, hogy a húzás irányával megegyező irányú szalagok elszakításához a morfológiának, illetve az egymásba akadásnak is köszönhetően nagyobb erő szükséges. Ez a jelenség ad okot a fázisinverzió környékén kialakult IPN szerkezetnél mért hirtelen húzószilárdság növekedésnek. A 50-60tf%-nál nagyobb PET tartalmú próbatesteknél jelentős mértékben nő tehát a húzószilárdság az üvegszál nélküli próbatestek esetén. Üvegszálas erősítés esetén az IPN szerkezet nem gyakorolt jelentős hatást a keverékek mechanikai tulajdonságaira.

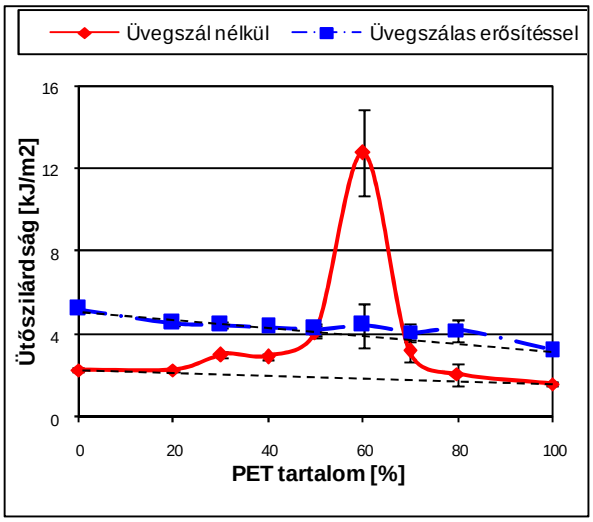
A maximális erőnél mért nyúlás (3. ábra) nyúlás üvegszálas próbatestek esetében nem mutatott különösebb eltérést. Az üvegszál nélküli próbatestek esetén viszont már nagyobb különbségekről beszélhetünk. A tiszta PE-nél mintegy 9%-os nyúlás figyelhető meg a próbatesteknél, ami a PET arányának növekedésével jelentősen csökken egészen 50%-os PET tartalomig, vagyis a valószínűsített fázisinverzióig, ahol a függvény eléri minimumát. Ettől a ponttól a görbe monoton növekvő tendenciát mutat egészen 60%-os PET tartalomig, ahonnét egészen 100%-ig nem észlelhető jelentős változás.



3. ábra Üvegszálas és üvegszál nélküli fröccsöntött próbatestek húzófeszültségnél mért nyúlása
Fig. 3 The elongation measured at the maximum tensile stress for injection molded test specimens with and without glass fibers

3.3 Ütővizsgálatok

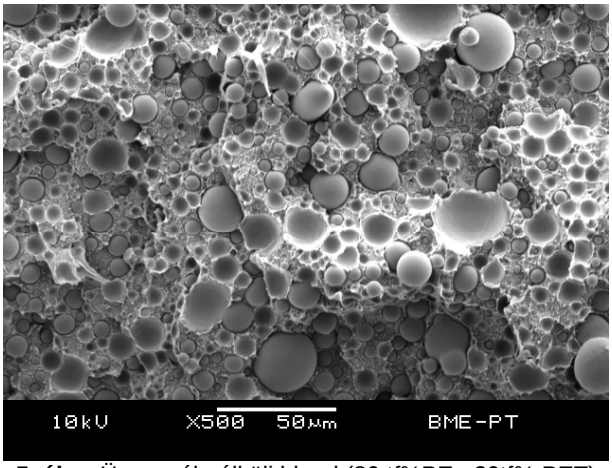
A vizsgálatok során különösen magas ütőenergia értékeket mutattak az üvegszál nélküli, 60tf% PET tartalmú próbatestek, ahol akár hatszor akkora ütőmunka értékek is mutatkoztak, mint az ettől eltérő tf%-ban PET-et tartalmazó próbatesteknél (4. ábra). Az eredmények a szakítóvizsgálatok során mért számokkal egybevágnak, mivel ennél a keverékaránynál megnövekedett a húzószilárdság is. A jelenség ismét csak morfológiai tényezőkre vezethető vissza, illetve a húzófeszültségi vizsgálatoknál magyarázott IPN szerkezethez. A hálós szerkezetben résztvevő egymásba hatoló fázisok, amelyek merőlegesen helyezkednek el az ütés irányára, jobban elnyelik az energiát, ellentétben a diszpergált szerkezetnél mátrixban jelenlévő gömbökkel, amik geometriájukból adódóan nem rendelkezhetnek olyan mértékű energia elnyelő képességgel, és egymásba akadásról sem beszélhetünk az esetükben. Ezzel magyarázható az IPN szerkezetnél mért különösen nagy ütőenergia.



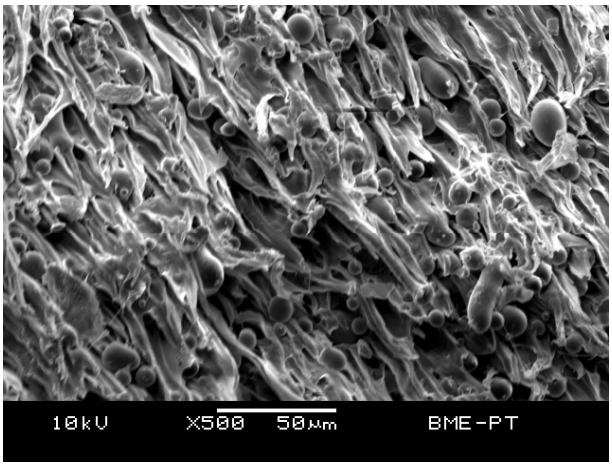
4. ábra Az üvegszálas és üvegszál nélküli fröccsöntött próbatesteken végzett ütővizsgálatok eredményei
Fig. 4 Impact test results obtained on injection molded test specimens with and without glass fibres

3.4 Elektronmikroszkópos vizsgálatok

Az 5. ábrán a 15/min fordulatszám mellett extrudált, üvegszál nélküli, 20tf%-ban PET-et tartalmazó blend elektronmikroszkópos felvétele látható. Jól kivehetőek a 80tf%-os PE mátrixban elhelyezkedő kisebb-nagyobb PET gömbök. A 6. ábrán a PE mátrix átalakulásának kezdeti fázisa látható, ahogyan a mátrix szálas szerkezetűvé válik a PET tartalom növekedésével. A szálak ezt követően rövidebb szálakra bomlanak fel, majd kisebb-nagyobb gömbökké alakulnak át. Közben a PET gömbökön a szállá való átalakulás kezdeti jelei mutatkoznak, melyet a 7. ábrán láthatunk, amely során a csepp elkezd deformálódni, míg végül szál formájában összeolvad a többi PET gömbökből átalakult szállal és a 8. ábrán látható tömbök formájában jelenik meg. Ez már a korábban taglalt IPN szerkezetnek felel meg. A 80tf%-ban PET-et tartalmazó keverékben már felbomlanak, illetve egységes mátrixszá alakulnak át a PET tömbök.

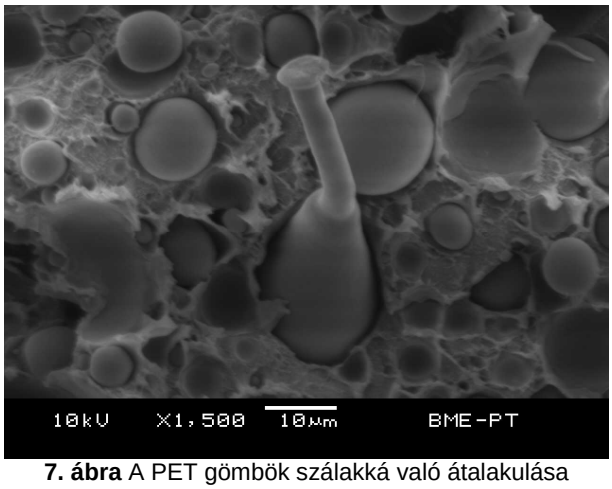


5. ábra Üvegszál nélküli blend (80 tf%PE : 20tf% PET)
Fig. 5 Blend without glass fiber, magnification: 500x, PET spheres in 80 vol% PE matrix

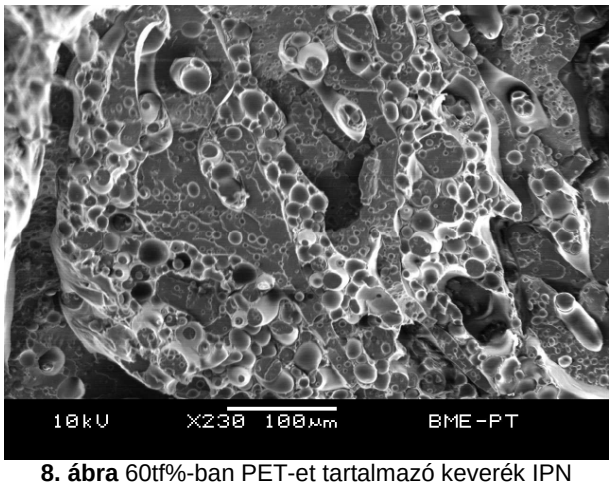


6. ábra 40tf%-ban PET-et tartalmazó blend. A PE mátrix szálas szerkezetűvé való átalakulása
Fig. 6 Blend containing 40 vol% PET, PE matrix becomes gradually fibrillar

Az üvegszálas extrudált keverékek esetében hasonlóképpen mennek végbe a fázisátalakulások, azzal a ténnyel egybevéve, hogy a PET tartalom növekedésével egyre több anyagot láthatunk az üvegszálak felületére tapadva, amelynek oka, hogy a PET kötődése jobb az üvegszálhoz, mint a PE-nek, és amely már korábban a csepplehúzó vizsgálatok eredményeit vizsgálva bizonyítást is nyert.



7. ábra A PET gömbök szálakká való átalakulása
Fig. 7 Transformation of PET spheres into fibrils



8. ábra 60tf%-ban PET-et tartalmazó keverék IPN szerkezettel
Fig. 8 A blend containing 60 vol% PET with the developed IPN structure

A fröccsöntött próbatesteknél nagyobb nyírósebesség miatt a gömbök kisebb méretűek lettek, és egyenletesebb eloszlást vettek fel a mátrixban 9. ábra. A fázisinverzió, illetve a kialakult IPN szerkezet, a fröccsöntött próbatestek esetében is az extrudált próbatestekhez hasonlóan 60tf% PET tartalomnál jelenik meg, valamint a korábban taglalt különösen nagy ütőmunka érték is ennek a szerkezetnek köszönhető, amelyet a SEM felvétlek is megerősítenek.

9. ábra 80tf%-ban PET-et tartalmazó üvegszál nélküli fröccsöntött keverék
Fig. 9 Injection molded blend without glass fiber containing 80 vol% PET

4. Összefoglalás

Munkánk során vizsgáltuk a PET és PE eltérő keverékarányainál mért morfológiai és mechanikai jellemzőit, és tanulmányoztuk hogyan lehetséges a blendek morfológiai illetve ebből következően a mechanikai tulajdonságait javítani. Sikerült kifejleszteni olyan blendet, amely kiemelkedően nagy, akár hatszor nagyobb ütőszilárdsággal rendelkezik az alkotókhoz képest, illetve a mechanikai vizsgálatok során több mint kétszeres szakítószilárdságot mutatott a többi keverékhez képest. Az ilyen és ehhez hasonló fejlesztésekkel, amelyeknek az iparban, illetve az újrahasznosítás során hosszú távon előreláthatólag komoly szerepe lesz, nagyon sok energiát, időt és pénzt lehet megtakarítani. Például a hulladéklerakókban elhelyezett szétválogatás nélküli több alkotókból álló műanyagoknál csak arról kell majd gondoskodni, hogy a kifejlesztett blendnek megfelelő térfogat százalékos arányban legyenek az egyes alkotók és akkor a továbbiakban szétválogatás nélkül bedarálhatók és újrahasznosíthatók az összetett polimer termékek.

Köszönetnyilvánítás

A cikk megjelenését a Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal (OM-00266/2008), az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA PD 72722) és a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíja támogatta.

Irodalom

[1] Czvikovszky Tibor, Nagy Péter, Gaál János: A polimertechnika alapjai; Műegyetemi kiadó, Budapest, (2000).
[2] Pukánszky Béla: Polimer keverékek és kompozitok; Műanyag- és Gumiipari Tanszék, Budapest, (2003).
[3] Czigány Tibor, Morlin Bálint: A csepplehúzó mérési módszer továbbfejlesztése szál-mátrix határfelületi adhézió vizsgálatához; Műanyag és Gumi, 45, (2008), 478-482.
[4] Chuai Chengzhi, Kristoffer Almdal, Ib Johannsen, Jorgen Lyngaae-Jorgensen: Morphology evolution of polycarbonate-polystyrene blends during compounding; Polymer, 42, (2001), 8217-8223.
[5] Robert Maksimov, Merii Meri, Martins Kalnin and Janis Zicans: Mechanical Properties of Polyethylene and Poly(ethylene terephthalate) Blends; Mechanics of Composite Materials, 39, (2003), 189-196.

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA
MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS * ÁLLAPOTELLENŐRZÉS
Elektronikus folyóirat
2010/1-2

Anyagtulajdonságok modellezése és mérése fröccsöntési szimulációhoz
Modelling and measurement of material properties for injection moulding simulations

Kovács József Gábor

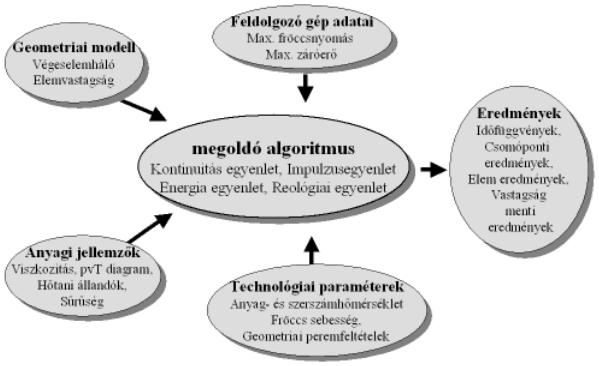
Kulcsszavak: polimer, fröccsöntés, szimuláció
Keywords: polymer, injection moulding, simulation

Abstract

Nowadays it is common in polymer processing technologies such as in injection moulding to use computer simulations. The injection moulding simulation software is based on an algorithm describing the physical phenomena mathematically. In our work the import of self-prepared materials – 10, 20, 30 wt% fibre filled polypropylene – to simulation database was performed. Mathematical modelling and definition of the material related constants as well as their adaptation into simulation software were needed for the applicability of these materials in analyses. For this purpose processing properties of the materials like viscosity, specific volume behaviour and thermal characteristics were defined. On the base of the measurement results the mathematical models of the materials were created.

Bevezetés

Napjainkban mindinkább elterjedt a számítógépes tervezés, amely nem zárul le a termék geometriai modelljének megalkotásával, hanem tovább folytatódik annak geometriai optimalizálásával és a gyártástechnológia szimulációjával. Az általános gépészeti tervezésben, de még inkább a műanyag-feldolgozásban a méretezési eljárások számos esetben olyan bonyolult rendszert alkotnak, hogy azokat nem lehet analitikusan, zárt formában megoldani. A számítástechnika fejlődésével lehetővé vált a numerikus közelítési eljárások, azon belül a végeselemes módszerek alkalmazása (FEM – Finite Element Method), amelyek régebben túl sok időt vettek igénybe. A tervezési és megmunkálási műveletek modellezését a folyamatmodellezés (CAE – Computer Aided Engineering) követte, amely jelentős térhódítással rövid idő alatt meghatározóvá vált a termékfejlesztésben. Napjainkban a polimer-feldolgozás minden területén alkalmaznak valamilyen számítástechnikai eszközt és módszert. Számítógépekkel oldanak meg rendkívül bonyolult módon egymásra ható áramlási és hővezetési feladatokat, ahol az áramlás geometriája igen bonyolult lehet, valamint a polimer a feldolgozás során fázisátalakulásokon (olvadás, megszilárdulás) is keresztülmehet [1, 1].



1. ábra A fröccsöntési szimulációs programok működési vázlata [1]
Figure1. Schematic diagram of the simulation software function

A fröccsöntési szimulációs programok egy megoldó algoritmusra épülnek, amelyet kiegészítenek az ahhoz csatolt további segédprogramok és adatbázisok (1. ábra). A program elméleti magja a fizikai jelenségeket matematikailag leíró megoldó algoritmus, amely a számításokat az adott geometriára felvett végeselemes modellen elvégzi. Ez a matematikai leírás a folytonossági-, impulzus-, energia és reológiai egyenleteken alapul, és számos anyagi jellemzőt és technológiai paramétert igényel a számításokhoz [1, 3, 4, 5-8].

A szimulációkban való alkalmazáshoz az anyagjellemzők mérési eredmények alapján történő matematikai modellekkel való leírására, a hozzájuk kapcsolódó konstansok meghatározására, és azok szoftveres illesztésére van szükség. A szimulációhoz alkalmazott modellek megalkotásához az anyagok feldolgozási jellemzőinek meghatározása elengedhetetlen. Ez technológiai oldalról tekintve az alapanyag folyási, fajtérfogat-változási, illetve hőtani tulajdonságainak ismeretét teszi szükségessé. Munkánkban ezeknek a jellemzőknek a

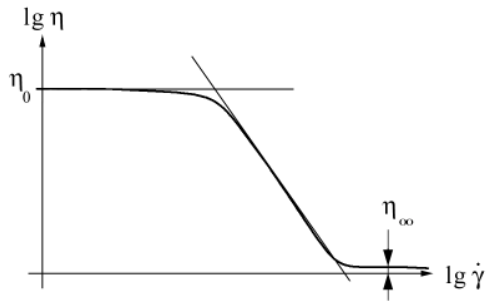
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar Polimertechnika Tanszék, kovacs@pt.bme.hu

meghatározását mutatjuk be különböző tömegszázalékban üvegszállal erősített polipropilén esetén.

Polimerek folyási tulajdonságai

Az alapanyagok fröccsöntés során ömledék állapotban kerülnek feldolgozásra, ezért ebből a szempontból a közben lejátszódó folyamatok ismerete nélkülözhetetlen. A folyóképesség a termoplasztikus polimerek fontos tulajdonsága, ami alatt a dinamikai viszkozitás reciprokát értjük. Gyakorlati jellemzésére a folyási mutatószám használatos (MFI). A szabványos folyási mutatószám az a grammokban kifejezett anyagmennyiség, amely a vizsgálati és anyagszabványban előírt hőmérséklet és nyomás mellett a szabványos mérőkészülék nyílásán 10 perc alatt kifolyik. Az MFI a folyási tulajdonságok legegyszerűbb leírásmódja, azonban szimulációs számításokhoz az információ nem elégséges. Nagyságából pusztán arra lehet következtetni, hogy egy adott anyag fröccsöntésre alkalmas vagy nem. Az MFI a szimulációs számításokhoz nem használható, hiszen az csak egy – ráadásul igen alacsony – nyírósebesség mellett jellemzi a folyási képességet. A fröccsöntés során ennél lényegesen nagyobb nyírósebességek ébrednek, ezért elengedhetetlen a folyási tulajdonságok ismerete a nyírósebesség függvényében.

A polimerek viszkozitása idő-, a nyomás- és a nyírósebesség-függő viselkedés, amely leírására számos matematikai modell ismeretes. A Cross egyenlet széles nyírósebesség tartományban használható összefüggés (2. ábra).



2. ábra A Cross egyenletben szereplő η értelmezése
Figure 2. Interpretation of the η component in the Cross equation

$$\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta - \eta_\infty} = 1 + k \cdot \dot{\gamma}^{2/3} \qquad (1)$$

A Cross egyenlet előnye, hogy nem hanyagolja el nagy nyírósebesség tartományban a viszkozitást (η_∞). Természetesen a Cross egyenletnek is, mint minden viszkozitás egyenletnek, létezik másik alakja is. A szimulációs programok egy, az előzőtől eltérő alakot használnak.

$$\eta(T, \dot{\gamma}, p) = \frac{\eta_0}{1 + c(\eta_0 \cdot \dot{\gamma})^{(1-n)}} \qquad (2)$$

Az egyenletben szereplő nullviszkozitást a következőképpen értelmezi.

$$\eta_0(T, p) = B \cdot e^{\left(\frac{Tb}{T}\right)} \cdot e^{\beta \cdot p} \qquad (3)$$

Az η_0 meghatározásában szereplő tagok közül a Tb a hőmérséklettényező, a β pedig a nyomástényező. A program lehetőséget ad arra, hogy a mért $\eta - \dot{\gamma}$ függvény adataiból az egyenlet paramétereit meghatározzuk.

A Moldflow szimulációs program a Cross egyenletnek a következő alakját használja a kitöltési szimulációhoz.

$$\eta(T, \dot{\gamma}, p) = \frac{\eta_0(T, p)}{1 + \left[\frac{\eta_0(T) \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*}\right]^{(1-n)}} \qquad (4)$$

A fenti egyenletben a nullviszkozitást a következőképpen definiálja:

$$T > T_{trans} \rightarrow \eta_0(T, p) = B \cdot \exp\left(\frac{T_b}{T}\right) \cdot \exp(\beta \cdot p) \qquad (5)$$
$$T < T_{trans} \rightarrow \eta_0(T, p) = \infty$$

A T_{transz} a fagyási hőmérséklet, ami megegyezik a T_g üvegesedési hőmérséklettel amorf polimerek esetén, illetve 30°C-kal alacsonyabb, mint a T_c kristályosodási hőmérséklet kristályos polimerek esetén.

Az egyenletnek ez a formája ötparaméteres (η, τ*, B, T_b, β), amely igen jó közelítést adhat, hiszen szélesebb nyírósebesség-tartományban alkalmazható, mint az előző alak. A τ* reprezentálja az átmenetet a newtoni és a közbülső szakasz között, amelynek meredekségét az (1-n) értéke írja le, ahol n a hatványtörvényben is szereplő hatványkitevő. Az egyenletben szerepel a nullviszkozitás (η_0) is, amelynek hőmérséklet-érzékenységét a T_b hőmérséklet írja le. A nullviszkozitás nyomásfüggését a β paraméter határozza meg, amelyet legtöbb esetben el szoktak hanyagolni. A B konstans a nullviszkozitás értékét adja meg korrekciók nélkül. Ez a modell alkalmas a kitöltési folyamat közbeni számításhoz, mivel a hőmérsékletek ekkor többnyire a T_b hőmérséklet felett maradnak. Széles hőmérséklet tartományokban, valamint ha a feldolgozási hőmérséklet a T_b alá esik, nem szerencsés ezt a modellt alkalmazni, így az utónyomások számításánál nem ezt az egyenletet használják a szimulációs programok.

A bemutatott Cross egyenletnek a hőmérséklet-független alakját, azaz a Cross-WLF egyenletet alkalmazza a legtöbb szimulációs program. A Cross egyenlet a WLF taggal kiegészítve alkalmassá válik az utónyomások számításánál való alkalmazásra is. Ez azért van így, mert a hőmérséklet- és nyomásérzékenysége sokkal jobb lesz a nullviszkozitás tartományában.

$$\eta(T,\dot{\gamma},p)=\frac{\eta_0(T,p)}{1+\left[\frac{\eta_0(T)\cdot\dot{\gamma}}{\tau^*}\right]^{(1-n)}}. \qquad (6)$$

Látható, hogy itt nincs különbség az egyszerű Cross egyenlethez képest, viszont az η_0 számításánál már jelen van a WLF tag miatti eltérés. Az a_T hőmérséklet eltolási tényező könnyen felismerhető a nullviszkozitás egyenletében, ahol az általános képlet C_1, C_2 konstansait itt az A_1 és A_2 konstans helyettesíti.

$$T \geq \tilde{T} \rightarrow \eta_0(T,p)=D_1\cdot\exp\left\{\frac{-\left[A_1\cdot\left(T-\tilde{T}\right)\right]}{\left[A_2+\left(T-\tilde{T}\right)\right]}\right\}$$
$$T < \tilde{T} \rightarrow \eta_0(T,p)=\infty \qquad (7)$$

$$,ahol:$$
$$A_2=\tilde{A}_2+D_3\cdot p$$
$$\tilde{T}=D_2+D_3\cdot p$$

Észrevehető, hogy a nullviszkozitást befolyásolja a nyomás is, ami a legtöbb esetben csak látszat, mivel a D_3-as konstans a legtöbb esetben nullának választható, ezáltal a $\tilde{T}$ azonos a D_2 konstanssal.

Polimerek fajtérfogat-változása

Spencer és Gilmore [9] írták le először, hogy a polimer ömledék állapothatározóit a termodinamikából ismert gáztörvényhez hasonló egyenletbe foglalhatjuk:

$$(p+\pi)(v-\omega)=\frac{RT}{M}, \qquad (8)$$

ahol *p* a hidrosztatikus nyomás, *v* a fajtérfogat, *R* az egyetemes gázállandó, *T* az abszolút hőmérséklet, *M* a polimerlánc monomer-egységének móltömege, *π* az anyagra jellemző nyomáskorrekciós állandó és *ω* a makromolekula saját térfogatát figyelembe vevő korrekciós állandó [10].

Ez a leírásmód ugyan szemléletesen, hiszen valós fizikai jellemzőkkel írja le a fajtérfogat alakulását a hőmérséklet és a nyomás függvényében, azonban matematikai szempontból nehezen kezelhető, a szimulációs programba való implementálása nem megoldható.

Ennél a leírásnál egy jóval gyakorlatiasabb leírást ad a kéttartományú Tait egyenlet, amelyet a fröccsöntési szimulációs rendszerek is alkalmaznak [11, 12, 12]:

$$v(T,p)=v_0(T)\left[1-C\ln\left(1+\frac{p}{B(T)}\right)\right]+v_t(T,p), \qquad (9)$$

ahol *v(T,p)* a fajtérfogat az adott hőmérsékleten és nyomáson, *$v_0(T)$* a fajtérfogat környezeti nyomáson, *T* a hőmérséklet, *p* a nyomás, *C* egy 0,0894 értékű konstans és *B* a nyomás-érzékenységi tényező.

Az alsó, illetve a felső hőmérséklettartományt a T_t átmeneti hőmérséklet választja el, amely a nyomás függvényében a következőképpen változik:

$$T_t(p)=b_5-b_6p, \qquad (10)$$

ahol b_5 és b_6 konstansok.

– A felső hőmérséklettartományban, ahol a hőmérséklet nagyobb, mint az átmeneti hőmérséklet ($T>T_t$):

$$v_0(T)=b_{1m}+b_{2m}(T-b_5), \qquad (11a)$$
$$B(T)=b_{3m}\exp[-b_{4m}(T-b_5)], \qquad (11b)$$
$$v_t(T,p)=0, \qquad (11c)$$

ahol b_{1m}, b_{2m}, b_{3m}, b_{4m} és b_5 konstansok.

– Az alsó hőmérséklettartományban, ahol a hőmérséklet kisebb, mint az átmeneti hőmérséklet ($T<T_t$):

$$v_0(T)=b_{1s}+b_{2s}(T-b_5), \qquad (12a)$$
$$B(T)=b_{3s}\exp[-b_{4s}(T-b_5)], \qquad (12b)$$
$$v_t(T,p)=b_7\exp((b_8(T-b_5))-(b_9p)), \qquad (12c)$$

ahol b_{1s}, b_{2s}, b_{3s}, b_{4s}, b_5, b_6, b_7, b_8 és b_9 konstansok.

