Utjecaj parametara plinskog naštrcavanja na svojstva nanešenog sloja

Glogović, Zlatko

Doctoral thesis / Disertacija

2010

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:799060

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

UTJECAJ PARAMETARA PLINSKOG NAŠTRCAVANJA NA SVOJSTVA NANEŠENOG SLOJA

DOKTORSKI RAD

ZLATKO GLOGOVIĆ

ZAGREB, 2010.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

UTJECAJ PARAMETARA PLINSKOG NAŠTRCAVANJA NA SVOJSTVA NANEŠENOG SLOJA

DOKTORSKI RAD

Mentor:

Prof.dr.sc. ZORAN KOŽUH

Pristupnik:

ZLATKO GLOGOVIĆ, dipl.ing.

ZAGREB, 2010.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU:

UDK:	621.793.71
Ključne riječi:	Plinsko naštrcavanje, utjecaj parametara, svojstva sloja,
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Strojarstvo, proizvodno strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu
Mentor rada:	Prof.dr.sc. Zoran Kožuh
Broj stranica:	197
Broj slika:	101
Broj tablica:	58
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	151
Datum obrane:	2010.
Povjerenstvo:	Prof.dr.sc. Nikola Šakić, predsjednik Prof.dr.sc. Zoran Kožuh, mentor Prof.dr.sc. Slobodan Kralj Prof.dr.sc. Zdravko Schauperl Prof.dr.sc. Ivan Samardžić
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje

Zahvala

Ovom prilikom se zahvaljujem:

- mentoru prof.dr.sc. Zoranu Kožuhu na vođenju, podršci i brojnim savjetima prilikom pisanja prijave teme doktorskog rada kao i njegove izrade, pogotovo u završnoj fazi,

- prof.dr.sc. Slobodanu Kralju i pokojnom prof.dr.sc. Kaji Grubiću na prilici da kao znanstveni novak postanem dio Katedre za zavarene konstrukcije, mogućnostima usavršavanja te podršci tijekom završne faze poslijediplomskog studija i izrade doktorskog rada,

- prof.dr.sc. Nikoli Šakiću, prof.dr.sc. Tomi Udiljaku, prof.dr.sc. Damiru Ciglaru, prof.dr.sc. Sanjinu Mahoviću, prof.dr.sc. Ivanu Juragi, prof.dr.sc. Vesni Alar, prof.dr.sc. Lidiji Ćurković, prof.dr.sc. Zdravku Schauperlu, prof.dr.sc. Ivanu Samardžiću, doc.dr.sc. Gojku Mariću, dr.sc. Željku Alaru, dr.sc. Katici Šimunović, dr.sc. Danijelu Pavkoviću, dr.sc. Danku Brezaku, dr.sc. Goranu Soleničkom, dr.sc. Ivici Garašiću, dr.sc. Suzani Jakovljević, mr.sc. Šimi Andriću, znanstvenom novaku Hrvoju Cajneru na konzultacijama i savjetima kod provođenja prethodnih istraživanja kao i eksperimentalnog rada,

- znanstvenom novaku Tomislavu Staroveškom, znanstvenom novaku Ivanu Stojanoviću, znanstvenoj novakinji Gorani Balić, znanstvenom novaku Krunoslavu Žižeku s Fakulteta kemijskog inženjerstva, g. Mati Šokičiću, g. Kreši Sukobljeviću, g. Zdenku Batiniću, g. Božidaru Bušetinčanu, g. Romanu Divjaku, g. Damiru Švecu, g. Alanu Jankoviću, g. Tomislavu Habeku, g. Željku Šerbeđiji, g. Vladimiru Štefanoviću, g. Karlu Bartu, g. Mateju Šavori, gđi. Miri Škugor, gđi. Dubravki Ulagi, gđi. Jadranki Eržišnik, gđici. Maji Horvatić na pomoći kod provođenja eksperimentalnog dijela rada,

- kolegicama i kolegama s Katedre za zavarene konstrukcije koji su mi olakšali izradu rada preuzimanjem dijela mojih obaveza kao djelatnika Katedre te svim ostalim kolegicama i kolegama s FSB-a koji su mi u proteklom razdoblju uljepšali rad,

- obrtu za preciznu mehaniku ″GZ″ i g. Josipu Glogoviću, tvrtki ″Ferokotao″ i g. Zoranu Bogdanoviću, tvrtki ″Messer-Castolin″ i g. Tomislavu Klobučareviću, tvrtki ″Kapri″ i g. Kreši Šparavcu, tvrtki ″PRO″ i g. Zoranu Mariću, tvrtki ″Iveković″ i g. Ivanu te g. Robertu Iveković, obrtu ″Elektrotermika Stjepan Kunić″ i g. Stjepanu Kuniću, tvrtki ″Kovac-čelik″ i g. Jozi Čuiću, tvrtki ″Strojotehnika″ i Kristijanu Mihociju dipl.ing. na pomoći pri izradi svih potrebnih naprava, epruveta i ostalih usluga strojne obrade,

- roditeljima Josipu i Biserki te bratu Tomislavu na dugogodišnjoj potpori, enormnom strpljenju, zalaganju i odricanju bez kojih vjerojatno nikad ne bih ni došao u priliku pisati ovu zahvalu,

- djevojci Ružici Brdarić na razumijevanju, toleranciji i bezgraničnoj potpori tijekom ovog dugog i vrlo zahtjevnog razdoblja posvećenosti izradi ovog doktorskog rada.

Sadržaj

	str.
Predgovor	I
Sažetak	V
Summary	VII
Ključne riječi	IX
Key words	IX
Popis oznaka	XI
Popis kratica	XV
Popis slika	XVII
Popis tablica	XXV
1.UVOD	1
1.1 Opis problema naštrcavanja slojeva željenih svojstava i pregled dosadašnjih istraživanja o utjecaju parametara naštrcavanja na svojstva nanešenog sloja	1
1.2 Hipoteze rada	3
1.3 Metodologija rada	4
1.4 Očekivani znanstveni doprinos provedenog istraživanja	8
2. TOPLINSKO NAŠTRCAVANJE	9
2.1 Povijest toplinskog naštrcavanja, današnja primjena i veličina tržišta	9
2.2 Vrste postupaka toplinskog naštrcavanja	12
2.3 Plinsko naštrcavanje	14
2.4 Plinski naštrcani slojevi	21
2.4.1 Dodatni materijal za naštrcavanje i njegova dobava	21
2.4.2 Interakcija plinskog plamena i čestica praška u toku naštrcavanja	25
2.4.3 Način nastanka sloja	30
2.5 Osnovne postavke kod uvođenja procesa toplinskog naštrcavanja u proizvodnju	40
2.6 Toplinsko naštrcavanje aluminija (TSA naštrcavanje)	42
2.6.1 Plinsko naštrcavanje aluminija	49
2.7 Pregled metoda za ispitivanje bitnih svojstava naštrcanog sloja aluminija (TSA sloja)	54

2.7.1 Pregled metoda za ispitivanje prionljivosti naštrcanog sloja 56

2.7.2 Pregled metoda za ispitivanje debljine naštrcanog sloja 57

2.7.3 Pregled metoda za ispitivanje korozijske postojanosti naštrcanog sloja 59

2.7.4 Pregled metoda za ispitivanje hrapavosti površine naštrcanog sloja 60

3. EKSPERIMENTALNI RAD 61

3.1 Upotrebljena oprema, dodatni i osnovni materijal 61

3.1.1 Sustav za plinsko naštrcavanje 61

3.1.2 Primjena SCARA robota za robotizaciju plinskog naštrcavanja 64

3.1.3 Dodatni materijal 66

3.1.4 Osnovni materijal 68

3.2 Tehnologija naštrcavanja 69

3.2.1 Pjeskarenje čeličnih pločica 69

3.2.2 Odmašćivanje 70

3.2.3 Predgrijavanje 71

3.2.4 Parametri naštrcavanja 72

3.2.4.1 Promjenjivi parametri 72

3.2.4.2 Konstantni parametri 73

3.3 Oblikovanje plana pokusa i njegova provedba 74

3.4 Ispitivanje svojstava naštrcanih slojeva 78

3.4.1 Mjerenje prionljivosti naštrcanih slojeva 78

3.4.2 Mjerenje debljine naštrcanih slojeva 81

3.4.3 Elektrokemijska ispitivanja 83

3.4.4 Mjerenje hrapavosti 89

3.5 Opis metodologije korištene za izradu i vrednovanje matematičkih modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na mjerena svojstva sloja 93

4. IZRADA MATEMATIČKIH MODELA ZA OPISIVANJE UTJECAJA PARAMETARA NAŠTRCAVANJA NA SVOJSTVA NAŠTRCANOG SLOJA 101

4.1 Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem prionljivosti naštrcanog sloja 101

4.2 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem prionljivosti naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na prionljivost sloja 104

4.3 Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem debljine naštrcanog sloja 113

4.4 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem debljine naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na debljinu sloja 114

4.5 Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem korozijske postojanosti naštrcanog sloja 123

4.6 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem korozijskog potencijala naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na korozijski potencijal sloja 125

4.7 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem brzine korozije naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na brzinu korozije sloja 133

4.8 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem polarizacijskog otpora naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na polarizacijski otpor korozije sloja 139

4.9 Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem parametra hrapavosti naštrcanog sloja R_a 148

4.10 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na parametar hrapavosti sloja R_a 149

4.11 Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem parametra hrapavosti naštrcanog sloja R_z 158

4.12 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na parametar hrapavosti sloja R_z 159

4.13 Korelacije između mjerenih svojstava 168

5. ANALIZA REZULTATA 171

5.1 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na prionljivost naštrcanog sloja 172

5.2 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na debljinu naštrcanog sloja 173

5.3 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na korozijski potencijal naštrcanog sloja 175

5.4 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na brzinu korozije naštrcanog sloja 176

5.5 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na polarizacijski otpor naštrcanog sloja 177

5.6 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na parametar hrapavosti R_a naštrcanog sloja 178

5.7 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na parametar hrapavosti R_z naštrcanog sloja 179

6. ZAKLJUČAK 181

7. LITERATURA 185

KRATKI ŽIVOTOPIS 197

SHORT BIOGRAPHY 197

Predgovor

Toplinsko naštrcavanje je tehnologija koja je u svijetu prisutna već cijelo stoljeće. U proteklom vremenu se zbog shvaćanja prednosti koje ova tehnologija nudi njena primjena znatno proširila i tamo gdje nije bila namijenjena samo poboljšanju triboloških svojstava, nego i električnih, optičkih, elektroničkih, kemijskih i magnetnih svojstava te za zaštitu od korozije i visokih temperatura. Stoljeće razvoja je rezultiralo i razvojem velikog broja postupaka toplinskog naštrcavanja te velikim brojem novih dodatnih materijala. Veći dio primjene ove tehnologije je još uvijek u području zaštite od trošenja i korozije, dvije pojave koje najviše utječu na degradaciju eksploatacijskih svojstava raznih konstrukcijskih elemenata te konstrukcija u cjelini. U domeni zaštite od trošenja i korozije je i danas aktualan postupak plinskog naštrcavanja kojim se omogućava nanošenje različitih vrsta dodatnih materijala kojim se navedene pojave mogu spriječiti ili barem usporiti. Mogućnost nanošenja različitih vrsta dodatnih materijala omogućava široko područje primjene plinskog postupka naštrcavanja, a dodatna je prednost i njegova ekonomičnost.

U pozadini brojnih industrijskih havarija i ekoloških katastrofa koje su se događale u prošlosti, a događaju se i danas, nalazi se korozija. Taj se proces, prisutan svugdje u industrijskim postrojenjima i objektima izgrađenim od ″klasičnih″ čeličnih materijala, nikada ne može zaustaviti. Međutim, borba s korozijom je itekako nužna. Troškovi uzrokovani korozijom su enormni, a odnose se na troškove provedbe zaštite od korozije, održavanje opreme i zamjenu oštećenih dijelova, te na troškove koji nastaju zaustavljanjem postrojenja, gubitkom proizvoda zbog propuštanja iz spremnika i cjevovoda, raznim onečišćenjima i smanjenjem efikasnosti proizvodnje ili raspoloživosti brodovlja. Zbrajanjem svih tih troškova dolazi se do golemih svota koje se mogu znatno smanjiti pristupi li se provedbi zaštite od korozije na pravi način.

Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije, a rezultat je djelovanja kisika i vlage. Potrebno je naglasiti da je atmosferska korozija izraženija upravo u industrijskim zonama, primorju te na otvorenom moru. Posebno su značajne štete od korozije u pomorstvu odnosno štete koje se javljaju u eksploataciji najrazličitijih plovila. U brodogradnji se stoga u cilju zaštite od korozije primjenjuju korozijski postojani materijali, konstrukcijsko-tehnološke mjere, katodna zaštita, primjena inhibitora korozije, ili se nanose zaštitne prevlake i/ili slojevi.

Vrlo često se radi o kombinaciji metoda što uvelike podiže kvalitetu korozijske postojanosti kao i njenu trajnost.

Iz raznih praktičnih razloga koriste se i različite vrste metalnih i nemetalnih prevlaka/slojeva. Interesantna je primjena metalnih prevlaka/slojeva zbog toga što mogu djelovati na način da izoliraju konstrukcijski element od negativnog utjecaja okolne atmosfere kao fizička barijera što je odlika katodnih prevlaka/slojeva, i da osim fizičke barijere mogu elektrokemijski zaštititi konstrukcijski element, što je odlika anodnih prevlaka/slojeva. Mehanizam zaštite anodnih prevlaka/slojeva je jednak mehanizmu katodne zaštite anodnim protektorom, žrtvenom anodom. Korozija metala prestaje pri uspostavljanju potencijala koji je negativniji od njegovog ravnotežnog potencijala. To se događa kod primjene sloja aluminija na čeliku, kada se ne otapa štićeni metal nego anodna prevlaka/sloj.

Zaštitne metalne prevlake/slojevi se nanose brojnim postupcima, no primjena postupaka toplinskog naštrcavanja daje niz prednosti u odnosu na ostale. To su mogućnost trenutne upotrebe zbog izostanka vremena potrebnog za sušenje ili skrućivanje, mogućnost nanošenja u nešto većem rasponu okolišnje temperature i vlage, veća prionljivost sloja i robusnost naštrcane površine u odnosu na premaze nanešene bojanjem, mogućnost korištenja naštrcanog sloja kao temelja za naknadno nanošenje premaza bojanjem, nanošenje na mjestu eksploatacije dijelova, nepostojanje ograničenja veličine podloge odnosno radnog komada. Zbog navedenih razloga, toplinski naštrcani slojevi aluminija koji spadaju u grupu anodnih slojeva, već niz desetljeća imaju važnu primjenu u zaštiti konstrukcijskih čelika od korozije. Takav je sustav zaštite primjeren za različite vrste korozijski agresivnih atmosfera, od industrijskih do morskih. Glavni razlog zbog kojeg je ova vrsta zaštitnog sloja interesantna je dugoročna zaštita konstrukcijskog elementa, koja kvalitetno izvedena može trajati i više od 20 godina.

Za naštrcavanje slojeva aluminija najviše se koriste postupci plinskog i elektrolučnog naštrcavanja kojima se dobivaju slojevi ujednačenih kvaliteta uz niže troškove u odnosu na ostale postupke naštrcavanja te mogu zamijeniti klasične sustave korozijske zaštite u mnogim primjenama. Općenito, može se reći da je povijest zaštite od korozije toplinski naštrcanim slojevima bogata nizom primjera koji uključuju različite čelične konstrukcije zgrada visokogradnje, mostova, radio i TV antena te različite elemente željezničke i cestovne infrastrukture. U odobalnim postrojenjima za naftne i plinske bušotine se zaštitni slojevi aluminija primjenjuju od 50-ih godina prošlog stoljeća.

Danas su aktualni istraživački projekti usmjereni na produženje vijeka trajanja sustava zaštite aluminijskim slojevima u pomorstvu na 40 godina zbog čega se intenzivno radi i na unapređenju postupaka naštrcavanja, razvoju dodatnih materijala, opreme i prevlaka. Na tom je tragu i tema ovog rada kojim se nastoji dati znanstveni doprinos u vidu unapređenja kvalitete izvođenja procesa plinskog naštrcavanja aluminija u svrhu zaštite od korozije upravo u agresivnim morskim i industrijskim atmosferama. U užem smislu, nova saznanja dobivena istraživanjem ovog područja mogu biti od vitalnog interesa za plinske platforme u Jadranskom moru, plinovode položene na morsko dno, spremnike sirove nafte i plina, za održavanje aktivnog brodovlja HRM-a, za čelične mosne konstrukcije u priobalju, za zaštitu od oksidacije do 400°C u procesno-energetskoj industriji itd.

Sažetak

U ovom radu istraživan je utjecaj parametara plinskog naštrcavanja na svojstva nanešenog sloja. U uvodu rada obrazložena je motivacija za istraživački rad te je dan kratki pregled dosadašnjih spoznaja u domeni toplinskog, posebno plinskog naštrcavanja, s naglaskom na izradu slojeva čija je prvenstvena svrha zaštita od korozije. Navedeni su i razni znanstveni pristupi, odnosno znanstvene metode koje se danas koriste u svrhu modeliranja postupaka toplinskog naštrcavanja. U ovom dijelu rada su definirane i hipoteze rada te je određena metodologija eksperimentalnog dijela rada. U drugom poglavlju predstavljena je tehnologija toplinskog naštrcavanja, a posebna pozornost posvećena je plinskom naštrcavanju. Objašnjen je način nastanka sloja kao i ključni pojmovi za razumijevanje problematike izrade sloja željenih svojstava pomoću tehnologije toplinskog naštrcavanja. Obrađeno je naštrcavanje slojeva aluminija u svrhu zaštite od korozije, objašnjeni su načini na temelju kojih štićenom metalu pružaju zaštitu od korozije te su pojašnjeni razlozi za ispitivanje svojstava koji su navedeni u uvodu rada. Dan je uvid u metode kojima je moguće izvršiti potrebna mjerenja. U trećem, eksperimentalnom dijelu rada, opisana je provedba eksperimenta u Laboratoriju za alatne strojeve Fakulteta strojarstva i brodogradnje sustavom za robotizirano naštrcavanje ″Castolin Castodyn DS 8000″. U toku provođenja eksperimenta na čelične limove S 235 JR su naštrcani slojevi čistog aluminija plinskim postupkom. Pokusi su provedeni prema plošno centriranom centralno-kompozitnom planu pokusa. Ispitivana je prionljivost, debljina, korozijski potencijal i polarizacijski otpor naštrcanog sloja, parametri hrapavosti sloja R_a i R_z te brzina korozije. Ispitivanja prionljivosti slojeva provedena su u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava, ispitivanja debljine slojeva uzoraka provedena su u Laboratoriju za zavarivanje, korozijska postojanost slojeva mjerena je u Laboratoriju za zaštitu materijala, a hrapavost naštrcane površine slojeva mjerena je u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina te u Laboratoriju za alatne strojeve Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. U četvrtom dijelu rada su prikazani rezultati ispitivanja naštrcanih slojeva. Provedena je statistička obrada rezultata mjerenja i matematičko modeliranje metodom odzivnih površina. Izrađeni su matematički modeli ovisnosti ispitivanih veličina o ulaznim (tehnološkim) parametrima procesa plinskog naštrcavanja. U petom dijelu rada analizirani su rezultati, a u šestom je dijelu rada na temelju stečenih saznanja predložen smjer daljnjih istraživanja.

Summary

Dependence of properties of oxy-fuel sprayed layers upon input parameters of process has been investigated. In the introductory part of the thesis, motivation for the research has been presented, together with short survey of current knowledge in the field of thermal spraying, particularly in the field of oxy-fuel spraying. Attention has been directed to production of layers intended as protection against corrosion. Also, different scientific approaches, i.e. methods applied currently in modeling of thermal spraying process have been presented. Starting hypothesis for the thesis has been defined as well as methodology for experimental procedure. In the second part of the thesis technology of thermal spraying has been presented, particular interest being devoted to oxy-fuel spraying. Formation of the layer has been explained, together with the key concepts, understanding of which is necessary for producing of required layers when technology of thermal spraying is applied. Aluminum based layers intended as corrosion protection are mentioned, mechanisms providing protection against corrosion to the protected metal are explained and reasons for testing of properties listed in the introductory part are given. Basic concepts of methods that can enable required measurements are given. In the third part of the thesis, conduct of experiment made in The Laboratory for Machine Tools of the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture applying " Castolin Castodyn DS 8000" system for robotized spraying has been described. Within frame of experiment, layers of pure aluminium have been applied to the plates made of grade S 235 JR steel using oxy-fuel spraying process. Experiment has been performed according surface-centered central-composite planed experiment. Following properties of layers have been investigated: adherence, thickness, corrosion potential, corrosion propagation rate, polarization resistance and surface roughness parameters R_a and R_z. Testing of adherence has been made in the Laboratory for Mechanical Properties Testing, testing of layer thickness was made in the Laboratory for Welding, testing of corrosion resistance was made in Laboratory for Protection of Materials, while testing of roughness was made in Laboratory for Precise Measurement od Length and Laboratory for Machine Tools. Obtained results have been presented in the fourth part of the thesis. Statistical processing of measured data and mathematical modeling has been done applying method of response surfaces. Mathematical models depicting relationships between investigated properties and input parameters of oxy-fuel spraying process have been developed. In the fifth part of the thesis the results have been analysed, and in the sixth part of the thesis certain suggestions and proposals for new directions of investigation based on the gained knowledge are given.

Ključne riječi

Plinsko naštrcavanje, utjecaj parametara, svojstva sloja

Key words

Flame spraying, spraying parameters, coating properties

Popis oznaka

Oznaka	Opis	Mjerna jedinica
v_{pl}	brzina gibanja radnog komada	m/min
q_{pr}	dobava praška	kg/h
s	korak između dva paralelna prolaza radnog komada	mm
l	udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja	mm
p_z	pretlak tlačnog zraka	bar
p_a	pretlak acetilena	bar
p_k	pretlak kisika	bar
q_a	protok acetilena	l/h
q_k	protok kisika	l/h
P	snaga plinskog plamena	kW
T_p	temperatura predgrijane površine	°C
R_m	prosječna prionljivost sloja za stanje pokusa *m*	MPa
R_{mi}	prionljivost sloja za stanje pokusa *m* epruvete *i*	MPa
F_{mi}	sila kidanja kod mjerenja prionljivosti za stanje pokusa *m* epruvete *i*	N
S_0	površina poprečnog presjeka epruvete za mjerenje prionljivosti	mm^2
d_p	promjer epruvete za mjerenje prionljivosti	mm
S_m	prosječna debljina naštrcanog sloja za stanje pokusa *m*	µm
S_{mi}	debljina naštrcanog sloja stanja pokusa *m* za *i*-to mjerenje	µm
$E_{kor\ m}$	korozijski potencijal za stanje pokusa m	mV
$I_{kor\ m}$	gustoća struje korozije za stanje pokusa m	$\mu A/cm^2$
v_{kor}	brzina korozije	mm/god
$b_{a\ m}$	nagib anodnog Tafelovog pravca za stanje pokusa m	V/dek
$b_{k\ m}$	nagib katodnog Tafelovog pravca za stanje pokusa m	V/dek
$R_{p\ m}$	polarizacijski otpor za stanje pokusa m	kΩ
$K1$	Faradayeva konstanta $3.27x10^{-3}$	mm g /god µA cm
Ap	apsolutni potencijal	mV
Rel	relativni potencijal	mV
λ	električna vodljivost	mS/cm

TDS	količina otopljenih čvrstih tvari	g/L
SAL	salinitet	‰
SOT	specifični otpor	Ωcm
T_m	temperatura 3.5% otopine NaCl	°C
Cl^-	broj kloridnih iona	ppm
$\rho_{č}$	gustoća osnovnog materijala	g/cm^3
ρ_{al}	gustoća dodatnog materijala	g/cm^3
d_c	promjer epruvete za mjerenje korozijske postojanosti	mm
R_{am}	aritmetička sredina odstupanja od profila za stanje pokusa *m*	µm
R_{ami}	aritmetička sredina odstupanja od profila za stanje pokusa *m* mjerenje *i*	µm
R_{zm}	aritmetička sredina visina neravnina u deset točaka za stanje pokusa *m*	µm
R_{zmi}	aritmetička sredina visina neravnina u deset točaka za stanje pokusa *m* mjerenje *i*	µm
l_t	ukupna duljina ispitivanja mjerenog profila hrapavosti	mm
l_n	ukupna duljina vrednovanja mjerenog profila hrapavosti	mm
l_r	referentna duljina vrednovanja	mm
P_i	visina vrha profila od neutralne linije u i-tom intervalu mjerenja	µm
V_i	dubina dola profila od neutralne linije u i-tom intervalu mjerenja	µm
Z_i	razlika vrha i dola profila u i-tom intervalu mjerenja	µm
λc	valna duljina filtera profila	mm
R^2	koeficijent determinacije	
SS_{ost}	suma kvadrata ostataka	
SS_{model}	suma kvadrata modela	
R_{adj}^2	prilagođeni koeficijent determinacije	
df_{model}	stupnjevi slobode modela	
R_{pre}^2	predviđeni koeficijent determinacije	
$PRESS$	predviđena suma kvadrata ostataka	
e_i	ostatak, odnosno razlika između izračunate i stvarne vrijednosti	
h_{ii}	vrijednost ″Leverage″- utjecaj na model	
X	matrica podataka veličine *n x p*	
r_i	interno Studentiziran ostatak	
s	procjenjena standardna devijacija	
t_i	eksterno Studentizirani ostaci	

s_{-i}	procjenjena standardna devijacija kada se stvarna vrijednost izostavi i koristi izračunata pomoću ostalih stanja pokusa
$DFFITS$	razlika točke u odnosu na model
$\widehat{y}_i$	izračunata vrijednost
$y_{i,-i}$	izračunata vrijednost iz n-1 podatka, izostavljeno je analizirano stanje
D_i	Cook-ova udaljenost
p	broj prilagođavanih parametara
LOF	odstupanje od modela
MS_{LOF}	srednji kvadrat odstupanja vrijednosti Odstupanja od modela
MS_{PE}	srednji kvadrat odstupanja vrijednosti Čiste greške
SKO_{LOF}	suma kvadrata odstupanja vrijednosti Odstupanje od modela
SKO_{model}	suma kvadrata odstupanja za model
SKO_{PE}	suma kvadrata odstupanja za Čistu grešku
df_{LOF}	stupnjevi slobode Odstupanja od modela
df_{PE}	stupnjevi slobode čiste greške
y_i	stvarna vrijednost
$\widehat{y}_{i,i}$	modelom izračunata vrijednost za stanje *i*
y_{ij}	stvarna vrijednost stanja *i* i ponavljanja *j*
$y_{pros,i}$	prosječna vrijednost za stanje *i*
PE	čista greška
$ADEQ$	adekvatna preciznost predviđenog odziva u odnosu na njegovu grešku
VIF	faktor inflacije varijance
R_i^2	Višestruki faktor korelacije

Popis kratica

Kratica	
SCARA	selective compliant assembly robot arm
LPPS	low pressure plasma spraying
VPS	vacuum plasma spraying
HPPS	high power plasma spraying
HVOF	high velocity oxyfuel
D-gun	detonacijski pištolj
SCC	stress corrosion cracking
FS	flame spraying
ASP	arc spraying
TSA	thermal sprayed aluminium
VPCI	vapour phase corrosion inhibitor
SEM	scanning electron microscopy
ISO	International Organisation for Standartization
DIN	Deutsches Institut für Normung
JIS	Japanese Industry Standards
NACE	National Association of Corrosion Engineers

Popis slika

Opis slike	Stranica
Slika 1.1 Dijagram toka eksperimentalnog rada.	7
Slika 2.1 Princip toplinskog naštrcavanja [23]	9
Slika 2.2 Prikaz ing. Maxa Schoopa u istraživačkom radu, izgled originalnog patenta elektrolučnog naštrcavanja [24].	10
Slika 2.3 Podjela postupaka toplinskog naštrcavanja i njihove podvarijante [21].	13
Slika 2.4 Princip plinskog naštrcavanja praškom: (1) gorivi plin i plin koji podržava gorenje, (2) dobava praška, (3) tijelo pištolja, (4) naštrcani sloj, (5) mlaz čestica, (6) plinski plamen [29].	15
Slika 2.5 Plinski pištolj novije generacije [29].	15
Slika 2.6 Princip plinskog naštrcavanja žicom/šipkom: (1) ulaz kisika, (2) ulaz gorivog plina, (3) ulaz stlačenog zraka, (4) žica/ šipka, (5) mlaz rastaljenih čestica, (6) sapnica za kisik i gorivi plin, (7) sapnica za stlačeni zrak, (8) plinski plamen. (9) rastaljeni kraj žice/šipke [29].	16
Slika 2.7 Plinski pištolj novije generacije za naštrcavanje žicom [29].	16
Slika 2.8 Protok plinova i zona miješanja acetilena i kisika kod pištolja za plinsko naštrcavanje ″Castolin Castodyn DS 8000″ [35].	18
Slika 2.9 Struktura plinskog plamena acetilena i kisika [32].	20
Slika 2.10 Shematski prikaz zagrijavanja i hlađenja čestica kroz cjelokupni proces naštrcavanja u ovisnosti o vremenu [37].	26
Slika 2.11 Shematski prikaz trajektorija leta čestica različitih veličina kroz plinski plamen [71].	27
Slika 2.12 Prikaz oblika lamele nakon sudara u kvalitativnoj ovisnosti o kinetičkoj energiji i temperaturi podloge [56].	28
Slika 2.13 Shematski prikaz poprečnog presjeka plinskog plamena, mlaza čestica i naštrcanog sloja [71].	29
Slika 2.14 Prikaz deformiranja čestica nakon sudara s podlogom [71].	31
Slika 2.15 Shematski prikaz leta rastaljene čestice i njenog sudara s podlogom koji rezultira deformacijom kao rezultatom pretvorbe njene kinetičke energije u energiju deformiranja [72].	32

Slika 2.16 Shema izgleda naštrcanog sloja i njegovog poprečnog presjeka nakon jednog prolaza pištoljem [72]. 33

Slika 2.17. Shematski prikaz sidrenja čestica na podlozi oblikom i trenjem [16]. 35

Slika 2.18 Tipičan poprečni presjek toplinski naštrcanog sloja, složena lamelarna metastabilna struktura [72]. 39

Slika 2.19 Princip katodne zaštite čelika. 46

Slika 2.20 Utjecaj veličine čestica pijeska kod pripreme površine pjeskarenjem na profil hrapavosti [123]. 51

Slika 2.21 Trajnost sustava TSA zaštite u ovisnosti o debljini naštrcanog sloja i vrsti okolne atmosfere [124]. 55

Slika 3.1 Prilagođena SCARA robotska ćelija za plinsko naštrcavanje. 61

Slika 3.2 Prikaz sastavljenog pištolja sa komponentama ″Castolin Castodyn DS 8000″ [137]. 62

Slika 3.3 Prikaz radnog prostora osnovnog robotskog modula u XY ravnini i putanje gibanja obradka za vrijeme naštrcavanja projicirana u horizontalnoj ravnini [139]. 65

Slika 3.4 Prikaz integrirane opreme spremne za eksperimentalni rad. 66

Slika 3.5 Prikaz oblika čestica dodatnog materijala Rototec 29220 dobivenih SEM mikroskopom. 67

Slika 3.6 Laserom izrezana pločica spremna za daljnje aktivnosti pripreme površine. 69

Slika 3.7 Grijalo za održavanje temperature predgrijavanja. 71

Slika 3.8 Parametri naštrcavanja. 73

Slika 3.9 Prikaz centralno-kompozitnog plana pokusa uz α=1 za 3 parametra. 75

Slika 3.10 Plan izrezivanja epruveta iz naštrcanih pločica. 77

Slika 3.11 Grijalo za održavanje temperature predgrijavanja. 78

Slika 3.12 Naprava za koaksijalno lijepljenje epruveta kojom je moguće regulirati debljinu sloja ljepila. 78

Slika 3.13 Zaljepljene epruvete u fazi sušenja. 79

Slika 3.14 Zglobni prihvati za eliminaciju momenta savijanja kod razvlačenja epruveta i njihov položaj u čeljustima kidalice. 80

Slika 3.15 Ispitivanje prionljivosti sloja prema normi EN 582 u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava materijala FSB-a. 80

Slika 3.16 Mjerenje debljine sloja. 82

Slika 3.17 Oprema za elektrokemijsko ispitivanje, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB-Zagreb. 83

Slika 3.18 Ispitna epruveta izrezana iz naštrcane pločice. 84

Slika 3.19 Ispitna ćelija Potenciostata/Galvanostata s tipičnim rasporedom elektroda. 84

Slika 3.20 Prikaz Tafelove ekstrapolacije. 85

Slika 3.21 Uređaj pH-metar/konduktometar 87

Slika 3.22 Aritmetička sredina odstupanja profila površine R_a, na ordinati Z je prikazano vertikalno odstupanje profila površine, a apscisa X predstavlja dužinu na kojoj je provedeno mjerenje. 89

Slika 3.23 Profil hrapavosti i način računanja R_z. 90

Slika 3.24 Prikaz sastavnih dijelova duljine ispitivanja. 91

Slika 3.25 Uređaj s ticalom za 2D ispitivanje amplitudnih parametara hrapavosti. 92

Slika 3.26 Igla ticala uređaja Mitutoyo SJ-201. 92

Slika 4.1 Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za izrađeni reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje prionljivosti. 107

Slika 4.2 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja). 107

Slika 4.3 Stvarni odziv u odnosu na modelom izračunati (matematički model za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja). 108

Slika 4.4 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti prionljivosti naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.631 kg/h, D = 180 mm, E = 1.5 bar). 109

.

Slika 4.5 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti prionljivosti naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.077 kg/h, D = 140 mm, E = 1.0 bar). 110

Slika 4.6 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti prionljivosti naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.631 kg/h, D = 180 mm, E = 1.5 bar). 110

Slika 4.7 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti prionljivosti naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.077 kg/h, D = 140 mm, E = 1.0 bar). 111

Slika 4.8 Papir vjerojatnosti ostataka za reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje debljine naštrcanog sloja. 117

Slika 4.9 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje debljine naštrcanog sloja). 117

Slika 4.10 Stvarni odziv u odnosu na modelom izračunati (matematički model za izračunavanje debljine naštrcanog sloja). 118

Slika 4.11 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti debljine naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: C= 8 mm, D= 180 mm, E= 1.5 bar). 119

Slika 4.12 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti debljine naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: C= 6 mm, D= 140 mm, E= 2 bar). 120

Slika 4.13 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti debljine naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: C= 8 mm, D= 180 mm, E= 1.5 bar). 120

Slika 4.14 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti debljine naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: C= 6 mm, D= 140 mm, E= 2 bar). 121

Slika 4.15 Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja. 127

Slika 4.16 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja). 128

Slika 4.17 Stvarni odziv u odnosu na modelom izračunati (matematički model za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja). 128

Slika 4.18 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti korozijskog potencijala naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstatni su: B= 1.631 kg/h, D= 180 mm, E= 1.5 bar). 130

Slika 4.19 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti korozijskog potencijala naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstatni su: B= 2.184 kg/h, D= 220 mm, E= 2 bar). 130

Slika 4.20 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti korozijskog potencijala naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B= 1.631 kg/h, D= 180 mm, E= 1.5 bar). 131

Slika 4.21 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti korozijskog potencijala naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B= 2.184 kg/h, D= 220 mm, E= 2 bar). 131

Slika 4.22 Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za linearni matematički model za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja. 135

Slika 4.23 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja). 136

Slika 4.24 Stvarni odziv u odnosu na modelom izračunati (matematički model za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja). 136

Slika 4.25 Prikaz matematičkog modela ovisnosti brzine korozije naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja. 137

Slika 4.26 Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja. 141

Slika 4.27 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja). 142

Slika 4.28 Stvarni odziv u odnosu na modelom izračunati (matematički model za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja). 142

Slika 4.29 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti polarizacijskog otpora naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.631 kg/h, C = 8 mm, D = 180 mm). 144

Slika 4.30 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti polarizacijskog otpora naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.077 kg/h, C = 6 mm, D = 140 mm). 144

Slika 4.31 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti polarizacijskog otpora naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.631 kg/h, C = 8 mm, D = 180 mm). 145

Slika 4.32 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti polarizacijskog otpora naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.077 kg/h, C = 6 mm, D = 140 mm). 145

Slika 4.33 Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja. 151

Slika 4.34 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja). 152

Slika 4.35 Stvarni odziv u odnosu na modelom predviđeni (matematički model za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja). 152

Slika 4.36 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A = 12 m/min, C = 8 mm, E = 1.5 bar). 154

Slika 4.37 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A = 10 m/min, C = 6 mm, E = 2 bar). 154

Slika 4.38 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A = 12 m/min, C = 8 mm, E = 1.5 bar). 155

Slika 4.39 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A = 10 m/min, C = 6 mm, E = 2 bar). 155

Slika 4.40 Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja. 161

Slika 4.41 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja). 162

Slika 4.42 Stvarni odziv u odnosu na modelom izračunati (matematički model za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja). 162

Slika 4.43 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_z o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A =12 m/min, C= 8 mm, E= 1.5 bar). 164

Slika 4.44 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_z o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A =12 m/min, C= 6 mm, E= 2 bar). 164

Slika 4.45 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti hrapavosti R_z naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A =12 m/min, C= 8mm, E= 1.5 bar). 165

Slika 4.46 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti hrapavosti R_z naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A =12 m/min, C= 6 mm, E= 2 bar). 165

Slika 5.1 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja. 172

Slika 5.2 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje debljine naštrcanog sloja. 173

Slika 5.3 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja. 175

Slika 5.4 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja. 176

Slika 5.5 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja. 177

Slika 5.6 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja. 178

Slika 5.7 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja. 179

Popis tablica

Opis tablice	Stranica
Tablica 1.1 Tehnološki parametri robotiziranog plinskog naštrcavanja.	5
Tablica 2.1 Značajke gorivih plinova za plinsko naštrcavanje [31]	18
Tablica 2.2 Utjecaj hrapavosti i temperature predgrijavanja na prionljivost aluminijskih slojeva naštrcanih plinskim, elektrolučnim i HVOF postupkom [122].	50
Tablica 3.1 Tehnički podaci pištolja ″Castolin Castodyn DS 8000″ za plinsko naštrcavanje [137].	63
Tablica 3.2 Protoci plinova i dobivene količine topline za pojedine vrste modula sapnice [137].	63
Tablica 3.3 Tehnički podaci prototipa robota SCARA [139].	65
Tablica 3.4 Tehničke značajke dodatnog materijala [140].	66
Tablica 3.5 Razdioba veličine čestica praška Rototec 29220.	67
Tablica 3.6 Kemijski sastav konstrukcijskog čelika S 235 JR [142].	68
Tablica 3.7 Mehanička svojstva konstrukcijskog čelika S 235 JR [142].	68
Tablica 3.8 Parametri pjeskarenja.	70
Tablica 3.9 Parametri naštrcavanja.	72
Tablica 3.10 Parametri naštrcavanja koji su držani konstatni (nepromjenjivi), a određeni su pretpokusima.	73
Tablica 3.11 Stanja pokusa generirana programom Design-Expert 7.	76
Tablica 3.12 Fizikalno-kemijska svojstva 3.5% otopine NaCl.	88
Tablica 4.1 Rezultati mjerenja prionljivosti sloja po stanjima plana pokusa.	101
Tablica 4.2 Prikaz čeonih površina epruveta nakon kidanja.	102
Tablica 4.3 Analiza varijance za izrađeni reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja.	104
Tablica 4.4 Veličine koje opisuju kvalitetu izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja.	105

Tablica 4.5 Procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja. 106

Tablica 4.6 Vrijednosti prionljivosti i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) prionljivosti naštrcanog sloja. 111

Tablica 4.7 Veličina koeficijenta svakog člana modela za izračunavanje (predviđanje) prionljivosti naštrcanog sloja. 112

Tablica 4.8 Dobivene vrijednosti debljine naštrcanog sloja po stanjima plana pokusa. 113

Tablica 4.9 Analiza varijance za izrađeni reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje debljine naštrcanog sloja. 115

Tablica 4.10 Veličine koje opisuju kvalitetu izrađenog reduciranog kvadratnog modela za izračunavanje debljine naštrcanog sloja. 116

Tablica 4.11 Procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela za izračunavanje debljine naštrcanog sloja. 116

Tablica 4.12 Vrijednosti debljine i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) debljine naštrcanog sloja. 121

Tablica 4.13 Veličina koeficijenta svakog člana modela za izračunavanje (predviđanje) debljine naštrcanog sloja. 123

Tablica 4.14 Rezultati mjerenja općih parametara korozijske postojanosti sloja po stanjima plana pokusa. 124

Tablica 4.15 Analiza varijance za odabrani reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja. 125

Tablica 4.16 Veličine koje opisuju kvalitetu primjenjenog reduciranog kvadratnog modela za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja. 126

Tablica 4.17 Procjena koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja. 127

Tablica 4.18 Vrijednosti korozijskog potencijala i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za predviđanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja. 132

Tablica 4.19 Veličina koeficijenta svakog člana modela izračunavanje (predviđanje) korozijskog potencijala naštrcanog sloja. 133

Tablica 4.20 Analiza varijance za izrađeni linearni model za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja. 134

Tablica 4.21 Veličine koje opisuju kvalitetu izrađenog linearnog modela za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja. 134

Tablica 4.22 Procjena koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog linearnog matematičkog modela za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja. 135

Tablica 4.23 Vrijednosti brzine korozije i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) brzine korozije naštrcanog sloja. 138

Tablica 4.24 Veličina koeficijenta svakog člana modela za izračunavanje (predviđanje) brzine korozije naštrcanog sloja. 138

Tablica 4.25 Analiza varijance za izrađeni reducirani kvadratni model za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja. 139

Tablica 4.26 Veličine koje opisuju kvalitetu primjenjenog reduciranog kvadratnog modela za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja. 140

Tablica 4.27 Procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja. 141

Tablica 4.28 Vrijednosti polarizacijskog otpora i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za polarizacijski otpor naštrcanog sloja. 146

Tablica 4.29 Veličina koeficijenta svakog člana modela za izračunavanje (predviđanje) polarizacijskog otpora sloja. 147

Tablica 4.30 Rezultati mjerenja vrijednosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja po stanjima plana pokusa. 148

Tablica 4.31 Analiza varijance za reducirani kvadratni model za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja. 149

Tablica 4.32 Veličine koje opisuju kvalitetu primjenjenog reduciranog kvadratnog modela za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja. 150

Tablica 4.33 Procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja. 151

Tablica 4.34 Vrijednosti parametra hrapavosti R_a i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja. 156

Tablica 4.35 Veličina koeficijenta svakog člana modela za izračunavanje (predviđanje) parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja. 157

Tablica 4.36 Rezultati mjerenja parametra hrapavosti R_z po stanjima plana pokusa. 158

Tablica 4.37 Analiza varijance za reducirani linearni model s interakcijama prvog reda za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja. 159

Tablica 4.38 Veličine koje opisuju kvalitetu primjenjenog reduciranog linearnog modela s interakcijama prvog reda za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja. 160

Tablica 4.39 Procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog reduciranog linearnog modela s interakcijama prvog reda za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja. 161

Tablica 4.40 Vrijednosti parametra hrapavosti R_z i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja. 166

Tablica 4.41 Veličina koeficijenta svakog člana modela za izračunavanje (predviđanje) parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja. 167

Tablica 4.42 Vrijednosti svih izmjerenih svojstava za mali plošno centrirani centralno-kompozitni plan pokusa. 168

Tablica 4.43 Koeficijenti korelacija između pojedinih ispitivanih svojstava. 169

1. UVOD

1.1 Opis problema naštrcavanja slojeva željenih svojstava i pregled dosadašnjih istraživanja o utjecaju parametara naštrcavanja na svojstva nanešenog sloja

Znanstveno-istraživački radovi dugi niz godina bili su usmjereni na poboljšavanje svojstava osnovnih materijala od kojih su načinjeni određeni konstrukcijski dijelovi. Međutim, takvim pristupom nisu riješeni problemi koji se javljaju zbog interakcije njihovih površina u kontaktu s dijelovima s kojima su povezani, ili okolinom koja ih okružuje. Ta interakcija se primjerice očituje kroz različite oblike trošenja te korozijskih pojava. Primjenom tehnologija inženjerstva površina koje obuhvaćaju modifikaciju ili zaštitu površina, dobiva se površinski oplemenjen konstrukcijski element koji u sebi udružuje dobra svojstva podloge i površinskog sloja, koja se nikako ne bi mogla postići uporabom samo jedne vrste materijala. Zbog toga se odabire osnovni materijal koji će zadovoljiti konstrukcijske zahtjeve u pogledu mehaničkih svojstava, tehnološka svojstva u smislu obradljivosti te cijenom kao jednim od važnijih faktora za plasman finalnog proizvoda a zadovoljavanje površinskih svojstava postiže se modificiranjem ili zaštitom površine. Osim za oplemenjivanje novih proizvoda tehnologija toplinskog naštrcavanja se intenzivno koristi i za reparature raznih osovina, vratila i potisnih ploča lamelnih spojki tračničkih i transportnih vozila te za reparaturu raznih dijelova strojeva u procesnoj, prehrambenoj, tekstilnoj i petrokemijskoj industriji, kao i za obnavljanje korozijske zaštite repariranih ili rekonstruiranih metalnih konstrukcija. Isto tako, koristi se i u svrhu zaštite od povišenih temperatura u kotlogradnji. Jedan od ograničavajućih čimbenika primjene toplinskog naštrcavanja je nemogućnost točnog predviđanja svojstava slojeva u ovisnosti o ulaznim parametrima naštrcavanja. Kod plinskog naštrcavanja koje je i predmet ovog istraživanja navedeni parametri su brzina gibanja radnog komada, dobava praška, korak između dva paralelna prolaza radnog komada, udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja, pretlak zraka. Rješavanje navedenog problema bio bi značajan doprinos primjeni postupka plinskog naštrcavanja.

Toplinsko naštrcavanje je tehnologija koja je u svijetu prisutna već cijelo stoljeće. U proteklom vremenu se zbog shvaćanja prednosti koje ova tehnologija nudi njena primjena znatno proširila i tamo gdje nije bila namijenjena samo poboljšanju triboloških svojstava,

nego i električnih, optičkih, elektroničkih, kemijskih i magnetnih svojstava te za zaštitu od korozije i visokih temperatura [od 1 do 6]. Iako je u početku u praksi postojalo samo nekoliko vrsta postupaka toplinskog naštrcavanja, danas ih postoji veliki broj te su podijeljeni u pet glavnih skupina. Te skupine postupaka se razlikuju po korištenom izvoru energije i pri tome postignutoj toplinskoj i kinetičkoj energiji naštrcanih čestica. Razlike naravno postoje i unutar tih skupina. Svim je postupcima zajedničko da je moguće dobiti složenu lamelarnu metastabilnu strukturu sloja koja je rezultat brojnih parametara koje utječu na proces naštrcavanja. Problem primjene bilo kojeg postupka iz postojećih pet skupina postupaka toplinskog naštrcavanja je velik broj ulaznih parametara koje je nužno istovremeno uskladiti da bi se mogao naštrcati sloj željenih svojstava. Određivanje ovisnosti svojstava naštrcanog sloja o utjecajnim parametrima izvodi se uobičajeno statističkim planovima pokusa. Na taj je način moguće obuhvatiti istovremeno postojeće, ali i značajne interakcije među njima [7].

Utjecaji parametara postupka naštrcavanja na uporabna svojstva slojeva su najčešće nelinearni i nepoznatih intenziteta. Dosadašnja saznanja su opsežna, i može se reći da je u zadnjem desetljeću objavljen niz radova u kojima se u konkretnim slučajevima primjene postupci HVOF, plazma, elektrolučno i plinsko naštrcavanje povezuju sa svojstvima slojeva kao što su npr. tvrdoća, volumna poroznost, maseni sadržaj oksida, prionljivost, debljina i korozijska postojanost [od 8 do 15]. Ti radovi nisu konzistentni u smislu određivanja ovisnosti izlaznih o ulaznim varijablama, nego se u mnogima opisuje rad na ispitivanju mogućnosti primjena raznih znanstvenih metoda s ciljem utvrđivanja tih ovisnosti. Korišteno je matematičko modeliranje i simulacija [8, 9], metoda odzivnih površina [10, 11], regresijska analiza [7], ekspertni sustav [12] i fuzzy logika [13] te umjetne neuronske mreže [14, 15], sve u cilju da se pokušaju što točnije predvidjeti svojstva nanešenih slojeva. Najveći nedostatak navedenih istraživanja je činjenica da se pri provođenju eksperimenta nisu uzimale u obzir neke od tehnoloških veličina.

Dakle, radi se o parcijalnim pristupima koji ne uzimaju u obzir sve tehnološke veličine konkretnog postupka naštrcavanja, a pritom istovremeno analiziraju više svojstava bitnih za eksploataciju slojeva. Kako se u tehnologiji naštrcavanja radi o prijenosu mase i topline te se veličine moraju uzeti u obzir jer omogućuju izradu modela kojim je moguće puno preciznije predvidjeti svojstva sloja. Pristupi modeliranju su različiti, i u objavljenim radovima je vidljivo da su u ovisnosti o razvoju neke od metoda, one bile testirane i u domeni toplinskog naštrcavanja. Ideja primjene ekspertnih sustava s integriranim modulom neuronske mreže koja bi za željena svojstva sloja od odabranog dodatnog materijala računala ulazne parametre

za korišteni sustav za toplinsko naštrcavanje je dobra, ali ju je zbog opsežnosti eksperimentalnih istraživanja teško realizirati. Kao i u proizvodnji, u laboratorijskim uvjetima postoje isto tako ograničeni materijalni i vremenski resursi. U tom kontekstu, neke metode ipak imaju prednost pred drugima.

Za vrlo složene sustave s velikim brojem značajnih ulaznih parametara, primjerene su neuronske mreže, a jedan od glavnih razloga njihove primjene je mogućnost istovremenog dobivanja rezultata više izlaznih varijabli, odnosno svojstava slojeva. To kod statističkih metoda nije slučaj jer se za svaku varijablu mora izraditi odgovarajući matematički model na osnovi podataka dobivenih provedenim istraživanjem. Podaci se kao i kod statističkih metoda dobivaju putem plana pokusa, što znači da i ovdje treba obratiti pažnju na važnost i ispravnost njihovog planiranja. Potrebno je pravilno definirati plan pokusa, gdje će ulazne i izlazne varijable biti pravilno raspoređene, a na osnovu kojih će neuronska mreža učiti svoj algoritam.

Nedostatak je neuronske mreže potreba za velikim brojem ispitnih uzoraka koji su nužni za njeno učenje, testiranje i validaciju, a koje je zbog poznatih ograničenja teško i skupo izraditi. Dodatni nedostatak neuronskih mreža je i nemogućnost dobivanja uviđaja u međusobne odnose parametara. S tim u vidu se bez obzira na trendove primjene raznih vrsta simulacija i umjetne inteligencije u području modeliranja samih postupaka toplinskog naštrcavanja, za postupak plinskog naštrcavanja koji ima relativno mali broj ulaznih parametara smatra razumnim i racionalnim primjena faktorskih planova pokusa i izrada matematičkog modela ovisnosti regresijskim jednadžbama.

1.2 Hipoteze rada

Cilj istraživanja je dati doprinos razumjevanju djelovanja utjecajnih parametara na svojstva plinski naštrcanih slojeva te izraditi matematičke modele kojima će se moći ovisno o ulaznim tehnološkim parametrima izračunati (predvidjeti) svojstva slojeva.

Postavljene su dvije hipoteze:

1. primjenom faktorskih planova pokusa moguće je odrediti značajnost tehnoloških parametara koji utječu na svojstva plinski naštrcanog sloja (prionljivost, geometrijske značajke i korozijsku postojanost) kao i veličine njihovog djelovanja.

2. primjenom faktorskih planova pokusa moguće je izraditi matematičke modele za opisivanje utjecaja parametara plinskog naštrcavanja na svojstva sloja, odnosno matematičke modele kojima će se moći ovisno o ulaznim tehnološkim parametrima izračunati (predvidjeti) svojstva sloja.

1.3 Metodologija rada

U cilju dokazivanja hipoteze rada i izrade matematičkih modela za opisivanje utjecaja parametara plinskog naštrcavanja na svojstva sloja, odnosno matematičkih modela kojima će se ovisno o ulaznim parametrima plinskog naštrcavanja moći izračunati (predvidjeti) svojstva sloja, planiran je obiman eksperiment plinskog robotiziranog naštrcavanja.

Primjenom faktorskog plana pokusa prvo su određeni značajni parametri i njihove interakcije te njihov utjecaj na navedena svojstva naštrcanog sloja. Korišten je sustav za plinsko naštrcavanje koji se sastoji od robota tipa SCARA te opreme za plinsko naštrcavanje ″Castolin Castodyn DS 8000″. Navedeni robot tipa SCARA nalazi se u Laboratoriju za alatne strojeve Fakulteta strojarstva i brodogradnje, plinska garnitura je dopremljena iz Laboratorija za zavarivanje, a oprema za plinsko naštrcavanje dopremljena je iz Laboratorija za tribologiju.

Roboti tipa SCARA su vrlo brojni u zadaćama montaže, ali nisu poznati primjeri primjene ovakve izvedbe robotskih modula za izvedbu gibanja kod toplinskog naštrcavanja. Za razliku od klasičnog SCARA robota, kod SCARA robota smještenog u Laboratoriju za alatne strojeve FSB-a translacija po osi Z nije smještena u ručnom zglobu već u stupu robota. Smještanjem osi Z u "stup" robota povećava se stabilnost i nosivost, a primjenom direktnog pogona i veća brzina. Robot ovog tipa je korišten zbog većih brzina translacija koje su potrebne prilikom naštrcavanja, a nerijetko prelaze i 20 m/min [1, od 16 do 18].

Plinski pištolj kojim se izvršilo naštrcavanje konstruiran je tako da za određene postavke nije dozvoljeno regulirati radne tlakove, kao ni protoke plinova, što je razlika u odnosu na neke druge. Zbog toga se radni tlakovi kao i protoci korištenih plinova ne mogu smatrati utjecajnim parametrima kako bi to bilo u slučaju primjene nekog drugog pištolja za plinsko naštrcavanje. S obzirom da postoji preko 40 različitih prašaka, oni su grupirani prema vrstama te je za svaku grupu predviđena posebna sapnica s odgovarajućim parametrima rada. Ti se parametri mogu pronaći u priručniku opreme, uz napomenu proizvođača da ih je moguće smatrati

isključivo smjernicama. Dodatni materijal upotrebljen u pokusu je Rototec 29220, aluminijski prašak koji se naštrcava bez veznog međusloja. Naštrcani sloj je prosječno porozan te ima mogućnost impregnacije radi zaštite od korozije u slanoj i slatkoj vodi.

Inicijalni parametri za plinsko naštrcavanje praška Rototec 29220 opremom ″Castolin Castodyn DS 8000″ definirani su od strane proizvođača. Analizom tehničkih podataka opreme za plinsko naštrcavanje, robota za naštrcavanje i dodatnog materijala te pregledom brojnih istraživanja, izdvojeni su utjecajni tehnološki parametri koje je moguće kontrolirano varirati na više razina. **Tablica 1.1** prikazuje navedene parametre.

Tablica 1.1 Utjecajni tehnološki parametri robotiziranog plinskog naštrcavanja.

R.br.	Utjecajni parametar	Oznaka	Mjerna jedinica
1.	brzina gibanja radnog komada	v_p	m/min
2.	dobava praška	q_{pr}	kg/h
3.	pomak između dva paralelna prolaza radnog komada	s	mm
4.	udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja	l	mm
5.	pretlak zraka	p_z	bar

Faktorskim planom pokusa utvrđena je značajnost utjecaja pojedine tehnološke veličine, odnosno parametra naštrcavanja na ispitivana svojstva naštrcanog sloja.

Za eksploataciju naštrcanog sloja aluminija najvažnija svojstva su [od 19 do 22]:

1. prionljivost

2. geometrijske značajke (debljina sloja i hrapavost)

3. korozijska postojanost

U cilju izrade matematičkih modela za opisivanje utjecaja parametara plinskog naštrcavanja na svojstva sloja za svako stanje parametara određeno planom pokusa mjerena su navedena svojstva mjernom opremom dostupnom u laboratorijima Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

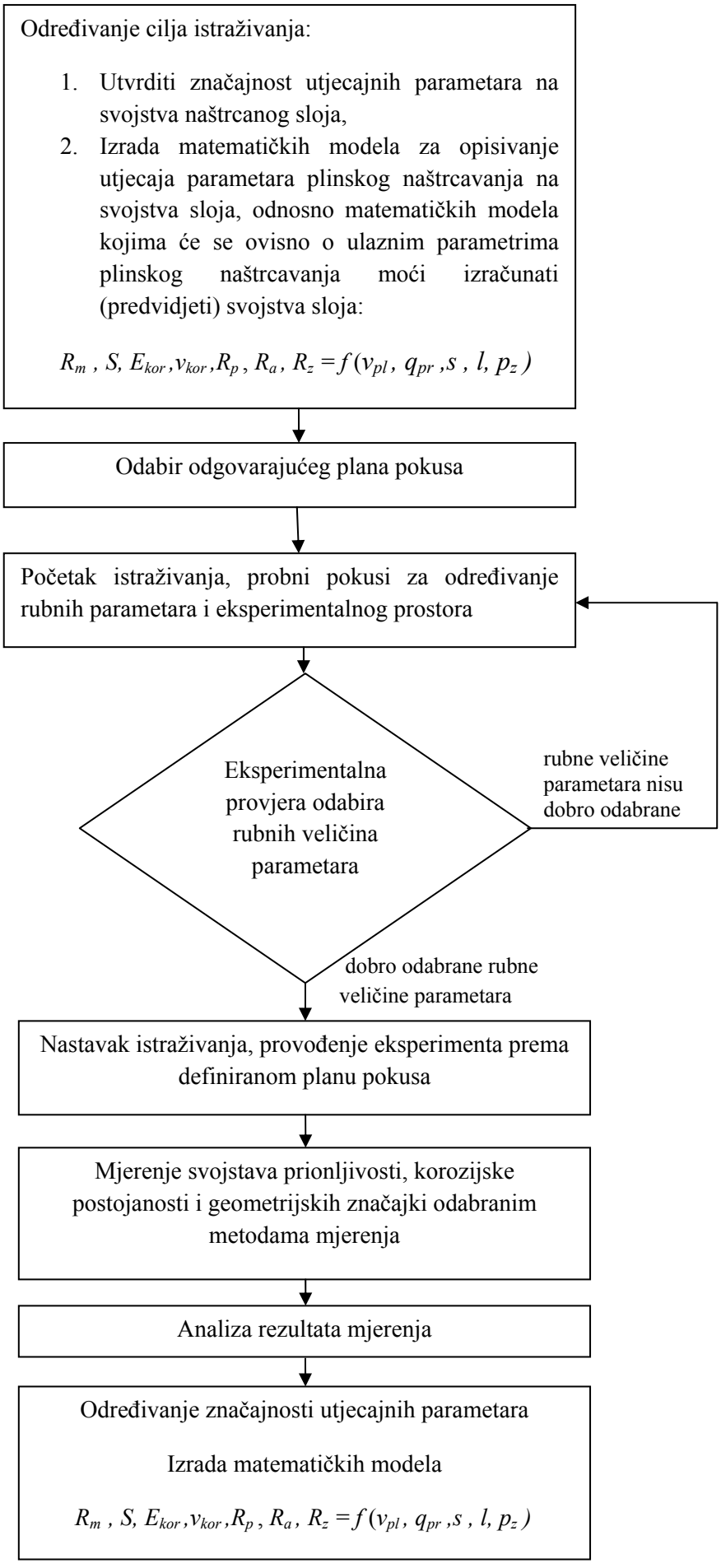
Prionljivost naštrcanog sloja se mjerilo u skladu s normom EN 582. Za provedbu navedenog ispitivanja se izrađuju uzorci tipa B. Norma EN 582 dozvoljava mogućnost naštrcavanja čela pomoćne epruvete kada se takav tip epruvete naziva epruvetom tipa A, a moguće je i da se iz naštrcanog lima minimalne debljine 7 mm izrežu diskovi promjera 25 mm koji se lijepe između pomoćnih epruveta. Takav tip epruvete nazivamo epruvetom tipa B, a razlog odabira izrade epruvete tipa B leži u mogućnosti izrade većih pločica kod kojih je nakon izrezivanja diskova za ispitivanje prionljivosti preostalu površinu moguće iskoristiti i za ispitivanje korozijske postojanosti te geometrijskih značajki. Nakon izrade diskova i pomoćnih epruveta za epruvete tipa B, one se lijepe u posebno konstruiranim napravama zajedno pomoću ljepila čija čvrstoća na odljepljivanje mora biti viša od prionljivosti sloja, u suprotnom proba nije valjana.

Određivanje debljine sloja se izvodilo prema normi ISO 2064 koja se odnosi na definiranje i određivanje debljine metalnih i ostalih anorganskih slojeva. Mjerenje je izvedeno uređajem ″Quanix″ koji mjeri debljinu na principu promjene magnetskog toka.

Hrapavost sloja je mjerena profilometrom prema normi ISO 4288:1996. Korištenjem elektroničkog profilometra prelazi se ticalom preko naštrcanog sloja, a kao rezultat se dobiju vrijednosti R_a i R_z, kao najviše korišteni i najprepoznatljiviji parametri hrapavosti koji pomažu u opisu hrapavosti neke površine. Točnost mjerenja se izražava u μm te je moguće utvrditi razlike nastale kao posljedica variranih parametara u različitim stanjima pokusa.

Elektrokemijska ispitivanja su provedena u skladu s normom DIN 50918 na uređaju Potentiostat/Galvanostat. Njime se omogućuje praćenje promjena općih parametara korozije E_{kor}, v_{kor} i R_p za vrijeme elektrokemijskih istraživanja. Time je omogućeno utvrđivanje razlika korozijske postojanosti naštrcanih slojeva između pojedinih stanja definiranih planom pokusa.

Analizom podataka dobivenih mjerenjima određena je primjenom faktorskog plana pokusa značajnost navedenih parametara postupka plinskog naštrcavanja na ispitivana svojstva prionljivosti, debljine, hrapavosti i korozijske postojanosti. Pritom je analizirana i varijanca, odnosno utvrđena je značajnost doprinosa pojedinih parametara te je utvrđen međusobni utjecaj faktora analizom efekata. Modeli ovisnosti su opisani regresijskim jednadžbama te je provedena ″Odstupanje od modela″ analiza, kojom je provjerena značajnost odabranog regresijskog modela. Uz pomoć dijagnostičkih alata analizirana je i kvaliteta dobivenih modela. **Slika 1.1** prikazuje dijagram toka eksperimentalnog rada.



Slika 1.1 Dijagram toka eksperimentalnog rada.

1.4 Očekivani znanstveni doprinos provedenog istraživanja

Očekivani znanstveni doprinos provedenog istraživanja sastoji se od:

1. doprinosa razumijevanju djelovanja tehnoloških parametara plinskog naštrcavanja na svojstva nanešenog sloja,

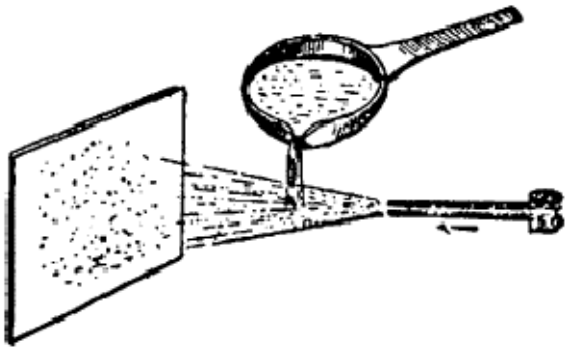
2. izrade matematičkih modela za opisivanje utjecaja parametara plinskog naštrcavanja na svojstva sloja, odnosno matematičkih modela kojima će se moći ovisno o ulaznim tehnološkim parametrima predvidjeti svojstva sloja.

2. TOPLINSKO NAŠTRCAVANJE

2.1 Povijest toplinskog naštrcavanja, današnja primjena i veličina tržišta

Schoop patent koji predstavlja temelje toplinskog naštrcavanja se može pronaći u znanstvenim časopisima tiskanim 1912.g. Međutim, na temelju dostupnih podataka nije moguće odrediti točnu godinu početka istraživanja na navedenom području. Radi toga se početak razvoja ove tehnologije češće smješta u vremenski okvir od nekoliko godina. Unatoč tome, 2006.g. je u svijetu proslavljeno prvo stoljeće primjene i razvoja tehnologije toplinskog naštrcavanja. Opravdanje tome su radovi koje je Max Schoop objavljivao već 1910.g., a koji sugeriraju da je njegov istraživački rad na idejama koje su u konačnici rezultirale patentom i objavljenim člancima morao započeti ranije, pri čemu se onda pretpostavlja o počecima koji datiraju iz 1906.g.

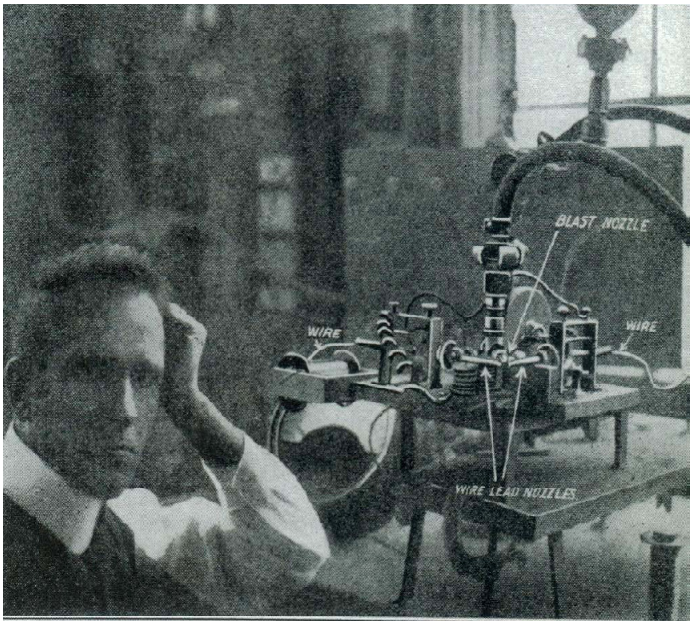
Nužno je spomenuti da postoji i njemački patent iz 1882.g., pod brojem 24460, koji ilustrira osnovne principe toplinskog naštrcavanja [23], **slika 2.1**.



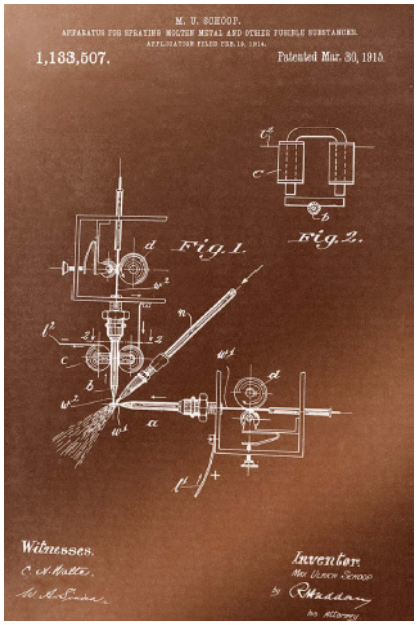
Slika 2.1 Princip toplinskog naštrcavanja [23]

Bez obzira na navedeni njemački patent, izumiteljem tehnologije toplinskog naštrcavanja se smatra ing. Max Schoop. Govori se da je ideju dobio gledajući sina kako se igra malim topom koji je ispucavao male olovne projektile koji bi se pri udaru u neku podlogu, metu, za nju i zalijepili. Prvo je razvio postupak plinskog naštrcavanja dodatnog materijala u obliku praška, a kasnije i u obliku žice. Njegova je i ideja korištenje električnog luka u svrhu taljenja dodatnog materijala u obliku žice te je zaslužan zbog toga i za otkriće principa elektrolučnog

naštrcavanja [1]. **Slika 2.2** prikazuje originalni patent ing. Schoopa za elektrolučni postupak naštrcavanja [24].



a)



b)

Slika 2.2 a) Prikaz ing. Maxa Schoopa u istraživačkom radu, b) izgled originalnog patenta elektrolučnog naštrcavanja [24].

Sredinom 20-ih godina prošlog stoljeća počelo se eksperimentirati s primjenom plazme. U te je svrhe korišten plazma pištolj stabiliziran vodom. Stabilizacija plazme podrazumijeva korištenje kapljevitog medija (voda, etanol ili metanol) iz kojeg se dobiva plazma a njegovim strujanjem se istovremeno hladi sapnica pištolja [25]. Krajem 30-ih godina J. Reinecke je patentirao plazma pištolj stabiliziran plinom koji je koristio istosmjernu struju a kojim se nanosilo slojeve metala, a predstavljao je u ono vrijeme važnu i veliku inovaciju. Industrijska primjena plazma pištolja koji koristi istosmjernu struju se ipak pojavila tek u 50-im godinama zahvaljujući tvrtkama ″Union Carbide″ i ″Gianini Corporation″. Paralelno, od 40-ih godina, pa u 60-im, su G.I. Babat i T.B. Reed izvodili eksperimente u kojima su za stvaranje plazme u plazma pištoljima koristili izmjeničnu struju. Primjena ove varijante plazma naštrcavanja je omogućena tek u kasnim 70-im godinama kada su S. Drewin iz Sankt Petersburga i istovremeno M. Thorpe iz tvrtke ″TAFA Corporation″ konstruirali i izradili plazma pištolj s induktivnim pobuđivanjem plazme pomoću radio frekvencije. Značajke ove varijante plazma naštrcavanja su takve da je njena primjena ograničena samo na specijalne slučajeve kao npr. za izradu dodatnog materijala u obliku praška, njegovu sferoidizaciju i oplemenjivanje [1].

Da bi se omogućila izrada slojeva od dodatnih materijala sklonih oksidaciji, 70-ih godina se počela primjenjivati varijanta plazma naštrcavanja u prostoru sniženog tlaka (LPPS- low pressure plasma spraying ili VPS – vacuum plasma spraying). Ove varijante plazma naštrcavanja zahtijevaju primjenu komore u kojoj se snižava vrijednost apsolutnog tlaka u odnosu na okolni pri čemu se može zadržati samo vakuum ili se umjesto zadržavanja vakuuma ubacuje inertni plin poput argona. Nakon razvoja ovih za industriju iznimno bitnih varijanti plazma naštrcavanja, slijedio je i nastanak mnogo novih postupaka poput HPPS (high power plasma spraying) i UWPS (underwater plasma spraying) [1].

Ubrzani razvoj svih postupaka naštrcavanja ponajviše radi primjene u zrakoplovnoj industriji, rezultirao je i pojavom HVOF postupka (high velocity oxyfuel). Osnova ovog postupka je detonacijsko naštrcavanje, čiji princip je otkriven u 50-im godinama. Detonacijsko naštrcavanje koristi toplinsku energiju nastalu eksplozijom plinovite smjese, a te eksplozije se događaju nekoliko puta u sekundi. Ovaj je postupak u tom smislu diskontinuiran. U 80-im godinama je J. Browning usavršio prethodni postupak na način da plinovita smjesa kontinuirano izgara te izgorena smjesa s dodatnim materijalom u obliku praška izlazi iz pištolja nadzvučnim brzinama [1].