Anyagvizsgálatok

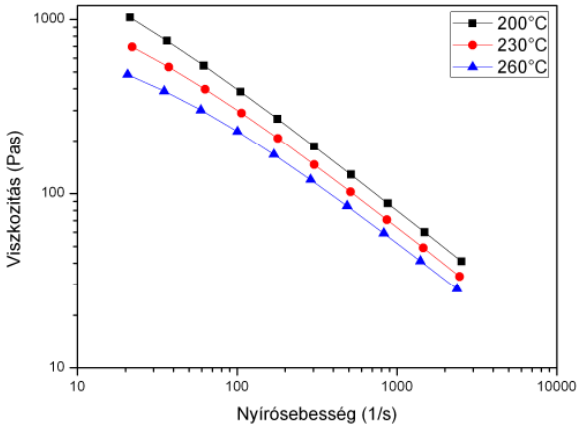
Kutatásaink során 10, 20 és 30 m% üvegszál erősítésű PP-t (Borealis Daplen HD120MO) hoztunk létre Brabender Plasticorder 814402 típusú kétcsigás extruderen konstans csigasebesség mellett. Az extrudátumból Brabender granuláló segítségével állítottunk elő granulátumot. Mivel ezek saját gyártású alapanyagok, nem találhatók meg a fröccsöntési szimulációs program adatbázi-

sában, amelyet oda csak saját mérések alapján lehet feltölteni adott formában.

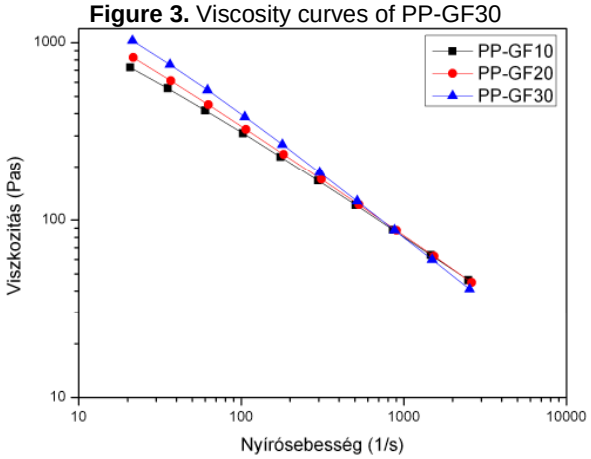
Viszkozitásmérés

Az MFI értékének meghatározását CEAST Modular Melt Flow 7027.000 típusú MFI berendezésen végeztük 230°C-on, 2,16 kg-os terhelés mellett. A három alapanyag, PP-GF10, PP-GF20 és PP-GF30, MFI értéke rendre 5,1, 3,9, és 3,1 g/10 min volt.

Mivel a folyási mutatószám nem alkalmazható szimulációk esetén, ezért viszkozitásmérést végeztünk Zwick Z050 típusú, számítógép vezérlésű szakítógépre szerelt kapillár viszkoziméterrel. A méréseket 3 különböző kapillárishosszal, 200, 230 és 260°C-on mértük a következő sebességek mellett: 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 mm/min. A 3. ábra a 30 m% üvegszál erősítésű PP viszkozitását mutatja három hőmérsékleten, míg a 4. ábra az eltérő üvegszáltartalom viszkozitásra gyakorolt hatását mutatja 200°C-on. Látható, hogy az anyag viszkozitása a várt módon a hőmérséklet növekedésével csökkent, a száltartalom növelésével pedig nőtt.



3. ábra PP-GF30 viszkozitásgörbéi
Figure 3. Viscosity curves of PP-GF30



4. ábra Különböző mértékben szálerősített PP viszkozitásgörbéje 200°C-on
Figure 4. Viscosity curves of PP with different glass fibre contents at 200°C

A nyers mérési eredményekre támaszkodva a pontokra illesztett viszkozitásgörbék alapján meghatározásra kerültek az alapanyagokhoz tartozó Cross-WLF egyenlet (6) szükséges konstansai, amelyeket az 1. táblázat foglal össze.

	PP-GF10	PP-GF20	PP-GF30
n [-]	0,3856	0,3604	0,2528
τ^* [Pa]	5853,21	7902,43	26678,2
D1 [Pas]	$1{,}3969\ 10^{16}$	$3{,}60286\ 10^{12}$	$1{,}26132\ 10^{14}$
D2 [K]	263,15	263,15	263,15
D3 [K/Pa]	0	0	0
A1 [-]	29,801	25,33	30,682
A2~ [K]	51,6	51,6	51,6

1. táblázat PP alapanyagok Cross-WLF paraméterei
Table 1. Cross parameters of PP with different fibre contents

A definiált konstansokkal a Cross-WLF egyenlet PP-GF30 esetén (13) szerint alakul:

$$T \geq \tilde{T} \rightarrow \eta_0(T,p) = 1{,}26132 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left\{\frac{-\left[30{,}682 \cdot \left(T-\tilde{T}\right)\right]}{\left[51{,}6+\left(T-\tilde{T}\right)\right]}\right\}$$

$$T < \tilde{T} \rightarrow \eta_0(T,p) = \infty$$

$$,ahol:$$

$$A_2 = 51{,}6$$

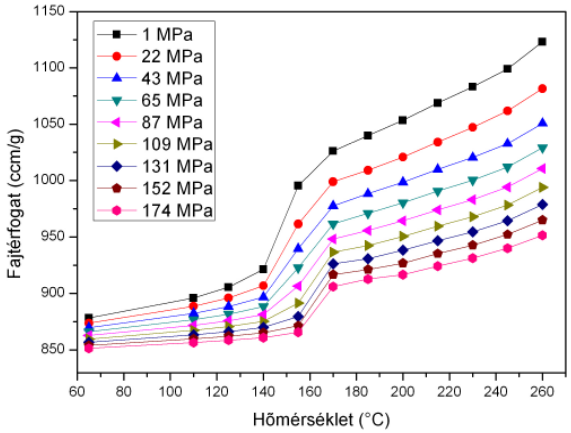
$$\tilde{T} = 263{,}15. \qquad (13)$$

pvT mérés

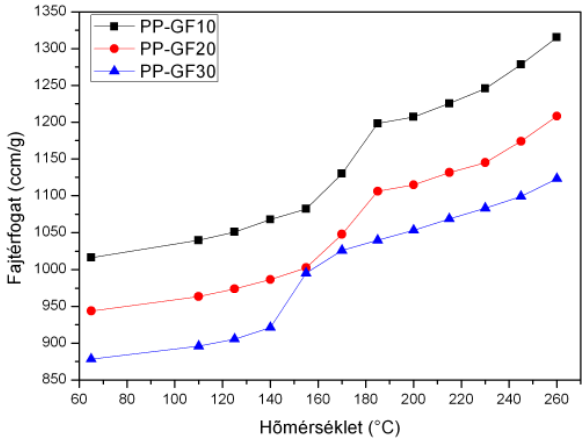
Az alapanyagok fajtérfogat-változását Göttfert Rheograph 75 típusú kapillár reométerrel vizsgáltuk, mindhárom alapanyag esetén 8 nyomás (10-175 MPa) és 12 hőmérsékleti érték mellett (65-260°C). A PP-GF30 fajtérfogat-változását az 5. ábra szemlélteti. Megfigyelhető, hogy a várt módon az üvegszáltartalom növekedésével azonos nyomás mellett csökkent a polipropilén fajtérfogata (6. ábra).

A mért értékek alapján, görbeillesztéssel kerültek a Tait egyenlet konstansai meghatározásra, amelyeket a 2. táblázat tartalmaz.

Ezekkel a konstansokkal a (10)-(12) kifejezések az adatillesztés alapján PP-GF30 esetén a következők szerint (14)-(16) alakulnak:



5. ábra PP-GF30 pvT görbéje
Figure 5. pvT curves of PP-GF30



6. ábra Különböző száltartalmú PP alapanyagok fajtérfogat-változása 1 MPA nyomáson
Figure 6. pvT curves of PP with different glass fibre contents at a pressure of 1 MPA

	PP-GF10	PP-GF20	PP-GF30
b_5 [K]	432,15	432,15	432,15
b_6 [K/Pa]	$7{,}6^{-8}$	$7{,}9\cdot10^{-8}$	$1{,}245\cdot10^{-7}$
b_{1m} [m^3/kg]	0,001185	0,001102	0,001017
b_{2m} [m^3/kgK]	$1\cdot312^{-6}$	$1{,}082\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$
b_{3m} [Pa]	$7{,}01244\cdot10^{7}$	$6{,}59553\cdot10^{7}$	$6{,}28106\cdot10^{7}$
b_{4m} [1/K]	0,006854	0,005768	0,004323
b_{1s} [m^3/kg]	0,001049	0,0009814	0,0009031
b_{2s} [m^3/kgK]	$3{,}119\cdot10^{-7}$	$3{,}73\cdot10^{-7}$	$2{,}605\cdot10^{-7}$
b_{3s} [Pa]	$2{,}48835\cdot10^{8}$	$2{,}03556\cdot10^{8}$	$2{,}32132\cdot10^{8}$
b_{4s} [1/K]	0,001543	0,005795	0,00623
b_7 [m^3/kg]	0,0001358	0,0001205	0,0001137
b_8 [1/K]	0,1183	0,1246	0,05476
b_9 [1/Pa]	$1{,}513\cdot10^{-8}$	$1{,}618\cdot10^{-8}$	$1{,}346\cdot10^{-8}$

2. táblázat PP alapanyagok Tait paraméterei
Table 2. Tait parameters of PP with different fibre contents

$$T_t(p) = 432{,}15 - 1{,}245\cdot10^{-7}\,p\,, \tag{14}$$

- A felső hőmérséklettartományban:

$$v_0(T) = 0{,}001017 + 10^{-6}\cdot(T - 432{,}15), \tag{15a}$$

$$B(T) = 6{,}281\cdot10^{7}\exp\left[-0{,}004323\cdot(T - 432{,}15)\right], \tag{15b}$$

$$\mathrm{v_t(T,p)} = 0\,, \tag{15c}$$

- Az alsó hőmérséklettartományban

$$v_0(T) = 0{,}0009031 + 2{,}605\cdot10^{-7}(T - 432{,}15), \tag{16a}$$

$$B(T) = 2{,}32132\cdot10^{8}\exp\left[-0{,}00623(T - 432{,}15)\right], \tag{16b}$$

$$v_t(T,p) = 0{,}0001137\exp\left((0{,}05476\cdot(T - 432{,}15)) - (1{,}346\cdot10^{-8}\,p)\right). \tag{16c}$$

Hőtani jellemzők

A polimerek hőtani tulajdonságainak ismerete is szükséges a modellekhez, azonban ezekre nem léteznek külön függvények. Ezek a jellemzők a hőmérséklet függvényében változnak, értékük táblázatos formában adható meg. Ilyen szükséges anyagjellemző a hővezetési tényező, a fajhő, illetve a kristályosodási hőmérséklet. A hővezetési tényező meghatározására úgynevezett hot-plate méréssel nyílik lehetőség.

A fajhő azt a képességét jellemzi, mekkora hőbevitel közlése szükséges a polimerrel ahhoz, hogy az bizonyos hőmérsékletemelkedést érjen el, amely meghatározása DSC méréssel lehetséges. Szintén DSC méréssel állapítható meg a polimer kristályosodási hőmérséklete, amely a kidobási hőmérséklet meghatározásához szükséges. Ennek a két jellemzőnek a meghatározását Perkin-Elmer DSC-2 típusú pásztázó kaloriméterrel határoztuk meg. A fűtési program 320 K-ről 500 K-re történő 20°C/perc sebességű felfűtéssel indult, amit 2 perces hőntartás követett, majd 20°C/perc sebességű visszahűtést ismét azonos sebességű 500 K-re való felfűtés követett. PP-GF10, PP-GF20 és PP-GF30 kristályosodási hőmérsékletét rendre 114, 115 és 115°C-nak adódott, fajhőjük 2800, 2432 és 1758 J/kgK volt.

Összefoglalás

Munkánkban célul tűztük ki, hogy az általunk gyártott 10, 20, ill 30 m% üvegszál tartalmú PP szimulációs programba való importálását elvégezzük. A különböző alapanyagok fröccsöntési szimulációkban való alkalmazásához az anyagtulajdonságok mérési eredmények alapján történő matematikai modellezésére, a hozzájuk kapcsolódó konstansok definiálására, és azok szoftveres illesztésére volt szükség. Ehhez az anyagok feldolgozási jellemzőit határoztuk meg, többek közt a viszkozitását, a fajtérfogat-változását és hőtani jellemzőit. A kapott eredmények alapján létrehoztuk az alapanyagok matematikai modelljeit.

Köszönetnyilvánítás

A cikk a Bolyai János Kutatási ösztöndíj támogatásával készült. Köszönjük továbbá az Arburg Hungária Kft-nek az Arburg Allrounder 320C 600-250 típusú fröccsöntőgépet.

Irodalomjegyzék

1. Dunai A., Macskási L.: Műanyagok fröccsöntése, Lexica Kft., Budapest, 2003
2. J. P. Beaumont, R. Nagel, R. Sherman: Successful injection molding, Hanser Publishers, Munich, 2002
3. J. Shoemaker: Moldflow Design guide, Hanser Publishers, Munich, 2006
4. P. Kennedy: Flow analysis of injection molds, Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995
5. Kovács J. G.: Fröccsöntő szerszám üregének kitöltését szimuláló programok összehasonlító elemzése, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika és Textiltechnológia Tanszék, Diplomamunka, 2000
6. Kovács J. G.: Fröccsöntési technológia tervezése és modellezése számítógépes szimulációs programmal, Műanyag és Gumi, 37/9, 2000, 316-325
7. Kovács J. G.: Fröccsöntési szimulációs programok elemzése, Műanyag és Gumi, 38/9, 2001, 350-358
8. Y. K. Shen, P. H. Yeh, J.S. Wu: Numerical simulation for thin wall injection molding of fiber-reinforced thermoplastics, International Communications in Heat and Mass Transfer, 28, 2001,1035-1042
9. R. Spencer, G. Gilmore: Journal of Applied Polymer Science, 20, 1949, 502
10. R. C. Progelhof, J. L. Throne: Polymer engineering principle, properties, processes, tests for design, Hanser Publishers, Munich, 1993
11. T. A. Osswald, L.-S. Turng, P. J. Gramann: Injection molding handbook, Hanser Publishers, Munich, 2001
12. Moldflow Plastics Insight Help, Moldflow Corporation, 2005
13. J. G. Kovács: Injection molding and simulation using short fiber reinforced materials, Abstracts of Conference on Reinforced Materials 2002, Balatonfüred, Hungary, 2002, p5

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA
MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS * ÁLLAPOTELLENŐRZÉS
Elektronikus folyóirat
2010/1-2

Static and dynamic tests on reinforced rubbers used for road safety barriers

Gabriel Jiga, Ştefan Dan Pastramă, Nicolae Iliescu

Kulcsszavak: biztonsági korlát, ütés, erősített gumi, elnyelt energia, jelátalakító
Keywords: safety barrier, impact, reinforced rubber, absorbed energy, transducer

Összefoglalás

A közlekedésben résztvevők számára az egyik legnagyobb kihívás a közúti szállításban a nagy biztonsági szint. Annak érdekében, hogy a biztonsági szint tartható, vagy fokozható legyen, a veszélyes útszakaszokon korlátokat helyeznek el, hogy megakadályozzák a járművek váratlan útelhagyását és biztosítsák azok optikai irányban tartását.

Ezek az útkorlátokat úgy kell tervezni, hogy a lehetséges maximális energiát nyeljék el és megtartsák az integritásukat a gépkocsi ütközését követően is. Éppen ezért, a biztonsági korlátok szerkezeti szilárdságát, és néhány e célra használt anyag mechanikai jellemzőjét vizsgálták.

Ebben a publikációban néhány olyan új típusú biztonsági korlát statikus és dinamikus vizsgálatait ismertetik, amelyek a jövőben kerülnek betervezésre.

Abstract

One of the major issues in road transport is to ensure a high safety level for the traffic participants. In order to maintain and improve the road safety, barriers are located on dangerous road regions, in order to protect the vehicles against the unexpected exits from the road platform and to ensure their optical guidance.

The safety barriers must be designed in such a way as to absorb as much energy as possible and to keep its integrity after an impact with a vehicle. For this, the strength structure of the safety barrier and the mechanical characteristics of some materials used in their construction should be analyzed.

In this paper, the static and dynamic tests of some elements that may be utilized in the design of a new type of safety barrier are described.

Mechanical characterization

A safety barrier covered with a rubber reinforced with steel fibers was tested. Since the mechanical characteristics and elastic constants of the rubber were not known, tensile tests on specimens with a 30 × 9.4 mm2 rectangular cross section were performed. Several tests were undertaken on an INSTRON 8801 servo-hydraulic machine in order to determine the Young's modulus and the force necessary to detach the rubber from the steel fibers.

The stress-strain curve for one of the tests is presented in **Hiba! A hivatkozási forrás nem található.**.

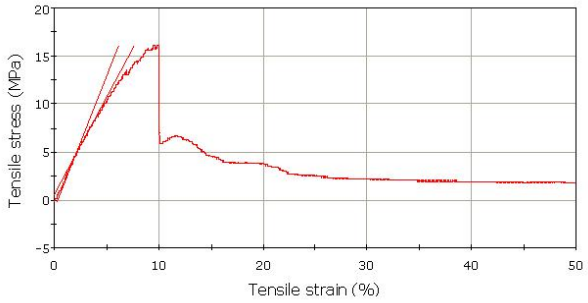


Fig. 1. Stress-strain curve for metallic insertion reinforced rubber

Since rubber is a hyper-elastic material, the tangent modulus Et was determined in different points on the stress-strain curve, and an average value was calculated for two different stress span. The obtained results are listed in

Test nr.	Young's modulus [MPa]		
	Automatic	For tensile stress 1 - 2 MPa	For tensile stress 6 - 10 MPa
1	249.5	269.6	202.0
2	208.1	225.4	129.7

Table 1: Youngs' modulus for reinforced rubber

Table 1. The average values of the force necessary to detach the rubber from the steel fibers, together with the corresponding values of the ultimate stress and strain are presented in Table 2.

Test nr.	F_{max} [kN]	σ_u [MPa]	ε_u [%]
1	4431.49	15.7	10.0

University *Politehnica* of Bucharest, Faculty of Engineering and Management of Technological Systems, Department of Strength of Materials, Splaiul Independentei nr. 313, Sector 6, 060042, Bucharest ROMANIA, Tel. (+4021) 402 93 85 , E-mail: gabijiga@yahoo.com

2	3978.1	11.4	8.5

Table 2: Ultimate force, stress and strain for reinforced rubber

Static and dynamic tests

In order to characterize the dynamic behavior of the reinforced rubber used to cover the safety barriers, shock tests in bending were performed for a simply supported double-corrugated safety barrier without (Case 1) or with (Case 2) reinforced rubber (Hiba! A hivatkozási forrás nem található.). A special device and an adequate methodology were used.

The impact strength defines the capacity of a material to absorb energy during failure. The greater the tenacity of the material, the greater will be the absorbed energy [1], [2].

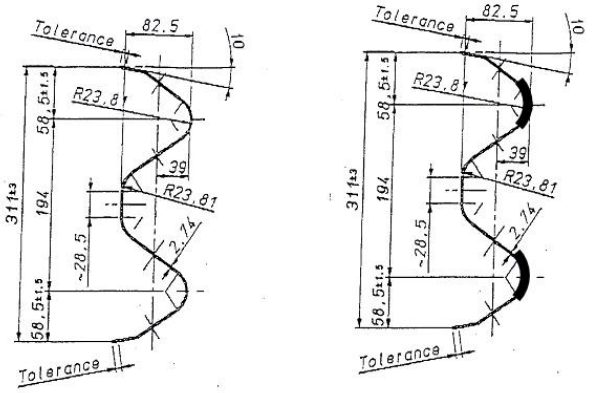


Fig. 2. Cross section of a double corrugated safety barrier: a) Without rubber; b) With rubber

For studying the impact behavior of the safety barrier, some preliminary tests [3], [4] were performed in order to determine the static influence of the reinforced rubber on the bending behavior. A special device for supporting and loading was conceived and achieved for the static bending tests (Fig.3). The barrier was made of steel plates with 3 mm thickness, with a span of 1860 mm between the supports and loaded with a force of 245.25 N in the middle. For each case, the displacement was measured in the central section using an inductive transducer, whose signal was processed with a SPIDER 8 multichannel amplifier with data aquisition. The obtained results are listed in Hiba! A hivatkozási forrás nem található..

Further to the static tests, the displacement was also measured for a dynamic load. A weight of 23 kg was left to fall on the barrier in the central section from four different heights. The same devices were used to measure the dynamic displacement δd. The impact coefficient was calculated as:

$$\psi = \frac{\delta_d}{\delta_{st}} \qquad (1)$$

The automatic recording of the dynamic displacement for one of the tests in case 2 is shown in **Hiba! A hivatkozási forrás nem található.**. The displacements of the safety barrier for all the four falling heights together with the impact coefficient are listed in Hiba! A hivatkozási forrás nem található..

Conclusions

Both from the static and dynamic tests, it can be observed that a slightly greater displacement occurred in the safety barrier covered with reinforced rubber. This can be an indicator of the possibility to absorb more from the kinetic energy of a vehicle that impacts the barrier. Since data referring to the impact energy are not enough to predict the impact effect, more tests involving the geometry of the barrier, the material and the speed of the impacting vehicle are needed.

Acknowledgements

This work was carried out in the frame of the research project CEEX 211/2006 granted by the Management Agency of Scientific Research, Innovation and Technological Transfer AMCSIT-Politehnica. The financial support is gratefully acknowledged.

References

1. Ren, Z., Vesenjak, M. - Computational and experimental crash analysis of the road safety barrier. Eng. Failure Analysis, vol. 12(6), pp. 963 – 973, 2005.
2. Borovinšec, M., Vesenjak, M., Ulbin, M., Ren, Z. - Simulation of crash tests for high containment levels of road safety barriers, Engineering Failure Analysis, vol.14, pp.1711
3. Highways Agency, Approved road restraint systems. London: Highways Agency; 2005.
4. D.A.F. Bayton, T.B. Jones, G. Fourlaris, Analysis of a safety barrier connection joint post-testing, Materials and Design, April 2007, p.1-7

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA
MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS * ÁLLAPOTELLENŐRZÉS
Elektronikus folyóirat
2010/1-2

Kord-gumi kompozitok mechanikai tulajdonságának mérése
Measurements of mechanical properties of cord-rubber composites

I. Petrikova - B. Marvalova - L. Prasil

Kulcsszavak: kord-gumi kompozitok, mechanikai tulajdonságok, nagymértékű deformáció, fenomenológiai modell
Key words: cord-rubber composites, mechanical properties, large deformations, *phenomenological model*

Összefoglalás

Egy olyan fenomenológiai modellt dolgoztak ki, amely alkalmas a gumi mátrixú, kord szálakkal erősített kompozit anyagok nagymértékű deformációjának kiszámítására. Az izotóp gumi mátrix viselkedése az új Hooke, a Mooney_Rivlin vagy az Ogden modellekkel, és a beágyazott kord szálak hatása pedig polinom vagy exponenciális függvényekkel írható le, amelyekben a tenzor függ a kord szálak irányától. A jelenséget leíró modell paraméterei a kísérleti eredményekből határozható meg. Különböző optikai módszereket, úgy mint képfeldolgozást és a digitális képek korrelációját használták az elmozdulások mérésére.

Abstract

A phenomenological constitutive model that is capable of predicting the large deformations of cord composites with rubber matrix has been developed. The behavior of the isotropic rubber matrix was described by neo-Hookean, Mooney-Rivlin or Ogden models and the anisotropic influence of the cords was embodied by the exponential or polynomial functions of structural tensors depending on cord directions. Parameters of constitutive model were determined from experimental measurements. Different optical methods such as the image processing and the digital image correlation were used for the displacement measurements.

Introduction

Our intensive experimental and theoretical research of cord-rubber composites is part of a broader program, which focuses on the behavior of air-springs. An air-spring shell is an example of layered multiphase flexible composite structure that consists of rubber matrix and stiff reinforcement made of textile cords. The high-modulus, low-elongation cords carry most of the load, and the low-modulus, high-elongation rubber matrix preserves the integrity of the composite and distributes the load. The primary objective of this type composite is to withstand large deformation and cyclic loading while providing high-load carrying capacity. The measurements of displacements and deformations have always been an important topic in the evaluation of material properties such as material strengths or fracture parameters as well as in experimental stress analysis. Optical techniques such as moiré interferometry, holography and speckle interferometry proved to be suitable techniques of deformation analysis are used successfully in many different applications. However, each method has specific disadvantages that limit its use. In the last decade, a non-contacting optical technique, digital image correlation (DIC), has been introduced, whose basic principles are well described in several papers, e.g. Lyons (1996), Garcia (2002) and references mentioned therein. The DIC technique offers qualitative and quantitative information on the object heterogeneous deformation. The displacements of the object under test are inferred by tracking changes of a random speckle pattern dashed at the object surface. Tangential displacements and strains at the object surface are calculated based on a comparison between subsequent digital images acquired during loading. The displacement resolution is typically of sub-pixel accuracy and the maximum strain accuracy is in the order of 0.02%. When installed perpendicular to a flat object, only one CCD camera is sufficient to determine in-plane deformations and strains. However, the obtained displacement field is only reliable under the assumption that out-of-plane deformation can be neglected. In order to measure three-dimensional displacements and deformations of arbitrary objects, a binocular stereo-correlation based technique has been developed. The simultaneous observation of the object from different directions allows the 3D movement of each object point to be determined. Image correlation techniques have proven to be a flexible and useful tool for deformation analysis and several complex measuring DIC systems are already commercially available.

Modelling of cord-rubber composites

Common applications of cord-rubber composites include pneumatic tires, air springs, hoses, sleeves, couplings, belts, bladders, diaphragms, and various membrane structures. The cords have

Technical University of Liberec Czech Republic

high axial stiffness and high axial strength, as well as small bending stiffness and long fatigue life. The matrix separates and protects the cords, and it can sustain large strains and resist wear. In addition, the matrix provides a web between the cords to carry or contain loose material, such as gravel on a conveyer belt, or to contain liquids or gases inside such structures such as bladders, tanks, hoses, tires, air springs, and diaphragms.

The reinforcement of thin-walled "rubber bellows" of air-spring is made up of two families of textile cords distributed symetrically with respect to the axis of air-spring, see Fig.1. Owing to this configuration and to the manner of the loading by inner pressure, the material behaves like orthotropic with axes of symmetry in axial and circumferential directions respectively. We assume the isochoric deformation and neglect the dissipation due to irreversible effects. Thus the material is considered as hyperelastic incompressible locally-orthotropic composite.

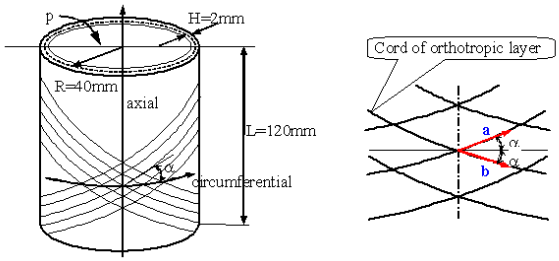


Fig.1. Cord reinforcement distribution
1. ábra Erősítő kord szálak eloszlása

A phenomenological constitutive model that is capable of predicting the large deformations of composites with rubber matrix reinforced by cords has been presented by Marvalova & Urban (2001). The behavior of the rubber matrix was described by Ogden model and the influence of the cords was embodied by the exponential function that was proposed by Holzapfel (2000) and applied to the finite strain calculation of a fiber reinforced rubber tube. The strain energy function of the orthotropic hyperelastic material can be supposed as the sum of the energy stored in matrix material (isotropic part defined by Ogden model) and in cords (anisotropic part depending on the cord elongation)

$$\Psi(\lambda_1,\lambda_2)=\sum_{i=1}^{3}\frac{\mu_i}{\alpha_i}\left(\lambda_1^{\alpha_i}+\lambda_2^{\alpha_i}+\lambda_1^{-\alpha_i}\lambda_2^{-\alpha_i}-3\right)+\frac{k_1}{k_2}\left\{\exp[k_2(\lambda_2^2\cos^2\alpha+\lambda_1^2\sin^2\alpha-1)^2]-1\right\}, \quad (1)$$

where $\lambda 1$ and $\lambda 2$ are the stretches in circumferential and axial directions, and α is the angle of the two families of reinforcing fibers. The parameters μ_i,α_i,k_1,k_2 have to be determined from experimental measurements.

Experimental part

Generally, experimental testing under biaxial loading is the appropriate approach for properly evaluating and understanding the material behavior under complex stress states. However, the 2-D state of stress rises in pneumatic membranes that are commonly used for biaxial or equibiaxial loading in material tests. Hence, our experimental measurements were conducted on the air-springs in situ and a testing methodology was designed allowing the stress–stretch behavior of inflated cylindrical air-spring shell to be defined for accurate prediction of material parameters.

The process of determining the material properties involves:

- inflating a tubular specimen – a cylindrical air-spring,
- measuring the principal strains and the geometry of deformed specimen shape by digital image processing
- analytical determining values of stress components based on the theory of nonlinear membranes Green & Adkins (1965)
- determining of the material parameters by nonlinear optimization methods
- using computer simulation to verify and refine the determined values of material parameters

Determination of stress in cylindrical orthotropic membrane

The thin cylindrical membrane at Fig. 2 has the initial radius of mid-surface R, and length 2L. Its initial wall thickness H is assumed to be uniform. The undeformed shape of membrane is described by the polar coordinate system, (X, Φ, R). The cylindrical membrane is inflated by the internal pressure p.

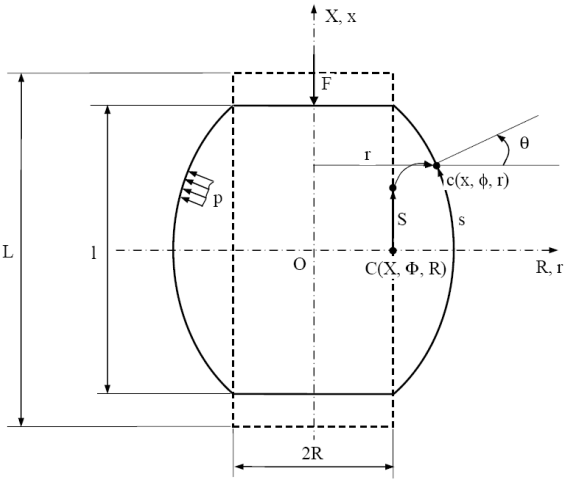


Fig.2. Geometry of cylindrical membrane
2. ábra A hengeres membrán geometriája

The deformed membrane is referred to the polar coordinate system (x, ϕ, r). A material particle moves during the deformation from the position in the undeformed configuration, C(X, Φ, R) to the deformed one, c(x, ϕ, r), along its quasi-equilibrium path. We assume the axisymmetric deformation, e.g. $\phi \equiv \Phi$. We introduce an additional variable θ, the angle of the tangent line. The principal stretches λ1 and λ2 in axial and circumferential directions, principal curvatures κ1 and κ2 and geometric relations are

$$\lambda_1 = \frac{ds}{dS},\ \lambda_2 = \frac{r}{R},\ \frac{dr}{ds} = -\sin\theta,$$
$$\frac{dx}{ds} = \cos\theta,\ \kappa_1 = \frac{d\theta}{ds},\ \kappa_2 = \frac{\cos\theta}{r} \qquad (2)$$

where s is the arc length measured from pole (x = 0) to the particle c(x, ϕ, r) along the meridian of the deformed contour. S is the length corresponding to s on the undeformed contour. The radius r and the thickness h of the membrane are measured with respect to the deformed configuration. The radial stretch λ3 is determined from the incompressibility constraint

$$\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = 1 \qquad (3)$$

then

$$h = \frac{H}{\lambda_1\lambda_2} \qquad (4)$$

where R and H are the radius and the thickness respectively in the undeformed configuration. We carried out several series of experiments relating to inflation of cylindrical air-spring with the variable axial force F and the inner pressure. The Cauchy stress is determined based on the equilibrium condition

$$\sigma_1 = \frac{p\pi r^2 - F}{2\pi rh\cos\theta} \qquad (5)$$

Substituting r = λ2R and (4) into (5) we obtain σ_1 as

$$\sigma_1 = A\frac{1}{\cos\theta}\lambda_1\left(\lambda_2^2 - B\right), \qquad (6)$$

where A = $\frac{pR}{2H}$, B = $\frac{F}{\pi pR^2}$. Values of λ1 and λ2 in axial and circumferential directions, the tangent angle θ, as well as principal curvatures κ1 and κ2 are determined from digital image records of deformed membrane. We can deduce σ_2 from the membrane equilibrium equation

$$\kappa_1\sigma_1 + \kappa_2\sigma_2 = \frac{p}{h}. \qquad (7)$$

Constitutive relations – determination of material parameters

The Cauchy stresses are defined as the partial derivatives of appropriate strain energy function Ψ chosen in form (1) with respect to stretches. We have the following expressions:

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \lambda_1\frac{\partial\Psi(\lambda_1,\lambda_2)}{\partial\lambda_1},$$
$$\sigma_2 - \sigma_3 = \lambda_2\frac{\partial\Psi(\lambda_1,\lambda_2)}{\partial\lambda_2}, \qquad (8)$$

where $\sigma_3 = -p$, the inner pressure. The experimentally measured values of λ1 and λ2 at several points of the central part of our cylindrical membrane and corresponding stresses were substituted into the equations (8). We get an overdetermined system of nonlinear equations for the parameters $\mu_i, \alpha_i, k_1, k_2$ which were solved in Matlab by nonlinear optimization methods.

Experimental equipment and measurements

The loading of composite membranes and air-springs was realized by means a special loading device at Fig. 3 which enabled the inflation of membrane by pressurized water and in the same time the pressing by the axial force. Several optical measuring systems were built up in our laboratory for an accurate measurement of surface deformations of inflated membranes.

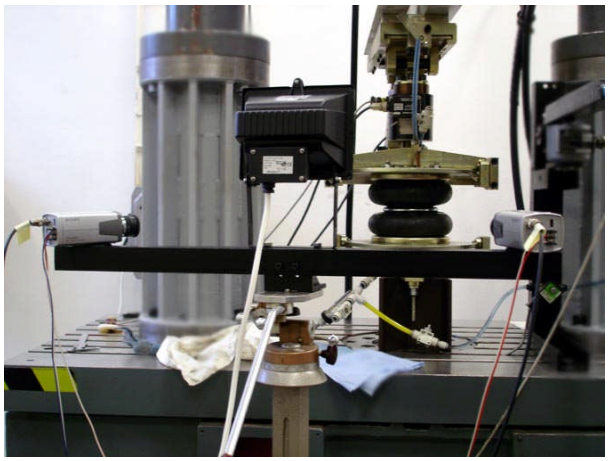


Fig.3. Loading device and optical system with two digital cameras
3. ábra. Terhelő berendezés és a két kamerás optikai rendszer

In the system at Fig. 3 two digital cameras SONY SSC-M383CE are used to acquire digitized b/w images of 768 x 576 pixels. The cameras explored the surface of air-spring shell before and after deformation at different stages of loading and unloading and the data obtained were transmitted to National Instruments IMAQ PCI-1408 card. The axial force and the inner pressure were measured and stored at every stage of loading. The 3D displacements and deformations and also deformed shape of the air-spring surface are measured based on the photographic records using the stereo-correlation technique. For this purpose the software in MATLAB was assembled by the help of toolboxes and techniques explained in Bouguet (2004). The experimental tests were carried out at five different positions of the air-spring. First the end plates of the unloaded air-spring were fixed at the distance by 15, 20, 30, 40 or 50 mm shorter than the free height of the air-spring. Then the air-spring was loaded and unloaded gradually by step 0.05MPa in the range 0.1–0.5MPa. Photographs of the deformed sheet were recorded by the cameras. The principal stretches $\lambda 1$ and $\lambda 2$ in axial and circumferential directions and principal curvatures $\kappa 1$ and $\kappa 2$ were measured from the records.

The experimentally determined material parameters of the air-spring made of so-called balanced angle-ply cord-rubber composite with the angle of fibers α= 48.8o are in Table 1.

Table 1.			
i	1	2	2
μ_i [kPa]	630	1.2	-10
α_i	1.3	5	-2
k_1 [kPa]	4.19 e+04		
k_2	-23.8		

FE simulation of air-spring deformation was carried out based on the constitutive model (1) with the material parameters in Table 1. The experimentally measured stretches and the calculated ones at different points of air-spring are in a good agreement as can be seen at Fig.4.

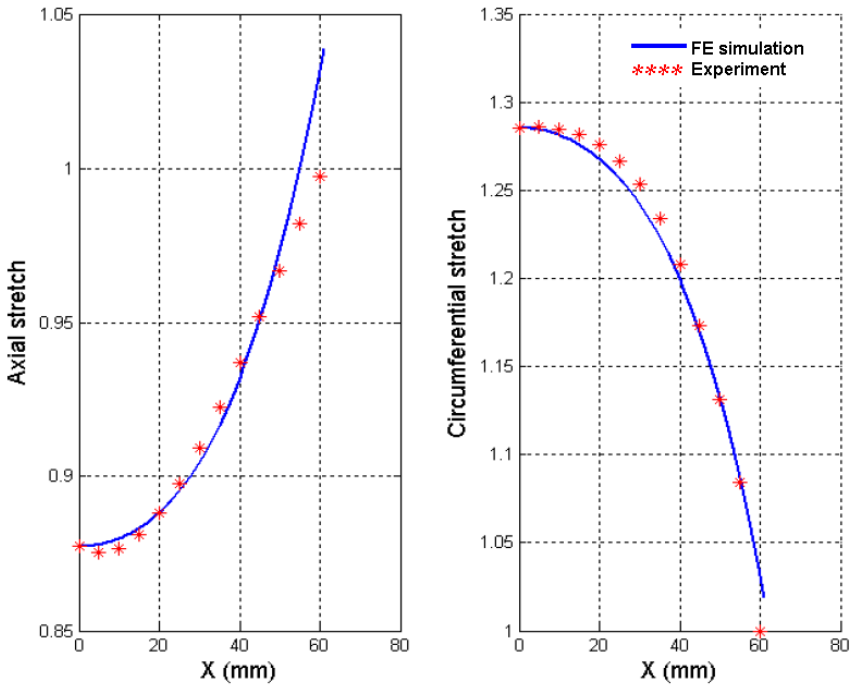


Fig.4. Axial and circumferential stretches at different points of air-spring at the inner pressure of 0.25 MPa
4. ábra: Axiális és érintőleges nyúlások a légrugó különböző pontjaiban 0.25 MPa belső nyomásnál

The equilibrium paths were calculated by FEM in Matlab and the dependency of axial and circumferential stretches on loading inner pressure was determined. Limit points were detected in the following path by using combination of modified Newton-Raphson and arc-length methods. Numerical results obtained correspond to the experimentally measured deformation of the inflated cylindrical air-spring as is shown in Figs. 5 and 6 where stretches at the origin of coordinate system of air-spring (Fig. 2) are illustrated.

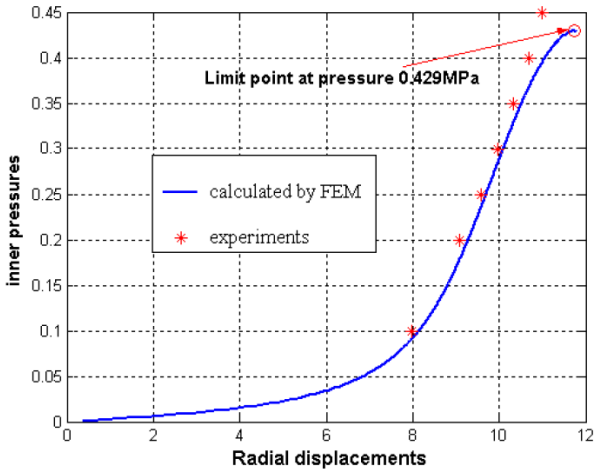


Fig.5. Circumferential stretch as a function of the inner pressure
5. ábra: Érintőleges nyúlások a belső nyomás függvényében

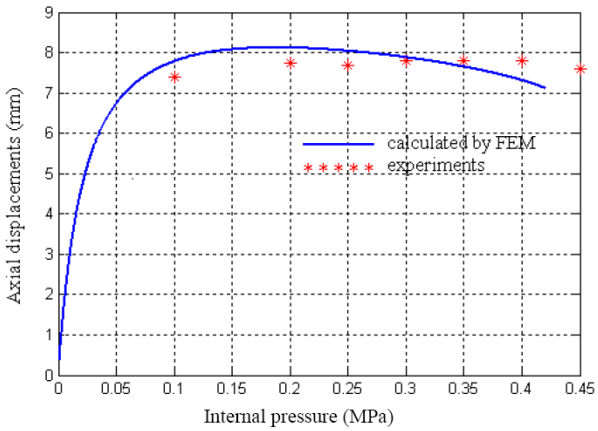


Fig.6. Axial stretch as a function of the inner pressure
6. ábra: Axiális nyúlások a belső nyomás függvényében

Nowadays we use the digital image correlation system Q-400 Dantec Dynamics which is an optical instrument for full-field, non-contact measurement of deformations and strains on components and materials. We have only one camera meanwhile and we can perform measurements only on planar samples. Thus a modified device of Arcan (1978) was constructed capable of providing uniform plane stress in the central area of a butterfly specimen at Fig.7. A distribution of Green shear strain Exy in the Arcan specimen determined by Q400 correlation system and the Istra software is at Fig. 8.

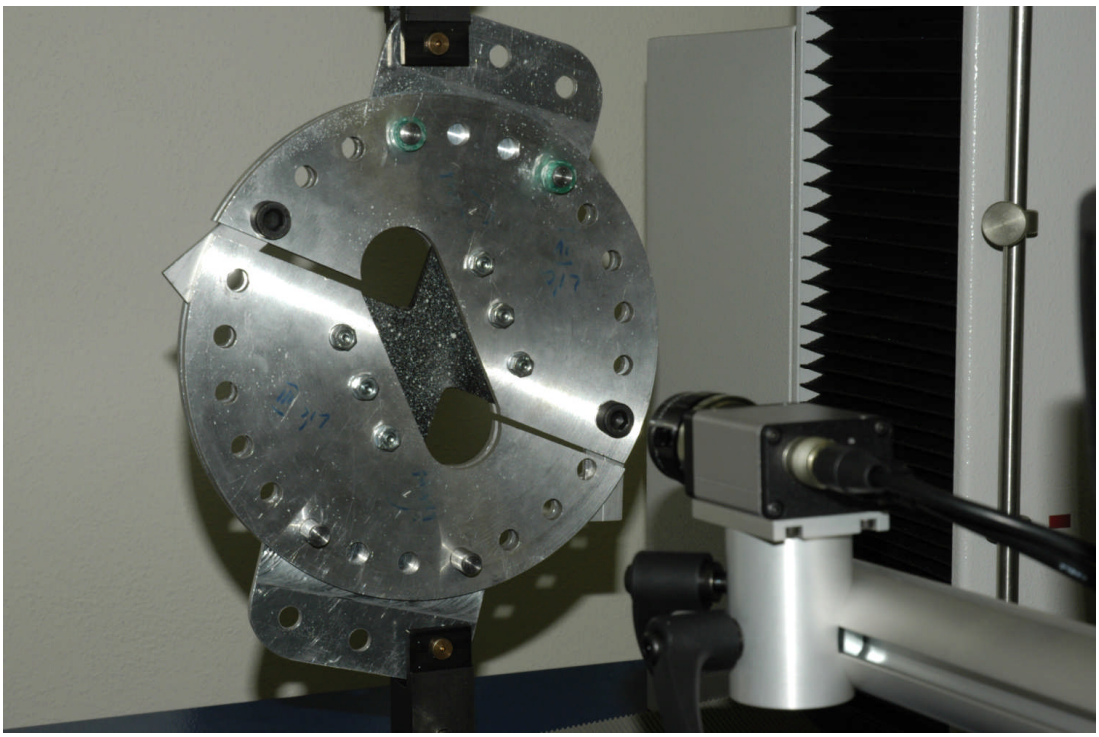


Fig.7. Modified Arcan device and Dantec Q400 system camera
7. ábra Módosított Arcan berendezés és a Dantec Q400 rendszer kamera

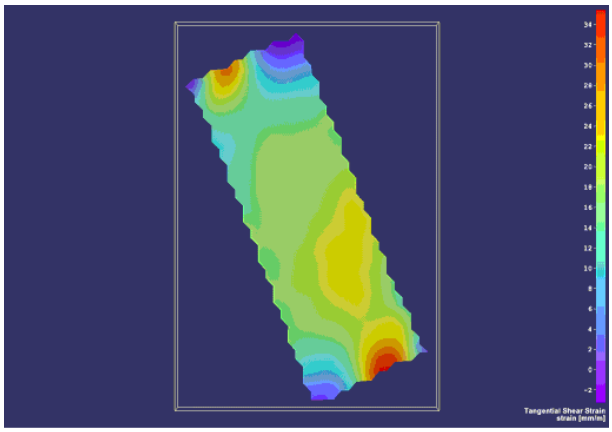


Fig.8. Tangential shear strain in Arcan butterfly specimen
8. ábra Tangenciális csúsztató nyúlás az Arcan féle pillangó próbatestben

Verification of material model – numerical simulations

The orthotropic composite model of the material with the rubber matrix reinforced by textile cords was incorporated into the FEM analysis of the large deformations of the inflated cylindrical air-spring. The axisymetric membrane element kinematics and the constitutive equations were developed. The tangent stiffness matrix and the external force vector were also formulated. The computation in Matlab was carried out by Tran Huu Nam (2004). Intermediate stages of inflated membrane and limit points were computed by the combination of modified Newton-Raphson method with load increments controlled by the iteration count of previous convergence and by the arc-length method. Another model based on rebar elements at Fig. 9 was implemented in ANSYS by Urban (2005). Different hyperelastic anisotropic material models were implemented into Comsol Multiphysics by Hoang Sy Tuan (2007). This FE code allows largely the user implementation of different material models.

Conclusion

The overall objective of rubber composite designing is to produce an optimal product with predictable and reliable behavior in service. To achieve this, it is necessary to identify and evaluate the effects of the various material parameters and to determine material characterization under quasi-static, fatigue and environmental loading conditions. An overview of recent advances in the theoretical and experimental research of behaviour of composites with rubber matrix reinforced by textile cords at Technical University of Liberec was reported. The effects of the cord reinforcement on the elastic properties of rubber composite components are investigated. A model is presented for the prediction of the rubber composite material behaviour. Hyperelastic material properties are determined on the basis of experimental measurements. The verification of material models by the comparison of experimental measurements with numerical simulations in finite element code shows good agreement.

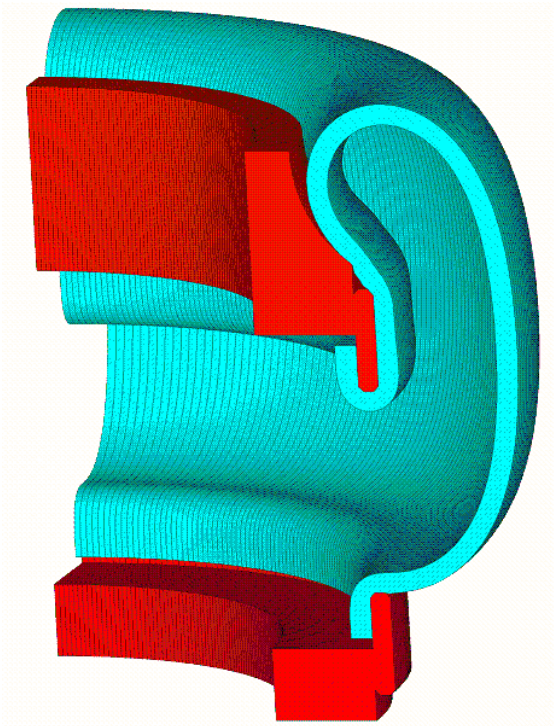


Fig.9. Deformation of a cylindrical air-spring calculated in ANSYS code
9. ábra. A légrugó ANSYS kóddal számított deformációja

Acknowledgement

This work was supported by the subvention from Ministry of Education of the Czech
Republic under Contract Code MSM 4674788501

References

1. Arcan, M., Hashin, Z., Woloshin, A., (1978) A Method to Produce Uniform Plane-Stress States with Application to Fiber-Reinforced Materials, Exper. Mech., 18, pp. 141-146.

2. Bouguet J. Y., (2004), Camera Calibration Toolbox for Matlab,
3. http://www.vision.caltech.edu/bouguetj/calib_doc/index.html

4. Garcia D., Orteu J.J., Penazzi L., (2002) A combined temporal tracking and stereo-correlation technique for accurate measurement of 3D displacements: application to sheet metal forming, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 125–126, pp. 736–742.

5. Green, A.E., Adkins, J.E., (1965) Bolšije uprugije deformaciji i nelinejnaja mechanika splošnoj sredy, Moskva, Mir.
6. Hoang Sy Tuan, Marvalova, B., (2007) FE analysis of cord-reinforced rubber composites at finite strains, Sb. Výpočty konstrukcí metodou konečných prvků 2007, CVUT Praha, pp. 9-20, ISBN 978-80-01-03942-7

7. Holzapfel G.A., Gasser T.C., Ogden R.W., (2000), A new constitutive framework for arterial wall mechanics and a comparative study of material models, Journal of Elasticity 61, 1-48.

8. Lyons, J. S., Liu, J. & Sutton, M. A., (1996) High-temperature deformation measurements using digital-image correlation, Experimental Mechanics, Volume 36, No 1, pp. 64-70

9. Marvalova, B., Urban, R., (2001) Determination of orthotropic hyperelastic material properties of cord-rubber, Proc. of Euromech colloquium 430, J. Plesek ed., pp.197-198

10. Marvalova, B., Nam, T.H., (2003), Deformation analysis of an inflated cylindrical membrane of composite with rubber matrix reinforced by textile material cords, proc. int. conference Engineering mechanics 2003, Svratka, Czech Republic, pp. 194-195

11. Nam T.H., Marvalova B., (2004) Deformation analysis of inflated cylindrical membrane of composite with rubber matrix reinforced by cords, XXI Int. Congr. Theor. Appl. Mech. ICTAM 2004, Warsaw, ISBN 83-89697-01-1

12. Urban, R., Marvalová, B., (2004) Výpočet deformace pláště válcové pneumatické pružiny. Inženýrská mechanika 2005, Svratka, Eds: V. Fuis, P. Krejčí, P. Švancara, ISBN: 80-85918-93-5, 2005

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA
MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS * ÁLLAPOTELLENŐRZÉS
Elektronikus folyóirat
2010/1-2

Akusztikus aktivitás akusztikus emisszió vizsgálatoknál
Acoustic Activity at Acoustic Emission Tests

Kindlein Melinda, Fodor Olivér

***Kulcsszavak**: akusztikus aktivitás, akusztikus emisszió, roncsolásmentes anyagvizsgálat*
***Keywords**: acoustic activity, acoustic emission, non-destructive testing*

Összefoglalás
Az akusztikus emissziós vizsgálat a roncsolásmentes vizsgálati módszerek közül az ipari gyakorlatban a legfiatalabbnak tekinthető. A jelek frekvenciája, intenzitása és energiája jellemzően meghatározza a vizsgált anyagot. A cikk megismertet az akusztikus aktivitás fogalmával és két egyszerű teszttel bemutatja a mérhető értékeket. Összefoglalásra kerülnek a szénacél és a rozsdamentes acél teszteredményei.

Abstract
Acoustic emission tests are one of the youngest methods among the non-destructive tests used generally in the industry. The frequency, intensity and energy of the signals are characteristics of the tested material. This article describes how to determine acoustic activity and presents two simple tests for it's measurement. The results obtained by testing a carbon-steel and a stainless steel are also summarized.

Bevezetés
Az akusztikus emissziós vizsgálat a roncsolásmentes vizsgálati módszerek közül az ipari gyakorlatban a legfiatalabbnak tekinthető. Ennek oka, hogy bár az elvek korábban lefektetésre kerültek, csak a számítástechnika megfelelő fejlődési szintje tette lehetővé ipari méretekben való elterjedését.

A gyakorlatban (nálunk is) elsősorban a nyomástartó edényeken alkalmazott akusztikus emissziós vizsgálatok terjedtek el.

Az akusztikus aktivitás fogalma
A terhelésnövekedés (nyomáspróba, próbaterhelés) közben jelentkező akusztikus emissziós jelek gyakorisága, intenzitása, energiája különböző anyagoknál más és más lehet. Ezt röviden az anyag akusztikus emissziós aktivitásának szoktuk nevezni. Természetesen az aktivitást befolyásolja a szerkezet kialakítása, illetve a létrehozásánál alkalmazott gyártástechnológia is. Valamint az előző terhelések, köztük az utolsó nyomáspróba vagy próbaterhelés. Ezt is figyelembe véve a szerkezet aktivitását szoktuk emlegetni.

ÁEF Anyagvizsgáló Laboratórium Kft.
1112. Bp. Budaörsi út 45.

Az aktivitásra meghatározott mérőszám lehet pl.:
- a teljes terhelésváltozás alatt kapott jelek száma: db
- ugyanez időegységre vonatkoztatva: db/s; db/min
- a terhelésváltozás egységére vonatkoztatva: db/bar; db/Mpa
- figyelembe véve a vizsgáló fejek számát: db/bar/érzékelő; db/Mpa/érzékelő
- mindezek mellet számolva az a jeleket adó anyagmennyiséggel: db/bar/érzékelő/m^3; db/Mpa/érzékelő/m^3

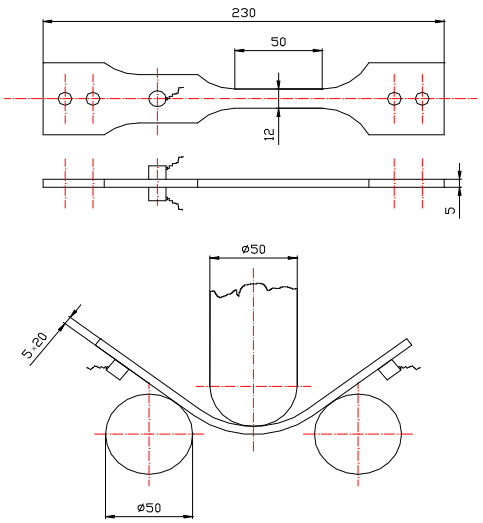
Ezen kívül alapnak tekinthető az amplitúdó összeg vagy átlag, valamint az energia, és bármely a vizsgálat során meghatározott egyéb jellemző. Így elég bonyolult jellemzők adódhatnak. Valós szerkezeten az egységnyi térfogat nehézkesen értelmezhető, már akkor is, ha csak azt vesszük figyelembe, hogy helyről-helyre változik a tényleges feszültség.

Az AE aktivitást valamilyen szinten szükséges a vizsgálatok megkezdése előtt ismerni, és erre a gyakorlatban az ilyen vizsgálatokat végző szakembereknek állnak tapasztalatok a rendelkezésükre, elsősorban az ötvözetlen és gyengén ötvözött alapanyagú szokásos kivitelezésű szerkezetekre. Ezek a tapasztalatok nem mindig számszerűsítettek.

A vizsgálati módszer és a felhasznált minták
A következőkben szerkezeti anyagok aktivitásáról igyekeztünk valamilyen információt kapni és egyúttal találni olyan egyszerű vizsgálati módszert, amely jól használható a gyakorlatban. Ezek a vizsgálatok jelenleg hibamentes homogén anyagokra terjednek ki.