U zadnja dva desetljeća prošlog stoljeća je nastavljen intenzivni istraživački i razvojni rad u području toplinskog naštrcavanja koji je iznjedrio niz novih postupaka te njihovih podvarijanata. Brojni postupci toplinskog naštrcavanja omogućili su nanošenje velikog broja raznovrsnih dodatnih materijala od kojih se slojevi izrađuju i veliki broj podloga na koje se ti slojevi mogu nanositi te se može govoriti o njihovoj prisutnosti u gotovo svim granama industrije s različitim svrhama, poput zaštite od prekomjernog trošenja, povećanja korozijske postojanosti, toplinskoj izolaciji ili toplinskog provođenja, poboljšavanje električnih, magnetnih i optičkih svojstava.

Prednost postupaka toplinskog naštrcavanja je isto tako mogućnost nanošenja na mjestu eksploatacije dijelova te nepostojanja ograničenja veličine podloge, odnosno radnog komada [6].

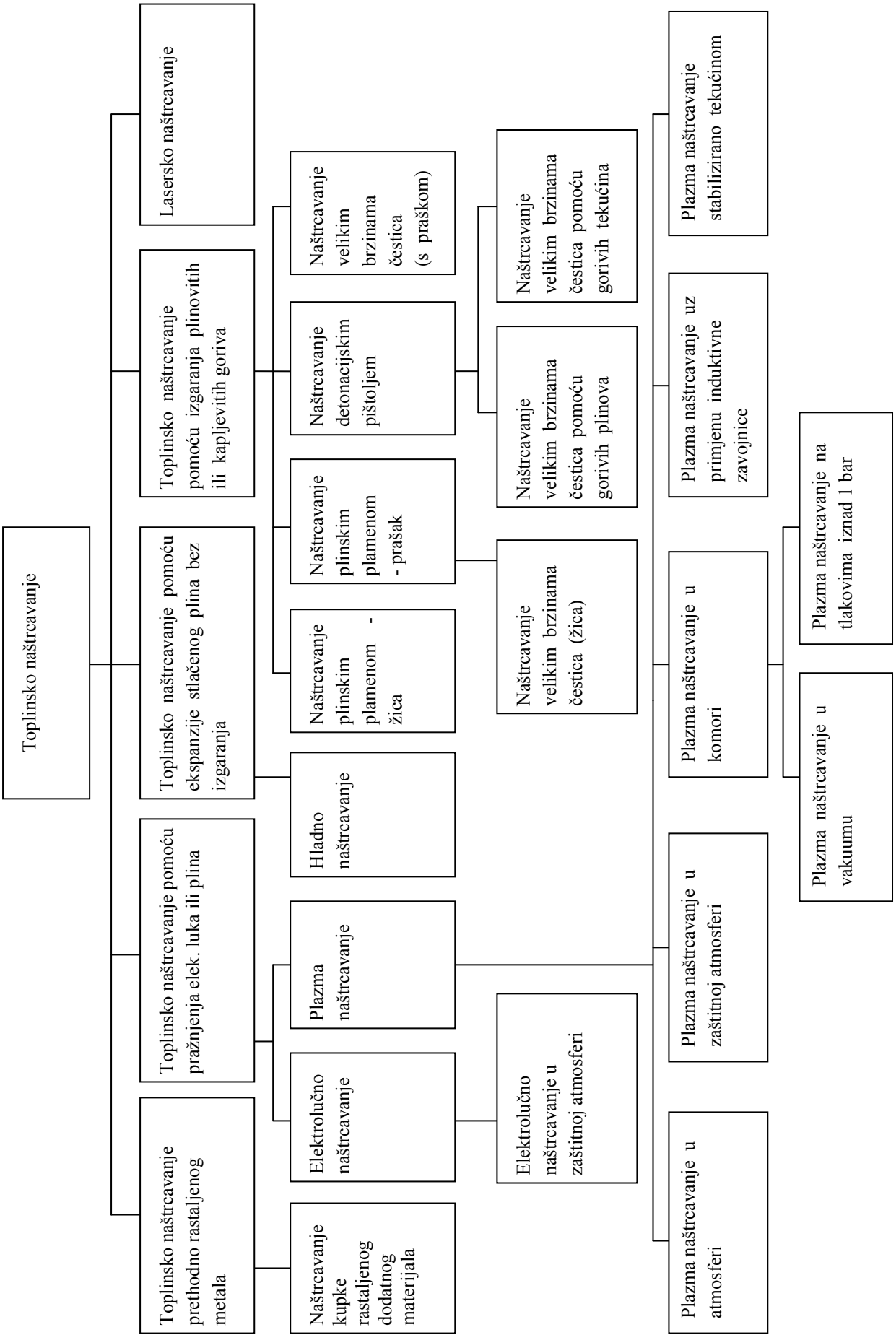
Od prve industrijske primjene prije otprilike jednog stoljeća, tržište toplinskog naštrcavanja je naraslo do današnje vrijednosti od 6,1 Mlrd. € godišnje, s daljnjim potencijalom rasta. Europa čini trećinu svjetskog tržišta, a u Europi u primjeni prednjači Njemačka s udjelom od oko 30% [26].

Ekonomska studija [27] govori da europsko tržište toplinskog naštrcavanja stvara nove vrijednosti u visini od 1 milijarde eura godišnje. Kao što je slučaj i s drugim tehnologijama spajanja i prevlačenja, i ovdje se najveća vrijednost stvara primjenom tehnologije u usporedbi s proizvodnjom dodatnog materijala i opreme te njenog servisa koje se procjenjuju na 100 milijuna eura. Analize tržišta i razvoja toplinskog naštrcavanja u Aziji pokazuju značajan porast tržišta [28].

2.2 Vrste postupaka toplinskog naštrcavanja

Danas se tehnologija naštrcavanja može podijeliti na pet glavnih skupina postupaka koje se razlikuju po izvoru energije i pri tome postignutoj toplinskoj i kinetičkoj energiji naštrcanih čestica. Podjela postupaka toplinskog naštrcavanja prikazana je na **slici 2.3** [21].

Glavni postupci su plinsko i elektrolučno naštrcavanje koji su u najširoj primjeni zbog jednostavnosti i ekonomičnosti primjene u domeni zaštite od korozije i trošenja, a zatim slijede HVOF (High velocity oxy-fuel) i plazma. Potonja dva postupka se još dosta istražuju, kao i postupak hladnog naštrcavanja te se njihov potencijal primjene još nije uspio u potpunosti razviti. Kako je iz ovih činjenica razvidno, postoji velika mogućnost za daljnji razvoj primjene ove tehnologije u proizvodnji i reparaturi, stoga se u razvoj investiraju velika sredstva.



Slika 2.3 Podjela postupaka toplinskog naštrcavanja i njihove podvarijante [21].

2.3 Plinsko naštrcavanje

Plinsko naštrcavanje je prvi razvijeni postupak toplinskog naštrcavanja. Razvijen je 1906.g. od strane švicarskog inženjera Maxa Schoopa [1]. Postupak je prvo korišten za naštrcavanje metala niske temperature tališta poput kositra i olova, a kasnije se ta primjena proširila i na metale viših temperatura tališta, pa čak i keramiku.

Općenito, plinsko se naštrcavanje dijeli prema kriteriju brzina čestica na naštrcavanje malim i velikim brzinama [6]. Plinsko naštrcavanje malim brzinama se skraćeno naziva plinsko naštrcavanje. U naštrcavanje velikim brzinama se ubrajaju postupci naštrcavanja detonacijskim pištoljem i naštrcavanje velikim brzinama (HVOF).

Plinsko naštrcavanje malim brzinama čestica se može podijeliti prema kriteriju oblika dodatnog materijala na [29]:

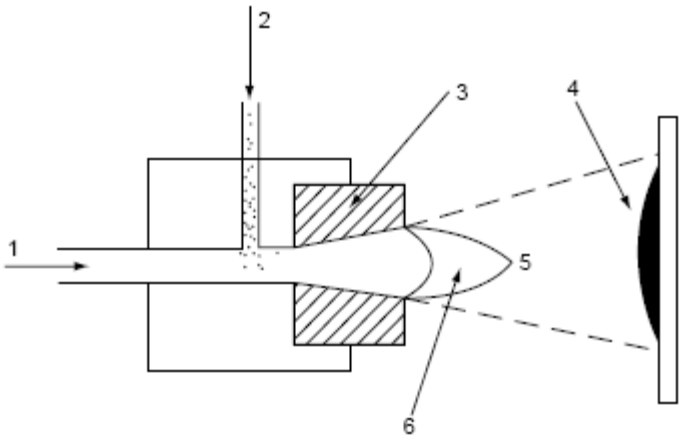
- plinsko naštrcavanje praškom,
- plinsko naštrcavanje žicom.

Prema tehnici izvođenja se plinsko naštrcavanje dijeli na [1]:

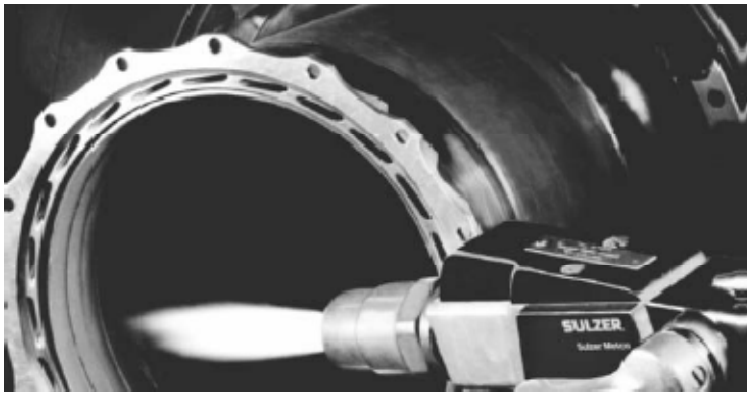
- naštrcavanje bez naknadne toplinske obrade,
- naštrcavanje s neposrednom toplinskom obradom (postupak u jednom koraku),
- naštrcavanje s naknadnom toplinskom obradom (postupak u dva koraka).

Svrha naknadne toplinske obrade je utaljivanje čime se povećava metalurška veza sloja s podlogom poboljšavajući pritom prionljivost i eliminirajući poroznosti, za razliku od stanja prije utaljivanja kada je kod plinskog naštrcavanja prionljivost u najvećoj mjeri ovisna o mehaničkom sidrenju na naštrcavanoj podlozi. **Slika 2.4** prikazuje princip plinskog naštrcavanja praškom.

U pištolju za plinsko naštrcavanje praškom, **slika 2.4**, kemijska energija goriva i kisika prilikom izgaranja pretvara se u toplinsku energiju. Ulaz plinova je aksijalan (1), a dobava praška (2) može biti aksijalna ili okomita na pištolj (3). Čestice se pri prolazu kroz plinski plamen (6) tale te se ubrzavaju u smjeru radnog komada (4). Pištolj za plinsko naštrcavanje novije generacije je prikazan **slikom 2.5**.

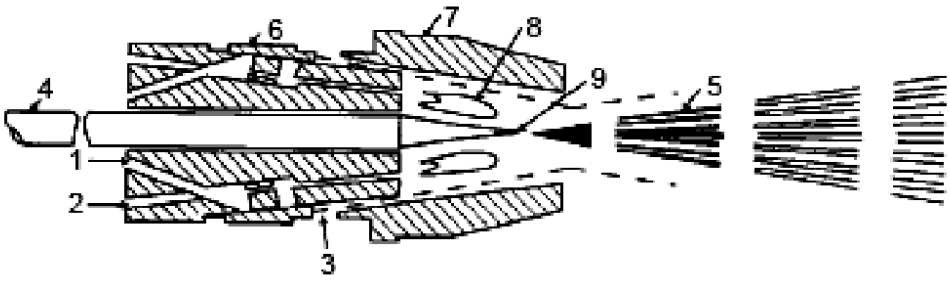


Slika 2.4 Princip plinskog naštrcavanja praškom: (1) gorivi plin i plin koji podržava gorenje, (2) dobava praška, (3) tijelo pištolja, (4) naštrcani sloj, (5) mlaz čestica, (6) plinski plamen [29].



Slika 2.5 Plinski pištolj novije generacije [29].

Slika 2.6 prikazuje princip plinskog naštrcavanja žicom ili šipkom. U pištolju za plinsko naštrcavanje žicom ili šipkom, plinski plamen se generira izgaranjem gorivog plina (2) u kisiku (1). Plinski plamen zagrijava i tali kraj žice ili šipke (4) koja postane usitnjena uslijed djelovanja stlačenog zraka (3) te nastaju rastaljene čestice. One formiraju mlaz (5) koji je zbog smjera strujanja plinskog plamena i stlačenog zraka usmjeren na podlogu.



Slika 2.6 Princip plinskog naštrcavanja žicom/šipkom: (1) ulaz kisika, (2) ulaz gorivog plina, (3) ulaz stlačenog zraka, (4) žica/ šipka, (5) mlaz rastaljenih čestica, (6) sapnica za kisik i gorivi plin, (7) sapnica za stlačeni zrak, (8) plinski plamen. (9) rastaljeni kraj žice/šipke [29].

Pištolj za plinsko naštrcavanje žicom je prikazan na **slici 2.7**.



Slika 2.7 Plinski pištolj novije generacije za naštrcavanje žicom [29].

Prema više literaturnih izvora [1, od 30 do 32] u svrhu plinskog naštrcavanja moguće je koristiti razne vrste gorivih plinova. Međutim, izbor ipak nije proizvoljan nego se radi o izboru u ovisnosti o vrsti dodatnog materijala kao i vrsti materijala podloge koji se razlikuju prema temperaturama tališta [33]. Temperature plinskog plamena postignute prilikom izgaranja se razlikuju ovisno o odabranom gorivom plinu, a postoji i razlika u sadržaju topline u primarnom i sekundarnom dijelu plinskog plamena.

Najvažnije značajke gorivih plinova bitne za izvođenje naštrcavanja su:

- temperatura izgaranja: najviša temperatura se postiže 2 do 3 mm iza vrha primarnog dijela plinskog plamena,
- stehiometrijski omjer goriva i kisika: količina kisika koji je potreban za izgaranje gorivog plina će ovisiti o tome da li plamen treba biti neutralan, oksidirajući ili reducirajući,
- toplina izgaranja: toplina koja nastaje izgaranjem gorivog plina u kisiku se u plinskom plamenu dijeli na toplinu primarnog i sekundarnog dijela plamena i izravno ovisi o vrsti korištenog gorivog plina.

Gorivi plinovi koji se navode kao mogući za korištenje su acetilen, propan i vodik [1, 25, od 29 do 33]. Acetilen pri izgaranju u kisiku daje plinski plamen najviše temperature od svih gorivih plinova. Maksimalna temperatura je oko 3160 °C, što je značajno više od 2810 °C koliko je moguće dobiti s propanom. Brzina plamena je oko 7,4 m/s, a veliki sadržaj topline u primarnom dijelu od 18890 kJ/m ^{3} pridonosi njegovoj koncentriranosti.

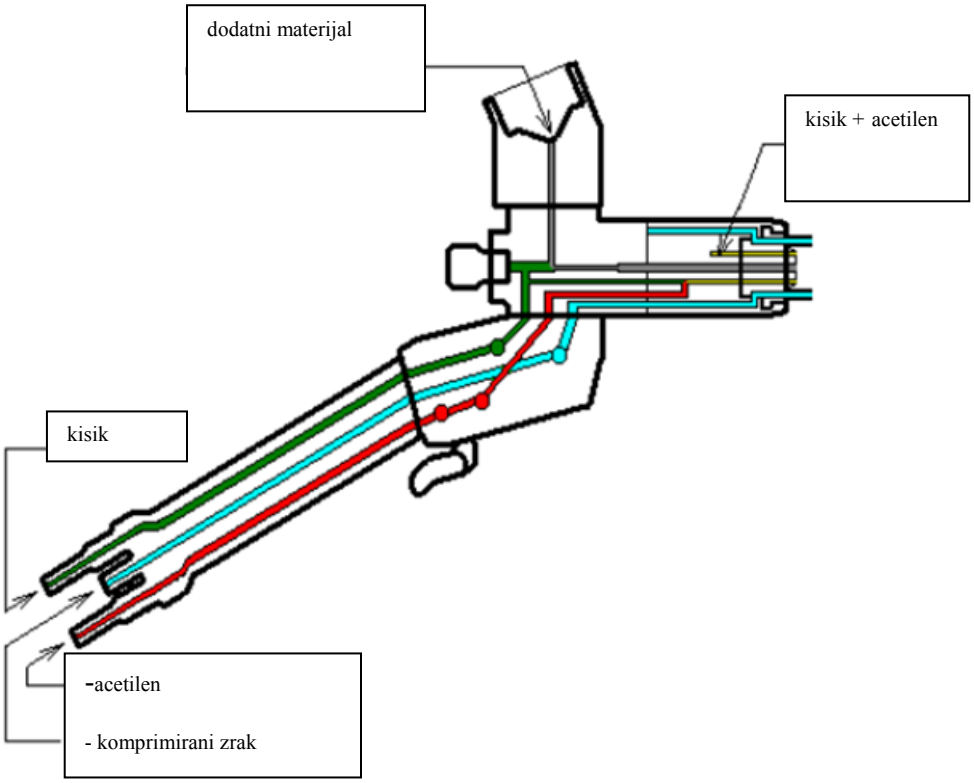
Propan daje niže temperature izgaranja od acetilena, a manja je i njegova brzina, 3,3 m/s. Propan u odnosu na acetilen ima i mnogo manji sadržaj topline u primarnom dijelu plamena koji iznosi 10433 kJ/m ^{3}, dok sveukupno generira više topline koja je većim dijelom u sekundarnom dijelu plamena. Zbog ovih razlika, drugačiji je i izgled plinskog plamena kod izgaranja koji je manje koncentriran u odnosu na primjenu acetilena. Treba reći da je za izgaranje propana potreban veći stehiometrijski omjer potrebnog kisika, koji može iznositi i 4,3:1 [od 30 do 33].

U plinskom plamenu koji za gorivi plin koristi vodik, namjerno se povećava udio vodika kako bi se smjesa približila neutralnom djelovanju te tako omogućila njegovu primjenu [34]. Zbog toga nije ni moguće doseći teoretsku temperaturu izgaranja koja se obično navodi. Stehiometrijski omjer kisika i vodika iznosi 0.42:1. Primjena ovog plina je prema objavljenim radovima u domeni plinskog naštrcavanja rijetka, uglavnom se upotrebljava acetilen. Zbog toga će se dalje u tekstu detaljnije predstaviti plinski plamen dobiven izgaranjem acetilena u kisiku. U **tablici 2.1** su prikazane glavne značajke spomenutih gorivih plinova koji se mogu koristiti za plinsko naštrcavanje.

Tablica 2.1 Značajke gorivih plinova za plinsko naštrcavanje [31]

Gorivi plin	Maksimalna temperatura plinskog plamena [°C]	Stehiometrijski omjer kisika i gorivog plina	Distribucija topline [kJ/m^3]	
			Primarni dio plamena	Sekundarni dio plamena
Acetilen	3160	1.2:1	18890	35882
Propan	2810	4.3:1	10433	85325
Vodik	2834	0.42:1	-	-

Stehiometrijski omjer izgaranja određuje volumen kisika koji je potreban za potpuno izgaranje jedinice volumena gorivog plina. Potreban kisik apsorbira nešto topline reakcije i zbog toga snižava temperaturu plinskog plamena. Iz **tablice 2.1** je vidljivo da acetilen daje najkoncentriraniji izvor topline uz najvišu temperaturu izgaranja. Osim toga, brzina njegova plamena je najviša i u primarnom dijelu plamena sadrži najviše topline zbog čega je kao plin najpovoljniji za prijenos kinetičke i toplinske energije na čestice što se zbiva u vrlo kratkom vremenskom rasponu. U pištolju se miješaju potrebni omjeri acetilena i kisika i provode dalje do izmjenjive sapnice. Ovisno o konstrukciji pištolja, miješanje se provodi pomoću jednog ili više regulatora protoka plinova, **slika 2.8**.



Slika 2.8 Protok plinova i zona miješanja acetilena i kisika kod pištolja za plinsko naštrcavanje ″Castolin Castodyn DS 8000″ [35].

Miješanje plinova se događa u komori u koju ulazi acetilen kroz izmjenjivu sapnicu koja je okružena s nekoliko pojedinačnih sapnica kroz koje pak prolazi kisik. U komori za miješanje je cilj proizvesti što više turbulencije. Izlazom iz izmjenjive sapnice se očekuje laminarno strujanje radi što manjeg miješanja s okolnom atmosferom radi sprječavanja prekomjerne oksidacije naštrcavanih čestica dodatnog materijala.

Oprema za plinsko naštrcavanje koja se koristila u ovom radu ima mogućnost izmjene sapnica i modula za protok plinova čime se regulira unos toplinske energije. Toplina plinskog plamena se određuje kao volumen gorivog plina koji u određenoj konfiguraciji pištolja izgori u jedinici vremena. Ovisi o tlakovima plinova kao i promjeru pojedinačnih sapnica u izmjenjivoj sapnici pištolja kroz koje plinska mješavina prolazi da bi kasnije izgarala. Navedeni tlakovi isto tako određuju brzinu plinova, odnosno plinske mješavine. Ako su tlakovi previsoki, plinski plamen će biti ″grub″ i turbulentan, a kada su tlakovi manji, ″mekan″. Brzina izlaska plinske mješavine mora biti uvijek veća od brzine plamena plinske mješavine određenog stehiometrijskog omjera jer inače dolazi do povrata plamena. U slučaju da je brzina izlaska plinske mješavine mnogo veća od brzine plamena, dolazi do odvajanja plamena od sapnice. Za svaku vrstu plinske mješavine postoji karakteristična brzina plinskog plamena [34]. Brzine su najmanje za plinske mješavine na donjoj i gornjoj granici zapaljivosti, a najveće su za one koje se nalaze između navedenih granica. Granice zapaljivosti određuju raspon omjera mješavine gdje će biti moguće zapaljenje. Za acetilen i vodik je poznato da imaju širok raspon granica zapaljivosti i brzine plamena oko 8m/s za acetilen, odnosno 13 m/s za vodik. Propan je zapaljiv u mnogo užem rasponu plinskih mješavina i ima plamen niže brzine od oko 4 m/s.

Prema tome, očito postoje neke optimalne vrijednosti brzina plinske mješavine i snage plinskog plamena. Izmjenjive sapnice za plinski pištolj se stoga konstruiraju tako da je njihovom izmjenom moguća gradacija snage plinskog plamena u smislu volumena gorivog plina koji izgara u jedinici vremena pri optimalnim postavkama. Geometrija pojedinačne sapnice te cijele izmjenjive sapnice pištolja utječe prema tome na spomenute veličine, a posebno na oblik stožca primarnog dijela plamena.

Teoretski je za potpuno izgaranje jedne jedinice volumena acetilena potrebno 2,5 jedinice volumena kisika, i to se događa u sekundarnoj fazi izgaranja zahvaljujući kisiku iz zraka. No, za korištenje plinskog plamena je dovoljno na izlazu iz izmjenjive sapnice pištolja osigurati

dovoljno kisika da se dobije plinska mješavina omjera 1:1. U praksi je omjer ipak nešto veći u korist kisika i iznosi (1,28 ÷ 1,31) : 1 zbog toga što mješavina plinova nije savršena [34].

Kemijska reakcija izgaranja acetilena u kisiku se odvija prema sljedećoj jednadžbi **(2.1)** [36]:

$$2\,C_2H_2 + 5\,O_2 \rightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O + Q\ [J] \qquad \textbf{(2.1)}$$

Ova se reakcija odvija u dva koraka:

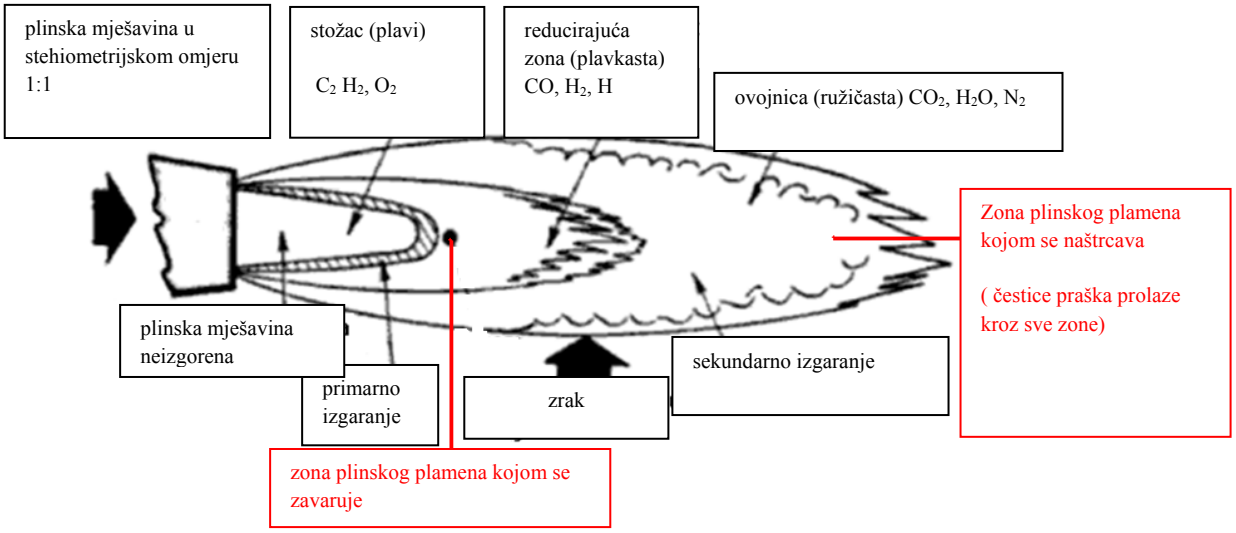
prvo dolazi do nepotpunog odnosno primarnog izgaranja, jednažba **(2.2)**, a nakon toga do sekundarnog izgaranja, jednadžba **(2.3)** [36]:

$$2\,C_2H_2 + 2\,O_2 \rightarrow 4\,CO + 2\,H_2 \qquad \textbf{(2.2)}$$

$$4\,CO + 2H_2 + 3\,O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2\,H_2O \qquad \textbf{(2.3)}$$

Nešto topline koja nastaje reakcijom u prvoj fazi izgaranja se troši na disocijaciju acetilena, što je endoterman proces, a njegov nagli raspad rezultira visokom temperaturom svojstvenom samo acetilenu.

Slika 2.9 prikazuje strukturu plinskog plamena acetilena i kisika.



Slika 2.9 Struktura plinskog plamena acetilena i kisika [32].

Primarno izgaranje se odvija izvan stožca plinske mješavine koja izlazi iz izmjenjive sapnice u malom volumenu oblika ljuske koja obavija stožac. Maksimalna temperatura se postiže 2 do 3 mm iza vrha stožca plinske mješavine. Produkti kemijskih reakcija u primarnom dijelu plamena formiraju plavo područje koje se naziva reducirajućom zonom.

Nakon što plinska mješavina napušta izmjenjivu sapnicu pištolja, dolazi do kontakta i miješanja s atmosferom, odnosno zrakom, u rubnoj zoni. Taj uvučeni zrak se miješa s produktima izgaranja nastalim u primarnom dijelu plamena te dolazi do novih kemijskih reakcija u sekundarnom dijelu plamena. Kisik i ugljik monoksid nastali u primarnoj fazi izgaranja, u sekundarnoj izgaraju uz pomoć kisika iz zraka pri čemu nastaje ugljik dioksid i vodena para.

Što je udaljenost od izmjenjive sapnice veća, to je i veći sadržaj uvučenog zraka iz atmosfere zbog turbulencija nastalih slobodnim istjecanjem stlačene plinske mješavine u atmosferu. Ružičasta ovojnica plinskog plamena je zato oksidirajuća i sadrži veliki udio dušika.

Vodena para koja nastaje u sekundarnoj fazi izgaranja nije veliki problem kod korištenja plinskog plamena za zavarivanje, ali kod naštrcavanja može postati ako se zanemari. Naime, izgaranjem acetilena u kisiku konstantno nastaje vodena para, a zbog činjenice da se u toku naštrcavanja koristi i sekundarni dio plamena u kojem ona zapravo i nastaje, potrebno je prilagoditi tehnologiju kako bi se taj nepovoljni fenomen neutralizirao. Pregledom literature je ustanovljeno da se najviše preporuča predgrijavanje naštrcavane površine na temperature iznad 100°C, što je logično jer na tim temperaturama nastala vodena para koja se kondenzira na naštrcavanoj površini odmah ispari.

2.4 Plinski naštrcani slojevi

Naštrcani slojevi nastaju taljenjem dobavljenog dodatnog materijala u izvoru topline i njegovim ubrzavanjem prema površini. Nastanak sloja je stoga sastavljen od niza iznimno složenih interakcija između plinskog plamena i čestica, kao i čestica i podloge. Kvaliteta dodatnog materijala kao i navedene interakcije izravno utječu na proces naštrcavanja i svojstva dobivenog sloja.

2.4.1 Dodatni materijal za naštrcavanje i njegova dobava

Dodatni materijal u obliku praška se razlikuje s obzirom na tehnologiju izrade koja je prilagođena vrsti dodatnog materijala. Primjenom različitih tehnologija proizvodnje dodatnog materijala utječe se na njegovu morfologiju, veličinu njegovih čestica kao i kemijski sastav,

koji zajedno u konačnici imaju velik utjecaj na mikrostrukturu naštrcanog sloja, a time i na njegova svojstva. Na tržištu postoji niz različitih dobavljača, pa se između dodatnog materijala za istu namjenu, a usporedivog kemijskog sastava, nabava često temelji isključivo na ekonomskom kriteriju.

Praksa ipak ukazuje na nedostatnost tog kriterija zbog moguće nestalne kvalitete praška. Nestalna kvaliteta je posljedica nekoliko lošijih svojstava [29]:

- preširokog raspona promjera čestica praška,
- neujednačenosti kemijskog sastava.

Primjenom praška šireg raspona promjera čestica izrađuju se slojevi u kojima se nalazi veći broj grešaka koje negativno djeluju na kvalitetu. Naime, neujednačenim kemijskim sastavom i širim rasponom promjera čestica djeluje se na kemijske reakcije u fazi leta čestice te na veće rasipanje rezultirajućih brzina i temperatura čestica. Treba naglasiti da su brzina i temperatura čestica dvije ključne veličine za vezivanje čestica za podlogu.

Proizvodnja praška se oslanja na nekoliko tehnologija [29]:

- taljenje i naglo hlađenje zrakom ili vodom,
- sinteriranje,
- aglomeriranje,
- oblaganje,
- mehaničko legiranje,
- samonapredujuća visokotemperaturna sinteza,

a postoje i neke druge manje važne metode.

Taljenje i naglo hlađenje zrakom ili vodom, najčešće se primjenjuje za proizvodnju praškastih dodatnih materijala od metala i legura metala. Proces se sastoji od taljenja metala i njegovog ulijevanja u zagrijani ljevak kroz koji se dovodi u kontakt s mlazom tekućine. Primjenom stlačenog plinovitog ili kapljevitog medija na padajući mlaz rastaljenog metala, dolazi do stvaranja sitnih čestica praška koje se tijekom slobodnog pada dalje skrućuju. Praškovi proizvedeni ovom tehnologijom imaju vrlo malo unutrašnje poroznosti i izvrsna aerodinamička svojstva koja su rezultat sfernog oblika. Neki od praškova koji se na ovaj način proizvode su legure kobalta i nikla (Co+32Ni+ 21Cr+8Al+0,5Y, Ni+22Cr+ 10Al+1Y, Ni+ (18÷21) Cr).

Sinteriranjem se proizvode praškasti dodatni materijali različitih oksida (npr. 99.5 Cr_2O_3), karbida i veziva (npr. WC+10Co+4Cr). Dobivene čestice praška su nepravilnog oblika što negativno utječe na njihova aerodinamička svojstva u smislu izmjene kinetičke i toplinske energije s plinskim mlazom i plamenom. U nekim slučajevima se njihova nepravilnost može ublažiti postupkom sferoidizacije u plinskom plamenu ili plazmi, no u tom slučaju postoji opasnost od nastanka unutrašnje poroznosti.

Aglomeracija je postupak koji se primjenjuje za proizvodnju praškastog dodatnog materijala od metala (npr. Mo), oksida (npr. Cr_2O_3 +TiO_2, ZnO+Al_2O_3), nitrida, mješavina nitrida s oksidima (npr. Si_3N_4 +Al_2O_3 + Y_2O_3) te karbida i veziva (npr. TiC+Ni ili WC+Co). Proces aglomeracije se sastoji od uvođenja emulzije s prekursorom (supstance iz koje nastaje sloj) koji treba biti aglomeriran organskim vezivom i vodom pumpom u centrifugalni uređaj za usitnjavanje čestica gdje se ta emulzija suši pomoću pročišćenog i zagrijanog zraka te se tijekom leta usitnjene čestice izlažu isparavanju vlage sadržane u njima, a skrućene čestice se na kraju sabiru u sabirnici praška.

Oblaganje je postupak proizvodnje praškastih dodatnih materijala od cermeta i kompozita. Njime se omogućuje prevlačenje jezgre koja bi inače mogla biti izložena kemijskim reakcijama u toku naštrcavanja, npr. oksidaciji ili razugljičavanju. Primjer tome su praškovi poput jezgre WC obložene s kobaltom, ili nikl na jezgri od grafita. Isto tako, stvaranjem kompozitnog praška npr. oblaganjem nikla na jezgru aluminija, omogućuje se dobivanje njegove egzotermne reakcije u toku naštrcavanja što doprinosi boljem prijanjanju za naštrcavanu podlogu. Oblaganjem se isto poboljšava sposobnost kvašenja i aerodinamičkih svojstava kod kompozita gdje su keramičke jezgre obložene metalom.

Mehaničko legiranje je nova eksperimentalna metoda proizvodnje manjih količina praškastih dodatnih materijala. Njome se mogu proizvesti legure, cermeti, obloženi i aglomerirani kompoziti. Postupak omogućuje dobivanje različitih morfologija čestica koje nalikuju aglomeriranim ili obloženim, a osim toga je moguće dobiti i unikatnu lamelarnu morfologiju.
Samonapredujuća visokotemperaturna sinteza je svojevrsni proces izgaranja gdje je prisutna egzotermna i samoodrživa kemijska reakcija koja napreduje kroz reaktant, postupno ga transformirajući u željenu materiju. Reaktanti su najčešće u obliku šipki te se aktivacijom s jedne strane, reakcija i proces proširuju prema drugom kraju ostavljajući iza sebe kemijski modificirani materijal. Za ovakvu vrstu procesa proizvodnje praška su primjereni karbidi (npr.

TiC, SiC), boridi (npr. TiB_2, LaB_6), silikati (npr. $TiSi_2$, $MoSi_2$), aluminidi i titanati (npr. AlNi, TiNi), nitridi (npr. NbN, Si_3N_4), hidridi (npr. MgH_2, $ZrNiH_3$) te oksidi (npr. YBCO, $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO$).

Osim do sada spomenutih metoda proizvodnja praška, postoji još cijeli niz različitih metoda koje se koriste mnogo rjeđe, a razlikuju se prema principu izdvajanja čestica iz krute, tekuće ili plinovite faze [29].

Nakon proizvodnje praška proizvođač obavlja karakterizaciju i oprema prašak s certifikatom o ispitanim svojstvima za koja jamči. U praksi se događa da praškovi ne odgovaraju po svojstvima pratećoj dokumentaciji, ali i da se razlikuju u šaržama. Kako bi se to izbjeglo, korisnik bi trebao obaviti karakterizaciju ključnih svojstava čime se omogućava lakše razvijanje procesa naštrcavanja.

Prilikom karakterizacije praška potrebno je odrediti [29]:

- veličinu čestica,
- kemijski i fazni sastav,
- unutrašnju i vanjsku morfologiju,
- visokotemperaturno ponašanje,
- gustoću i aerodinamička svojstva.

S obzirom da se analiza veličine čestica provodi na tek nekoliko grama, a da je ukupna masa uzorka izuzetog iz 1 kg praška oko 100 g, izuzetno je važno odabrati reprezentativan uzorak. Na raspolaganju je velik broj metoda iz materijalografije, a dobro je da se neke veličine odrede i pomoću dvije različite metode radi provjere dobivenih vrijednosti. To pogotovo vrijedi za veličinu čestica.

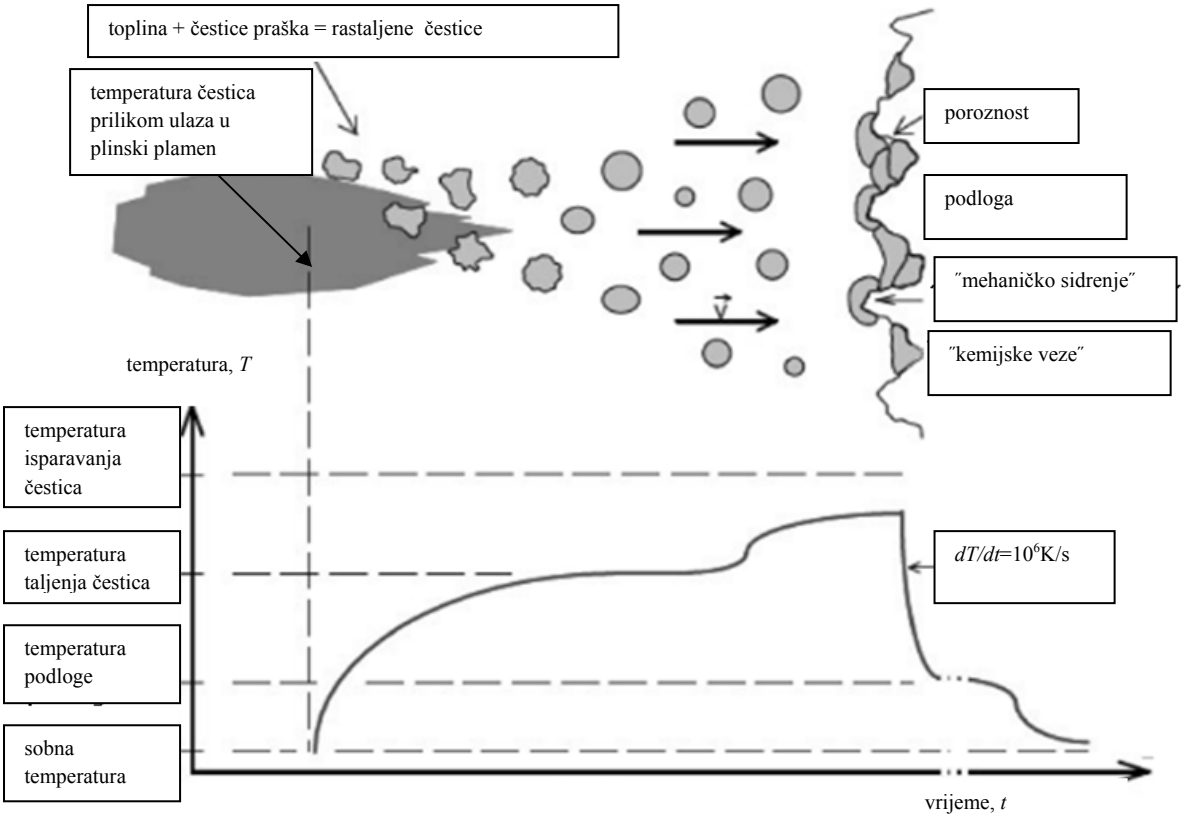
Dodatni materijali u toplinskom naštrcavanju ne moraju biti samo u obliku praška, nego mogu biti i žice, šipke ili suspenzije. Ovisno o obliku, potreban je odgovarajući način dobave. Prašak se transportira gravitacijski, plinom ili rotirajućom pločom iz spremnika, a dobavljena količina uvelike ovisi o svojstvu sipkosti. Naime, u nepravilno uskladištenom prašku je moguće da se zbog vlage pojave aglomerati. Predgrijavanjem praška na temperature iznad 100 °C isparava se vlaga i raspadaju se veći aglomerati [29].

Transport od spremnika do mjesta ubacivanja u izvor topline ovisi o vrsti korištenog postupka te se može odvijati kao suspenzija u transportnom plinu ili tekućini. Transport u tekućini je specijalan slučaj zbog mogućnosti naštrcavanja vrlo sitnih čestica koje bi inače isparile. Naštrcavanjem takve vrste dodatnog materijala se dobivaju nanostrukturirani slojevi.

Plinsko naštrcavanje praškom može dobavu dodatnog materijala imati riješenu na razne načine što najviše ovisi o mjestu i razlogu same primjene. Kod opreme za reparature i naštrcavanje malih serija proizvoda, najčešće se koriste plinski pištolji s integriranim spremnikom praška koji se dobavlja gravitacijski, a na mjestu ulaza u dobavni kanal postoji i djelovanje podtlaka uslijed strujanja dobavnog plina. Veliki je problem ovakve konstrukcije pištolja osjetljivost na nagle promjene smjera i kuta naštrcavanja radi velikog utjecaja sila akceleracije i deceleracije na dobavu praška. U toku promjena smjera ili kuta gibanja mijenjaju se trajektorije ubačenih čestica te se uslijed toga povećava stohastika samog procesa radi većeg rasipanja čestica po poprečnom presjeku plinskog plamena što rezultira različitim brzinama i temperaturama. U slučaju robotiziranog plinskog naštrcavanja bolje je kada se giba radni komad nego pištolj sa spremnikom, no problem dobave je moguće umanjiti eksternim uređajem za dobavu pomoću plina kojim se čestice transportiraju od spremnika do ulaza u plinski plamen, pri čemu je utjecaj gravitacije na dobavu uvelike umanjen.

2.4.2 Interakcija plinskog plamena i čestica praška u toku naštrcavanja

Čestice praška se dobavom ubacuju u plinski mlaz ili plamen gdje se izlažu naglim ubrzanjima i intenzivnom zagrijavanju prije sudara s naštrcavanom podlogom. Shematski prikaz zagrijavanja i hlađenja čestica kroz cjelokupni proces naštrcavanja u ovisnosti o vremenu je dan na **slici 2.10**. Dio manjih čestica u toku leta može ispariti, a može doći i do smanjenja čestica. U toku leta, čestice u rastaljenom stanju oksidiraju.

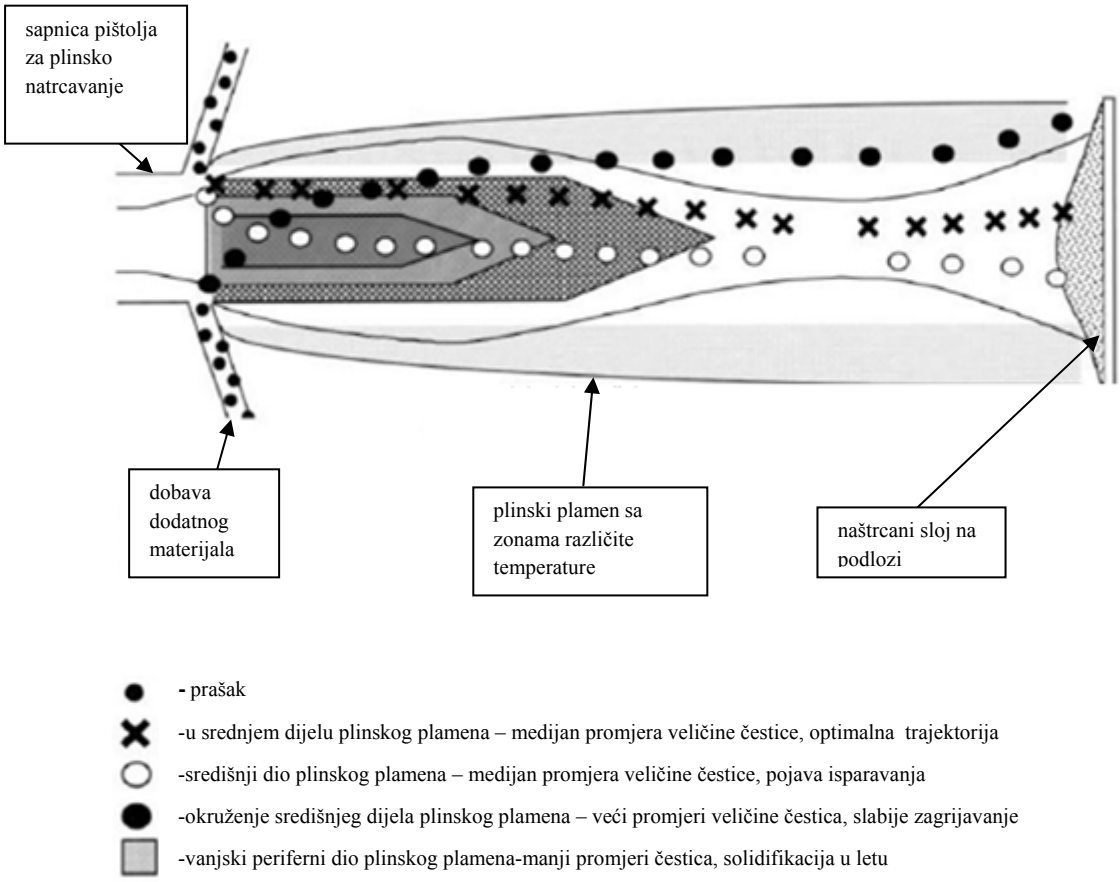


2.10 Shematski prikaz zagrijavanja i hlađenja čestica kroz cjelokupni proces naštrcavanja u ovisnosti o vremenu [37].

Mikrostruktura naštrcanih slojeva i rezultirajuća svojstva izravno su posljedica svih pojava u toku leta čestica. Te pojave spadaju u područje mehanike fluida i kemijskog inženjerstva te se njima bave eksperti tih područja. Ipak, potrebno je biti upoznat s principijelnim odvijanjem tih fizikalno-kemijskih procesa radi razumijevanja procesa naštrcavanja. Današnja oprema za dijagnostiku omogućava nadzor kritičnih veličina za formiranje sloja, brzine i temperature čestica, što u velikoj mjeri olakšava upravljanje i kontrolu procesa bilo kojeg postupka iz domene toplinskog naštrcavanja. U zadnjem desetljeću se intenzivno razvijaju različiti modeli kojima se simuliraju pojedini dijelovi procesa raznih postupaka naštrcavanja [od 38 do 44]. Određuju se kritične veličine čestica u ovisnosti o ulaznim parametrima postupaka [45, 46] te se uvodi primjena dijagnostičke opreme [od 47 do 53] radi unapređenja upravljanja i nadzora procesa naštrcavanja. Utvrđuju se i utjecajni parametri na morfologiju čestice u fazi leta i nakon sudara s naštrcavanom podlogom te se određuju faktori spljoštenosti [od 54 do 58]. Izrađuju se modeli kojima se pokušava predvidjeti vezivanje čestica za podlogu [59] te se definiraju značajke mehanizama vezivanja čestice kod novorazvijenih postupaka [60]. Od velikog su interesa i geometrijske značajke naštrcanih slojeva zbog čega se izvode istraživanja i primjene novih znanstvenih metoda u cilju predviđanja geometrijskih značajki naštrcanih

slojeva [od 61 do 65]. U radu [66] su određivane ovisnosti između ulaznih parametara postupka i naštrcanih čestica te svojstava nastalog sloja. Mikrostruktura naštrcanog sloja se istražuje u radovima [67, 68]. Osim navedenih područja istraživanja, interesatno je i modeliranje zaostalih naprezanja [69] i brzina solidifikacije čestica [70].

Zajedničko svim tim nastojanjima je olakšanje razvoja procesa naštrcavanja. Potrebno je napomenuti da se u većini istraživanja polazi od teoretskih pretpostavki s velikim brojem pojednostavnjenja što u konačnici iziskuje potvrđivanje modela eksperimentalnim ispitivanjima, tj. podacima koji su prikupljeni laboratorijskim ispitivanjima u toku procesa naštrcavanja pomoću instaliranih senzora poput pirometara, brzosnimajućih kamera, termoparova te nakon procesa naštrcavanja klasičnim metodama materijalografije na izrađenim makroizbruscima sloja. Kako zapravo izgledaju trajektorije leta čestica ovisno o veličinama njihovog promjera kroz plinski mlaz i plamen prikazano je na **slici 2.11**.

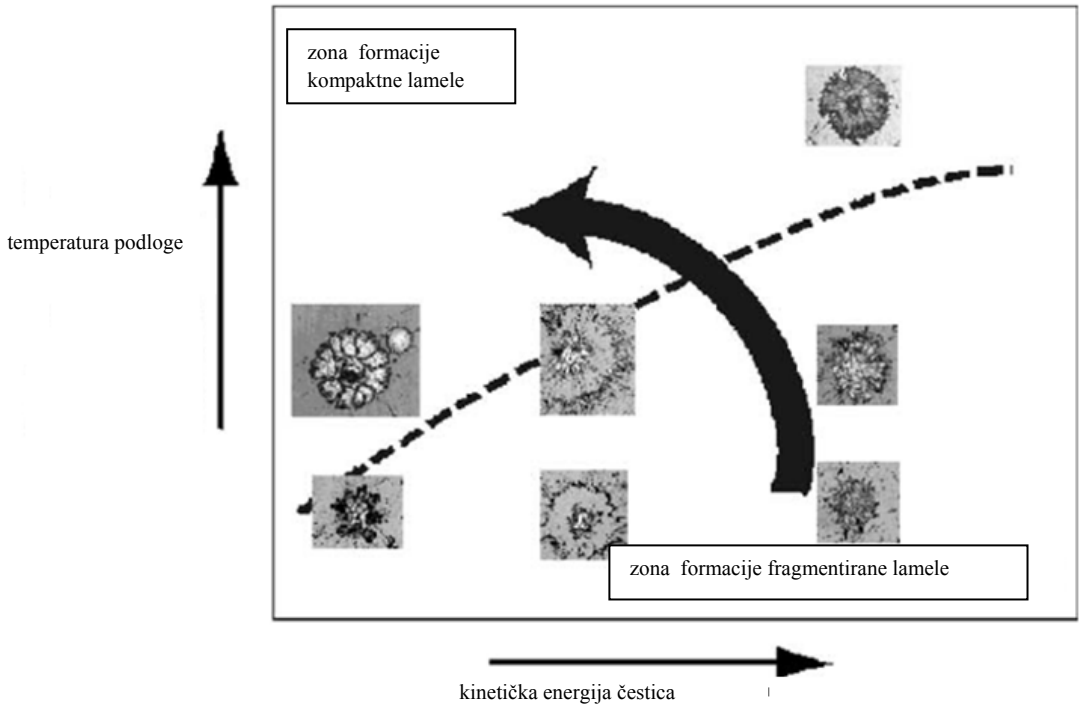


Slika 2.11 Shematski prikaz trajektorija leta čestica različitih veličina kroz plinski plamen [71].

Određivanje kritičnih veličina brzine i temperatura plinskog plamena se obavlja eksperimentalnim putem, a od interesa su ne samo prosječne vrijednosti nego i njihove

prostorne distribucije. Veličine brzine i temperature plinskog plamena određuju gustoću, toplinsku vodljivost i viskoznost naštrcavanih čestica što izravno utječe na izmjenu količine gibanja i topline između plinskog plamena i naštrcavanih čestica. Sve navedene veličine su od velikog značaja za razumijevanje i modeliranje gibanja te zagrijavanja čestica u plinskom plamenu. Njihove prostorne distribucije su općenito neovisne o vremenu što se smatra pojednostavnjenjem jer je poznato da plinski plamen nije posve stabilan kroz određeni vremenski period. Kao što je već rečeno, nestabilnosti su uobičajene u svakom postupku naštrcavanja, jedina je moguća razlika u njihovom uzroku.

Plinski plamen ima određenu količinu gibanja od koje se dio oduzima ubacivanjem naštrcavanih čestica za njihovo ubrzavanje. Istraživanja su pokazala da brzina čestica mora prelaziti kritičnu veličinu kako bi se mogla usidriti na podlozi. Apsolutna vrijednost te kritične vrijednosti brzine nije poznata, ali je utvrđeno da ovisi o vrsti naštrcavanog materijala te temperaturi čestica [56]. Na **slici 2.12** dan je kvalitativan prikaz utjecaja kinetičke energije čestica i temperature naštrcavane podloge na formaciju lamele nakon sudara.

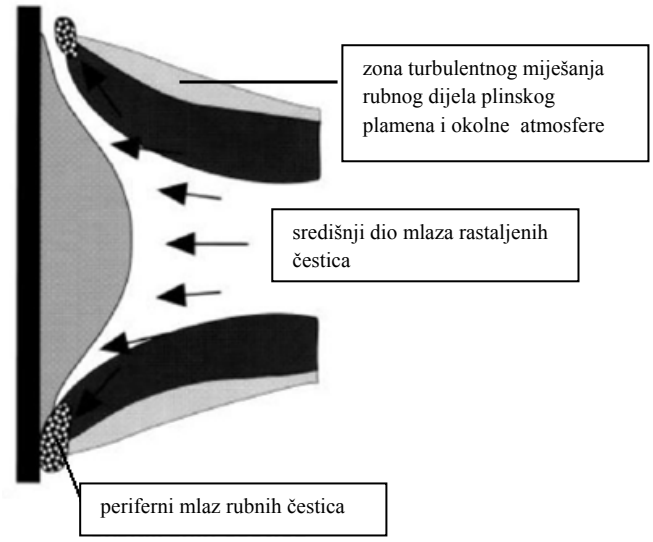


Slika 2.12 Prikaz oblika lamele nakon sudara u kvalitativnoj ovisnosti o kinetičkoj energiji i temperaturi podloge [56].

S aspekta kvalitete naštrcanog sloja, procesom naštrcavanja se upravlja na način da se nastoji dobiti kompaktna lamela nakon sudara s podlogom. Kada se dobiva fragmentirana lamela,

sitni dijelovi koji se prilikom sudara s podlogom odvoje bivaju ugrađeni u sloj kao neka vrsta uključaka, što u općem smislu negativno utječe ponajviše na prionljivost sloja.

Razdiobu debljine traga čestica nakon jednog prolaza je moguće opisati i normalnom razdiobom. U tlocrtu, oblik mlaza je kružnica ili elipsa, što najviše ovisi o konstrukciji same sapnice pištolja. Pomicanjem iz središnjice mlaza čestica u rubno područje u kojem se nalazi manji broj ugrađenih čestica, koje su zbog svojeg oblika i dimenzija putovale perifernim dijelom mlaza i tako ostale polurastaljene, povećava se poroznost sloja. Daljnje povećanje sadržaja poroznosti se događa kod sudara čestica praška s podlogom pri kutevima manjim od 90°. Također, na periferiji mlaza, gdje se njegov rubni dio turbulentno miješa s okolnom atmosferom, dolazi do oksidacije čestica te tako oksidirane bivaju ugrađene u sloj kao uključci oksida. Male čestice oksidiraju vrlo brzo, ponekad u potpunosti, što predstavlja glavni izvor uključaka oksida u naštrcanim slojevima. **Slika 2.13** prikazuje poprečni presjek traga čestica gdje je vidljivo da je najveća gustoća čestica u središnjem dijelu mlaza jer ta skupina čestica postiže najveće brzine, temperature i stupanj taljenja.



Slika 2.13 Shematski prikaz poprečnog presjeka plinskog plamena, mlaza čestica i naštrcanog sloja [71].

Smjer razvoja postupaka naštrcavanja se kreće prema visokobrzinskim postupcima gdje se postižu i nadzvučne brzine čestica kao npr. hladno naštrcavanje. Općenito se može reći da porastom brzine čestica raste i razina kvalitete sloja radi manjeg broja grešaka i manje poroznosti ugrađenih u njega [29, 71].

Mehanizam prijenosa topline s plinskog plamena na čestice varira u ovisnosti o veličini i relativnoj brzini čestice. Toplina se prenosi sljedećim mehanizmima [29]:

- konvekcija: najviše izražena na početku i kraju trajektorije čestice. Na početku zbog mnogo veće brzine i temperature od čestice, a na kraju zbog upravo obrnute situacije,
- kondukcija: najbitnija u sredini trajektorije zbog smanjene relativne brzine između čestica i plinskog plamena,
- radijacija: s plinskog plamena na čestice je najvažniji mehanizam prijenosa topline za čestice velikog promjera.

Glavno svojstvo plinskog plamena u smislu prijenosa topline na naštrcavane čestice je njegova toplinska vodljivost.

Promjene kemijskog sastava naštrcavanih čestica se mogu pripisati visokim temperaturama i kemijskoj aktivnosti plinskog plamena. Visoke temperature isparavaju čestice manjih dimenzija, a moguće je da dođe i do promjene nominalnog kemijskog sastava čestice zbog selektivnog isparavanja nekog kemijskog elementa, odnosno faze. Zbog kemijske aktivnosti plinskog plamena može doći do oksidacije ili redukcije.

2.4.3 Način nastanka sloja

Naštrcani sloj nastaje od velikog broja čestica koje u toku procesa naštrcavanja udaraju u rastaljenom ili polurastaljenom stanju u podlogu. Čestice koje zbog relativno lošije trajektorije kretanja putuju periferijom plinskog plamena, ostaju u krutom stanju te se prilikom sudara s podlogom odbijaju smanjujući efikasnost deponiranja. Moguće je i da se vrlo slabo vežu i tako postaju mjesta s potencijalno lošijom prionljivošću. Upravo ta pojava je vrlo nepoželjna zbog čega se unapređenjem procesa naštrcavanja nastoji odabirom dobrih parametara naštrcavanja smanjiti njihov udio u sloju.

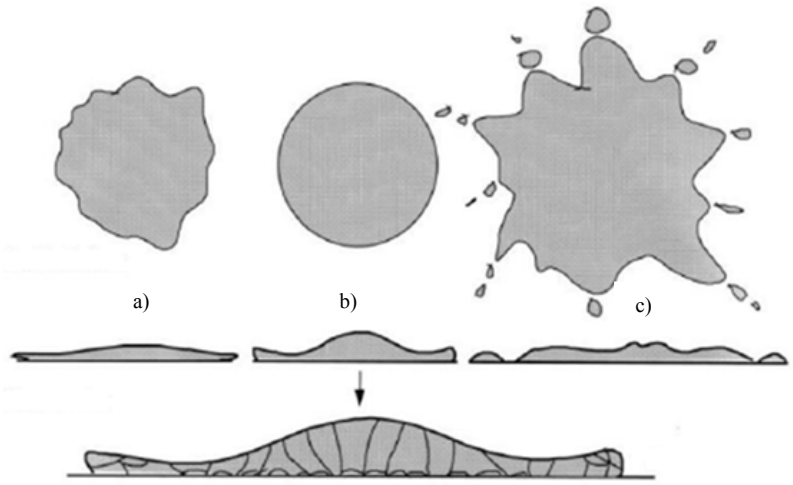
Osim fenomena perifernih čestica koje prekomjerno oksidiraju i mogu nerastaljene kao uključci biti integrirane u sloj, potrebno je razmotriti stanje čestica koje lete centralnim

dijelom mlaza plinskog plamena i kako stupanj njihovog rastaljenja utječe na mikrostrukturu sloja.

Čestice iz centralnog dijela mlaza mogu se nalaziti u jednom stanju, a mogu obuhvaćati cijeli niz stanja [71]:

- potpuno rastaljene čestice, ili čestice temperature malo iznad temperature tališta,
- pregrijane čestice temperature znatno više od temperature tališta, možda i blizu temperature isparavanja,
- polurastaljene čestice s tekućom fazom ovojnice i krutom fazom jezgre čestice,
- rastaljene i skrućene čestice u toku leta prije sudara s podlogom.

Na **slici 2.14** su prikazani načini na koje se čestica može deformirati nakon sudara s podlogom.



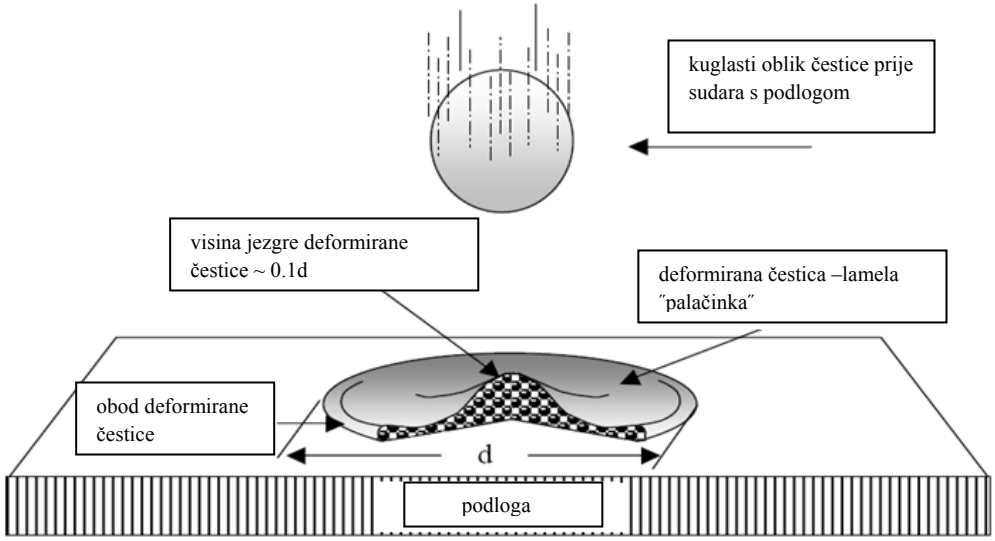
Slika 2.14 Prikaz deformiranja čestica nakon sudara s podlogom [71].

a) čestica koja se skrutila u fazi leta kroz plinski plamen sa slojevima oksida na sebi te je kao uključak ugrađena u naštrcani sloj,
b) sudar čestice i podloge koji rezultira pretvaranjem čestice u pravilnu cilindričnu lamelu,
c) raspad čestice pri sudaru s podlogom i odvajanje fragmenata raspadnute čestice od središnjeg dijela te njihovo ugrađivanje u sloj u obliku uključaka.

Potpuno rastaljene čestice, na temperaturi tališta ili malo iznad nje, se pri sudaru s podlogom deformiraju i pretvaraju u cilindrične lamele, **slika 2.14 b)**. Materijal čestice se deformira i vrlo brzo hladi zbog intenzivnog odvođenja topline. Tako nastaje karakteristična metastabilna

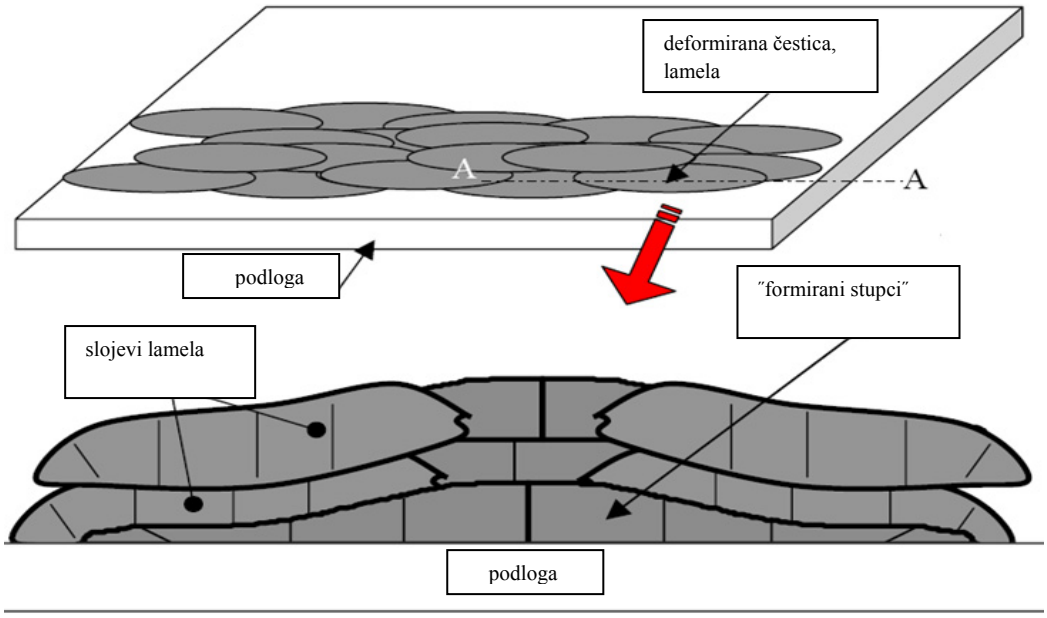
lamelarna struktura sloja. Debljina lamele ovisi o brzini čestice, površinskoj napetosti materijala, početnom promjeru čestice i temperaturi podloge. Pregrijane čestice se pri sudaru s podlogom mogu razletjeti pri čemu ti vrlo mali fragmenti, najčešće sfernog oblika, bivaju ugrađeni kao uključci što je vidljivo na **slici 2.14. c)**. Uključci nastali na ovaj način se razlikuju od onih koji nastaju u samom mlazu čestica. Hlađenje, odnosno ispuhivanje stlačenim zrakom ne može odstraniti takvu vrstu čestica. Pregrijavanje čestica je pojava koju je poželjno zbog toga izbjeći. Čestice koje se nakon taljenja u toku leta ponovno skrute najvjerojatnije neće biti deponirane na podlogu. Ukoliko se to ipak dogodi, biti će ugrađene kao uključci sa zamjetnim slojevima oksida na sebi, **slika 2.14.a)**.

Prilikom početka naštrcavanja, čestice udaraju izravno u podlogu i formirajući taj inicijalni sloj određuju i prionljivost cjelokupnog sloja. Čestice se prilikom sudara deformiraju pretvarajući kinetičku energiju u energiju deformiranja i poprimaju u idealnom slučaju oblik diska koji se naziva lamela, **slika 2.15**. Nakon sudara dolazi do intenzivnog odvođenja topline kroz centralni dio lamele koja se i najviše povezuje s podlogom.



Slika 2.15 Shematski prikaz leta rastaljene čestice i njenog sudara s podlogom koje rezultira deformacijom kao rezultatom pretvorbe njene kinetičke energije u energiju deformiranja [72].

U praksi, pištolj za naštrcavanje, neovisno o primjenjenom postupku, postavljen je okomito a giba se paralelno u odnosu na naštrcavanu površinu na kojoj se prilikom naštrcavanja stvara prvi sloj kao rezultat samo jednog prolaza pištolja a njegova debljina iznosi ovisno o primijenjenim parametrima od 5 do 15 lamela, **slika 2.16**.



Slika 2.16 Shema izgleda naštrcanog sloja i njegovog poprečnog presjeka nakon jednog prolaza pištoljem [72].

Veliki broj parametara određuje brzinu solidifikacije čestica, a time ujedno i mikrostrukturu, poroznost te pojavu mikropukotina. Tijekom solidifikacije nastaju i zaostala naprezanja u sloju koja nisu poželjna radi mogućeg pucanja i ljuštenja.

Ukupna debljina naštrcanog sloja se rijetko može izraditi samo jednim prolazom, a u tom slučaju se ukupna debljina dobiva višestrukim prolazima preko podloge. Pritom se naštrcavana podloga s prvim slojem izlaže ponovno naglom zagrijavanju i posljedično kemijskim procesima. Višestruki prolazi pištolja dovode naštrcani sloj do cikličkog grijanja i hlađenja, moguće je da nastanu velika zaostala naprezanja koja prerastu postignutu prionljivost sloja i konačno dolazi do njegovog ljuštenja i otpadanja.

Solidifikacija rastaljene čestice počinje nakon kontakta s podlogom. Toplina se odvodi kroz centralni dio lamele u smjeru podloge. Suprotno smjeru odvođenja topline počinje solidifikacija. Solidifikacija i deformacija se ponekad odvijaju simultano, ponekad solidifikacija završava tek završetkom deformacije što je posljedica viskoplastičnog tečenja, a postoji i mogućnost da faza solidifikacije završi prije deformiranja [29].

Proces deformacije čestice prilikom sudara čestice s naštrcavanom podlogom i solidifikacije ovisi o sljedećim utjecajnim čimbenicima [29]:

- brzina čestice, veličina i omjer tekuće i krute faze prilikom sudara,
- svojstva materijala u rastaljenom stanju, npr. viskoznost i površinska napetost,
- sposobnost kvašenja podloge,
- temperaturi podloge,
- hrapavosti podloge.

Razlika temperatura između podloge i lamele utječe na njenu prionljivost, a time u konačnici i na prionljivost cjelokupnog naštrcanog sloja. Osim toga ta kontaktna temperatura i brzina odvođenja topline definiraju brzine hlađenja čestica čime je određen tijek stvaranja kristalnih faza te veličina kristala.

U nastanku veze između naštrcane čestice i podloge sudjeluje istovremeno više mehanizama koji još uvijek nisu u potpunosti razjašnjeni. U teoretskom smislu se adhezija između dviju površina može podijeliti na [73]:

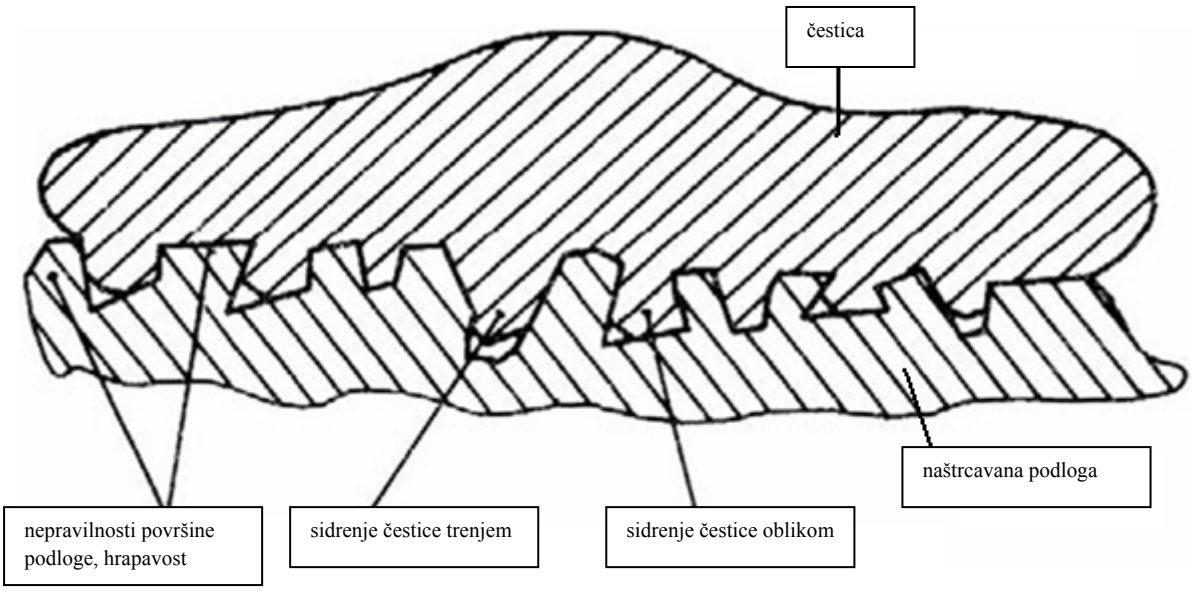
1. fizikalno povezivanje (mehaničko sidrenje, procesi fizikalne adsorpcije, difuzija...),
2. kemijsko povezivanje (kovalentne i ionske veze).

Razni literaturni izvori posebno istražuju mogućnost djelovanja većeg broja fizikalnih i kemijskih mehanizama kao i njihov pojedinačni doprinos konačnoj vrijednosti prionljivosti između sloja i podloge [1, 2, 5, 16, 29]. Zbog činjenice da se sudar čestice i njeno skrućivanje zbiva u vrlo kratkom vremenskom intervalu, glavnim mehanizmom vezivanja koji uvelike utječe na konačnu vrijednost prionljivosti smatra se mehaničko sidrenje zbog kojeg je nužno osigurati određenu vrijednost površinske hrapavosti naštrcavane podloge. Ipak je potrebno napomenuti da je takva percepcija mehanizama vezivanja pojednostavljena i da se pojave rasipanja rezultata ne mogu na taj način objasniti.