Ahhoz, hogy az aktivitásra valamilyen mérőszámot kapjunk, természetesen választanunk kell egy alkalmas próbatestet, amelyet ellenőrzött körülmények között valamilyen terhelésnek vettünk alá, illetve találunk rajta annyi helyet, hogy legalább két vizsgálófej elférjen rajta. Így esett a választás egyrészt a szakító-, másrészt a hajlító próbatestre. Nyilván a szakító próbatesten a feszültség-, és

alakváltozási folyamat jobban követhető. A mérésekhez az 1. ábrán látható próbatest kialakítást, illetve vizsgálati elrendezést választottuk.



1. ábra A próbatestek és a vizsgálati elrendezés
Figure 1 The test pieces and test arrangement

A szakító próbatest kialakításnál célszerű előnyben részesíteni a lapos próbatestet, egyszerűen azért, mert a vizsgálófej elhelyezése, így sokkal egyszerűbb. A próbatest megfogásánál az emelt hőmérsékletű vizsgálatoknál alkalmazott csapos megfogás került kiválasztásra az ékes befogó pofák várhatóan nagyobb súrlódási zajának kiváltása miatt.

Az egyszerűbben kimunkálható hajlító próbatest estén a zajokat a súrlódó felületek közé elhelyezett valamilyen vélt akusztikusan szigetelőanyaggal próbáltuk megoldani.

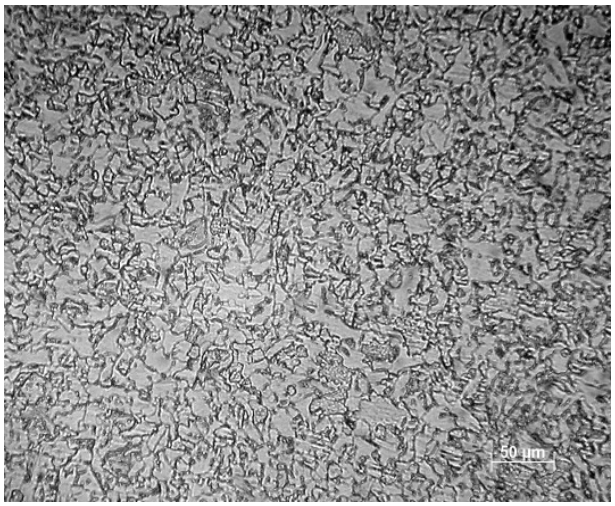
A vizsgálatok során egy ötvözetlen és egy ötvözött anyagminőséget választottunk, hasonló 5 mm-es anyagvastagsággal: S235JR MSZ EN 10025 szerint, illetve, W.Nr. 1.4571 MSZ EN 10088-1 szerint, amelyek vegyi összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

A teljeség kedvéért a 2. és 3. ábrán közöljük a jellemző szövetszerkezetet.

1. táblázat A vizsgált anyagok kémiai összetétele

Minta jele	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Ti
	%										
S235JR	0.047	0.008	0.50	0.003	0.01	0.005	<0,003	0.022	0.045	0.096	-
W.Nr. 1.4547	0.016	0.042	1.29	0.034	0.007	17.02	2.00	11.2	0.016	0.345	0.404

Table 1 Chemical composition of materials used



2. ábra Az S235JR minőségű acél szövetszerkezete
Figure 2 Microstructure of the S235JR quality steel

3. ábra A W.Nr. 1.4547 minőségű acél szövetszerkezete
Figure 3 Microstructure of material W.Nr. 1.4547

Az ötvözetlen szénacél próbatestek közül néhányat a vizsgálat kedvéért lágyító hőkezelésnek vetettünk

alá 910 °C-on mintegy 60 percen keresztül, majd kemencével lettek lehűtve.

Az erősen ötvözött ausztenites acélból készült próbatesteken, pedig egy másfél órás 960 °C-os izzítást végeztünk. A hőkezelést követő keménységmérés eredményét a 2. táblázat tartalmazza. Az alkalmazott hőkezelés a kéménység értéket jelentősen csak az ötvözött acélnál változtatta meg.

2. táblázat A vizsgált anyagok keménysége hőkezelés előtt és után
Table 2 Harness of materials used before and after heat treatment

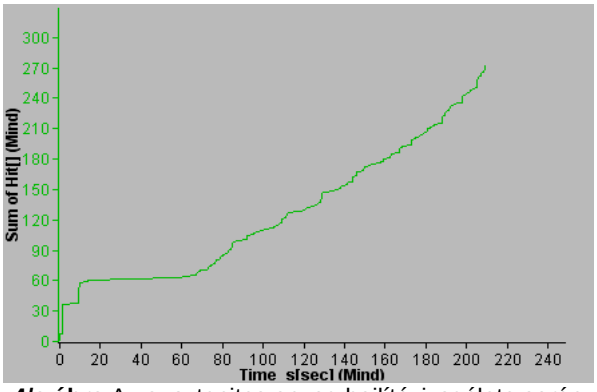
Anyagminőség	HV10 Alap	HV10 Hőkezelt
S235JR	131	134
W.Nr. 1.4571	160	219

Az 1. ábra elrendezésének megfelelően mintegy 60 °-ig lettek a hajlító próbatestek terhelve.

Vizsgálati eredmények

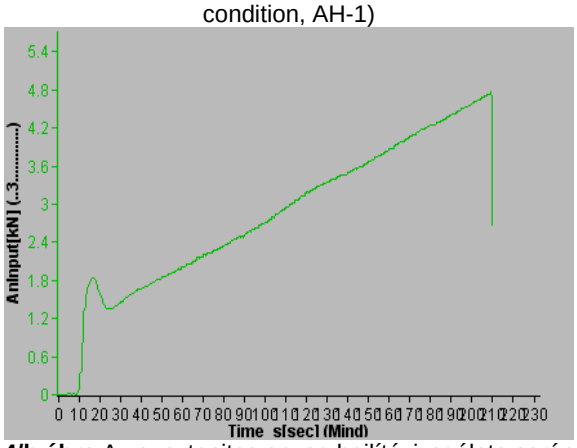
A 4/a, 4/b illetve az 5/a, 5/b ábrákon az ausztenites anyag eredeti és az előzőekben leírt módon hőkezelt darabok vizsgálati eredményei láthatók, az idő függvényében az összes eseményszám, illetve az idő függvényében a terhelés alakulása diagramokon.

Feltűnő, hogy a keménységmérés alapján jelentősen különböző tulajdonságú anyagok számottevő akusztikus jel mennyiség különbséget nem mutattak.



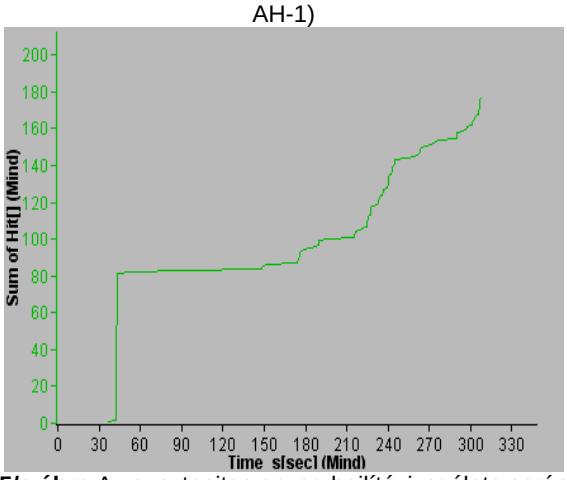
4/a ábra Az ausztenites anyag hajlítóvizsgálata során felvett összes eseményszám-idő diagram (eredeti állapot, AH-1)

Figure 4/a The Sum of Hit vs. Time diagram measured during the bending test of the austenitic steel (original condition, AH-1)



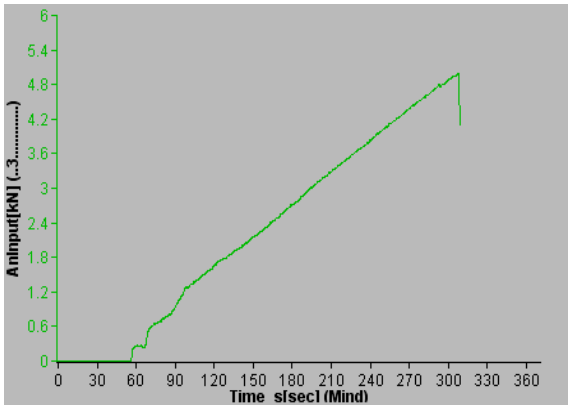
4/b ábra Az ausztenites anyag hajlítóvizsgálata során felvett terhelés-idő diagram (eredeti állapot, AH-1)

Figure 4/b The Load vs. Time diagram measured during the bending test of the austenitic steel (original condition, AH-1)



5/a ábra Az ausztenites anyag hajlítóvizsgálata során felvett összes eseményszám-idő diagram (hőkezelt állapot, AH-4)

Figure 5/a The Sum of Hit vs. Time diagram measured during the bending test of the austenitic steel (heat treated condition, AH-4)

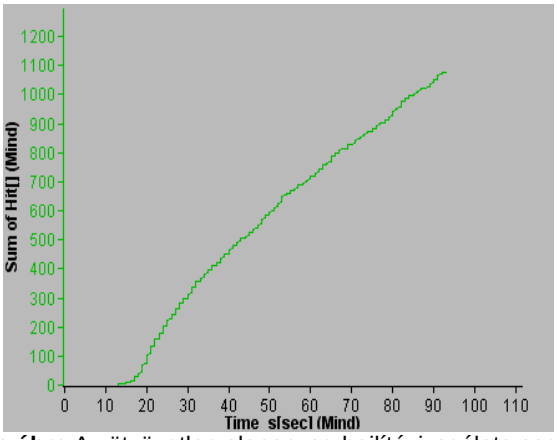


5/b ábra Az ausztenites anyag hajlítóvizsgálata során felvett terhelés-idő diagram (hőkezelt állapot, AH-4)

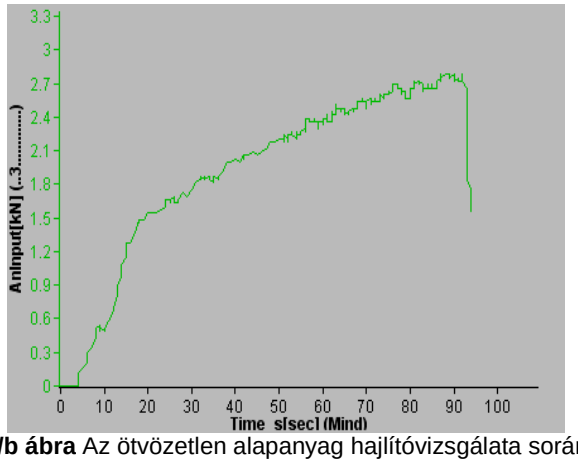
Figure 5/b The Load vs. Time diagram measured during the bending test of the austenitic steel (heat treated condition, AH-4)

Az ötvözetlen alapanyagból kimunkált hasonló méretű hajlító próbatesten elvégzett vizsgálat eredményeit mutatják a 6/a és 6/b ábrák.

Hasonló terhelési viszonyok mellett, jelentősen több jel került rögzítésre. Ez megfelel egyébként a várakozásoknak, az ausztenites anyagok jelentősen kisebb aktivitást szoktak mutatni a vizsgálatok során. Egyúttal a tapasztalt tény alátámasztja a mérési módszer használhatóságát, mivel a szakítógépből, és próbatest megfogásából eredő zajok nem jelentősek.

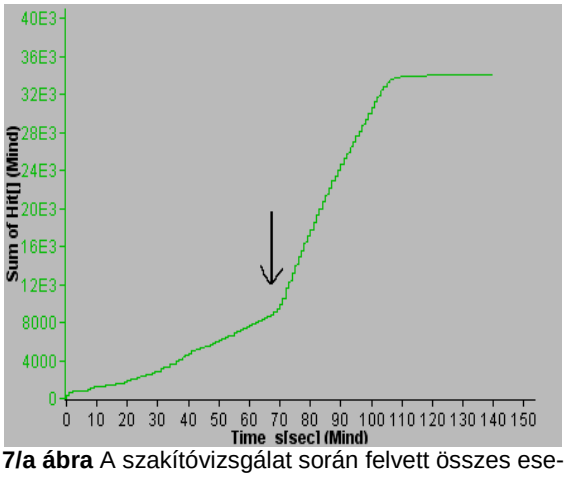


6/a ábra Az ötvözetlen alapanyag hajlítóvizsgálata során felvett összes eseményszám-idő diagram (H-1)
Figure 6/a The Sum of Hit vs. Time diagram measured during the bending test of the unalloyed steel (H-1)

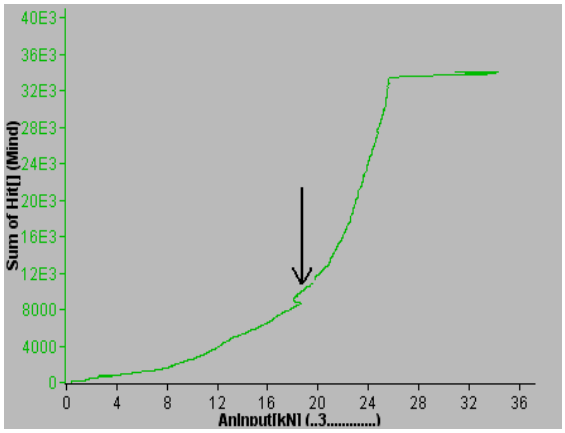


6/b ábra Az ötvözetlen alapanyag hajlítóvizsgálata során felvett terhelés-idő diagram (H-1)
Figure 6/b The Load vs. Time diagram measured during the bending test of the unalloyed steel (H-1)

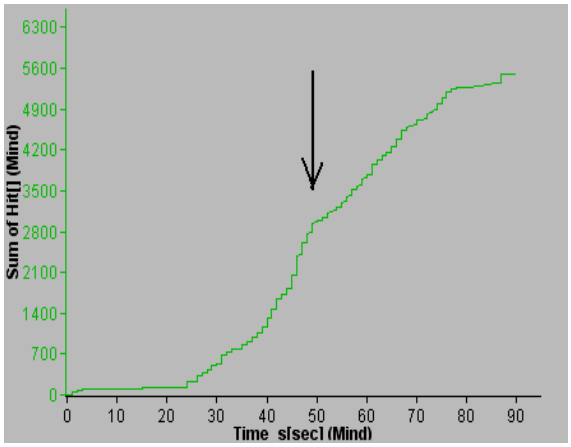
A 7/a, 7/b ábra (szállítási állapot) és a 8/a, 8/b ábra (lágyított) az 1. ábrán szerinti szakító próbatesten mért összes eseményszám alakulását mutatja az idő, illetve a terhelés függvényében. Nyíllal jelöltük a folyás helyét.



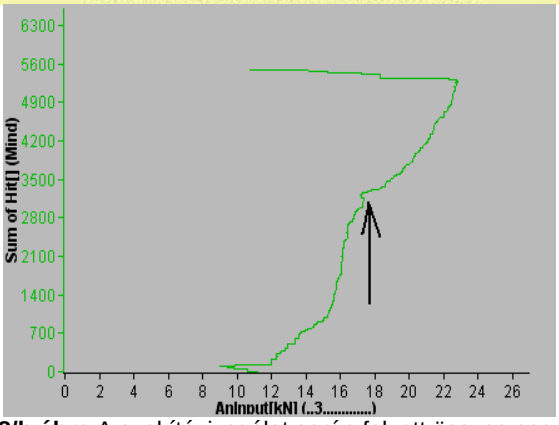
7/a ábra A szakítóvizsgálat során felvett összes eseményszám-idő diagram (szállítási állapot, MS-1)
Figure 7/a The Sum of Hit vs Time diagram measured during the tensile test (original condition, MS-1)



7/b ábra A szakítóvizsgálat során felvett összes eseményszám-terhelés diagram (szállítási állapot, MS-1)
Figure 7/b The Sum of Hit vs Load diagram measured during the tensile test (original condition, MS-1)



8/a ábra A szakítóvizsgálat során felvett összes eseményszám-idő diagram (hőkezelt állapot, MS-3)
Figure 8/a The Sum of Hit vs Time diagram measured during the tensile test (heat treated condition, MS-3)



8/b ábra A szakítóvizsgálat során felvett összes eseményszám-terhelés diagram (hőkezelt állapot, MS-3)
Figure 8/b The Sum of Hit vs Load diagram measured during the tensile test (heat treated condition, MS-3)

Annak ellenére, hogy a két hőkezelési állapotban mért keménység értékek között elhanyagolható volt a különbség, az események mennyisége a lágyított darabokon jelentősen kevesebbnek mutatkozott.

A mérési eredményeket a 3. táblázatban számszerű formában foglaljuk össze.

Összefoglalás

Az elvégzett vizsgálatok alapján megállapítható, az egyes anyagminőségek, illetve azok hőkezeltségi állapota jelentősen befolyásolja az akusztikus aktivitást. Ezek a különbségek néhányszor rosszul vagy nehezen magyarázhatók, annak ellenére, hogy a vizsgálati körülményeket gondosan igyekeztünk azonosan tartani.

3. táblázat Mérési eredmények összefoglalása
Table 3 Summary of test results

Próba-test	Teljes szakasz	Rugalmas szakasz	Képlékeny szakasz
MS-1	205,59 db/s 1002,94 db/kN	125 db/s 459 db/kN	382 db/s 1680 db/kN
MS-3	62,77 db/s 240,17 db/kN	54,54 db/s 176,47 db/kN	76,48 db/s 420,66 db/kN
H1	1169 db/s 384,28 db/kN		
AH-1	0,158 db/s 13,33 db/kN		
AH-4	1,306 db/s 58,08 db/kN		

A viszonylag kevés felhasznált próbatest alapján is megállapíthatónak tűnik, hogy az akusztikus aktivitás, mint valami „anyagminőségre jellemző adat”, meghatározható. A kapott adatok felhasználhatók a valós szerkezetek vizsgálata közben kapott mérési eredmények kiértékelésénél, és amelyeket valószínűleg a mérések tervezése közben is figyelembe lehet venni.

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA
MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS * ÁLLAPOTELLENŐRZÉS
Elektronikus folyóirat
2010/1-2

Zárványosság vizsgálata egyszikrás technikával (Zárványok 3.rész)
Analysis of inclusions by single spark technique

Márfy János, Pallósi József, Bocz András

Kulcsszavak: acéltisztaság, zárványok, PDA-OES
Keywords: steel cleanness, inclusions, PDA-OES

Összefoglalás

Az acélok tisztaságának, zárványosságának jellemzésére számos analitikai módszert alkalmaznak. Közös bennük, hogy időigényes előkészítést igényelnek, így nem lehetséges az acélgyártás folyamatába való gyors beavatkozás. Az elmúlt egy évtizedben a szikragerjesztésű optikai emissziós spektrométerekben végbement fejlődésnek köszönhetően azonban egy merőben új eljárás kínálkozik, melynek egyik legfőbb előnye a gyorsasága. A fémminták kémiai összetételének meghatározásával egy időben ad információt a zárványosságról is. Az egyszikrás technika (PDA-OES) alkalmazása során a mintát alkotó egyes elemekről egy intenzitás-sorozatot kapunk. Statisztikai vizsgálataink során kiderült, hogy ezek az intenzitás-sokaságok, a megfelelő matematikai statisztikai módszerekkel kezelve, alkalmasak a zárványok azonosítására, az acélok tisztaságának pontos és rutinszerű jellemzésére.

Summary

There are numerous analytical methods dealing with the characterization of the steel cleanness. They have in common that they need a long time sample preparation hindered the quick modification of liquid steels. According to the realized developments of spark excited optical emission spectrometers in the last decade it is allowed of applying a new measurement technique. Its main advantage is the fast analysis. During the determination of the chemical composition of the sample we receive informations on the inclusions too. Applying this single spark technique (PDA-OES: pulse discrimination analysis by optical emission spectrometry) we obtain a set of intensity of each compound element. Our statistical investigation revealed these sets treated with the proper statistical methods are able to quantify and characterize the cleanness of steel as well as to detect the inclusions correctly and routinely.

1. Bevezetés

Az acéltermékek felhasználói egyre jobb minőségű és tisztább acélok előállítását igény-lik. Az acél tisztaságát annak gáz- és zárványtartalmával, a zárványok nagyságával, alakjával és kémiai összetételével jellemezzük. Az acélban található zárványok rontják az önthetőséget, a hengerelt lemezek felületi felszakadását okozzák és felelősek az acélok mechanikai anizotrópiájának kialakulásáért [1].

A zárványok zömét a dezoxidációból származó ún. belső eredetű zárványok teszik ki. A leggyakrabban használt technológiákban az alumínium a meghatározó dezoxidáns, így az alumíniummal csillapított acélok alumínium-oxid zárványokkal terheltek [2].

A zárványok kémiai összetételének szabályozására legalkalmasabbnak a földfémeket találták. Ezek közül a gyakorlatban a kalcium terjedt el leginkább.

Ezen dolgozat keretein belül az acélok zárványtartalmának és a zárványok összetéte-lének meghatározására egy, az eddigi gyakorlattól merőben más módszert kínálunk.

2. Zárványosság mérése

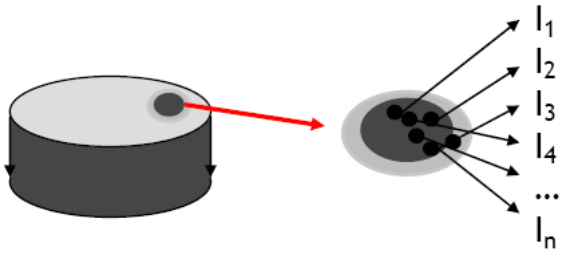
A zárványosság alatt különböző, a zárványok méretére, mennyiségére jellemző paramétereket lehet definiálni [3]. A továbbiakban a zárványossági index alatt olyan statisztikai eljárással meghatározható paramétert értünk, mely szoros kapcsolatban áll az acélban lévő adott összetételű zárványok mennyiségével. A zárványosság mérésére több lehetőség kínálkozik, de közös bennük a velük szemben támasztott igény: a zárványosság gyors, költségkímélő meghatározása, mely külön minta előkészítést nem igényel. A zárványosság gyors meghatározása lehetőséget teremt az adagvezetés kézben tartására, az üstmetallurgiai eljárásokba való rutinszerű beavatkozásra.

2.1. Egyszikrás technika

A zárványosság rutinszerű mérésére azon szikrakisüléses optikai emissziós spektrométerek látszanak a legalkalmasabbnak, melyek az ún. egyszikrás technikán alapuló analitikai programmal rendelkeznek. Ezen programmal végzett mérések előnye a „klasszikus" spektrometriai mérésekkel szemben abban rejlik, hogy az egyedi szikrákból származó jelek, a nyers intenzitásadatok kerülnek

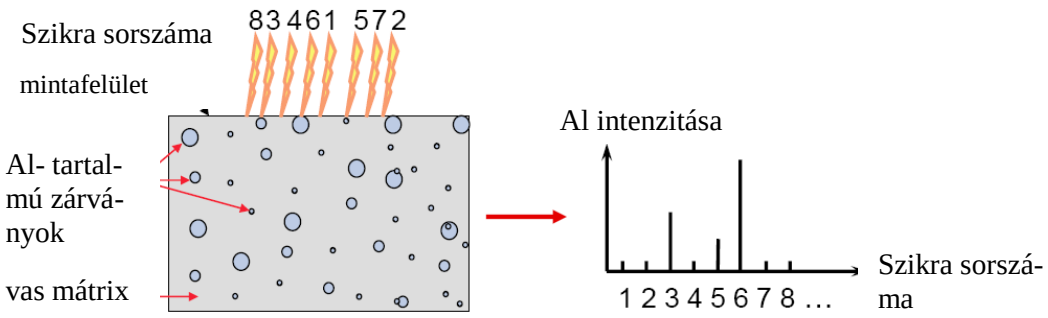
Márfy János, dr.Pallósi József, Bocz András ISD Dunaferr Zrt, 2400, Dunaújváros, Vasmű-tér 1-3.

letárolásra (1. ábra), így az egyedi szikrák adatai utólag is hozzáférhetők, mely a statisztikai vizsgálatok lehetőségét kínálja.



1. ábra A mintába becsapódó egyedi szikrákból származó intenzitásértékek.

Az egyedi intenzitásértékek a minta azon területének összetételére jellemző, ahova a szikra becsapott. Ha egy adott elem koncentrációja lokálisan magasabb, akkor az erre a területre becsapódott szikrából származó intenzitásérték az átlagnál magasabb. Például az Al- tartalmú zárvány (pl. Al2O3) esetében az alumínium koncentrációja sokkal nagyobb a zárványban mint a vas mátrixban lévő ún. fémes (nem oxidos) alumínium esetében, ami azt eredményezi, hogy az Al csatornáján érkező jelek között lesznek kiugróan magas értékek (2. ábra). Vizsgálatainkat a Thermo ARL optikai emissziós spektrométer Spark- DAT (Spark Data Acquisition & Treatment) egyszikrás technikán alapuló analitikai programjával végeztük. Ennek alkalmazása során 32 csatorna (elem) 2000 egyedi szikrájának intenzitásértékei kerülnek kiértékelésre.



2. ábra A zárványosság meghatározásának elve egyszikrás technikával

3. Zárványosság vizsgálata statisztikai módszerekkel

Hogy a Spark-DAT analitikai program a mintába becsapó mintegy 2000 szikra nyers intenzitásadatait eltárolja, lehetőséget nyújt az adatok statisztikai vizsgálatára. Ebben a fejezetben rávilágítunk a statisztikai vizsgálatok szükségességére.

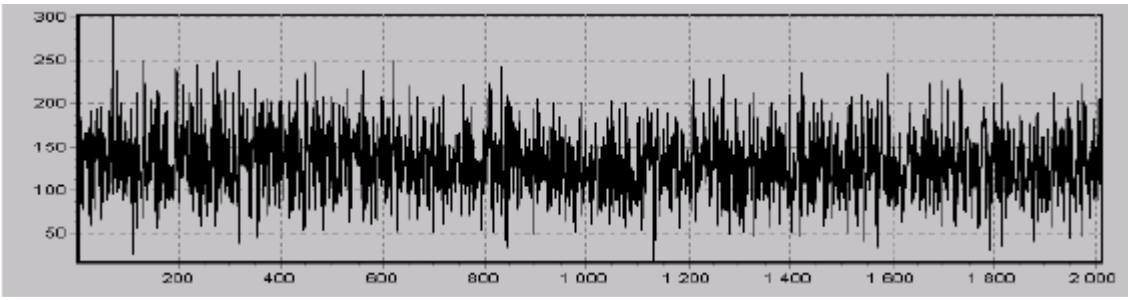
Tekintsük egy, csak oldott1 formában jelen lévő elem szikra sorszám – intenzitás diagramját Ez utóbbi alatt a szikraszám-intenzitás koordinátarendszerben ábrázolt egyedi szikrák grafikus megjelenítését értjük (3. ábra). A teljesen oldott állapotban lévő elem szikra sorszám – intenzitás diagramját szemlélve jól látható, hogy az intenzitásértékek egy jól meghatározott átlagérték körül fluktuálnak, független, azonos eloszlású valószínűségi változók. Könnyen belátható, hogy az ilyen, azaz csak oldott formában jelen levő elemek intenzitásértékei normális (Gauss-) eloszlást követnek. Elegendő csak arra gondolnunk, hogy egy adott szikrából származó intenzitásérték sok azonos eloszlású független hatás (változó) egymásra hatásaként (összegeként) alakul ki. A matematikai statisztika egyik alaptétele, a központi határeloszlás-tétel értelmében a független valószínűségi változók összege, mint új valószínűségi változó aszimptotikusan normális eloszlású. A következő fejezetben erre még visszatérünk.

Más a helyzet az olyan elemek esetében, melyek az oldható összetevőn kívül nem oldható (oxidos, szulfidos stb.) komponenssel is rendelkeznek (4.ábra). Az eloszlás már nem lesz homogén a zárványoknak köszönhetően. Az eloszlás aszimmetrikussá válik, a magasabb intenzitásoknál exponenciálisnál lassabban lecsengő résszel rendelkezik. Az intenzitások eloszlása most két részből tevődik össze: a fémes rész szimmetrikus, Gauss- eloszlásának és a zárványos rész aszimmetrikus eloszlásának összegéből. Hogy az intenzitásértékek eloszlása aszimmetrikus, azaz a magasabb intenzitásértékeknél az eloszlásfüggvény lassabban cseng le mint az alacsonyaknál, 108 minta, azaz mintegy 200 ezer intenzitásérték statisztikai vizsgálata igazolja.

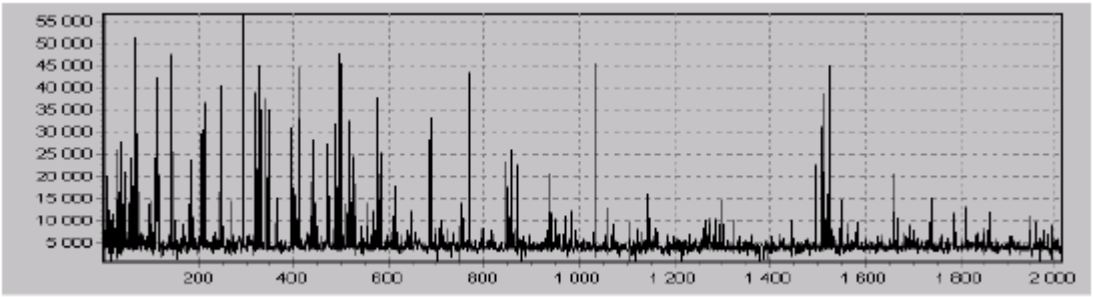
Tekintsük a 4. ábrát. Az alapvonal (az intenzitás „háttere”) arányos az adott elem fémes részének

[1] Egy elem oldott vagy fémes komponensén az adott elemnek azt a részét értjük, mely egyenletesen oszlik el a mátrixban. Fémes komponense lehet nem fémnek is (pl. kénnek)! A későbbiekben gyakran használjuk mindkét elnevezést.

mennyiségével (koncentrációjával), míg a csúcsok nagysága a zárványokban lévő elem koncentrációjával. A csúcsok száma pedig arányos az adott elemet tartalmazó zárványok számával. Ezt a számot nevezzük a továbbiakban zárványossági indexnek. Rögtön felmerül egy fontos kérdés. Mi az a küszöbérték, aminél nagyobb intenzitásértékekre már nagy bizonyossággal kijelenthetjük, hogy a szikra zárványba csapott? Világos, hogy ha túl kicsinek választjuk, akkor bár nagyobb zárványossági számot kapunk, viszont elkerülhetetlenül benne foglaltatik a háttér, mint zaj. Ha túl nagynak választjuk a küszöbértéket, akkor a zárványossági index kevésbé lesz érzékeny. Továbbá valószínű, hogy a különböző elemekre ez a küszöbérték az adott elem koncentrációjától függően más és más.



3. ábra Egy, csak fémes formában jelen lévő elem szikra sorszám-intenzitás diagramja. Az intenzitás mértékegysége cps.

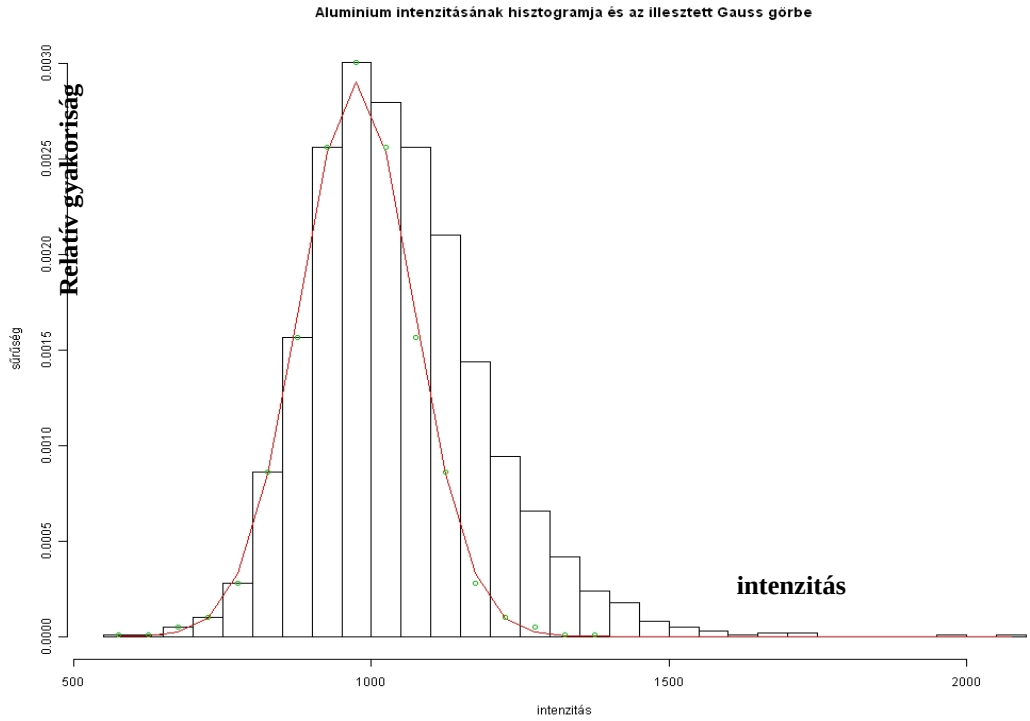


4. ábra Egy fémes és zárványos komponenst is tartalmazó elem szikra sorszám-intenzitás diagramja. Az intenzitás mértékegysége cps.

Ezen fejezet zárásaként megjegyezzük, hogy több csatorna (elem) együttes korrelációjának vizsgálatával könnyen azonosíthatók a több elemet tartalmazó zárványok. Például ha az alumínium és az oxigén csatornán érkező jelek egyszerre haladják meg a hozzájuk tartozó küszöbértéket, akkor azt mondhatjuk, hogy a szikra egy Al2O3 zárványba csapott. Jelen dolgozat célja ezen küszöbértékek meghatározása az üstmetallurgia szempontjából fontos elemekre.

3.1. Fémes és nem fémes komponens meghatározása

Mint azt az előző fejezetben említettük, egy adott elem fémes részéből származó intenzitásadatok normális eloszlást követnek. Feladatunk tehát, hogy az adott elem intenzitásának eloszlásából (hisztogramjából) előállítsuk a fémes részre jellemző Gauss- eloszlást. A fémes rész koncentrációja a Gauss-eloszlás várható értékével arányos. A fémes összetevő Gauss- eloszlását úgy kaphatjuk vissza az eredeti eloszlásfüggvényből, hogy megkeressük az eloszlás maximumhelyét (ez lesz a Gauss- eloszlás várható értéke), majd pedig az ennél kisebb intenzitásértékekre a legkisebb négyzetek módszerével Gauss- görbét illesztünk. Az eredeti és a Gauss- eloszlás közti különbség a zárványok jelenlétéből fakad és a nem fémes komponens mennyiségével arányos. A 5. ábrán egy kalciummal kezelt adag végpróbájából származó alumínium intenzitásának eloszlása és a fentebb vázolt Gauss- illesztés eredménye látható.



5. ábra Az alumínium intenzitásának eloszlása egy kalciummal kezelt adag végpróbájában. A folytonos vonal a pontokra illesztett Gauss- görbét jelöli.

3.1.1. Oldható alumínium

Az előző fejezetben ismertettük az egyszikrás technika és az intenzitásértékek statisztikai vizsgálatának kombinációjával megalkotott, egy adott elem oldható (fémes) összetevőjének meghatározására szolgáló új analitikai módszert. Eszerint az adott elem oldható komponensének mennyiségi meghatározásához az intenzitásértékek hisztogramjából elő kell állítanunk a Gauss-eloszlást. Ebben a fejezetben az acélgyártás szempontjából kitüntetett szereppel rendelkező alumíniumra mutatjuk be az eljárást, mivel az oldható/nem oldható alumíniumra vannak nemzetközi etalonjaink, így könnyen igazolhatjuk módszerünk létjogosultságát.

Az oldható alumínium mennyiségét meghatározó másik, jelenleg is alkalmazott módszere, az egyszikrás technikától teljesen független TRS (Time Resolved Spectroscopy), más néven „időablakos” technika.

Az oldott alumínium mennyiségének meghatározásához, először kalibrálnunk kell az egyszikrás technikával meghatározott intenzitásértékek átlagát az etalonok össz-alumínium koncentrációjával. 15 alumínium tartalmú etalonon, az egyszikrás technikával végzett mérésekből származó intenzitásértékek átlagai és a műbizonylati értékek alapján a lineáris regresszió felhasználásával a kalibráló egyenes (6. ábra)

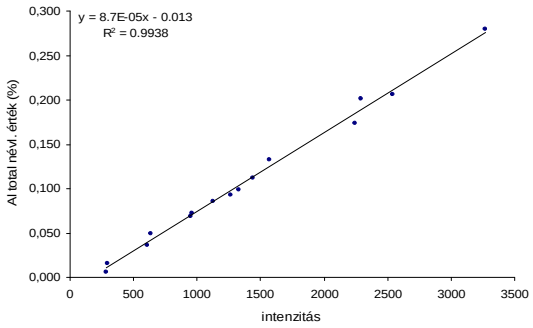
$$c_{névl} = a_1 \bar{I} + a_0 \quad (1)$$

paraméterei: $a_1 = (8.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$, $a_0 = (-1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$. Itt $\bar{I}$ - vel az intenzitások átlagát, $c_{névl}$ - vel a teljes alumínium koncentrációjának műbizonylati értékét jelöltük.

Következő lépésben minden etalon esetében az előző fejezetben közölt statisztikai módszerrel (Gauss-eloszlás illesztése, stb.) meghatározzuk a Gauss-csúcs helyét. Ez az oldható alumínium koncentrációjával arányos. A (1) kalibráció alapján pedig egyszerűen meghatározhatjuk a fémes alumínium koncentrációját: egyszerűen be kell helyettesíteni a Gauss- csúcs helyének értékét. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze, majd ábrázoltuk a számított és a műbizonylati értékek kapcsolatát (7. ábra). Megállapíthatjuk, hogy az egyszikrás technika által legalább annyira pontos értékeket kapunk az oldható alumínium koncentrációjára, mint a TRS- technikával.

Ezen új módszerrel meghatározható más elem oldható és nem oldható összetevőjének mennyisége is, természetesen ahol egyáltalán van értelme fémes komponensről beszélni. Az üstmetallurgiai kezelések során használt másik fontos elem a kalcium. Kalciumra a korábbi módszerek azért nem alkalmazhatók, mert nincsenek nemzetközi etalonjaink az oldható kalciumra. Vegyük észre azonban, hogy az egyszikrás technika esetében erre nincs is szükségünk! (4)-ből is látható, hogy csak a teljes kalcium koncentrációra kell kalibrál-

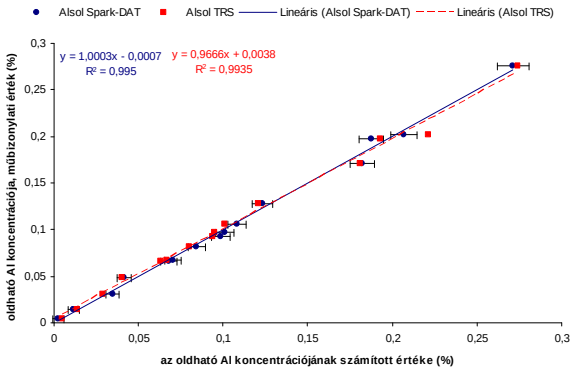
nunk, erre pedig vannak etalonjaink. Az eljárás teljesen analóg az alumíniumra kidolgozott módszerrel, ezért a részleteket nem közöljük. Jelenleg tehát az acél legfontosabb alkotóinak megadásán kívül (C, P, Si, Mn, S, N, O, Al, Ca, stb.) már képesek vagyunk az oldható/nem oldható alumínium és kalcium koncentrációjának meghatározására is.



6. ábra A teljes alumínium koncentrációjára vonatkozó kalibráció az etalonok alapján.

etalon	intenzitás átlaga	Gauss-csúcs	teljes Al névl.(%)	**oldott Al névl.(%)**	**oldott Al (Spark-DAT) (%)**	**oldott Al (TRS) (%)**
HS 15749	635	623	0,050	**0,048**	**0,040 (0,004)**	**0,035**
BS CA-3	1310	1274	0,093	**0,093**	**0,098 (0,005)**	**0,087**
HS 11703/1	284	183	0,006	**0,004**	**0,002 (0,002)**	**0,001**
HS 11703/2	607	547	0,036	**0,031**	**0,034 (0,004)**	**0,024**
HS 11703/3	965	957	0,072	**0,067**	**0,070 (0,005)**	**0,061**
HS 11703/4	1326	1306	0,099	**0,097**	**0,101 (0,005)**	**0,088**
HS 11703/5	2247	2229	0,174	**0,171**	**0,182 (0,007)**	**0,171**
HS 11703/6	2544	2510	0,206	**0,202**	**0,206 (0,007)**	**0,210**
181 A	291	286	0,016	**0,014**	**0,011 (0,004)**	**0,010**
2181	949	924	0,069	**0,066**	**0,067 (0,005)**	**0,057**
2182	1439	1386	0,112	**0,106**	**0,108 (0,006)**	**0,094**
2183	1570	1555	0,132	**0,128**	**0,122 (0,006)**	**0,113**
2184	1129	1115	0,086	**0,082**	**0,084 (0,005)**	**0,074**
2185	2294	2291	0,201	**0,197**	**0,187 (0,007)**	**0,183**
2186	3265	3245	0,279	**0,276**	**0,271 (0,009)**	**0,261**

1. táblázat Az alumínium tartalmú etalonokon végzett mérések és vizsgálatok összesítése: az egyszikrás technika által kapott intenzitások átlaga, az illesztéssel meghatározható Gauss-csúcs, az ebből meghatározható oldott alumínium tartalom (oldott Al Spark-DAT), a TRS módszerrel kapott oldott alumínium tartalom, valamint az etalonok műbizonylati értékei. Zárójelben a hiba van feltüntetve.



7. ábra A Spark-DAT- tal (egyszikrás technika) és a TRS módszerrel (időablakos technika) kapott oldott alumínium koncentrációja (Alsol) az Al- etalonok esetén, és az illesztett egyenesek. A két eljárás közel azonos értéket ad a koncentrációra.

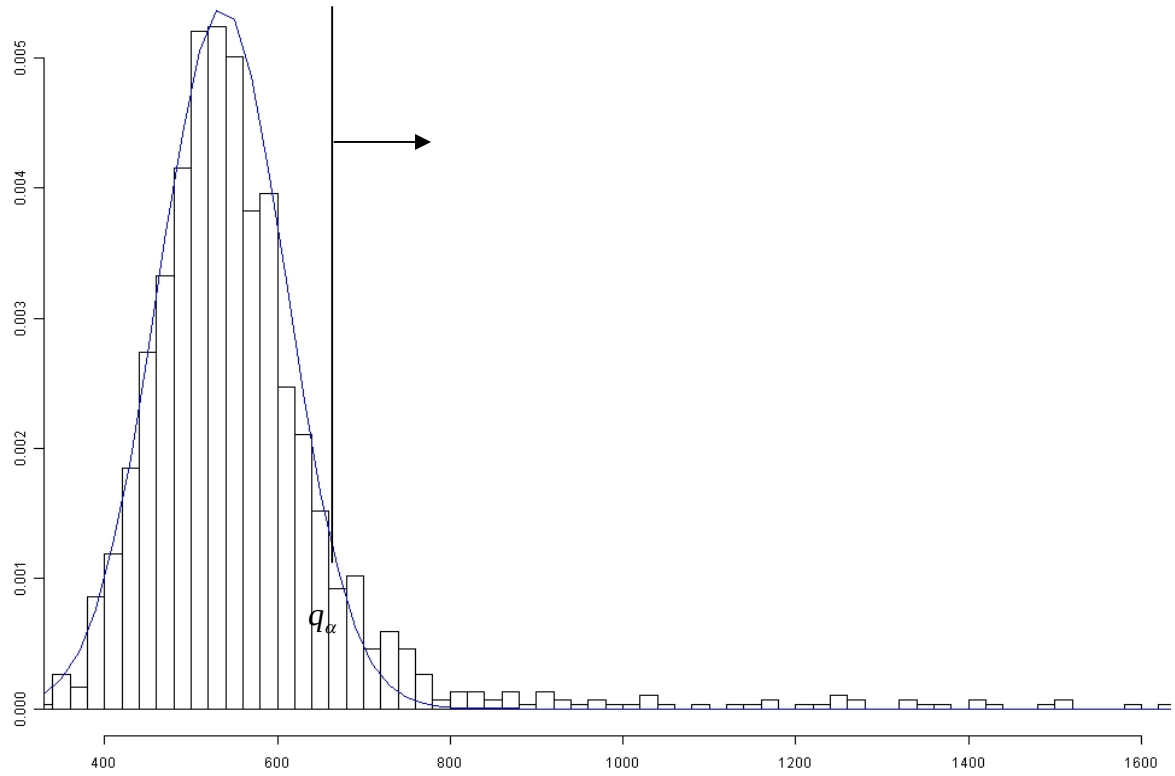
Az oldható alumínium mennyiségi meghatározásának példáján keresztül, a nemzetközi etalonokkal való összevetés által bizonyítottuk, hogy a módszer alkalmas az oldható alumínium, és más elemek oldható komponensének meghatározására. A módszer így mind matematikailag mind fizikailag megalapozottnak tekinthető, s továbbfejlesztésre érdemes. Ezen a szálon továbbhaladva a következő fejezetekben megmutatjuk, hogyan terjeszthető ki az elmélet a zárványosság jellemzésére.

3.3. Zárványossági index

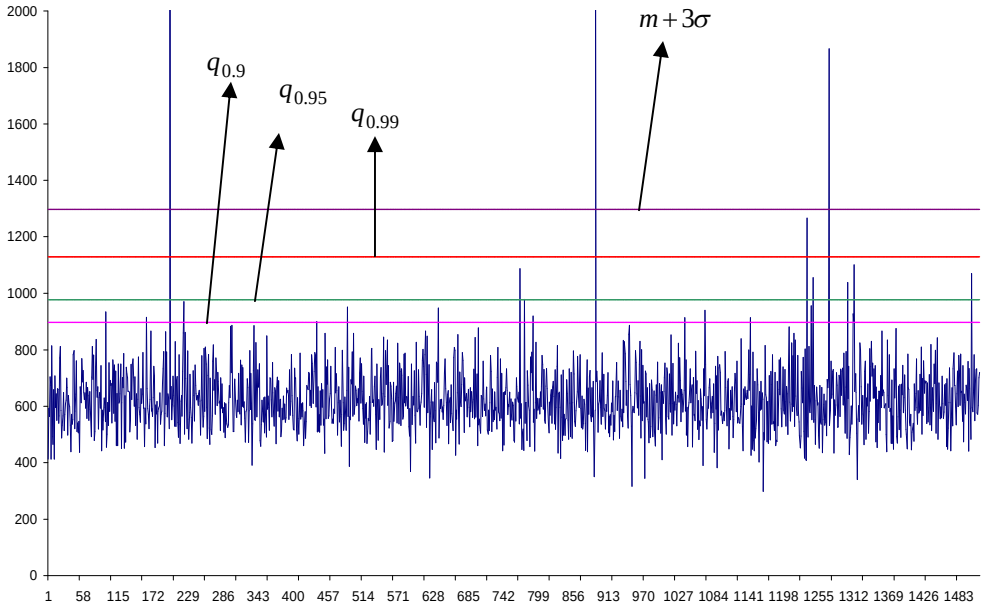
Az előző fejezetek alapján most már könnyen definiálhatjuk a különböző elemek zárványossági indexét, azt a paramétert mely leginkább jellemzi a zárványosságot. A nem fémes komponens zárványokba tömörül, ún. zárványfelhőket képez. Az oldható részből származó intenzitások Gauss-eloszlást követnek, mely eloszlás meghatározásának technikáját az előző fejezetekben tárgyaltuk.

Ezen Gauss- eloszlás α kvartilisénél, q_α - nál nagyobb intenzitásértékek esetén 100α % biztonsággal állíthatjuk, hogy a szikra zárványba csapott, és $100(1-\alpha)$ % hibát követünk el (8.ábra). Ezen q_α értéknél nagyobb intenzitásértékek számát összeszámláljuk. Ezt a számot nevezzük a továbbiakban zárványossági indexnek. α rögzítésénél óvatosan kell eljárnunk, hiszen egyszerre kell csökkenteni a hibát (növelni α -t) és növelni a zárványossági számot (csökkenteni α -t) (9. ábra). α - t szignifikancia szintnek nevezzük. Egyezményesen elfogadott szintek a 0.9, 0.95, 0.99. Mi az $\alpha = 0.99$ - es szint mellett döntöttünk.

Most, hogy már megadtuk a zárványossági küszöbértékeket a legfontosabb elemekre, már nem csak azt tudjuk megbecsülni, hogy adott elemet tartalmazó zárványból mennyi található a mintában, hanem adott összetételű zárványok számát is meg tudjuk becsülni. Két csatorna (elem) korrelációjának vizsgálatával két-, három- vagy akár négykomponensű zárványokat detektálhatunk. Ha például mind az alumínium, mind az oxigén csatornáján az adott szikra intenzitása meghaladja az elemhez definiált küszöbértéket, akkor joggal állíthatjuk, hogy a szikra Al és O tartalmú zárványba csapott.



8. ábra A 11703/2 Al- tartalmú etalon Al csatornáján érkező intenzitásértékek eloszlása és az oldott (fémes) komponens Gauss eloszlása (folytonos vonal). q_α a Gauss- eloszlás α kvartilise: ennél nagyobb intenzitásértékek 100α % biztonsággal zárványokból származnak.



9. ábra A 11703/2 Al- tartalmú etalon szikra sorszám-intenzitás diagramja (kék vonal) és a q_α értékek $\alpha = 0.9, 0.95, 0.99$ esetén. Tájékoztatásként feltüntettük a gyakran használt $m+3\sigma$ értéket is, ahol m az intenzitások átlaga, σ azok szórása.

3.4. Zárványossági index a gyakorlatban

Az előző fejezetekben tárgyalt új analitikai módszerrel a mintában lévő zárványok különböző típusai detektálhatók. Ezen túlmenően már nem csak kvalitatív képet tudunk adni a minta zárványosságát illetően, hanem kvantitívakat is. A zárványszámok (zárványossági indexek) felhasználásával olyan, a technológia számára fontos paramétereket tudunk előállítani, melyek segíthetik az acélgyártás folyamatainak irányítását.

Maga a zárványossági index a gyakorlatban még nem használható, de a belőlük alkotott arány már alkalmas lehet a technológiai folyamat irányítására. Így többek között a kalciumos kezelés hatékonyságát jellemzi, és az önthetőséget befolyásolja az

$$\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO}\,[\text{mol/mol}],$$

arány. Az aluminát zárványok CaO tartalma a Ca adagolásával párhuzamosan növekszik. Az acélba adagolt Ca hatására lezajló reakciók egymás melletti lejátszódását úgy kell irányítani, és annyi Ca-ot kell az acélhoz adagolni, hogy a kezelés végén ez az arány az

$$0.29 < \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO} < 0.44 \quad [\text{mol/mol}]$$

intervallumba essen. Ekkor ugyanis az öntés hőmérsékletén (~1400°C) a kalcium-aluminát folyékony halmazállapotú. Ezt az arányt a zárványossági indexekkel egyszerűen becsülhetjük

$$Z = \frac{AlO \cdot M_1}{AlO \cdot M_1 + CaO \cdot M_2}\,[\text{mol/mol}],$$

ahol $M_1 = 102$, $M_2 = 56$ az alumínium-oxid illetőleg a kalcium-oxid molekulasúlya.

Egy másik paraméter, mely segítheti a technológiai folyamatok koordinálását, azon alumínium-oxid típusú zárványok alumínium tartalma, melyek nem kapcsolódnak kalcium-alumináthoz. Ezt a fent bevezetett zárványszámokkal az alábbi módon határozhatjuk meg:

(2)

$$Z_AlO = \frac{AlO_Ca}{AlO_Ca + AlCaO} \cdot Alinsol.$$

Ennek a paraméternek az értéke a nem oldható alumínium azon részét (koncentrációját) adja meg, mely alumíniumot és oxigént tartalmazó zárványokból származik.

(3)

4. Összefoglalás

A zárványossági indexek és a belőlük alkotott paraméterek a közeljövőben még tovább gyarapodhatnak a technológia igénye szerint, továbbá az alumínium és a kalcium oldható és nem oldható komponense reményeink szerint segítségére lesz a technológusok számára egy optimálisabb, gazdaságosabb adagvezetés kidolgozásában. A zárványosság spektrometriai úton történő, a technológia számára kézzel fogható adatokkal való jellemzése a zárvány átalakítás kvázi azonnali állapotáról ad felvilágosítást, így, legalábbis az üstmetallurgiai folyamatokba való beavatkozás tekintetében, a többi, a zárványosság meghatározására irányuló módszernél nagyobb lehetőséggel kecsegtet.

Irodalom:

1. Szabó Z.: A zárványok átalakítása az acélok kalciumos kezelésével. Dunaferr Műszaki Gazdasági Közlemények 2007/1.
2. Szabó Z.: Alacsony zárványtartalmú acél gyártásának feltételei. Dunaferr Műszaki Gazdasági Közlemények 2006/4.
3. R. Dekkers: Non- metallic inclusions in liquid steel, 2002. (Doktori értekezés)
4. H. Cai: A normal approximation theorem in comparing two binomial distributions. Statistics & Probability Letters 48, 83-89 (2000).
5. D. Freedman, D. Persi: Ont he histogram as a density estimator: L2 theory. Probalbility Theory and Related Fields (Springer) 57 (4): 453–476 (1981)
6. Szabó Z.: Az acélok finomítása üstmetallurgiai eljárásokkal. Főiskolai segédlet. 2002.
7. H.H. Visser, W.K. Tiekink, M. Koolwijk, R.A.L. Kooter, F. Mensonides, J.P.T.M. Brockhoff: Szilárd zárványok a kalciummal kezelt alumíniummal csillapított acélban. ISD Dunaferr Műszaki Gazdasági Közlemények 2007/3.

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA
MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS * ÁLLAPOTELLENŐRZÉS
Elektronikus folyóirat
2010/1-2

A Raman spektroszkópia alkalmazása fémipari kutatásokban
Raman spectroscopy in metallurgical research

Dénes Éva, Koós Gáborné, Kőszegi Szilvia

Kulcsszavak: Raman spektroszkópia, felületanalízis, átmeneti korrózióvédelem
Key words: Raman spectroscopy, surface analysis, temporary corrosion protection

Összefoglalás

A Raman spektroszkópia az anyagok kémiai természetének meghatározására alkalmas nagy szelektivitású technika. Az anyagi rendszerből származó rugalmatlan szórás spektruma a mintát felépítő molekulák rezgési átmeneteiről ad információt, így pontos kémiai azonosítást tesz lehetővé. A vizsgálat alapvető feltétele, hogy a minta molekulái Raman aktívak legyenek, azaz az atomok közötti kötés polarizálhatósága a rezgés során megváltozzon. Mivel ez a feltétel elsősorban a szerves molekulák esetében teljesül, a Raman technika szervetlen kémiai alkalmazása aránylag limitált. Jelen cikk a módszer fémipari alkalmazásaiból mutat be olyan példákat, amelyek korrózióval, felületkezeléssel, illetve felületi hibák vizsgálatával kapcsolatosak.