Mehaničko sidrenje čestica na podlozi je s obzirom na oblike nepravilnosti podloge moguće podijeliti na [16]:

- sidrenje oblikom,
- sidrenje silama trenja.

Slika 2.17 prikazuje shematski prikaz sidrenja čestica za podlogu oblikom i trenjem.



Slika 2.17. Shematski prikaz sidrenja čestica na podlozi oblikom i trenjem [16].

Kod sidrenja čestica u neravninu čija je gornja dimenzija veća od donje, čestica se drži prvenstveno silama trenja. Pri sidrenju čestica u neravnine čija je gornja dimenzija manja od donje, čestica mora biti niže viskoznosti s većom kinetičkom energijom kako bi je uspjela ispuniti. No, takav način vezivanja je puno jači od prije spomenutog.

Neki autori [74] razlikuju djelovanje fizikalne prionljivosti. Razlikuje se prionljivost jedne čestice u mikropodručju i prionljivost sloja u makropodručju, koje je od 10 do 100 puta veće. Nakon sudara čestica s naštrcavanom podlogom dolazi do njenog hlađenja i skrućivanja.

Stadij hlađenja se može podijeliti u dvije faze [74]:

- skrućivanje neposredno nakon sudara s podlogom i posljedična prva redukcija volumena čestice,
- hlađenje sloja u dužem vremenskom razdoblju i njegovo smanjenje volumena.

U toku te navedene dvije faze ohlađivanja nastaju zaostala naprezanja u skrućenoj čestici i ohlađenom sloju. Ukoliko ona prerastu postignutu prionljivost sloja, dolazi do njegovog ljuštenja. To se može spriječiti predgrijavanjem površine, pri čemu se smanjuje ukupno zaostalo naprezanje nakon hlađenja, a poboljšava se i difuzijski proces između površine radnog komada i čestice čime se poboljšava prionljivost sloja.

Deformirana čestica, lamela, sa strane kontakta ne prijanja cijelom svojom površinom. Ukupna kontaktna površina se ponekad naziva zavarenim točkama ili aktivnim zonama, a odgovara približno samo 20÷30 % ukupne površine donje strane lamele [29]. Logično,

povećanjem ukupne površine aktivne zone povećava se i prionljivost. Tome dakako pripomaže i dobivanje lamele oblika ″palačinka″ nakon deformiranja. Povećanje aktivnih zona zaslužnih za višu prionljivost je moguće postići predgrijavanjem podloge.

Ipak, koliko god se to prihvatljivo činilo, to u praksi iz raznih razloga nije uvijek moguće izvesti. Površina aktivnih zona se smanjuje zbog [29]:

- oksida u slojevima od metala ili legura,
- otopljenog zraka ili korištenih plinova u čestici koja je u fazi leta u tekućem stanju,
- zraka ili korištenih plinova koji bivaju zarobljeni prilikom sudara s podlogom.

Istraživanja su pokazala da se s povećanjem količine dezoksidirajućih elemenata u inicijalnom dodatnom materijalu može smanjiti sadržaj oksida u naštrcanom sloju i povećati površinu aktivnih zona. Drugi način povećanja površine aktivnih zona je naštrcavanje u reducirajućoj atmosferi ili vakuumu [29]. Tako se izravno može smanjiti količina otopljenih plinova u čestici koja u fazi leta prolazi kroz plinski plamen, a ukoliko se naštrcavanje provodi u vakuumu, mnogo je manja vjerojatnost zarobljavanja nekog plina u samom sloju. Općenito, većina podloga na koje se naštrcava sloj je bez obzira na pripremu koja je neposredno prethodila procesu naštrcavanja u određenoj mjeri oksidirana.

Oksidirana mjesta mogu djelovati na sljedeće načine [29]:

- kao mjesta za sidrenje,
- biti otopljena u tekućoj lameli kao isti oksid,
- reagirati s drugim oksidima tvoreći pritom spinel, mineral iz grupe opće formulacije $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ koji kristalizira u kubnoj kristalnoj rešetci.

Kada se naštrcava ravna ili zakrivljena površina većih dimenzija podrazumijeva se nanašanje većeg broja prolaza radi izrade sloja čije su dimenzije dovoljne za prekrivanje željene površine. Kao što se prekrivanje tražene površine mora izvesti slaganjem prolaza plinskog pištolja, isto tako je pomalo problematično dobivanje ujednačene debljine sloja po cijeloj površini, pogotovo zakrivljenoj. Razlog tome je što se u jedinici vremena deponira konačni broj čestica koje se prilikom sudara s podlogom spljoštavaju na određenu debljinu te su po površini razmještene prema normalnoj razdiobi koja je određena konstrukcijom plinskog pištolja i njegovom udaljenošću od naštrcavane podloge.

Debljina spljoštenih čestica u tom slučaju ovisna je o svojstvima naštrcavanog materijala te brzini i temperaturi čestica prije sudara s podlogom. U jednom prolazu se dobiva sloj koji je sastavljen od nekoliko slojeva lamela, a taj broj pak ovisi o linearnoj brzini prolaza preko naštrcavane površine i dobavi dodatnog materijala. Logično je za očekivati da se smanjenjem brzine gibanja pištolja i povećanom dobavom dodatnog materijala mogu izraditi deblji slojevi, međutim, to ipak nije dobar način za izradu debljih slojeva jer se tako u velikoj mjeri povećavaju zaostala naprezanja unutar naštrcanog sloja što može dovesti do njegovog ljuštenja. Isto tako, veća su odstupanja temperatura po lokalitetima naštrcavane površine što uzrokuje i razlike u svojstvima sloja. Vrijeme skrućivanja čestica se porastom debljine sloja skraćuje radi povećane brzine hlađenja koja je posljedica veće kontaktne površine između naštrcanih čestica u odnosu na onu između podloge i prvog sloja čestica [29].

Što se zaostalih naprezanja u naštrcanom sloju tiče potrebno je naglasiti da se u toku pripreme površine pjeskarenjem u površinu unose tlačna naprezanja koja se principom superpozicije zbrajaju s naprezanjima koja u sustav sloj-podloga unosi naštrcani sloj, a u konačnici rezultiraju zaostalim naprezanjima najčešće vlačnog tipa.

U toku nastanka sloja, podloga se grije zbog konvektivnog zagrijavanja plinskim plamenom i čestica koje prilikom skrućivanja predaju svoju toplinu podlozi.

Time nastaju toplinska naprezanja koja se mogu podijeliti na sljedeće vrste [29]:

- naprezanja nastala kao rezultat brze solidifikacije,
- naprezanja zbog jednoprolaznog naštrcavanja podloge,
- naprezanja uslijed hlađenja sloja i podloge,
- naprezanja kao rezultat strukturne transformacije.

Fazni dijagrami koji se primjenjuju u inženjerstvu materijala, ne mogu se u potpunosti koristiti u području toplinskog naštrcavanja.

Problem predviđanja faza u naštrcanom sloju na temelju poznatog kemijskog sastava praška je mnogo složeniji od analize klasičnih faznih dijagrama.

To proizlazi iz sljedećih razloga [29]:

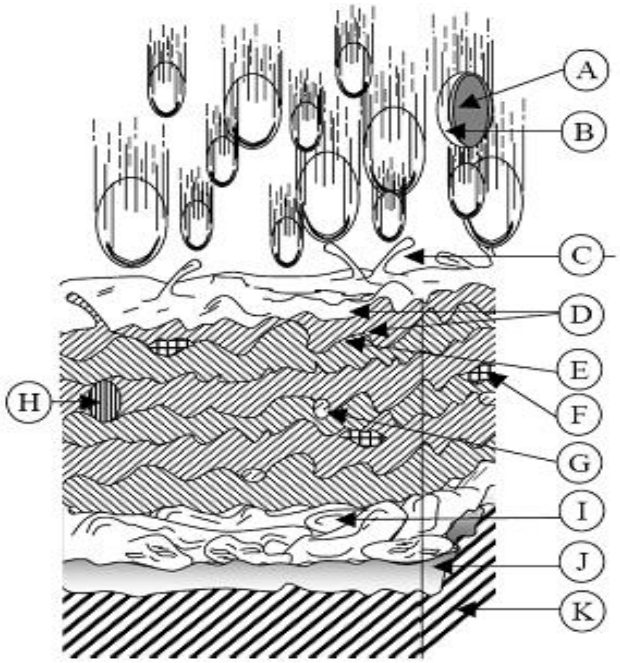
- brzine solidifikacije su mnogo više, zbog čega nastaju amorfne faze, ili pak metastabilne faze kao posljedica hlađenja,
- promjene kemijskog sastava radi selektivnog isparavanja nekog kemijskog elementa ili spoja,
- promjene kemijskog sastava kao posljedice kemijskih reakcija u toku leta čestice, npr. oksidacija, redukcija, razugljičavanje.

Fazni sastav naštrcanog sloja određuju [29]:

- kemijski i fazni sastav korištenog praška i morfologija njegovih čestica,
- primijenjeni postupak toplinskog naštrcavanja, atmosfera u kojoj se odvija proces te procesni parametri,
- u slučaju primjene naknadne toplinske obrade naštrcanog sloja dolazi i do rekristalizacije.

U konačnici, može se reći da toplinski naštrcani slojevi nisu homogene strukture zbog toga što sve čestice nisu iste veličine, nemaju istovrsni kemijski sastav, fazni sastav niti morfologiju. Prašak isto tako nije moguće ravnomjerno dobavljati, a u toku dobave zbog različitih veličina, čestice zauzimaju različite inicijalne pozicije u poprečnom presjeku plinskog plamena i prema naštrcanoj površini putuju različitim trajektorijama zbog čega se razlikuju njihove brzine i temperature. Greške koje nastaju u sloju smatraju se rezultatom loše odabranih parametara procesa.

Slika 2.18 prikazuje poprečni presjek naštrcanog sloja, gdje je vidljivo kako izgleda i od čega je sastavljena njegova mikrostruktura.



Slika 2.18 Tipičan poprečni presjek toplinski naštrcanog sloja, složena lamelarna metastabilna struktura [72].

A- poprečni presjek naštrcavane čestice, unutrašnjost je u rastaljenom stanju.

B- oksidni sloj formiran u fazi leta,

C- udar čestice u podlogu,

D- formiranje oksida na površini,

E- interlaminarna adhezija dva sloja,

F- legiranje dviju čestica,

G- pore ili šupljine formirane zarobljenim plinom,

H- nerastaljene čestice,

I- individualna lamela,

J- sloj koji otpušta elektrone,

K- podloga.

2.5 Osnovne postavke kod uvođenja procesa toplinskog naštrcavanja u proizvodnju

Toplinski naštrcani slojevi imaju svojstva koja su bitno drugačija od materijala od kojeg je izrađen primijenjeni dodatni materijal. S obzirom da su slojevi zapravo prilično male debljine u usporedbi s konstrukcijskim elementom na koji se nanose, razumljivo je da se njihovom primjenom mijenjaju isključivo površinska svojstva elementa, dok sam element mora biti sposoban podnijeti narinuta opterećenja. Postoje i slučajevi kada uslijed procesa nanošenja dolazi do degradacije dodatnog materijala [75], što je također jedan od razloga potrebnog razvoja procesa naštrcavanja u cilju uklanjanja ili umanjivanja stupnja degradacije. Projektiranje konstrukcijskih elemenata koji bi u konačnici trebali na sebi imati i naštrcani sloj mora biti prilagođeno primijenjenoj tehnologiji naštrcavanja. Osnovne postavke koje treba uzeti u obzir su [37]:

- mogućnost pristupa mjestu naštrcavanja,
- naštrcavanje rupa i provrta manjih promjera od 50 mm nije moguće, kao ni naštrcavanje udaljenih i nepristupačnih kuteva,
- prijelazi između rubova elementa i sloja moraju biti postupni radi smanjenja koncentracije naprezanja.

Osim naštrcavanja pojedinačnih radnih komada u proizvodne ili reparaturne svrhe, moguće je uvesti tehnologiju naštrcavanja i u serijsku proizvodnju, što zahtijeva niz koraka koji su vremenski i troškovno veoma zahtjevni. Proces uvođenja tehnologije naštrcavanja se sastoji od tri važne cjeline [37]:

- oblikovanje konstrukcijskog elementa,
- odabir postupka naštrcavanja,
- uvođenje postupka naštrcavanja.

U fazi oblikovanja konstrukcijskih dijelova u skladu s eksploatacijskim zahtjevima potrebno je predvidjeti moguće uzroke degradacije sustava sloj-podloga u radu. Postoji veliki broj uzroka za moguću degradaciju poput umora zbog cikličkih ili termomehaničkih naprezanja, puzanja, oksidacije i korozije.

Kvaliteta sloja je u velikoj mjeri povezana s konstrukcijskim rješenjima u razvoju i prilagodbi radnog komada za primjenu tehnologije naštrcavanja.

Svrha faze uvođenja procesa toplinskog naštrcavanja je određivanje skupa procesnih parametara (tzv. radna točka procesa) u cilju dobivanja korozijskih, geometrijskih, triboloških i mehaničkih svojstava sloja uz maksimalnu efikasnost deponiranja te maksimalnu dobavu dodatnog materijala. Maksimiranje efikasnosti deponiranja i dobave dodatnog materijala je interesantno zbog smanjivanja ukupnih troškova i vremena izrade sloja. U ovoj fazi razvoja je poželjno korištenje svih dostupnih resursa:

- kvalificirano i iskusno osoblje,
- akumulirano znanje i iskustvo tvrtke,
- simulacija,
- ″on-line″ nadzor procesa,
- planiranje pokusa.

Radno područje parametara je raspon variranja utjecajnih ulaznih parametara koji je prihvatljiv sa stajališta ispunjenja specifikacije sloja i postizanja potrebne stabilnosti procesa. Treba razlikovati radno područje parametara od operativnog područja parametara. Svi utjecajni parametri, varijabilni i konstantni, sudjeluju u formiranju operativnog područja parametara, no samo se za varijabilne može odrediti radno područje parametara.

Radno područje parametara se uvijek definira s obzirom na mjerenu veličinu svojstva koje je određeno specifikacijom sloja, što je vidljivo i u radovima [od 76 do 98] gdje se razni postupci toplinskog naštrcavanja optimiraju za naštrcavanje točno određenih dodatnih materijala a brojnost radova koji istražuju tu problematiku ukazuju na ozbiljnost problema određivanja značajnosti i intenziteta utjecaja parametara procesa. Radno područje parametara treba biti takvo da osigura malu osjetljivost mjerene veličine s obzirom na varijacije utjecajnih parametara. Na taj način se u slučaju neke serijske proizvodnje može raditi duže vrijeme bez intervencija unatoč manjim promjenama postavljenih parametara jer se promjenama parametara koje nastaju u toku procesa naštrcavanja uslijed trošenja opreme ili nekih drugih razloga može teško ili se čak ne može upravljati [37]. Poželjno je i da se kod bitnih promjena procesnih parametara mjereno svojstvo naštrcanog sloja mijenja predvidivo čime se dobiva mogućnost podešavanja procesa. Kod određivanja radnog područja parametara treba uračunati i uobičajene pojave prisutne kod tehnologije toplinskog naštrcavanja kao što su slučajne varijacije i promjene parametara zbog kojih se mijenja veličina mjerenog svojstva. Kad te

pojave ne bi postojale ovisnost između procesnih parametara i mjerene veličine bila bi jednoznačno određena. Ipak, u praksi su stvari drugačije. Međusobna ovisnost parametara je podložna već spomenutim utjecajima kojima se naprosto proširuje raspon radnih parametara za njihova unutarnja rasipanja kao i pojavu njihove promjene zbog trošenja uređaja itd.. Sustavom opreme kojom bi se ″on-line″ nadzirao proces, širina raspona parametara bi se suzila jer bi se mogle nadzirati i kompenzirati promjene parametara procesa postavljanjem parametara procesa u suprotnom smjeru od očekivanih promjena, i to unutar zadanih granica koje još uvijek osiguravaju izradu sloja željenih svojstava. To se može postići robotizacijom. Primjena robota olakšava naštrcavanje slojeva i ujednačuje njihovu kvalitetu te istovremeno otvara nova istraživačka područja [od 99 do 102].

2.6 Toplinsko naštrcavanje aluminija (TSA naštrcavanje)

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima [103]. Prema općoj teoriji korozije osim metala mogu propadati i drugi konstrukcijski materijali poput keramike, stakla, polimera i betona. Razlog zbog kojeg se korozija metala tretira posebno u odnosu na ostale konstrukcijske materijale je njihova električna vodljivost zbog čega je njihovo korodiranje najčešće vođeno elektrokemijskim mehanizmima, dok su korozijski procesi ostalih nemetalnih materijala vođeni drugim fizikalno-kemijskim mehanizmima [103, 104, 105]. Poznato je da je najzastupljeniji konstrukcijski metalni materijal čelik, a čelične su konstrukcije tijekom eksploatacije izložene različitim korozijskim sredinama poput npr. kontinentalne atmosfere, morske i slatke vode, industrijske vode, raznim kemikalijama i plinovima.

Ustanovljeno je da godišnji troškovi zbog korozije metala, pri čemu su uključeni i troškovi zaštite od korozije, u visokoindustrijaliziranim zemljama iznose i do 1000 US dolara po stanovniku. Prema statistici švedskog Instituta za koroziju, od korozije je tijekom 33 godine propalo 44% ukupno proizvedenog čelika [103].

Da bi se čelična konstrukcija uspješno zaštitila potrebno je analizirati razloge zbog kojeg je čelik sklon koroziji kako bi se primjenom protumjera ta sklonost barem smanjila kada se već ne može eliminirati. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i odgovarajućim oslobađanjem energije prelaze u stanja niže energije. Prema tome, pokretačka sila procesa korozije je smanjivanje slobodne energije metala [103]. Dakle, proces korozije je

ireverzibilan, suprotan proizvodnji metala iz ruda, pri čemu u egzotermnoj reakciji s okolišem metal prelazi u stabilnije spojeve iz kojih je zapravo i dobiven.

Korozijske procese je moguće klasificirati prema [103]:

- mehanizmu djelovanja na:
    - kemijske,
    - elektrokemijske.

- izgledu korozijskog napada na:
    - jednoliku koroziju,
    - pjegastu,
    - jamičastu,
    - točkastu,
    - interkristalnu,
    - transkristalnu.

- korozivnim sredinama na:
    - atmosfersku koroziju,
    - koroziju u tlu,
    - koroziju u suhim plinovima,
    - koroziju u neelektrolitičkim tekućinama,
    - koroziju u elektrolitima,
    - kontaktnu koroziju,
    - koroziju zbog lutajućih struja,
    - koroziju uz naprezanje,
    - biokoroziju,
    - ostalo.

Atmosferska korozija je najraširenija oblik korozije, a rezultat je djelovanja kisika i vlage. U nedostatku kisika ili vlage ne dolazi do korozije. Potrebno je naglasiti da je atmosferska korozija izraženija u industrijskim zonama, primorju te na otvorenom moru. Posebno su značajne štete od korozije u pomorstvu odnosno štete koje se javljaju u eksploataciji najrazličitijih plovila [106].

Temeljni preduvjet za odvijanje procesa elektrokemijske korozije je prisutnost elektrolita. Tanki film elektrolita stvara se na metalnoj površini izloženoj atmosferskim uvjetima kada je postignuta određena razina vlažnosti. U slučaju potpuno nezagađene atmosfere i konstantne temperature, čista metalna površina neće korodirati kod relativne vlažnosti ispod 100% [103]. Međutim, u praksi su takve situacije rijetke, a zbog prisutnosti higroskopskih površinskih čestica, nečistoća i male temperaturne razlike između atmosfere i metalne površine, stvara se mikroskopski površinski elektrolit kod znatno niže razine vlažnosti. Ta kritična razina ovisi o nizu utjecajnih čimbenika poput kemijskog sastava materijala, temperaturi okoliša, sastavu i fizikalnim svojstvima elektrolita te njegovoj debljini na izloženom materijalu, sklonosti korozijskih produkata i površinskih slojeva da adsorbiraju vlagu itd. [103].

Metode kojima je moguće spriječiti koroziju se općenito temelje na mehanizmima zaštite od korozijskih pojava. Općenito, metal se može zaštititi od procesa korozije sljedećim metodama [103, 107]:

- promjena unutarnjih parametara materijala (sastav, tekstura, itd.)
- zaštita obradom kemijske sredine,
- zaštita prevlakama,
- elektrokemijska zaštita.

U brodogradnji se primjenjuju sljedeće metode za zaštitu od korozije [106]:

- primjena korozijski postojanih materijala,
- konstrukcijsko-tehnološke mjere,
- katodna zaštita,
- primjena inhibitora korozije,
- nanošenje zaštitnih prevlaka i/ili slojeva.

Vrlo često se radi o kombinaciji metoda što uvelike podiže kvalitetu korozijske postojanosti kao i njenu trajnost. Iz raznih praktičnih razloga koriste se i različite vrste metalnih i nemetalnih prevlaka. Interesantna je primjena metalnih prevlaka zbog toga što izoliraju konstrukcijski element od negativnog utjecaja okolne atmosfere kao fizička barijera te mogu i elektrokemijski djelovati.

Po kriteriju elektrokemijskog djelovanja razlikujemo:

- katodne prevlake/slojevi,
- anodne prevlake/slojevi.

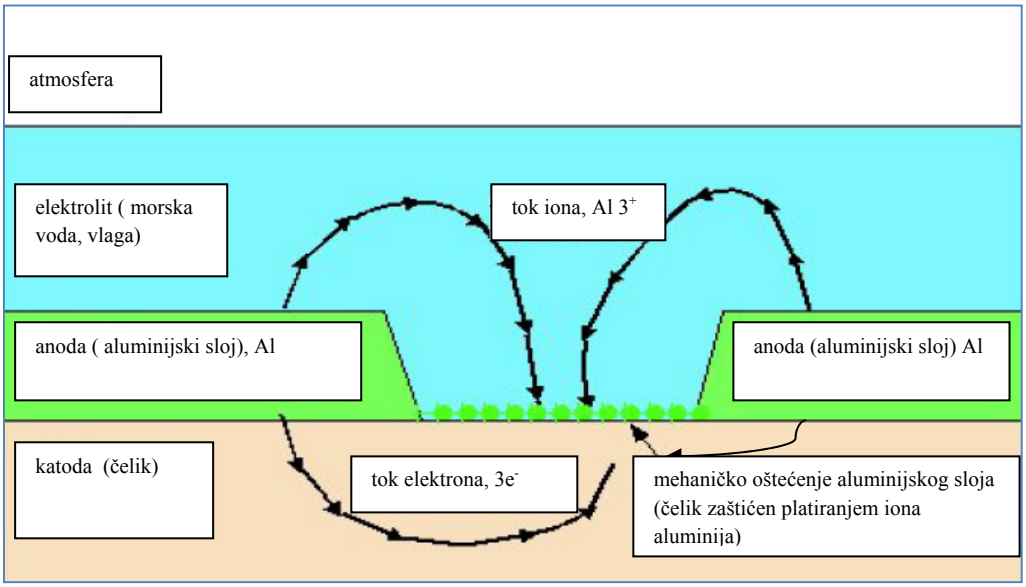
Katodne prevlake/slojevi imaju pozitivniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje, a primjeri takvih sustava zaštite su prevlake/slojevi od zlata, srebra, nikla, kroma, olova i kositra na nelegiranom i niskolegiranom čeliku. Nedostatak katodnih prevlaka je što dobro djeluju samo dok su kompaktne, u slučaju pojave nekompaktnosti smanjuje im se djelotvornost. Razlog za to leži u pojavi mikrogalvanskih članaka radi poroznosti ili mehaničkih oštećenja [103]. U slučaju zaštite neke površine primjenom takve vrste prevlake/sloja, koja u tom slučaju predstavlja katodu, i malih pora ili oštećenja koja pak predstavljaju anode, intenzivira se korozijski proces zbog velike gustoće struje te dolazi do ubrzanog otapanja štićenog metala.

Za razliku od katodnih, anodne prevlake/slojevi imaju negativniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje. Takav je sustav zaštite primjerice prevlaka/sloj cinka, aluminija i kadmija na nelegiranom čeliku. Anodne prevlake/slojevi zaštićuju temeljni metal od korozije ne samo mehanički već i elektrokemijski a način zaštite je isti kao kod katodne zaštite anodnim protektorom, žrtvenom anodom, kada korozija temeljnog metala prestaje pri uspostavljanju potencijala koji je negativniji od njegovog ravnotežnog potencijala. Princip katodne zaštite materijala temelji se na privođenju elektrona metalu, bilo iz negativnoga pola istosmjerne struje (narinuta struja), bilo iz neplemenitijeg metala (protektora, koji je žrtvovana anoda), sve dok potencijal štićenog objekta ne padne ispod zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnom potencijalu anode (u ovom slučaju naštrcanog aluminijskog sloja) korozijskog članka. Time prestaje afinitet za koroziju, a metal postaje imun na koroziju. Područje imunosti za konstrukcijski čelik nalazi se ispod - 0.8 V (u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu) pri pH- od 2 do 9. Korozijski (stacionarni ili ravnotežni) potencijal za konstrukcijski čelik iznosi oko -0.6 V (u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu), što znači da se katodnom zaštitom potencijal mora sniziti barem za -0.2 V kako bi se postigla vrijednost od -0.8 V čime bi se štićeni čelik doveo u stanje imunosti [107].

Djelotvorna zaštita čelika se postiže ako je polariziran na korozijski potencijal između -1.05 V $< E_{kor} <$ -0.8 V (u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu). U teoriji i praksi je dokazano da u slučaju negativnijeg potencijala od -1.05 V dolazi do prezaštićenosti konstrukcije što za

posljedice može imati povećano trošenje anodnog zaštitnog sloja, pojavu vodikove krhkosti itd.

Princip zaštite anodnim slojem aluminija je prikazan na **slici 2.19**. U slučaju kad je sloj neoštećen, on predstavlja fizičku barijeru između štićenog metala i njegovog u korozijskom smislu nepovoljnog okruženja. Kada dođe do oštećenja zaštitnog sloja aluminija, radi čega štićeni metal postane izložen djelovanju korozijskih mehanizama, do izražaja dolazi prethodno objašnjeni princip djelovanja katodne zaštite. Zatvara se strujni krug između anode (aluminijskog sloja) i štićenog metala (konstrukcijskog čelika) zahvaljujući elektrolitu, morskoj vodi. Anodni sloj se ionizacijom otapa dajući katione Al^{3+} i elektrone koji odlaze na štićenu konstrukciju čime se zaustavlja korozija.



Slika 2.19 Princip katodne zaštite čelika.

Metalne prevlake/slojevi, anodnog i katodnog tipa, mogu se nanositi brojnim postupcima [107]:

- fizikalnim (vruće uranjanje, platiranje, nataljivanje, navarivanje, oblaganje, lemljenje, lijepljenje, toplinsko naštrcavanje),
- kemijskim (ionska zamjena, katalitička redukcija)
- elektrokemijskim (galvanotehnika).

Glavne prednosti primjene postupaka toplinskog naštrcavanja u odnosu na uobičajeno nanošenje različitih zaštitnih premaza ili galvanski nanešenih zaštitnih prevlaka su [6]:

- mogućnost trenutne upotrebe zbog izostanka vremena potrebnog za sušenje ili skrućivanje,
- mogućnost nanošenja u nešto većem rasponu okolišnje temperature i vlage,
- veća prionljivost sloja i robusnost naštrcane površine u odnosu na premaze nanešene bojanjem,
- mogućnost korištenja naštrcanog sloja kao temelja za naknadno nanošenje premaza bojanjem,
- nanošenje na mjestu eksploatacije dijelova,
- nepostojanje ograničenja veličine podloge, odnosno radnog komada .

Zbog navedenih razloga, toplinski naštrcani slojevi aluminija koji spadaju u grupu anodnih slojeva već niz desetljeća imaju važnu primjenu u zaštiti konstrukcijskih čelika od korozije. Takav je sustav zaštite primjeren za različite vrste korozijski agresivnih atmosfera, od industrijskih do morskih. Glavni razlog zbog kojeg je ova vrsta zaštitnog sloja interesantna je dugoročna zaštita konstrukcijskog elementa, koja kvalitetno izvedena može trajati i više od 20 godina. Za naštrcavanje slojeva aluminija se najviše koriste postupci plinskog i elektrolučnog naštrcavanja kojima se dobivaju slojevi ujednačenih kvaliteta uz niže troškove u odnosu na ostale postupke te mogu zamijeniti klasične sustave korozijske zaštite u mnogim primjenama. Naštrcani sloj aluminija ima hrapavu teksturu koja je primjerena za naknadno nanošenje premaza kojima se popunjavaju pore otvorenog i prolaznog tipa te dotjeruje završni izgled.

Općenito, može se reći da je povijest zaštite toplinski naštrcanim slojevima bogata nizom primjera primjene koji uključuju različite čelične konstrukcije zgrada visokogradnje, mostova, radio i TV antena te različite elemente željezničke i cestovne infrastrukture. U odobalnim postrojenjima se zaštitni slojevi aluminija primjenjuju od 50-tih godina prošlog stoljeća, a u tom vremenu je i počelo dugogodišnje istraživanje njihove korozijske postojanosti. Primjena toplinski naštrcanih slojeva je od velikog značaja i u američkoj mornarici [21, 22, 23]. U petrokemijskoj industriji se ovi slojevi primjenjuju na raznim kolonama te spremnicima sirove nafte i plina.

Brodogradnja se danas praktički ne može ni zamisliti bez primjene toplinski naštrcanog aluminija u svrhu zaštite od korozije. U novije je vrijeme niz istraživanja usmjeren na primjenu u svrhu zaštite od nekih složenijih mehanizama korozije, poput SCC-a (stress corrosion cracking) na nehrđajućim čelicima. Danas se provode mnoga istraživanja koja se bave razlikama u kvaliteti katodne zaštite s obzirom na vrstu materijala prevlake/sloja te postupka nanošenja [19]. Zadnjih su godina intenzivirana istraživanja koja se bave razlikama između cinka i aluminija kao dodatnih materijala za zaštitu od korozije te je ustanovljeno da u vrlo agresivnim atmosferama poput morskih, aluminij korodira mnogo sporije od cinka koji se pak pokazao kao primjereniji za upotrebu u manje agresivnim okolinama [108, 109].

Dokazana je i sposobnost katodne zaštite cinkom i legurama s većim sadržajem cinka (Zn/5Al i Zn/15Al) u prirodnim atmosferama. Naime, cink i legure s većim sadržajem cinka ostaju aktivne u prirodnim atmosferama i to im omogućuje pružanje katodne zaštite. Za razliku od cinka i njegovih legura, aluminij i legure s većim sadržajem aluminija pokazuju tendenciju prema pasiviranju u atmosferama koje ne sadrže mnogo klorida, a razlog tome je inertni zaštitni sloj aluminijskog oksida koji nastaje na površini metala. U takvom stanju se aluminij i legure s većim sadržajem aluminija ponašaju kao plemeniti slojevi, zbog čega nisu u stanju pružiti katodnu zaštitu čeliku [109]. Potrebno je napomenuti da je primjena aluminijskih slojeva u svrhu zaštite od korozije od primarnog značaja u atmosferama koje sadrže mnogo klorida jer se zbog prisustva kloridnih iona gubi pasivnost prevlaka/slojeva aluminija ili legura s većim sadržajem aluminija. Prema tome, opravdana je primjena primarno aluminijskih slojeva u agresivnim morskim sredinama.

Dodatni razlog primjene postupaka toplinskih naštrcavanja je činjenica da velike i teške proizvode različitih postrojenja te plovila često nije moguće zaštititi postupcima elektroplatiranja ili vrućeg uranjanja zbog ograničenih mogućnosti same opreme, odnosno dimenzija kade i opreme potrebne za rukovanje.

Obavljena su vrlo opsežna ispitivanja koja su dala određene naputke i norme za ostvarivanje zaštite metodom toplinskog naštrcavanja [20, 22, 110], a i dalje se provode ispitivanja utjecaja odabira postupaka kao i veličine utjecaja pojedinih parametara odabranog postupka na korozijsku postojanost naštrcanih slojeva izrađenih od materijala kojima je primarna svrha zaštita od korozije [od 111 do 121].

2.6.1 Plinsko naštrcavanje aluminija

Izrada kvalitetnog zaštitnog sloja aluminija ovisi najviše o izvedbi naštrcavanja. Ukoliko je izvedba nekvalitetna (npr. radi nepoštivanja propisane tehnologije) može se očekivati prijevremena degradacija sloja radi smanjene prionljivosti, povećane razine poroznosti ili sadržaja oksida i neujednačene debljine sloja [21, 110].

Kod izrade tehnologije plinskog naštrcavanja aluminija potrebno je propisati [110]:

- pripremu površine – odmašćivanje, hrapavljenje, ponovno odmašćivanje i predgrijavanje,
- provedbu naštrcavanja – određeni obrazac naštrcavanja, odnosno slaganja slojeva, udaljenost pištolja, kut naštrcavanja,
- završnu obradu – impregnacija prevlakama u svrhu ispunjavanja otvorenih pora i dobivanja završnog izgleda.

Priprema površine je vrlo bitna jer izravno utječe na prionljivost naštrcanog sloja. U literaturi je moguće pronaći propisane vrijednosti prosječne hrapavosti kao i temperature predgrijavanja, a postoje i brojni radovi u kojima je ispitivan utjecaj hrapavosti te predgrijavanja podloge na prionljivost aluminijskih slojeva.

Priprema podloge je definirana [21]:

- stupnjem čistoće prema NACE – SA 2,5 ili SA3,
- srednjom hrapavošću R_z od 80 do 100 μm,
- temperaturom predgrijavanja od 120 do 140 °C.

Može se reći da se površine prije naštrcavanja sloja od bilo kojeg dodatnog materijala moraju nužno odmastiti te se moraju odstraniti sve vrste prethodno nanesenih premaza, prevlaka i korozijskih produkata. Nakon toga je površinu potrebno u točno određenoj mjeri ohrapaviti što se u tehnologiji naštrcavanja zaštitnih slojeva najčešće izvodi sačmarenjem ili pjeskarenjem. Postoje različiti standardi u kojima se preporuča raspon hrapavosti podloge za dobivanje minimalne prionljivosti. Tako američki vojni mornarički standard [21] preporuča hrapavost R_z između 80-100 μm za čeličnu podlogu na koju se plinskim postupkom naštrcava aluminij te bi rezultirajuća prionljivost trebala iznositi minimalno 10,3 MPa.

Kada je postignuta zadana srednja vrijednost hrapavosti, slijedi predgrijavanje površine uslijed čega isparava površinska vlaga. Predgrijavanje pogoduje i smanjenju zaostalih naprezanja u samom sloju čime se izravno utječe na prionljivost između njega i podloge. Preporučaju se temperature od 120°C i 260÷370°C za naštrcavanje aluminija na čelik [122]. S obzirom na veliki raspon predloženih temperatura predgrijavanja, preporuke su diskutabilne te je temperaturu predgrijavanja potrebno utvrditi eksperimentom.

Tablica 2.2 prikazuje utjecaj hrapavosti podloge i temperature predgrijavanja na morfologiju aluminijskih slojeva naštrcanih plinskim, elektrolučnim i HVOF postupkom [122].

Tablica 2.2 Utjecaj hrapavosti i temperature predgrijavanja na prionljivost aluminijskih slojeva naštrcanih plinskim, elektrolučnim i HVOF postupkom [122].

Postupak naštrcavanja i oznake uzoraka		Debljina sloja (μm)	Hrapavost R_z(μm)	Prionljivost (MPa)	
				Bez predgrijavanja	S predgrijavanjem
FS	F1	382	70-80	9.2 ±1.2	17.2 ±0.8
	F2	386	60-70	10.2±1.7	18.5 ±0.7
	F3	386	50-60	11.7±1.3	23.6 ±0.5
ASP	A1	397	70-80	13.7±1.1	18.5 ±1.5
	A2	396	60-70	15.8±0.8	20.4 ±2.0
	A3	390	50-60	17.9±2.0	25.7 ±1.8
HVOF	H1	386	70-80	27.7±0.5	38.3 ±0.7
	H2	390	60-70	28.3±1.4	39.8 ±2.4
	H3	396	50-60	28.1±0.8	45.2 ±2.2

FS- plinsko naštrcavanje (eng. Flame spraying)

ASP- elektrolučno naštrcavanje (eng. Arc spraying)

HVOF- naštrcavanje velikim brzinama čestica (high velocity oxygen fuel)

Prema navedenim rezultatima istraživanja [122], pri naštrcavanju hrapave podloge bez predgrijavanja plinskim postupkom, čestice metala se pri sudaru s podlogom raspadaju i rezultiraju smanjenom prionljivošću. Suprotno tome, predgrijana površina podloge pridonosi kvašenju površine pri čemu se prionljivost između sloja i površine povećava. Ukratko, u ovom slučaju manja prosječna vrijednost maksimalne hrapavosti uz predgrijavanje poboljšavaju prionljivost.

Pjeskarenje je najčešći postupak pogrubljivanja površina radnih komada koje se naštrcavaju, a to pogotovo vrijedi za ravne površine [29]. Pjeskarenje kao postupak mora biti normirano i

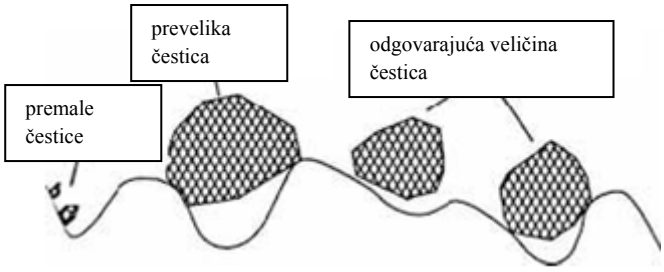
ponovljivo, stoga je poželjna automatizacija pri obradi površina radnih komada. Kako je već objašnjeno, priprema površine ima dvojaku funkciju:

- čišćenje i aktivaciju površine,
- osiguravanje odgovarajuće hrapavosti za sidrenje čestica, odnosno sloja i povećanje površine.

S obzirom da je poznato da na hrapavost pjeskarenih površina utječe više utjecajnih parametara procesa pjeskarenja, a jedan od njih je tvrdoća pjeskarene površine na koju se ne može utjecati, bitno je da su ostali parametri nepromjenjivi. Na taj način se mogu osigurati slične vrijednosti parametara površinske hrapavosti površine radnih komada, kao i slični oblici profila hrapavosti.

Kod naštrcavanja složenih sustava zaštite sastavljenih od više slojeva različitih materijala koji imaju točno određene funkcije nakon prvog naštrcanog sloja se površina više ne hrapavi pjeskarenjem. U ovom slučaju se tražena vrijednost hrapavosti osigurava odabirom prave veličine čestica materijala prethodno naštrcanog sloja.

Veličina čestica kojima se površine pjeskare treba biti prilagođena željenoj hrapavosti. Ukoliko je čestica premala, njezino je djelovanje smanjeno zbog manje kinetičke energije usmjerene prvenstveno na dolove profila obrađivane površine. Kod primjene prevelikih čestica dolazi do njihovih oštećivanja na neravninama, čime također nije moguće postići traženu hrapavost, **slika 2.20**.



Slika 2.20 Utjecaj veličine čestica pijeska kod pripreme površine pjeskarenjem na profil hrapavosti [123].

Primjerenim veličinama čestica pijeska smatraju se one između 0,3 i 1,4 mm [123], a potrebna veličina čestica ovisi o željenoj debljini naštrcanog sloja. Postoje razne vrste pijeska, prionljivost se tada jako mijenja. Pri tome je isto važno stanje pijeska, jer se uslijed

pjeskarenja pijesak oštećuje i na taj način se tijekom vremena gubi potrebna kvaliteta površine, tj. mijenja se veličina prosječne hrapavosti kao i oblik profila hrapavosti. Da se ta pojava spriječi, potrebno je redovito mijenjati pijesak.

Sličan je slučaj i kod elektrolučnog naštrcavanja aluminija na čeličnu podlogu. Zbog veće brzine i temperature čestica, prilikom sudara s hladnom podlogom ne dolazi do homogenog kvašenja jer se toplina brzo odvodi u hladnu podlogu čime se stvaraju uvjeti za dezintegraciju čestica praška i posljedično manju prionljivost. Bolji rezultati se dobivaju manjom prosječnom hrapavošću i predgrijavanjem.

Princip naštrcavanja česticama velikih brzina (HVOF) je drugačiji od navedenih postupaka naštrcavanja zbog toga što se čestice dodatnog materijala ne tale, te u tom smislu ne postoji kvašenje podloge, nego glavninu prionljivosti ostvaruju pretvaranjem vlastite kinetičke energije u energiju deformiranja koja im omogućuje bolje sidrenje. Mikrostruktura je time puno kompaktnija, a sadrži i manje pora te oksidiranih čestica.

Razlike u svojstvima sloja dobivenih različitim postupcima toplinskog naštrcavanja su znatne, utvrđene razlike u mikrostrukturi određuju korozijsku postojanost i ostala za eksploataciju bitna svojstva, pri čemu je za te razlike u mikrostrukturi izravno odgovorna diferencija u toplinskoj i kinetičkoj energiji čestica koje se postižu primjenom ispitivanih postupaka [19]. U nastavku su dane smjernice za ručno plinsko naštrcavanje aluminija, koje su kasnije prilagođene za robotizirano plinsko naštrcavanje u eksperimentalnom dijelu ovog rada.

Ručno plinsko naštrcavanje se izvodi prekrivanjem pravokutne površine dužine do 60 cm. Svaki prolaz treba biti paralelan prethodnom i mora ga prekrivati otprilike s 40 % svoje širine. Ukoliko ukupnu željenu debljinu sloja nije moguće dobiti naštrcavanjem jednog sloja, na taj sloj se naštrcava sljedeći pri čemu se mijenja smjer naštrcavanja za 90°, tj. slojevi se naštrcavaju unakrsno. Svaki od tih slojeva treba biti debljine od 50 do 75 μm [22]. Ovakav se pristup koristi za ručno plinsko naštrcavanje kako bi se dobila što ujednačenija debljina. Kada bi se odjednom radile veće površine i pritom ne uvažavalo preporuku o unakrsnom slaganju slojeva, kvaliteta sloja bi znatno pala upravo zbog neujednačenosti njegove debljine. Ovisno o primjeni dodatnog materijala koji može biti u obliku žice ili praška, razlikuje se i korištena oprema za naštrcavanje kao i oblik i ukupna površina naštrcanog sloja.

Udaljenost pištolja od radnog komada varira ovisno o primijenjenom postupku i opremi. Za plinsko naštrcavanje obično iznosi od 150 do 250 mm [1, 2, 6, 29]. Ako se udaljenost poveća u odnosu na tehnologijom propisanu, dobiva se porozniji i oksidiraniji sloj smanjene prionljivosti. Utjecaj udaljenosti plinskog pištolja od radnog komada na svojstva sloja je detaljno obrazložen u potpoglavlju 2. Toplinsko naštrcavanje. Ukratko, poroznost i sadržaj oksida se povećavaju radi manje postignute brzine čestica prije sudara kada se poveća udaljenost plinskog pištolja i radnog komada.

Kut pištolja prilikom naštrcavanja mora biti 90° uz minimalna odstupanja pri ručnom izvođenju, a razlog za to je da kod većih kuteva neke čestice do podloge moraju prevaliti veći put što dovodi do pojava koje nastaju uobičajeno kod prevelike udaljenosti pištolja.

Svaka vrsta korištene opreme za toplinsko naštrcavanje, pa tako i plinsko, zahtijeva besprijekoran rad. Da se izbjegnu razni izvori varijabilnosti rada, oprema se mora održavati u ispravnom stanju pri čemu treba posebnu pozornost dati:

- stabilnosti protoka kisika i gorivog plina,
- stabilnosti protoka zraka za usitnjavanje (ili hlađenje),
- stabilnosti dobave dodatnog materijala.

Općenito ne postoje stroga ograničenja okolišnje temperature pri toplinskom naštrcavanju. Za razliku od prevlaka, naštrcani slojevi nisu osjetljivi na ekstremne temperature. Ipak, potrebno je voditi računa o tome da se kao završni sloj za impregnaciju nanose premazi zbog kojih je uputno da te temperature ipak nisu ekstremne, nego između 7 i 32°C, čime se može olakšati nanošenje premaza epoksidnog tipa. Premazi na bazi vinila se mogu nanositi na temperaturama u većem rasponu, i to od -18 do 38 °C [22].

Osim okolišnje temperature, veliki je problem i u relativnoj vlazi. U uvjetima velike relativne vlažnosti, pjeskareni čelik može u kratkom vremenu ponovno korodirati. Na takvu se površinu nikad ne smije naštrcavati zaštitni sloj. U praksi, pri radu na nižim temperaturama koje su blizu temperaturi kondenzacije, javlja se kondenzirana vlaga na podlozi. Da se to izbjegne, temperatura okoline mora biti viša od 3° C [22]. Temperatura, vlažnost i temperatura kondenzacije mogu prouzročiti i pojavu segregacija u loše skladištenom prašku otežavajući zbog toga kontinuiranost njegove dobave u procesu naštrcavanja izravno narušavajući kvalitetu sloja.

Temperatura podloge na teškim čeličnim konstrukcijama se mijenja ovisno o temperaturi okoline te je sasvim logično očekivati temperature blizu točke kondenzacije u jutarnjim satima. Čelična konstrukcija koja je u izravnom kontaktu sa zemljom ili vodom može zbog toga biti niže temperature od okolišnjeg zraka što opet vodi do maloprije spomenutog problema kondenzacije.

Kada se koristi plinski postupak naštrcavanja s nekim ugljikovodikom kao gorivim plinom, površina podloge se treba predgrijati na temperaturu od 120 do 140 °C kako bi se spriječila kondenzacija vodene pare iz plinskog plamena na površinu podloge koja se naštrcava. Predgrijavanje se obično izvodi prijelazom plinskog plamena preko površine dok se ne postigne potrebna temperatura, a nakon toga se uključi dobava dodatnog materijala.

Potrebno je znati da kod plinskog naštrcavanja nastaje atmosfera koja je mješavina kisika, dušika, ugljik monoksida i dioksida, vodene pare i neizgorenih ugljikovodika. Poznato je da atmosfera plinskog plamena zbog promjene kemijskog sastava može značajno varirati te pritom na naštrcavanu podlogu kao i dodatni materijal djelovati neutralno, reducirajuće ili oksidirajuće. Prisutnost vodene pare vodi ka ubrzanoj oksidaciji podloge u toku naštrcavanja pri čemu nastaju slojevi manje prionljivosti. Sličan problem s ubrzanom oksidacijom se javlja i kod pregrijavanja podloge.

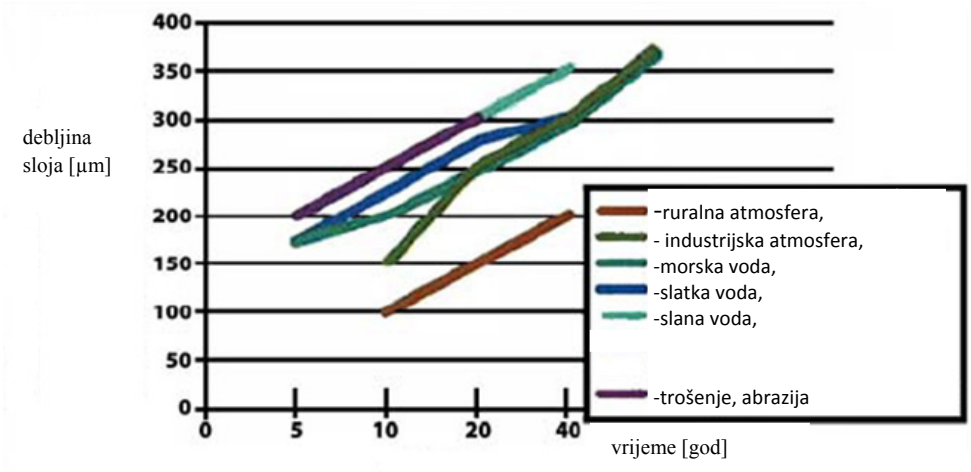
2.7 Pregled metoda za ispitivanje bitnih svojstava naštrcanog sloja aluminija (TSA sloja)

Za toplinski naštrcane aluminijske slojeve su najvažnija sljedeća svojstva [20, 21, 22, 110]:

- prionljivost,
- debljina,
- poroznost,
- hrapavost.

Prionljivost sloja je jedan od bitnijih pokazatelja opće kvalitete naštrcanog sloja, iako za sada nisu pronađene neke konkretne poveznice između željene funkcije sloja i prionljivosti. Logično se podrazumijeva da se radi trajnosti pokuša dobiti što viša vrijednost prionljivosti sloja radi boljeg otpora raznim vrstama mehaničkih oštećivanja.

Debljina sloja je bitan čimbenik kojim je moguće odrediti trajnost sustava zaštite aluminijskim slojevima. Navedeno vrijedi samo pod uvjetom jednake korozijske postojanosti cijelom debljinom sloja. Ispitivanjima je utvrđena trajnost TSA slojeva u ovisnosti o debljini naštrcanog sloja i o vrsti okolne atmosfere. Rezultati jednog od takvih ispitivanja prikazani su **slikom 2.21**. Shodno navedenom, za konkretne primjene se definiraju željene debljine slojeva koje onda treba izraditi dostupnom opremom usklađujući parametre naštrcavanja.



Slika 2.21 Trajnost sustava TSA zaštite u ovisnosti o debljini naštrcanog sloja i vrsti okolne atmosfere [124].

Iako se poroznost može utvrditi metalografijom, na temelju tih rezultata se još uvijek ne može egzaktno zaključivati o elektrokemijskom ponašanju sloja u atmosferi eksploatacije. Korozijska postojanost je najbitnija stavka kod primjene TSA slojeva; neadekvatno naštrcavanje može ju bitno smanjiti. Navedenom smanjenju najviše doprinosi poroznost koja može biti otvorenog i zatvorenog tipa, pri čemu je za bolju korozijsku postojanost bitno da nema prolaznih pora do same podloge, štićenog materijala. Kako bi se korozijska postojanost izravno utvrdila, umjesto posrednog zaključivanja preko mikrostrukture i sadržaja poroznosti, provode se elektrokemijska istraživanja.

Hrapavost sloja je bitna prilikom primjene TSA slojeva zbog nanošenja naknadnih slojeva za impregnaciju. Osim toga, hrapavost je bitna kod primjene TSA slojeva u području izrade površina s povećanim koeficijentom trenja, npr. gazne površine kojima se namjernim povećanjem hrapavosti povećava izravna sigurnost pomoraca prilikom opsluživanja broda. U potpoglavljima 2.7.1 do 2.7.4 navedene su metode za ispitivanje svojstava TSA slojeva a detaljnije su obrađene samo one najvažnije.

2.7.1 Pregled metoda za ispitivanje prionljivosti naštrcanog sloja

Prionljivost sloja i podloge se smatra najvažnijim svojstvom za eksploataciju [5, 21, 110]. Niska vrijednost prionljivosti sloja s vremenom dovodi do njegovog ljuštenja i pojave korozije podloge koja progresivno nastavlja oslabljivati mjesta na kojima je sloj ostao dobro povezan. Ne postoji izravna korelacija između prionljivosti sloja i pojave ljuštenja odnosno korozije kontaktne površine. Postoje dokumenti [20, 21, 22, 125] u kojima su dane smjernice minimalne prihvatljive vrijednosti prionljivosti za primjenu u brodogradnji.

Vezivanje aluminijskog sloja za čelik se najviše temelji na mehaničkom sidrenju zato što zbog velike brzine hlađenja čestica koja iznosi i više od 10^6 °C/s ne stigne doći do pojava difuzije i metalurškog spajanja, a kemijsko povezivanje u obliku Van der Waalsovih veza je još slabije izraženo [110]. Korištenjem pravilno odabranih procesnih parametara može se u velikoj mjeri povećati prionljivost između sloja i podloge. Iako načelno postoje razlike u postignutim vrijednostima prionljivosti kao i mikrostrukturama aluminijskih slojeva naštrcanih plinskim, elektrolučnim i HVOF postupkom, veće se razlike svojstava naštrcanih slojeva dobivaju kao posljedica nepravilno odabranih procesnih parametara ili njihove nestabilnosti zbog loše odabrane radne točke procesa nego između spomenutih postupaka. Na prionljivost negativno djeluju razni uključci, poroznost i oksidi. Ne smije se zaboraviti niti velik utjecaj pripreme same podloge, njezine hrapavosti i temperature.

Istraživanja ovisnosti prionljivosti naštrcanih slojeva o procesnim parametrima su tijekom više desetljeća primjene u određenim granicama izvršena, no do danas nisu pronađeni nikakvi dovoljno općeniti matematički modeli koji bi tu vezu zorno opisivali. Osim toga, ta istraživanja često nisu bila sveobuhvatna, a niti međusobno usporediva zbog primjene različitih i/ili nestandardnih metoda radi čega je izostala i mogućnost nadopuna.

Prionljivost sloja mjeri se sljedećim metodama [126]:

- vlačnom probom prema EN 582 (ASTM C-633) [127],
- probom savijanja,
- metodom grebanja mreže,
- primjenom sjekača,
- ostalim eksperimentalnim metodama (smični test te primjena testa utiskivanja na sučelju naštrcanog sloja i podloge [128], modificirani smični test [129], savijanje u

4 točke u kombinaciji s akustičkom emisijom i metalografijom [130], primjena mehanike loma [131].

U većini slučajeva određivanja prionljivosti naštrcanih slojeva pribjegava se primjeni vlačne probe prema normi EN 582 [127], koja je prihvaćena kao opće važeća u ovoj domeni [1, 29, 37, 126, 132]. Tom je metodom moguće dobiti konkretne kvantitativne vrijednosti, što u tom smislu predstavlja iskorak u odnosu na ostale metode. Mora se napomenuti da se kao njezine alternative pojavljuju i novije eksperimentalne metode koje isto tako daju kvantitativne rezultate dok istovremeno uklanjaju neke nedostatke ispitivanja vlačnom probom, no one se još uvijek dorađuju [od 128 do 131].

Ispitivanja prionljivosti prema normi EN 582 su osim za znanstvenoistraživački rad namijenjena i za certifikaciju operatera kao i pogona za naštrcavanje slojeva te periodičko provjeravanje kvalitete naštrcanih slojeva. Dakle, ta se vrsta ispitivanja ne koristi na dnevnoj bazi za provjeru procesa naštrcavanja.

Između ostalog, osim visokog troška i dugotrajnosti, ova ispitivanja imaju i jedan primjetan nedostatak koji je pobliže analiziran u radu [110], gdje je ustanovljeno da se kod tanjih slojeva ne mogu dobiti pouzdani rezultati ispitivanja. Razlog tome leži u prodiranju ljepila kroz prolazne pore sve do podloge, stvarajući pritom i svojevrsni kompozit s povećanom prionljivošću.

Dakle, rezultati ispitivanja po ovoj normi su u određenoj mjeri nepouzdani jer se mijenjaju ovisno o sadržaju poroznosti i debljini naštrcanog sloja. Rezultati se mogu uspoređivati samo za slojeve podjednakih debljina i sličnih mikrostruktura, što na neki način ipak ograničava vrijednost ispitivanja. I danas to predstavlja problem, a trenutno je u fazi razrade nova radna uputa [132] u svrhu podizanja vjerodostojnosti i pouzdanosti navedene norme.

2.7.2 Pregled metoda za ispitivanje debljine naštrcanog sloja

Funkcionalnost sloja je određena i njegovom minimalnom debljinom, a debljina sloja je od velike važnosti kod slojeva za zaštitu od korozije, između ostalih i kod slojeva naštrcanog aluminija. Stoga je mjerenje debljine sloja od esencijalne važnosti. U normi ISO 3882 [133] dane su upute za mjerenje debljine. Ona definira veliki broj pojmova i rubne uvjete koje je potrebno poštivati.

U praksi je dozvoljeno mjerenje debljina određenih površina na proizvoljnim mjestima kako bi se utvrdila minimalna vrijednost. Općenito, mjerenja se izvode na mjestima na kojima se očekuje da debljina sloja bude najmanja. Iz toga proizlazi definicija minimalne debljine sloja kao najmanje vrijednosti na određenoj površini koja je izmjerena odabranom metodom mjerenja. Načelno se razlikuju dvije vrste mjerenja debljine sloja [133]:

- određivanje lokalne debljine,
- određivanje prosječne debljine po cijeloj površini.

U [134] je dan pregled primjenjivih metoda mjerenja debljina metalnih i ostalih anorganskih slojeva. Pritom su obuhvaćene razorne i nerazorne metode.

Dvije su razorne metode koje su relevantne za mjerenje debljine toplinski naštrcanih slojeva [1, 126]:

- mjerenje debljine mikroskopom,
- mjerenje debljine profilometrijom.

U slučajevima kad navedene razorne metode za mjerenje debljine sloja nije moguće primijeniti, koriste se metode bez razaranja [1, 126, 135]:

- mjerenje razlike u debljini pomoću mjerne ure,
- mjerenje magnetskim metodama,
- mjerenje debljine vrtložnim strujama,
- mjerenje mikrometarskim vijkom, itd.

Najčešće se upotrebljavaju metode mjerenja mikrometarskim vijkom i magnetske metode mjerenja.

Mjerenje debljine mikrometarskim vijkom se može primijeniti kada je omogućen nesmetan obostran pristup području mjerenja, a mjerenje se izvodi prije i poslije naštrcavanja te se jednostavno izračuna razlika. Bitno je da se mjerenju pristupi sistematski i da se mjere ista područja kako bi se što više smanjile greške mjerenja. Mnogo je praktičnije i preciznije mjerenje magnetskim metodama. Uređaji koriste principe promjene gustoće ili jakosti magnetskog polja koje se izravno u uređaju pretvaraju u traženu mjernu veličinu, debljinu. Osim toga, takvi uređaji imaju mogućnost pohrane podataka i dodatni program kojim je te iste pohranjene podatke moguće statistički obraditi.

2.7.3 Pregled metoda za ispitivanje korozijske postojanosti naštrcanog sloja

Na temelju različitih utjecajnih čimbenika koji uzrokuju koroziju konstrukcijskih elemenata, razvijen je cijeli niz metoda za ispitivanje korozijske postojanosti, a među njima su [103]:

- kontrola površine metala,
- gravimetrijske metode,
- volumetrijske metode,
- analitičke metode,
- konduktometrijske metode,
- mjerenje dubine pittinga,
- ubrzane metode,
- elektrokemijske metode.

Veličine koje su bitne za elektrokemijski korozijski proces su gustoća struje korozije i napon, zbog čega se mjerenjem u toku provođenja ispitivanja prikupljaju podaci o njima te se u konačnici matematičkim putem izračunava brzina korozije. Prednost elektrokemijskih metoda je mogućnost ispitivanja materijala u mediju koji je prisutan u stvarnim uvjetima eksploatacije, za slučaj aluminijskih slojeva je to morska voda. Potrebno je naglasiti da se radi o ubrzanom ispitivanju, a općenito se rezultati dobiveni takvim načinom ispitivanja ne mogu smatrati potpunom zamjenom vremenski ekstenzivnijim ispitivanjima jer se javljaju odstupanja u rezultatima korozijske postojanosti u praksi. Rezultati takvih ispitivanja se generalno mogu smatrati indikativnima.

Elektrokemijske metode korozijskih mjerenja se mogu podijeliti na sljedeće skupine [135]:

- bez vanjskog izvora struje:
    - mjerenje korozijskog potencijala, E_{kor}.

- s vanjskim izvorom struje:
    - katodna i anodna polarizacija, Tafelova ekstrapolacija, v_{kor}
    - mjerenje polarizacijskog otpora materijala R_p,

2.7.4 Pregled metoda za ispitivanje hrapavosti površine naštrcanog sloja

Hrapavost površine naštrcanog sloja je bitna za eventualna naknadna nanošenja premaza za impregnaciju ili pak za izradu gaznih površina na palubama brodovlja. U općem smislu, naštrcana površina bilo kojeg radnog komada nije idealno geometrijski oblikovana jer postoje stanovita odstupanja.

Ta odstupanja površine od oblika se mogu svrstati u sljedeće skupine [136]:

- odstupanja od zadanog oblika: zbog lošeg vođenja stroja, odnosno pištolja,
- valovitost, koja može nastati zbog slaganja slojeva kod naštrcavanja u više prolaza,
- odstupanja hrapavosti, koja se mogu podijeliti na:
    - makrohrapavost,
    - mikrohrapavost.

Radi utvrđivanja hrapavosti tehničkih površina koriste se razne kontaktne i bezkontaktne metode:

- kontaktne:
    - pomoću ticala (2D i 3D)

- beskontaktne:
    - optički uređaji,
    - skenirajući mikroskopi.

Kako amplitudni parametri hrapavosti na plinski naštrcanom sloju aluminija poprimaju visoke vrijednosti, za potrebe detekcija promjena pogodna je kontaktna metoda mjerenja pomoću ticala u dvije dimenzije.

Kod uređaja s ticalom, igla ticala se pomiče konstantnom brzinom po površini i vertikalni pomak igle pretvara se u električni signal pomoću pretvornika. Električni signal je pojačan i obrađen pomoću računala. Skeniranjem od točke do točke dobiva se kvantitativna informacija s obzirom na poziciju igle ticala. Prednost mjerenja hrapavosti ticalom je da se mogu ostvariti vrlo točna mjerenja kako u laboratorijskim tako i u industrijskim uvjetima s vertikalnim rasponom od nekoliko milimetara i rezolucijom u mikrometrima. No pritom postoji velik utjecaj oblika igle ticala, a sustavi vođenja mogu znatno utjecati na točnost reprodukcije snimljenog profila.

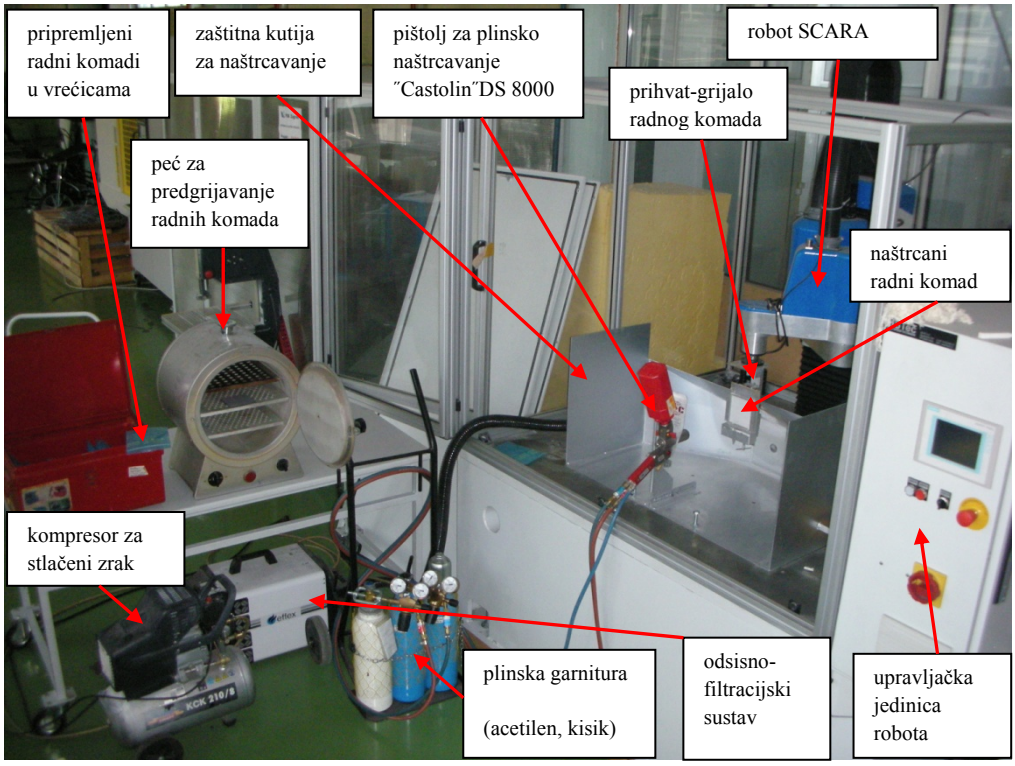
3. EKSPERIMENTALNI RAD

3.1 Upotrebljena oprema, dodatni i osnovni materijal

U cilju dokazivanja hipoteze rada i izrade matematičkih modela za opisivanje utjecaja parametara plinskog naštrcavanja na svojstva sloja, odnosno matematičkih modela kojima će se ovisno o ulaznim parametrima toplinskog naštrcavanja izračunati (predvidjeti) svojstva sloja, proveden je obiman eksperiment plinskog naštrcavanja pomoću opreme ″Castolin Castodyn DS 8000″ na SCARA robotu.

3.1.1 Sustav za plinsko naštrcavanje

Slika 3.1 prikazuje sustav za plinsko naštrcavanje koji je upotrebljen za provođenje eksperimenta. Sustav je smješten u Laboratoriju za alatne strojeve a sastoji se od opreme za naštrcavanje Castolin, robota SCARA i sustava za ventilaciju. Oprema za plinsko naštrcavanje sastoji se od pištolja za naštrcavanje, boca s kisikom i acetilenom i kompresora za stlačeni zrak.



Slika 3.1 Prilagođena SCARA robotska ćelija za plinsko naštrcavanje.

Slika 3.2 prikazuje pištolj ″Castolin Castodyn DS 8000″ sa svim komponentama a **tablice 3.1** i **3.2** prikazuju njegove tehničke podatke.



Slika 3.2 Prikaz sastavljenog pištolja sa komponentama ″Castolin Castodyn DS 8000″ [137]

1. Standardni spremnik dodatnog materijala-praška.
2. Prihvat spremnika praška.
3. Membrana za kontrolu protoka praška sa 6 razina.
4. Zatvarač. Zatvorena pozicija omogućuje da se spremnik praška montira ili skine sa pištolja. Otvorena pozicija ne dozvoljava montiranje spremnika praška dok je slobodan protok.
5. Raspršivač praška. Određuje količinu protoka plina koji prenosi prašak.
6. Ventil za stlačeni zrak.
7. Ventil za acetilen. Ručica dopušta protok acetilena koji je moguće regulirati do potrebnog stehiometrijskog omjera plamena (može biti neutralan, oksidacijski ili reducirajući).
8. Ulazni konektor za kisik. Standardni radni pretlak: 4 bar
9. Ulazni konektor za acetilen. Standardni radni pretlak: 0,7 bar
10. Ulazni konektor za stlačeni zrak.
11. Prekidač za kisik i gorivi plin.
12. Šipka za montiranje pištolja na postolje.

13. Štitnik standardne sapnice (SSM).
14. Izmjenjiva sapnica.
15. Fokusirajuća sapnica sa stlačenim zrakom.
16. Štitnik od topline.

Tablica 3.1 Tehnički podaci pištolja Castolin Castodyn DS 8000 za plinsko naštrcavanje [137].

Castolin Castodyn DS 8000	
Tlak kisika [bar]:	4.0
Tlak acetilena [bar]:	0,7
Moduli naštrcavajuće sapnice:	SSM 10, SSM 20, SSM 30, SSM 40

Tablica 3.2 Protoci plinova i dobivene količine topline za pojedine vrste modula sapnice [137].

Castolin Castodyn DS 8000		
Vrste modula:	SSM 10 , SSM 20, SSM 40	SSM 30
Protok kisika [l/h]:	~1000	~2000
Protok acetilena [l/h]:	~950	~1800
Snaga plamena [kW]:	~14	~28

Pištolj za naštrcavanje ″ Castolin Castodyn DS 8000″ i njegove komponente izvedeni su modularno. Njime je moguće naštrcavati gotovo sve vrste dodatnih materijala u obliku praška. Sadrži četiri modula izmjenjivih sapnica od kojih je svaka primjenjiva za različitu vrstu materijala. Ima mogućnost podešavanja dobave dodatnog materijala u 6 razina.

Moduli naštrcavajućih sapnica koriste se u ovisnosti o vrstama praškova koji se naštrcavaju:

- SSM 10 za naštrcavanje praškova komercijalnog naziva ″RotoTec″ i ″ProXon″,
- SSM 20 za naštrcavanje praškova komercijalnog naziva ″Eutalloy RW″,
- SSM 30 za naštrcavanje praškova komercijalnog naziva ″MetaCeram″,
- SSM 40 za naštrcavanje praškova komercijalnih naziva ″RotoTec LT″, ″CastoPlast″.

U svrhu jasnije predodžbe komercijalnih dodatnih materijala (prašaka), u nastavku je navedena nekolicina iz svake skupine [138]:

- ″RotoTec″- metalni prašak koji se naštrcava uz primjenu veznog sloja (npr. CuSn 8, CuAl 10, Zn 99,5)
- ″ProXon″- metalni prašak koji se naštrcava bez primjene veznog sloja (npr. CuAl 10 Fe, NiAlMo 90 5 5)
- ″Eutalloy RW″- metalni prašak koji se naštrcava s naknadnim utaljivanjem (npr. NiCrBSi 74 15, NiBSi 95, NiCrBSi 80 11)
- ″MetaCeram″- visokotaljivi materijali (npr. Al_2O_3-TiO_2 97 3, Al_2O_3-TiO_2 60 40, Mo 99, ZrO_2-CaO 30)
- ″CastoPlast″- plastični materijali (npr. poliamid PA)

Pištolj osigurava vrlo stabilan protok gorivog i dobavnog plina. Izvor topline je najčešće neutralni plamen. Dodatni materijal u obliku praška se ubacuje u spremnik, a trajanje jednog punjenja ovisi o intenzitetu naštrcavanja i o korištenom modelu naštrcavajuće sapnice.

3.1.2 Primjena SCARA robota za robotizaciju plinskog naštrcavanja

Roboti SCARA tipa su vrlo brojni u zadaćama montaže, ali nisu poznati primjeri primjene ovakve izvedbe robotskih modula za izvedbu gibanja kod toplinskog naštrcavanja. Za razliku od klasičnog SCARA robota, na SCARA robotu smještenom u Laboratoriju za alatne strojeve translacija po osi Z nije smještena u ručnom zglobu već u stupu robota. Smještanjem osi Z u stup robota povećava se stabilnost i nosivost, a primjenom direktnog pogona osi Z dobiva se veća brzina.

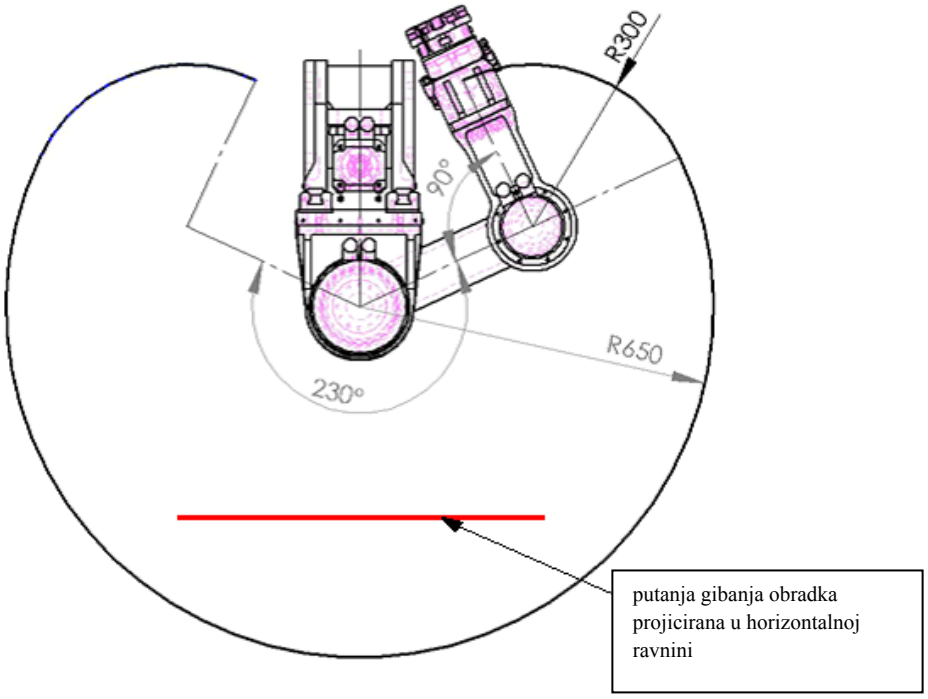
Robotska ruka – manipulator je kinematički lanac. Kod konkretnog SCARA robota sastoji se od tri kinematička para. Na donjem kraju robotske ruke pričvršćen je završni mehanizam – šaka robota ili prihvatnica. Prihvatnicom robot prihvaća različite predmete ili alat kojim obavlja različite zadaće, a u ovom slučaju se i prihvatnica može gibati oko vertikalne osi.

Robot SCARA, čiji su tehnički podaci prikazani u **tablici 3.3,** obavlja glavno i posmično gibanje pri procesu naštrcavanja, a pištolj za plinsko naštrcavanje je fiksan.

Tablica 3.3 Tehnički podaci prototipa robota SCARA [139].

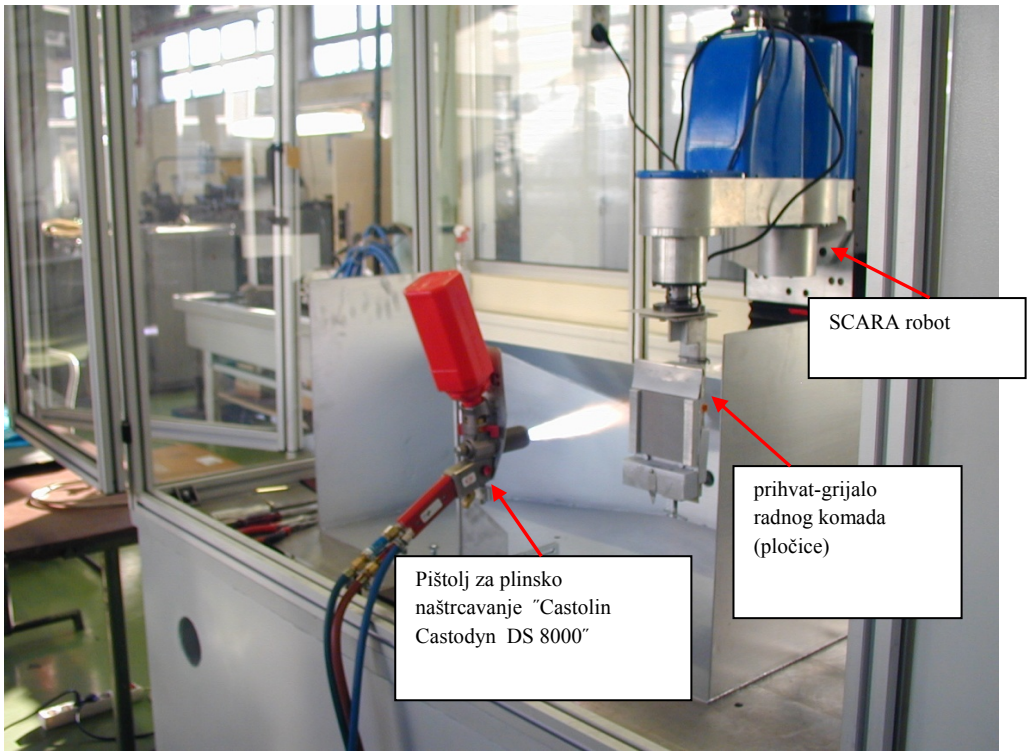
SCARA robot	
Nosivost [kg]	15
Maksimalna brzina [m/min]	50
Duljina zglobne ruke [mm]	650
Obuhvatni kut radnog prostora [°]	230
Duljina gibanja po Z-osi [mm]	700
Broj osi [kom.]	4

Sva gibanja koja se izvršavaju za vrijeme naštrcavanja obavlja robotska ruka. Kod izvedbe posmičnog gibanja nema većih problema. Ruka se nalazi na stupu po kojem se giba vertikalno. Translaciju je u ovom slučaju lako izvesti. Veći problemi javljaju se kod ostvarivanja glavnog gibanja. Na **slici 3.3** dan je tlocrt robotske ruke kao i putanja gibanja obradka. Dohvat robota je u polumjeru od 650 mm. Da bi se postigla željena translacija za glavno gibanje obradka zglobovi ruke moraju stalno rotirati i na taj način pratiti zadanu liniju.



Slika 3.3 Prikaz radnog prostora osnovnog robotskog modula u XY ravnini i putanje gibanja obradka za vrijeme naštrcavanja projicirana u horizontalnoj ravnini [139].

Na **slici 3.4** je prikazana integrirana oprema spremna za eksperimentalni rad.



Slika 3.4 Integrirana oprema spremna za eksperimentalni rad.

3.1.3 Dodatni materijal

U ovom radu je korišten dodatni materijal u obliku praška proizvođača Castolin komercijalnog naziva ″ROTOTEC 29220″, a njegova tehnička svojstva su prikazana u **tablici 3.4**. To je prašak na bazi aluminija koji je moguće naštrcavati bez veznog sloja izravno na pripremljenu podlogu. Prema proizvođačevoj dokumentaciji namijenjen je za korozijsku zaštitu čelika u kontaktu sa slanom i slatkom vodom. Moguća je primjena za zaštitu od opće korozije u različitim atmosferama zbog učinka katodne zaštite. Osim funkcije zaštite, njegova je primjena moguća i za reparature istrošenih aluminijskih konstrukcijskih elemenata.

Tablica 3.4 Tehničke značajke dodatnog materijala [140].

Rototec 29220	
Način proizvodnje:	u rastaljenom stanju usitnjen i naglo ohlađen
Kemijski sastav u [%]:	99 Al, ostalo Fe + Si + Zn
Razdioba veličina čestice praška [μm]:	38-106
Gustoća [g/cm^3]:	2,9

Naštrcava se bez utaljivanja na nelegirane, niskolegirane i visokolegirane čelike, i na neke čelične ljevove te aluminijske legure.

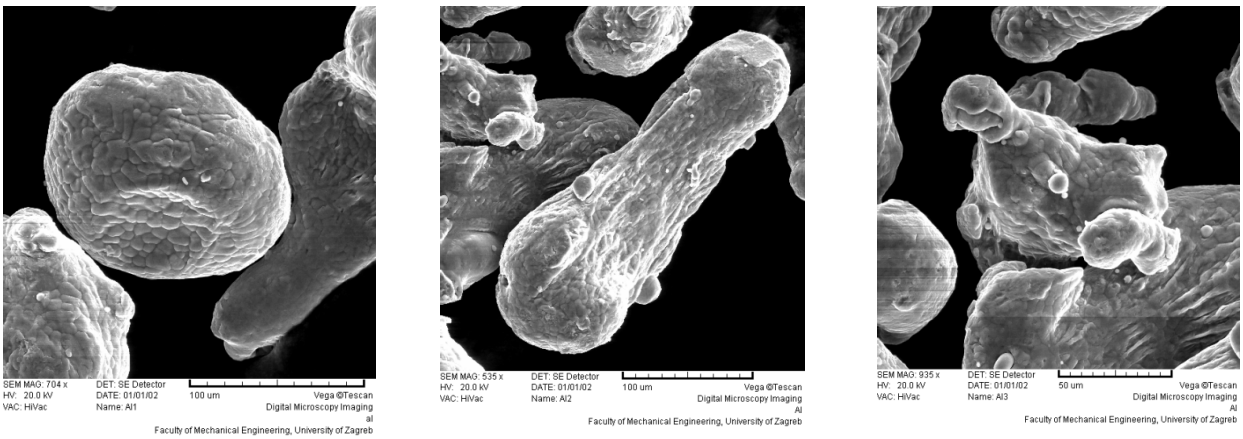
Karakterizacijom praška je utvrđeno da deklarirani podaci ne odgovaraju u potpunosti stvarnima, a karakterizacija je izvršena u laboratoriju Fakulteta kemijskog inženjerstva u Zagrebu pomoću standardiziranih sita prema normi ASTM B 214-07 [141]. **Tablica 3.5** prikazuje dobivenu razdiobu veličine čestica praška Rototec 29220. Čestice su izrazito nepravilnog oblika, **slika 3.5**, a istodobno i njihove dimenzije odudaraju od tvorničke deklaracije gdje stoji da je raspon njihovog promjera između 38 i 106 μm [140]. To je bitna činjenica jer se oblikom i veličinom čestice utječe na trajektoriju leta kroz plinski plamen, pri čemu bi veće čestice mogle ostati u polurastaljenom stanju te se lošije povezati s podlogom, ili bi zbog nepravilnog oblika mogle putovati periferijom plinskog plamena te u većoj mjeri oksidirati, a mogle bi biti ugrađene u sloj u obliku uključaka. Problematika je detaljnije objašnjena u **potpoglavljima 2.4.2** i **2.4.3**.

Tablica 3.5 Razdioba veličine čestica praška Rototec 29220.

x, μm	$Q_3(x)$, %
180	100
150	97.06
125	73.73
106	28.01
90	5.02
71	0.43
63	0.00

x – veličina otvora sita

$Q_3(x)$ – postotak ukupne mase praška koja je prilikom ispitivanja prolazila kroz sita s veličinom otvora od 63μm do 180 μm.



Slika 3.5 Prikaz oblika čestica praška Rototec 29220 dobivenih SEM mikroskopom.

3.1.4 Osnovni materijal

Osnovni materijal je opći konstrukcijski čelik oznake **S 235 JR** čiji je kemijski sastav negarantiran, a s ograničenim udjelom nečistoća. **Tablica 3.6** prikazuje kemijski sastav a **tablica 3.7** mehanička svojstva čelika **S 235 JR**. Naštrcavanje je izvršeno na uzorcima (pločicama) dimenzija 100 x 100 x 7 mm, **slika 3.6**, koje su izrezane laserom iz lima dimenzija 1500 x 1000 x 7 mm.

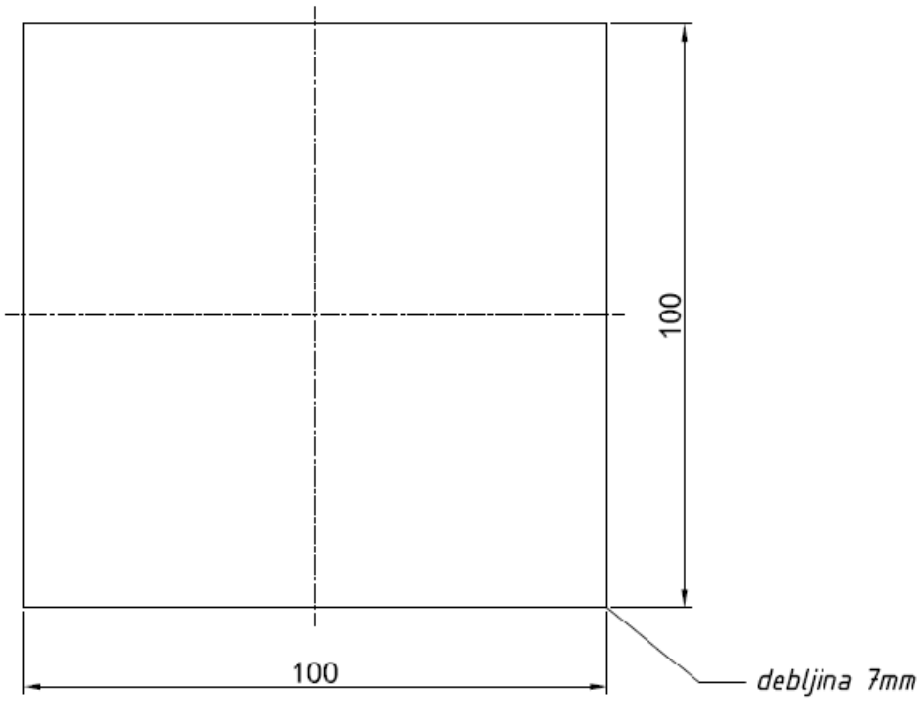
Tablica 3.6 Kemijski sastav korištenog čelika **S 235 JR** [142].

Oznaka čelika	S 235 JR
C [%]	~0,17
P maks. [%]	0,05
S maks. [%]	0,05
N maks. [%]	0,007
Stanje	umireno

Tablica 3.7 Mehanička svojstva konstrukcijskog čelika **S 235 JR** [142] .

Oznaka čelika	**S 235 JR**
Granica razvlačenja R_e [N/mm^2]	240
Vlačna čvrstoća R_m [N/mm^2]	370-450
Postotno produljenje A_5 [%]	25
Pokus savijanja * ($\alpha = 180°$)	D=1 a
Udarna žilavost KV na 20°C [J]	28

* α – kut savijanja, D - promjer pritiskivača, a – debljina ispitnog uzorka.



Slika 3.6 Laserom izrezana pločica spremna za daljnje aktivnosti pripreme površine.

3.2 Tehnologija naštrcavanja

3.2.1 Pjeskarenje čeličnih pločica

Priprema površine čeličnih pločica se sastojala od odmašćivanja acetonom prije pjeskarenja radi smanjenja utiskivanja masnoća u površinu, pjeskarenja te ponovnog odmašćivanja acetonom kao i odstranjivanjem prašine nakupljene na površini kao posljedica pjeskarenja. Odabir načina pripreme površine izvršen je na osnovu literaturnih podataka i iskustava istraživača. Pjeskarenjem se površina priprema za naštrcavanje na način da se povećava njena hrapavost, a uz to dolazi i do aktivacije površine što pozitivno djeluje na prionljivost zbog privlačenja materijala sloja i podloge na atomarnoj razini [16]. S obzirom da je priprema površina ključna za povezivanje čestica dodatnog materijala za podlogu, potrebno je pjeskarenje svih pločica izvesti na istovjetan način kako bi se razlike u pripremljenosti njihovih površina isključile kao mogući izvor varijabilnosti. Radi postizanja tražene hrapavosti prema [20, 21, 22, 110] provedena su pokusna pjeskarenja i naštrcavanja tako pripremljene površine kojima je određena vrsta abraziva i njegova veličina te svi ostali utjecajni parametri postupka pripreme površine, što je u skladu s [1, 29]. Pjeskarenjem je dobivena kvaliteta pripreme SA 3 prema normi ISO 8501-1:1988 [143]. To znači da je

površina ispjeskarena tako da se okom ne mogu zamijetiti nikakve nečistoće (ulje, masti, razne nečistoće, korozijski produkti, stare prevlake) S obzirom da naštrcavanje u ovom slučaju nije bilo moguće provesti u preporučenom vremenu od najviše 4 h od pjeskarenja površina radi transporta i opsežnosti eksperimenta, u svrhu sprečavanja oksidacije je svaka pločica odmah nakon pjeskarenja spremljena u vrećicu ″Cortec VpCI-126″ (Vapor Phase Corrosion Inhibitor) koja ima funkciju inhibicije korozije.
Parametri pjeskarenja su prikazani u **tablici 3.8**.

Tablica 3.8 Parametri pjeskarenja.

Radni tlak [bar]	6-7
Brzina čestica [m/s]	>700
Udaljenost površine [mm]	200
Kut pjeskarenja [°]	80-90
Vrsta abraziva i oblik	Korund, nepravilan i oštrih bridova
Granulacija pijeska [mm]	0,20 – 1,20

3.2.2 Odmašćivanje

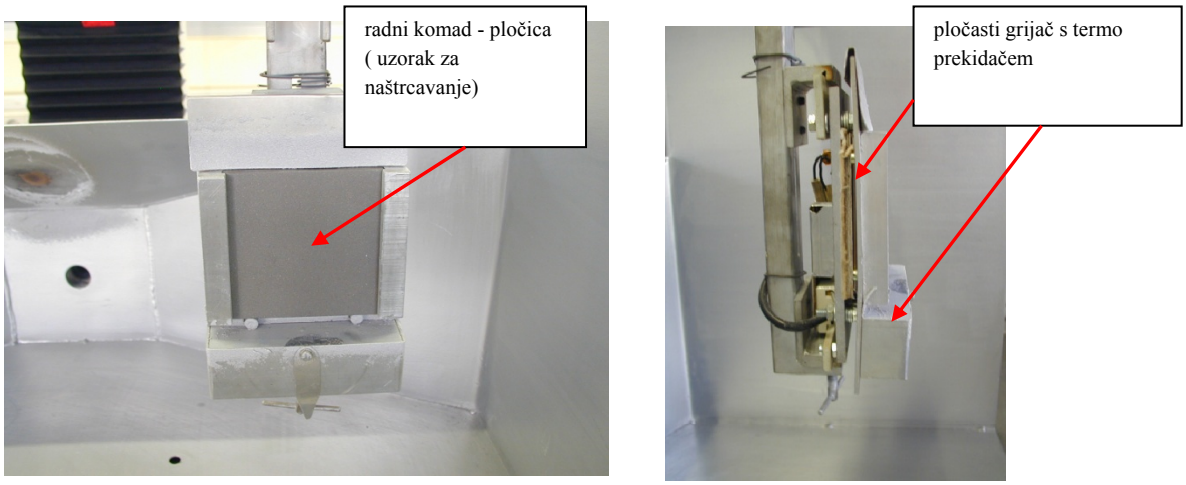
Radne komade je prije naštrcavanja a nakon pjeskarenja obavezno ponovno podvrgnuti postupku odmašćivanja. Iako na prvi pogled masnoće na površinama nisu vidljive, one su prisutne kao posljedica strojnih obrada, pjeskarenja te rukovanja. Takve masnoće u toku naštrcavanja i kontakta s izvorom topline počinju isparavati smanjujući kvalitetu sloja zbog negativnog utjecaja na njegovu prionljivost zbog povećane poroznosti. Jedan od načina da se to spriječi je predgrijavanje površine pri čemu dolazi do izgaranja masnoća što se izvodi prijelazom plinskim plamenom bez dodavanja dodatnog materijala [16].

Bez obzira na ovu mogućnost, bolje je čišćenje kemijskim sredstvom poput acetona ili trikloretilena [16]. Odmašćivanje je izvedeno primjenom acetona koji zadovoljava svojom sposobnošću odmašćivanja, a manje je štetan za ljude u odnosu na neka agresivnija sredstava poput trikloretilena ili perkloretilena. Nakon tretmana kemijskim sredstvom, površine se ispiru destiliranom vodom. Slijedi sušenje i odmah naštrcavanje radi izbjegavanja ponovne oksidacije na zraku.

3.2.3 Predgrijavanje

Osnovni materijal je prema smjernicama proizvođača dodatnog materijala potrebno predgrijati na temperaturu od 200°C, a u međuprolazima je održavati između 150 i 200°C. Međutim, analizom dostupnih i relevantnih radova iz područja zaštite toplinski naštrcanim slojevima aluminija [20, 21, 22, 110], te na osnovi provedenih prethodnih istraživanja odabrana je temperatura predgrijavanja od 120 do 140°C. Također, u toku prethodnih istraživanja ustanovljeno je da se traženi raspon temperatura teško postiže i održava predgrijavanjem plinskim plamenom. Razlog je neujednačenost temperature po površini radnog komada koja može biti značajan izvor varijabilnosti ispitivanih svojstava naštrcanog sloja.

Stoga su za potrebe ovog eksperimentalnog rada pločice predgrijavane u peći za sušenje jezgri kalupa na temperaturu od 120 do 130 °C, a primjenom elektrootpornog grijala koje je integrirano u prihvatu, **slika 3.7**, osigurano je održavanje postignute temperature. Na taj način je oscilacija temperature predgrijavanja kao izvor varijabilnosti smanjena na minimum.



Slika 3.7 Grijalo za održavanje temperature predgrijavanja.

3.2.4 Parametri naštrcavanja

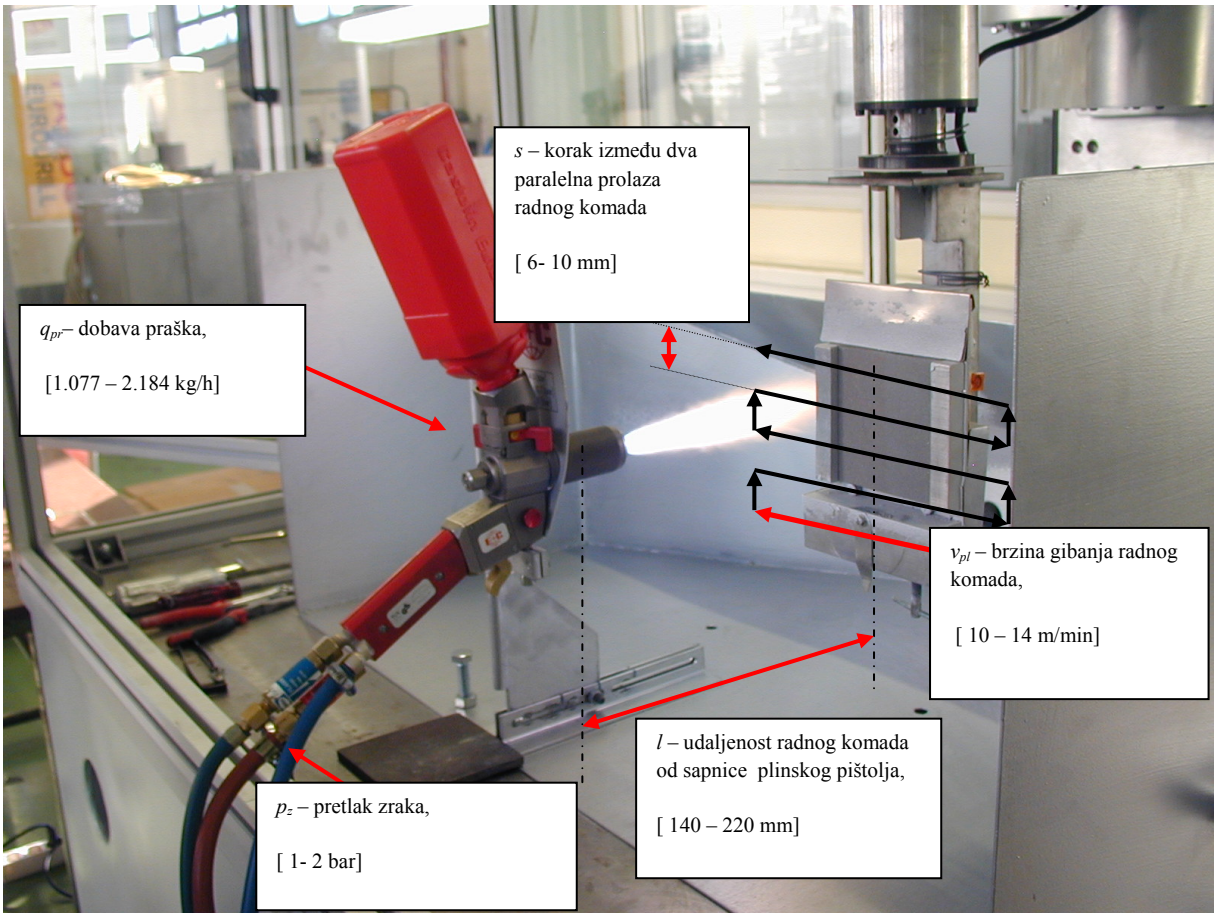
3.2.4.1 Promjenjivi parametri

Na osnovi analize parametara naštrcavanja danih od proizvođača opreme, tehničkih podataka opreme i robota za naštrcavanje, podataka o dodatnom materijalu, pregledom literaturnih podataka [od 76 do 98] provedena su prethodna istraživanja sukladno stečenim saznanjima. Time su određeni rasponi parametara naštrcavanja za izvođenje eksperimenta. **Tablica 3.9** i **slika 3.8** prikazuju parametre naštrcavanja s njihovim donjim i gornjim vrijednostima.

Tablica 3.9 Parametri naštrcavanja.

Oznaka	**Opis parametara**	**Mjerna jedinica**	**Razine parametara**		
			(kodirane vrijednosti)		
			-1	**0**	**1**
			(stvarne vrijednosti)		
v_{pl}	brzina gibanja radnog komada	m/min	10	12	14
q_{pr}	dobava praška	kg/h	1,077 (2)*	1,590 (3)*	2,184 (4)*
s	korak između dva paralelna prolaza radnog komada	mm	6	8	10
l	udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja	mm	140	180	220
p_z	pretlak zraka	bar	1	1,5	2

*brojke u zagradama označavaju položaj dijafragme kojom se regulira protok praška.



Slika 3.8 Parametri naštrcavanja.

3.2.4.2 Konstantni parametri

Tablica 3.10 prikazuje parametre naštrcavanja koji su držani konstatni, a određeni su prethodnim istraživanjima.

Tablica 3.10 Parametri naštrcavanja koji su držani konstatni, a određeni su prethodnim istraživanjima.

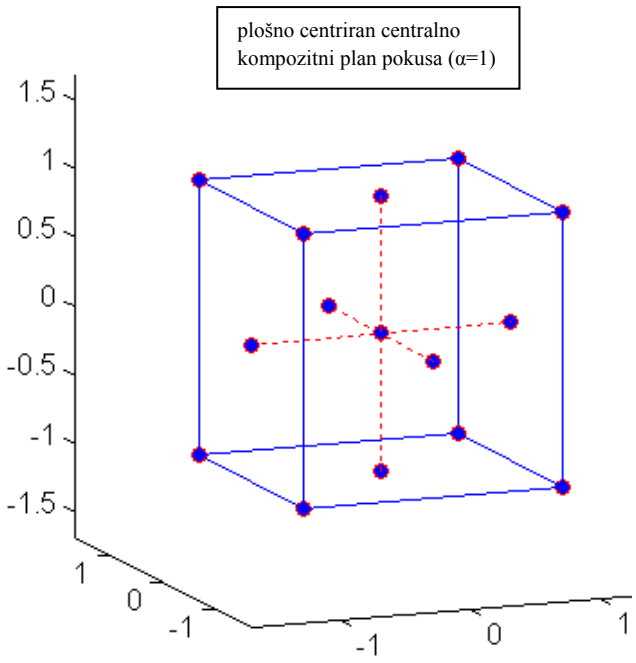
Oznaka:	Parametar:	Mjerna jedinica:	Vrijednost:
p_a	pretlak acetilena	bar	0,7
p_k	pretlak kisika	bar	4
	stehiometrijski omjer kisika i acetilena		~ 1 : 1
q_a	protok acetilena	l/h	950
q_k	protok kisika	l/h	1000
P	snaga plinskog plamena	kW	14

ROTOTEC 29220	vrsta dodatnog materijala sa svim svojim deklariranim značajkama		
S 235 JR	vrsta osnovnog materijala		
a	duljina osnovnog materijala	mm	100
b	širina osnovnog materijala	mm	100
c	visina osnovnog materijala	mm	7
T_p	temperatura podloge, osnovnog materijala	°C	~120
R_{pz}	hrapavost podloge dobivena pjeskarenjem	μm	62,5- 82,5
T_{labos}	sobna temperatura laboratorija	°C	~20
p	atmosferski tlak kod sobne temperature	hPa	~1013,25

3.3 Oblikovanje plana pokusa i njegova provedba

Iako je u toku prethodnih istraživanja razmatrana uporaba frakcijskog faktorskog plana pokusa na dvije razine kojim bi se prvo utvrdile značajnosti utjecaja odabranih varijabilnih parametara na ispitivana svojstva te bi se nakon toga prešlo na proširenje plana pokusa, zbog očekivanih nelinearnih ovisnosti te otežane organizacije izrade uzoraka, epruveta i mjerenja jer se provode na različitim lokacijama, odlučeno je da će se primijeniti centralno-kompozitni plan pokusa uz koeficijent α=1. Na **slici 3.9** je prikazan primjer takvog plana pokusa za 3 parametra zbog lakše vizualizacije, a plan pokusa s 5 parametara kakav se koristi u ovom radu u 3D prostoru nije moguće prikazati. Koeficijent α određuje udaljenost točaka plana pokusa od centra, a kada je α=1, znači da se radi o plošno centriranom centralno-kompozitnom planu pokusa na 3 razine u kojem nije zadržana rotabilnost. Ta je prilagodba moguća, ali i nužna, a posljedica je tehničkih ograničenja korištene opreme kao i tehnoloških ograničenja postupka naštrcavanja. Nakon izvođenja pokusa i izvršenog mjerenja, pomoću F – testa će se analizirati varijanca, odnosno utvrditi značajnost doprinosa pojedinih parametara te utvrditi međusobni utjecaj faktora analizom efekata. Model ovisnosti će se opisati regresijskom jednadžbom višeg reda te će se analizirati greške u eksperimentalnom prostoru i pritom detektirati nelinearnosti u odnosima.

U **tablici 3.11** su prikazana sva stanja plana pokusa. Osam ponavljanja se izvodi u centru radi određivanja Čiste greške i zakrivljenosti odzivnih površina u eksperimentalnom prostoru.



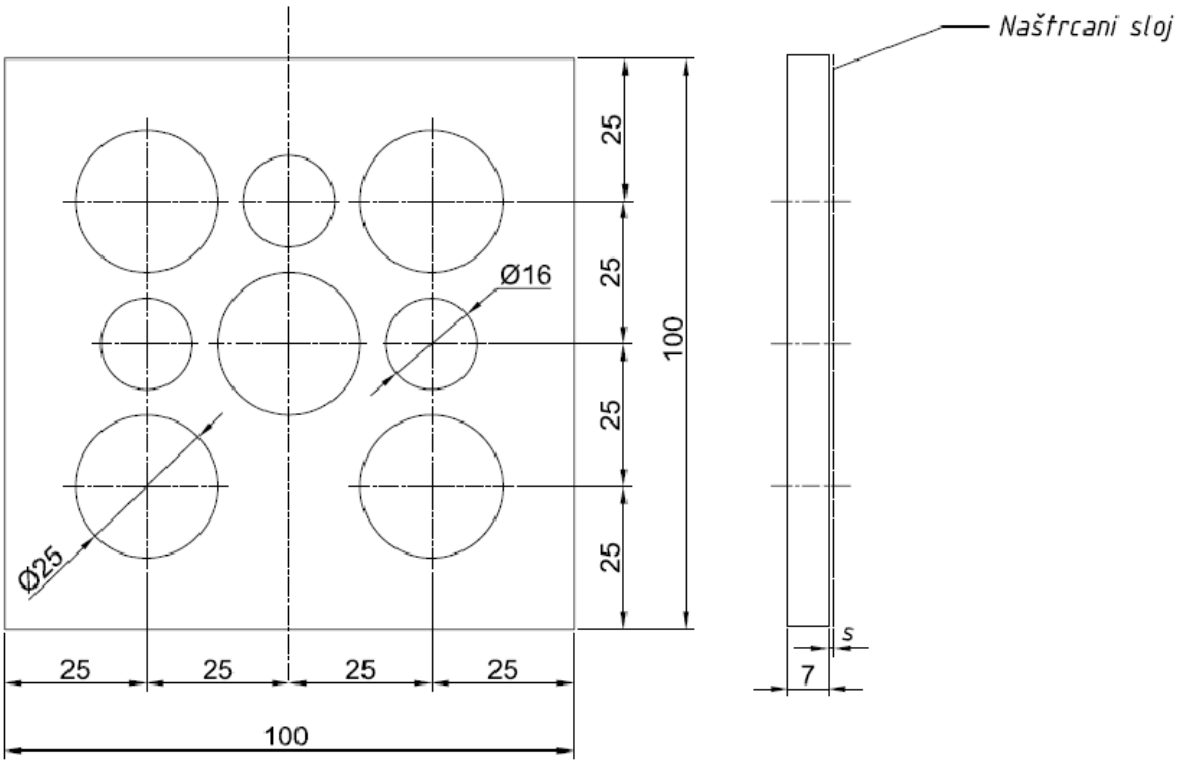
Slika 3.9 Prikaz centralno-kompozitnog plana pokusa uz α=1 za 3 parametra.

Tablica 3.11 Stanja pokusa generirana programom Design-Expert 7.

Oznake slučajnoga redoslijeda izvođenja	Oznaka stanja pokusa prema redoslijedu izvođenja	Faktori				
		A	B	C	D	E
		brzina gibanja radnog komada [m/min]	dobava praška [kg/h]	korak između dva paralelna prolaza radnog komada [mm]	udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja [mm]	pretlak zraka [bar]
41	1	12.00	1.631	8.00	180.00	1.00
20	2	14.00	2.184	6.00	140.00	2.00
4	3	14.00	2.184	6.00	140.00	1.00
40	4	12.00	1.631	8.00	220.00	1.50
11	5	10.00	2.184	6.00	220.00	1.00
49	6	12.00	1.631	8.00	180.00	1.50
18	7	14.00	1.077	6.00	140.00	2.00
46	8	12.00	1.631	8.00	180.00	1.50
48	9	12.00	1.631	8.00	180.00	1.50
7	10	10.00	2.184	10.00	140.00	1.00
23	11	10.00	2.184	10.00	140.00	2.00
29	12	10.00	1.077	10.00	220.00	2.00
12	13	14.00	2.184	6.00	220.00	1.00
33	14	10.00	1.631	8.00	180.00	1.50
27	15	10.00	2.184	6.00	220.00	2.00
43	16	12.00	1.631	8.00	180.00	1.50
44	17	12.00	1.631	8.00	180.00	1.50
42	18	12.00	1.631	8.00	180.00	2.00
50	19	12.00	1.631	8.00	180.00	1.50
26	20	14.00	1.077	6.00	220.00	2.00
21	21	10.00	1.077	10.00	140.00	2.00
3	22	10.00	2.184	6.00	140.00	1.00
34	23	14.00	1.631	8.00	180.00	1.50
22	24	14.00	1.077	10.00	140.00	2.00
13	25	10.00	1.077	10.00	220.00	1.00
37	26	12.00	1.631	6.00	180.00	1.50
9	27	10.00	1.077	6.00	220.00	1.00
17	28	10.00	1.077	6.00	140.00	2.00
5	29	10.00	1.077	10.00	140.00	1.00
32	30	14.00	2.184	10.00	220.00	2.00
31	31	10.00	2.184	10.00	220.00	2.00
25	32	10.00	1.077	6.00	220.00	2.00
15	33	10.00	2.184	10.00	220.00	1.00
1	34	10.00	1.077	6.00	140.00	1.00
19	35	10.00	2.184	6.00	140.00	2.00
35	36	12.00	1.077	8.00	180.00	1.50
30	37	14.00	1.077	10.00	220.00	2.00
10	38	14.00	1.077	6.00	220.00	1.00
16	39	14.00	2.184	10.00	220.00	1.00
2	40	14.00	1.077	6.00	140.00	1.00
45	41	12.00	1.631	8.00	180.00	1.50
24	42	14.00	2.184	10.00	140.00	2.00
47	43	12.00	1.631	8.00	180.00	1.50
8	44	14.00	2.184	10.00	140.00	1.00
38	45	12.00	1.631	10.00	180.00	1.50
36	46	12.00	2.184	8.00	180.00	1.50
14	47	14.00	1.077	10.00	220.00	1.00
6	48	14.00	1.077	10.00	140.00	1.00
39	49	12.00	1.631	8.00	140.00	1.50
28	50	14.00	2.184	6.00	220.00	2.00

Redoslijed izvođenja prikazanog plana pokusa je rezultat generiranja slučajnog redoslijeda programom Design-Expert 7. Zbog praktičnih razloga pojedini pokus je označen upravo brojem dobivenim slučajno generiranim redoslijedom izvođenja radi lakšeg unosa podataka nakon mjerenja, kao i njihove analize.

Nakon provedenog naštrcavanja prema planu pokusa određenim u **tablici 3.11,** u svrhu ispitivanja razlike u svojstvima između pojedinih stanja pokusa, izrezivane su epruvete pomoću vodenog mlaza s abrazivnim česticama. Iako su u tu svrhu uspoređivane i druge tehnologije poput laserskog rezanja, glodanja prstastim glodalom te bušenja krunastim glodalom, ustanovljeno je da su najtočnije epruvete s najmanje oštećenja u rubnim dijelovima kao posljedice izrezivanja one izrađene vodenim mlazom. Epruvete su izrezivane prema planu rezanja prikazanog **slikom 3.10.**

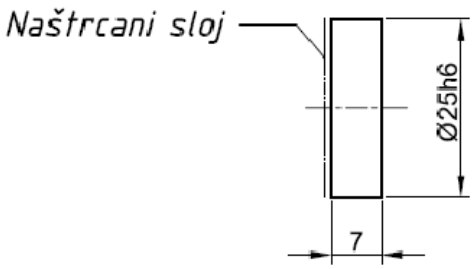


Slika 3.10 Plan izrezivanja epruveta iz naštrcanih pločica.

3.4 Ispitivanje svojstava naštrcanih slojeva

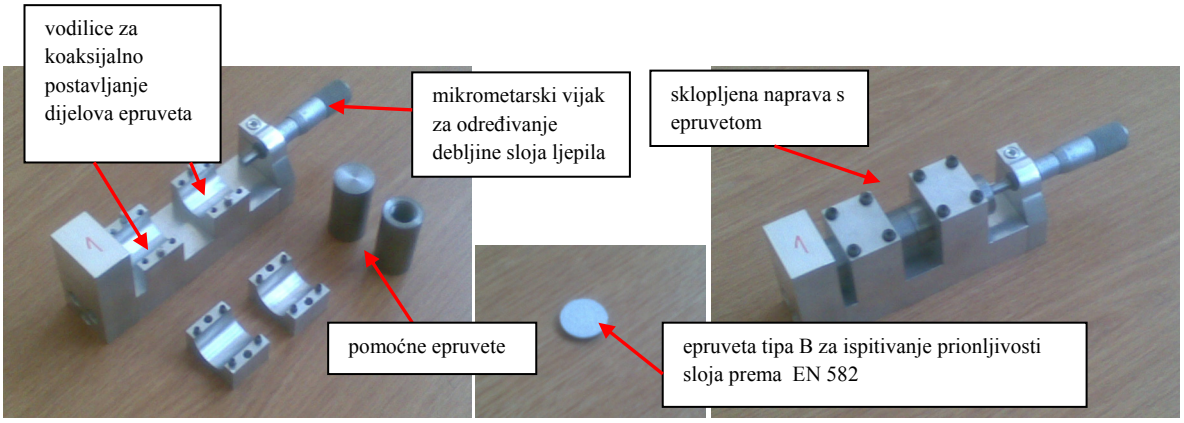
3.4.1 Mjerenje prionljivosti naštrcanih slojeva

Test prionljivosti naštrcanih slojeva izveden je vlačnim pokusom prema normi EN 582 [127], oblik epruvete B. Iz ispitnih uzoraka dimenzija 100 x 100 x 7 mm na kojima su naštrcani slojevi prema parametrima predviđenim planom pokusa izrezivane su epruvete tipa B, **slika 3.11.** Planom pokusa predviđeno je mjerenje prionljivosti naštrcanog sloja za ona stanja pokusa kojima je moguće konstruirati mali plošno centrirani centralno-kompozitni plan pokusa koji za 5 utjecajnih parametara broji 26 stanja. Budući da norma EN 582 za jedno stanje pokusa propisuje ispitivanje na 5 epruveta koje se izrađuju iz jedne naštrcane pločice, u ovom istraživanju ukupno je u svrhu mjerenja prionljivosti sloja izrezano 130 epruveta.



Slika 3.11 Epruveta tipa B prema normi EN 582.

Nakon toga su izrezane epruvete u posebno oblikovanim napravama lijepljene za pomoćne epruvete čija su čela pjeskarena i odmašćena radi ostvarivanja kvalitetnog ljepljenog spoja. **Slika 3.12** prikazuje naprave za lijepljenje epruveta.



Slika 3.12 Naprava za koaksijalno ljepljenje epruveta kojom je moguće regulirati debljinu sloja ljepila.

Lijepljenje je izvedeno pomoću dvokomponentnog epoksidnog konstrukcijskog ljepila koje ima povišenu čvrstoću na odljepljivanje. Epoksidno konstrukcijsko ljepilo Loctite 9464, ostvarilo je u toku probnih ispitivanja vlačne čvrstoće koje zadovoljavaju probu propisanu normom EN 582 s obzirom da su dobivene vrijednosti vlačne čvrstoće iznosile od 21-23 MPa, što je više od očekivanog iznosa vrijednosti prionljivosti ispitivanih slojeva koje bi trebale iznositi oko 15 MPa. Lijepljenje se izvelo prema smjernicama proizvođača ljepila. Odgovarajućom pripremom ljepljenih površina, miješanjem komponenata, nanošenjem smjese i fiksiranjem dijelova epruveta, manipulativna čvrstoća se postigla nakon 4 h na sobnoj temperaturi. **Slika 3.13** prikazuje zaljepljene epruvete u fazi sušenja.

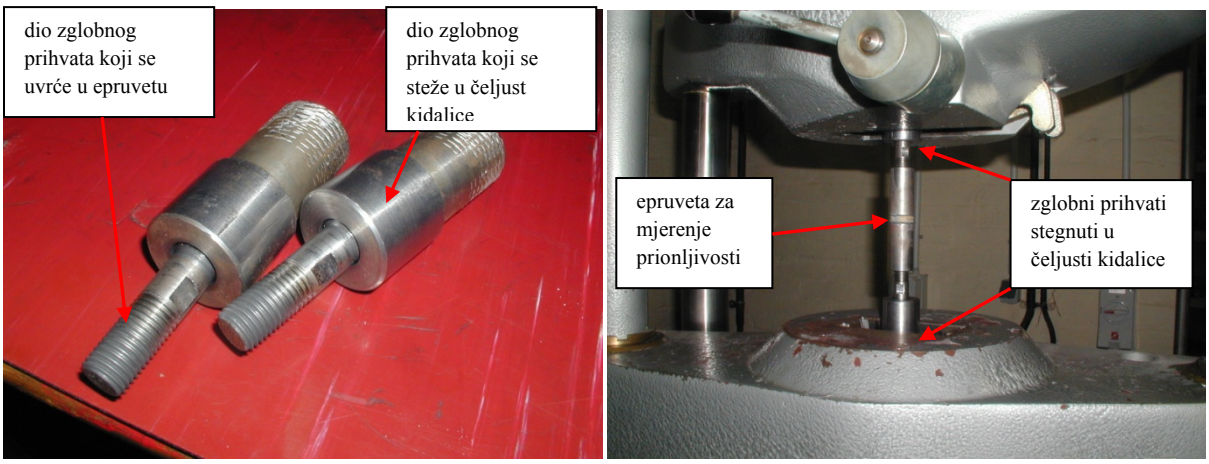


Slika 3.13 Zaljepljene epruvete u fazi sušenja.

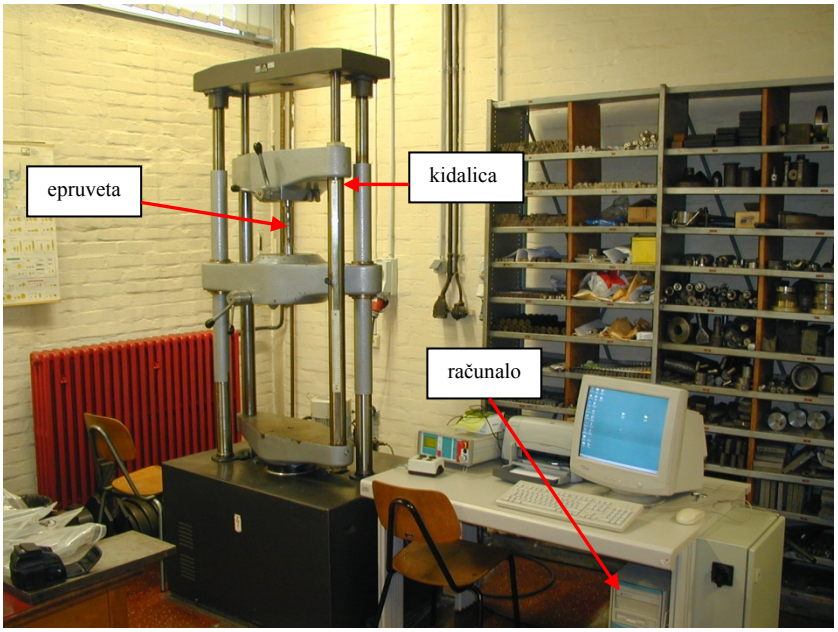
Treba naglasiti da je odabir ljepila za probu prema normi EN 582 veliki problem i da je jedan od izvora varijabilnosti koji se u novoj radnoj uputi [132] za ovu normu nastoji eliminirati. Postoji posebno ljepilo koje je izrađeno za primjenu u ovoj probi, s visokom čvrstoćom na odljepljivanje, no problem njegove primjene je potrebno sušenje ljepila na povišenim temperaturama što u velikoj mjeri može utjecati na vrijednosti prionljivosti sloja utvrđene probom. Prema [127], zbog pojava difuzije kod slojeva cinka, olova i aluminija ne preporuča se primjena ljepila koja skrućuju na temperaturama višim od 40°C. Daleko je interesantnija primjena ljepila u obliku folije koje zbog nemogućnosti ulaska u otvorene pore ne može stvoriti kompozitni materijal, ali se i ono mora sušiti na povišenoj temperaturi.

Nakon izvedenog lijepljenja epruvete, a prije samog početka kidanja, na oba čela epruvete radi eliminiranja momenta savijanja uvrtani su zglobni prihvati, **slika 3.14** koji su ujedno služili i kao prihvat epruveta u čeljusti kidalice. Mjerenja prionljivosti sloja provedena su na

kidalici Laboratorija za ispitivanje mehaničkih svojstava na FSB-u na sobnoj temperaturi brzinom porasta sile od 1000 ±100 N/s. **Slika 3.15** prikazuje navedeno ispitivanje.



Slika 3.14 Zglobni prihvati za eliminaciju momenta savijanja kod razvlačenja epruveta i njihov položaj u čeljustima kidalice.



Slika 3.15 Ispitivanje prionljivosti sloja prema normi EN 582 u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava materijala FSB-a.

Nakon izvršenog kidanja izračunavala se prionljivost sloja prema izrazu **(3.1)**.

$$R_{mi} = \frac{F_{mi}}{S_0} \quad \textbf{(3.1)}$$

gdje je R_{mi} prionljivost sloja za stanje pokusa *m* epruvete *i*, a F_{mi} je maksimalna sila, odnosno sila kidanja epruvete *i* a S_0 površina poprečnog presjeka epruvete.

Adhezijsku čvrstoću sloja, prionljivost, je moguće izraziti ako se lom dogodi u kontaktnoj površini sloja i podloge. Kohezijska čvrstoća se izražava u slučaju da se lom u potpunosti dogodi unutar sloja. Prionljivost se prema normi EN 582 izražava kao aritmetička sredina od minimalno tri mjerenja po stanju pokusa. U ovom radu su provedena ispitivanja za 5 epruveta po stanju pokusa, a sve probe kod kojih je do loma došlo u sloju ljepila nisu uzimane u obzir kod izračuna aritmetičke sredine prionljivosti sloja. Aritmetička sredina prionljivosti sloja računala se prema izrazu **(3.2)**:

$$R_m = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} R_{mi}}{n} \quad \textbf{(3.2)}$$

gdje je R_m prosječna prionljivost sloja za stanje pokusa *m* izračunato prema ukupnom broju epruveta *n* kod kojih nije došlo do loma u sloju ljepila, a R_{mi} je prionljivost sloja za stanje pokusa *m* epruvete *i*.

Površina poprečnog presjeka epruvete računana je prema izrazu **(3.3)**:

$$S_0 = \frac{{d_p}^2 \pi}{4} \quad \textbf{(3.3)}$$

gdje je S_0 površina poprečnog presjeka epruvete a d_p je promjer epruvete.

3.4.2 Mjerenje debljine naštrcanih slojeva

Debljina naštrcanih slojeva mjerila se pomoću uređaja Quanix 1500. Na svakom naštrcanom uzorku se izvodilo deset mjerenja nakon što se uzorci ohlade na sobnu temperaturu. Mjerenje debljine sloja uređajem Quanix 1500 prikazano je na **slici 3.16**.



Slika 3.16 Mjerenje debljine sloja.

Uređaj Quanix 1500 koristi dva magnetna principa za mjerenje debljina prevlaka/slojeva, ovisno o magnetnim i električnim svojstvima materijala podloge i sloja. Za mjerenje debljina nemagnetičnih prevlaka/slojeva na feromagnetskim podlogama koristi se princip mjerenja promjene magnetskoga toka, tzv. Hall-ov efekt, a za mjerenje debljina nemagnetičnih i električki nevodljivih prevlaka/slojeva na ne-feromagnetičnim i električki vodljivim podlogama (aluminij, cink, bronca i visokolegirani čelici) koristi se princip mjerenja vrtložnim strujama.

Kako se u slučaju mjerenja debljine sloja aluminija na čeličnoj podlozi radi o mjerenju debljine nemagnetične prevlake na magnetičnoj podlozi, koristi se princip mjerenja promjene magnetskoga toka. Uređaj kao izvor magnetskog polja koristi permanentni magnet. Unutar mjerne sonde se nalazi zavojnica koja generira promjenjivo magnetsko polje (Hall-efekt). Kada se mjerna sonda dovede u kontakt s mjerenom prevlakom/slojem na podlozi, gustoća magnetskog toka magnetskoga polja mjerne sonde se mijenja. Ta promjena u magnetnoj indukciji se mjeri sekundarnom zavojnicom. Izlaz iz sekundarne zavojnice se prenosi do mikroprocesora gdje se izravno očitava debljina mjerenog sloja na digitalnom ekranu.

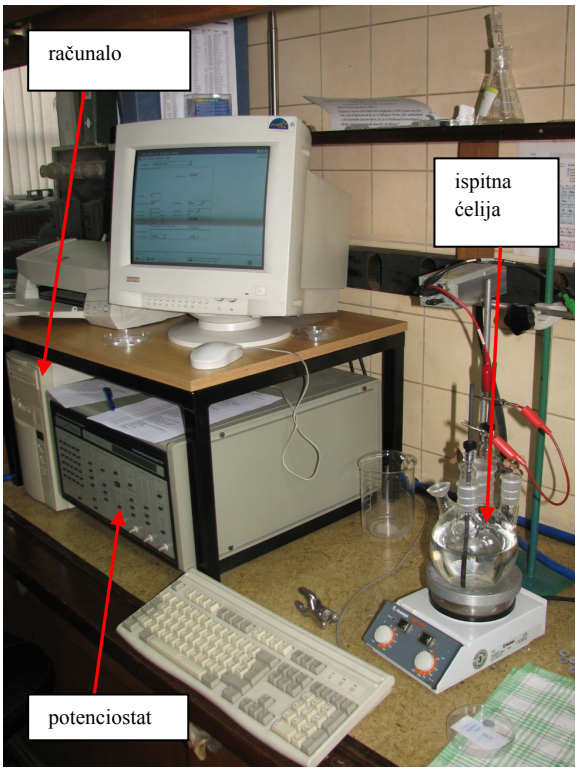
Aritmetička sredina debljine naštrcanog sloja s_m za stanje pokusa m se računa prema izrazu **(3.4)**:

$$s_m = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} s_{is}}{n} \qquad \textbf{(3.4)}$$

pri čemu je s_{is} debljina naštrcanog sloja za i-to mjerenje, a n ukupan broj mjerenja.

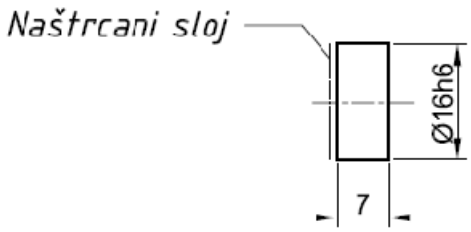
3.4.3 Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja provedena su sukladno normi DIN 50918 [144] na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E uz primjenu programa SoftCorr III u Laboratoriju za zaštitu materijala, FSB Zagreb u trajanju od 1.3.2010. do 5.5.2010. Potenciostat kontrolira razliku napona između radne, referentne i pomoćne elektrode u elektrokemijskoj ćeliji gdje se variranjem potencijala utječe na tok napona koji se mjeri. Na **slici 3.17** prikazan je uređaj za elektrokemijska mjerenja.



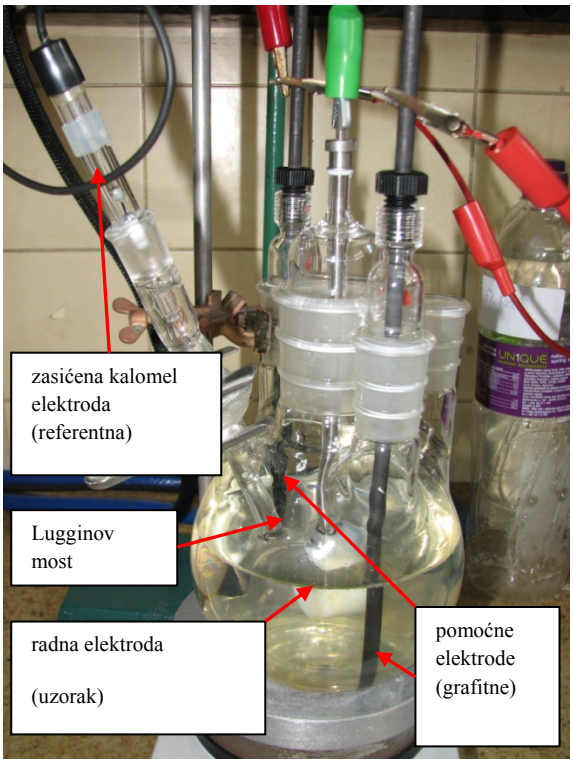
Slika 3.17 Oprema za elektrokemijsko ispitivanje, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB-Zagreb.

Elektrokemijska ispitivanja provode se u staklenoj ćeliji oblikovanoj tako da svaka elektroda ima svoje ležište. Radna elektroda je ispitna epruveta koja se ispituje. Normom su određene dimenzije te epruvete (ø16 mm) kako bi prilikom ispitivanja elektrolitu bila izložena površina od 1 cm^2. Ispitna epruveta je prikazana na **slici 3.18.**



Slika 3.18 Ispitna epruveta izrezana iz naštrcane pločice.

Radna elektroda se spaja s referentnom elektrodom i grafitnim protuelektrodama u strujni krug. Ispitna ćelija Potenciostata/Galvanostata s tipičnim rasporedom elektroda prikazana je na **slici 3.19**.



Slika 3.19 Ispitna ćelija Potenciostata/Galvanostata s tipičnim rasporedom elektroda.

U strujnom krugu nalaze se dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda. Protuelektrode su izrađene od materijala dobre vodljivosti (grafit ili platina), a na njoj se odvija redukcija vodika ili kisika. Potenciostat je elektronički uređaj koji omogućuje podešavanje i praćenje parametara korozije te iznosa gustoće struje korozije i napona za vrijeme elektrokemijskih ispitivanja.

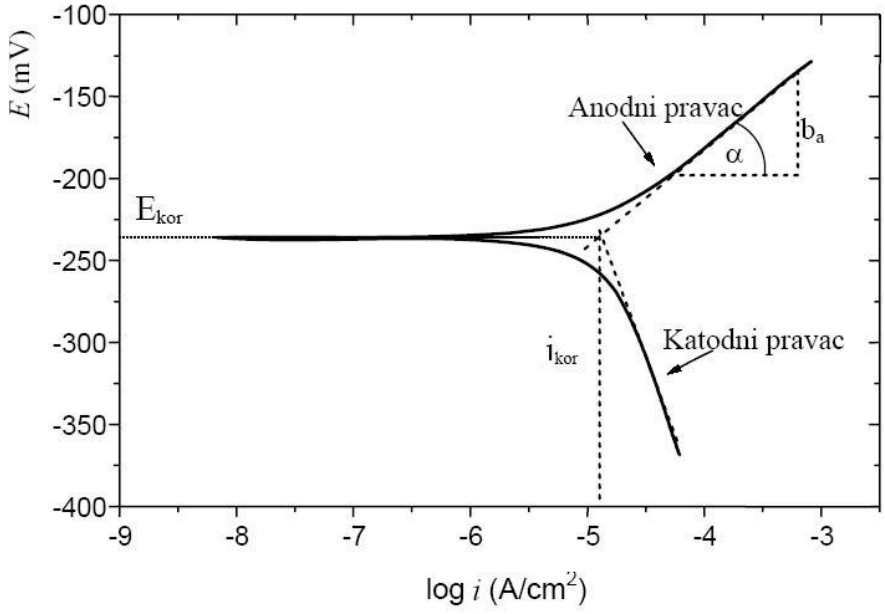
Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala, ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. Kao referentna elektroda koristila se zasićena kalomel elektroda (ZKE) potencijala +0.242 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu.

Provedenim elektrokemijskim ispitivanjima određeni su parametri opće korozije:

- korozijski potencijal, E_{kor} ,
- brzina korozije, v_{kor} ,
- polarizacijski otpor, R_p ,
- nagibi Tafelove krivulje, b_a i b_k .

Prilikom određivanja ovisnosti korozijskog potencijala o vremenu, u unaprijed određenom vremenskom periodu, strujni krug se drži otvorenim. Na radnoj elektrodi ne odvija se elektrokemijska reakcija. Kod ovog ispitivanja dobiva se krivulja potencijal-vrijeme.

Primjenom vanjskog izvora napona radna elektroda polarizira se na potencijal ±250 mV u odnosu prema korozijskom potencijalu te se mjeri struja odziva. Pri mjerenju se uzorak najprije polarizira anodno (pozitivnim potencijalom) te odmah nakon toga katodno (negativnim potencijalom). Na taj način dobije se dijagram ovisnosti dobivene gustoće struje korozije u logaritamskom mjerilu o primijenjenom potencijalu, tj. Tafelov dijagram, **slika 3.20.**



Slika 3.20 Prikaz Tafelove ekstrapolacije.

Ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne i katodne polarizacije Tafelove krivulje i korozijskog potencijala E_{kor} dobije se logaritam gustoće struje korozije i_{kor}, a iz nagiba linearnih dijelova izračunavaju se b_a i b_k koji prate anodni i katodni linearni dio Tafelove krivulje te se dalje računaju gustoća struje korozije i brzina korozije.

Tafelova ekstrapolacija se koristi za određivanje gustoće struje kod polarizacijskih mjerenja. U uvjetima kontroliranog procesa, gustoća struje, odnosno polarizacijska krivulja se izračunava prema izrazu **(3.5)**:

$$i = i_{kor}\left[\exp\left(\frac{2{,}3\,\eta}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2{,}3\,\eta}{b_k}\right)\right] \quad \textbf{(3.5)}$$

gdje je i gustoća primijenjene struje, i_{kor} gustoća struje korozije, η polarizacija, b_a - Tafelov anodni koeficijent i b_k – Tafelov katodni koeficijent.

U slučaju visoko anodne polarizacije, drugi dio izraza **(3.5)** postaje jako malen te stoga poprima oblik **(3.6)**, a u slučaju visoke katodne polarizacije vrijedi izraz **(3.7)**.

$$i_A = i_{kor}\exp\left(\frac{2{,}3\,\eta}{b_a}\right) \quad \textbf{(3.6)}$$

$$i_K = i_{kor}\exp\left(\frac{2{,}3\,\eta}{b_k}\right) \quad \textbf{(3.7)}$$

Iscrtavanje krivulje logaritamske ovisnosti gustoće struje o polarizaciji pokazuje njihovu linearnu vezu. Ekstrapolacija Tafelovih pravaca do potencijala praznog hoda može se koristiti za određivanje gustoće struje korozijskog procesa, **slika 3.20**.

Određivanjem gustoće struje korozije se primjenom Faradayevog zakona može izračunati brzina korozije prema izrazu **(3.8)** [145]:

$$v_{kor} = K_1\frac{i_{kor}}{\rho}\,EW \ \text{[mm/god.]} \quad \textbf{(3.8)}$$

gdje su i_{kor} gustoća struje korozije [$\mu A/m^2$], K_1- Faradayeva konstanta (3.27×10^{-3}), ρ-gustoća ispitivanog materijala [g/cm^3], EW- ekvivalentna masa metala koja se izračunava prema izrazu **(3.9)**:

$$EW = \frac{W}{n} \quad \textbf{(3.9)}$$

gdje je W- atomska masa kemijskog elementa, a n-broj elektrona potreban za oksidaciju elementa u korozijskom procesu, tj. njegova valencija.

Linearnom polarizacijom određuje se polarizacijski otpor materijala R_p odnosno otpor prolaska aktivnih čestica iz metala u elektrolit i obrnuto. Iznos se određuje postavljanjem tangente na krivulju dobivenu linearnom polarizacijom, a iznos otpora jednak je omjeru narinutog potencijala i jakosti struje i računa se prema izrazu **(3.10)**.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a \times b_k}{2.3 \times i_{kor} \times (b_a + b_k)} \qquad \textbf{(3.10)}$$

gdje su b_a i b_k anodni i katodni Tafelovi koeficijenti, koji su određeni Tafelovom ekstrapolacijom, a i_{kor} gustoća struje korozije očitana iz dijagrama linearne polarizacije. Kod metode linearne polarizacije na uzorak se primjenjuje napon na isti način kao kod Tafelove metode, ali u mnogo manjem iznosu (E_{kor} ±25 mV). Navedena elektrokemijska ispitivanja su provedena u 3.5% otopini NaCl.

Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava 3.5% otopine NaCl provedeno je pomoću uređaja pH-metar-konduktometar Mettler Toledo SevenMulti S47-K. Za mjerenje pH-vrijednosti, apsolutnog i relativnog potencijala koristila se staklena indikatorska elektroda (par staklena/zasićena kalomel elektroda) InLab 413 pH. Za mjerenje električne vodljivosti, saliniteta, ukupne količine otopljenih čvrstih tvari (TDS) i specifičnog otpora koristila se elektrokemijska ćelija InLab 730. Uređaj je prikazan **slikom 3.21**.



Slika 3.21 Uređaj pH-metar/konduktometar

Vrijednosti dobivene mjerenjem pomoću uređaja pH-metar/konduktometar prikazane su **tablicom 3.12**.

Tablica 3.12 Fizikalno-kemijska svojstva 3.5% otopine NaCl.

SVOJSTVO	MJERENJE			$\bar{X}$
	1.	2.	3.	
pH	6.95	7.071	7.072	7.031
Ap, [mV]	10.5	10.4	10.4	10.43
Rel, [mV]	-1.2	-1.2	-1.2	-1.2
λ,]mS/cm]	71.2	71.3	71.4	71.3
TDS, [g/L]	35.7	35.7	35.7	35.7
SAL, [‰]	48.97	48.98	48.98	48.976
SOT, [Ωcm]	1.4	1.4	1.4	1.4
T_m, [^{o}C]	23.4	23.4	23.4	23.4
Cl^-, [ppm]	21000	-	-	21000

pH- faktor kiselosti

Ap-apsolutni potencijal

Rel-relativni potencijal

λ- elekrična vodljivost

TDS- količina otopljenih čvrstih tvari

SAL – salinitet

SOT - specifični otpor

T_m – temperatura 3.5% otopine NaCl

Cl^- - broj otopljenih kloridnih iona

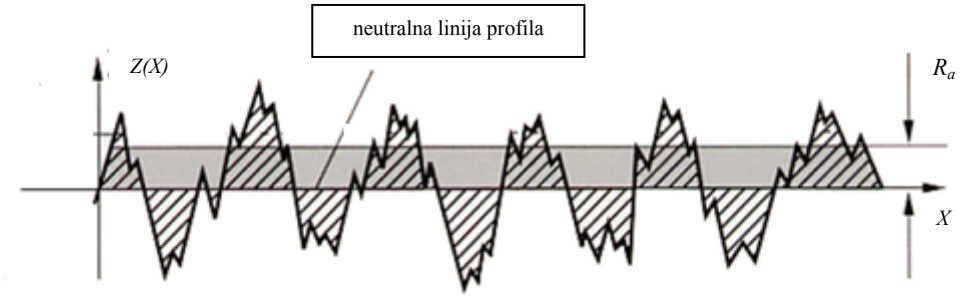
Broj otopljenih klorida određen je argentometrijskom metodom, odnosno titracijom s otopinom srebrovog nitrata ($AgNO_3$) koncentracije 0.014 M, uz dodatak indikatora kalijevog kromata. Izmjereno je da u 5% otopini NaCl ima 21000 ppm kloridnih iona.

Dijelovi na kojima se nalaze zaštitne prevlake ili slojevi osiguravaju dobru zaštitu od korozije u slučaju manjeg sadržaja poroznosti ili grešaka. Greške i/ili poroznost mogu biti uzrokom lokalnih pojava teških korozija. Na taj način mogu nastati jamice ispod zaštitnog sloja u podlozi ili međusloju. Krivulja polarizacije (korozijski potencijal u ovisnosti o gustoći struje) osigurava korisne informacije o korozijskoj postojanosti sustava podloga-sloj. Što je plemenitiji sloj, i što manje on grešaka sadrži, to je manja gustoća struje korozije. Općenito, može se reći da s porastom debljine pada broj grešaka koje prodiru skroz do podloge radnog

komada. Međutim, na korozijsku postojanost mjerenu Tafelovom polarizacijom utječe još cijeli niz faktora, pa tako i utjecajni parametri procesa plinskog naštrcavanja.

3.4.4 Mjerenje hrapavosti

Hrapavost sloja mjerena je profilometrom prema normi ISO 4287/1 [136]. Od svih dostupnih vrsta parametara za opisivanje hrapavosti površine, za mjerenje su odabrani amplitudni parametri koji mjere vertikalne karakteristike odstupanja površine. U praksi se najčešće koristi parametar R_a koji definira aritmetičku sredinu odstupanja profila površine od neutralne linije, **slika 3.22**.



Slika 3.22 Aritmetička sredina odstupanja profila površine R_a, na ordinati Z je prikazano vertikalno odstupanje profila površine, a apscisa X predstavlja dužinu na kojoj je provedeno mjerenje.

Razlozi za to su jednostavno mjerenje, standardiziranost i opća prihvaćenost. Stoga se hrapavost tehničkih površina najčešće i definira upravo ovim parametrom [146]. Mora se napomenuti da je najveći nedostatak parametra R_a to što površine različite teksture mogu imati istu vrijednost parametra R_a što je posljedica činjenice da razlika između vrhova i dolova profila nije definirana, te što se određivanjem parametra R_a ne dobiva informacija o prostornom obliku hrapavosti površine. Aritmetička sredina odstupanja profila R_a za stanje pokusa m se definira prema **(3.11)**:

$$R_{am} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} R_{ami}}{n} \qquad \textbf{(3.11)}$$

gdje je R_{ami} hrapavost površine R_a za i-to mjerenje stanja pokusa m, a n ukupan broj mjerenja.

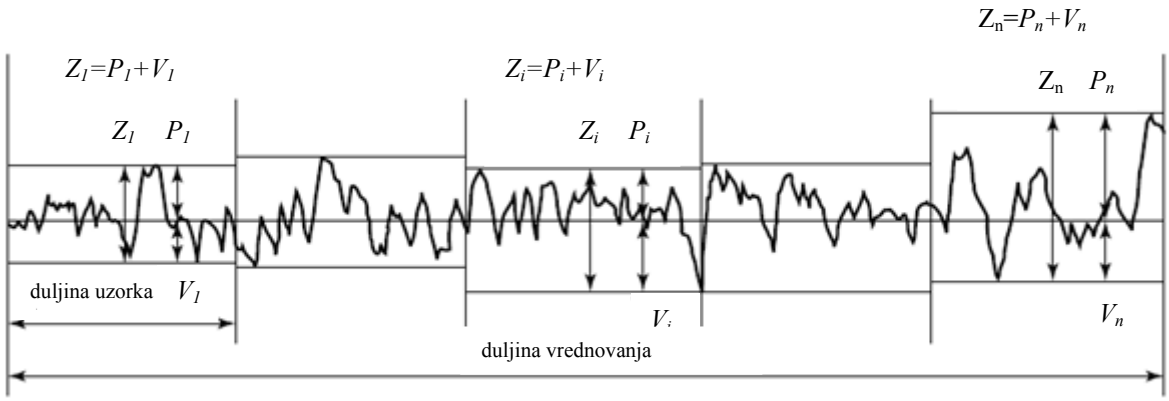
R_{ami} se računa prema izrazu **(3.12):**

$$R_{ami} = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)dx| \quad \textbf{(3.12)}$$

gdje je *l* ukupna dužina na kojoj je izvršeno mjerenje, Z(X) funkcija oblika profila.

Drugi korisni amplitudni parametar za opisivanje hrapavosti površine je prosječni iznos ″od vrha do dola profila″ ili ″hrapavost deset točaka″ koji se označava s R_z. Ovaj se parametar definira u ovisnosti o primijenjenom standardu. Tako postoji definicija po DIN-u i JIS-u, gdje je najbitnija razlika u broju vrhova i dolova koji se uzimaju u obzir na dužini ocjenjivanja. DIN tako koristi jedan vrh i jedan dol na dužini ocjenjivanja za razliku od JIS-a koji u obzir uzima po pet vrhova i dolova. Zbog toga je vrijednost parametra R_z definirana po DIN-u uvijek viša ili barem jednaka vrijednost definiranoj po JIS-u.

Također norma ISO 4287/1 – 1984 propisuje način mjerenja R_z. Shodno navedenoj normi izračunava se aritmetička sredina zbroja najvećih apsolutnih vrijednosti P_i i V_i na *n* intervala. P_i je najviši vrh u *i*-tom intervalu a V_i najdublji dol u *i*-tom intervalu od neutralne linije, a *n* iznosi 5. Na **slici 3.23** prikazan je profil hrapavosti iz kojeg je vidljiv način računanja *Z*.



Slika 3.23 Profil hrapavosti i način računanja R_z.