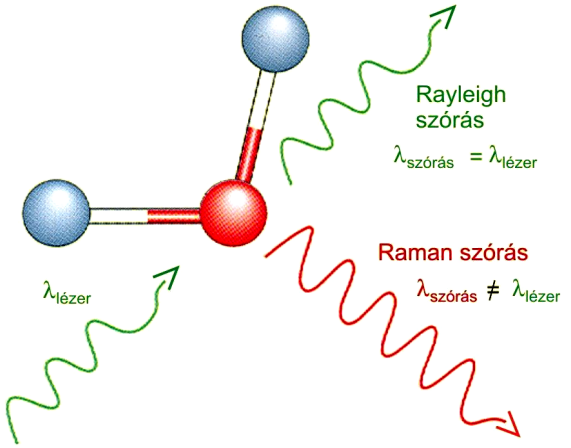
Summary

The Raman spectroscopy is a highly selective technique for determination of the chemical composition of different materials. The spectra resulting from the sample evolved following the inelastically scattered laser beam provide information about the vibrational state of the molecules, making possible a precise chemical identification. The basic condition of the identification is that the molecules of the sample have to be Raman active, it means that the polarizability of the atom bonding have to be changed during the vibration. Because this condition is mainly satisfied by the organic compounds the Raman method is quite limited in inorganic chemistry. The present paper shows some applications of the Raman spectroscopy related to corrosion, surface finishing and surface imperfections analysis..

Bevezetés

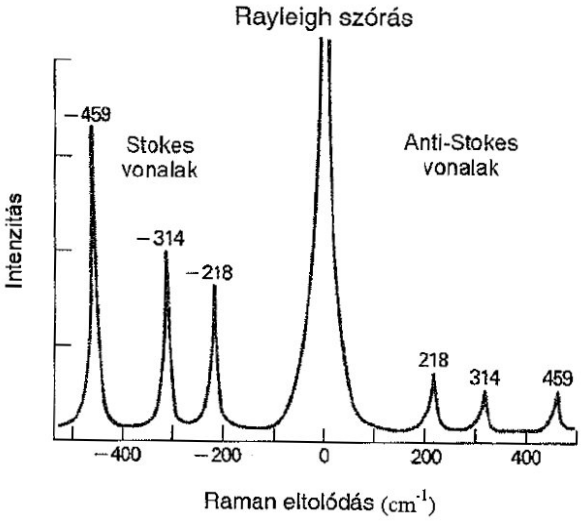
A Raman jelenség akkor jön létre, amikor egy monokromatikus (általában látható) fénnyel besugározzuk a mintát, és a szórt fényt, melyet a beeső fény irányára általában merőleges irányba mérünk, hullámhosszuk szerint felbontjuk (1. ábra).

ISD DUNAFERR Zrt. Innovációs Igazgatóság, 2400. Dunaújváros, Vasmű tér. 1-3.



1. ábra A Raman jelenség elvének sematikus ábrázolása [2]

A szórt fény színképében legnagyobb intenzitással a Rayleigh-féle rugalmas szórásból eredő vonal jelenik meg, -melynek hullámhossza megegyezik a gerjesztő sugárral, tehát itt nincs hullámhossz eltérés- de mellette más rezgésszámú vonalak is vannak, az ún. a kombinációs szóródásnak, vagy Raman effektusnak nevezett rezgésszám-eltolódások, melyek azáltal jönnek létre, hogy a beeső fény fotonjai a közeg molekuláinak rezgési vagy forgási energiáját megváltoztatják. A változás állhat abban, hogy a foton energiájának rovására a molekula nagyobb energiájú rezgési vagy forgási állapotba kerül, de előfordulhat az is, hogy a fénnyel való kölcsönhatás alkalmával a már eleve gerjesztett állapotban levő molekula kisebb rezgési, vagy forgási energiájú állapotba jut, s közben energiát ad át a fotonnak. A molekulaszerkezetre vonatkozó információt tehát nem a spektrum Rayleigh vonalai, hanem –a Raman jelenség következtében kialakult- ennek a két oldalán elhelyezkedő Stokes és anti-Stokes vonalak adják, melyek a központi vonalhoz képest szimmetrikusak (2. ábra). A Stokes és anti-Stokes vonalak eltolódásának mértéke a gerjesztő fény hullámhosszától nem függ.



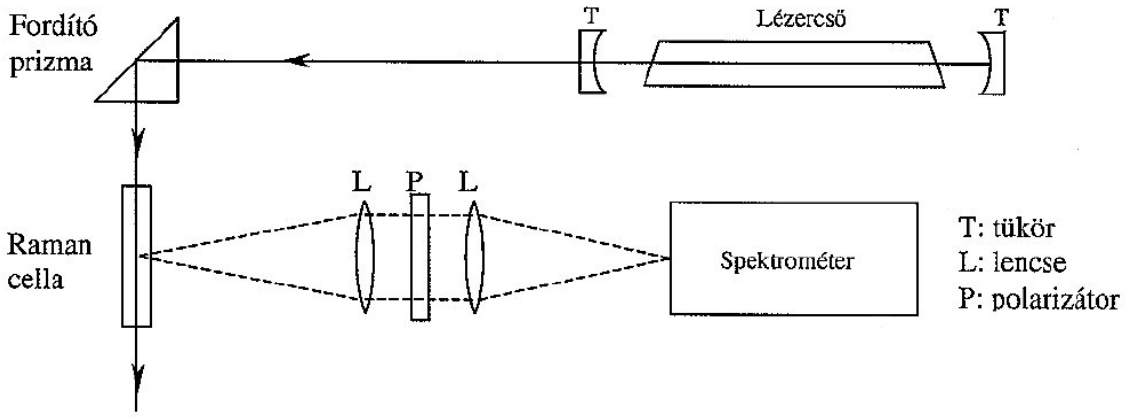
2. ábra Széntetraklorid Raman spektruma (Ar+ lézer, 488,0 nm)

Bár a Raman és a fluoreszcencia egymástól eltérő fizikai jelenség, kísérletek során azt tapasztalták, hogy a központi vonal bal oldalán lévő nagyobb intenzitású Stokes vonalak nagyjából egybeesnek a minta fluoreszcenciának tulajdonítható vonalaival, ennek következtében a fluoreszcencia jelensége számos esetben zavarja, vagy akár meg is hiúsítja a mérést. A Raman spektroszkópiában leginkább mégis ezeket a vonalakat használják, mivel a nagyobb energiájú (pozitív tartományba eső) anti-Stokes vonalak intenzitása jóval kisebb. Erősen fluoreszkáló mintáknál mindazonáltal az anti-Stokes vonalak alkalmazása több eredménnyel járhat.

Mivel a Raman szórás a kémiai kötés körül eloszló elektronok pillanatnyi torzulásának eredménye, a technika alkalmazásának alapvető feltétele, hogy a kötés polarizálhatósága a vegyértékrezgéssel azonos fázisban periodikusan változzon, vagyis a rezgés Raman aktív legyen.

A Raman technika gyakorlati alkalmazása

Ami a gyakorlati alkalmazást illeti a Raman spektroszkópia az IR-spektroszkópia komplementer technikája, előnye azonban ez utóbbival szemben a nagyobb (1 µm-es) térbeli felbontás és az igen keskeny sávok mérésének lehetősége. Széles körben az 1960-as évektől alkalmazzák, amikor is a lézerek kereskedelmi forgalomba kerültek. Egy Raman spektrométer ugyanis három fő egységből áll: a lézer fényforrásból, a mintatartó/megvilágító egységből és egy spektrométerből (3. ábra).



3. ábra Raman spektrométer felépítésének elvi sémája [1]

Mivel a Raman szórás intenzitása a gerjesztő lézersugár frekvenciájának negyedik hatványával arányosan változik, a nagyobb hullámhosszúságú lézerek (pl. Ar: 488 nm és 515 nm) esetén ugyanazon megvilágítási teljesítmény esetén sokkal nagyobb intenzitást mérünk, mint például egy Nd:YAG lézerrel (1064 nm), ez utóbbi azonban lényegesen nagyobb teljesítménnyel üzemeltethető a minta fotokémiai károsodása nélkül. Bár a Raman spektroszkópiánál érvényes az az általános szabály, hogy a nagyobb hosszúságú gerjesztő hullámok használatával a nemkívánatos fluoreszcencia elkerülhető, de egyre több felhasználási területen jelennek meg olyan példák is, hogy megfelelően megválasztott rövid hullámhosszal kerülik el a fluoreszcenciát.

A mintatartó egység mikroszkóppal történő összekapcsolása lehetővé tette a szilárd minták lokális vizsgálatát, a száloptikás rendszerek, pedig azt, hogy a technikát nagyméretű, szabálytalan alakú tárgyaknál, illetve ipari folyamatok on-line mérésére is használhassák. A diszperziós (rács-

felbontásos) berendezéseknél tapasztalt erős fluoreszcenciás háttér nagy eséllyel megszüntethető a Fourier-transzformációs rendszereknél, míg a modern készülékekbe beépített CCD detektorok jelentős mértékben hozzájárulnak a zaj/jel arány csökkenéséhez. Napjainkban tehát a Raman spektroszkópia a felületközeli (~ 1 μm) réteg elemzésének egyik rutinvizsgálatává vált a modern elemző készülékeket kiszolgáló számítógépes háttér szinte korlátlan memóriájának köszönhetően. A gyakorlati alkalmazás az ásványtantól, a gyógyszergyártásig, a régészettől a kriminilógiáig terjed, olyan speciális alkalmazási területekkel, mint a nanocsövek kiralitásának, vagy belső feszültségének meghatározása.

A továbbiakban olyan vizsgálati eredményeket mutatunk be, amelyeket az ISD DUNAFERR Zrt. Innovációs Igazgatóságánál telepített 663 nm-es hullámhosszú HeNe lézerrel felszerelt LabRam Aramis típusú, Horiba Jobin Yvon diszperziós, mikroszkópcsatolású spektrométerrel kaptunk (4. ábra).

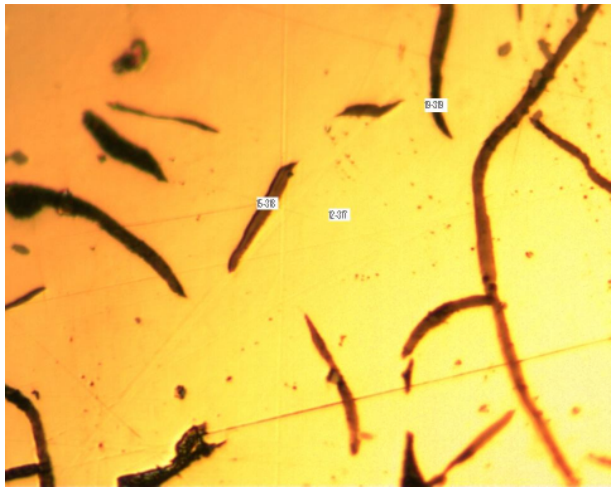
4. ábra LabRam Aramis Raman spektrométer

Néhány példa a Raman spektroszkópia acélipari alkalmazásából

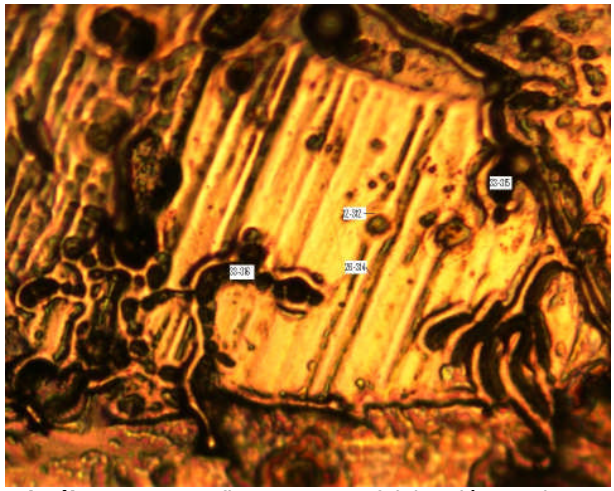
Az első példa egy lemezgrafitos öntöttvas felületének vizsgálata, melyet a tribológiai tulajdonságok javításának érdekében lézersugaras kezelésnek vetettek alá A felületi elváltozásokat többféle technikával vizsgálták, melyeknek egyike a Raman spektroszkópia volt.

Az 5a. és 5b. ábrákon a felületről készített mikroszkópos felvétel látható kezelés előtt, illetve után. A kezeletlen felület két jellegzetes pontjáról, a mátrix felületéről (5a. ábra, 12-317-es pont) és a grafit lemezről (5b. ábra, 19-319-es pont) készült spektrumokat a 6a., illetve 6b. ábra mutatja. A kezeletlen öntöttvas felületén semmilyen karbontartalmú vegyület jelenléte nem mutatható ki (6a. ábra). A 19-319-es pontban regisztrált spektrum a polikristályos grafit jellegzetes sávjait tartalmazza. A fő grafit sáv ~1582 Δcm-1-nél található (G sáv). Addicionális sávok jöhetnek létre például ~1355 Δcm-1-nél –melyet fő rendezetlenségi sávnak is neveznek, D1-gyel jelölnek és a hatszöges gyűrűk lélegző rezgési módusával azonosítottak, - valamint ~1622 Δcm-1-nél (D2 sáv).

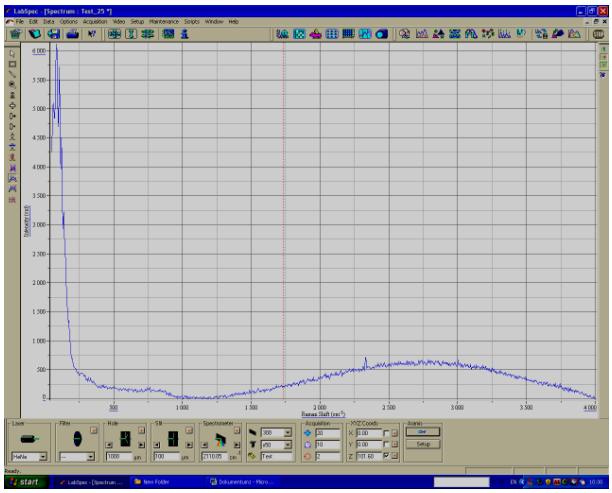
A lézeres kezelést követően a felület bármely pontján kimutatható karbontartalmú fázis. A 7a. és 7b. ábrákon lévő spektrumokra jellemző a G és D sávok kiszélesedése, az intenzitások csökkenése, illetve a spektrum zajosabbá válása. A 7b. ábrán a D és G sávok intenzitása felcserélődik. Ezek a spektrumjegyek a kisméretű kristályokból álló szénrétegek (7b. ábra), illetve a gyémántszerű karbonrétegek (DLC) ismérvei, ez utóbbi elnevezés a réteg elektromos és optikai tulajdonságaira utalva leginkább.



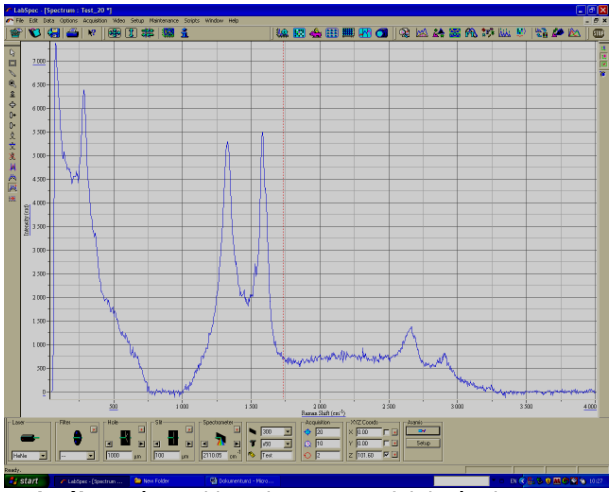
5a. ábra Lemezgrafitos öntöttvas felülete lézeres kezelés előtt



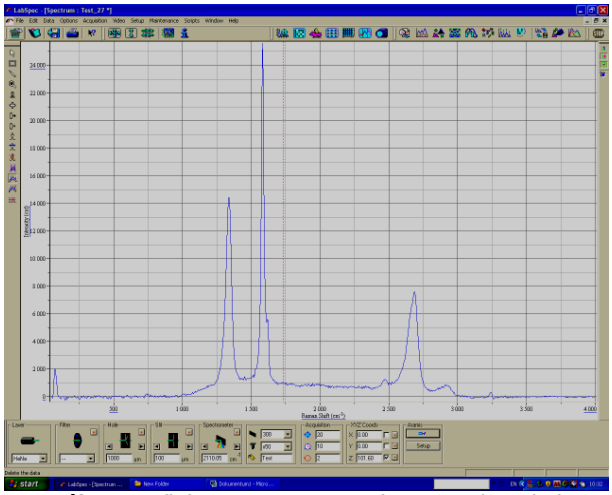
5b. ábra Lemezgrafitos öntöttvas felülete lézeres kezelés után



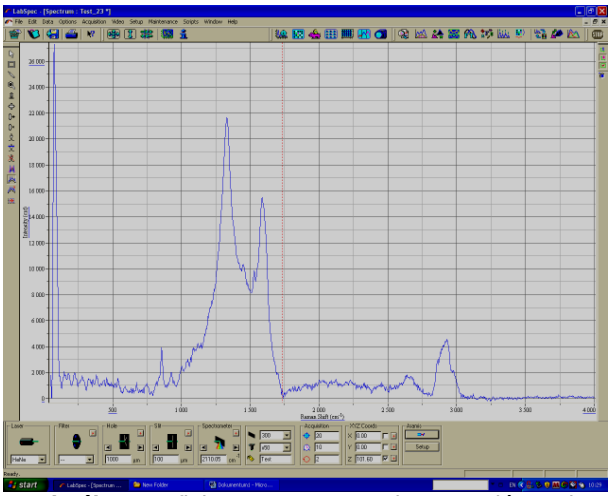
6a. ábra Kezeletlen öntöttvas felületének Raman spektruma (5a. ábra)



6b. ábra Lézerrel kezelt öntöttvas felületének Raman spektruma (5b. ábra)



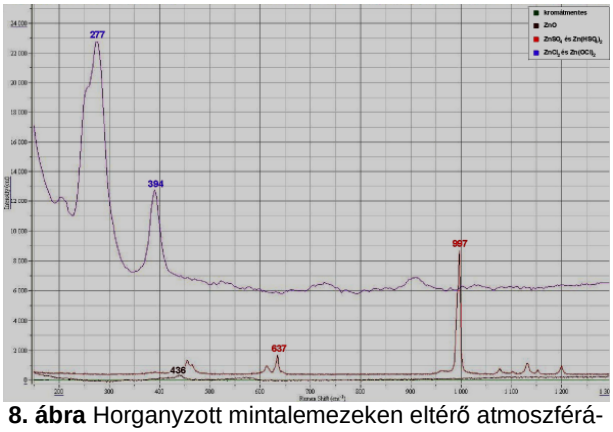
7a. ábra Grafit lemez Raman spektruma a kezeletlen mintán (5a. ábra)



7b. ábra Grafit lemez Raman spektruma a lézerrel kezelt mintán (5b. ábra)

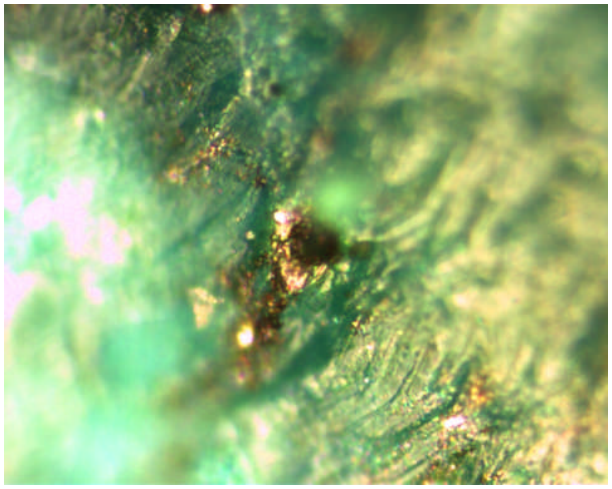
Alkalmazási példáink következő csoportja olyan vizsgálatok csoportját tartalmazza, amelyek felületi oxidrétegek, védő, vagy éppen korróziós bevonatok elemzésére irányul.

Hasznosnak bizonyult például a Raman spektrometria alkalmazása a horganyzott felületeken kialakuló korróziós termékek azonosításában. A 8. ábrán látható spektrumon a nedvesség hatására, a klorid-, illetve szulfátion tartalmú atmoszférára hatására kialakuló felületi rétegek szépen elkülöníthetők. Ezáltal megválaszolható az a kérdés, hogy a korrózió milyen kémiai ágensek hatására következett be.

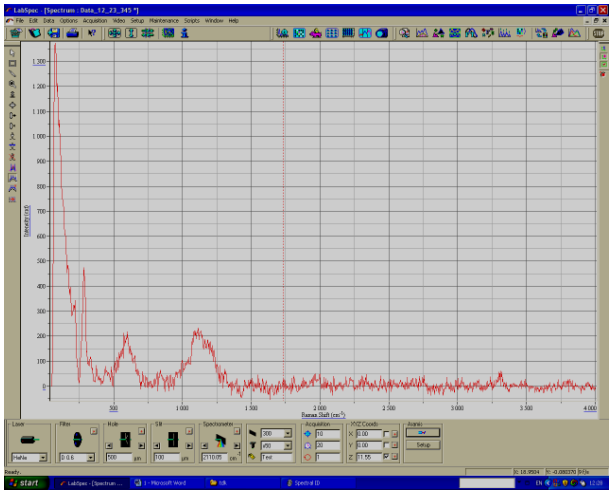


8. ábra Horganyzott mintalemezeken eltérő atmoszférában képződött korróziós termékek

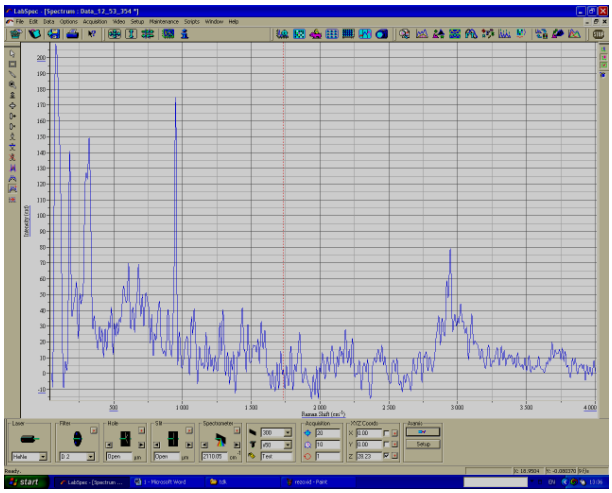
Egy történelmi emlékműről származó rézkupola felülete, illetve a róla készült Raman spektrumok láthatók a 9a-9d. ábrákon. A vöröses barna foltban rézpatina (Cu2O/CuO(Cu(OH)2 vagy CuO·H2O) jelenlétét detektáltuk. E fölött a zöld árnyalatú területeken bázikus réz karbonát (CuCO3·Cu(OH)2), illetve réz-acetát (Cu(CH3COO)2 mutatható ki. A szakirodalomban hasonlóképpen leírt rézpatina korróziós sebessége igen kicsi, akár 0,002 mm/év is lehet városi környezetben.



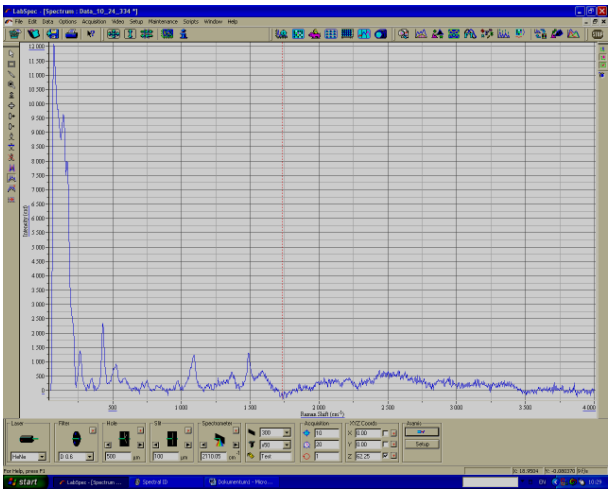
9a. ábra A rézkupola vizsgált felülete



9b. ábra Rézpatina Raman spektruma

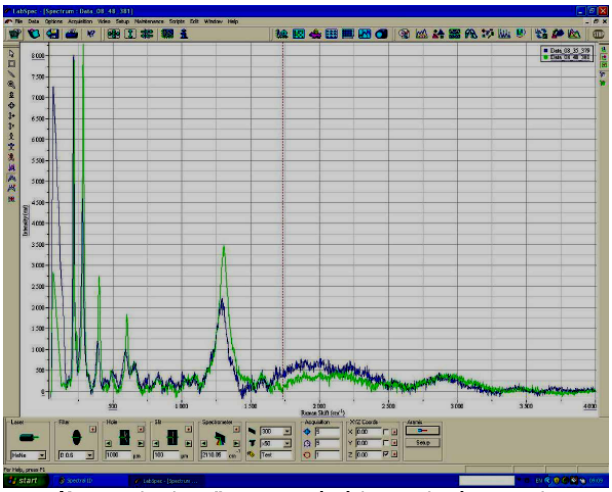


9c. ábra Bázikus réz-karbonát (CuCO3·Cu(OH)2) Raman spektruma



9d. ábra Bázikus réz-acetát (rézrozsda) Raman spektruma

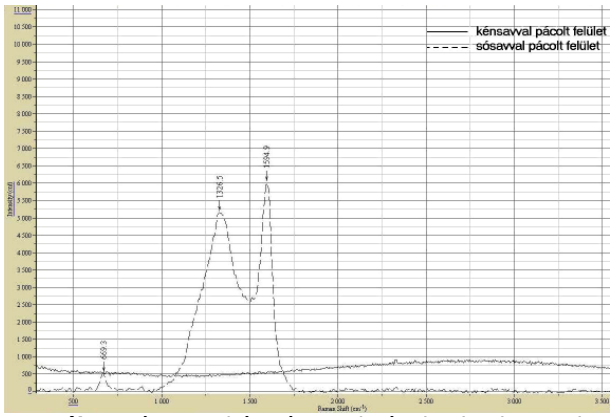
A vas (acél) oxidációs termékeinek pontos azonosítása a meleghengerlés hőmérsékleti viszonyainak, a kémiai revétlenítés hatásfokának, illetve a felületi hibák keletkezési okának meghatározásában nagy segítség. A 10. ábrán ábrázolt –ipari mintán felvett– hematit spektrum azt példázza, hogy a módszer akár reverétegek vastagságának mérésére is alkalmas lehet megfelelő kalibrálás esetén. A kék színű spektrum ugyanis egy melegen hengerelt acéllemez hibamentes felületéről készült, a zöld pedig egy elszíneződött részről. Az elszíneződést a vastagabb hematit réteg okozta, és ezt metallográfiai vizsgálatok is igazolták.



10. ábra Különböző vastagságú hematit réteg melegen hengerelt acéllemez revés felületén

Sósavas oldattal pácolt zománcozható acélok felületén zománctapadási problémákat tapasztaltunk. A felület szemmel láthatóan tiszta és revementes volt, az üzemben történt minőségellenőrzés semmilyen felületi hibát nem észlelt. Raman spektrométerrel vettük górcső alá a felületet. Számos helyen magnetit jelenlétét detektáltuk. Ezt követően kénsav oldattal pácoltuk le a felüle-

tet, majd újra megvizsgáltuk. A kénsavval pácolt felületeken, ahol nem mutatott ki a vizsgálat vas-oxidot nem voltak zománctapadási problémák. A 11. ábrán a sósavval pácolt és kénsavval pácolt felület pácolás utáni állapotát mutatja, a szaggatott vonallal ábrázolt spektrumon a jellegzetes magnetit csúccsal).



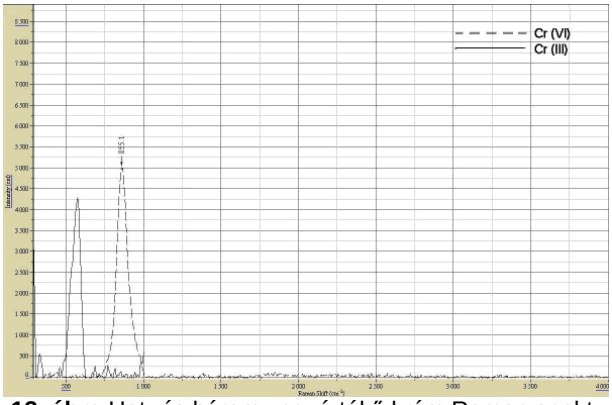
11. ábra Kénsavval és sósavval pácolt mintalemezek felületéről felvett Raman spektrumok

A zománcréteg elégtelen erősségű kötését tehát a nem megfelelő hatásfokú pácolás után visszamaradt, a fémfelszínre közvetlenül tapadó magnetit foltok okozták.

Oxidrétegek vizsgálatával kapcsolatos, az a példa is, melynek során a cél egyes fémek oxidációs állapotának meghatározása. Ennek különösen nagy jelentősége van az RoHS direktíva hatálya alá eső hat vegyértékű króm esetében. Jól ismert tény, hogy a hat vegyértékű krómot tartalmazó oldatokat a horganyzott felületek átmeneti korrózióvédelmére használják. Egy 2006 óta hatályban lévő Európai Uniós rendelet szerint azonban bizonyos alkatrészek és termékek esetében nem használhatnak hat vegyértékű krómot az emberi kézzel érintkező felületeken. A tudomány mai állása szerint az iparban már használt Cr(VI)-mentes anyagok közül leginkább a három vegyértékű krómot tartalmazó kezelőszerek bizonyultak hatékonynak. Felvetődik tehát a három és hat vegyértékű króm megkülönböztetésének problémája. Egyik lehetőség a meglehetősen költséges, mintaelőkészítést igénylő XPS technika, mivel az erre a vizsgálatra általában javasolt XRF technika az oxidációs állapot meghatározására nem alkalmas.

A 12. ábrán egy három, illetve hat vegyértékű krómoldattal kezelt felület Raman spektrumai láthatók. Az egyes oxidációs állapotoknak megfelelő króm csúcsok szépen elkülönülnek.

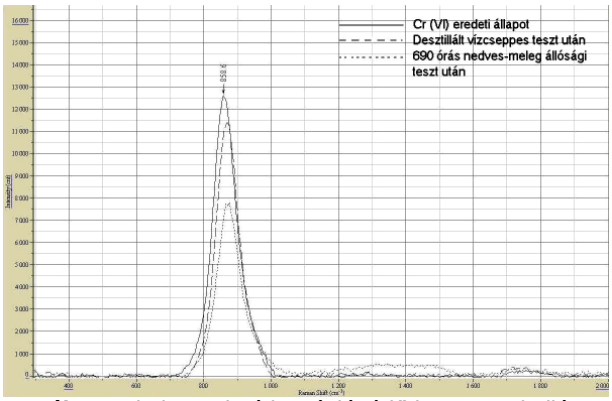
A vizsgálat ideje csupán egy-két perc, és minta előkészítést nem igényel.



12. ábra Hat- és három vegyértékű króm Raman spektruma horganyzott felületeken

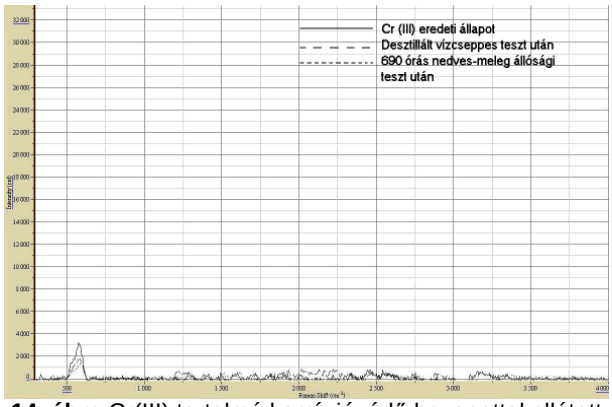
A konverziós réteg témájánál maradva, sikeresen használtuk a módszert a korróziós védőrétegek időben történő változásának, illetve a passziválódási folyamatok nyomon követésére is.

A 13. ábrán egy hat vegyértékű krómoxid oldattal kezelt felület spektrumai láthatók: eredeti állapotban, desztillált vízcseppes kezelést követően, illetve 690 órás nedves-meleg állósági teszt után. A védőbevonat degradáció nélkül viselte el a gyorsított korróziós teszteket.



13. ábra Cr(VI) tartalmú korrózióvédő bevonattal ellátott horganyzott mintalemez felülete gyorsított korróziós igénybevételt követően

Megfelelő védőhatást tapasztaltunk egy három vegyértékű krómoldattal kezelt felület esetében is (14. ábra), ahol látszik, hogy bár a csúcsok magassága csökkent, de a konverziós réteg nem tűnt el a felületről.



14. ábra Cr(III) tartalmú korrózióvédő bevonattal ellátott horganyzott mintalemez felülete gyorsított korróziós igénybevételt követően

Összefoglalás

A cikkben igyekeztünk rövid elméleti áttekintést adni a vibrációs spektrometria részét képező Raman jelenségről, annak fizikai alapjairól és a vizsgálati eredményeket befolyásoló hatásokról. Bemutattuk a Raman spektrométer vázlatos felépítését, működési elvét és néhány technikai fejlesztést. Ezt követően a gyakorlati példákon keresztül olyan vizsgálati eredményeket soroltunk fel, amelyek jól bizonyítják a Raman spektrometria acélipari alkalmazásokra való megfelelőségét.

A felületi karbonrétegek természetének vizsgálata, az oxidrétegek és korróziós termékek azonosítása, illetve egyes kémiai elemek oxidációs állapotának meghatározása fontos, a gyakorlatban is jól kamatoztatható információk. Ha figyelembe vesszük a vizsgálat roncsolásmentes voltát, a mintaelőkészítés egyszerűségét, a rövid vizsgálati időt és az oldatban, illetve por alakban lévő mérési lehetőséget a technikának komoly szerepet jósolhatunk a jövőbeli acélipari kutatásban, különösen, ha a berendezés további bővítései (például izzító feltét, vagy más hullámhosszúságú lézerek) bővítése megvalósul.

Irodalom

1. Dr. Kristóf János, Kémiai analízis II., Veszprém, 2000, o. 91.
2. Spectroscopie Raman, Raman update, Horiba Jobin Yvon
3. Impact of Raman Spectroscopy on Technologically Important Forms of Elemental Carbon, Horiba Jobin Yvone, Brochures.
4. J. M. Walter, Raman Spectroscopy of Graphite, www. jumwalter.de/raman.htm

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA
MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS * ÁLLAPOTELLENŐRZÉS
Elektronikus folyóirat
2010/1-2

Fémek oldhatóságának kérdése hegesztési füst vizsgálatokban
A study of metal solubility in welding fumes

Berlinger Balázs [1,2] – Tumbász Márton [1] – Náray Miklós [1]

Kulcsszavak: hegesztési füst, oldhatóság, fémek
Keywords: welding fume, solubility, metals

Összefoglalás

Több munkahelyi levegő vizsgálatával foglalkozó nemzetközi szabvány tesz ajánlást a munkahelyi aeroszolok oldható fémfrakciójának meghatározására. Elsősorban az oldás körülményeinek (oldószer típusa; oldás hőmérséklete és időtartama; keverés, rázás, ultrahang alkalmazása) van döntő hatása a kioldott fémvegyületek mennyiségére, míg az analitikai módszer megválasztása sokkal kisebb jelentőségű. Kutatásaink során a fenti paraméterek közül, az oldószer minőségének, ill. a mintavétel és minta-előkészítés között eltelt idő hosszúságának a hatását vizsgáltuk bevont elektródás kézi ívhegesztés során keletkező hegesztési füstökben megjelenő fémek oldhatóságára. Az oldott króm esetén azt is meghatároztuk, hogy az milyen arányban tartalmaz Cr(VI)-vegyületeket. Az eredmények többnyire szignifikáns eltéréseket mutattak a különböző kioldási eljárások között minden vizsgált fém (Cr, Mn, Ni, Fe) esetében, viszont azonos módon előkészítve egy héten belül a fémek oldhatósága nem változott. A kioldott króm gyakorlatilag teljes mennyisége Cr(VI) formájában volt jelen, ami külön figyelmet érdemel, hisz ez a mennyiség a teljes krómtartalomnak közel 90% volt.

Summary

There are numerous international standards dealing with the determination of soluble metal components in workplace aerosols. The most important parameters which influence solubility of metals are: type of solvent; temperature; length of the leaching procedure; application of stirring/shaking/ultrasound. Meanwhile the applied analytical technique after leaching is almost insignificant. In our study we examined the effect of solvent type and the length of time period between sampling and sample preparation on the solubility of metal (Cr, Mn, Ni, Fe) components in welding fume generated by manual metal arc (MMA) welding. Cr(VI) from soluble Cr was determined as well. In most of the cases we found significant differences between the amounts of soluble metal fractions obtained by the different leaching procedures. At the same time solubility of metals determined by the same procedure did not change within one week. Practically all soluble Cr components were in hexavalent forms, which is an important finding taking into consideration that almost 90% of the total Cr was soluble.

Bevezetés

A hegesztési füstök oldható fémtartalmának biológiai rendszerekre gyakorolt hatását számos tanulmányban vizsgálták [1-4]. Bizonyítást nyert, hogy a hegesztési füstökben jelenlévő átmeneti-fémek oldható frakciója felelős a hegesztési füst expozíciót követően fellépő tüdőgyulladásért, így annak vizsgálata külön figyelmet érdemel. Ugyanakkor annak a leírása, hogyan határozzuk meg az oldható fémvegyületeket, a hegesztési füstök esetében sem egységes, hasonlóan a többi munkahelyi aeroszol és a környezeti aeroszolok esetén tapasztalhatókhoz. Több munkahelyi levegő vizsgálatával foglalkozó szabvány tesz ajánlást a munkahelyi aeroszolok oldható fémfrakciójának meghatározására. Elsősorban az oldás körülményeinek (oldószer típusa; oldás hőmérséklete és időtartama; keverés, rázás, ultrahang alkalmazása) van döntő hatása a kioldott fémvegyületek mennyiségére, míg az analitikai módszer megválasztása sokkal kisebb jelentőségű. A munkahelyi aeroszolok fém-tartalmának vizsgálatában az egyik legelterjedtebben alkalmazott szabvány, az ISO 15202 [5] a fémek kioldására 5 ml nagytisztaságú laboratóriumi vízzel 60 percig tartó, 37 ± 2 °C-ra beállított vízfürdőben, rázás mellett végzett extrakciót ír elő, nem javasolja ultrahangos fürdő alkalmazását. Az oldható Ni-vegyületek meghatározásához – az MDHS 42/2 szabványra [6] hivatkozva – az ammónium-citrát oldatot részesíti előnyben a vízzel szemben, figyelembe véve annak pufferoló és kelátképző képességét. Az oldat minimálisra csökkenti az oldódás közben a kémhatásváltozást, megakadályozva a nagyobb vegyérték állapotú ionok hidrolízisét. Ugyanakkor azt feltételezi, hogy a nikkelionok kötődése a citrát komplexekben meglehetősen gyenge, ezáltal az „oldhatatlan” és kevésbé oldódó Ni-komponensek oldhatóságára nincs hatással. Az említett szabványok [5,6] előírásait és ajánlásait napjainkig alkal-

[1] Országos Munkahigiénés és Foglalkozás-egészségügyi Intézet, Kémiai Laboratórium,
H-1450 Budapest Pf. 1740; E-mail: bbe@stami.no
[2] National Institute of Occupational Health, Department of Chemical and Biological Work Environment, N-0033 Oslo P.O.B. 8149 Dep., Norway

mazzák hegesztési füst vizsgálatokban [7]. Eltérésekre is van példa. Thomassen és munkatársai [8] Mn speciációját vizsgálták szekvenciális kioldási eljárással mangánelőállítás és finomítás közben keletkező munkahelyi aeroszolokban. Első lépésként az oldható mangánvegyületek kioldására talajok és üledékek vizsgálatában gyakran alkalmazott 0,01 M ammónium-acetát (NH4Ac) oldatot használtak. Választásukat azzal indokolták, hogy a semleges 0,01 M NH4Ac oldat (pH = 7,0) koncentrációja elfogadható moláris ammóniumion felesleget biztosít a kioldott elemek koncentrációjához képest.

A következőkben bemutatott kísérletek célja a hegesztési füstökben nagyobb mennyiségben megjelenő fémek oldhatóságát befolyásoló tényezők jobb megismerésén túl az volt, hogy előkészítsen egy későbbi tanulmányt, melyben már a biológiai elérhetőség (bioaccessibility) vizsgálata a fő cél. Ez utóbbinál ugyanis az oldhatóság szerepe kulcsfontosságú [9].

Anyag és módszer

Mintavétel

A hegesztési füst mintákat korrózióálló acél (X8CrNi1810) bevont elektródás kézi ívhegesztése (MMA) során gyűjtöttük. Hegesztőanyagként Arosta 304L jelű rutil/bázikus bevonatú elektródát használtak, mely csak minimális mennyiségű szenet (0,01%) tartalmaz. Acélmagjának Cr, Mn, Ni és Si tartalma rendre 20,0, 10,0, 1,8 és 0,8%. Az összetétel azért fontos, mert a keletkező hegesztési füst elsősorban a hozaganyagból származik. [10] A bevonat anyagáról ugyanakkor nem rendelkeztünk információval, mivel a gyártó nem szolgált ilyen jellegű felvilágosítással. Röntgendiffrakciós elemzéssel azonban már egy korábbi vizsgálat során sikerült felfedni minőségi összetételét, mely a következő: mikroklin ($KAlSi_3O_8$), albit ($NaAlSi_3O_8$), fluorit (CaF_2), rutil (TiO_2), kalcit ($Ca(CO_3)$), kvarc (SiO_2) és eszkolait (Cr_2O_3). A fluorit a fémek oldhatóságban fontos lehet. Korábbi kutatások során ugyanis azt találták, hogy nagyobb mennyiségű fluor jelenléte a hegesztési füstben elősegíti bizonyos fémek oldódását [11].

A hegesztési füstök respirábilis frakcióját mintáztuk [12] fix ponton elhelyezett Higgins-Dewell féle ciklonos előleválasztóval ellátott mintavételi feltétekkel (SKC Inc., Eigthy Four, PA, USA) úgy, hogy a mintavételi szivattyúk (Vortex I.S., Casella, Bedford, UK) térfogatáramát $2{,}2 \pm 0{,}1$ dm3/min értékre állítottuk be. A mintavételi fejekbe 1,2 µm pórusátmérőjű, 25 mm átmérőjű Millipore kevert cellulóz észter membránszűrőket helyeztünk. Annál a kísérletnél, ahol az oldható Cr(VI) tartalom meghatározása volt a cél, 5,0 µm pórusátmérőjű, 25 mm átmérőjű polivinil-klorid (PVC) szűrőket alkalmaztunk, megelőzendő, hogy a szűrő szerves széntartalma a Cr(VI)-ot redukálja [13-16]. A mintavételek időtartama 15 és 30 perc között változott. A mintavevők távolsága a hegesztési füstök forrásától nem haladta meg az 1 m-t.

Minta-előkészítések és analitikai meghatározások

Négyfajta kioldási módszert vizsgáltunk háromfajta oldószer (ammónium-citrát oldat, 0,01 M NH4Ac oldat, nagytisztaságú víz) felhasználásával. Meghatároztuk a mintavételtől eltelt idő múlásával az oldhatóságban fellépő változásokat is. Minden kioldási eljárás során azonos mennyiségű oldószert (10 cm3), azonos kioldási időt (90 min) és hőmérsékletet (37 ± 2 °C) használtunk. A két vízzel történő kioldásnál a módszerek között csak annyi különbség volt, hogy az egyiknél fél órás ultrahangos (UH) kezelést is alkalmaztunk. A kioldási módszerek részletei az 1. táblázatban találhatók meg.

Módszer	Oldószer	Körülmények
A	1,7% di-ammónium-hidrogén-citrát és 0,5% citromsav oldat	*10 cm^3, 37 °C, 90 min
B	0,1 M ammónium-acetát oldat	10 cm^3, 37 °C, 90 min
C	Nagytisztaságú víz	10 cm^3, 37 °C, 90 min
D	Nagytisztaságú víz	10 cm^3, 37 °C, 30 min ultrahangos kezelés– 60 min vízfürdőben

*oldószertérfogat

1. táblázat. Kioldási módszerek oldható fémtartalom MMA hegesztési füstökből történő meghatározásához
Table 1. Leaching conditions for measuring soluble metal components in MMA welding fume

A kioldásokat 50 cm3 térfogatú Maxi-Spin polipropilén (PP) centrifugacsövekben végeztük, melyek 25 cm3-es szűrőbetéteket tartalmaznak 0,2 µm pórusátmérőjű polivinilidén-fluorid (PVDF) membránszűrőkkel és üvegszálas szűrőtartó betétekkel ellátva (Alltech, Deerfield, IL, USA). Az oldatokat a kioldás után lecentrifugáltuk 2500 fordulat/perc-re (1272g) beállított Eppendorf 5804 típusú centrifuga (Eppendorf AG, Hamburg, Németország) alkalmazásával. Az oldhatatlan fémvegyületek feltárásához a kioldáson keresztülment szűrőket Teflon bombákba helyeztük és 2,0 cm3 cc. salétromsav (HNO3) (Fluka, Buchs, Svájc), 1,0 cm3 cc. folysav (HF) (Merck, Darmstadt, Németország) és 1,0 cm3 cc. sósav (HCl) (Fluka, Buchs, Svájc) elegyével zárt MARSX típusú 14 bombával ellátott mikrohullámú feltáró berendezésben két-lépéses nyomáskontrollált feltáró programmal („felfűtés" max. 11 bar nyomásig 600W teljesítményen 25 perc alatt, tartás 600W teljesítménnyel 5 percig) elroncsoltuk. 0,2 g szilárd bórsavat (H3BO3) (Merck, Darmstadt, Németország) is adagoltunk a roncsolás előtt a mintákhoz BF4- komplex képződésével megakadályozandó, hogy a folysav megmarja a Pyrex üvegből készült ködkamrát [17]. A feltárás után az oldatokhoz yttrium (Y) belső standardot adagoltunk 1,0 mg/dm3 koncentrációban, majd 50 cm3-re töltöttük fel azokat nagytisztaságú (nt.) vízzel (18,2 MΩ cm, Elga Purelab System). A kioldások során nyert oldatokból szkandium (Sc) belső standard adagolását (50 µg/dm3) és 10-50-szeres hígítást (1% HNO3) követően kvadrupol detektálású induktív csatolású plazma tömegspektrometriás (Q-ICP-MS), míg a feltárt mintákból induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriás (ICP-AES) módszerrel végeztük el a Fe, Cr, Mn és Ni meghatározását. A készülékek típusát és beállításait a 2. és 3. táblázat tartalmazzák. Az oldható Cr(VI)-ot nt. vízzel történt kioldást és 1-5-szörös hígítást követően ionkromatográfiás módszerrel határoztuk meg. (Gradiens elúció 5 – 40 mM kálium-hidroxid (KOH) oldattal, injektált mennyiség: 100 µl, analitikai oszlop: Dionex IonPac AS11-HC 4x250 mm, szupresszor: Dionex ASRS ULTRA II (4 mm))

Plazmateljesítmény	1250 W
Mintázási mélység	7,00 mm
Közbülső gáz (Ar)	1,20 dm^3/min
Külső gáz (Ar)	15,0 dm^3/min
Aeroszol vivőgáz (Ar)	1,15 dm^3/min
Mintabeviteli térfogat-áram	0,4 cm^3/min
Porlasztó	Babington elvű
Ködkamra	kettős utas, kvarc
Mintázó kónusz	Ni, 1,0 mm
Merítő kónusz	Ni, 0,7 mm
Detektálási mód	Peak jumping
Mért izotópok	^{52}Cr, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{62}Ni, ^{57}Fe
Belsőstandard	^{45}Sc

2. táblázat. Az ICP-MS berendezés üzemi paraméterei
Table 2. Operating parameters of the ICP-MS system

Plazmateljesítmény	1300 W
Közbülső gáz (Ar)	0,50 dm^3/min
Külső gáz (Ar)	15,0 dm^3/min
Aeroszol vivőgáz (Ar)	1,50 dm^3/min
Mintabeviteli térfogatáram	1,5 cm^3/min
Porlasztó	Babington elvű
Ködkamra	ciklonos, Pyrex üveg
Plazmafigyelés	radiális
Analitikai hullámhosszak	Cr 283,563 nm, Fe 259,939 nm, Mn 257,610 nm, Ni 231,604 nm, Co 228,616 nm
Belsőstandard	Y 360,073 nm

3. táblázat. Az ICP-AES berendezés üzemi paraméterei
Table 3. Operating parameters of the ICP-AES system

Eredmények és értékelésük

A vizsgálatok során kapott eredményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

Fém	Kioldási módszer	1. mintavétel (kevert cellulózészter szűrő)				2. mintavétel (PVC szűrő)
		1 óra után $N^a = 6$	1 nap után N = 10	4 nap után N = 5	1 hét után N = 5	1 nap után N = 12
Cr	A (citrát)	–	88,6 ± 1,9	–	–	–
	B (NH_4Ac)	83,4 ± 2.2	84,8 ± 1,7	82,6 ± 1,2	83,3 ± 1,4	–
	C (nt. víz)	–	88,7 ± 2,0	–	–	89,0 ± 1,3
	D (nt. víz + UH)	–	86,1 ± 1,8	–	–	–
Cr(VI)	C (nt. víz)	–	86,2 ± 2,1	–	–	83,3 ± 1,8
Mn	A (citrát)	–	72,0 ± 3,5	–	–	–
	B (NH_4Ac)	23,1 ± 2,2	25,4 ± 2,4	22,8 ± 1,4	23,3 ± 1,5	–
	C (nt. víz)	–	42,1 ± 2,9	–	–	–
	D (nt. víz + UH)	–	39,7 ± 1,9	–	–	–
Ni	A (citrát)	–	41,6 ± 7,6	–	–	–
	B (NH_4Ac)	14,4 ± 3,6	16,4 ± 4,9	15,0 ± 4,2	14,4 ± 3,2	–
	C (nt. víz)	–	31,2 ± 5,6	–	–	–
	D (nt. víz + UH)	–	23,0 ± 4,7	–	–	–
Fe	A (citrát)	–	40,0 ± 6,7	–	–	–
	B (NH_4Ac)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	–
	C (nt. víz)	–	n.d.	–	–	–
	D (nt. víz + UH)	–	n.d.	–	–	–

[a]Meghatározások száma
n.d.: nem detektálható, kimutatási határ (7 µg/dm^3) alatt
–: nincs mérési adat

4. táblázat. Az oldható fémvegyületek és Cr(VI) %-os aránya a teljes fémtartalmakhoz viszonyítva MMA hegesztési füstök esetén
Table 4. Proportions in % of soluble metal components and Cr(VI) compared to the total amounts of metals in MMA welding fumes

Az eredményekből megállapítható, hogy az MMA hegesztési füstben jelenlévő vas 0,01 M NH4Ac oldatban és vízben gyakorlatilag oldhatatlan, míg az ammónium-citrát oldat több, mint 40%-át oldotta. A különböző kioldási módszerekkel meghatározott eredmények összehasonlítását – a vas kivételével, ahol megfelelő adatok nem álltak rendelkezésre –statisztikai számítással, Student féle t-próbával végeztük el. A statisztikai értékelés alapján az eredmények közötti eltérés két összehasonlításban nem volt szignifikáns a Cr (ammónium-citrát – nt. víz; NH4Ac oldat – nt. víz + UH), ill. egy összehasonlításban a Mn (nt. víz – nt. víz + UH) esetében. Az összes többi összehasonlításban szignifikáns eltérések mutatkoztak. Ugyanakkor a króm esetében ezek az eltérések analitikai szempontból elhanyagolhatóak, s lényegesen nem befolyásolják a meghatározásokat. A fémek oldhatósága a mintavételtől eltelt egy héten belül nem változott szignifikánsan. Megjegyzendő, hogy a kísérlet körülményei között a cellulózészter és PVC szűrőkön mért Cr(VI) mennyiség nem mutatott lényeges eltérést szemben a szabványokban [13-16] is rögzített korábbi tapasztalatokkal.

Gyakorlatilag az oldható Cr teljes mennyisége oldható Cr(VI) formájában van jelen, s ez a teljes krómtartalomnak is jelentős hányadát, csaknem 90%-át képezi. Ez az eredmény jó összhangban van korábbi kutatások eredményeivel [18]. A vas kivételével a többi fém is viszonylag jól oldódik a használt oldószerekben. Ezek a felismerések ismételten felhívják a figyelmet az MMA hegesztés során felszabaduló füst fokozott egészségügyi kockázatára, különös tekintettel a króm(VI) rákkeltő tulajdonságaira [19].

Végezetül az oldhatósági tanulmány tapasztalatait összegezve megállapítható, hogy több oldható fémkomponens meghatározása esetén nem található egyetlen olyan kioldási módszer, amely a nemzetközi szabványok összes ajánlásának megfelelne. Ha eleget szeretnénk tenni az összes ajánlásnak, három külön mintára és mintaelőkészítésre lenne szükség már abban az esetben is, amennyiben csak a Cr, Mn és Ni egyidejű meghatározását szeretnénk elvégezni munkahelyi

aeroszolokból. Ez a vizsgálatok költségét, idő- és vegyszerigényét jelentősen megnövelheti. Ugyanakkor az is fontos lenne, hogy idővel a szabványok is kövessék az aeroszol vizsgálatoknak azt az új irányvonalát, ahol az oldószer kiválasztásában már a biológiai hozzáférhetőség (bioaccessibility) jelenti a fő szempontot. Ezeknél a kísérleteknél olyan biológiai folyadékokat (pl. tüdőfolyadékok) utánzó oldószereket (pl. Gamble oldat, Hatch oldat) használnak, amelyekkel az aeroszolok szervezetben mutatott viselkedése sokkal jobban modellezhető, mint a hagyományos – munkahelyi expozíció becslésekben is alkalmazott – oldószerekkel. Ilyen kutatásokra már a hegesztési füst vizsgálatok területén is találhatunk aktuális példát [20].

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk Almássy Sándornak, aki a Speciál Rt. hegesztőműhelyében a mintavételhez szükséges hegesztőmunkákat végezte.