Određivanje parametra R_z provedeno je shodno navedenoj normi. Prosječna maksimalna hrapavost profila za stanje pokusa *m* se računa prema **(3.13)**.

$$R_{zm} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} R_{zmi}}{n} \quad \textbf{(3.13)}$$

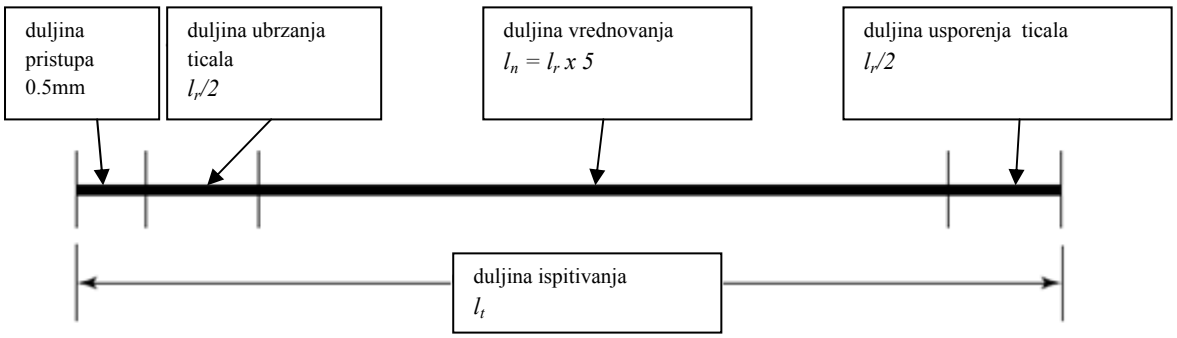
gdje je R_{zmi} hrapavost površine R_z za i-to mjerenje stanja pokusa *m*, a *n* ukupan broj mjerenja, a računa se prema izrazu **(3.14).**

$$R_{zmi} = \frac{\sum_{i=1}^{5} Zi}{5} \quad \textbf{(3.14)}$$

a Z_i prema **(3.15)**

$$Z_i = P_i + V_i \quad \textbf{(3.15)}$$

Za mjerenje navedenih parametara hrapavosti ticalom, potrebno je pravilno odabrati i valnu duljinu filtera profila (*″Cutoff λc″*) koji određuje koje valne duljine pripadaju hrapavosti, a koje valovitosti. Isto tako, treba odrediti i referentnu dužinu za ocjenu hrapavosti, a njena dužina jednaka je iznosu valne duljine filtera profila *″Cutoff λc″.* Ukupna duljina ispitivanja l_t hrapavosti površine je sastavljena od duljine pristupa, duljine ubrzanja ticala, duljine vrednovanja l_n koja je sastavljena od 5 referentnih duljina l_r, i usporenja ticala, **slika 3.24.**

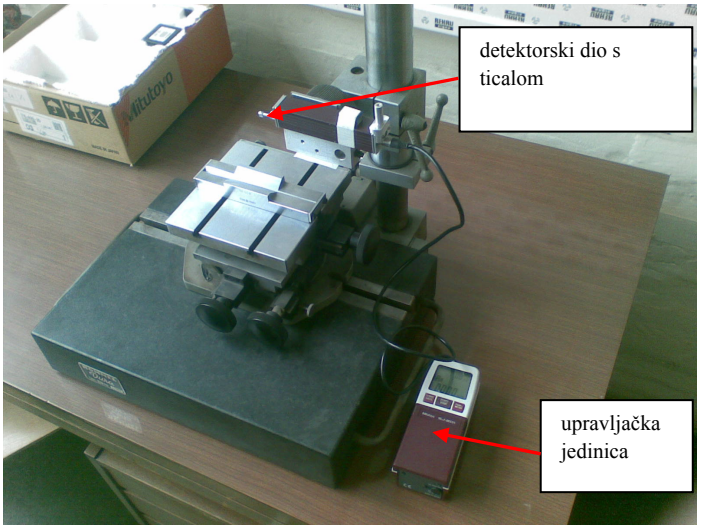


Slika 3.24 Prikaz sastavnih dijelova duljine ispitivanja.

Mjerenjem hrapavosti uzoraka izrađenih u prethodnom istraživanju ustanovljeno je da su vrijednosti R_a i R_z prilično velike te su stoga prema naputcima norme ISO 4288 [147] odabrane tablične vrijednosti za *″Cutoff λc″* 8 mm, za referentnu duljinu 8 mm, a za duljinu vrednovanja 40 mm. Iako se radi o vrijednostima koje su preporučene normom, zbog nemogućnosti korištenja uređaja s takvim rasponom namještanja vrijednosti za *″Cutoff λc″*, u konzultaciji sa stručnjacima iz područja mjerenja hrapavosti tehničkih površina odlučeno je da se mjerenja provedu dostupnim uređajem čije mogućnosti namještanja vrijednosti za *″Cutoff λc″* iznose maksimalno 2,5 mm. To znači da je ukupna duljina vrednovanja bila dosta manja, sveukupno 12,5 mm, no bez obzira na tu činjenicu, eventualne razlike u odabranim parametrima koji definiraju hrapavost naštrcanih površina aluminija su se mogle detektirati.

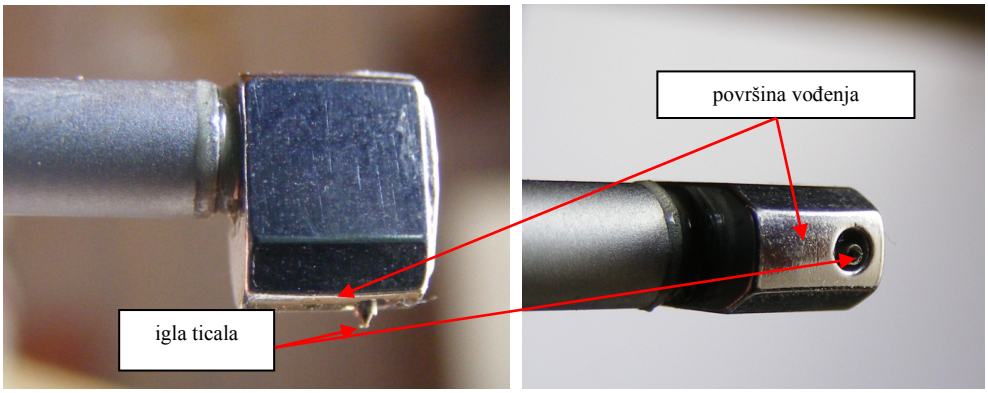
Stoga je za mjerenje korišten prijenosni uređaj za mjerenje površinske hrapavosti Mitutoyo SJ – 201, **slika 3.25**, koji je smješten na Katedri za alatne strojeve, na kojemu je prije mjerenja

izvršena provjera umjerenosti odgovarajućim etalonom te su namješteni svi potrebni parametri uređaja za planirano mjerenje parametara hrapavosti R_a i R_z.



Slika 3.25 Uređaj s ticalom za 2D ispitivanje amplitudnih parametara hrapavosti.

Slika 3.26 prikazuje iglu ticala uređaja Mitutoyo SJ-201 u uvećanom mjerilu. Vidi se da ticalo nema klasično vođenje igle pomoću nožica, već je igla predopterećena s oprugom tako da pri skeniranju površine ima vođenje preko cijele površine ticala.



Slika 3.26 Igla ticala uređaja Mitutoyo SJ-201.

3.5 Opis metodologije korištene za izradu i vrednovanje matematičkih modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na mjerena svojstva sloja

Rezultati mjerenja mehaničkih svojstava, geometrijskih značajki i korozijske postojanosti naštrcanih slojeva su statistički obrađeni pomoću programskog paketa DESIGN EXPERT 7 te su pomoću navedenog software-a izrađeni matematički modeli za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na mjerena svojstva sloja [148]. Prikladnost modela određivana je pomoću F-testa te na temelju maksimalne vrijednosti koeficijenata determinacije, R-kvadrata (”Adjusted R-Squared” i ”Predicted R-Squared”).

Provedena je analiza varijance izrađenih modela (”ANOVA”). Primjenom F-testa određivana je značajnost izrađenih modela, značajnost pojedinih članova modela te Odstupanje od modela testiranjem hipoteza H_o prema alternativnoj hipotezi H_1. F-test se provodi tako da se od izračunanih procjenjenih varijanci analiziranih skupova podataka veća stavlja u brojnik, a manja u nazivnik zbog čega će F-vrijednost biti uvijek veća od 1. Za odgovarajuće stupnjeve slobode brojnika i nazivnika se očitava desni prag značajnosti, F_0. Ako je izračunana F-vrijednost veća od F_0, hipoteza H_0 se odbacuje kao neistinita i prihvaća se alternativna hipoteza H_1 [149]. Vjerojatnost odgovara površini ispod krivulje F-razdiobe koja je određena pripadajućom F vrijednosti.

F- vrijednost modela je omjer procjenjene varijance modela i procjenjene varijance ostataka koji pokazuje relativan doprinos procjenjene varijance modela procjenjenoj varijanci ostataka. Veliki broj ukazuje na to da je varijanca u velikoj mjeri objašnjena modelom, a mali broj da je varijanca moguća zbog šumova. Vrijednost ″Prob>F″ analizirane F-vrijednosti modela je vjerojatnost da je hipoteza H_0 istinita (da model nije značajan). Kada je vrijednost ″Prob>F″ manja od 0.05, znači da je model značajan, a u obrnutom slučaju da je model neznačajan.

F- vrijednost člana modela je omjer procjenjene varijance člana modela i procjenjene varijance ostataka koji pokazuje relativan doprinos procjenjene varijance člana modela procjenjenoj varijanci ostataka. Veliki broj ukazuje na to da je varijanca u velikoj mjeri objašnjena članom modela, a mali broj da je varijanca moguća zbog šumova. Vrijednost ″Prob>F″ analizirane F-vrijednosti člana modela je vjerojatnost da je hipoteza H_0 istinita (da

član modela nije značajan). Kada je vrijednost ″Prob>F″ manja od 0.05, znači da je član modela značajan, a u obrnutom slučaju da je član modela neznačajan.

F- vrijednost Odstupanje od modela je omjer procjenjene varijance Odstupanja od modela i procjenjene varijance Čiste greške koji pokazuje relativan doprinos procjenjene varijance Odstupanja od modela procjenjenoj varijanci Čiste greške. Veliki broj ukazuje na to da je varijanca u velikoj mjeri objašnjena Odstupanjem od modela, a mali broj da je varijanca moguća zbog šumova. Što je broj veći, veća je vjerojatnost da izrađeni model ne opisuje dobro pojavu. Vrijednost ″Prob>F″ analizirane F-vrijednosti Odstupanja od modela je vjerojatnost da je hipoteza H_0 istinita (da Odstupanje od modela nije značajno). Kada je vrijednost ″Prob>F″ manja od 0.05, znači da je Odstupanje od modela značajno, a u obrnutom slučaju da je Odstupanje od modela neznačajno.

Prema potrebi, provodi se redukcija modela eliminacijom unatrag, tj. isključivanjem neznačajnih članova čija vrijednost ”Prob>F” je veća od 0,05. Ovakvim pristupom redukciji modela eliminacijom unatrag, svi članovi imaju mogućnost uključivanja te je dobiveni model znatno robustniji od pristupa uključivanjem unaprijed. U nastavku su objašnjene veličine koje su korištene za analizu i vrednovanje kvalitete izrađenih matematičkih modela.

″R-Squared″- R-kvadrat je koeficijent determinacije koji predstavlja procjenu ukupne varijacije podataka objašnjenih pomoću modela, a izračunava se prema izrazu **(3.16)**:

$$R^2 = 1 - \left[\frac{SS_{ost}}{SS_{ost} + SS_{model}}\right] \qquad \textbf{(3.16)}$$

gdje je SS_{ost} – suma kvadrata ostataka, a SS_{model} – suma kvadrata modela.

”Adjusted R-Squared”- Prilagođeni R-kvadrat je R-kvadrat prilagođen broju stupnjeva slobode modela u odnosu na broj stanja pokusa, a izračunava se prema izrazu **(3.17)**:

$$R^2_{adj} = 1 - \left[\left(\frac{SS_{ost}}{df_{ost}}\right) / \left(\frac{SS_{ost} + SS_{model}}{df_{ost} + df_{model}}\right)\right] \qquad \textbf{(3.17)}$$

gdje je SS_{ost} – suma kvadrata ostataka, SS_{model} – suma kvadrata modela, df_{ost} – stupnjevi slobode ostataka, df_{model} – stupnjevi slobode modela.

"Predicted R-Squared" - Predviđeni R-kvadrat je mjera iznosa varijacija u novim podacima objašnjenim pomoću modela. Oba R-kvadrata (”Adjusted R-Squared” i ”Predicted R-Squared”) trebala bi biti blizu jedinice, a ako su jednaki jedinici onda je 100% varijacije

promatranih vrijednosti objašnjeno modelom. Razlika između prilagođenog R-kvadrata i predviđenog R-kvadrata ne smije biti veća od 0,2 [148]. Ako je razlika znatno veća, postoji sumnja u vjerodostojnost podataka ili izrađenog matematičkog modela. Ukoliko je prilagođeni R-kvadrat veći od 75% model se može smatrati značajnim [150]. Predviđeni R-kvadrat izračunava se prema izrazu **(3.18)**:

$$R^2_{pred} = 1 - \left[\frac{PRESS}{SS_{ost} + SS_{model}}\right] \quad \textbf{(3.18)}$$

gdje su SS_{ost} – suma kvadrata ostataka, SS_{model} – suma kvadrata modela, *″PRESS″* – Predviđena suma kvadrata ostataka. Predviđena suma kvadrata ostataka izračunava se prema izrazu **(3.19)**:

$$″PRESS″ = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{e_i}{1-h_{ii}}\right)^2 \quad \textbf{(3.19)}$$

gdje je e_i –ostatak, odnosno razlika između izračunate i stvarne vrijednosti, h_{ii} - vrijednost ″Leverage″.

″Leverage″-Utjecaj na model: nalazi se u rasponu od 0 do 1 i pokazuje koliko pojedino stanje plana pokusa utječe na predviđene vrijednosti modela. Ako model prolazi kroz pojedinu točku pokusa, tada je vrijednost ostatka u toj točki jednaka nuli i ta točka kontrolira model. Ta pojava naziva se ”Leverage” i u navedenom slučaju jednaka je jedinici. Visoki iznos vrijednosti ”Leverage” je nepovoljan, jer ukoliko postoji neočekivana greška mjerenja u takvoj točki, ta greška snažno utječe na model. ″Leverage″ - Utjecaj na model izračunava se prema izrazu **(3.20)**:

$$H = X(X^T X)^{-1} X^T = h_{ij} \quad \textbf{(3.20)}$$

gdje je *X* matrica podataka veličine *n x p,* a *H* je simetrična matrica. Dijagonalni elementi h_{ii} su vrijednosti ″Leverage″ za i-to stanje pokusa.

″Internally Studentized Residuals″- Interno Studentizirani ostaci su ostaci podijeljeni s procjenjenom standardnom pogreškom (ostaci izračunati po Student-ovoj t-razdiobi). Vrijednost mjeri broj standardnih devijacija koje razdvajaju stvarne i predviđene vrijednosti. Interno Studentizirani ostaci se izračunavaju prema izrazu **(3.21)**:

$$r_i = \frac{e_i}{s\sqrt{1-h_{ii}}} \quad \textbf{(3.21)}$$

gdje je e_i – ostatak, odnosno razlika između izračunate i stvarne vrijednosti, s - procjenjena standardna pogreška, h_{ii} - vrijednost ″leverage″.

″Externally Studentized Residuals″- Eksterno Studentizirani ostaci je vrijednost dobivena kada se iz analize izostavi stvarna vrijednost analiziranog stanja pokusa dok se vrijednost toga stanja procjenjuje uz pomoć ostalih stanja pokusa (ovi ostaci su također izračunati po Student-ovoj t-razdiobi). Time se provjerava da li ispitivano stanje pokusa slijedi model s koeficijentima koji su procjenjeni iz ostalih stanja pokusa, tj. da li je konzistentno s ostalim podacima modela. Eksterno Studentizirani ostaci se izračunavaju prema izrazu **(3.22)**:

$$t_i = \frac{e_i}{s_{-i}\sqrt{1-h_{ii}}} \quad \textbf{(3.22)}$$

gdje je e_i –ostatak odnosno razlika između izračunate i stvarne vrijednosti, s_{-i} - procjenjena standardna pogreška kada se stvarna vrijednost izostavi i koristi izračunata pomoću ostalih stanja pokusa, h_{ii} - vrijednost ″Leverage″.

″DFFITS″- Razlika točke u odnosu na model je mjera koliko svako stanje pokusa ima utjecaja na izračunatu (predviđenu) vrijednost tj. kolika bi bila promjena u predviđenoj vrijednosti ako se ovo stanje pokusa ispusti. Razlika točke u odnosu na model se izračunava prema izrazu **(3.23)**:

$$DFFITS = \frac{\hat{y}_i - y_{i,-i}}{s_{-i}\sqrt{h_{ii}}} \quad \textbf{(3.23)}$$

gdje je $\hat{y}_i$ izračunata vrijednost, $y_{i,-i}$ izračunata vrijednost iz n-1 podatka jer se izostavlja analizirano stanje, s_{-i} - procjenjena standardna pogreška kada se stvarna vrijednost izostavi i koristi izračunata pomoću ostalih, h_{ii} - vrijednost ″Leverage″.

″Cook´s Distance″-Cook-ova udaljenost je mjera koja pokazuje koliko se regresija mijenja ako se ta točka izbriše. Velike vrijednosti Cook-ove udaljenosti povezane su s visokim "Leverage" vrijednostima i velikim Studentiziranim ostacima, a mogu biti uzrokovane greškom pri mjerenju, neadekvatnim modelom ili stanjem pokusa daleko od ostalih stanja pokusa. Cook-ova udaljenost se izračunava prema izrazu **(3.24)**:

$$D_i = \frac{r_i^2}{p}\left(\frac{h_{ii}}{1-h_{ii}}\right) \quad \textbf{(3.24)}$$

gdje je r_i^2 –interno Studentiziran ostatak, p –broj prilagođavanih parametara, h_{ii} - vrijednost ″Leverage″.

″Lack of fit″- Odstupanje od modela je veličina koja govori o varijaciji vrijednosti mjerene veličine kod ponavljanja istovjetnih stanja plana pokusa oko njihovih prosječnih vrijednosti. Ako je ova vrijednost značajna, to znači da je varijacija ponovljenih stanja pokusa veća od varijacije vrijednosti za pojedino stanje pokusa predviđeno modelom. Analiza Odstupanja od modela se provodi tako da se izračuna F_0-vrijednost za izrađeni model prema izrazu **(3.25)**:

$$F_0 = MS_{LOF}/MS_{PE} \quad \textbf{(3.25)}$$

gdje je MS_{LOF} srednji kvadrat odstupanja vrijednosti Odstupanja od modela koji se izračunava prema izrazu **(3.26)**, MS_{PE} srednji kvadrat odstupanja vrijednosti Čiste greške koja se izračunava prema izrazu **(3.27):**

$$MS_{LOF} = SKO_{LOF}/df_{LOF} \quad \textbf{(3.26)}$$

$$MS_{PE} = SKO_{PE}/df_{PE} \quad \textbf{(3.27)}$$

gdje je SKO_{LOF} suma kvadrata odstupanja vrijednosti Odstupanje od modela koje se izračunava prema izrazu **(3.28)**:

$$SKO_{LOF} = SKO_{model} - SKO_{PE} \quad \textbf{(3.28)}$$

gdje je SKO_{model} suma kvadrata odstupanja za model koja se izračunava prema izrazu **(3.29)**, a SKO_{PE} suma kvadrata odstupanja za Čistu grešku koja se izračunava prema izrazu **(3.30)**:

$$SKO_{model} = \sum_{i=1}^{N}\left(y_i - \hat{y}_{\iota,i}\right)^2 \quad \textbf{(3.29)}$$

$$SKO_{PE} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M,i}\left(y_{ij} - y_{pros,i}\right)^2 \quad \textbf{(3.30)}$$

gdje je y_i - stvarna vrijednost, $\hat{y}_{\iota,i}$ - modelom izračunata vrijednost za stanje i, y_{ij} –stvarna vrijednost stanja i i ponavljanja j, a $y_{pros,i}$ - prosječna vrijednost za stanje i.

″Pure Error″- Čista greška je greška ponavljanja pojedinih stanja pokusa u svrhu procjene varijance odziva kao i broja stupnjeva slobode za adekvatno statističko testiranje izrađenog modela.

″Adequate precision″ - Adekvatna preciznost je mjera raspona predviđenog odziva u odnosu na njegovu grešku, radi se o omjeru signal-šum. Poželjno je da je omjer veći od 4. Izračunava se prema izrazu **(3.31)**:

$$\left[\frac{\max(\hat{y})-\min(\hat{y})}{\sqrt{\bar{V}(\hat{y})}}\right] > 4 \qquad \textbf{(3.31)}$$

gdje je $\hat{y}$ izračunata (maks. i min.) vrijednost za odziv nekog stanja plana pokusa podijeljena s prosječnom predviđenom pogreškom, a $\bar{V}(\hat{y})$ se računa prema izrazu **(3.32)**:

$$\bar{V}(\hat{y}) = \frac{p\,\sigma^2}{n} \qquad \textbf{(3.32)}$$

gdje je p - broj parametara modela (uključujući slobodni član i koeficijente interakcija), n - broj eksperimenata, σ^2 - varijanca ostataka.

″Variance inflation factor″- Faktor inflacije varijance mjeri koliko je varijanca modela porasla smanjenjem ortogonalnosti u planu pokusa. Ako je neki faktor ortogonalan u odnosu na sve ostale, tada vrijednost Faktora inflacije varijance iznosi 1. Vrijednosti veće od 1, a pogotovo veće od 10, ukazuju na veliku međusobnu povezanost. Faktor inflacije varijance se izračunava prema izrazu **(3.33)**:

$$VIF = \frac{1}{1-R_i^2} \qquad \textbf{(3.33)}$$

gdje je R_i^2 višestruki koeficijent korelacije za određeni faktor, a računa se u odnosu na sve ostale faktore modela.

Nakon što se provede statistička obrada dobivenih vrijednosti svojstava sloja očekuje se dobivanje matematičkih modela oblika prikazanog izrazom **(3.34)**:

$$Y = b_0 + \sum_{j=1}^{k} b_j x_j + \sum_{i<j}^{k} b_{ij} X_i X_j + \sum_{j=1}^{k} b_{jj}\, x_j^2 \qquad \textbf{(3.34)}$$

gdje je b_0 slobodni član, $\sum_{j=1}^{k} b_j x_j$ su glavni efekti, $\sum_{i<j}^{k} b_{ij} X_i X_j$ su interakcije prvog reda i $\sum_{j=1}^{k} b_{jj}\, x_j^2$ su kvadratni članovi izrađenog matematičkog modela.

Regresijska analiza se provodi s kodiranim vrijednostima faktora i koeficijenti se izračunavaju prema tom kodiranju.

Matematički model sa stvarnim vrijednostima faktora se prevodi u model s kodiranim vrijednostima faktora prema izrazu **(3.35):**

$$X_{kod} = \frac{X_{stv} - \overline{X}}{(X_+ - X_-)/2} \qquad \textbf{(3.35)}$$

gdje je X_{stv} stvarna vrijednost faktora, $\overline{X}$ aritmetička sredina stvarne vrijednosti faktora, X_+ gornja razina stvarne vrijednosti faktora i X_- donja razina stvarne vrijednosti faktora.

Dijagnostičkim alatima programa je provjeravano je da li postoji ”grubo” odskakanje neke od točaka modela od stvarne izmjerene vrijednosti promatranog svojstva. Za grafičko prikazivanje odabran je način interpretacije konturnom plohom i 3D površinom. Za svako pojedino stanje pokusa nisu provedena ponavljanja jer to za odzivne vrijednosti prionljivosti, geometrijske značajke i korozijske postojanosti znači veliki dodatni trošak, a umjesto toga je centralna točka plošno centriranog centralno-kompozitnog plana pokusa ponovljena 8 puta, koja je i omogućila provođenje prethodno objašnjene analize Odstupanje od modela.

Princip hijerarhije modela implicira da u slučaju kada model sadrži značajne članove višeg reda i značajne interakcije, model nužno mora imati i članove nižeg reda od kojih su sastavljeni članovi višeg reda [151]. Stoga su u nekim modelima zadržani članovi koji samostalno nisu značajni, ali je prilikom izrade modela uočeno da imaju značajan kvadratan član i jednu ili više interakcija čijim uključivanjem se dobivaju veći koeficijenti determinacije.

4. IZRADA MATEMATIČKIH MODELA ZA OPISIVANJE UTJECAJA PARAMETARA NAŠTRCAVANJA NA SVOJSTVA NAŠTRCANOG SLOJA

4.1 Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem prionljivosti naštrcanog sloja

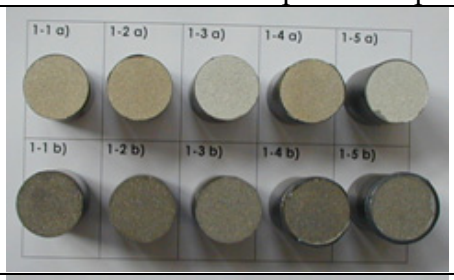
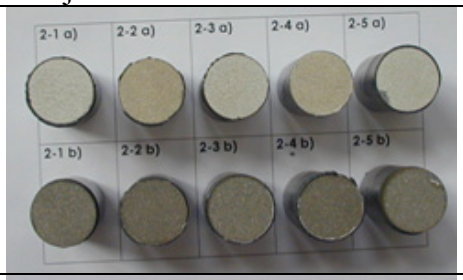
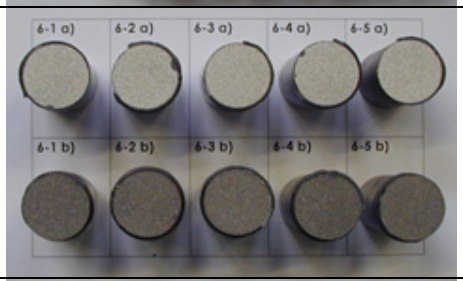
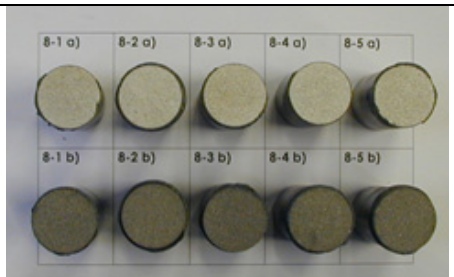
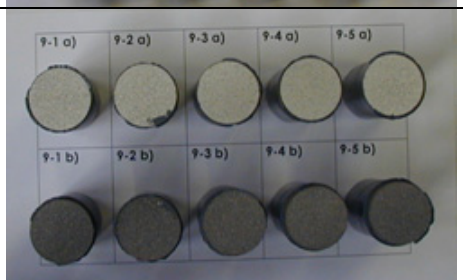
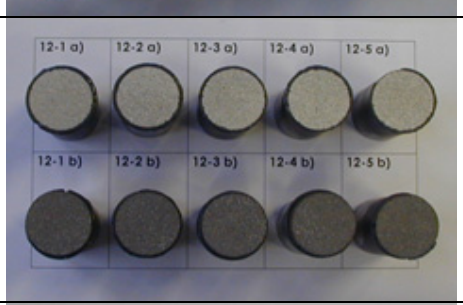
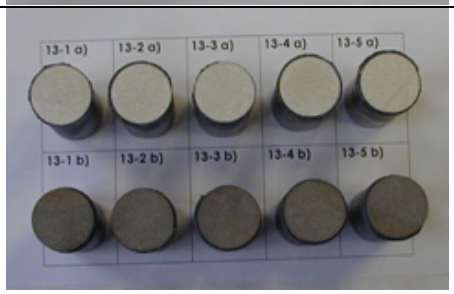
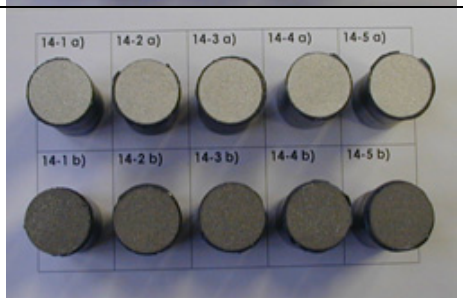
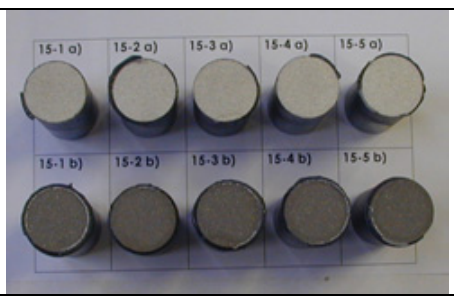
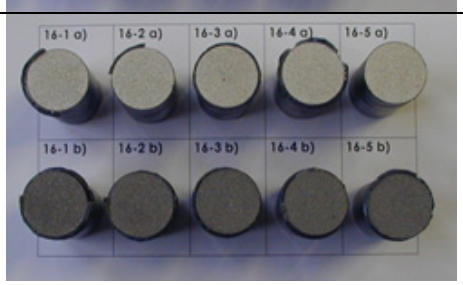
Radi smanjenja opsega ispitivanja prionljivosti, iz planiranog velikog plošno centriranog centralno-kompozitnog plana pokusa je izvučen manji plošno centrirani centralno-kompozitni plana pokusa. Takvim pristupom je omogućeno da se prema potrebi i mogućnostima nastavi ispitivanje do velikog plana pokusa pri čemu je moguće korištenje do tada izmjerenih rezultata. **Tablica 4.1** prikazuje dobivene vrijednosti prionljivosti naštrcanog sloja u MPa po stanjima plana pokusa s pripadajućim oznakama za svaki plan pokusa radi lakšeg praćenja a **tablica 4.2** prikazuje čeone površine epruveta nakon kidanja.

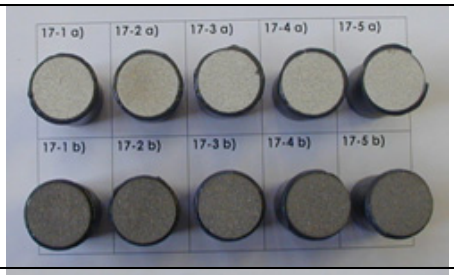
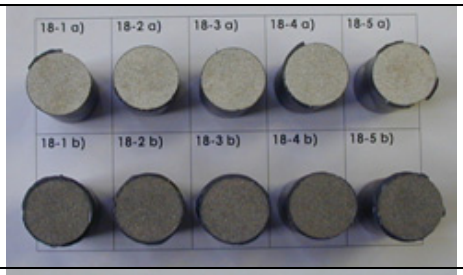
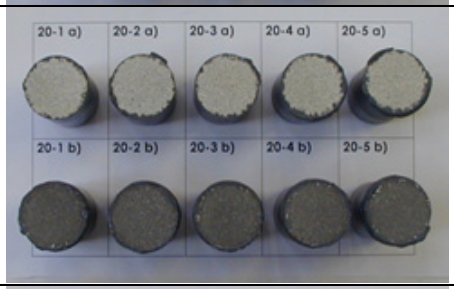
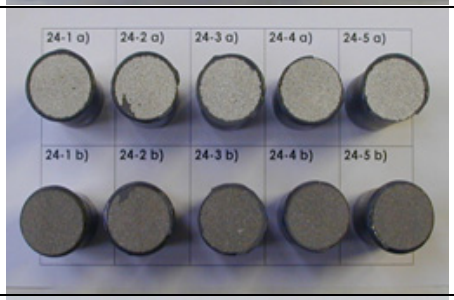
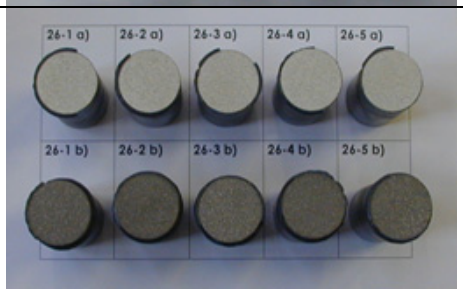
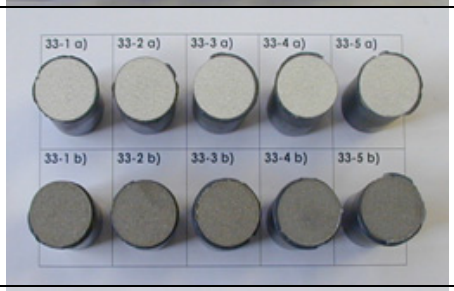
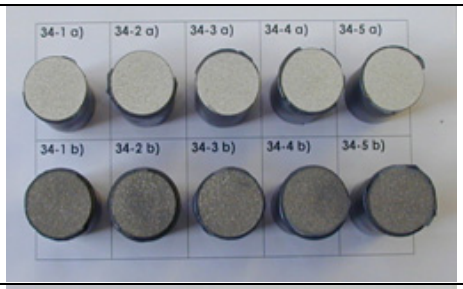
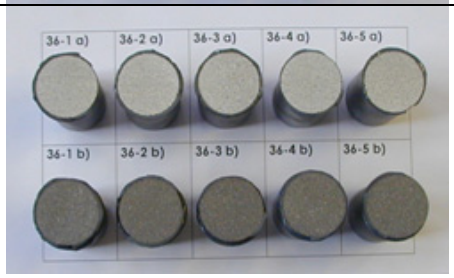
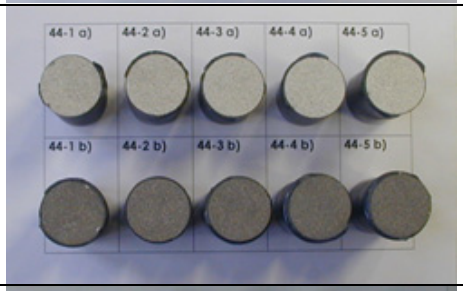
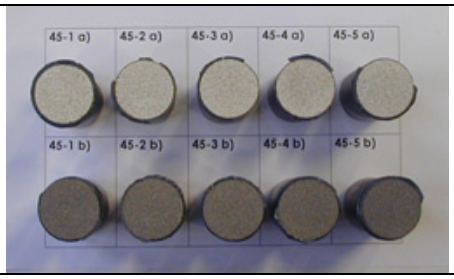
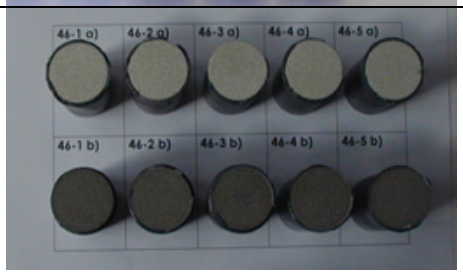
Tablica 4.1 Rezultati mjerenja prionljivosti sloja po stanjima plana pokusa.

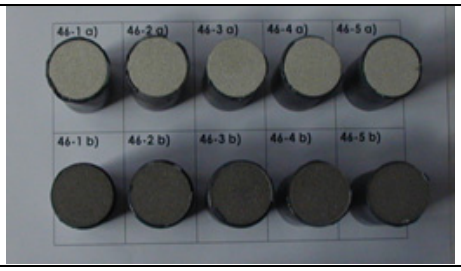
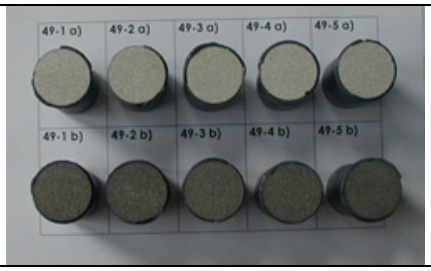
Oznaka stanja velikog plana pokusa	Oznaka stanja prema malom planu pokusa	Prionljivost sloja *R* [MPa]						
		1	2	3	4	5	$\overline{X}_{Rm}$ [MPa]	s_{Rm} [MPa]
1	(8)	4.91	3.03	3.53	3.93	4.06	3.89	0.70
2	(4)	4.77	3.92	5.01	3.62	3.08	4.08	0.80
4	(21)	4.83	7.23	6.58	4.13	4.55	5.47	1.36
6	(5)	9.01	7.74	5.88	8.10	4.51	7.05	1.82
8	(1)	8.59	5.88	7.65	6.48	6.90	7.10	1.05
9	(12)	12.53	8.07	7.17	6.48	9.30	8.71	2.38
11	(26)	6.32	5.51	8.24	4.04	5.53	5.93	1.53
12	(18)	22.31	19.96	15.37	11.01	18.24	17.38	4.37
13	(16)	0.35	1.94	0.90	1.35	0.71	1.05	0.61
14	(6)	8.88	5.43	5.28	5.37	3.76	5.74	1.89
15	(2)	-	1.36	1.43	2.00	1.87	1.67	0.32
16	(3)	9.06	8.22	6.21	5.57	8.16	7.44	1.48
17	(25)	12.82	9.05	12.39	7.77	6.06	9.62	2.93
18	(24)	9.78	7.90	8.28	7.50	6.36	7.97	1.25
20	(22)	18.77	17.73	16.50	20.10	17.59	18.14	1.36
23	(19)	12.12	12.32	8.58	8.99	9.41	10.28	1.79
24	(9)	20.36	20.81	22.00	17.69	21.11	20.40	1.63
26	(14)	6.08	6.50	7.28	6.60	7.02	6.70	0.47
33	(20)	2.17	2.79	2.75	1.87	2.33	2.38	0.39
34	(17)	7.78	7.27	6.76	6.39	5.63	6.76	0.82
36	(7)	20.58	20.00	18.73	17.99	18.04	19.07	1.17
44	(23)	19.91	12.37	9.71	9.10	10.01	12.22	4.47
45	(11)	13.07	11.91	12.18	10.47	10.81	11.68	1.06
46	(13)	2.33	2.64	2.36	2.37	2.30	2.40	0.14
47	(15)*	-	23.74	22.78	22.20	21.08	22.45	1.11
49	(10)	11.28	12.79	8.52	9.91	11.02	10.70	1.60

$\overline{X}_{Rm}$– aritmetička sredina svih mjerenja, s_{Rm}- standardna pogreška

Tablica 4.2 Prikaz čeonih površina epruveta nakon kidanja.

1.		2.	
4.		6.	
8.		9.	
11.		12.	
13.		14.	
15.		16.	

17.		18.	
20.		23.	
24.		26.	
33.		34.	
36.		44.	
45.		46.	

47.		49.	

Iz **tablice 4.2** vidljiv je izgled epruveta nakon ispitivanja prionljivosti. Brojevi označavaju stanja pokusa velikog plošno centriranog centralno-kompozitnog plana pokusa, a iz priloženog je vidljivo da su sva ispitivanja prošla korektno. Aluminijski slojevi su ostali zalijepljeni na pomoćnim epruvetama što potvrđuje da se radi o adhezijskom lomu te se rezultati ispitivanja mogu koristiti za izradu modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na prionljivost sloja.

4.2 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem prionljivosti naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na prionljivost sloja

Statističkom obradom rezultata dobivenih mjerenjem prionljivosti naštrcanog sloja pristupilo se izradi matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na prionljivost naštrcanog sloja, odnosno modela kojim će se moći ovisno o ulaznim tehnološkim parametrima izračunati (predvidjeti) prionljivost naštrcanog sloja. Analiza varijance je pokazala da se ovisnost prionljivosti naštrcanog sloja o ulaznim parametrima plinskog naštrcavanja može najbolje opisati reduciranim kvadratnim matematičkim modelom. Navedena analiza varijance prikazana je **tablicom 4.3**.

Tablica 4.3 Analiza varijance za izrađeni reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja.

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Broj stupnjeva slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F -vrijednost	P - vrijednost Prob > F	Značajnost
Model	886.13	12	73.84	90.47	< 0.0001	**značajan**
Članovi modela						
A	66.12	1	66.12	81.00	< 0.0001	značajan
B	249.11	1	249.11	305.19	< 0.0001	značajan
C	90.82	1	90.82	111.27	< 0.0001	značajan
D	22.11	1	22.11	27.09	0.0002	značajan

E	20.64	1	20.64	25.28	0.0002	značajan
AC	11.46	1	11.46	14.04	0.0024	značajan
AE	33.37	1	33.37	40.88	< 0.0001	značajan
BD	8.79	1	8.79	10.77	0.0060	značajan
CE	36.96	1	36.96	45.28	< 0.0001	značajan
B^2	21.42	1	21.42	26.25	0.0002	značajan
C^2	4.15	1	4.15	5.09	0.0420	značajan
E^2	11.76	1	11.76	14.41	0.0022	značajan
Ostatak	10.61	13	0.82			
Odstupanje od modela	5.46	9	0.61	0.47	0.8401	**neznačajan**
Čista greška	5.15	4	1.29			
Ukupno	896.74	25				

A - brzina gibanja radnog komada

B – dobava praška

C - korak između dva paralelna prolaza radnog komada

D – udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja

E - pretlak zraka

F-vrijednost modela od 90.47 ukazuje na značajnost modela jer vjerojatnost da se pojavi tako velika vrijednost uslijed šuma iznosi samo 0.01%.

Vrijednost "Prob > F" manja od 0,05 za pojedine članove predloženog matematičkog modela govori u prilog značajnosti njihovog utjecaja. U ovom modelu su stoga značajni faktori A, B, C, D, E, AC, AE, BD, CE, B^2, C^2, E^2.

F- vrijednost veličine Odstupanje od modela od 0.47 znači da ova veličina nije značajna u odnosu na Čistu grešku. Postoji vjerojatnost od 84.01% da tako velika F-vrijednost veličine Odstupanje od modela nastaje zbog šuma. S obzirom da Odstupanje od modela nije značajno, model se prihvaća i nastavlja analizirati. U **tablici 4.4** prikazane su veličine koje opisuju kvalitetu izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela.

Tablica 4.4 Veličine koje opisuju kvalitetu izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja.

Procjena standardne devijacije	0.90
Aritmetička sredina	9.09
Koeficijent varijacije-%	9.94
PRESS (Predviđena suma kvadrata ostataka)	68.75
R^2-koeficijent determinacije	0.9882
R_{adj}^2- prilagođeni koeficijent determinacije	0.9772
R_{pre}^2- predviđeni koeficijent determinacije	0.9233
Adekvatna preciznost	34.681

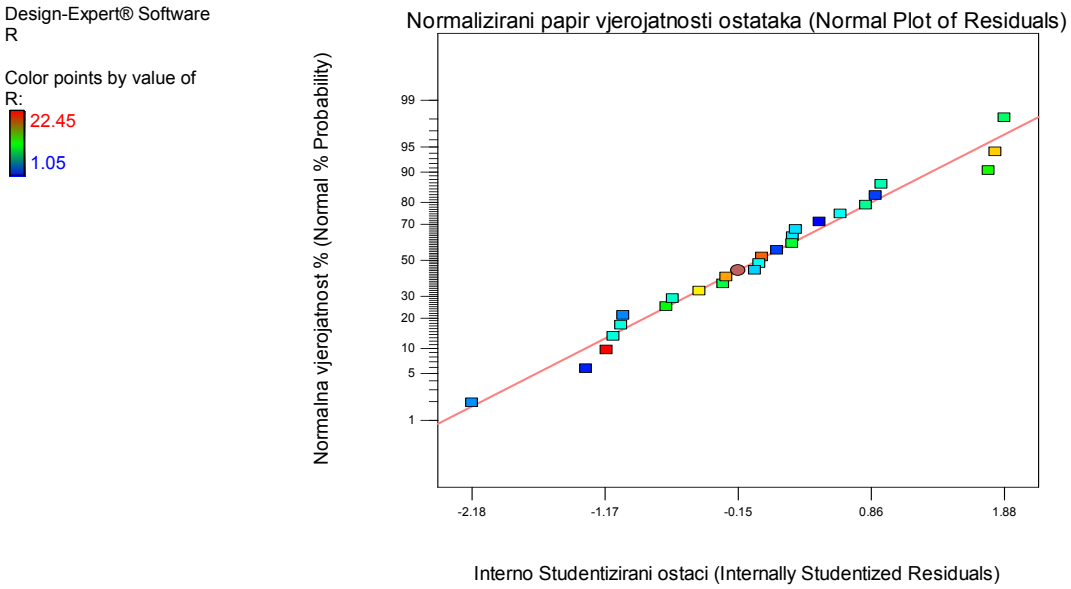
Vrijednost R_{pre}^2 od 0.9233 je usklađena s vrijednošću R_{adj}^2 koja iznosi 0.9772. Adekvatna preciznost mjeri odnos veličina signala u odnosu na šum, a kako je omjer 34.681 veći od traženog minimuma koji iznosi 4, jasno je da postoji primjeren signal i da se stoga ovaj model može koristiti za analizu u eksperimentalnom prostoru.

U **tablici 4.5** prikazane su procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član modela. Faktor inflacije varijance mjeri porast varijance modela smanjenjem ortogonalnosti u planu pokusa. Ako je član ortogonalan u odnosu na ostale članove modela, tada faktor inflacije varijance iznosi 1, a iz **tablice 4.5** je vidljivo da između članova modela nije u potpunosti zadržana ortogonalnost.

Tablica 4.5 Procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja.

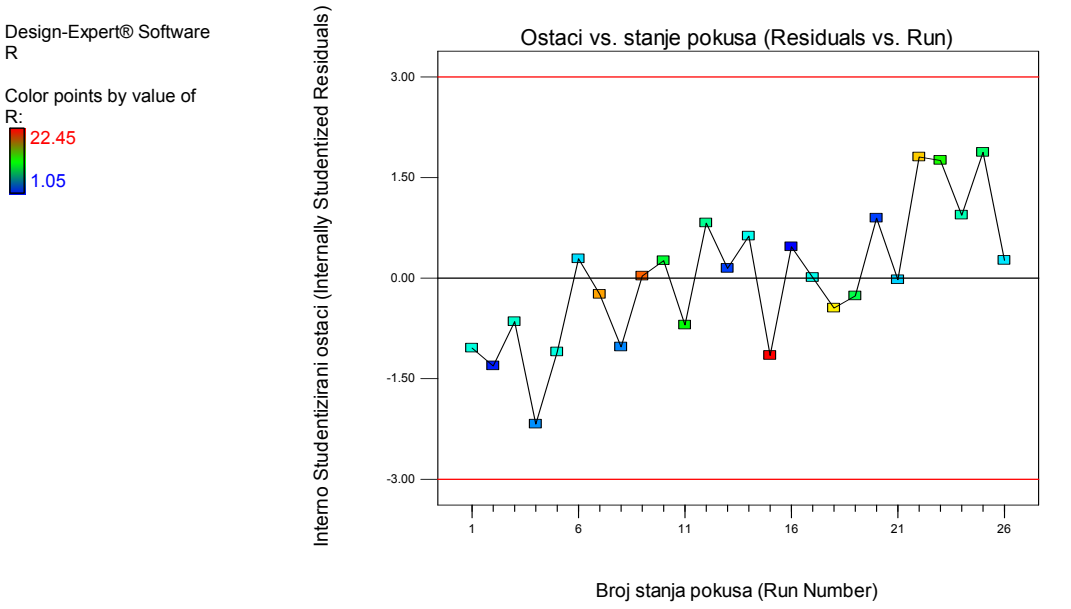
Član modela	Procjena koeficijenata	Stupnjeva slobode	Standardna pogreška	95% Interval povjerenja donja granica	95% Interval povjerenja gornja granica	Faktor inflacije varijance
Slobodni član	8.00	1	0.27	7.43	8.58	
A	2.50	1	0.28	1.90	3.10	1.22
B	-8.44	1	0.48	-9.48	-7.39	3.70
C	2.93	1	0.28	2.33	3.52	1.22
D	-2.51	1	0.48	-3.56	-1.47	3.70
E	1.39	1	0.28	0.80	1.99	1.22
AC	-2.05	1	0.55	-3.23	-0.87	4.01
AE	-3.49	1	0.55	-4.68	-2.31	4.01
BD	1.91	1	0.58	0.65	3.17	4.57
CE	-3.68	1	0.55	-4.86	-2.50	4.01
B^2	2.76	1	0.54	1.60	3.92	2.31
C^2	1.21	1	0.54	0.051	2.38	2.31
E^2	-2.05	1	0.54	-3.21	-0.88	2.31

Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka ispituje normalnost izmjerenih vrijednosti za pojedina stanja pokusa. **Slika 4.1** prikazuje normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za pojedino stanje pokusa. Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka u odnosu na vrijednosti predviđenog odziva ukazati će na problem ukoliko postoji neki obrazac razdiobe prikazanih ostataka u odnosu na vrijednosti izračunatog (predviđenog) odziva.



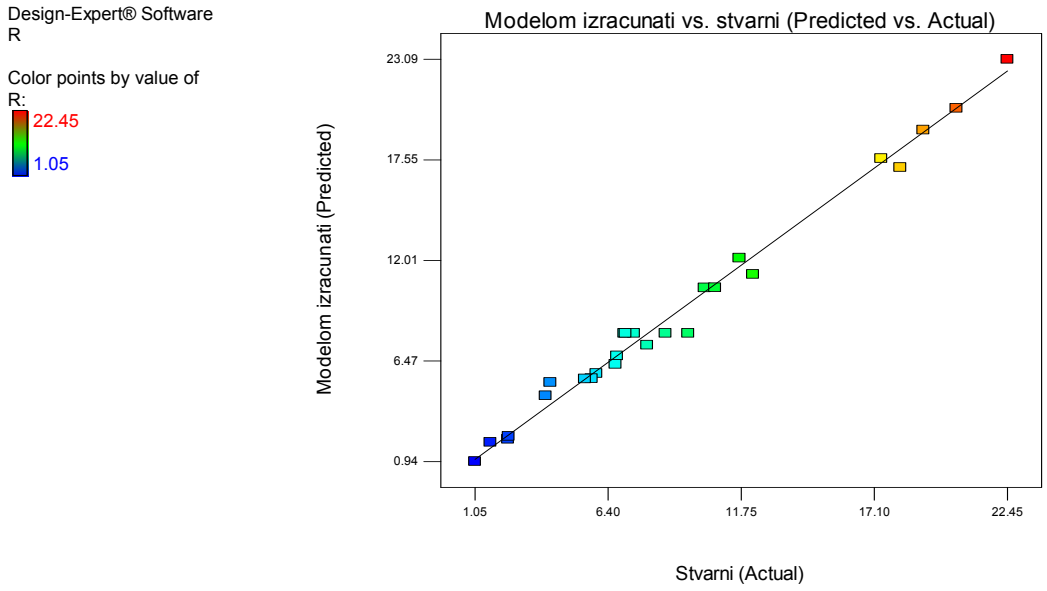
Slika 4.1 Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za izrađeni reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja.

Dijagram ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa provjerava postojanje sistematske pogreške koja je mogla utjecati na odziv tijekom provođenja eksperimenta. **Slika 4.2** prikazuje slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa. Vidljivo je da ne postoji sistematska pogreška u pozadini.



Slika 4.2 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja).

Slika 4.3 prikazuje odnos stvarnih i modelom izračunatih (predviđenih) vrijednosti. Vidljivo je da se vrijednosti dobro podudaraju.



Slika 4.3 Stvarni odziv u odnosu na modelom izračunati (matematički model za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja).

Završni matematički model s kodiranim vrijednostima faktora:

$$R = 8.00 + 2.50 \times \mathrm{A} - 8.44 \times \mathrm{B} + 2.93 \times \mathrm{C} - 2.51 \times \mathrm{D} + 1.39 \times \mathrm{E} - 2.05 \times \mathrm{A} \times \mathrm{C} - 3.49 \times \mathrm{A} \times \mathrm{E} + 1.91 \times \mathrm{B} \times \mathrm{D} - 3.68 \times \mathrm{C} \times \mathrm{E} + 2.77 \times \mathrm{B}^2 + 1.21 \times \mathrm{C}^2 - 2.05 \times \mathrm{E}^2 \quad \textbf{(4.1)}$$

Matematički model s kodiranim vrijednostima faktora se prevodi u model sa stvarnim vrijednostima faktora prema izrazu **(3.35).**

Završni matematički model sa stvarnim vrijednostima faktora:

$$R = -92.55 + 10.59 \times v_{pl} - 60.18 \times q_{pr} + 8.27 \times s - 0.20 \times \mathrm{l} + 98.69 \times p_z - 0.51 \times v_{pl} \times s - 3.50 \times v_{pl} \times p_z + 0.09 \times q_{pr} \times l - 3.68 \times \mathrm{s} \times p_z + 9.01 \times \mathrm{q}_{\mathrm{pr}}^2 + 0.30 \times \mathrm{s}^2 - 8.18 \times \mathrm{p}_{\mathrm{z}}^2 \text{ [MPa]} \quad \textbf{(4.2)}$$

v_{pl} - brzina gibanja radnog komada, [m/min]

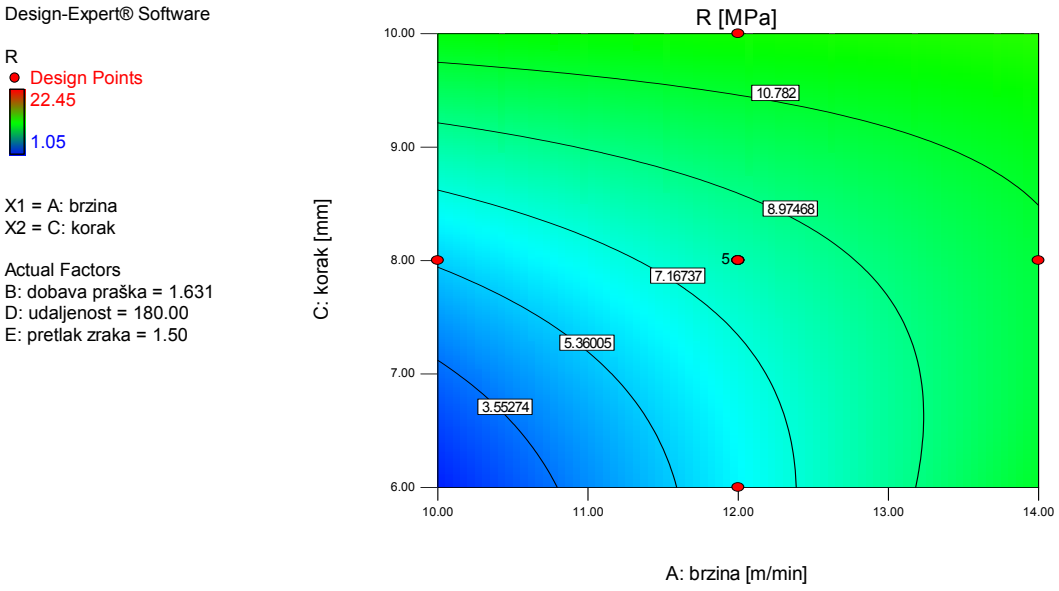
q_{pr} - dobava praška, [kg/h]

s - korak između dva paralelna prolaza radnog komada, [mm]

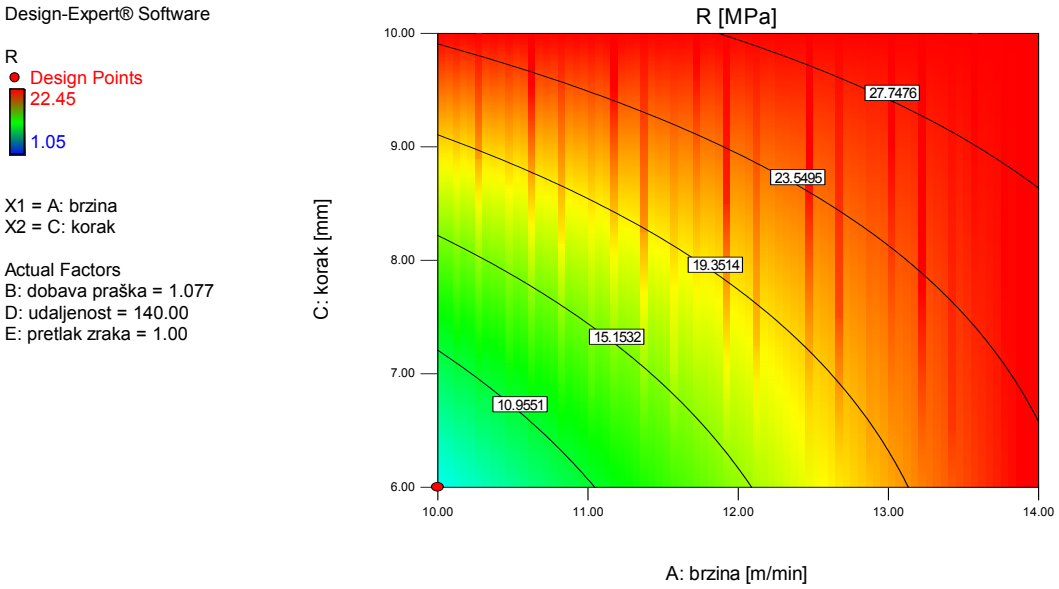
l- udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja, [mm]

p_z - pretlak zraka, [bar]

Na **slikama 4.4** i **4.5** su prikazani konturni prikazi matematičkog modela ovisnosti prionljivosti naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja, a **slike 4.6** i **4.7** prikazuju 3 D prikaze odzivnih površina navedenog matematičkog modela. Kako bi se uopće moglo grafički prikazati ovisnost prionljivosti o parametrima procesa, faktori B (dobava praška), D (udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja), E (pretlak zraka) su na navedenim slikama konstantni. Naravno, modelom je moguće izračunati vrijednosti prionljivosti sloja kod istovremene promjene svih faktora.

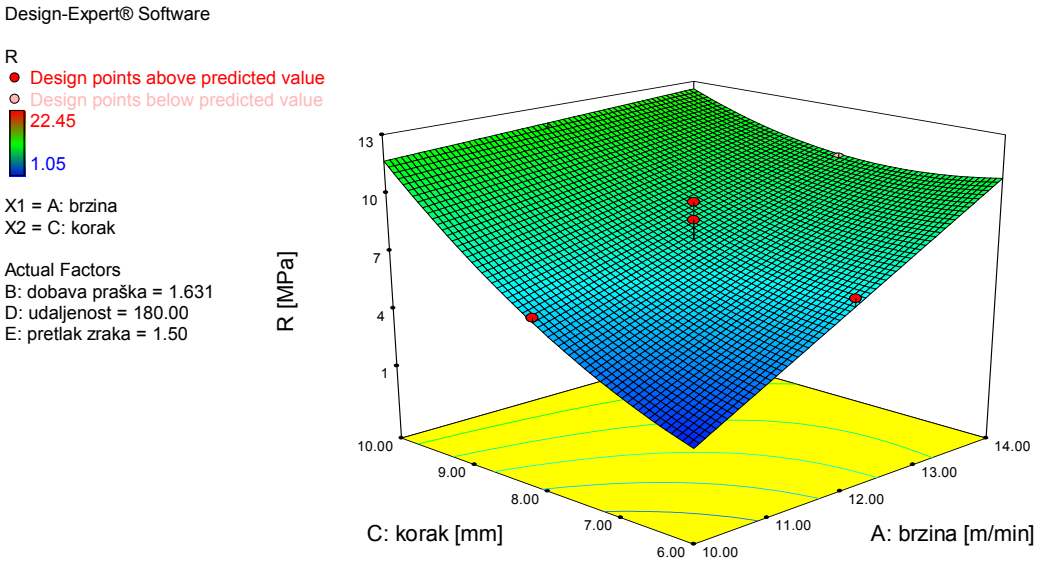


Slika 4.4 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti prionljivosti naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.631 kg/h, D = 180 mm, E = 1.5 bar).



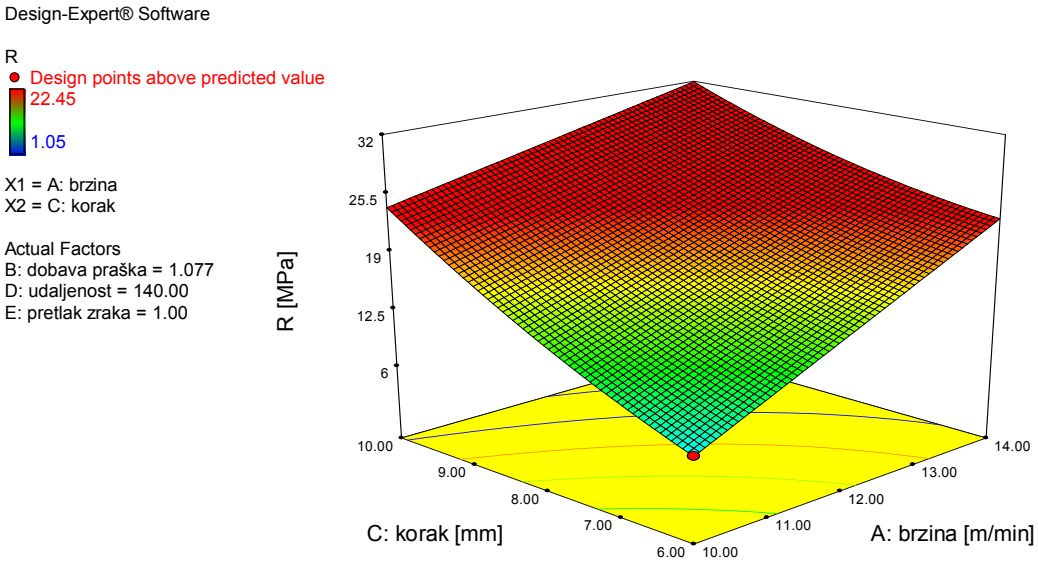
Slika 4.5 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti prionljivosti naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.077 kg/h, D = 140 mm, E = 1.0 bar).

.



Slika 4.6 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti prionljivosti naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.631 kg/h, D = 180 mm, E = 1.5 bar).

.



Slika 4.7 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti prionljivosti naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.077 kg/h, D = 140 mm, E = 1.0 bar).

Tablica 4.6 prikazuje vrijednosti prionljivosti i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobivene statističke podatke analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) prionljivosti naštrcanog sloja, a **tablica 4.7** prikazuje veličinu koeficijenta svakog člana navedenog modela.

Tablica 4.6 Vrijednosti prionljivosti i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) prionljivosti naštrcanog sloja.

Redni broj pokusa	Stvarna vrijednost	Modelom izračunata vrijednost	Ostatak	Utjecaj na model	Interno Studentizirani ostaci	Eksterno Studentizirani ostaci	Razlika točke u odnosu na model	Cook-ova udaljenost	Redoslijed izvođenja
1	1.05	0.94	0.11	0.926	0.468	0.453	1.608	0.212	16
2	22.45	23.09	-0.64	0.622	-1.154	-1.170	-1.500	0.168	15
3	5.93	5.78	0.15	0.622	0.265	0.255	0.327	0.009	26
4	12.22	11.25	0.97	0.622	1.755	1.930	* 2.48	0.390	23
5	4.08	5.29	-1.21	0.622	-2.179	-2.627	* -3.37	0.601	4
6	18.14	17.14	1.00	0.622	1.807	2.006	* 2.57	0.413	22
7	17.38	17.63	-0.25	0.622	-0.448	-0.434	-0.556	0.025	18
8	1.67	1.99	-0.32	0.926	-1.310	-1.352	* -4.80	* 1.66	2
9	20.40	20.39	9.817E	0.871	0.030	0.029	0.075	0.000	9

			-003						
10	2.38	2.16	0.22	0.926	0.895	0.888	* 3.15	0.776	20
11	6.76	6.76	3.028E -003	0.863	0.009	0.009	0.022	0.000	17
12	5.74	5.50	0.24	0.179	0.288	0.277	0.129	0.001	6
13	10.28	10.50	-0.22	0.183	-0.266	-0.256	-0.121	0.001	19
14	19.07	19.20	-0.13	0.663	-0.242	-0.233	-0.328	0.009	7
15	2.40	2.32	0.076	0.663	0.144	0.139	0.195	0.003	13
16	6.70	6.29	0.41	0.477	0.627	0.612	0.584	0.028	14
17	11.68	12.14	-0.46	0.467	-0.699	-0.685	-0.641	0.033	11
18	10.70	10.51	0.19	0.373	0.259	0.250	0.193	0.003	10
19	5.47	5.49	-0.017	0.373	-0.024	-0.023	-0.018	0.000	21
20	3.89	4.56	-0.67	0.477	-1.027	-1.029	-0.983	0.074	8
21	7.97	7.35	0.62	0.467	0.939	0.935	0.874	0.059	24
22	7.05	8.00	-0.95	0.087	-1.101	-1.111	-0.343	0.009	5
23	7.44	8.00	-0.56	0.087	-0.650	-0.635	-0.196	0.003	3
24	9.62	8.00	1.62	0.087	1.876	2.110	0.651	0.026	25
25	8.71	8.00	0.71	0.087	0.821	0.811	0.250	0.005	12
26	7.10	8.00	-0.90	0.087	-1.043	-1.047	-0.323	0.008	1

* Veće od graničnih vrijednosti

Tablica 4.7 Veličina koeficijenta svakog člana modela za izračunavanje (predviđanje) prionljivosti naštrcanog sloja.

R.br.	Redoslijed članova modela po apsolutnoj veličini pripadajućeg koeficijenta:	Koeficijent
	Linearni članovi:	
1.	p_z –pretlak zraka	98.69
2.	q_{pr} – dobava praška	-60.18
3.	v_{pl} – brzina gibanja radnog komada	10.59
4.	s – korak između dva paralelna prolaza radnog komada	8.27
5.	l - udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja	-0.20
	Članovi interakcija:	
1.	$s \times p_z$	3.68
2.	$v_{pl} \times p_z$	-3.50
3.	$v_{pl} \times s$	-0.51
4.	$q_{pr} \times l$	0.09
	Kvadratni članovi:	
1.	q_{pr}^2	9.01

2.	p_z^2	-8.18
3.	s^2	0.30

Prema provedenim analizama kojima je ispitivana kvaliteta izrađenog modela ovaj se model može smatrati primjenjivim. Bitno je naglasiti da su se za izračunavanje (predviđanje) prionljivosti pokazali značajni svi tehnološki parametri a značajni su i utjecaji četiri interakcije prvog reda kao i tri kvadratna člana.

4.3 Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem debljine naštrcanog sloja

Tablica 4.8 prikazuje dobivene vrijednosti debljine naštrcanog sloja u μm po stanjima plana pokusa.

Tablica 4.8 Dobivene vrijednosti debljine naštrcanog sloja po stanjima plana pokusa.

Oznaka stanja	Rezultati mjerenja debljine naštrcanog sloja, S [μm]											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\overline{X}_S$ [μm]	s_S [μm]
1	134	129	143	126	147	148	134	158	168	143	143	13.1
2	206	247	224	204	239	209	253	219	244	250	229	19.3
3	208	198	252	209	216	267	210	194	202	214	215	23.0
4	167	150	147	161	139	178	137	159	150	134	152	14.1
5	296	285	313	304	291	280	278	258	268	247	282	20.4
6	157	140	176	165	158	125	153	146	169	154	155	14.2
7	135	136	139	130	121	145	177	152	137	134	138	15.6
8	133	151	157	159	175	133	155	223	155	138	155	24.7
9	182	167	117	155	140	145	171	145	160	179	156	19.0
10	179	178	182	169	152	229	185	156	156	191	177	22.5
11	232	197	226	205	237	225	236	192	207	195	212	18.6
12	120	88.1	141	106	123	112	136	127	106	120	117	15.6
13	212	204	195	234	199	225	245	193	250	220	217	20.6
14	168	182	184	202	186	193	170	180	160	191	181	12.7
15	338	342	314	310	325	329	332	340	300	311	324	14.6
16	158	132	147	143	140	133	170	146	141	143	145	11.4
17	168	148	160	171	150	145	128	164	155	145	153	12.9
18	149	172	152	177	141	142	170	149	146	166	156	13.4
19	157	129	144	178	159	145	144	160	134	175	152	152
20	117	120	116	109	120	143	136	136	161	103	126	17.6
21	105	109	114	115	111	119	111	118	112	88.1	110	8.8
22	287	298	281	304	274	297	292	257	318	257	286	19.7
23	134	136	146	130	130	124	139	156	129	136	136	9.3

24	107	86.7	86.1	99.3	97.9	96.1	108	92.0	75.1	66.4	91.4	13.3
25	82.4	95.6	104	99.0	100	87.0	117	97.6	99.6	107	98.9	9.7
26	169	187	167	179	242	218	173	170	197	200	190	24.6
27	165	216	188	154	156	176	148	166	157	141	166	22.0
28	173	174	171	180	192	184	205	203	196	165	184	14.0
29	103	80.7	105	82.6	147	112	95.3	93.4	113	128	106	20.3
30	140	165	132	154	132	163	157	121	184	193	154	23.3
31	208	156	190	201	203	170	203	188	200	153	187	20.4
32	162	136	161	160	168	192	158	200	162	163	166	18.0
33	160	168	142	197	181	206	199	238	181	181	185	26.7
34	160	183	186	185	150	155	165	157	181	154	167	14.5
35	317	326	375	317	351	306	331	330	334	385	337	25.6
36	117	93.7	152	91.4	112	149	117	107	104	116	115	20.4
37	93.5	95.4	85.7	92.1	63.6	73.6	83.0	110	85.1	73.0	85.5	13.3
38	103	110	130	101	110	131	139	119	113	108	116	12.9
39	115	137	124	136	138	138	147	150	138	144	136	10.4
40	99.5	115	129	119	130	123	115	111	101	126	116	10.7
41	160	169	155	138	141	148	143	177	169	166	156	13.6
42	132	127	108	148	144	112	128	131	126	128	128	12.2
43	155	155	156	141	139	152	126	151	141	184	150	15.3
44	122	111	133	142	150	156	127	141	129	173	138	18.0
45	116	131	132	123	147	123	162	142	137	125	133	13.7
46	208	186	207	229	215	212	212	221	202	212	210	11.4
47	66.1	69.0	82.3	74.8	84.7	63.8	84.5	79.6	63.9	62.6	73.1	9.1
48	60.2	105	56.2	53.7	78.1	77.4	65.6	73.1	113	76.2	75.8	19.6
49	151	147	150	123	160	140	169	152	151	193	153	18.3
50	200	196	242	224	190	217	239	230	237	239	221	19.7

$\overline{X}_S$– aritmetička sredina svih mjerenja, s_S- standardna pogreška

4.4 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem debljine naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na debljinu sloja

Statističkom obradom rezultata dobivenih mjerenjem debljine naštrcanog sloja pristupilo se izradi matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na debljinu naštrcanog sloja, odnosno modela kojim će se moći ovisno o ulaznim tehnološkim parametrima izračunati (predvidjeti) debljinu naštrcanog sloja. Analiza varijance je pokazala da se ovisnost debljine naštrcanog sloja o ulaznim parametrima plinskog naštrcavanja može najbolje opisati reduciranim kvadratnim matematičkim modelom. Navedena analiza varijance prikazana je **tablicom 4.9**.

Tablica 4.9 Analiza varijance za izrađeni reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje debljine naštrcanog sloja.

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Broj stupnjeva slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F-vrijednost	P - vrijednost Prob > F	Značajnost
Model	1.585E+005	9	17614.27	255.81	< 0.0001	**značajan**
Članovi modela						
A	23417.63	1	23417.63	340.09	< 0.0001	značajan
B	72820.65	1	72820.65	1057.56	< 0.0001	značajan
C	49744.13	1	49744.13	722.43	< 0.0001	značajan
E	2076.37	1	2076.37	30.15	< 0.0001	značajan
AB	2189.57	1	2189.57	31.80	< 0.0001	značajan
AC	1522.14	1	1522.14	22.11	< 0.0001	značajan
AE	388.51	1	388.51	5.64	0.0224	značajan
BC	4814.26	1	4814.26	69.92	< 0.0001	značajan
C^2	1555.22	1	1555.22	22.59	< 0.0001	značajan
Ostatak	2754.28	40	68.86			
Odstupanje od modela	2499.40	33	75.74	2.08	0.1585	**neznačajan**
Čista greška	254.87	7	36.41			
Ukupno	1.613E+005	49				

A - brzina gibanja radnog komada

B - dobava praška

C - korak između dva paralelna prolaza radnog komada

E - pretlak zraka

F-vrijednost modela od 255.81 ukazuje na značajnost modela jer vjerojatnost da se pojavi tako velika vrijednost uslijed šuma iznosi samo 0.01%.

Vrijednost "Prob > F" manja od 0,05 za pojedine članove predloženog matematičkog modela govori u prilog značajnosti njihovog utjecaja. U ovom modelu su stoga značajni faktori A, B, C, E, AB, AC, AE, BC, C^2.

F- vrijednost veličine Odstupanje od modela od 2.08 znači da ova veličina nije značajna u odnosu na Čistu grešku. Postoji vjerojatnost od 15.85% da tako velika F-vrijednost veličine Odstupanje od modela nastaje zbog šuma. S obzirom da Odstupanje od modela nije značajno, model je prihvaćen i nastavlja se analizirati. U **tablici 4.10** su prikazane veličine koje opisuju kvalitetu izrađenog matematičkog modela.

Tablica 4.10 Veličine koje opisuju kvalitetu izrađenog reduciranog kvadratnog modela za izračunavanje debljine naštrcanog sloja.

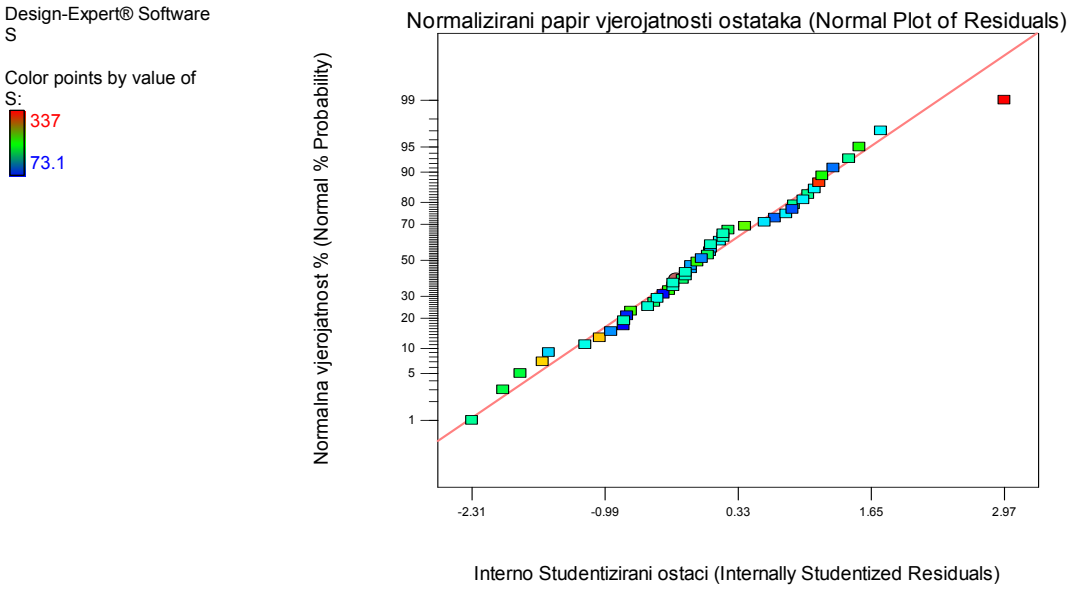
Procjena standardne devijacije	8.30
Aritmetička sredina	162.63
Koeficijent varijacije-%	5.10
PRESS (Predviđena suma kvadrata ostataka)	4684.21
R^2-koeficijent determinacije	0.9829
R_{adj}^2- prilagođeni koeficijent determinacije	0.9791
R_{pre}^2- predviđeni koeficijent determinacije	0.9710
Adekvatna preciznost	63.912

Vrijednost R_{pre}^2 od 0.9710 je usklađena s vrijednošću R_{adj}^2 koja iznosi 0.9791. Adekvatna preciznost mjeri odnos veličina signala u odnosu na šum, a kako je omjer 63.912 veći od traženog minimuma koji iznosi 4, jasno je da postoji primjeren signal i da se stoga ovaj model može koristiti za analizu u eksperimentalnom prostoru. U **tablici 4.11** su prikazane procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član modela.

Tablica 4.11 Procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela za izračunavanje debljine naštrcanog sloja.

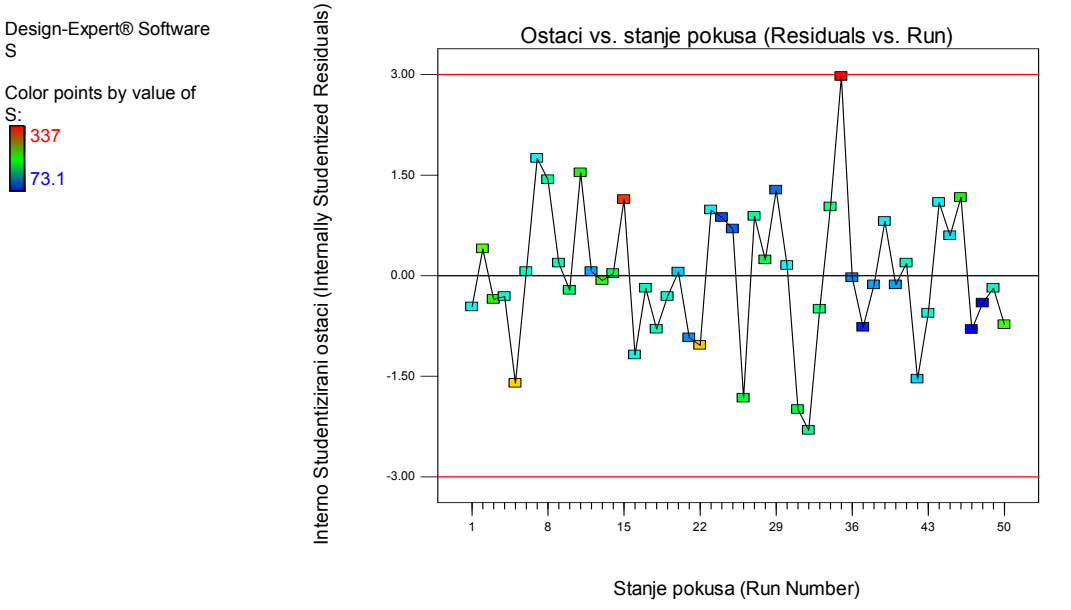
Član modela	Procjena koeficijenata	Stupnjeva slobode	Standardna pogreška	95% Interval povjerenja donja granica	95% Interval povjerenja gornja granica	Faktor inflacije varijance
Slobodni član	154.50	1	2.07	150.31	158.69	
A	-26.24	1	1.42	-29.12	-23.37	1.00
B	46.28	1	1.42	43.40	49.16	1.00
C	-38.25	1	1.42	-41.13	-35.37	1.00
E	7.81	1	1.42	4.94	10.69	1.00
AB	-8.27	1	1.47	-11.24	-5.31	1.00
AC	6.90	1	1.47	3.93	9.86	1.00
AE	-3.48	1	1.47	-6.45	-0.52	1.00
BC	-12.27	1	1.47	-15.23	-9.30	1.00
C^2	11.96	1	2.52	6.87	17.04	1.00

Slika 4.8 prikazuje normalizirani papir vjerojatnosti ostataka izrađenog modela. Vidljivo je da nema velikih odstupanja niti obrasca raspodjele ostataka.



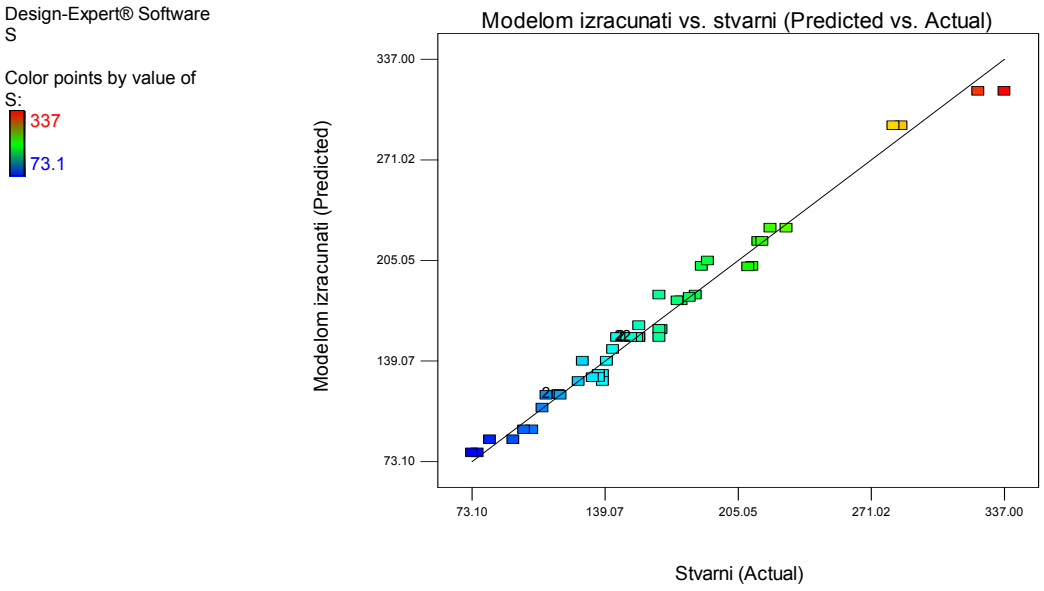
Slika 4.8 Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje debljine naštrcanog sloja.

Slika 4.9 prikazuje slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa. Vidljivo je da ne postoji sistematska pogreška u pozadini.



Slika 4.9 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje debljine naštrcanog sloja).

Slika 4.10 prikazuje odnos stvarnih i modelom izračunatih (predviđenih) vrijednosti. Vidljivo je da se vrijednosti dobro podudaraju.



Slika 4.10 Stvarni odziv u odnosu na modelom izračunati (matematički model za izračunavanje debljine naštrcanog sloja).

Završni matematički model s kodiranim vrijednostima faktora:

$$S = 154.50 - 26.24 \times A + 46.2 \times B - 38.25 \times C + 7.81 \times E - 8.27 \times A \times B + 6.9 \times A \times C - 3.48 \times A \times E - 12.27 \times B \times C + 11.96\, C^2$$

(4.3)

Matematički model s kodiranim vrijednostima faktora se prevodi u model sa stvarnim vrijednostima faktora prema izrazu **(3.35).**

Završni matematički model sa stvarnim vrijednostima faktora:

$$S = 308.56 - 9.51 \times v_{pl} + 261.92 \times q_{pr} - 69.57 \times s + 57.44 \times p_z - 7.47 \times v_{pl} \times q_{pr} + 1.72 \times v_{pl} \times s - 3.48 \times v_{pl} \times p_z - 11.08 \times q_{pr} \times s + 2.99 \times s^2 \ [\mu m]$$

(4.4)

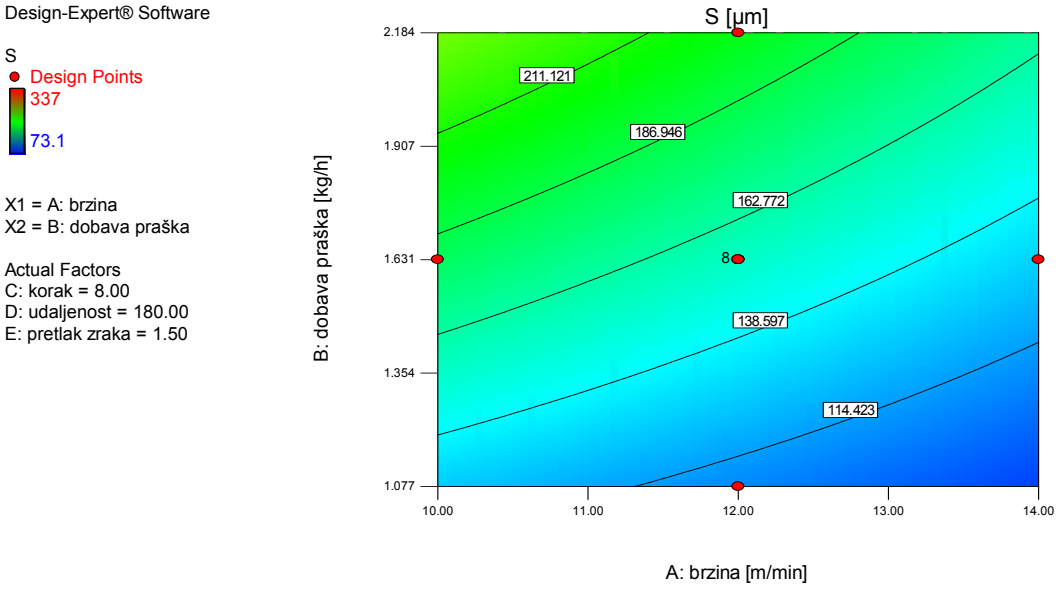
v_{pl} - brzina gibanja radnog komada, [m/min]

q_{pr} - dobava praška, [kg/h]

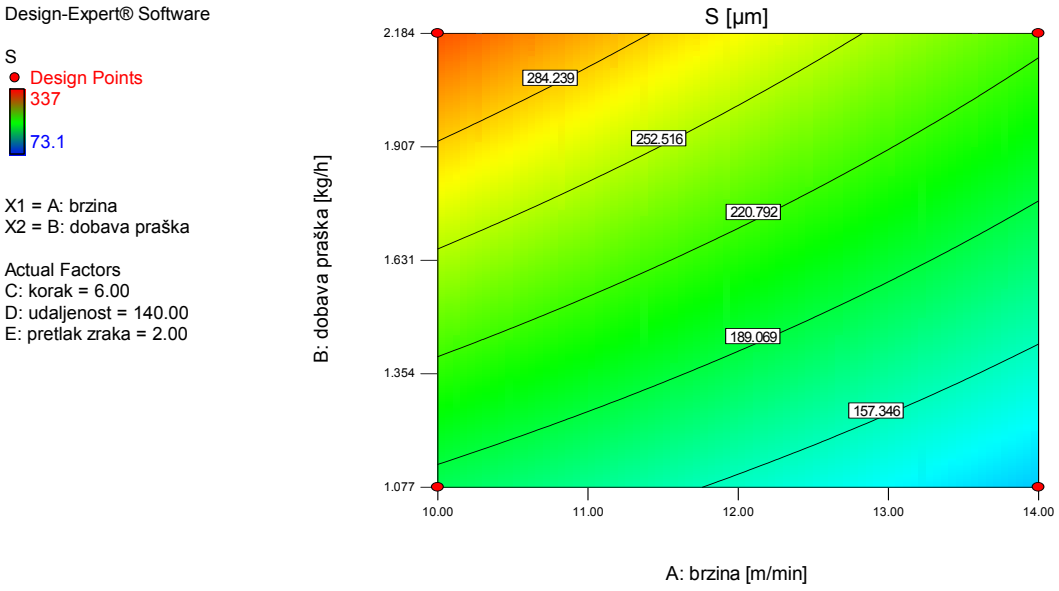
s - korak između dva paralelna prolaza radnog komada, [mm]

p_z - pretlak zraka, [bar]

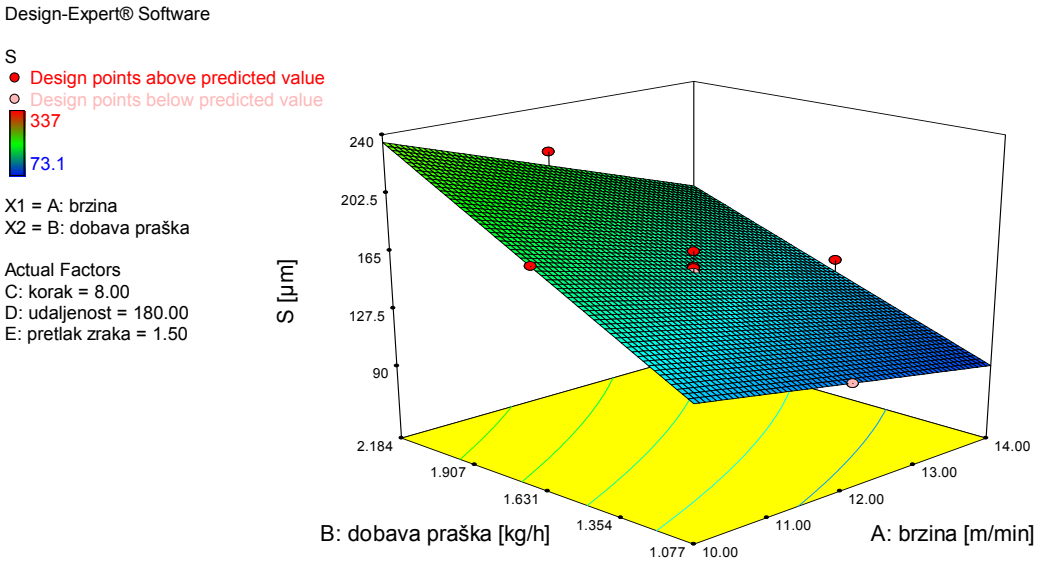
Na **slikama 4.11** i **4.12** su prikazani konturni prikazi matematičkog modela ovisnosti debljine naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja, a **slike 4.13** i **4.14** prikazuju 3 D prikaze odzivnih površina navedenog matematičkog modela. Kako bi se uopće moglo grafički prikazati ovisnost debljine naštrcanog sloja o parametrima procesa faktori C (korak između dva paralelna prolaza radnog komada), D (udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja) i E (pretlak zraka) su na navedenim slikama konstantni. Naravno, modelom je moguće izračunati vrijednosti debljine naštrcanog sloja kod istovremene promjene svih faktora.



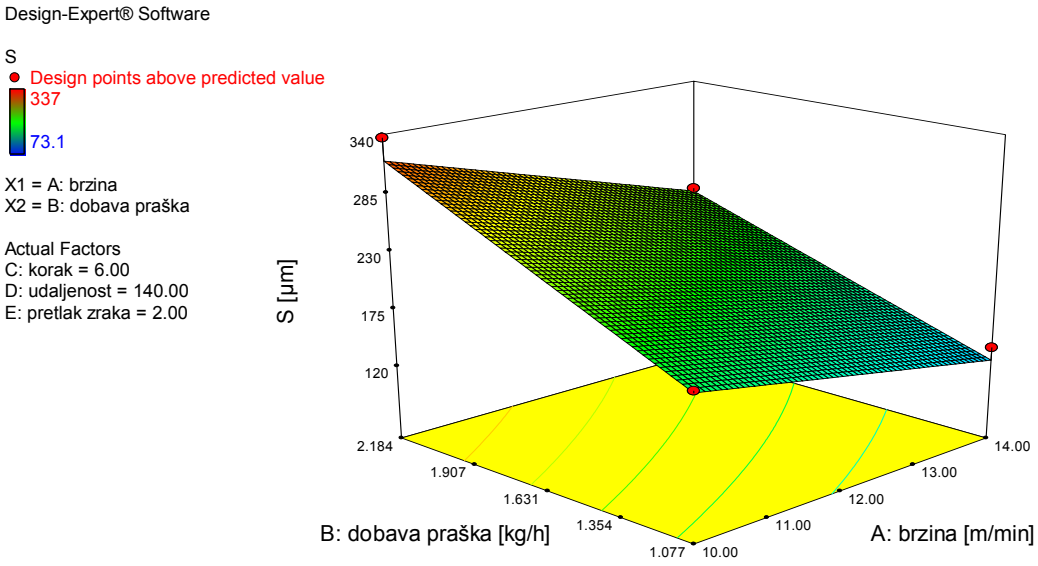
Slika 4.11 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti debljine naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: C= 8 mm, D= 180 mm, E= 1.5 bar).



Slika 4.12 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti debljine naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: C= 6 mm, D= 140 mm, E= 2 bar).



Slika 4.13 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti debljine naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: C= 8 mm, D= 180 mm, E= 1.5 bar).



Slika 4.14 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti debljine naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: C= 6 mm, D= 140 mm, E= 2 bar).

Tablica 4.12 prikazuje vrijednosti debljine i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobivene statističke podatke analiziranog matematičkog modela za predviđanje debljine naštrcanog sloja, a **tablica 4.13** prikazuje veličinu koeficijenta svakog člana navedenog modela.

Tablica 4.12 Vrijednosti debljine i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) debljine naštrcanog sloja.

Redni broj pokusa	Stvarna vrijednost	Modelom izračunata vrijednost	Ostatak	Utjecaj na model	Interno Studentizirani ostaci	Eksterno Studentizirani ostaci	Razlika točke u odnosu na model	Cook-ova udaljenost	Redoslijed izvođenja
1	167.00	159.73	7.27	0.272	1.027	1.027	0.628	0.039	34
2	116.00	116.96	-0.96	0.272	-0.136	-0.134	-0.082	0.001	40
3	286.00	293.36	-7.36	0.272	-1.040	-1.041	-0.637	0.040	22
4	215.00	217.51	-2.51	0.272	-0.354	-0.350	-0.214	0.005	3
5	103.00	93.97	9.03	0.272	1.276	1.286	0.786	0.061	29
6	75.90	78.79	-2.89	0.272	-0.408	-0.403	-0.247	0.006	48
7	177.00	178.54	-1.54	0.272	-0.217	-0.215	-0.131	0.002	10
8	138.00	130.27	7.73	0.272	1.092	1.095	0.669	0.045	44
9	166.00	159.73	6.27	0.272	0.885	0.883	0.540	0.029	27

10	116.00	116.96	-0.96	0.272	-0.136	-0.134	-0.082	0.001	38
11	282.00	293.36	-11.36	0.272	-1.605	-1.639	-1.002	0.096	5
12	217.00	217.51	-0.51	0.272	-0.072	-0.071	-0.043	0.000	13
13	98.90	93.97	4.93	0.272	0.697	0.692	0.423	0.018	25
14	73.10	78.79	-5.69	0.272	-0.803	-0.800	-0.489	0.024	47
15	175.00	178.54	-3.54	0.272	-0.500	-0.495	-0.303	0.009	33
16	136.00	130.27	5.73	0.272	0.809	0.806	0.493	0.024	39
17	184.00	182.33	1.67	0.272	0.236	0.233	0.143	0.002	28
18	138.00	125.62	12.38	0.272	1.748	1.796	1.098	0.114	7
19	337.00	315.96	21.04	0.272	2.971	3.324	* 2.03	0.330	35
20	229.00	226.17	2.83	0.272	0.400	0.396	0.242	0.006	2
21	110.00	116.57	-6.57	0.272	-0.928	-0.926	-0.566	0.032	21
22	93.60	87.45	6.15	0.272	0.869	0.866	0.530	0.028	24
23	212.00	201.14	10.86	0.272	1.534	1.562	0.955	0.088	11
24	128.00	138.93	-10.93	0.272	-1.544	-1.572	-0.961	0.089	42
25	166.00	182.33	-16.33	0.272	-2.306	-2.446	-1.495	0.199	32
26	126.00	125.62	0.38	0.272	0.053	0.053	0.032	0.000	20
27	324.00	315.96	8.04	0.272	1.135	1.139	0.697	0.048	15
28	221.00	226.17	-5.17	0.272	-0.730	-0.726	-0.444	0.020	50
29	117.00	116.57	0.43	0.272	0.061	0.060	0.037	0.000	12
30	82.00	87.45	-5.45	0.272	-0.769	-0.765	-0.468	0.022	37
31	187.00	201.14	-14.14	0.272	-1.997	-2.078	-1.270	0.149	31
32	140.00	138.93	1.07	0.272	0.151	0.149	0.091	0.001	30
33	181.00	180.74	0.26	0.092	0.032	0.032	0.010	0.000	14
34	136.00	128.26	7.74	0.092	0.979	0.979	0.311	0.010	23
35	108.00	108.22	-0.22	0.092	-0.028	-0.028	-0.009	0.000	36
36	210.00	200.78	9.22	0.092	1.166	1.171	0.373	0.014	46
37	190.00	204.71	-14.71	0.059	-1.827	-1.884	-0.471	0.021	26
38	133.00	128.21	4.79	0.059	.596	0.591	0.148	0.002	45
39	153.00	154.50	-1.50	0.063	-0.187	-0.184	-0.048	0.000	49
40	152.00	154.50	-2.50	0.063	-0.311	-0.308	-0.079	0.001	4
41	143.00	146.69	-3.69	0.092	-0.466	-0.461	-0.147	0.002	1
42	156.00	162.31	-6.31	0.092	-0.799	-0.795	-0.253	0.006	18
43	145.00	154.50	-9.50	0.063	-1.182	-1.188	-0.307	0.009	16
44	153.00	154.50	-1.50	0.063	-0.187	-0.184	-0.048	0.000	17
45	156.00	154.50	1.50	0.063	0.187	0.184	0.048	0.000	41
46	166.00	154.50	11.50	0.063	1.431	1.451	0.375	0.014	8
47	150.00	154.50	-4.50	0.063	-0.560	-0.555	-0.143	0.002	43
48	156.00	154.50	1.50	0.063	0.187	0.184	0.048	0.000	9
49	155.00	154.50	0.50	0.063	0.062	0.061	0.016	0.000	6
50	152.00	154.50	-2.50	0.063	-0.311	-0.308	-0.079	0.001	19

* Veće od graničnih vrijednosti

Tablica 4.13 Veličina koeficijenta svakog člana modela za izračunavanje (predviđanje) debljine naštrcanog sloja.

R.br.	Redoslijed članova modela po apsolutnoj veličini pripadajućeg koeficijenta:	Koeficijent
	Linearni članovi:	
1.	q_{pr} – dobava praška	261.92
2.	s – korak između dva paralelna prolaza radnog komada	-69.57
3.	p_z – pretlak zraka	57.44
4.	v_{pl} – brzina gibanja radnog komada	-9.51
	Članovi interakcija:	
1.	q_{pr} x s	-11.08
2.	v_{pl} x q_{pr}	-7.47
3.	v_{pl} x p_z	-3.48
4.	v_{pl} x s	1.72
	Kvadratni članovi:	
1.	s^2	2.99

Prema provedenim analizama kojima je ispitivana kvaliteta izrađenog modela ovaj se model može smatrati primjenjivim. Bitno je naglasiti da su se za izračunavanje (predviđanje) debljine naštrcanog sloja pokazali značajni svi tehnološki parametri osim parametra *l* (udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja) a značajni su i utjecaji četiri interakcije prvog reda kao i jedan kvadratni član.

4.5 Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem korozijske postojanosti naštrcanog sloja

Radi smanjenja opsega ispitivanja elektrokemijskih ispitivanja, iz planiranog velikog plošno centriranog centralno-kompozitnog plana pokusa je izvučen manji plošno centrirani centralno-kompozitni plana pokusa kao i kod ispitivanja prionljivosti. Takvim pristupom je omogućeno da se prema potrebi i mogućnostima nastavi ispitivanje do velikog plana pokusa pri čemu je moguće korištenje do tada izmjerenih rezultata.

Tablica 4.14 prikazuje rezultate mjerenja općih parametara korozijske postojanosti sloja po stanjima plana pokusa.

Tablica 4.14 Rezultati mjerenja općih parametara korozijske postojanosti sloja po stanjima plana pokusa.

Oznaka stanja velikog plana pokusa	Oznaka stanja prema malom planu pokusa	E_{kor} [mV]	I_{kor} [μA/cm^2]	v_{kor} [mm/god.]	R_p [kΩ]	b_a [V/dek]	b_k [V/dek]
1	(8)	-713	7.53	0.08	4,6	0.09	0.04
2	(4)	-726	44.07	0.47	0.25	0.07	0.52
4	(21)	-723	19	0.21	1.04	0.15	0.4
6	(5)	-728	38	0.4	0.78	0.12	0.76
8	(1)	-741	2.34	0.03	5.02	0.05	0.11
9	(12)	-734	19.04	0.21	2.02	0.15	0.42
11	(26)	-737	6.06	0.07	5.54	0.08	1.12
12	(18)	-722	5.4	0.06	6.90	0.22	0.54
13	(16)	-726	14.75	0.16	2.31	0.22	0.60
14	(6)	-728	65.33	0.71	0.84	0.13	3.42
15	(2)	-721	52	0.56	0.51	0.07	0.35
16	(3)	-729	7.5	0.08	1.01	0.25	0.57
17	(25)	-718	21.76	0.22	0.28	0.21	1.10
18	(24)	-732	33.8	0.36	1.32	0.13	0.36
20	(22)	-724	9	0.1	0.5	0.18	0.54
23	(19)	-715	25.5	0.28	0.27	0.14	1.6
24	(9)	-721	14.6	0.15	0.4	0.18	0.49
26	(14)	-778	0.98	0.01	20.02	0.1	0.1
33	(20)	-724	48	0.53	0.68	0.1	0.4
34	(17)	-761	3.3	0.04	6.92	0.1	0.1
36	(7)	-732	17.98	0.19	1.26	0.1	0.1
44	(23)	-749	75.9	0.83	6.16	0.07	0.1
45	(11)	-718	27.54	0.29	0.4	0.03	3.51
46	(13)	-730	55.75	0.61	1.07	0.15	1.3
47	(15)	-732	2.30	0.025	3.95	0.14	0.28
49	(10)	-739	5.27	0.06	6.6	0.13	2.73
Osnovni materijal bez naštrcanog sloja		-578	13.91	0.16	1.64	0.072	0.348

4.6 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem korozijskog potencijala naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na korozijski potencijal sloja

Statističkom obradom rezultata dobivenih mjerenjem korozijskog potencijala naštrcanog sloja pristupilo se izradi matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na korozijski potencijal sloja, odnosno modela kojim će se moći ovisno o ulaznim tehnološkim parametrima izračunati (predvidjeti) korozijski potencijal naštrcanog sloja. Analiza varijance je pokazala da se ovisnost korozijskog potencijala naštrcanog sloja o ulaznim parametrima plinskog naštrcavanja može najbolje opisati reduciranim kvadratnim matematičkim modelom. Navedena analiza varijance prikazana je **tablicom 4.15**.

Tablica 4.15 Analiza varijance za odabrani reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja.

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Broj stupnjeva slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F-vrijednost	P - vrijednost Prob > F	Značajnost
Model	4507.01	13	346.69	7.29	0.0008	**značajan**
Članovi modela						
A	61.88	1	61.88	1.30	0.2764	neznačajan
B	120.72	1	120.72	2.54	0.1372	neznačajan
C	2210.63	1	2210.63	46.46	< 0.0001	značajan
D	662.56	1	662.56	13.92	0.0029	značajan
E	585.24	1	585.24	12.30	0.0043	značajan
AC	1146.61	1	1146.61	24.10	0.0004	značajan
AE	1715.56	1	1715.56	36.05	< 0.0001	značajan
BC	1609.23	1	1609.23	33.82	< 0.0001	značajan
BE	1100.53	1	1100.53	23.13	0.0004	značajan
CD	1245.78	1	1245.78	26.18	0.0003	značajan
DE	1025.22	1	1025.22	21.54	0.0006	značajan
A^2	392.56	1	392.56	8.25	0.0140	značajan
C^2	831.34	1	831.34	17.47	0.0013	značajan
Ostatak	571.03	12	47.59			
Odstupanje od modela	285.03	8	35.63	0.50	0.8136	**neznačajan**
Čista greška	286.00	4	71.50			
Ukupno	5078.04	25				

A - brzina gibanja radnog komada

B - dobava praška

C - korak između dva paralelna prolaza radnog komada

D – udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja

E - pretlak zraka

F-vrijednost modela od 7.29 ukazuje na značajnost modela jer vjerojatnost da se pojavi tako velika vrijednost uslijed šuma iznosi samo 0.01%.

Vrijednost "Prob > F" manja od 0,05 za pojedine članove predloženog matematičkog modela govori u prilog značajnosti njihovog utjecaja. U ovom modelu su stoga značajni faktori C, D, E, AC, AE, BC, BE, CD, DE, A^2, C^2. Zbog značajnih interakcija i kvadratnog člana u svrhu podržavanja hijerarhije u modelu, zadržana su dva samostalno neznačajna faktora A i B.

F- vrijednost veličine Odstupanje od modela od 0.5 znači da ova veličina nije značajna u odnosu na Čistu grešku. Postoji vjerojatnost od 81.36% da tako velika F-vrijednost veličine Odstupanje od modela nastaje zbog šuma. S obzirom da Odstupanje od modela nije značajno, model se prihvaća i nastavlja analizirati, u **tablici 4.16** su prikazane veličine koje opisuju kvalitetu odabranog matematičkog modela.

Tablica 4.16 Veličine koje opisuju kvalitetu primjenjenog reduciranog kvadratnog modela za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja.

Procjena standardne devijacije	6.90
Aritmetička sredina	-730.81
Koeficijent varijacije-%	0.94
PRESS (Predviđena suma kvadrata ostataka)	3437.80
R^2-koeficijent determinacije	0.8875
R_{adj}^2- prilagođeni koeficijent determinacije	0.7657
R_{pre}^2- predviđeni koeficijent determinacije	0.3230
Adekvatna preciznost	10.935

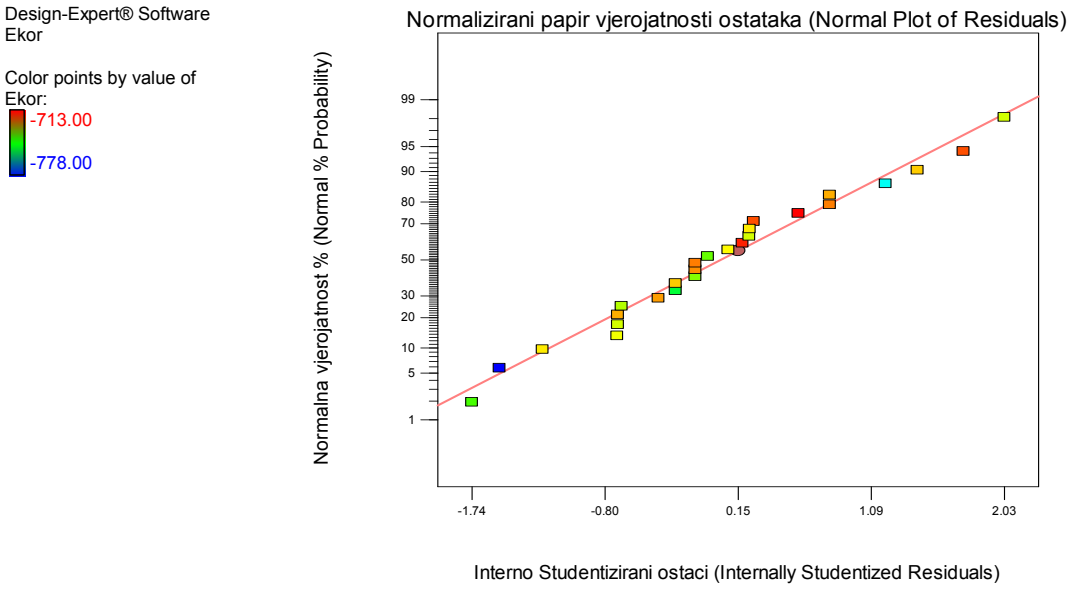
Vrijednost R_{pre}^2 od 0.3230 nije usklađena s vrijednošću R_{adj}^2 koja iznosi 0.7657. Adekvatna preciznost mjeri odnos veličina signala u odnosu na šum, a omjer 10.935 veći od traženog minimuma koji iznosi 4.

U **tablici 4.17** su prikazane procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član modela. Iz **tablice 4.17** je vidljivo da između članova modela nije zadržana ortogonalnost.

Tablica 4.17 Procjena koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja.

Član modela	Procjena koeficijenata	Stupnjeva slobode	Standardna pogreška	95% Interval povjerenja donja granica	95% Interval povjerenja gornja granica	Faktor inflacije varijance
Slobodni član	-729.51	1	2.00	-733.86	-725.15	
A	2.77	1	2.43	-2.52	8.07	1.61
B	3.87	1	2.43	-1.42	9.17	1.61
C	26.08	1	3.83	17.74	34.42	3.99
D	9.07	1	2.43	3.78	14.37	1.61
E	-13.42	1	3.83	-21.76	-5.08	3.99
AC	-21.25	1	4.33	-30.69	-11.82	4.32
AE	26.00	1	4.33	16.56	35.43	4.32
BC	-25.18	1	4.33	-34.61	-15.74	4.32
BE	20.82	1	4.33	11.39	30.26	4.32
CD	-22.15	1	4.33	-31.59	-12.72	4.32
DE	20.10	1	4.33	10.66	29.53	4.32
A^2	10.79	1	3.76	2.61	18.98	1.93
C^2	-15.71	1	3.76	-23.89	-7.52	1.93

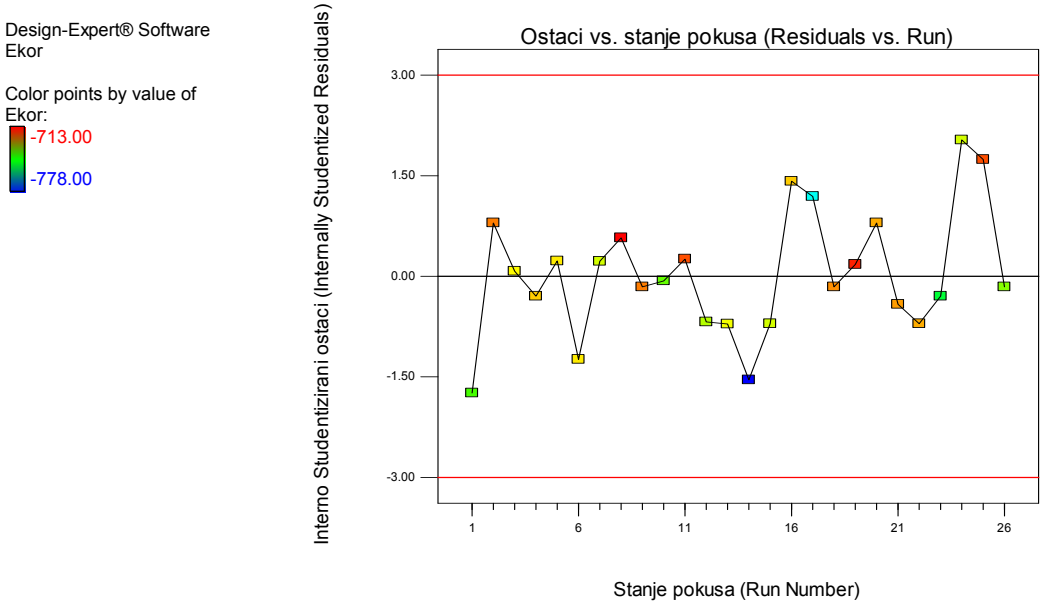
Slika 4.15 prikazuje normalizirani papir vjerojatnosti ostataka izrađenog modela. Vidljivo je da nema velikih odstupanja niti obrasca raspodjele ostataka.



Slika 4.15 Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja.

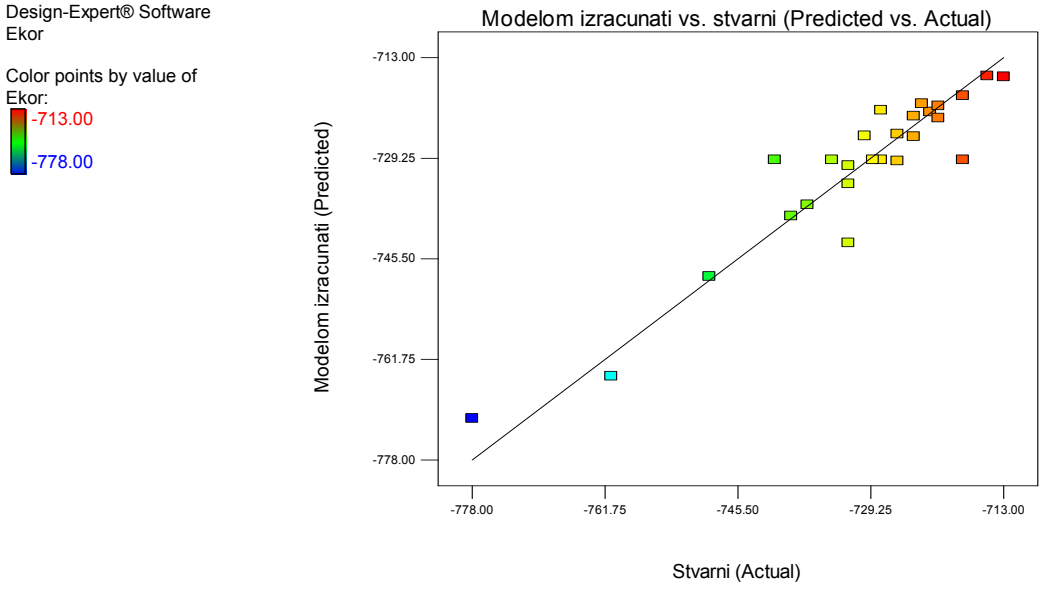
.

Slika 4.16 prikazuje slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa. Vidljivo je da ne postoji sistematska pogreška u pozadini.



Slika 4.16 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja).

Slika 4.17 prikazuje odnos stvarnih i izračunatih (predviđenih) vrijednosti dobivenih modelom, a pomoću njega je moguće detektirati neka područja koja se teže predviđaju izrađenim modelom. U ovom slučaju je vidljivo da takvih vrijednosti nema.



Slika 4.17 Stvarni odziv u odnosu na modelom izračunati (matematički model za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja).

Završni matematički model s kodiranim vrijednostima faktora:

$$E_{kor} = -729.51 + 2.77 \times \mathrm{A} + 3.87 \times \mathrm{B} + 26.08 \times \mathrm{C} + 9.07 \times \mathrm{D} - 13.42 \times \mathrm{E} - 21.25 \times \mathrm{A} \times \mathrm{C} + 26.00 \times \mathrm{A} \times \mathrm{E} - 25.18 \times \mathrm{B} \times \mathrm{C} + 20.82 \times \mathrm{B} \times \mathrm{E} - 22.15 \times \mathrm{C} \times \mathrm{D} + 20.10 \times \mathrm{D} \times \mathrm{E} + 10.79 \times \mathrm{A}^2 - 15.71 \times \mathrm{C}^2 \quad \textbf{(4.5)}$$

Matematički model s kodiranim vrijednostima faktora se prevodi u model sa stvarnim vrijednostima faktora prema izrazu **(3.35)**.

Završni matematički model sa stvarnim vrijednostima faktora:

$$E_{kor} = -1007.45 - 59.86 \times v_{pl} + 76.10 \times q_{pr} + 226.56 \times s + 0.94 \times l - 642.34 \times p_z - 5.31 \times v_{pl} \times s + 25.99 \times v_{pl} \times p_z - 22.74 \times q_{pr} \times s + 75.24 \times q_{pr} \times p_z - 0.28 \times s \times l + 1.01 \times l \times p_z + 2.70 \times v_{pl}^2 - 3.92 \times \mathrm{s}^2 \ [\mathrm{mV}] \quad \textbf{(4.6)}$$

v_{pl} - brzina gibanja radnog komada, [m/min]

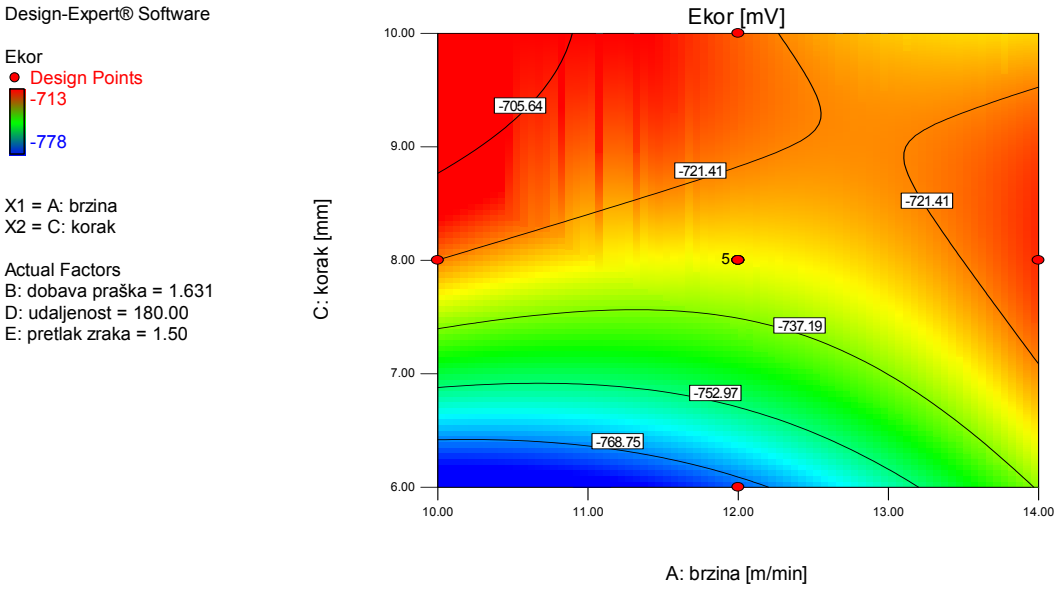
q_{pr} - dobava praška, [kg/h]

s - korak između dva paralelna prolaza radnog komada, [mm]

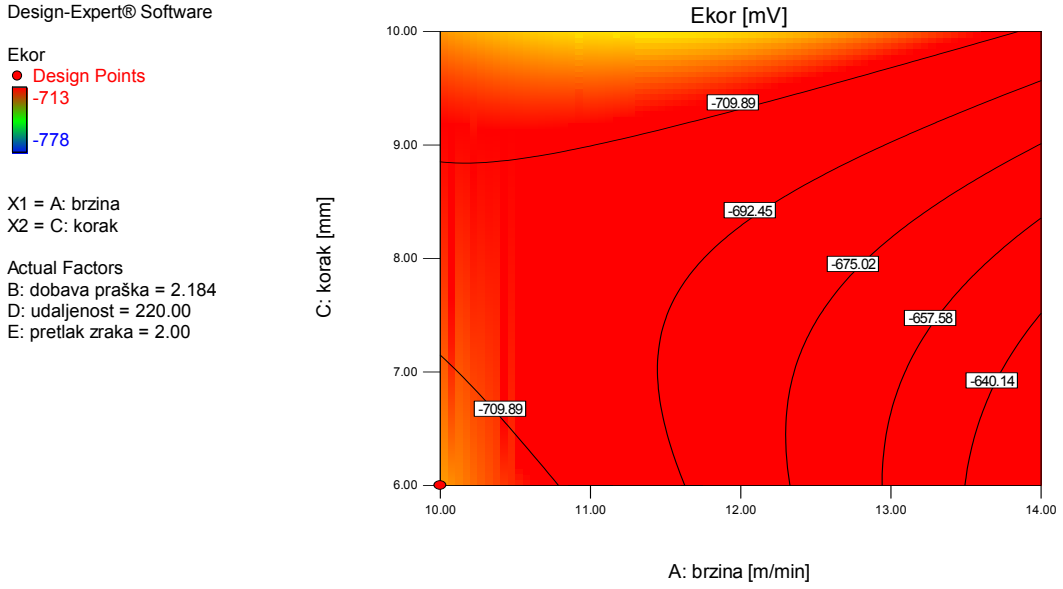
l – udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja, [mm]

p_z - pretlak zraka [bar]

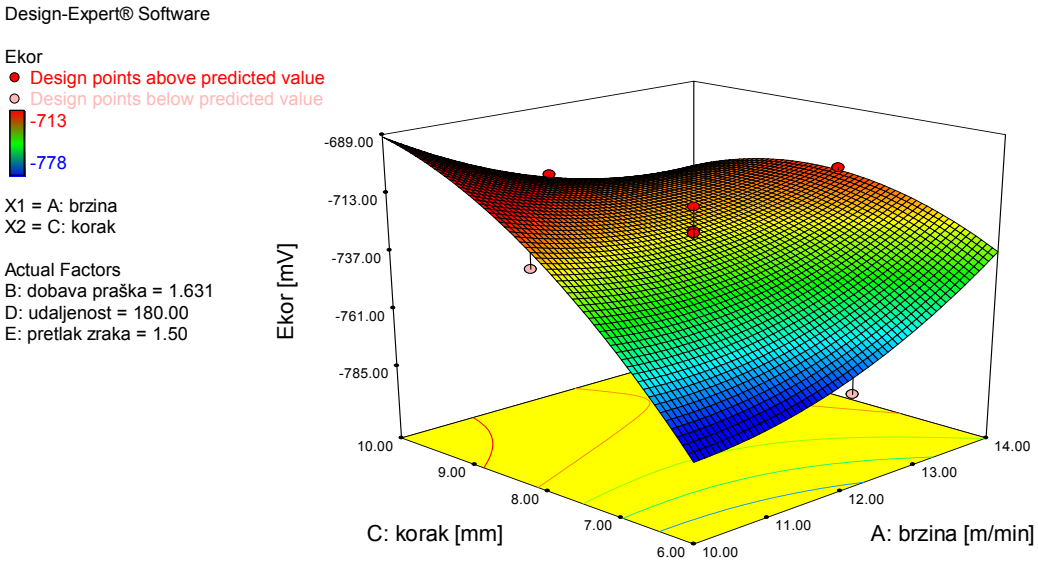
Na **slikama 4.18** i **4.19** su prikazani konturni prikazi matematičkog modela ovisnosti korozijskog potencijala naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja, a **slike 4.20** i **4.21** prikazuju 3 D prikaze odzivnih površina navedenog matematičkog modela. Kako bi se uopće moglo grafički prikazati ovisnost korozijskog potencijala o parametrima procesa faktori B (dobava praška), D (udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja) i E (pretlak zraka) su na navedenim slikama konstantni. Naravno, modelom je moguće izračunati vrijednosti korozijskog potencijala sloja kod istovremene promjene svih faktora.



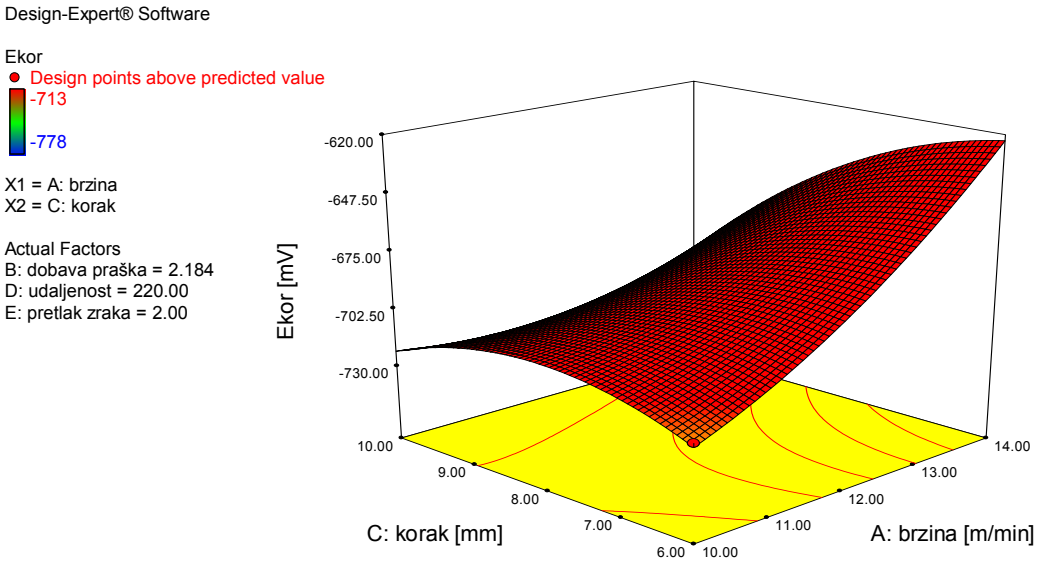
Slika 4.18 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti korozijskog potencijala naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B= 1.631 kg/h, D= 180 mm, E= 1.5 bar).



Slika 4.19 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti korozijskog potencijala naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B= 2.184 kg/h, D= 220 mm, E= 2 bar).



Slika 4.20 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti korozijskog potencijala naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B= 1.631 kg/h, D= 180 mm, E= 1.5 bar).



Slika 4.21 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti korozijskog potencijala naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B= 2.184 kg/h, D= 220 mm, E= 2 bar).

Tablica 4.18 prikazuje vrijednosti korozijskog potencijala i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobivene statističke podatke analiziranog matematičkog modela za

predviđanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja, a **tablica 4.19** prikazuje veličinu koeficijenta svakog člana navedenog modela.

Tablica 4.18 Vrijednosti korozijskog potencijala i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za predviđanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja.

Redni broj pokusa	Stvarna vrijednost	Modelom izračunata vrijednost	Ostatak	Utjecaj na model	Interno Studentizirani ostaci	Eksterno Studentizirani ostaci	Razlika točke u odnosu na model	Cook-ova udaljenost	Redoslijed izvođenja
1	-726.00	-729.69	3.69	0.857	1.418	1.487	* 3.65	0.862	16
2	-732.00	-730.45	-1.55	0.899	-0.707	-0.691	* -2.06	0.316	15
3	-737.00	-736.77	-0.23	0.957	-0.158	-0.151	-0.718	0.040	26
4	-749.00	-748.35	-0.65	0.899	-0.297	-0.285	-0.850	0.056	23
5	-726.00	-725.35	-0.65	0.899	-0.297	-0.285	-0.850	0.056	4
6	-724.00	-722.45	-1.55	0.899	-0.707	-0.691	* -2.06	0.316	22
7	-722.00	-721.77	-0.23	0.957	-0.158	-0.151	-0.718	0.040	18
8	-721.00	-722.75	1.75	0.899	0.796	0.783	* 2.33	0.401	2
9	-721.00	-720.77	-0.23	0.957	-0.158	-0.151	-0.718	0.040	9
10	-724.00	-725.75	1.75	0.899	0.796	0.783	* 2.33	0.401	20
11	-761.00	-764.47	3.47	0.822	1.191	1.214	* 2.61	0.467	17
12	-728.00	-721.49	-6.51	0.420	-1.240	-1.271	-1.082	0.080	6
13	-715.00	-715.94	0.94	0.407	0.177	0.170	0.141	0.002	19
14	-732.00	-733.38	1.38	0.207	0.225	0.215	0.110	0.001	7
15	-730.00	-725.63	-4.37	0.209	-0.712	-0.696	-0.358	0.010	13
16	-778.00	-771.29	-6.71	0.604	-1.545	-1.653	* -2.04	0.260	14
17	-718.00	-719.13	1.13	0.590	0.256	0.246	0.295	0.007	11
18	-739.00	-738.58	-0.42	0.207	-0.068	-0.066	-0.034	0.000	10
19	-723.00	-720.43	-2.57	0.209	-0.418	-0.403	-0.208	0.003	21
20	-713.00	-716.09	3.09	0.390	0.573	0.556	0.445	0.015	8
21	-732.00	-742.93	10.93	0.393	2.033	2.404	1.934	0.191	24
22	-728.00	-729.51	1.51	0.084	0.228	0.219	0.066	0.000	5
23	-729.00	-729.51	0.51	0.084	0.077	0.073	0.022	0.000	3
24	-718.00	-729.51	11.51	0.084	1.743	1.931	0.584	0.020	25
25	-734.00	-729.51	-4.49	0.084	-0.681	-0.665	-0.201	0.003	12
26	-741.00	-729.51	-11.49	0.084	-1.741	-1.928	-0.584	0.020	1

* Veće od graničnih vrijednosti

Tablica 4.19 Veličina koeficijenta svakog člana modela za izračunavanje (predviđanje) korozijskog potencijala naštrcanog sloja.

R.br.	Redoslijed članova modela po apsolutnoj veličini pripadajućeg koeficijenta	Koeficijent:
	Linearni članovi:	
1.	p_z – pretlak zraka	-642.34
2.	s – korak između dva paralelna prolaza radnog komada	226.56
3.	q_{pr} – dobava praška	76.10
4.	v_{pl} – brzina gibanja radnog komada	-59.86
5.	l – udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja	0.94
	Članovi interakcija:	
1.	$q_{pr} \, x \, p_z$	75.24
2.	$v_{pl} \, x \, p_z$	25.99
3.	$q_{pr} \, x \, s$	-22.74
4.	$v_{pl} \, x \, s$	-5.31
5.	$l \, x \, p_z$	1.01
6.	$s \, x \, l$	-0.28
	Kvadratni članovi:	
1.	s^2	-3.92
2.	v_{pl}^2	2.70

Prema provedenim analizama kojima je ispitivana kvaliteta izrađenog modela ovaj se model može smatrati ograničeno primjenjivim. Bitno je naglasiti da su se za izračunavanje (predviđanje) korozijskog potencijala naštrcanog sloja pokazali značajni svi tehnološki parametri a značajni su i utjecaji šest interakcija prvog reda kao i dva kvadratna člana.

4.7 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem brzine korozije naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na brzinu korozije sloja

Statističkom obradom rezultata dobivenih mjerenjem brzine korozije pristupilo se izradi matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na brzinu korozije naštrcanog sloja, odnosno modela kojim će se moći ovisno o ulaznim tehnološkim

parametrima izračunati (predvidjeti) brzinu korozije naštrcanog sloja. Analiza varijance je pokazala da se ovisnost brzine korozije naštrcanog sloja o ulaznim parametrima plinskog naštrcavanja može najbolje opisati linearnim matematičkim modelom. Navedena analiza varijance prikazana je **tablicom 4.20**.

Tablica 4.20 Analiza varijance za izrađeni linearni model za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja.

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Broj stupnjeva slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F-vrijednost	P -vrijednost Prob > F	Značajnost
Model	0.44	1	0.44	11.86	0.0021	**značajan**
Član modela						
B	0.44	1	0.44	11.86	0.0021	značajan
Ostatak	0.90	24	0.038			
Odstupanje od modela	0.82	20	0.041	1.98	0.2672	**neznačajan**
Čista greška	0.083	4	0.021			
Ukupno	1.34	25				

B - protok dodatnog materijala, praška

F-vrijednost modela od 11.86 ukazuje na značajnost modela jer vjerojatnost da se pojavi tako velika vrijednost uslijed šuma iznosi samo 0.21%. Vrijednost "Prob > F" manja od 0,05 za pojedine članove predloženog matematičkog modela govori u prilog značajnosti njihovog utjecaja. U ovom modelu je stoga značajan samo faktor B.

F- vrijednost veličine Odstupanje od modela od 1.98 znači da ova veličina nije značajna u odnosu na Čistu grešku. Postoji vjerojatnost od 26.72% da tako velika F-vrijednost veličine Odstupanje od modela nastaje zbog šuma. S obzirom da Odstupanje od modela nije značajno, model se prihvaća i nastavlja analizirati, u **tablici 4.21** su prikazane veličine koje opisuju kvalitetu izrađenog matematičkog modela.

Tablica 4.21 Veličine koje opisuju kvalitetu izrađenog linearnog modela za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja.

Procjena standardne devijacije	0.19
Aritmetička sredina	0.26
Koeficijent varijacije-%	74.81
PRESS (Predviđena suma kvadrata ostataka)	1.06
R^2-koeficijent determinacije	0.3307
R_{adj}^2- prilagođeni koeficijent determinacije	0.3028
R_{pre}^2- predviđeni koeficijent determinacije	0.2156
Adekvatna preciznost	6.898

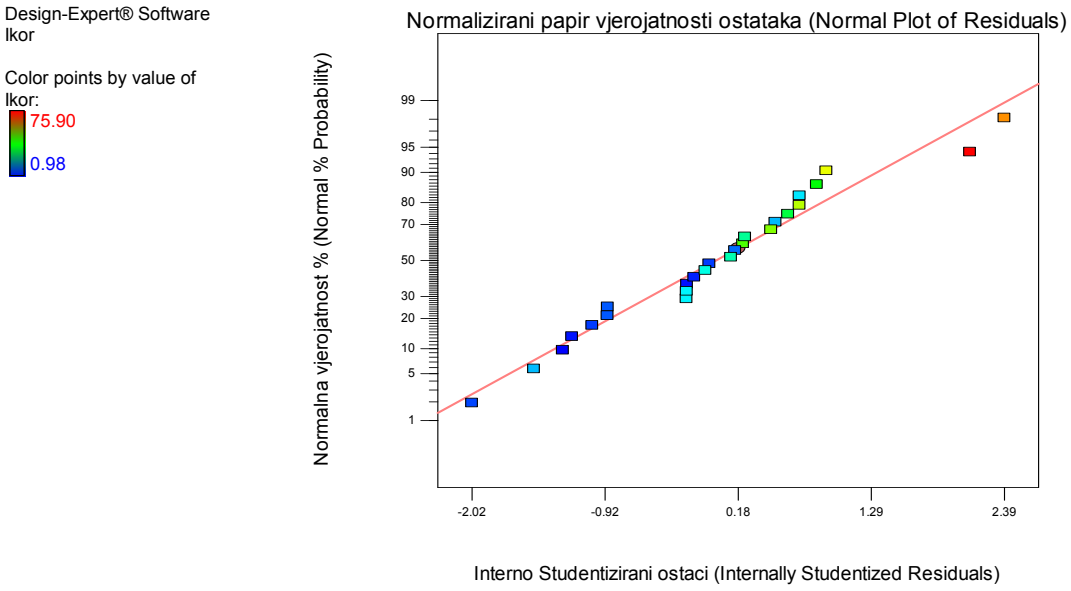
Vrijednost R_{pre}^2 od 0.2156 je usklađena s vrijednošću R_{adj}^2 koja iznosi 0.3028. Adekvatna preciznost mjeri odnos veličina signala u odnosu na šum, a kako je omjer 6.898 veći od traženog minimuma koji iznosi 4, jasno je da postoji primjeren signal i da se stoga ovaj model može koristiti za analizu u eksperimentalnom prostoru.

U **tablici 4.22** su prikazane procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član modela.

Tablica 4.22 Procjena koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog linearnog matematičkog modela za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja.

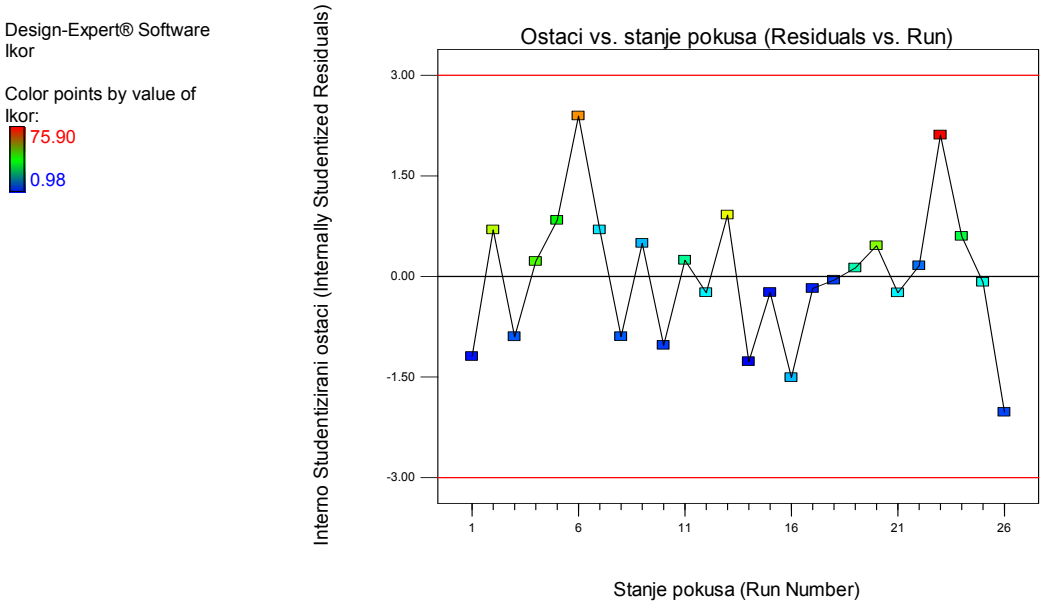
Član modela	Procjena koeficijenata	Stupnjeva slobode	Standardna pogreška	95% Interval povjerenja donja granica	95% Interval povjerenja gornja granica	Faktor inflacije varijance
Slobodni član	0.25	1	0.038	0.17	0.33	
B	0.19	1	0.054	0.074	0.30	1.00

Slika 4.22 prikazuje normalizirani papir vjerojatnosti ostataka izrađenog modela. Vidljivo je da nema velikih odstupanja niti obrasca raspodjele ostataka.



Slika 4.22 Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za linearni matematički model za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja.

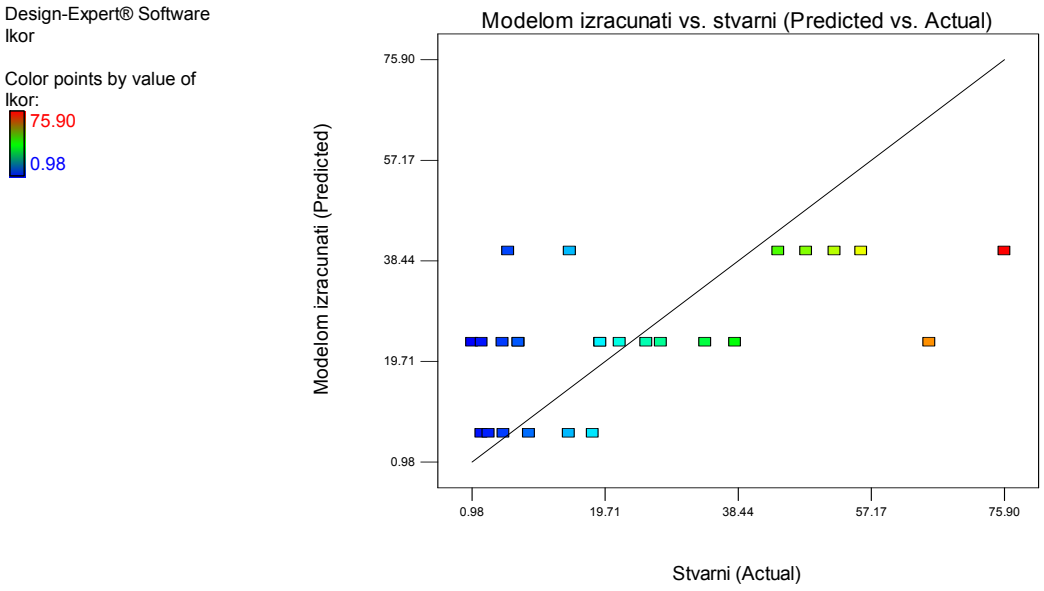
Slika 4.23 prikazuje slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa. Vidljivo je da ne postoji sistematska pogreška u pozadini.



Slika 4.23 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja).

.

Slika 4.24 prikazuje odnos stvarnih i predviđenih vrijednosti dobivenih modelom iz kojeg je razvidno da postoje velika odstupanja između predviđenih i stvarnih vrijednosti brzine korozije.



Slika 4.24 Stvarni odziv u odnosu na modelom izračunati (matematički model za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja).

Završni matematički model s kodiranim vrijednostima faktora:

$$v_{kor} = 0.25 + 0.19 \times \mathrm{B} \qquad \textbf{(4.7)}$$

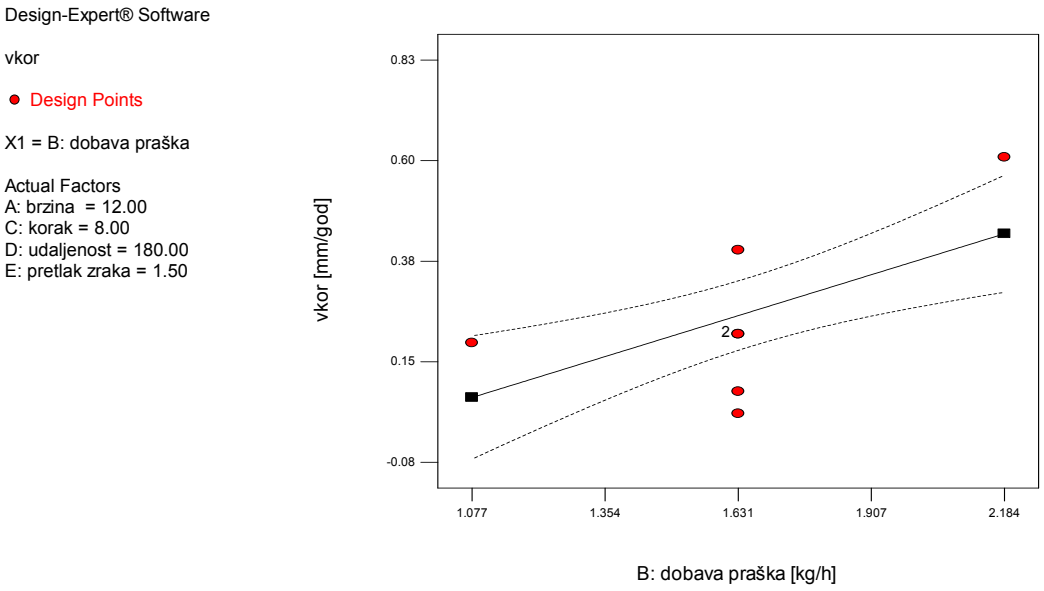
Matematički model s kodiranim vrijednostima faktora se prevodi u model sa stvarnim vrijednostima faktora prema izrazu **(3.35)**.

Završni matematički model sa stvarnim vrijednostima faktora:

$$v_{kor} = -0.29 + 0.33 \times q_{pr} \text{ [mm/god]} \qquad \textbf{(4.8)}$$

q_{pr} - dobava praška, [kg/h]

Slika 4.25 prikazuje ovisnost brzine korozije o jedinom utjecajnom faktoru, dobavi praška.



Slika 4.25 Prikaz matematičkog modela ovisnosti brzine korozije naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja.

Tablica 4.23 prikazuje vrijednosti brzine korozije i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobivene statističke podatke analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) brzine korozije naštrcanog sloja, a **tablica 4.24** prikazuje veličinu koeficijenta svakog člana navedenog modela.

Tablica 4.23 Vrijednosti brzine korozije i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) brzine korozije naštrcanog sloja.

Redni broj pokusa	Stvarna vrijednost	Modelom izračunata vrijednost	Ostatak	Utjecaj na model	Interno Studentizirani ostaci	Eksterno Studentizirani ostaci	Razlika točke u odnosu na model	Cook-ova udaljenost	Redoslijed izvođenja
1	0.16	0.44	-0.28	0.110	-1.516	-1.561	-0.548	0.142	16
2	0.030	0.067	-0.037	0.122	0.100	0.067	0.033	0.122	15
3	0.070	0.44	-0.37	0.110	-2.009	-2.156	-0.757	0.249	26
4	0.83	0.44	0.39	0.110	2.151	2.343	0.823	0.285	23
5	0.47	0.44	0.033	0.110	0.181	0.177	0.062	0.002	4
6	0.100	0.067	0.033	0.122	0.185	0.181	0.067	0.002	22
7	0.060	0.067	-6.510 E-003	0.122	-0.036	-0.035	-0.013	0.000	18
8	0.56	0.44	0.12	0.110	0.673	0.665	0.234	0.028	2
9	0.15	0.067	0.083	0.122	0.460	0.452	0.168	0.015	9
10	0.53	0.44	0.093	0.110	0.509	0.501	0.176	0.016	20
11	0.040	0.067	-0.027	0.122	-0.146	-0.143	-0.053	0.001	17
12	0.71	0.25	0.46	0.039	2.413	2.714	0.544	0.117	6
13	0.28	0.25	0.028	0.039	0.149	0.146	0.029	0.000	19
14	0.19	0.067	0.12	0.122	0.680	0.673	0.250	0.032	7
15	0.61	0.44	0.17	0.110	0.947	0.945	0.332	0.055	13
16	0.011	0.25	-0.24	0.039	-1.268	-1.285	-0.257	0.032	14
17	0.29	0.25	0.038	0.039	0.201	0.197	0.040	0.001	11
18	0.060	0.25	-0.19	0.039	-1.010	-1.010	-0.202	0.020	10
19	0.21	0.25	-0.042	0.039	-0.220	-0.215	-0.043	0.001	21
20	0.080	0.25	-0.17	0.039	-0.904	-0.901	-0.180	0.016	8
21	0.36	0.25	0.11	0.039	0.570	0.562	0.113	0.007	24
22	0.40	0.25	0.15	0.039	0.781	0.774	0.155	0.012	5
23	0.080	0.25	-0.17	0.039	-0.904	-0.901	-0.180	0.016	3
24	0.21	0.25	-0.042	0.039	-0.220	-0.215	-0.043	0.001	25
25	0.21	0.25	-0.042	0.039	-0.220	-0.215	-0.043	0.001	12
26	0.030	0.25	-0.22	0.039	-1.168	-1.177	-0.236	0.027	1

Tablica 4.24 Veličina koeficijenta jedinog člana modela za izračunavanje (predviđanje) brzine korozije naštrcanog sloja.