Irodalomjegyzék

1. J. D. McNeilly, L. A. Jiménez, M. F. Clay, W. MacNee, A. Howe, M. R: Heal, I. J. Beverland, K. Donaldson, Toxicologycal Letters, 2005, 158, 152–157
2. K. R. Smith, J. M. Veranth, A. A. Hu, J. S. Lighty, A. E. Aust, Chemical Research in Toxicology, 2000, 13, 118-125
3. M. D. Taylor, J. R. Roberts, S. S. Leonard, X. L. Shi, J. M. Antonini, Toxicological Sciences, 2003, 75, 181-191
4. J. M. Antonini, N. J. Lawryk, G. G. K. Murthy, J. D. Brain, Journal of Toxicology and environmental Health – Part A, 1999, 58, 343-363
5. ISO 15202-2:2002 Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry – Part 2: Sample preparation
6. MDHS 42/2: 1996 Nickel and inorganic compounds of nickel in air (except nickel carbonyl) – Laboratory method using flame atomic absorption spectrometry or electrothermal atomic absorption spectrometry
7. C. S. Yoon, N. W. Paik, J. H. Kim, H. B. Chae, Aerosol Science and Technology, 2009, 43, 511-521
8. Y. Thomassen, D. G. Ellingsen, S. Hetland, G. Sand, Journal of Environmental Monitoring, 2001, 3, 555–559
9. K. M. Ellickson, R. J. Meeker, M. A. Gallo, B. T. Buckley and P. J. Lioy, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2001, 40, 128-135
10. N. T. Jenkins, W. M.-G. Pierce, T. W. Eagar. Welding Journal, 2005, 84, 156S-163S
11. V. G. Voitkevich, L. I. Bezruk, G. B. Esaulenko, Automatic Welding USSR, 1984, 6, 34–36
12. B. Berlinger, M. Náray, G. Záray, Microchemical Journal, 2007, 85, 25-30
13. ISO 16740: 2003 Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter
14. MDHS 61: 1988 Total hexavalent chromium compounds in air – Colorimetric laboratory method using 1,5-diphenylcarbazide
15. NIOSH 7600: 1994 Chromium, hexavalent
16. OSHA ID-215: 1998 Hexavalent chromium in workplace atmospheres
17. T. Gasparics, I. Csató, G. Záray, Microchemical Journal, 1997, 55, 56-63
18. D. Naranjit, Z. Thomassen, J. C. Van Loon, Analytica Chimica Acta, 1979, 110, 307-312
19. R. M. Stern, International Archives of Occupational and Environmental Health, 1983, 38, 148-155
20. B. Berlinger, D. G. Ellingsen, M. Náray, G. Záray, Y. Thomassen, Journal of Environmental Monitoring, 2008, 10, 1448-1453

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA
MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS * ÁLLAPOTELLENŐRZÉS
Elektronikus folyóirat
2010/1-2

A KORRÓZIÓS FIGYELŐ 50 ÉVE

Mátravölgyi Norbert

1. Bevezetés

A Korróziós Figyelő – a magyar, néha eredeti nyelven megjelenő műszaki tudományos szakfolyóirat – 2010-ben az 50. évfolyamába lépett. A lap főleg korrózióvédelemmel foglalkozik, de van benne azért számos kapcsolódó rokon szakma is. E jubileum alkalmából végeztem egy kis történeti kutatást, beszéltem a (fő)szereplőkkel, és így készült el ezt a visszaemlékezés.

1. ábra
A Korróziós Figyelő evolúciója

2. A lapról

A folyóiratnak kétféle kiadása van, a hagyományos nyomdai kiadás, amely postai úton éri el az előfizetőket valamint egy elektronikus, amelyet az 50. évfolyammal vezetünk be, és a Vekor Kft. honlapján (www.vekor.hu) regisztráció után megtalálható. A két kiadás között tartalmi különbség nincsen. A folyóiratot a Vekor Kft. adja ki, felelős kiadója a cég mindenkori ügyvezető igazgatója, jelenleg dr. Horvátth Márton. A felelős szerkesztő munkáját segíti a szerkesztőbizottság, akik szakmájuk jeles képviselői. Hasznos tanácsokat adnak a szerkesztésben, a szakcikkeket lektorálják. Javaslatot tesznek a felelős szerkesztőnek arra vonatkozóan, hogy egy cikk megjelenhet-e vagy sem. A szerkesztőbizottság elnöke Zanathy Valéria.

A szerkesztőbizottság 2010-ben

- Dalmay Gábor
- Dr. Haskó Ferenc
- Dr. Hencsei Pál
- Horváth János
- Dr. Horvátth Márton
- Dr. Kahán Róbert
- Dr. Kiss László
- Dr. Lambertus Zsoltné
- Dr. Lengyel Béla
- Mátravölgyi Norbert
- Dr. Medgyesi Iván
- P. Nagy Sándor
- Dr. Simor László
- Tompa Miklós
- Zanathy Valéria

Az újságot előfizetői és a reklámozói tartják fenn, valamint a Vekor-szerződést kötő támogatói, akik nagymértékben hozzájárulnak a Korróziós Figyelő kiadásához. Nevüket feltüntetjük a lap hátoldalán.

A Korróziós Figyelő Vekor-szerződést kötő támogatói 2010

- Color Service Kft./Sigma Coatings, Budapest
- Duna Menti Regionális Vízmű Zrt., Vác
- E.ON EÜT Erőműüzemeltető és Szolgáltató Kft., Debrecen
- GYŐRLAKK Festékgyártó Zrt., Győr
- HELIOS, Szlovénia
- HEMPEL Magyarországi Fióktelepe, Budapest
- HENELIT International Kft., Székesfehérvár – HENELIT GmbH, Ausztria
- Hídtechnika Kft., Budapest
- International Farbenwerke GmbH, Németország
- KLEIN Műszaki Kereskedelmi Kft., Esztergom
- MÉLYÉPTERV Komplex Zrt., Budapest
- NIVELCO Ipari Elektronika Zrt., Budapest
- Paksi Atomerőmű Zrt., Paks
- SPRAY-TECH Kft., Budapest
- TECHNO-WATO Kft., Budapest

Az újság egy számának terjedelme 32–44 oldal között változik. Méretei: tükör 165×245 mm, teljes 200×285 mm, folyamatos oldalszámozású. 2 fő részből áll, cikkek és szemle. A cikkek általában kutatási eredmények, ezek gyakorlati megvalósulása, új szemléletek, új elméletek, újdonságok leírása, valamilyen új termék bemutatása. A szemlében írunk készülő rendezvényekről, itt található a hazai és külföldi korróziós rendezvénynaptár, rendezvények beszámolói, a hírek rovat, illetve a folyóiratok tartalmából rovat, melyben hazai és külföldi rokon folyóiratokat és a cserelapjainkat szemlézzük. A reklámrovatban megismerhetik a cégek tevékenységét, anyagokat, technológiákat és műszereket.

A Korróziós Figyelő cserelapjai 2010

- Anyagvizsgálók Lapja, Budapest (e)
- Beton, Budapest
- BKL Kohászat, Budapest
- Coroziune şi Protecţie Anticorozivă, Románia
- Koroze a Ochrana Materiálu, Prága
- Magyar Kémikusok Lapja, Budapest
- A Magyar Zománcipari Egyesület Tájékoztatója, Budapest
- Műanyag és Gumi, Budapest
- Ochrana Przed Korozją, Lengyelország
- Praktika Protivokorrozionnoj Zashchitü
- Journal of Protective Coatings & Linings, Pittsburgh, PA, USA
- Zashchita Metallov, Moszkva

(e) csak elektronikus kiadás

A lap hagyományőrző, külleme nem sokat változott az évek során, a legfontosabb küllemi elemeket meghagytuk (pl. logó, betűtípus, kéthasábos szerkezet stb.). Az újság nyomtatása 19 éve a legmodernebb technikával felszerelt veszprémi Prospektus Nyomdába történik (2. ábra).

2. ábra
A veszprémi Prospektus Nyomda

3. Vegyipari történelem, a VEKOR megalakulása és a kezdetek

A Korróziós Figyelő története egyben a VEKOR története is, és ehhez ismernünk kell a NEVIKI megalapításának történetét.

A különböző iparágak fejlődése nem volt arányos és egyenletes. Leggyorsabban az építőipar fejlődött, hiszen lakásra mindenkinek szüksége volt. Az építkezés nem követelt széles körű ismereteket, a szükséges alapanyagok a természetben kő formájában rendelkezésre álltak, vagy előállításuk (pl. téglavetés, paticsfal stb.) könnyen elsajátítható volt. Nem így a vegyipar, amely nagyobb, kiterjedtebb tudást igényelt. Magyarországon a vegyi nagyipar első terméke a hamuzsír volt,

Mátravölgyi Norbert felelős szerkesztő, *(Vekor Kft., Veszprém)*

amelyet fahamu kilúgozásával a nyert oldat bepárlásával készítettek, és már Mária Terézia idejében nagy mennyiségben exportáltak Franciaországba, ahol már akkor igen fejlett textilipar működött. 30–40 ezer mázsa hamuzsírt exportáltak évente. Az 1800-as években több kisebb vegyipari üzem létesült, amelyek a kohászat számára állítottak elő különböző ásványi savakat [2].

A Monarchiában hazánk ipari fejlődésére az ország félgyarmati helyzete, a közös vámterület erősen rányomta bélyegét. A hazai nyersanyagok hiánya ill. a meglévők gyenge minősége is gátolta a fejlődést. Mindezek ellenére az ipar fejlődése a XX. század első évtizedeiben meggyorsult. Az 1900-as évek elején kialakult a hazai gyógyszeripar, amelynek során csak a fővárosban 3 gyógyszergyár létesült (a mai Chinoin, Richter és EGIS). Legfejlettebb iparágunk 1914-ben az élelmező ipar, utána a vas- és fémipar, valamint a gépgyártás volt. Ezt követték a vegyipar, és a könnyűipar köréhez tartozó iparágak [1, 2].

Az I. világháborút lezáró Trianoni békediktátum megfosztotta a magyarországi vegyipart a legfontosabb ásványkincseitől (pl. kősó). Az új határok miatt országon kívül maradt számos fontos vegyipari gyár, olyan is, amelyik hadi és bányászipari célokra robbanószereket gyártott. Helyettük a kint rekedt gyárak gyors hazamenekítésével az 1920-as években létesült a balatonfűzfői Nitrokémia és a peremartoni Ipari Robbanóanyaggyár. Az első nitrogénműtrágya gyár 1931-ben Péten épült napi 20 t ammónia kapacitással, amely a későbbiek során 1500 t/nap teljesítményre bővült [2].

A II. világháború előtt önállóan felállított tudományos műszaki kutató intézet Magyarországon nem működött. Pezsgő fejlődést hozott az a határozat, amely az 1950-es 60-as években előírta a vegyipar kiemelt fejlesztését, ennek keretében létesültek a BVK, a TVK, ÉMV és az olajfeldolgozó ipar (DKV, Tiszai Kőolajipari Vállalat, Komáromi Kőolajipari Vállalat, Zalai Finomító stb.). Ezekkel a létesítményekkel a hazai vegyipar pótolni tudta azokat a fejlesztési hiányokat, amelyek időközben elmaradtak. Többek között a magyar műanyagipar is világszínvonalra került [2].

A Szervetlen Vegyipari Kutató Intézetet 1949-ben alapították, több rokon ipari kutató intézet mellett. Az iparügyi miniszter főfelügyelete alatt működő ipari kutatási szerveknek az lett a feladatuk, hogy az iparág területén összefogják, irányítsák és ellenőrizzék azokat a kutatásokat, amelyeknek jellege általános, vagy az iparág egészét érintik. Az intézet rövidesen felvette a Nehézvegyipari Kutató Intézet (NEVIKI) nevet, és rövid budapesti működés után Veszprémbe költözött (3. ábra). Veszprém számos vegyipari üzem (Pét, Peremarton, Várpalota, Fűzfő Ajka stb.) földrajzi középpontjában helyezkedett el, így helyes döntés volt az, hogy Veszprémet nehézvegyipari tudományos központtá fejlesszék [1].

3. ábra
Az 1949-ben alapított NEVIKI főépülete

Az iparba beruházott nagy értékű létesítmények biztonságos üzemeltetésére egy sor intézkedést hoztak, így többek között azok korrózióval szembeni védelmét is meg kellett szervezni. Ezt segítette hogy 1950-ben dr. Bácskai Gyula és dr. Kovács Klára vezetésével Veszprémbe települt a Szegedi Tudományegyetem korróziós kutatólaboratóriuma. Megalakult a NEVIKI korróziós osztálya [2].

Az osztály megalakulása óta sokat tett a hazai korróziós problémák feltárása, okainak felderítése és számos sikeres védekezési módszer kidolgozása terén. Élen járt abban a nagy felvilágosító munkában, amely szükséges volt a korrózióvédelem fontosságának tudatosításában. Rendszeresen foglalkoztak a hazai üzemekben felmerült korrózióvédelmi kérésekkel és megszervezték a Korróziós Figyelőszolgálatot (1952), amelynek keretében begyűjtötték az országban észlelt korróziós esetek adatait. Szoros kapcsolatot létesített az iparral, mind a korróziótól szenvedő fémárugyárakkal, mind pedig a korrózió elleni védőfestékeket és bevonatokat előállító üzemekkel [1].

1961-ben a Nehézipari Minisztérium elrendelte a Vegyipari Korróziós Szervezet (VEKOR) létrehozását. Ezzel a feladattal a NEVIKI-t bízták meg. A VEKOR-t a korróziós osztályon belül főfelelősi minőségben P. Nagy Sándor (4. ábra) szervezte meg. A VEKOR létrehozása nagy segítséget jelentett, mivel akkoriban még kevés korróziós szakember tevékenykedett. Ennek során minden vegy- és rokonipari vállalatnál főhatósági utasításra korróziós felelősöket neveztek ki, akik a NEVIKI-vel közvetlen kapcsolatba kerültek. Ezek száma 1963-ban már elérte a 173-at. A kapcsolattartás érdekében a korróziós főfelelős sajtóengedély hiányában körleveleket adott ki Korróziós Figyelő címmel, amelyben rendszeresen tájékoztatta a munkában részt vevőket az aktuális feladatokról,

munkatervek készítéséről stb. Ezek a körlevelek tájékoztatást nyújtottak a korróziós felelősök számára tervbe vett továbbképzésekről, amelyekre azért volt szükség, mert a korróziós szakmérnök-képzés csak ezt követően indult meg. Persze ezek a körlevelek lehetőséget adtak, kisebb szakmai cikkek segítségével, a szakmai továbbképzésre is [2].

4. ábra
P. Nagy Sándor, a VEKOR megszervezője

Az első számokat P. Nagy Sándor szerkesztette karbonszallagos írógépen (5. ábra), és a NEVIKI házi nyomdájában sokszorosították.

5. ábra
Az első számok készítésére használt írógép

4. Változások az évek során

A kiadvány igen nagy szolgálatot tett a hazai és a külföldi korróziós kutatások eredményeinek ismertetésével. A körlevélből szakfolyóirat lett. 1962-ben kiadót kapott a lap (NIM Műszaki Dokumentációs és Fordító Iroda). 1964-ben az addig 500-as példányszámot 800-ra, 1968-tól pedig ezerre növelték. Rendszeresen áttekintették az előző év kutatási eredményeit, cikksorozatot közöltek a korrózió elleni védelem elméleti és gyakorlati kérdéseiről. Célszámot adtak ki a szerves vegyületek okozta korrózió eddig kevésbé ismert területéről, a légköri korrózió vizsgálatáról és folyamatairól stb. A kiadványban egyaránt referálták a külföldi szakirodalom jelentősebb közleményeit, és a védekezésre használható újabb hazai gyártmányokat [1].

A Korróziós Figyelő sikerére tekintettel 1965-ben áttértek a kiadvány nyomdai előállítására. Ez tovább emelte a folyóirat színvonalát, mert lehetőség volt tónusos fényképes ábrák közvetítésére. Nemzetközi elismerését mutatta, hogy egyes számait a szakma nagytekintélyű folyóirata a Corrosion Abstracts és a NACE szemléje referálta. A „baráti” országok pedig cserekiadványok fejében kérték megküldését [1].

A lap felelős szerkesztője 1963–1969 között dr. Kovács Klára (7. ábra, ülő sor 2.) volt. 1970-től a munkát tőle Bozsó Istvánné (6. ábra) vette át. A 70-es években a Hungarokorr kiállításokon a KOFI szerkesztőbizottságát rendszeresen oklevéllel tüntette ki az OMFB elnöke [1]. 1973-tól szerkesztőbizottság segítette a szerkesztő munkáját, első elnöke Kiss Béla volt. 1987-től Dalmay Gábor vette át a helyét. A szerzői közleményt az adott területek szakértői lektorálták is. A szerkesztőbizottság évente kétszer ülésezett a feladatokat egyeztetve. [3]

6. ábra
Bozsó Istvánné volt a lap felelős szerkesztője 1970–2003 között

Az első jelentősebb fordulópont 1983-ban érte a Figyelőt. Addig jó 15 éven keresztül a NIM finanszírozásával készült a lap. Azonban a központi műszaki fejlesztési forrásokkal való takarékoskodás a korábbi forrásokat megszüntette. 3 évig a lap súlyos gondokkal küzdve, akadozva jelent meg, csak egy-egy füzet képviselt egy évfolyamot. 1986-tól aztán megoldódtak a gondok. Vállalatok egész sora vállalta, hogy kölcsönös előnyök alapján hirdetésekkel segítik a munkát.

Ezeket a támogató vállalatokat és intézményeket ettől fogva rendszeresen feltüntették a lap első vagy hátsó borítóján.

7. ábra
A szerkesztőbizottság 1994-ben
Felső sor: dr. Lengyel Béla, Dalmay Gábor, dr. Horvátth Márton, dr. Hencsei Pál, dr. Haskó Ferenc, dr. Medgyesi Iván, dr. Kovács Lajos, dr. Székely Levente, dr. Krivián Lajos
Ülő sor: dr. Kálmán Erika, dr. Kovács Klára, Bozsó Istvánné, dr. Kiss László, P. Nagy Sándor

Aztán elérkezett a rendszerváltozás.

5. A Vekor Kft. alapítása

A NEVIKI-t, és így a korróziós osztályt is 1988-cal kezdődően felszámolták. Az osztály munkatársai feltételezték, hogy a korróziós tevékenységre a megváltozott gazdasági körülmények között is szükség lehet. Ezért a munkatársak a NEVIKI szellemi örökőseként létrehozott Vekor Kft. keretében folytatták a munkát. 1991-ben a lap színvonalas nyomdai munkáját a veszprémi Prospektus Nyomda vállalta, ettől az évtől vezették be az előfizetői díjat is. 1992-től pedig már a Vekor Kft. volt a lap kiadója is. Bozsó Istvánné szerkesztő áldozatos munkával tartotta életben a lapot. Az anyagi alapot az előfizetők, támogatók, hirdetők és nem utolsó sorban a VEKOR Kft. biztosította. Sokszor előfordult, hogy a munkatársak által nehéz munkával megkeresett pénz egy részét a folyóiratra költötték. Sok segítséget kaptunk szerzőinktől is, akik a lap fenntartása érdekében lemondtak a honóráriumukról. 2004-ben ezen sorok szerzője vette át a szerkesztői stafétát. Ilyen körülmények között érte meg a lap az ötvenedik évfolyamát. [6]

6. Statisztikák, érdekességek

Az eddig eltelt 50 évfolyamban 290 szám jelent meg, terjedelmük 9475 oldal. 2030 cikk, beszámoló, hír volt 1343 szerző tollából. A KOFI adatbázis (www.vekor.hu/form.php) tárgymutatójában 2676 kulcsszó van [4–5].

8. ábra
A nem teljes szerkesztőbizottság 2010-ben Balról jobbra: dr. Hencsei Pál, Dr. Lambertus Zsoltné, Zanathy Valéria, dr. Lengyel Béla, Tompa Miklós, Dalmay Gábor, dr. Horvátth Márton, dr. Kiss László, Mátravölgyi Norbert, Bozsó Istvánné

1970-től az egyes cikkek végére angol nyelvű összefoglaló került. 1977-től ez kiegészült orosz nyelvű összefoglalóval, és az újság végén majd 1987-től az újság elején egyszerre közölték. 1991-től újra csak angol nyelvű összefoglaló volt.

2000-ig csak magyar nyelven jelentek meg cikkek a Korróziós Figyelőben, majd 2000-től kezdődően az eredeti nyelven leadott kéziratokat két nyelven közölték (a bal oldali hasábon angolul vagy németül, a jobb oldalin pedig magyarul). Eddig összesen 8 cikk jelent meg így.

Főszerkesztők, felelős szerkesztők [5]

- P. Nagy Sándor 1961–1962
- Dr. Kovács Klára 1963–1969
- Bozsó Istvánné 1970–2003
- Tóth Andrásné 1984–1985
- Mátravölgyi Norbert 2004–

Technikai szerkesztők [5]

- Dr. Felbán Ferencné 1963–1966
- Dr. Blickle Tiborné 1966–1982
- Hirsch István 1983–1988
- Őrsi Edit 1988–1990
- Tóth László 1990–1990
- Mátravölgyi Norbert 2002–2003

A szerkesztőbizottság elnöke [5]

- Kiss Béla 1973–1986
- Dalmay Gábor 1987–2010

Szerkesztőbizottság [5]

- Barátossy Jenő 1987–1990.
- Dr. Bácskai Gyula 1973
- Dr. Blickle Tiborné 1973–1982.
- Bozsó Istvánné 1973–2003.
- Dr. Csokán Pál 1973–1982.
- Dalmay Gábor 1983–

- Dr. Demény Antal 1983–1989.
- Dr. Dévay József 1973–1984.
- Dr. Felbán Ferencné (Dr. Kiss Béláné) 1973–1986.
- Gáncs Elemér 1973–1978.
- Dr. Haskó Ferenc 1977–1982., 1989–
- Dr. Hencsei Pál 1988–
- Dr. Horvátth Márton 1991–
- Dr. Kahán Róbert 1984–
- Dr. Kálmán Erika 1994–2009.
- Dr. Kiss László 1987–
- Dr. Kondorosi Ádámné 1973–1982.
- Dr. Kovács Klára 1973–2001.
- Dr. Kovács Lajos 1979–2002.
- Kovács László 1973–1982.
- Dr. Krivián Lajos 1973–
- Dr. Lengyel Béla 1994–
- Mátravölgyi Norbert 2004–
- Dr. Medgyesi Iván 1986–
- Mihalkó Zoltán 1983–1990.
- Pellérdy Imre 1987–2009.
- Dr. Péterfi Tibor 1973–1982.
- P. Nagy Sándor 1973–
- Dr. Rónay Dezső 1977–1982.
- Dr. Schláger Károlyné (Dr. Szentgyörgyi Lórántné) 1973–1982.
- Dr. Simor László 1987–
- Stráner György 1983–1986.
- Dr. Székely Levente 1973–2001.
- Takács Vilmos 1973–1986.
- Tonk Emil 1983–1993.
- Dr. Vadász Emil 1987–1990.
- Dr. Vámos Endre 1984–1987.
- Vida Kálmán 1990
- Zanathy Valéria 2002–

Kiadó

- NIM Műszaki Dokumentációs és Fordító Iroda 1962–1982
- PRODINFORM Műszaki Tanácsadó Vállalat 1983–1990
- NEVIKI korróziós osztály, VEKOR 1991
- Vekor Kft. 1992–

Nyomda

- Veszprém megyei Nyomda 1965–1966
- MTA KESZ Sokszorosító 1966–1982
- Műszaki Fordító Vállalat házi sokszorosító 1984–1986
- MSZH Nyomda, Budapest 1987–1990
- Prospektus Nyomda, Veszprém 1991–

Szerzők, akik több mint 15 írással* járultak hozzá sikereinkhez

- Bacskai Antal
- Bácskai Gyula
- Bozsó Istvánné
- Csokán Pál
- Fortuna László
- Grünwald Ernő
- Hencsei Pál
- Horváth József
- Horvátth Márton
- Kálmán Erika
- Kiss Béla
- Kiss László
- Kovács Klára
- Kovács László
- Krivián Lajos
- Kulis Milos
- Lengyel Béla
- Lingvay József
- Mátravölgyi Norbert
- Medgyesi Iván
- P. Nagy Sándor
- Rauscher Ádám
- Rónay Dezső
- Székely Levente
- Varga István
- Varga Kálmán
- Várhelyi Csaba
- Zanathy Valéria

Irodalom

[1.]Móra László: A Nehézvegyipari Kutató Intézet harmincéves története. Veszprém, 1982.
[2.]P. Nagy Sándor: Elérkezett az 50. évfolyam. Korróziós Figyelő 2010. **50.** (1) 4–5.
[3.]Bozsó Istvánné: Elérkezett az 50. évfolyam. Korróziós Figyelő 2010. **50.** (1) 4.
[4.] Korróziós Figyelő adatbázis, www.vekor.hu, 2010. április 19.
[5.] Bozsó Istvánné: Néhány adat a Korróziós Figyelő történetéből. Korróziós Figyelő 2003. **43.** (6) 203.
[6.] Horvátth Márton visszaemlékezései, szóbeli közlés

*Nemcsak a cikkek tartoznak ide, hanem rendezvénybeszámolók, hírek, könyvismertetés stb.

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA
MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS * ÁLLAPOTELLENŐRZÉS
Elektronikus folyóirat
2010/1-2

Becker István 85 éves

Becker István 1925. április 29.-én született Budapesten. Középiskolai tanulmányait az Állami Szent István Gimnáziumban végezte. Itt érettségizett (1943.), majd a József Nádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemre iratkozván 1950-ben Gépészmérnöki diplomát szerez az akkor már Budapesti Műszaki Egyetemen (BME).

Pista Bácsi és Ágika

Úttörő módon kapcsolódik be a radiológiai vizsgálatok ipari alkalmazásának meghonosításába a Dr. Gillemot László professzor vezette „iskola" tagjaként. Ugyancsak meghatározó egyénisége a roncsolásmentes vizsgálatok másik területének, az ultrahangos vizsgálatoknak. A szakmai életben kifejtett tevékenységének elismerése az, hogy a MAROVISZ Tiszteletbeli Örökös Tagja (1998.), ill. a Szövetség alapításának 10 éves évfordulójára alapított MAROVISZ Díj (2007.) első tulajdonosa.

A Nehézipari Műszaki Egyetemen Hegesztő Szakmérnöki diplomát szerez (1965). Szakmai életét az „oktatás" és „elkészítés" kettőssége, azok szerves egységbe foglalása jellemzi. Így oktatott a BME-n, a Bánki Donát Gépipari Műszaki Főiskolán és a Nehézipari Műszaki Egyetemen is. Az „elkészítés" életében a hazai nagyberuházásokban való folyamatos részvételben tükröződött vissza. Kiváló nyelvtudása segítette abban, hogy a nemzetközi szakmai szervezetekben nagymértékben öregbíthette a magyar szakemberek ismertségét és elismertségét.

Élete példakép a mai fiatalok generációjának.

Április 29-én ünnepelte 85. születésnapját.

GRATULÁLUNK SZÜLETÉSNAPJÁRA ÉS JÓ EGÉSZSÉGET KÍVÁNUNK.

Ezen nevezetes alkalomra a Szövetség Pista Bácsi életéről, munkásságáról szóló könyvet adott ki. Az „IFJAN ÉRETTEN-ÖREGEN" című interjúkötetet Prof. Dr. Tóth László, mint „beszélgetőtárs" volt szíves összeállítani. A könyv érdekes olvasmányos, azoknak is ajánljuk az

elolvasását, akik személyesen nem ismerik Becker Istvánt.

Prof. Dr. Tóth László könyvismertetőt tart

A könyv bemutatására, átadására április 28.-án kellemes hangulatú ünnepi ebéd keretében került sor, ahol természetesen díszvendég volt Pista Bácsi és kedves felesége Ágika valamint megjelent a teljes vezetőségünk, barátok, volt munkatársak illetve a könyv szponzorainak képviselői.

Prof. Dr. Trampus Péter a MAROVISZ elnöke átadja Becker Istvánnak az interjúkötetet

Ezúton köszönjük meg a hirdetőknek a könyv kiadásához nyújtott anyagi támogatást!

Szalay Károly