R.br.	Redoslijed članova modela po apsolutnoj veličini pripadajućeg koeficijenta:	Koeficijent:
	Linearni članovi:	
1.	q_{pr}- dobava praška	0.33

Prema provedenim analizama kojima je ispitivana kvaliteta izrađenog modela, ovaj se model može smatrati ograničeno primjenjivim zbog prilično niskih vrijednosti koeficijenata determinacije, što je zorno prikazano i **slikom 4.24**, gdje je vidljivo da se podaci ne podudaraju u potpunosti. Bitno je naglasiti da se za izračunavanje (predviđanje) brzine korozije naštrcanog sloja pokazao značajan samo jedan tehnološki parametar q_{pr} (dobava praška).

4.8 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem polarizacijskog otpora naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na polarizacijski otpor korozije sloja

Statističkom obradom rezultata dobivenih mjerenjem polarizacijskog otpora naštrcanog sloja pristupilo se izradi matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na polarizacijski otpor sloja, odnosno modela kojim će se moći ovisno o ulaznim tehnološkim parametrima izračunati (predvidjeti) polarizacijski otpor naštrcanog sloja. Analiza varijance je pokazala da se ovisnost polarizacijskog otpora naštrcanog sloja o ulaznim parametrima plinskog naštrcavanja može najbolje opisati reduciranim kvadratnim matematičkim modelom. Navedena analiza varijance prikazana je **tablicom 4.25**.

Tablica 4.25 Analiza varijance za izrađeni reducirani kvadratni model za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja.

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Broj stupnjeva slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F-vrijednost	P -vrijednost Prob > F	Značajnost
Model	97.00	6	16.17	6.55	0.0008	**značajan**
Članovi modela						
A	13.16	1	13.16	5.33	0.0330	značajan
B	18.12	1	18.12	7.34	0.0144	značajan
D	34.39	1	34.39	13.94	0.0015	značajan
E	16.37	1	16.37	6.63	0.0190	značajan
AE	30.72	1	30.72	12.45	0.0024	značajan
D^2	22.05	1	22.05	8.93	0.0079	značajan
Ostatak	44.41	18	2.47			
Odstupanje od modela	30.02	14	2.14	0.60	0.7892	**neznačajan**
Čista greška	14.39	4	3.60			
Ukupno	141.41	24				

A - brzina gibanja radnog komada

B - dobava praška

D – udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja

E - pretlak zraka

F-vrijednost modela od 6.55 ukazuje na značajnost modela jer vjerojatnost da se pojavi tako velika vrijednost uslijed šuma iznosi samo 0.08%.

Vrijednost "Prob > F" manja od 0,05 za pojedine članove predloženog matematičkog modela govori u prilog značajnosti njihovog utjecaja. U ovom modelu su stoga značajni faktori A, B, D, E, AE, D^2.

F- vrijednost veličine Odstupanje od modela od 0.60 znači da ova veličina nije značajna u odnosu na Čistu grešku. Postoji vjerojatnost od 78.92% da tako velika F-vrijednost veličine Odstupanje od modela nastaje zbog šuma. S obzirom da Odstupanje od modela nije značajno, model se prihvaća i nastavlja analizirati. U **tablici 4.26** su prikazane veličine koje opisuju kvalitetu odabranog matematičkog modela.

Tablica 4.26 Veličine koje opisuju kvalitetu primjenjenog reduciranog kvadratnog modela za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja..

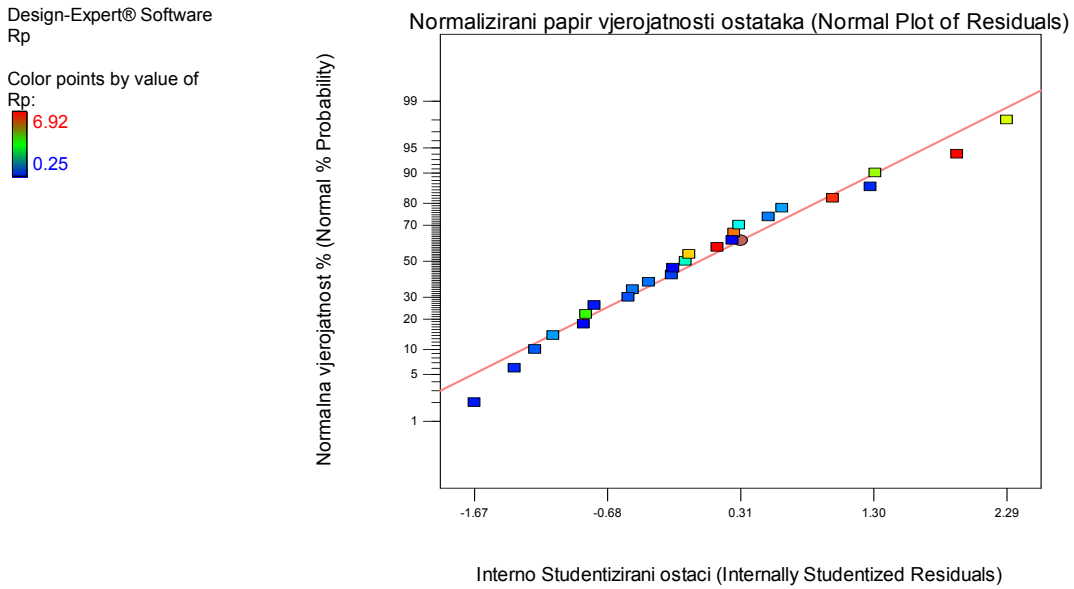
Procjena standardne devijacije	1.57
Aritmetička sredina	2.43
Koeficijent varijacije-%	64.77
PRESS (Predviđena suma kvadrata ostataka)	85.46
R^2-koeficijent determinacije	0.6859
R_{adj}^2- prilagođeni koeficijent determinacije	0.5812
R_{pre}^2- predviđeni koeficijent determinacije	0.3956
Adekvatna preciznost	9.333

Vrijednost R_{pre}^2 od 0.3956 je usklađena s vrijednošću R_{adj}^2 koja iznosi 0.5812. Adekvatna preciznost mjeri odnos veličina signala u odnosu na šum, a kako je omjer 9.333 veći od traženog minimuma koji iznosi 4, ovaj model može se koristiti za analizu u eksperimentalnom prostoru. U **tablici 4.27** su prikazane procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član modela.

Tablica 4.27 Procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja.

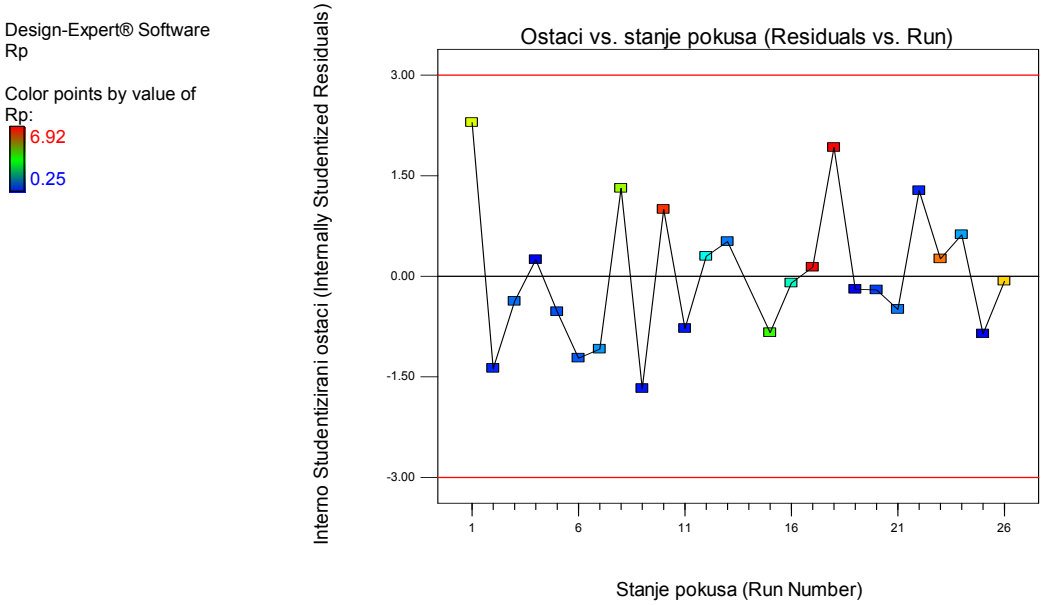
Član modela	Procjena koeficijenata	Stupnjeva slobode	Standardna pogreška	95% Interval povjerenja donja granica	95% Interval povjerenja gornja granica	Faktor inflacije varijance
Slobodni član	1.57	1	0.45	0.62	2.53	
A	-1.02	1	0.44	-1.95	-0.093	1.03
B	-1.24	1	0.46	-2.21	-0.28	1.11
D	-1.71	1	0.46	-2.68	-0.75	1.11
E	-1.14	1	0.44	-2.07	-0.21	1.03
AE	-1.80	1	0.51	-2.88	-0.73	1.16
D^2	1.90	1	0.63	0.56	3.23	1.02

Slika 4.26 prikazuje normalizirani papir vjerojatnosti ostataka izrađenog modela. Vidljivo je da nema velikih odstupanja niti obrasca raspodjele ostataka.



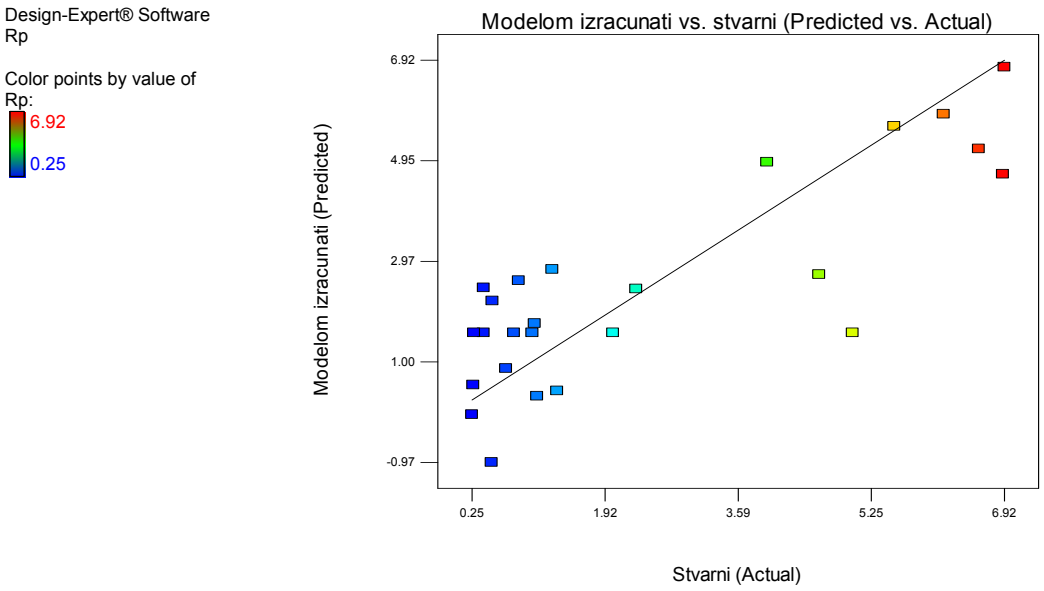
Slika 4.26 Normalizirani papir vjerojatnosti ostatka za reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja.

Slika 4.27 prikazuje slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa. Vidljivo je da ne postoji sistematska pogreška u pozadini.



Slika 4.27 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja).

Slika 4.28 prikazuje odnos stvarnih i izračunatih (predviđenih) vrijednosti dobivenih modelom iz kojeg je razvidno da postoje velika odstupanja između predviđenih i stvarnih vrijednosti polarizacijskog otpora.



Slika 4.28 Stvarni odziv u odnosu na modelom izračunati (matematički model za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja).

Završni matematički model s kodiranim vrijednostima faktora:

$$R_p = 1.57 - 1.02 \times A - 1.24 \times B - 1.71 \times D - 1.14 \times E - 1.80 \times A \times E + 1.90 \times D^2 \quad \textbf{(4.9)}$$

Matematički model s kodiranim vrijednostima faktora se prevodi u model sa stvarnim vrijednostima faktora prema izrazu **(3.35)**.

Završni matematički model sa stvarnim vrijednostima faktora:

$$R_p = 28.4 + 2.20 \times v_{pl} - 2.25 \times q_{pr} - 0.47 \times l + 19.38 \times p_z - 1.80 \times v_{pl} \times p_z + 1.18\text{E} - 003 \times \text{l}^2 \ [\text{k}\Omega] \quad \textbf{(4.10)}$$

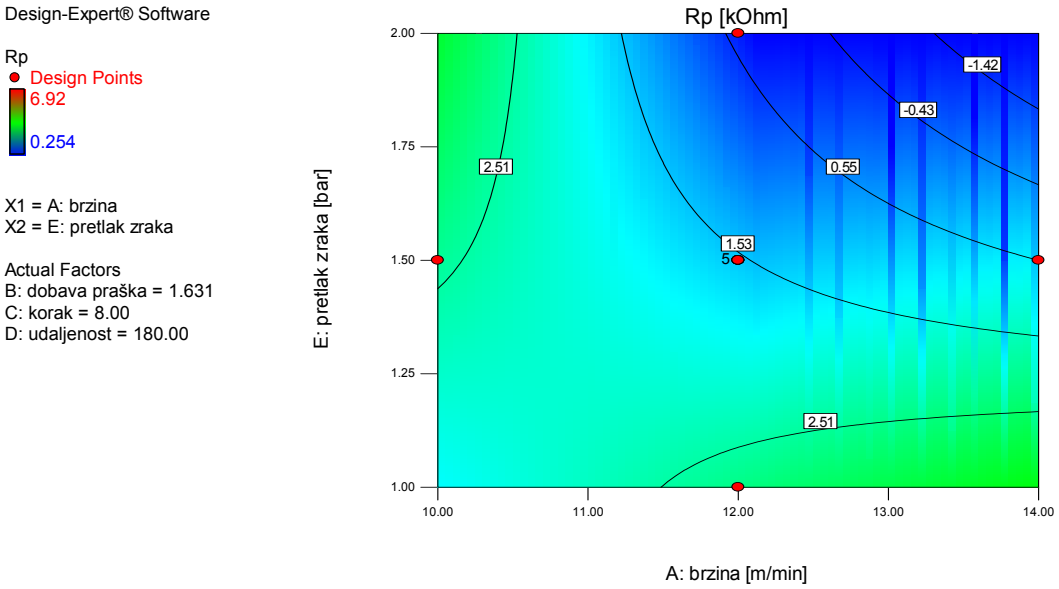
v_{pl} - brzina gibanja radnog komada, [m/min]

q_{pr} - dobava praška, [kg/h]

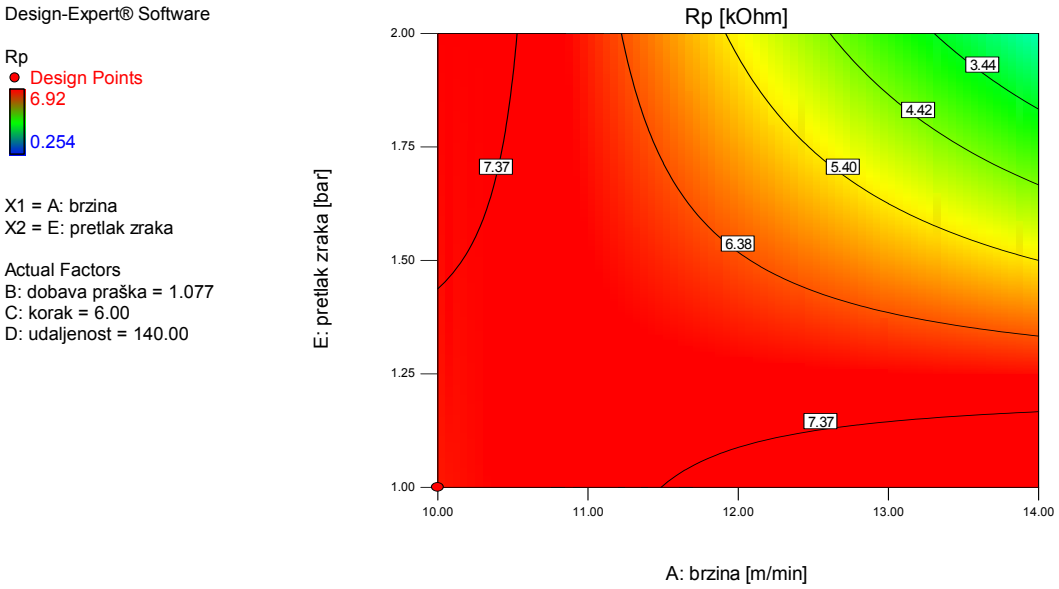
l – udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja, [mm]

p_z – pretlak zraka [bar]

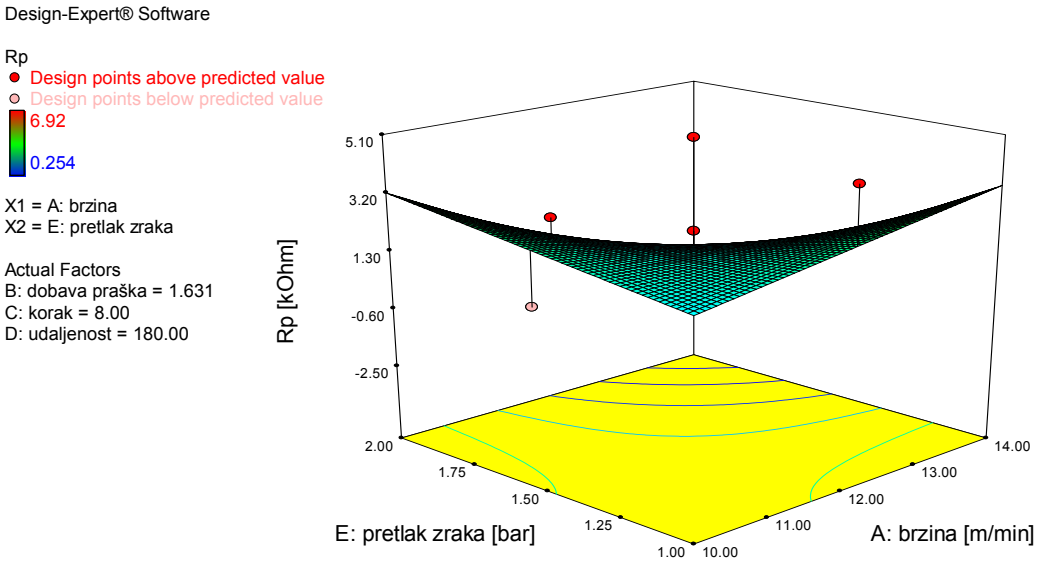
Na **slikama 4.29 i 4.30** su prikazani konturni prikazi matematičkog modela ovisnosti polarizacijskog otpora naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja, a **slike 4.31** i **4.32** prikazuju 3 D prikaze odzivnih površina navedenog matematičkog modela. Kako bi se uopće moglo grafički prikazati ovisnost polarizacijskog otpora o parametrima procesa faktori B (dobava praška), C (korak između dva paralelna prolaza radnog komada) i D (udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja) su na navedenim slikama konstantni. Naravno, modelom je moguće izračunati vrijednosti polarizacijskog otpora naštrcanog sloja kod istovremene promjene svih faktora.



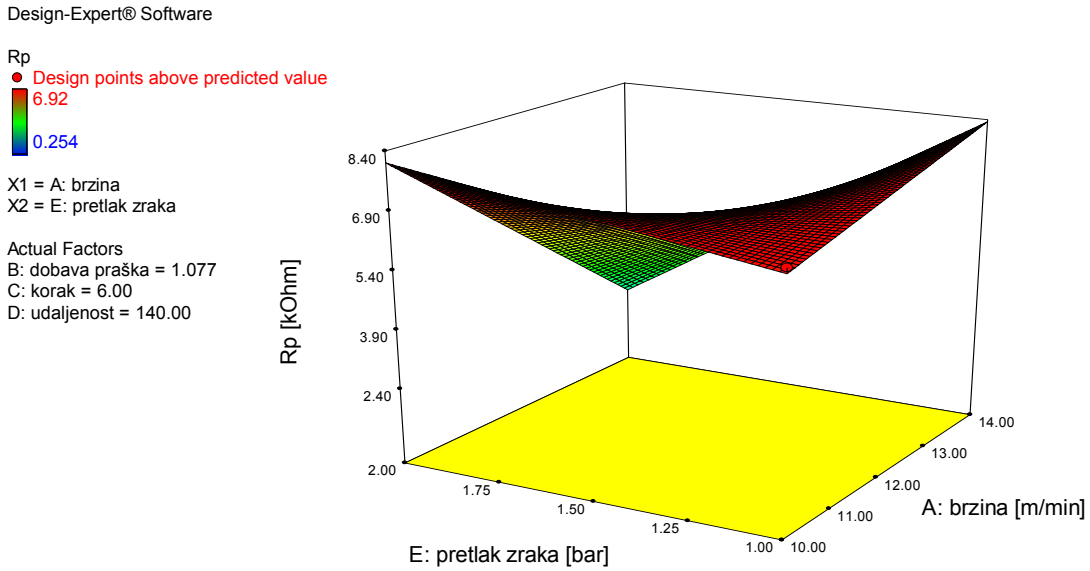
Slika 4.29 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti polarizacijskog otpora naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.631 kg/h, C = 8 mm, D = 180 mm).



Slika 4.30 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti polarizacijskog otpora naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.077 kg/h, C = 6 mm, D = 140 mm).



Slika 4.31 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti polarizacijskog otpora naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.631 kg/h, C = 8 mm, D = 180 mm).



Slika 4.32 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti polarizacijskog otpora naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: B =1.077 kg/h, C = 6 mm, D = 140 mm).

.

Tablica 4.28 prikazuje vrijednosti polarizacijskog otpora i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobivene statističke podatke analiziranog matematičkog modela za

polarizacijski otpor naštrcanog sloja, a **tablica 4.29** prikazuje veličinu koeficijenta svakog člana navedenog modela.

Tablica 4.28 Vrijednosti polarizacijskog otpora i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za polarizacijski otpor naštrcanog sloja.

Redni broj pokusa	Stvarna vrijednost	Modelom izračunata vrijednost	Ostatak	Utjecaj na model	Interno Studentizirani ostaci	Eksterno Studentizirani ostaci	Razlika točke u odnosu na model	Cook-ova udaljenost	Redoslijed izvođenja
1	2.31	2.43	-0.12	0.389	-0.101	-0.098	-0.078	0.001	16
2	3.95	4.92	-0.97	0.461	-0.842	-0.835	-0.773	0.087	15
3	5.54	5.62	-0.085	0.461	-0.074	-0.071	-0.066	0.001	26
4	6.16	5.86	0.30	0.461	0.260	0.253	0.234	0.008	23
5	0.25	-0.032	0.29	0.461	0.248	0.242	0.224	0.008	4
6	0.50	-0.97	1.47	0.461	1.277	1.301	1.204	0.199	22
7	6.90	4.69	2.21	0.461	1.921	2.094	1.938	0.451	18
8	0.51	2.20	-1.69	0.389	-1.375	-1.412	-1.127	0.172	2
9	0.40	2.45	-2.05	0.389	-1.674	-1.770	-1.413	0.255	9
10	0.68	0.87	-0.19	0.64 #	-0.203	-0.198	-0.266	0.011	20
11	6.92	6.79	0.13	0.60 #	0.136	0.132	0.163	0.004	17
12	0.84	2.60	-1.76	0.163	-1.222	-1.240	-0.547	0.042	6
13	0.27	0.55	-0.28	0.163	-0.194	-0.189	-0.083	0.001	19
14	1.26	2.82	-1.56	0.169	-1.087	-1.092	-0.492	0.034	7
15	1.07	0.33	0.74	0.169	0.517	0.507	0.228	0.008	13
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	0.40	1.57	-1.17	0.083	-0.780	-0.771	-0.232	0.008	11
18	6.60	5.18	1.42	0.178	0.996	0.996	0.464	0.031	10
19	1.04	1.75	-0.71	0.152	-0.494	-0.483	-0.204	0.006	21
20	4.60	2.71	1.89	0.16	-0.494	-0.483	-0.204	0.006	21
21	1.32	0.43	0.89	0.163	0.619	0.608	0.268	0.011	24
22	0.78	1.57	-0.79	0.083	-0.527	-0.516	-0.156	0.004	5
23	1.01	1.57	-0.56	0.083	-0.374	-0.365	-0.110	0.002	3
24	0.28	1.57	-1.29	0.083	-0.859	-0.853	-0.257	0.010	25
25	2.02	1.57	0.45	0.083	0.298	0.290	0.087	0.001	12
26	5.02	1.57	3.45	0.083	2.292	2.647	0.798	0.068	1

Tablica 4.29 Veličina koeficijenta svakog člana modela za izračunavanje (predviđanje) polarizacijskog otpora sloja.

R.br.	Redoslijed članova modela po apsolutnoj veličini pripadajućeg koeficijenta:	Koeficijent:
	Linearni članovi:	
1.	p_z –pretlak zraka	19.37
2.	q_{pr} – dobava praška	-2.25
3.	v_{pl} – brzina gibanja radnog komada	2.20
4.	l - udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja	-0.47
	Članovi interakcija:	
1.	$v_{pl}\, x\, p_z$	-1.80
	Kvadratni članovi:	
1.	l^2	1.18×10^{-3}

Prema provedenim analizama kojima je ispitivana kvaliteta izrađenog modela ovaj se model može smatrati ograničeno primjenjivim zbog prilično niskih vrijednosti koeficijenata determinacije, a loša poklapanja stvarnih i izračunatih (predviđenih) vrijednosti su vidljiva i na **slici 4.28**. Bitno je naglasiti da su se za izračunavanje (predviđanje) polarizacijskog otpora naštrcanog sloja pokazali značajni svi tehnološki parametri osim koraka između dva paralelna prolaza radnog komada (*s*), a značajan je i utjecaj jedne interakcije prvog reda te jednog kvadratnog člana.

4.9 Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem parametra hrapavosti naštrcanog sloja R_a

Tablica 4.30 prikazuje dobivene vrijednosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja po stanjima plana pokusa.

Tablica 4.30 Dobivene vrijednosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja po stanjima plana pokusa.

Oznaka stanja pokusa	Rezultati mjerenja hrapavosti R_a [μm]						
	1	2	3	4	5	$\overline{X}_{R_a}$[μm]	s_{R_a} [μm]
1	22.56	20.79	21.37	18.9	20.57	20.838	1.189813
2	34.1	30.56	31.57	32.1	30.48	31.762	1.475269
3	22.37	26.21	22.56	20.1	23.35	22.918	2.201901
4	28.75	25.66	26.46	23.83	26.6	26.26	1.776274
5	27.59	21.14	19.47	22.14	23.7	22.808	3.083581
6	25.26	23.64	23.97	29.49	26.8	25.832	2.393589
7	31.37	25.68	25.57	28.12	30.53	28.254	2.680341
8	24.09	25.61	20.74	28.63	23.55	24.524	2.893714
9	27.24	23.27	25.77	24.25	23.29	24.764	1.718395
10	20.01	24.51	21.79	22.4	19.9	21.722	1.903147
11	27.02	27.53	26.04	30.47	28.44	27.9	1.678347
12	20.18	21.42	30.61	22.86	27.52	24.518	4.395716
13	18.99	25.41	21.13	29.4	20.76	23.138	4.221003
14	26.42	26.49	24.79	30.36	26.86	26.984	2.04869
15	30.86	28.31	30.06	34.33	31.87	31.086	2.233166
16	23.02	24.49	27.41	26.2	25.76	25.376	1.680723
17	25.51	22.49	25.49	25.04	34.53	26.612	4.59973
18	27.77	26.52	27.28	25.78	25.44	26.558	0.980673
19	26.4	27.31	26.76	23.37	25.2	25.808	1.567345
20	29.08	24.56	24.99	31.23	29.57	27.886	2.953511
21	22.55	28.84	29.07	29.05	30.65	28.032	3.149321
22	25.01	26.3	25.63	25.27	26.88	25.818	0.76627
23	24.83	26.79	22.91	21.03	26.98	24.508	2.553041
24	25.77	23.62	31.9	30.49	28.07	27.97	3.375196
25	22.41	23.69	22.43	19.29	23.94	22.352	1.850492
26	27.86	28.56	30.1	29.5	30.46	29.296	1.077813
27	26.33	24.17	26.45	25.95	23.34	25.248	1.406314
28	26.66	34.25	30.49	29.36	36.18	31.388	3.821894
29	27.78	24.05	23.49	24.89	19.42	23.926	3.012147
30	25.91	29.04	29.7	33.23	28.86	29.348	2.614703
31	28.38	28.05	28.01	26.5	31.3	28.448	1.75239
32	29.93	28.69	28.16	30.24	26.18	28.64	1.620849
33	20.87	22.55	23.64	21.07	24.47	22.52	1.571846
34	23.65	20.58	21.23	25.54	26.03	23.406	2.460697
35	32.54	31.33	32.71	29.1	31.13	31.362	1.44709
36	26.89	24.91	28.5	25.95	27.82	26.814	1.434584
37	23.04	27.38	23.17	21.06	21.22	23.174	2.54929
38	21.31	20.6	26.32	24.89	22.17	23.058	2.443495
39	22.86	19.61	23.54	18.38	23.43	21.564	2.399069
40	22.89	22.22	20.41	25.32	22.3	22.628	1.768409

41	24.28	26.6	27.43	29.71	24.49	26.502	2.244297
42	18.52	19.52	21.29	23.05	25.99	21.674	2.968843
43	28.47	24.38	27.07	25.34	28.21	26.694	1.787577
44	23.67	22.69	24.15	19.32	20.66	22.098	2.050456
45	26.07	31.25	24.53	23.02	20.52	25.078	4.012128
46	24.04	21.79	24.54	27.77	30.41	25.71	3.385919
47	21.87	23.01	19.35	20.68	19.04	20.79	1.676529
48	20.97	25.15	22.27	19.41	20.75	21.71	2.174075
49	24.43	22.48	21.65	27.29	26.06	24.382	2.3641
50	30.59	30.9	33.54	33.35	28.7	31.416	2.035738

$\overline{X}_{R_a}$– aritmetička sredina svih mjerenja, s_{R_a}- standardna pogreška

4.10 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na parametar hrapavosti sloja R_a

Statističkom obradom rezultata dobivenih mjerenjem parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja pristupilo se izradi matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na parametar hrapavosti R_a naštrcanog sloja, odnosno modela kojim će se moći ovisno o ulaznim tehnološkim parametrima izračunati (predvidjeti) parametar hrapavosti R_a naštrcanog sloja. Analiza varijance je pokazala da se ovisnost parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja o ulaznim parametrima plinskog naštrcavanja može najbolje opisati reduciranim kvadratnim matematičkim modelom. Navedena analiza varijance prikazana je **tablicom 4.31.**

Tablica 4.31 Analiza varijance za reducirani kvadratni model za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja.

Izvor	Suma kvadrata	Broj stupnjeva slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F-vrijednost	P -vrijednost Prob > F	Značajnost
Model	370.35	9	41.15	21.58	< 0.0001	**značajan**
Članovi modela						
A	14.58	1	14.58	7.64	0.0086	značajan
B	3.89	1	3.89	2.04	0.1611	neznačajan
C	65.77	1	65.77	34.48	< 0.0001	značajan
D	0.65	1	0.65	0.34	0.5631	neznačajan
E	253.69	1	253.69	133.02	< 0.0001	značajan
BD	8.74	1	8.74	4.58	0.0385	značajan
CE	10.57	1	10.57	5.54	0.0236	značajan
C^2	9.99	1	9.99	5.24	0.0275	značajan
E^2	12.17	1	12.17	6.38	0.0156	značajan
Ostatak	76.29	40	1.91			
Odstupanje	71.46	33	2.17	3.14	0.0596	**neznačajan**

od modela						
Čista greška	4.82	7	0.69			
Ukupno	446.64	49				

A - brzina gibanja radnog komada

B - dobava praška

C - korak između dva paralelna prolaza radnog komada

D – udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja

E - pretlak zraka

F-vrijednost modela od 21.58 ukazuje na značajnost modela jer vjerojatnost da se pojavi tako velika vrijednost uslijed šuma iznosi samo 0.01%. Svi članovi čija je vrijednost "Prob > F" manja od 0,05 čine matematički model jer se smatraju značajnima na temelju testirane hipoteze. U ovom modelu su stoga značajni faktori A, C, E, BD, CE, C^2, E^2. Zbog značajnih interakcija i kvadratnog člana u svrhu podržavanja hijerarhije u modelu, zadržana su dva samostalno neznačajna faktora B i D.

F- vrijednost veličine Odstupanje od modela od 3.14 znači da ova veličina nije značajna u odnosu na Čistu grešku. Postoji vjerojatnost od 5.96 % da tako velika F-vrijednost veličine Odstupanje od modela nastaje zbog šuma. S obzirom da je Odstupanje od modela na granici prihvaljivosti, model se prihvaća. U **tablici 4.32** su prikazane veličine koje opisuju kvalitetu izrađenog matematičkog modela.

Tablica 4.32 Veličine koje opisuju kvalitetu primjenjenog reduciranog kvadratnog modela za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja.

Procjena standardne devijacije	1.38
Aritmetička sredina	25.62
Koeficijent varijacije-%	5.39
PRESS (Predviđena suma kvadrata ostataka)	126.86
R^2-koeficijent determinacije	0.8292
R_{adj}^2- prilagođeni koeficijent determinacije	0.7908
R_{pre}^2- predviđeni koeficijent determinacije	0.7160
Adekvatna preciznost	18.257

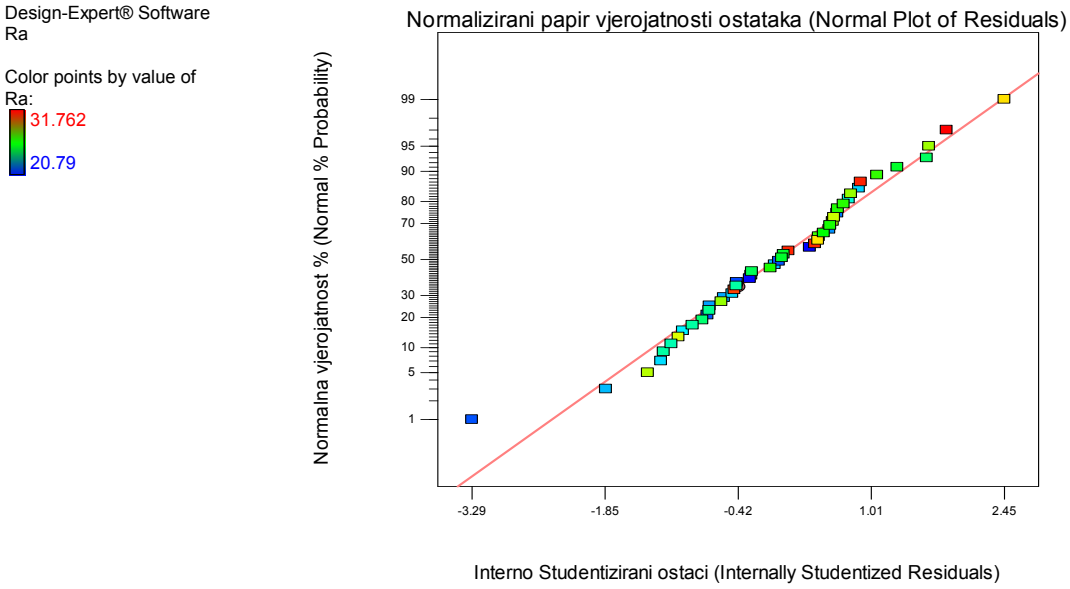
Vrijednost R_{pre}^2 od 0.7160 je usklađena s vrijednošću R_{adj}^2 koja iznosi 0.7908. Adekvatna preciznost mjeri odnos veličina signala u odnosu na šum, a kako je omjer 18.257 veći od traženog minimuma koji iznosi 4, jasno je da postoji primjeren signal i da se stoga ovaj model može koristiti za analizu u eksperimentalnom prostoru. U **tablici 4.33** su prikazane procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna

pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član modela.

Tablica 4.33 Procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog reduciranog kvadratnog matematičkog modela za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja.

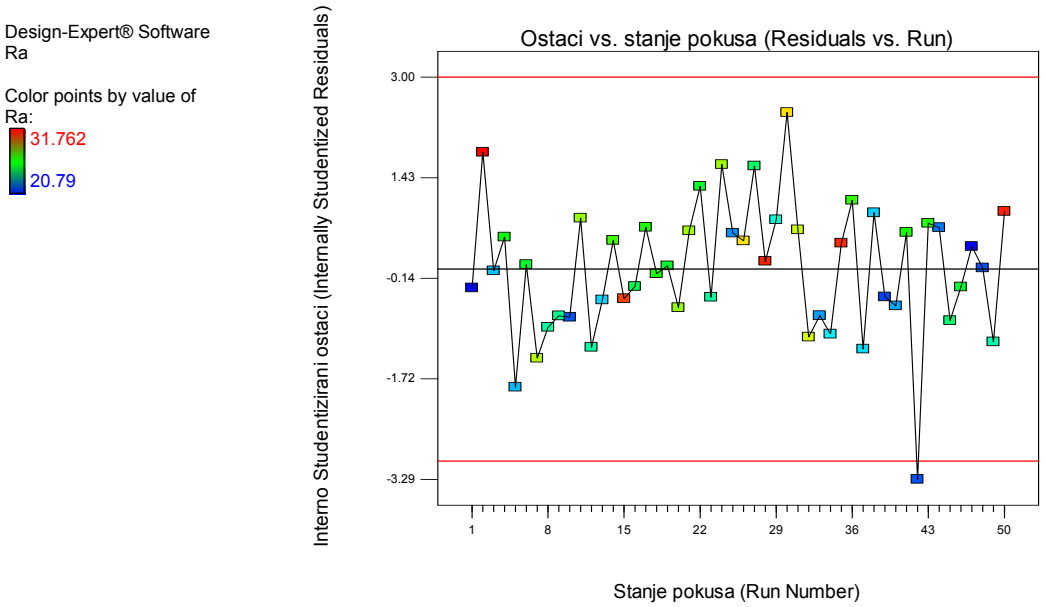
Član modela	Procjena koeficijenata	Stupnjeva slobode	Standardna pogreška	95% Interval povjerenja donja granica	95% Interval povjerenja gornja granica	Faktor inflacije varijance
Slobodni član	25.74	1	0.36	25.02	26.46	
A	-0.65	1	0.24	-1.13	-0.18	1.00
B	0.34	1	0.24	-0.14	0.82	1.00
C	-1.39	1	0.24	-1.87	-0.91	1.00
D	-0.14	1	0.24	-0.62	0.34	1.00
E	2.73	1	0.24	2.25	3.21	1.00
BD	0.52	1	0.24	0.029	1.02	1.00
CE	-0.57	1	0.24	-1.07	-0.081	1.00
C^2	1.66	1	0.72	0.19	3.12	3.00
D^2	-1.83	1	0.72	-3.30	-0.37	3.00

Slika 4.33 prikazuje normalizirani papir vjerojatnosti ostataka izrađenog modela. Vidljivo je da nema velikih odstupanja niti obrasca raspodjele ostataka.



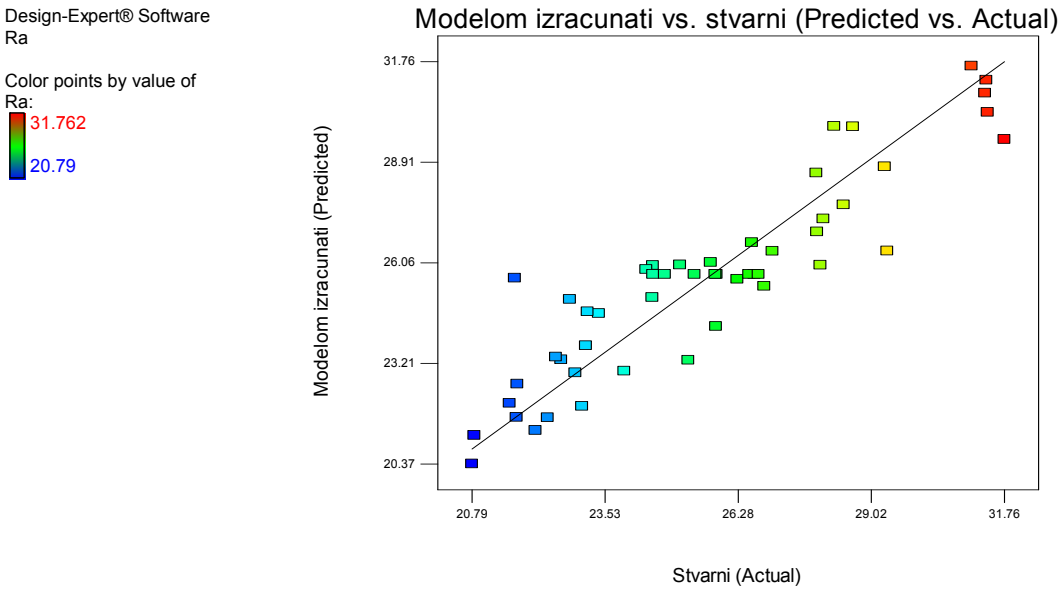
Slika 4.33 Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za reducirani kvadratni matematički model za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja.

Slika 4.34 prikazuje slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa. Vidljivo je da ne postoji sistematska pogreška u pozadini.



Slika 4.34 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja).

Slika 4.35 prikazuje odnos stvarnih i modelom izračunatih (predviđenih) vrijednosti, a pomoću njega je moguće detektirati neka područja koja se teže predviđaju izrađenim modelom. Vidljivo je da takvih područja nema i da se vrijednosti donekle poklapaju.



Slika 4.35 Stvarni odziv u odnosu na modelom predviđeni (matematički model za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja).

Završni matematički model s kodiranim vrijednostima faktora:

$$R_a = 25.74 - 0.65 \times A + 0.34 \times B - 1.39 \times C - 0.14 \times D + 2.73 \times E + 0.52 \times B \times D - 0.57 \times C \times E + 1.66 \times C^2 - 1.83E^2$$

(4.11)

Matematički model s kodiranim vrijednostima faktora se prevodi u model sa stvarnim vrijednostima faktora prema izrazu **(3.35)**

Završni matematički model sa stvarnim vrijednostima faktora:

$$R_a = 36.75 - 0.33 \times v_{pl} - 3.64 \times q_{pr} - 6.47 \times s - 0.04 \times l + 32.03 \times p_z + 0.02 \times q_{pr} \times l - 0.58 \times s \times p_z + 0.42 \times s^2 - 7.32 \times {p_z}^2 \text{ [µm]}$$

(4.12)

v_{pl} - brzina gibanja radnog komada, [m/min]

q_{pr} - dobava praška, [kg/h]

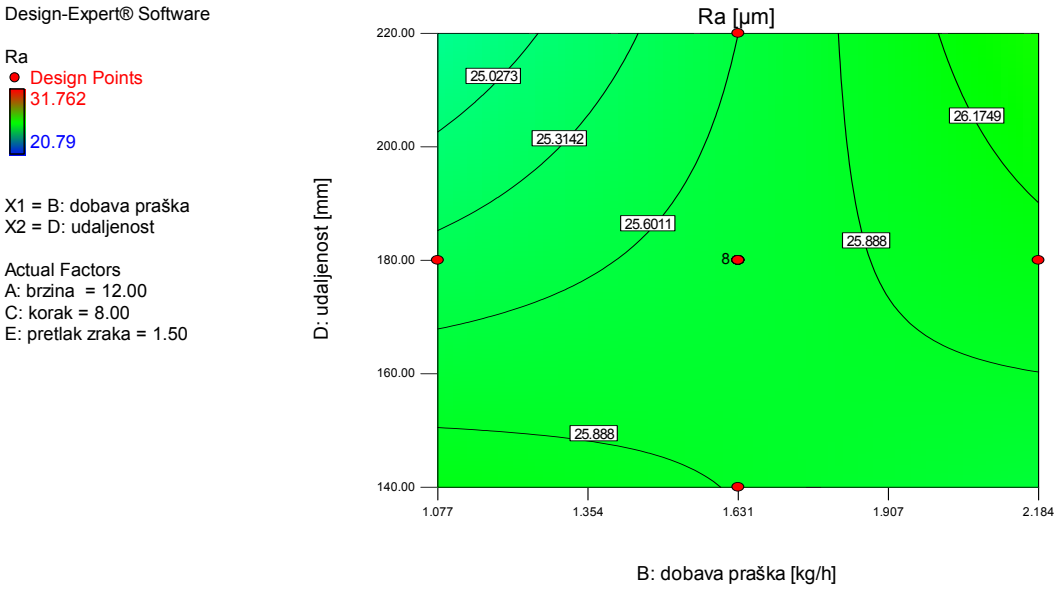
s - korak između dva paralelna prolaza radnog komada, [mm]

l – udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja, [mm]

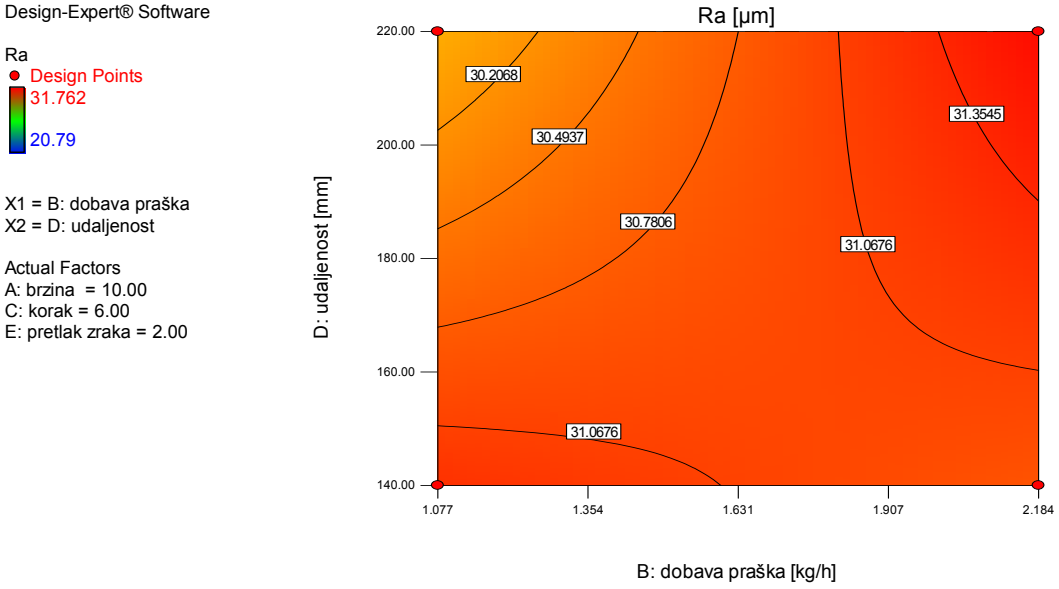
p_z - pretlak zraka [bar]

Na **slikama 4.36** i **4.37** su prikazani konturni prikazi matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja.

Slike 4.38 i **4.39** prikazuju 3 D prikaze odzivnih površina navedenog matematičkog modela. Kako bi se uopće moglo grafički prikazati ovisnost parametra hrapavosti R_a o parametrima procesa parametri A (brzina gibanja radnog komada), C (korak između dva paralelna prolaza radnog komada i E (pretlak zraka) su na navedenim slikama konstantni. Naravno, modelom je moguće izračunati vrijednosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja kod istovremene promjene svih faktora.

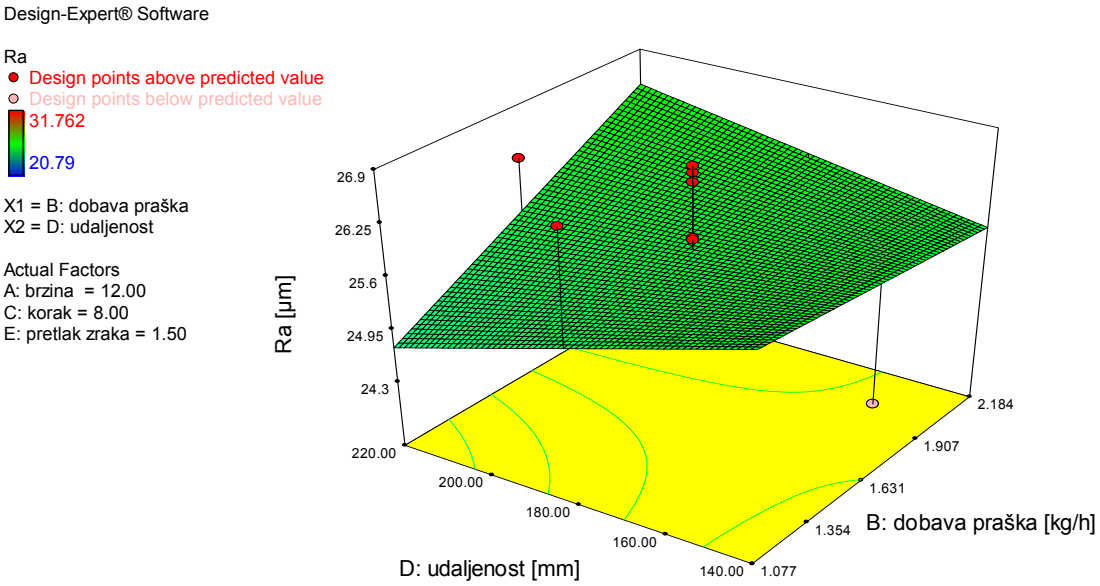


Slika 4.36 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A = 12 m/min, C = 8 mm, E = 1.5 bar).

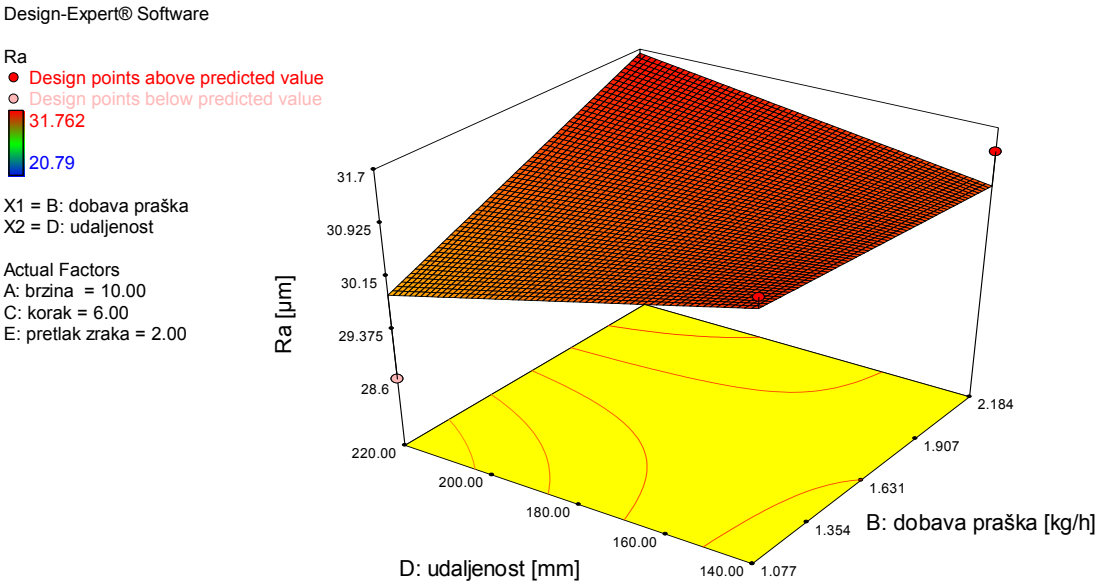


Slika 4.37 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A = 10 m/min, C = 6 mm, E = 2 bar).

.



Slika 4.38 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A = 12 m/min, C = 8 mm, E = 1.5 bar).



Slika 4.39 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A = 10 m/min, C = 6 mm, E = 2 bar).

Tablica 4.34 prikazuje vrijednosti parametra hrapavosti R_a i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobivene statističke podatke analiziranog matematičkog modela za

izračunavanje (predviđanje) parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja, a **tablica 4.35** prikazuje veličinu koeficijenta svakog člana navedenog modela.

Tablica 4.34 Vrijednosti parametra hrapavosti R_a i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja.

Redni broj pokusa	Stvarna vrijednost	Modelom izračunata vrijednost	Ostatak	Utjecaj na model	Interno Sudentizirani ostaci	Eksterno Studentizirani ostaci	Razlika točke u odnosu na model	Cook-ova udaljenost	Redoslijed izvođenja
1	23.41	24.63	-1.22	0.240	-1.016	-1.016	-0.571	0.033	34
2	22.63	23.32	-0.69	0.240	-0.574	-0.569	-0.320	0.010	40
3	25.82	24.26	1.56	0.240	1.294	1.305	0.733	0.053	22
4	22.92	22.95	-0.032	0.240	-0.027	-0.027	-0.015	0.000	3
5	23.93	23.00	0.93	0.240	0.772	0.768	0.432	0.019	29
6	21.71	21.69	0.023	0.240	0.019	0.019	0.011	0.000	48
7	21.72	22.63	-0.91	0.240	-0.752	-0.748	-0.420	0.018	10
8	22.10	21.32	0.78	0.240	0.648	0.643	0.361	0.013	44
9	25.25	23.31	1.94	0.240	1.612	1.646	0.925	0.082	27
10	23.06	22.00	1.06	0.240	0.881	0.878	0.493	0.024	38
11	22.81	25.03	-2.22	0.240	-1.845	-1.904	-1.070	0.107	5
12	23.14	23.72	-0.58	0.240	-0.483	-0.478	-0.269	0.007	13
13	22.35	21.68	0.68	0.240	0.562	0.557	0.313	0.010	25
14	20.79	20.37	0.42	0.240	0.353	0.349	0.196	0.004	47
15	22.52	23.40	-0.88	0.240	-0.728	-0.724	-0.407	0.017	33
16	21.56	22.09	-0.52	0.240	-0.434	-0.430	-0.242	0.006	39
17	31.39	31.24	0.15	0.240	0.122	0.120	0.068	0.000	28
18	28.25	29.93	-1.68	0.240	-1.393	-1.411	-0.793	0.061	7
19	31.36	30.87	0.49	0.240	0.407	0.402	0.226	0.005	35
20	31.76	29.56	2.20	0.240	1.826	1.884	1.058	0.105	2
21	28.03	27.31	0.72	0.240	0.599	0.595	0.334	0.011	21
22	27.97	26.00	1.97	0.240	1.636	1.672	0.939	0.084	24
23	27.90	26.94	0.96	0.240	0.796	0.792	0.445	0.020	11
24	21.67	25.63	-3.96	0.240	* -3.287	* -3.80	* -2.13	0.341	42
25	28.64	29.92	-1.28	0.240	-1.063	-1.065	-0.598	0.036	32
26	27.89	28.61	-0.72	0.240	-0.602	-0.597	-0.335	0.011	20
27	31.09	31.64	-0.56	0.240	-0.461	-0.457	-0.257	0.007	15
28	31.42	30.33	1.08	0.240	0.900	0.898	0.505	0.026	50
29	24.52	25.99	-1.47	0.240	-1.222	-1.229	-0.691	0.047	12
30	23.17	24.68	-1.51	0.240	-1.250	-1.259	-0.708	0.049	37
31	28.45	27.71	0.74	0.240	0.613	0.608	0.341	0.012	31
32	29.35	26.40	2.95	0.240	2.448	2.621	1.473	0.189	30
33	26.98	26.39	0.59	0.096	0.449	0.445	0.145	0.002	14

34	24.51	25.08	-0.58	0.096	-0.439	-0.435	-0.142	0.002	23
35	26.81	25.40	1.41	0.096	1.076	1.078	0.352	0.012	36
36	25.71	26.08	-0.37	0.096	-0.280	-0.277	-0.090	0.001	46
37	29.30	28.79	0.51	0.303	0.440	0.436	0.287	0.008	26
38	25.08	26.01	-0.93	0.303	-0.805	-0.802	-0.528	0.028	45
39	24.38	25.88	-1.50	0.096	-1.139	-1.143	-0.373	0.014	49
40	26.26	25.60	0.66	0.096	0.502	0.497	0.162	0.003	4
41	20.84	21.18	-0.34	0.303	-0.294	-0.291	-0.191	0.004	1
42	26.56	26.64	-0.082	0.303	-0.071	-0.070	-0.046	0.000	18
43	25.38	25.74	-0.36	0.067	-0.272	-0.269	-0.072	0.001	16
44	26.61	25.74	0.87	0.067	0.654	0.649	0.174	0.003	17
45	26.50	25.74	0.76	0.067	0.572	0.567	0.152	0.002	41
46	24.52	25.74	-1.22	0.067	-0.911	-0.909	-0.243	0.006	8
47	26.69	25.74	0.95	0.067	0.716	0.711	0.190	0.004	43
48	24.76	25.74	-0.98	0.067	-0.731	-0.727	-0.194	0.004	9
49	25.83	25.74	0.093	0.067	0.070	0.069	0.018	0.000	6
50	25.81	25.74	0.069	0.067	0.052	0.051	0.014	0.000	19

*Veće od granične vrijednosti

Tablica 4.35 Veličina koeficijenta svakog člana modela za izračunavanje (predviđanje) parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja.

R.br.	Redoslijed članova modela po apsolutnoj veličini pripadajućeg koeficijenta:	Koeficijent:
	Linearni članovi:	
1.	p_z – pretlak zraka	32.03
2.	s – korak između dva paralelna prolaza radnog komada	-6.47
3.	q_{pr} – dobava praška	-3.64
4.	v_{pl} – brzina gibanja radnog komada	-0.33
5.	l - udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja	-0.04
	Članovi interakcija:	
1.	$s \; x \; p_z$	-0.58
2.	$q_{pr} \; x \; l$	0.02
	Kvadratni članovi:	
1.	p_z^2	-7.32
2.	s^2	0.42

Prema provedenim analizama kojima je ispitivana kvaliteta izrađenog modela ovaj se model može smatrati primjenjivim zbog vrijednosti koeficijenata determinacije, a solidna poklapanja stvarnih i izračunatih (predviđenih) vrijednosti su vidljiva i na **slici 4.35**. Bitno je naglasiti da

su se za izračunavanje (predviđanje) parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja pokazali bitni svi tehnološki parametri a značajni su i utjecaji dvije interakcije prvog reda kao i dva kvadratna člana.

4.11 Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem parametra hrapavosti naštrcanog sloja R_z

Tablica 4.36 prikazuje rezultate mjerenja parametra hrapavosti R_z po stanjima plana pokusa.

Tablica 4.36 Rezultati mjerenja parametra hrapavosti R_z po stanjima plana pokusa.

Oznaka stanja pokusa	Rezultati mjerenja hrapavosti R_z[µm]						
	1	2	3	4	5	$\overline{X}_{R_z}$ [µm]	s_{R_z} [µm]
1	141	128.9	126.6	121.2	122.4	128.02	7.895695
2	199.1	163.9	167	187.2	167.1	176.86	15.50784
3	134.3	151.5	121.2	124.4	138.2	133.92	12.04105
4	154	150	137.8	150	161.9	150.74	8.713667
5	139.9	121.2	113.1	137	137.6	129.76	11.91147
6	146.1	135.1	142.7	147.5	142.6	142.8	4.804165
7	157.8	147.7	153.4	153.9	176.2	157.8	10.89885
8	130.4	142.3	127.3	156.1	139.9	139.2	11.34416
9	160.4	130.1	133.8	142.3	151	143.52	12.41922
10	125.5	133.1	128	132.2	109.1	125.58	9.718899
11	132	152.7	142.8	156.5	182.1	153.22	18.73465
12	115.7	130.7	176.9	126.7	157.5	141.5	25.05235
13	124.8	152.1	121.9	161.5	117.7	135.6	19.79773
14	142.9	153.5	138.6	169.1	168.6	154.54	14.14507
15	175.9	169.4	161.4	183.5	175.1	173.06	8.224536
16	123.5	133.8	146.1	143.4	150.2	139.4	10.7436
17	135.4	126.9	143.5	145.3	181.6	146.54	20.91538
18	152.2	143.4	153.7	171.3	156.7	155.46	10.14411
19	160.2	154.3	143.8	152.1	147.9	151.66	6.245238
20	166.6	137.4	146.4	171.6	157.7	155.94	14.11304
21	128.7	183.6	161.4	157	188.8	163.9	23.98437
22	131.8	133.5	149.3	132.7	163	142.06	13.75729
23	148.5	153.3	134.6	123.6	152.8	142.56	13.0224
24	144.7	141.3	192.7	166.4	146.4	158.3	21.59016
25	131.2	137.6	136.6	113.1	130.9	129.88	9.86291
26	167.9	166.2	183.3	162.2	159.7	167.86	9.216453
27	147.3	141	146.3	142.6	144.4	144.32	2.587856
28	148.1	194.1	172.7	165.3	178.9	171.82	16.97386
29	151.7	133.3	132	143.8	112.1	134.58	14.93107
30	148.1	167.4	159.2	173.4	171.9	164	10.46637
31	170.3	160.2	153.7	155.7	172.7	162.52	8.570998
32	169.3	160.9	147.2	159.5	152.5	157.88	8.443459
33	129.1	143.1	143.4	121.1	135.1	134.36	9.515146
34	132.8	122.7	122.5	152.7	154	136.94	15.55516
35	178.6	164.4	176.6	181.8	162.2	172.72	8.831308

36	162.3	152.5	155.6	153.8	166.5	158.14	6.00608
37	131.3	150.4	136	130.4	123.6	134.34	10.0099
38	135.2	115.6	148.4	140.2	127.3	133.34	12.53507
39	128.7	121.4	139.3	108.5	140.8	127.74	13.37434
40	142.3	125.8	118.4	145.6	139.3	134.28	11.63774
41	138.5	143.9	131.6	161.4	153.1	145.7	11.7807
42	120.8	130.2	122.3	141.5	140	130.96	9.63862
43	159.1	148.5	146	143.1	177.1	154.76	13.87256
44	132.2	131.5	135	115.1	124.8	127.72	7.986676
45	149.2	159.8	143.4	135.4	117.8	141.12	15.77948
46	141.6	138.9	138.7	161.5	157.7	147.68	11.0237
47	122	125.1	119.4	124.3	115.3	121.22	3.984595
48	129.5	139.7	128.2	113.4	129.2	128	9.40452
49	135.7	139.8	133.2	132.5	140.2	136.28	3.600972
50	182.9	172.1	178.6	180.7	155	173.86	11.28907

$\overline{X}_{R_z}$– aritmetička sredina svih mjerenja, s_{R_z}- standardna pogreška

4.12 Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja i izrada matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na parametar hrapavosti sloja R_z

Statističkom obradom rezultata dobivenih mjerenjem parametra hrapavosti R_z pristupilo se izradi matematičkog modela za opisivanje utjecaja parametara naštrcavanja na parametar hrapavosti R_z sloja, odnosno modela kojim će se moći ovisno o ulaznim tehnološkim parametrima izračunati (predvidjeti) parametar hrapavosti R_z naštrcanog sloja. Analiza varijance je pokazala da se ovisnost parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja o ulaznim parametrima plinskog naštrcavanja može najbolje opisati linearnim matematičkim modelom s interakcijama prvog reda. Navedena analiza varijance prikazana je **tablicom 4.37**.

Tablica 4.37 Analiza varijance za reducirani linearni model s interakcijama prvog reda za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja.

Izvor	Suma kvadrata	Broj stupnjeva slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F-vrijednost	P - vrijednost Prob > F	Značajnost
Model	8222.78	6	1370.46	24.12	< 0.0001	**značajan**
Članovi modela						
A	250.02	1	250.02	4.40	0.0418	značajan
B	71.89	1	71.89	1.27	0.2669	neznačajan
C	1411.65	1	1411.65	24.85	< 0.0001	značajan
D	6.51	1	6.51	0.11	0.7366	neznačajan
E	6137.78	1	6137.78	108.03	< 0.0001	značajan
BD	344.93	1	344.93	6.07	0.0178	značajan
Ostaci	2443.00	43	56.81			

Odstupanje od modela	2230.10	36	61.95	2.04	0.1652	**neznačajan**
Čista greška	212.90	7	30.41			
Ukupno	10665.78	49				

A - brzina gibanja radnog komada

B - dobava praška

C - korak između dva paralelna prolaza radnog komada

D – udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja

E - pretlak zraka

F-vrijednost modela od 24.12 ukazuje na značajnost modela jer vjerojatnost da se pojavi tako velika vrijednost uslijed šuma iznosi samo 0.01%. Svi članovi čija je vrijednost "Prob > F" manja od 0,05 čine matematički model jer se smatraju značajnima na temelju testirane hipoteze.

U ovom modelu su stoga značajni A, C, E, i interakcija BD. Zbog značajne interakcije u svrhu podržavanja hijerarhije u modelu zadržana su dva samostalno neznačajna faktora B i D.

F- vrijednost veličine Odstupanje od modela od 2.04 znači da ova veličina nije značajna u odnosu na Čistu grešku. Postoji vjerojatnost od 16.52 % da tako velika F-vrijednost veličine Odstupanje od modela nastaje zbog šuma. S obzirom da je Odstupanje od modela zadovoljavajuće, model je prihvaćen te se nastavlja analizirati. U **tablici 4.38** su prikazane veličine koje opisuju kvalitetu izrađenog matematičkog modela.

Tablica 4.38 Veličine koje opisuju kvalitetu primjenjenog reduciranog linearnog modela s interakcijama prvog reda za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja.

Procjena standardne devijacije	7.54
Aritmetička sredina	146.28
Koeficijent varijacije-%	5.15
PRESS (Predviđena suma kvadrata ostataka)	3412.76
R^2-koeficijent determinacije	0.7709
R_{adj}^2- prilagođeni koeficijent determinacije	0.7390
R_{pre}^2- predviđeni koeficijent determinacije	0.6800
Adekvatna preciznost	19.380

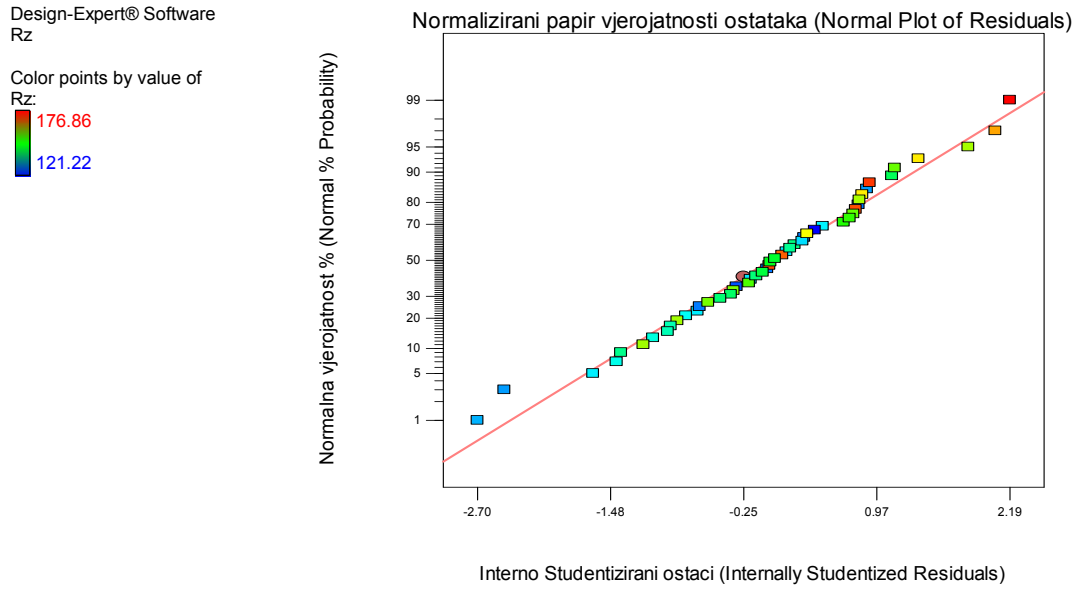
Vrijednost R_{pre}^2 od 0.6800 je usklađena s vrijednošću R_{adj}^2 koja iznosi 0.7390. Adekvatna preciznost mjeri odnos veličina signala u odnosu na šum, a kako je omjer 19.380 veći od traženog minimuma koji iznosi 4, jasno je da postoji primjeren signal i da se stoga ovaj model može koristiti za analizu u eksperimentalnom prostoru.

U **tablici 4.39** su prikazane procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član modela.

Tablica 4.39 Procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procjenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član izrađenog reduciranog linearnog modela s interakcijama prvog reda za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja.

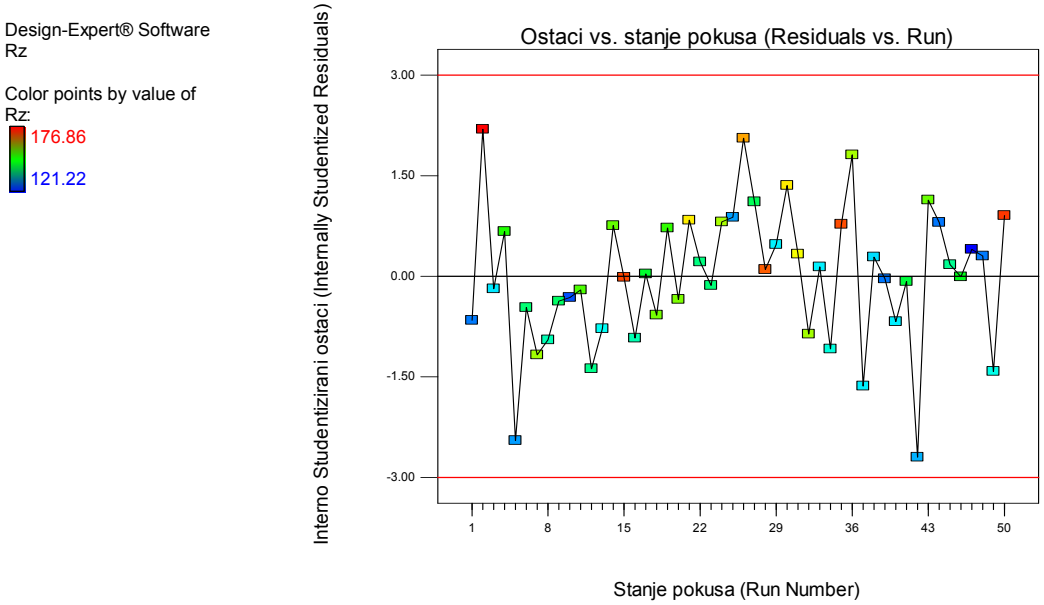
Član modela	Procjena koeficijenata	Stupnjeva slobode	Standardna pogreška	95% Interval povjerenja donja granica	95% Interval povjerenja gornja granica	Faktor inflacije varijance
Slobodni član	146.28	1	1.07	144.13	148.43	
A	-2.71	1	1.29	-5.32	-0.10	1.00
B	1.45	1	1.29	-1.15	4.06	1.00
C	-6.44	1	1.29	-9.05	-3.84	1.00
D	-0.44	1	1.29	-3.04	2.17	1.00
E	13.44	1	1.29	10.83	16.04	1.00
BD	3.28	1	1.33	0.60	5.97	1.00

Slika 4.40 prikazuje normalizirani papir vjerojatnosti ostataka izrađenog modela. Vidljivo je da nema velikih odstupanja niti obrasca raspodjele ostataka.



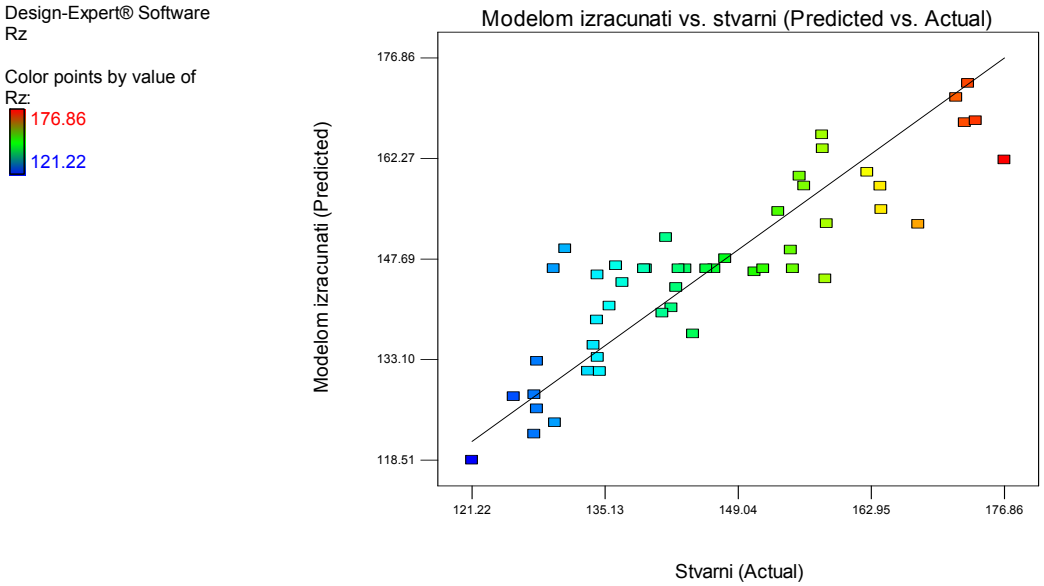
Slika 4.40 Normalizirani papir vjerojatnosti ostataka za reducirani linearni matematički model za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja.

Slika 4.41 prikazuje slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa. Vidljivo je da ne postoji sistematska pogreška u pozadini.



Slika 4.41 Slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana pokusa (matematički model za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja).

Slika 4.42 prikazuje odnos stvarnih i modelom izračunatih (predviđenih) vrijednosti, a pomoću njega je moguće detektirati neka područja koja se teže predviđaju izrađenim modelom. U ovom slučaju je iz **slike 4.42** vidljivo da se vrijednosti ne podudaraju u potpunosti.



Slika 4.42 Stvarni odziv u odnosu na modelom izračunati (matematički model za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja).

Završni matematički model s kodiranim vrijednostima faktora:

$$R_z = 146.28 - 2.71 \times \mathrm{A} + 1.45 \times \mathrm{B} - 6.44 \times \mathrm{C} - 0.44 \times \mathrm{D} + 13.44\ \mathrm{E} + 3.28 \times \mathrm{B} \times \mathrm{D} \quad \textbf{(4.13)}$$

Matematički model s kodiranim vrijednostima faktora se prevodi u model sa stvarnim vrijednostima faktora prema izrazu **(3.35)**.

Završni matematički model sa stvarnim vrijednostima faktora:

$$R_z = 189.22 - 1.36 \times v_{pl} - 24.06 \times q_{pr} - 3.22 \times s - 0.25 \times l + 26.87 \times p_z + 0.15 \times q_{pr} \times l \ [\mu\mathrm{m}] \quad \textbf{(4.14)}$$

v_{pl} - brzina gibanja radnog komada, [m/min]

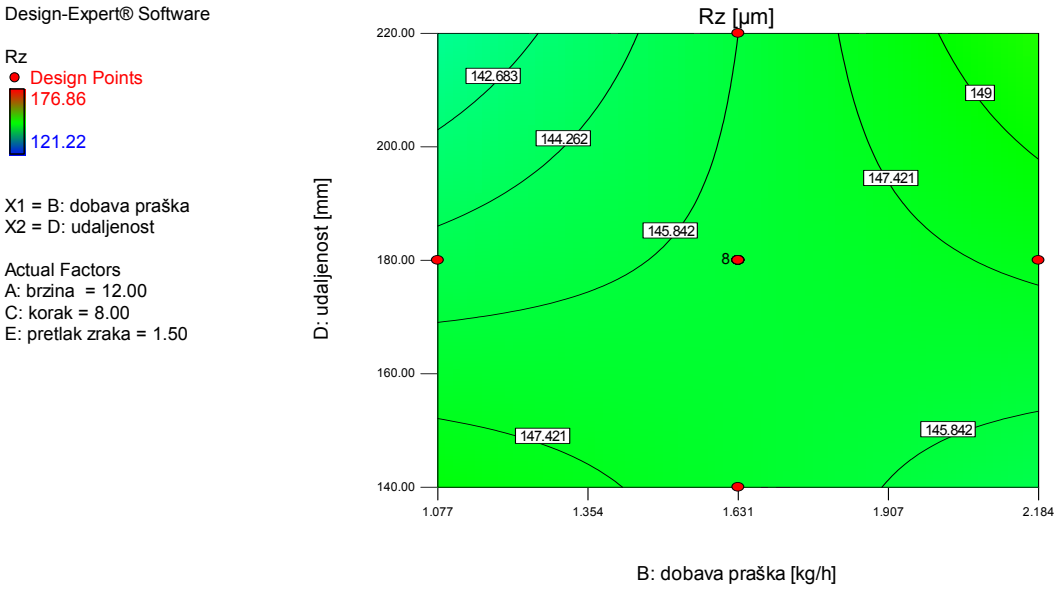
q_{pr} - dobava praška, [kg/h]

s - korak između dva paralelna prolaza radnog komada, [mm]

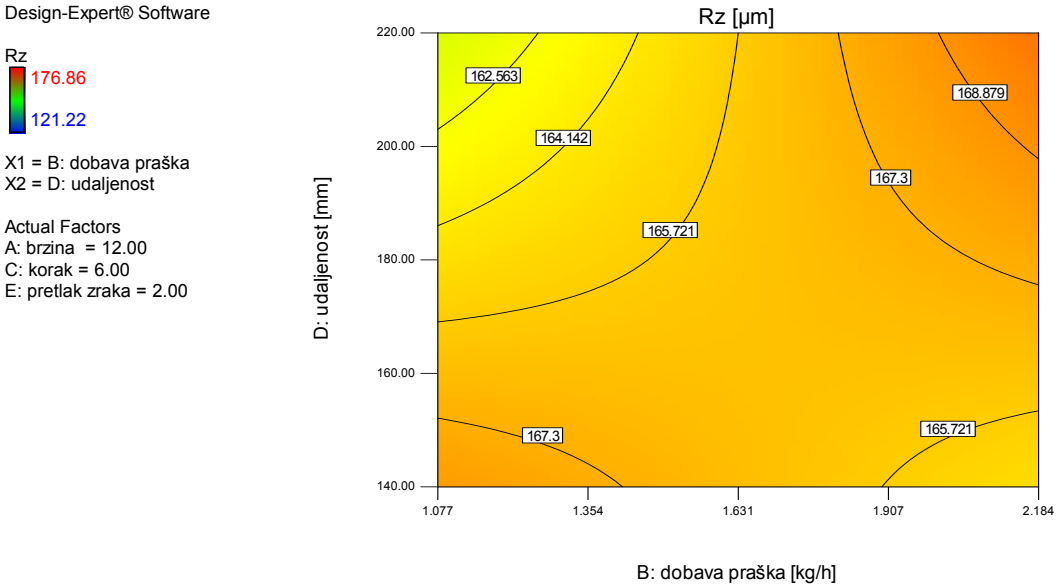
l – udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja, [mm]

p_z - pretlak zraka, [bar]

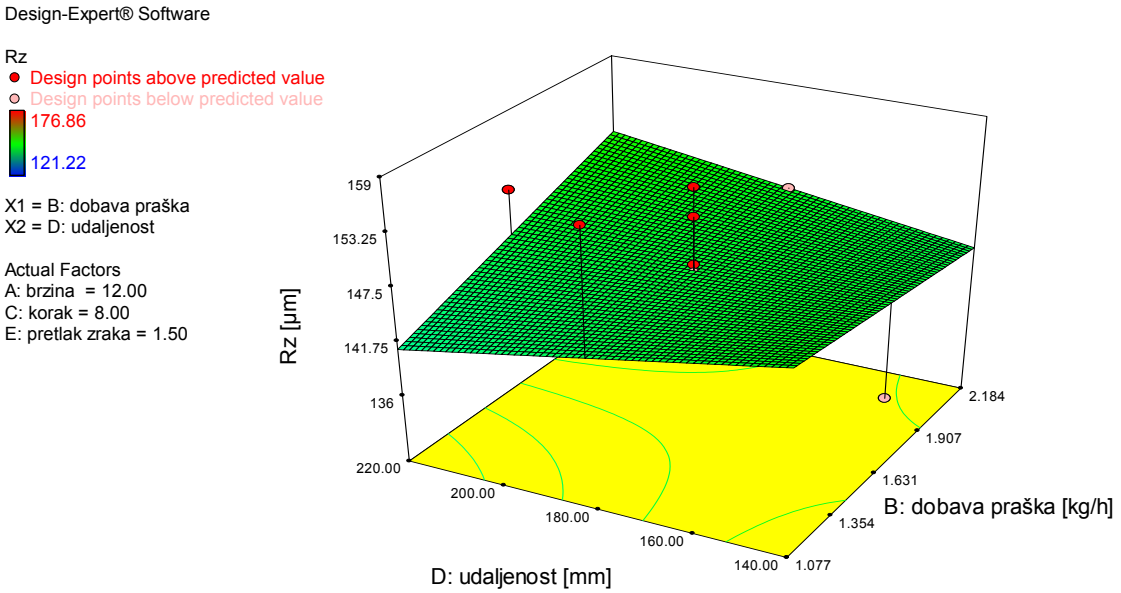
Na **slikama 4.43** i **4.44** su prikazani konturni prikazi matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja, a **slike 4.45** i **4.46** prikazuju 3 D prikaze odzivnih površina navedenog matematičkog modela. Kako bi se uopće moglo grafički prikazati ovisnost parametra hrapavosti R_z o parametrima procesa faktori A (brzina gibanja radnog komada), C (korak između dva paralelna prolaza radnog komada,) i E (pretlak zraka) su na navedenim slikama konstantni. Naravno, modelom je moguće izračunati vrijednosti parametra hrapavosti R_z sloja kod istovremene promjene svih faktora.



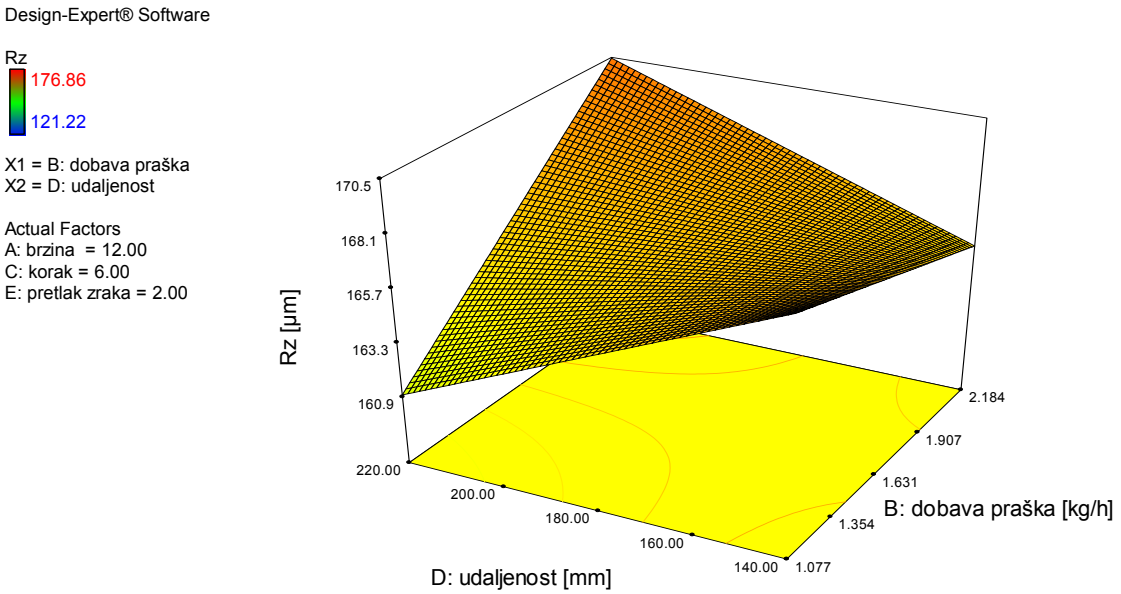
Slika 4.43 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_z o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A =12 m/min, C= 8 mm, E= 1.5 bar).



Slika 4.44 Konturni prikaz matematičkog modela ovisnosti parametra hrapavosti R_z o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A =12 m/min, C= 6 mm, E= 2 bar).



Slika 4.45 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti hrapavosti R_z naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A =12 m/min, C= 8mm, E= 1.5 bar).



Slika 4.46 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti hrapavosti R_z naštrcanog sloja o ulaznim parametrima procesa plinskog naštrcavanja (konstantni su: A =12 m/min, C= 6 mm, E= 2 bar).

Tablica 4.40 prikazuje vrijednosti parametra hrapavosti R_z i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobivene statističke podatke analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja, a **tablica 4.41** prikazuje veličinu koeficijenta svakog člana navedenog modela.

Tablica 4.40 Vrijednosti parametra hrapavosti R_z i dijagnostičkim alatima programa Design Expert 7 dobiveni statistički podaci analiziranog matematičkog modela za izračunavanje (predviđanje) parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja.

Redni broj pokusa	Stvarna vrijednost	Predviđena vrijednost	Ostatak	Utjecaj na model	Interno Studentizirani ostaci	Eksterno Studentizirani ostaci	Razlika točke u odnosu na model	Cook-ova udaljenost	Redoslijed izvođenja
1	136.94	144.27	-7.33	0.198	-1.085	-1.088	-0.541	0.042	34
2	134.28	138.84	-4.56	0.198	-0.676	-0.672	-0.334	0.016	40
3	142.06	140.61	1.45	0.198	0.215	0.213	0.106	0.002	22
4	133.92	135.18	-1.26	0.198	-0.187	-0.185	-0.092	0.001	3
5	134.58	131.38	3.20	0.198	0.474	0.470	0.234	0.008	29
6	128.00	125.95	2.05	0.198	0.303	0.300	0.149	0.003	48
7	125.58	127.72	-2.14	0.198	-0.317	-0.314	-0.156	0.004	10
8	127.72	122.30	5.42	0.198	0.804	0.800	0.398	0.023	44
9	144.32	136.82	7.50	0.198	1.111	1.114	0.554	0.044	27
10	133.34	131.40	1.94	0.198	0.287	0.284	0.141	0.003	38
11	129.76	146.30	-16.54	0.198	-2.451	-2.611	-1.299	0.212	5
12	135.60	140.87	-5.27	0.198	-0.782	-0.778	-0.387	0.022	13
13	129.88	123.94	5.94	0.198	0.881	0.878	0.437	0.027	25
14	121.22	118.51	2.71	0.198	0.401	0.397	0.198	0.006	47
15	134.36	133.41	0.95	0.198	0.141	0.139	0.069	0.001	33
16	127.74	127.99	-0.25	0.198	-0.037	-0.036	-0.018	0.000	39
17	171.82	171.14	0.68	0.198	0.101	0.100	0.050	0.000	28
18	157.80	165.71	-7.91	0.198	-1.173	-1.178	-0.586	0.049	7
19	172.72	167.48	5.24	0.198	0.777	0.773	0.384	0.021	35
20	176.86	162.06	14.80	0.198	2.194	2.301	1.144	0.170	2
21	163.90	158.25	5.65	0.198	0.837	0.834	0.415	0.025	21
22	158.30	152.83	5.47	0.198	0.811	0.808	0.402	0.023	24
23	153.22	154.59	-1.37	0.198	-0.203	-0.201	-0.100	0.001	11
24	130.96	149.17	-18.21	0.198	-2.698	-2.926	-1.455	0.257	42
25	157.88	163.70	-5.82	0.198	-0.862	-0.859	-0.427	0.026	32
26	155.94	158.27	-2.33	0.198	-0.346	-0.342	-0.170	0.004	20
27	173.06	173.17	-0.11	0.198	-0.016	-0.016	-0.008	0.000	15
28	173.86	167.75	6.11	0.198	0.906	0.904	0.450	0.029	50
29	141.50	150.81	-9.31	0.198	-1.379	-1.394	-0.693	0.067	12
30	134.34	145.38	-11.04	0.198	-1.637	-1.670	-0.831	0.095	37
31	162.52	160.28	2.24	0.198	0.331	0.328	0.163	0.004	31
32	164.00	154.86	9.14	0.198	1.354	1.368	0.680	0.065	30
33	154.54	148.99	5.55	0.049	0.755	0.751	0.171	0.004	14
34	142.56	143.57	-1.01	0.049	-0.137	-0.136	-0.031	0.000	23
35	158.14	144.83	13.31	0.049	1.812	1.863	0.425	0.024	36
36	147.68	147.73	-0.053	0.049	-0.007	-0.007	-0.002	0.000	46
37	167.86	152.72	15.14	0.049	2.060	2.144	0.489	0.032	26

38	141.12	139.84	1.28	0.049	0.175	0.173	0.039	0.000	45
39	136.28	146.72	-10.44	0.049	-1.420	-1.438	-0.328	0.015	49
40	150.74	145.84	4.90	0.049	0.667	0.662	0.151	0.003	4
41	128.02	132.84	-4.82	0.049	-0.656	-0.652	-0.149	0.003	1
42	155.46	159.72	-4.26	0.049	-0.579	-0.574	-0.131	0.002	18
43	139.40	146.28	-6.88	0.020	-0.922	-0.920	-0.131	0.002	16
44	146.54	146.28	0.26	0.020	0.035	0.035	0.005	0.000	17
45	145.70	146.28	-0.58	0.020	-0.078	-0.077	-0.011	0.000	41
46	139.20	146.28	-7.08	0.020	-0.949	-0.948	-0.135	0.003	8
47	154.76	146.28	8.48	0.020	1.137	1.141	0.163	0.004	43
48	143.52	146.28	-2.76	0.020	-0.370	-0.366	-0.052	0.000	9
49	142.80	146.28	-3.48	0.020	-0.466	-0.462	-0.066	0.001	6
50	151.66	146.28	5.38	0.020	0.721	0.717	0.102	0.002	19

Tablica 4.41 Veličina koeficijenta svakog člana modela za izračunavanje (predviđanje) parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja.

R.br.	Redoslijed članova modela po apsolutnoj veličini pripadajućeg koeficijenta:	Koeficijent:
	Linearni članovi:	
1.	p_z –pretlak zraka	26.87
2.	q_{pr} – dobava praška	-24.06
3.	s – korak između dva paralelna prolaza radnog komada	-3.22
4.	v_{pl} – brzina gibanja radnog komada	-1.36
5.	l - udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja	-0.25
	Članovi interakcija:	
1.	q_{pr} *x* l	0.15

Prema provedenim analizama kojima je ispitivana kvaliteta izrađenog modela, ovaj se model može smatrati primjenjivim zbog vrijednosti koeficijenata determinacije, a solidna poklapanja stvarnih i izračunatih (predviđenih) vrijednosti su vidljiva i na **slici 4.35**. Bitno je naglasiti da su se za izračunavanje (predviđanje) parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja pokazali značajni svi tehnološki parametri a značajan je i utjecaj jedne interakcije prvog reda.

4.13 Korelacije između mjerenih svojstava naštrcanog sloja

Analizom korelacije izmjerenih vrijednosti svojstava vidljivo je kako su svojstva naštrcanog sloja međusobno povezana. **Tablica 4.42** prikazuje vrijednosti svih mjerenih svojstava za mali plošno centrirani centralno-kompozitni plan pokusa, a **tablica 4.43** prikazuje izračunate koeficijente korelacija.

Tablica 4.42 Vrijednosti svih izmjerenih svojstava sloja za mali plošno centrirani centralno-kompozitni plan pokusa.

Veliki CCD	Mali CCD	R	S	E_{kor}	I_{kor}	v_{kor}	R_p	R_a	R_z
1	(8)	3.89	143	-713	7.53	0.08	4,6	20.838	128.02
2	(4)	4.08	229	-726	44.07	0.47	0.25	31.762	176.86
4	(21)	5.47	152	-723	19	0.21	1.04	26.26	150.74
6	(5)	7.05	155	-728	38	0.4	0.78	25.832	142.8
8*	(1)	7.10	155	-741	2.34	0.03	5.02	24.524	139.2
9	(12)	8.71	156	-734	19.04	0.21	2.02	24.764	143.52
11	(26)	5.93	212	-737	6.06	0.07	5.54	27.9	153.22
12*	(18)*	17.38	117	-722	5.4	0.06	6.90	24.518	141.5
13	(16)	1.05	217	-726	14.75	0.16	2.31	23.138	135.6
14	(6)	5.74	181	-728	65.33	0.71	0.84	26.984	154.54
15	(2)	1.67	324	-721	52	0.56	0.51	31.086	173.06
16*	(3)	7.44	145	-729	7.5	0.08	1.01	25.376	139.4
17	(25)	9.62	153	-718	21.76	0.22	0.28	26.612	146.54
18	(24)	7.97	156	-732	33.8	0.36	1.32	26.558	155.46
20*	(22)*	18.14	126	-724	9	0.1	0.5	27.886	155.94
23	(19)	10.28	136	-715	25.5	0.28	0.27	24.508	142.56
24	(9)	20.40	91.4	-721	14.6	0.15	0.4	27.97	158.3
26	(14)	6.70	190	-778	0.98	0.01	20.02	29.296	167.86
33	(20)	2.38	185	-724	48	0.53	0.68	22.52	134.36
34	(17)	6.76	167	-761	3.3	0.04	6.92	23.406	136.94
36	(7)	19.07	115	-732	17.98	0.19	1.26	26.814	158.14
44	(23)	12.22	138	-749	75.9	0.83	6.16	22.098	127.72
45	(11)	11.68	133	-718	27.54	0.29	0.4	25.078	141.12
46	(13)	2.40	210	-730	55.75	0.61	1.07	25.71	147.68
47	(15)	22.45	73.1	-732	2.30	0.025	3.95	20.79	121.22
49*	(10)*	10.70	153	-739	5.27	0.06	6.6	24.382	136.28

*Stanja plana pokusa koja su zbog zadovoljavajuće kombinacije svojstava prionljivosti iznad 10.88 MPa i brzine korozije ispod 0.1 mm/god vrijedna daljnjih istraživanja.

R – prionljivost, [MPa]

S – debljina, [μm]

E_{kor} – korozijski potencijal, [mV]

i_{kor} – gustoća struje korozije, [μA/cm^2]

v_{kor}- brzina korozije, [mm/god]

R_p – polarizacijski otpor, [kΩ]

R_a – parametar hrapavosti, [μm]

R_z - parametar hrapavosti, [μm]

U **tablici 4.42** prepoznata su 3 stanja plana pokusa u kojima postoji povoljna kombinacija mjerenih veličina. Može se reći da zadovoljavaju vrijednosti prionljivosti 10.88 MPa i više, uz brzinu korozije ispod 0.1 mm/god. Bitno je naglasiti da se ovi slojevi nakon naštrcavanja a prije eksploatacije impregniraju različitim zaštitnim prevlakama kojima se zatvaraju poroznosti otvorenog tipa te da se na taj način znatno produžuje trajnost korozijske zaštite. Isto tako, u slučaju eksploatacije bez impregnacije, na površini naštrcanog sloja dolazi do nastanka korozijskih produkata koji znatno usporavaju brzinu korozije. Drugim riječima, brzina korozije naštrcanog sloja se smanjuje u ovisnosti s vremenom. U **tablici 4.43** prikazani su koeficijenti korelacija između pojedinih kombinacija ispitivanih svojstava za 26 stanja pokusa prema **tablici 4.42** te je određena njihova značajnost prema [149].

Tablica 4.43 Koeficijenti korelacija između pojedinih kombinacija ispitivanih svojstava.

Analizirana korelacija između svojstava	Koeficijent korelacije, r
R-S**	-0.79352
R-v_{kor}	-0.33312
R-E_{kor}	0.049824
R-R_a	-0.12778
R-R_z	-0.14561
S-v_{kor}	0.388857
S- E_{kor}	-0.07257
S- R_a*	0.506089
S- R_z*	0.505893
R_a- R_z**	0.973397
E_{kor}-I_{kor}	0.168112
E_{kor}-R_p**	-0.81653
I_{kor}-R_p	-0.37704

*značajne korelacije ($\alpha = 0.05$)
**jako značajne korelacije ($\alpha = 0.01$)

R – prionljivost, [MPa]

S – debljina, [μm]

E_{kor} – korozijski potencijal, [mV]

i_{kor} – gustoća struje korozije, [μA/cm^2]

v_{kor}- brzina korozije, [mm/god]

R_p – polarizacijski otpor, [kΩ]

R_a – parametar hrapavosti, [μm]

R_z - parametar hrapavosti, [μm]

Iz **tablice 4.43** vidljivo je da postoje jako značajne korelacije (α= 0.01) između prionljivosti i debljine, parametara hrapavosti R_a i R_z te korozijskog potencijala i polarizacijskog otpora naštrcanog sloja. Prema mnogim literaturnim izvorima veličina prionljivosti je obrnuto proporcionalna debljini naštrcanog sloja, što se i u ovom slučaju pokazalo točnim. Parametri hrapavosti su također u visokoj korelaciji, a to je posljedica srodnosti mjerenih veličina. Vidljivo je i da je vrijednost korozijskog potencijala u negativnoj korelaciji s polarizacijskim otporom. Korelacije između debljine i oba parametara hrapavosti su nešto manje značajne (α= 0.05).

U **tablici 4.43** nisu prikazane sve kombinacije mjerenih veličina nego su izdvojene samo one za koje je postojala sumnja na međusobnu koreliranost.

5. ANALIZA REZULTATA

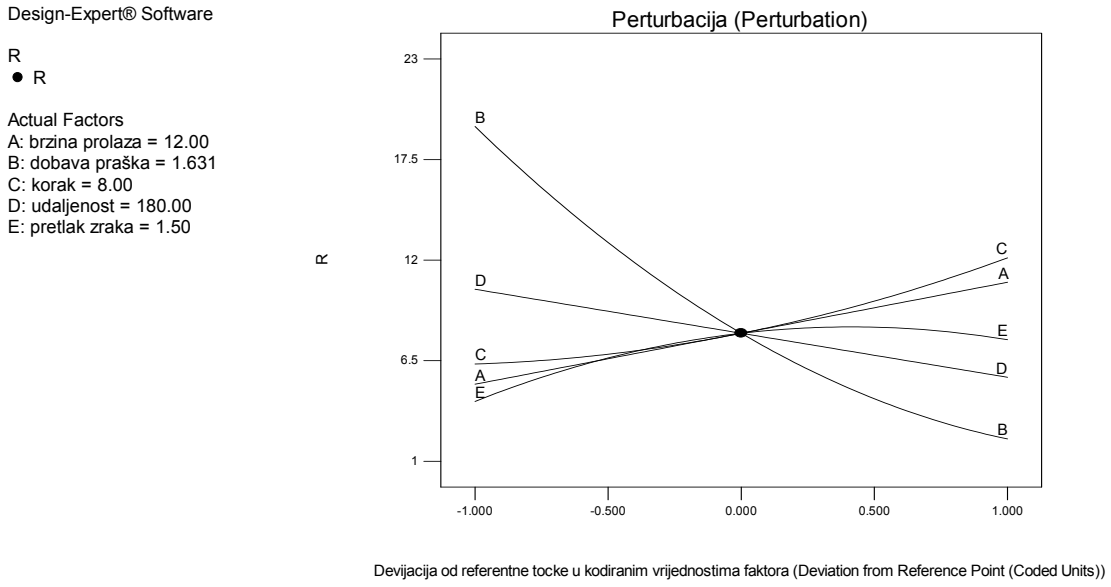
Nakon što su izrađeni modeli, pokušalo se zaključiti koji od tehnoloških parametara ima najznačajniji utjecaj na mjerenu vrijednost. No fizikalno tumačenje izrađenih modela je otežano iz više razloga. Prvo, cjelokupna statistička obrada je provedena u kodiranim vrijednostima faktora radi ortogonalnosti pri čemu procjenjeni koeficijenti predstavljaju promjenu odziva kad se nivo pripadajućeg faktora promijeni za jednu razinu. Drugo, koeficijenti u stvarnom modelu kompenziraju razliku u rasponima faktora kao i razlike u njihovim efektima, a kako se radi o modelima koji su sastavljeni od parametara koji su različitih fizikalnih veličina, veličine doprinosa je teško odrediti na taj način. Kako bi se ipak pokušalo odrediti parametar koji najviše doprinosi mjerenoj veličini, izrađenim modelima su izračunate vrijednosti dobivene kombinacijom svih razina parametara. Kako svaki parametar ima 3 razine, a kombinira se 5 parametara, broj kombinacija je 3^5 što iznosi 243 uz pretpostavku da ih se smatra diskontinuiranima. Analiza izračunatih vrijednosti pokazuje da se i na taj način teško može doći do nekih konkretnijih saznanja. Naime, veličina doprinosa pojedinog parametra se mijenja kroz eksperimentalni prostor te ovisi i o kombinacijama razina ostalih parametara. Također, uočeno je da postoji mogućnost da se neke modelom izračunate vrijednosti mogu dobiti većim brojem kombinacija razina parametara te je i iz tog razloga vrlo nezahvalno donositi sud o veličini doprinosa pojedinog parametra na vrijednost koja se izračunava modelom. Potrebno je napomenuti i da izrađeni model vrijedi samo za eksperimentalni prostor određen rubnim vrijednostima ulaznih parametara.

Zbog navedenih razloga se utjecaj pojedinih parametara na mjerena svojstva naštrcanog sloja u izrađenim matematičkim modelima prikazuje dijagramima perturbacije. Dijagrami perturbacije pomažu u određivanju veličine utjecaja svakog pojedinog faktora u određenom stanju plana pokusa. Odziv se dobiva promjenom razine samo analiziranog faktora dok se istovremeno svi ostali drže konstatni. Referentna točka je centralna točka plana pokusa. Iz oblika i nagiba odziva može se zaključiti o veličini utjecaja pojedinog faktora. Što je veći nagib, veći je utjecaj faktora na odziv. Ukoliko je odziv zakrivljen, faktor ima kvadratni utjecaj. Dijagrami perturbacije su prikazani u kodiranim vrijednostima faktora. Bitno je napomenuti da prikazani dijagrami ne pokazuju utjecaje interakcija faktora, nego samo promjenu odziva kada se promijeni razina analiziranog faktora a svi ostali faktori se drže konstantni. Navedeni perturbacijski dijagrami opisuju utjecaj parametara na mjereno svojstvo

samo u centralnoj točci plana pokusa, gdje se analiza uobičajeno i provodi, a za donošenje zaključaka o utjecaju pojedinih parametara u drugim dijelovima eksperimentalnog prostora potrebno je posebno ispitivanje dotičnog stanja plana pokusa.

5.1 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na prionljivost naštrcanog sloja

Na **slici 5.1** prikazan je dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja.



Slika 5.1 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje prionljivosti naštrcanog sloja.

Iz izraza **(4.1)**, **tablice 4.3** i **slike 5.1** moguće je zaključiti sljedeće:

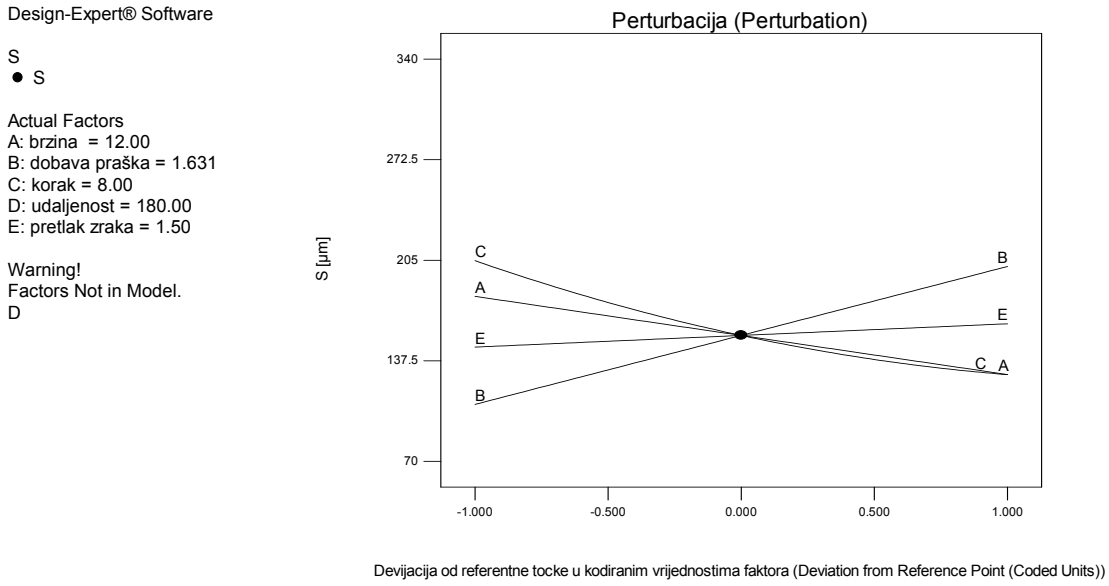
1. Svi su parametri značajni.
2. Najveći utjecaj na prionljivost naštrcanog sloja ima parametar B (dobava praška). Povećanjem, odnosno smanjenjem dobave praška utječe se na temperaturu plinskog plamena, ali i na debljinu naštrcanog sloja. Te dvije veličine vjerojatno značajno djeluju na prionljivost sloja zbog promjene deformabilnosti čestica i unutarnjih naprezanja naštrcanog sloja nakon hlađenja.
3. Drugi najveći utjecaj ima parametar C (korak između dva paralelna prolaza radnog komada). Promjenom koraka utječe se na unos topline u radni komad, odnosno na

temperaturu radnog komada kao i na debljinu naštrcanog sloja. Te dvije veličine značajno djeluju na prionljivost sloja vjerojatno zbog njihovog utjecaja na zaostala naprezanja.

4. Parametar D (udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja) djeluje na prionljivost najvjerojatnije radi ovisnosti temperatura i brzina naštrcavanih čestica u trenutku udara u podlogu o udaljenosti radnog komada od sapnice plinskog pištolja.
5. Parametar A (brzina gibanja radnog komada) djeluje na sličan način kao i parametar C, ali manjim intenzitetom.
6. Parametar E (pretlak zraka) djeluje najmanje na prionljivost.
7. Postoje utjecajne interakcije prvog reda. Najveći utjecaj ima interakcija koraka između dva paralelna prolaza radnog komada i pretlaka zraka.
8. Postoje utjecajni kvadratni članovi.

5.2 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na debljinu naštrcanog sloja

Na **slici 5.2** prikazan je dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje debljine naštrcanog sloja.



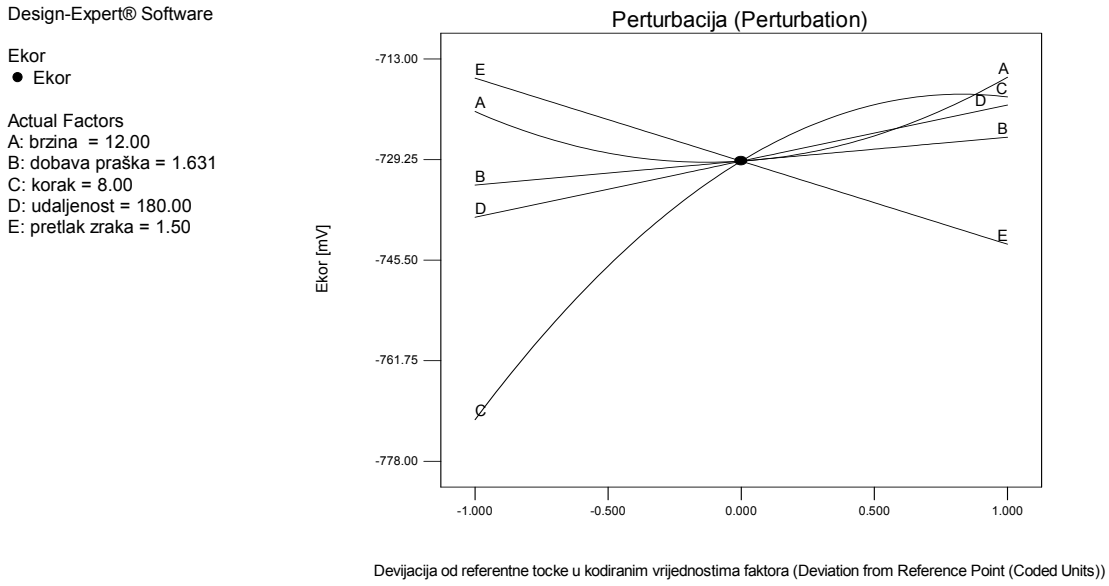
Slika 5.2 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje debljine naštrcanog sloja.

Iz izraza **(4.3)**, **tablice 4.9** i **slike 5.2** moguće je zaključiti sljedeće:

1. Svi su parametri značajni osim parametra D (udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja).
2. Najveći utjecaj na debljinu naštrcanog sloja ima parametar C (korak između dva paralelna prolaza radnog komada). I to je logično jer se promjenom koraka direktno utječe na preklapanje slojeva.
3. Drugi najveći utjecaj ima parametar B (dobava praška). To je sasvim logično jer se u istoj jedinici vremena uz ostale nepromijenjene parametre nanošenjem veće količine praška dobiva veća debljina sloja.
4. Treći parametar po značajnosti utjecaja je parametar A (brzina gibanja radnog komada), a djeluje slično kao i parametar C, a to znači da se s povećanom brzinom prolaza u jedinici vremena na jednako veliku površinu nanosi manje praška i naštrcani sloj je posljedično manje debljine.
5. Parametar E (pretlak zraka) ima najmanji utjecaj. Djelovanje pretlaka zraka na debljinu naštrcanog sloja moglo bi se objasniti utjecajem pretlaka zraka na temperaturu plinskog plamena a time i na deformabilnost čestica.
6. Postoje utjecajne interakcije prvog reda. Najveći utjecaj ima interakcija dobave praška i koraka između dva paralelna prolaza radnog komada.
7. Postoji utjecajan kvadratni član.

5.3 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na korozijski potencijal naštrcanog sloja

Na **slici 5.3** prikazan je dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja.



Slika 5.3 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje korozijskog potencijala naštrcanog sloja.

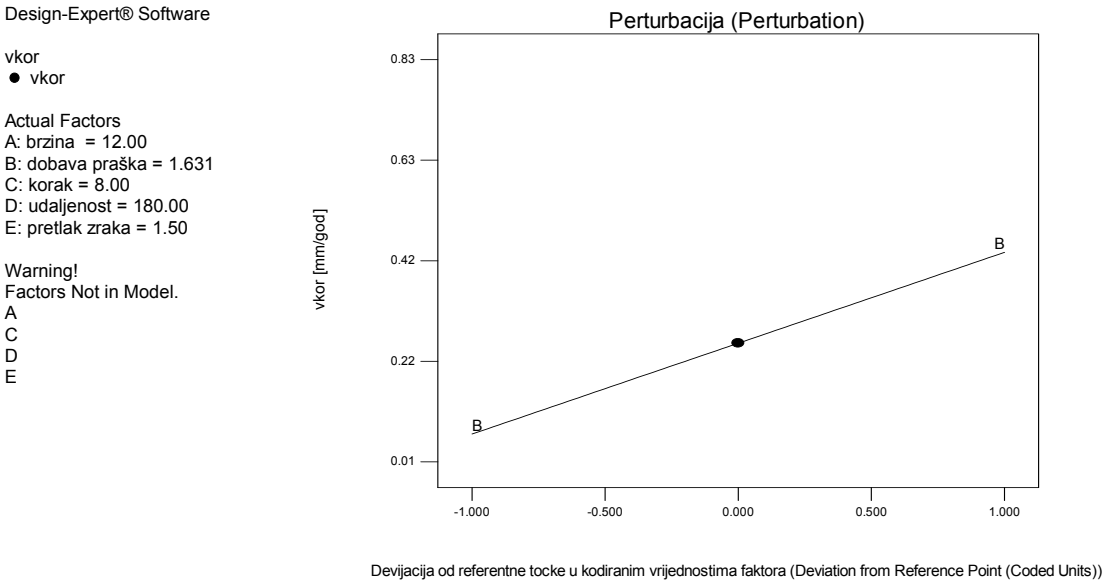
Iz izraza **(4.5)**, **tablice 4.15** i **slike 5.3** te uzimajući pritom u obzir postizanje što negativnijeg korozijskog potencijala (od -1050 do -800 do mV u odnosu na ZKE), moguće je zaključiti sljedeće:

1. Svi su parametri značajni.
2. Najveći utjecaj na korozijski potencijal naštrcanog sloja ima parametar C (korak između dva paralelna prolaza radnog komada). Korak djeluje na temperaturu radnog komada čime se utječe na tijek kristalizacije, odnosno nastanak mikrostrukture, a osim toga i na intenzitet sekundarnog grijanja već naštrcanih čestica čime se također djeluje na promjene u mikrostrukturi sloja.
3. Sljedeći po veličini utjecaja je parametar E (pretlak zraka). Pretlak zraka djeluje na promjenu temperature plinskog plamena i čestica koje kroz njega prolaze čime se izravno utječe na oksidaciju čestica kao i na njihovu deformabilnost. Zbog toga posljedično dolazi i do promjene sadržaja oksida i poroznosti u mikrostrukturi sloja.

4. Parametar D (udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja) u manjoj mjeri utječe na korozijski potencijal od prethodno analiziranih parametara, a način djelovanja može biti sličan načinu djelovanja pretlaka zraka.
5. Parametar B (dobava praška) ima mnogo manji utjecaj na korozijski potencijal sloja.
6. Parametar A (brzina gibanja radnog komada) ima najmanji utjecaj.
7. Postoje utjecajne interakcije prvog reda. Najveći utjecaj ima interakcija brzine gibanja radnog komada i pretlaka zraka.
8. Postoje i utjecajni kvadratni članovi.

5.4 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na brzinu korozije naštrcanog sloja

Na **slici 5.4** prikazan je dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja.



Slika 5.4 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje brzine korozije naštrcanog sloja.

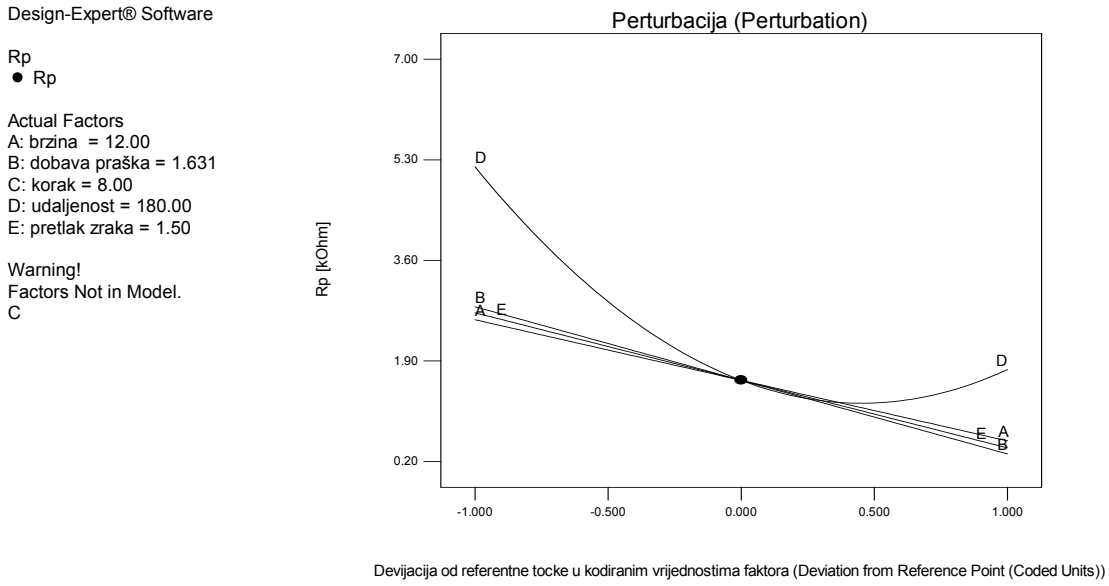
Iz izraza **4.7**, **tablice 4.20** i **slike 5.4** moguće je zaključiti sljedeće:

1. Jedini utjecajni parametar je parametar B (dobava praška). Povećanjem dobave praška raste brzina korozije naštrcanog sloja. To može biti posljedica lošije mikrostrukture naštrcanog sloja jer se povećanom dobavom praška smanjuje

temperatura plinskog plamena te je moguć nastanak većeg sadržaja poroznosti koji izravno povećava brzinu kojom naštrcani sloj korodira.

5.5 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na polarizacijski otpor naštrcanog sloja

Na **slici 5.5** prikazan je dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja.



Slika 5.5 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje polarizacijskog otpora naštrcanog sloja.

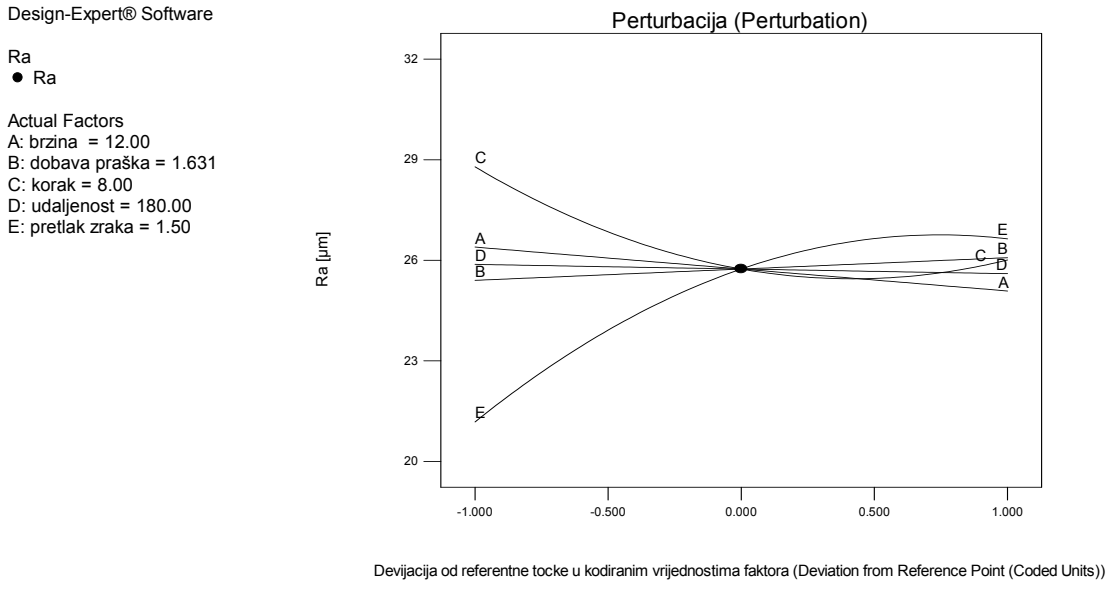
Iz izraza **4.9**, **tablice 4.25** i **slike 5.5** moguće je zaključiti sljedeće:

1. Svi su parametri značajni osim parametra C (korak između dva paralelna prolaza radnog komada).
2. Najveći utjecaj na polarizacijski otpor ima parametar D (udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja). Udaljenost radnog komada od sapnice utječe na temperaturu radnog komada i čestica u trenutku udara. Tako se izravno utječe na tijek kristalizacije odnosno na nastanak mikrostrukture o kojoj pak ovisi polarizacijski otpor.
3. Ostali parametri na polarizacijski otpor djeluju mnogo manje u usporedbi s udaljenošću radnog komada od sapnice plinskog pištolja. Intenzitet njihovih djelovanja je vrlo sličan.

4. Postoji utjecajna interakcija prvog reda.
5. Postoji utjecajan kvadratni član.

5.6 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na parametar hrapavosti R_a naštrcanog sloja

Na **slici 5.6** prikazan je dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja.



Slika 5.6 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje parametra hrapavosti R_a naštrcanog sloja.

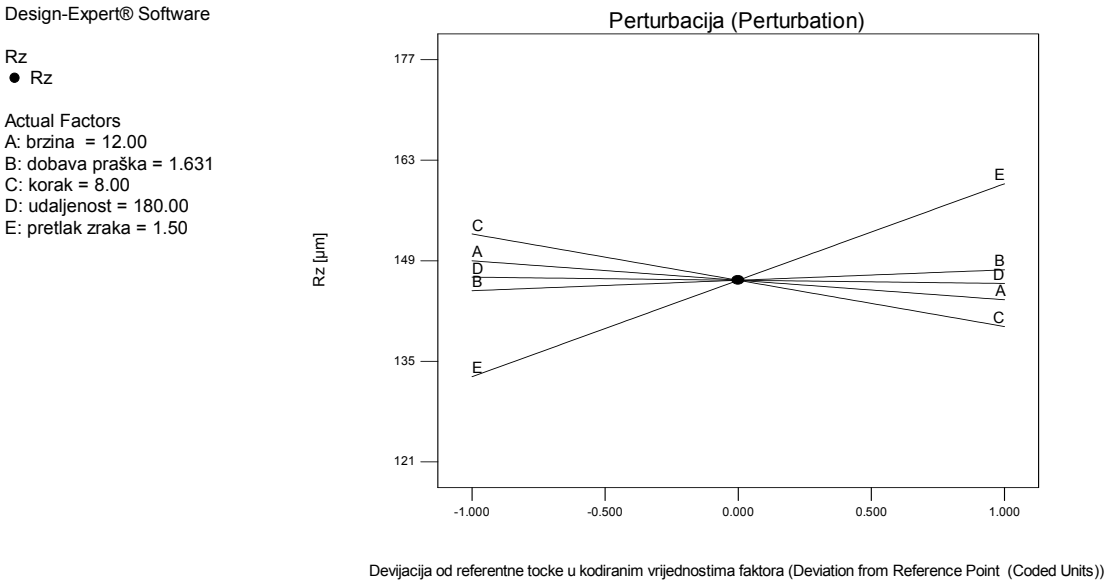
Iz izraza **(4.11)**, **tablice 4.31** i **slike 5.6** moguće je zaključiti sljedeće:

1. Svi su parametri značajni.
2. Najveći utjecaj na parametar hrapavosti R_a ima parametar E (pretlak zraka). To je moguće zbog izravne povezanosti temperature čestica praška i njihove deformabilnosti. S obzirom da pretlak zraka utječe na temperaturu plinskog plamena te na temperaturu čestica praška koje kroz njega prolaze, jasno je da promjenom pretlaka dolazi do značajne promjene parametra hrapavosti R_a zato što zbog promjene temperatura čestica dolazi i do promjene njihove deformabilnosti.
3. Sljedeći po veličini utjecaja je parametar C (korak između dva paralelna prolaza radnog komada). Korak utječe na temperaturu radnog komada koja pak utječe na spljoštavanje čestica praška pri njihovom udaru u radni komad.

4. Ostala tri parametra imaju u odnosu na prethodna dva manji utjecaj na parametar hrapavosti R_a.
5. Postoje utjecajne interakcije prvog reda.
6. Postoje utjecajni kvadratni članovi.

5.7 Analiza utjecaja parametara naštrcavanja na parametar hrapavosti R_z naštrcanog sloja

Na **slici 5.7** prikazan je dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja.



Slika 5.7 Dijagram perturbacije matematičkog modela za izračunavanje parametra hrapavosti R_z naštrcanog sloja.

Iz izraza **4.13**, **tablice 4.37** i **slike 5.7** moguće je zaključiti sljedeće:

1. Svi su parametri značajni.
2. Najveći utjecaj na parametar hrapavosti R_z ima parametar E (pretlak zraka). To je moguće zbog izravne povezanosti temperature čestica praška i njihove deformabilnosti. S obzirom da pretlak zraka utječe na temperaturu plinskog plamena te na temperaturu čestica praška koje kroz njega prolaze, jasno je da promjenom pretlaka dolazi do značajne promjene parametra hrapavosti R_z zato što zbog promjene temperatura čestica dolazi i do promjene njihove deformabilnosti.

3. Sljedeći po veličini utjecaja je parametar C (korak između dva paralelna prolaza radnog komada). Korak utječe na temperaturu radnog komada koja pak utječe na spljoštavanje čestica praška pri njihovom udaru u radni komad.
4. Ostala tri parametra imaju u odnosu na prethodna dva manji utjecaj na parametar hrapavosti R_z.
5. Postoje utjecajne interakcije prvog reda.
6. Postoje utjecajni kvadratni članovi.

6. ZAKLJUČAK

U pozadini brojnih industrijskih havarija i ekoloških katastrofa koje su se događale u prošlosti, a događaju se i danas, nalazi se korozija. Taj se proces, prisutan svugdje u industrijskim postrojenjima i objektima izgrađenim od ″klasičnih″ čeličnih materijala, nikada ne može zaustaviti. Stoga se u cilju zaštite od korozije primjenjuju korozijski postojani materijali, konstrukcijsko-tehnološke mjere, katodna zaštita, primjena inhibitora korozije. Iz raznih praktičnih razloga za zaštitu od korozije koriste se i različite vrste metalnih i nemetalnih prevlaka/slojeva. Jedni od najinteresantnijih slojeva su toplinski naštrcani slojevi aluminija koji već više desetljeća imaju važnu primjenu u zaštiti konstrukcijskih čelika od korozije. Takav je sustav zaštite primjeren za različite vrste korozijski agresivnih atmosfera, od industrijskih do morskih. Glavni razlog zbog kojeg je ova vrsta zaštitnog sloja interesantna je dugoročna zaštita konstrukcijskog elementa, koja kvalitetno izvedena može trajati i više od 20 godina. Danas su aktualni istraživački projekti usmjereni na produženje vijeka trajanja sustava zaštite aluminijskim slojevima na 40 godina, zbog čega se intenzivno radi na unapređenju postupaka naštrcavanja, razvoju dodatnih materijala, opreme, ali i sustava prevlaka za impregnaciju naštrcanih slojeva. Na tom je tragu i tema ovog rada kojim se nastojalo dati znanstveni doprinos u vidu unapređenja kvalitete izvođenja procesa plinskog naštrcavanja aluminija na konstrukcijski čelik u svrhu zaštite od korozije upravo u agresivnim morskim i industrijskim atmosferama.

U ovom radu obrađena je problematika određivanja ovisnosti svojstava plinski naštrcanih slojeva aluminija o ulaznim parametrima procesa.

U svrhu potvrđivanja postavljenih hipoteza proveden je opsežan eksperiment robotiziranog plinskog naštrcavanja. U toku provođenja eksperimenta, na čelične limove S 235 JR naštrcani su slojevi čistog aluminija plinskim postupkom. Pokusi su provedeni prema plošno centriranom centralno-kompozitnom planu pokusa. Varirani su tehnološki parametri plinskog naštrcavanja (brzina gibanja radnog komada, dobava praška, korak pomaka između dva paralelna prolaza radnog komada, udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja, pretlak zraka) te je za sve kombinacije navedenih parametara određene planom pokusa mjerena prionljivost, debljina, korozijski potencijal i polarizacijski otpor naštrcanog sloja, parametri hrapavosti sloja R_a i R_z te brzina korozije. Na temelju podataka dobivenih

mjerenjima navedenih svojstava izrađeni su matematički modeli koji dokazuju postavljene hipoteze.

Izrađenim matematičkim modelima moguće je ovisno o ulaznim parametrima naštrcavanja izračunati (predvidjeti) prionljivost, debljinu, korozijski potencijal, polarizacijski otpor, parametar hrapavosti R_a, parametar hrapavosti R_z naštrcanog sloja i brzinu korozije.

Matematički modeli izrađeni u ovom doktorskom radu doprinose razumijevanju utjecaja parametara na ispitivana svojstva naštrcanog sloja a osim toga omogućuju i optimiranje vrijednosti željenih svojstava.

Također, dokazano je da je za izradu 4 od 7 navedenih matematičkih modela bilo potrebno uzeti u obzir sve tehnološke parametre naštrcavanja. Time je pokazano da su pojednostavljenja izvođenja eksperimenta izbacivanjem iz razmatranja ″manje važnih″ parametara naštrcavanja provedena u određenom broju znanstveno-istraživačkih radova bila neopravdana.

Koeficijenti determinacije izrađenih modela pokazuju da su modeli za izračunavanje prionljivosti i geometrijskih značajki sloja vrlo kvalitetni te da dobro prezentiraju stvarnost dok su modeli za izračunavanje općih parametara korozije nešto manje kvalitetni.

Perturbacijskim dijagramima je za izrađene matematičke modele opisan utjecaj parametara na mjerena svojstva u centralnoj točci plana pokusa, gdje se analiza uobičajeno i provodi, a za donošenje zaključaka o utjecaju pojedinih parametara u drugim dijelovima eksperimentalnog prostora potrebno je posebno ispitivanje dotičnog stanja plana pokusa. Prema provedenoj analizi utjecaja parametara naštrcavanja na mjerena svojstva naštrcanog sloja za centralnu točku plana pokusa može se zaključiti da:

- Najveći utjecaj na prionljivost naštrcanog sloja ima dobava praška, zatim korak između dva paralelna prolaza radnog komada, udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja, brzina gibanja radnog komada a najmanji utjecaj ima pretlak zraka.
- Najveći utjecaj na debljinu naštrcanog sloja ima korak između dva paralelna prolaza radnog komada, zatim dobava praška, brzina gibanja radnog komada, a pretlak zraka ima najmanji utjecaj. Udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja nema utjecaj na debljinu naštrcanog sloja.

- Najveći utjecaj na korozijski potencijal naštrcanog sloja ima korak između dva paralelna prolaza radnog komada, zatim pretlak zraka, udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja, dobava praška, a najmanji brzina gibanja radnog komada.
- Jedini značajni utjecaj na brzinu korozije naštrcanog sloja ima dobava praška a svi ostali parametri nemaju utjecaj na brzinu korozije.
- Najveći utjecaj na polarizacijski otpor naštrcanog sloja ima udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja, zatim dobava praška, pretlak zraka, a najmanji brzina gibanja radnog komada. Korak između dva paralelna prolaza radnog komada nema utjecaj na polarizacijski otpor.
- Najveći utjecaj na parametre hrapavosti R_a i R_z ima pretlak zraka, zatim korak između dva paralelna prolaza radnog komada, brzina gibanja radnog komada, dobava praška, a najmanji udaljenost radnog komada od sapnice plinskog pištolja.

Također, pronađeno je nekoliko interesantnih kombinacija utjecajnih parametara kojima je moguće dobiti istovremeno više vrijednosti prionljivosti i niske brzine korozije uz prosječan utrošak dodatnog materijala, što se može smatrati vrijednom informacijom za nastavak budućih istraživanja.

Na osnovi provedenog istraživanja i dobivenih rezultata daljnja istraživanja treba usmjeriti na:

- određivanje parametara naštrcavanja kojima je moguće dobiti istovremeno što bolje vrijednosti svih ispitivanih svojstava naštrcanog sloja (određivanje globalnog optimuma),
- poopćavanje izrađenih modela,
- istraživanje utjecaja prevlaka za impregnaciju na korozijska svojstva sloja.

7. LITERATURA:

1. E. Lugscheider: Handbuch der thermischen Spritztechnik, DVS-Verlag, Düsseldorf, 2002.

2. Thermal Spraying: Practice, Theory, and Aplication, American Welding Society, Miami, Florida, 1993.

3. T. Filetin, K. Grilec: Postupci modificiranja i prevlačenja površina – priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.

4. V. Ivušić: Tribologija, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 1998.

5. K. Holmberg, A. Matthews: Coatings tribology, Elsevier Science, Amsterdam, 1994.

6. K. Šimunović: Optimizacija tribomehaničkih svojstava plinski naštrcanih slojeva, doktorska disertacija, Zagreb, 2004.

7. C. Pierlot, L. Pawlowski, M. Bigan, P. Chagnon: Design of experiments in thermal spraying: A review, Surface & Coatings Technology, Vol. 202, str. 4483-4490, 2008.

8. V.E. Belashenko, Y.B.Chernyak: Stohastic approach to the modeling and optimization of thermal spray coating formation, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 2 (2), str. 159-164, 1993.

9. E. Dongmo , M. Wenzelburger, R. Gadow: Analysis and optimization of the HVOF process by combined experimental and numerical approaches, Surface & Coatings Technology, Vol. 202, str. 4470-4478, 2008.

10. B.-T. Lin , M.-D. Jean, J.-H. Chou: Using response surface methodology for optimizing deposited partially stabilized zirconia in plasma spraying, Applied Surface Science,Vol. 253, str. 3254–3262, 2007.

11. T. Troczynski, M. Plamodon: Response Surface Methodology for optimization of plasma spraying, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 1 (4), str. 293-300, 1992.

12. S. Gowli, G. Uma Shankar, Knarayaniwmy, R.J. Crishnmurthy: Expert system for process optimisation of atmospheric plasma spraying of high performance ceramics, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 63, str. 724-732, 1997.

13. M.-D. Jean, B.-T. Lin, J.-H. Chou: Design of a fuzzy logic approach for optimization reinforced zirconia depositions using plasma sprayings, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, str. 3129–3138, 2006.

14. S. Guessasma, G. Montavon, C. Coddet: Modeling of the APS plasma spray process using artificial neural networks: basis, requirements and an example, Computational Materials Science, Vol. 29(3), str. 315-333, 2004.

15. M.-D. Jean, C.-D. Liu, J.-T.Wang: Design and development of artificial neural networks for depositing powders in coating treatment, Applied Surface Science, Vol. 245 (1-4), str. 290-303, 2005.

16. D. Matejka, B. Benko: Plasma spraying of metallic and ceramic materials, J.Wiley& Sons, Bratislava, Czechoslovakia, 1989.

17. Castolin Eutectic: Castodyn DS 8000: Operating manual spare parts.

18. G. England: Thermal spray coating page index, http://www.gordonengland.co.uk

19. S. Shrestha, A. Sturgeon: Characteristics and electrochemical corrosion behaviour of thermal sprayed aluminium (TSA) coatings prepared by various wire thermal spray processes, EUROCORR 2005 Lisbon, Portugal, 2005.

20. N.N.:Thermal spraying: New construction and maintenance, Department of the Army, U.S. Army Corps of Engineers, Washington, 1991.

21. American Navy Military Standard –MS 2138-A, Metal Sprayed Coatings for Corrosion Protection aboard Naval Ships, 1992.

22. CECW-ET Engineer Manual 1110-2-3401: Thermal spraying: New construction and maintenance, Department of the Army U.S. Army Corps of Engineers Washington, DC 20314-1000, 1999.

23. Christopher C. Berndt Ghislain Montavon: Thermal Spray: Preserving 100 Years Of Technology, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 15(1), str. 5-8, 2006.

24. N.N.: Historical Collection, Apparatus for Spraying Molten Metal and Other Fusible Substancehttp://www.thermalspray.org/index.php?option=com_content&task=view&id=59&Itemid=92

25. Hrvatski zavod za norme: Toplinsko naštrcavanje – Nazivlje, razredba (EN 657: 2005), HZN, Zagreb, 2008.

26. K. Bobzin, M. Brühl, B. Wielage, C. Rupprecht: Thermisches Spritzen – Potenziale, Entwicklungen, Märkte, Thermal spray bulletin, DVS, Vol. 1, str. 30-36, 2008.

27. Thermal spray bulletin: ″Thermische Spritztechnik- bedeutender Wirtschaftsfaktor″, Leitartikel, Thermal spray bulletin, GTS-DVS, Vol. 1, str. 6-10, 2009.

28. M. Fukomoto: The Current Status of Thermal Spraying in Asia, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 17(1), str. 5-13, 2008.

29. L. Pawlowski: The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Second Edition, J. Wiley & Sons, USA, 2007.

30. N.N.:Oxyfuel cutting, process and fuel gasses, http://www.twi.co.uk/content/jk49.html

31. N.N., TWI Knowledge summary: Flame spraying
http://www.twi.co.uk/content/ksrdh001.html

32. P.T.Houldcroft: Welding processes, Cambridge at the University Press, 1967.

33. N.N.: Flame spraying,
http://www.lindegas.com/international/web/lg/com/likelgcom30.nsf/docbyalias/ind_spray

34. C. F. Swingle: Oxy- Acetylene Welding And Cutting- Including The Operation Of Taking Care Of Acetylene Generating Plants And the Oxygen Process For Removal Of Carbon, Chicago, F.J. Drake & Co, 1915.

35. N.N., Messer-Eutectic: Castodyn DS 8000 SF Lance,
http://www.castolin.com/wCastolin_com/pdf/publications/CastoDyn.pdf

36. S. Kralj: Zavarivanje i srodni postupci, Tehnička enciklopedija, svezak 13, str. 583-594, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1997.

37. K. E. Schneider, V. Belashchenko,M. Dratwinski, S. Siegmann, A. Zagorski: Thermal Spraying for Power Generation Components, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2006.

38. T. Zhang, D.T. Gawne, B. Liu: Computer modelling of the influence of process parameters on the heating and acceleration of particles during plasma spraying, Surface and Coatings Technology, Vol. 132, str. 233-243, 2000.

39. V. Zagorski, F. Stadelmaier: Full-scale modelling of a thermal spray process, Surface and Coatings Technology, Vol. 146-147, str. 162-167, 2001.

40. J. Mostaghimi, S. Chandra, R. Ghafouri-Azar, A. Dolatabadi: Modeling thermal spray coating processes: a powerful tool in design and optimization, Surface and Coatings Technology, Vol. 163-164, str. 1-11, 2003.

41. T. Zhang , Y. Bao, D.T. Gawne, B. Liu, J. Karwattzki: Computer model to simulate the random behaviour of particles in a thermal-spray jet, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, str. 3552–3563, 2006.

42. T.Shamim, C. Xia, P.Mohanty: Modeling and analysis of combustion assisted thermal spray processes, International Journal of Thermal Sciences, Vol. 46, str. 3552–3563 2007.

43. E. Dongmo, A. Killinger, M. Wenzelburger, R. Gadow: Numerical approach and optimization of the combustion and gas dynamics in High Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS), Surface & Coatings Technology, Vol. 203, str. 2139–2145, 2009.

44. A. Kout, T. Wiederkehr, H. Müller: Efficient stochastic simulation of thermal spray processes, Surface & Coatings Technology, Vol. 203, str. 1580–1595, 2009.

45. W.-C. Lih, S. H. Yang, C. Y. Su, S. C. Huang, I. C. Hsu, M. S. Leu: Effects of process parameters on molten particle speed and surface temperature and the properties of HVOF CrC/NiCr coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 133-134, str. 54-60, 2000.

46. M. Friis, C. Persson, J. Wigren: Influence of particle in-flight characteristics on the microstructure of atmospheric plasma sprayed yttria stabilized ZrO_2, Surface and Coatings Technology, Vol. 141, str. 115-127, 2001.

47. J.R. Fincke, W.D. Swanka, R.L. Bewley, D.C. Haggard, M. Gevelber, D. Wroblewsk: Diagnostics and control in the thermal spray process, Surface and Coatings Technology, Vol. 146 –147, 2001., 537–543

48. Fr.W. Bach, K. Möhwald, T. Rothardt, J. Prehm, L. Engl, K. Hartz, B. Drößler: Particle image velocimetry in thermal spraying, Materials Science and Engineering A, Vol. 383, str. 146–152, 2004.

49. Z. Salhi, S. Guessasma, P. Gougeon, D. Klein, C. Coddet: Diagnostic of YSZ in-flight particle characteristics under low pressure VPS conditions, Aerospace Science and Technology, Vol. 9, str. 203–209, 2005.

50. L. Zhao, K. Seemann, A. Fischer, E. Lugscheider: Study on atmospheric plasma spraying of Al2O3 using on-line particle monitoring, Surface and Coatings Technology, Vol. 168 (2-3), str. 186-190, 2003.

51. E. Turunen: Diagnostic tools for HVOF process optimization, VTT publications 583, ESPOO VTT, 2005.

52. K. Landes: Diagnostics in plasma spraying techniques, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, str. 1948–1954, 2006.

53. C. Tekmen, M. Yamazaki, Y. Tsunekawa, M. Okumiya: In-situ plasma spraying: Alumina formation and in-flight particle diagnostic, Surface & Coatings Technology Vol. 202, str. 4163–4169, 2008.

54. G. Montavon, S. Sampath, C.C. Berndt, H. Herman, C. Coddet: Effects of the spray angle on splat morphology during thermal spraying, Surface and Coatings Technology, Vol. 91, str. 107-l15, 1997.

55. V. Sobolev, J.M. Guilemany: Effect of droplet impact angle on flattening of splat in thermal spraying, Materials Letters, Vol. 32, str. 197-201, 1997.

56. V.V. Sobolev: Formation of splat morphology during thermal spraying, Materials Letters, Vol. 36, str. 123–127, 1998.

57. M. Fukumoto, E. Nishioka, T. Nishiyama: New criterion for splashing in flattening of thermal sprayed particles onto flat substrate surface, Surface and Coatings Technology, Vol. 161, str. 103–110, 2002.

58. R. Dhiman, A.G. McDonald, S. Chandra: Predicting splat morphology in a thermal spray process, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, str. 7789–7801, 2007.

59. S. Kamnis, S. Gu, T.J. Lu, C. Chen: Numerical modeling the bonding mechanism of HVOF sprayed particles, Computational Materials Science, Vol. 46, str. 1038–1043, 2009.

60. G. Bae, S. Kumar, S. Yoon, K. Kang, H. Na, H.-J. Kim, C. Lee: Bonding features and associated mechanisms in kinetic sprayed titanium coatings, Acta Materialia Bonding features and associated mechanisms in kinetic sprayed titanium coatings, Vol. 57, str. 5654-5666, 2009.

61. S. Guessasma, G. Montavon, C. Coddet: On the implementation of the fractal concept to quantify thermal spray deposit surface characteristics, Surface and Coatings Technology, Vol. 173, str. 24–38, 2003.

62. E. Lugscheider, R. Nickel: Finite element simulation of a coating formation on a turbine blade during plasma spraying, Surface and Coatings Technology, Vol. 174-175, str. 475–481, 2003.

63. S. Guessasma, F.-I. Trifa, G. Montavon, C. Coddet: Al_2O_3–13% weight TiO_2 deposit profiles as a function of the atmospheric plasma spraying parameters, Materials and Design, Vol. 25, str. 307–315, 2004.

64. F.-I. Trifa, G. Montavon, C. Coddet, P. Nardin, M. Abrudeanu: Geometrical features of plasma-sprayed deposits and their characterization methods, Materials Characterization, Vol. 54, str. 157– 175, 2005.

65. F.-I. Trifa, G.Montavon, C.Coddet: On the relationships between the geometric processing parameters of APS and the Al_2O_3–TiO_2 deposit shapes, Surface & Coatings Technology, Vol. 195, str. 54– 69, 2005.

66. L. Zhao, M. Maurer, F. Fischer, R. Dicks, E. Lugscheider: Influence of spray parameters on the particle in-flight properties and the properties of HVOF coating of WC-CoCr, Wear, Vol. 257(1-2), str. 41-46, 2004.

67. J. Wilden, H. Frank, J.P. Bergmann: Process and microstructure simulation in thermal spraying, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, str. 1962–1968, 2006.

68. M.A. Bradaia, N. Bounarb, A. Benabbasb, A. Atia: Study of microstructure, phases and microhardness of metallic coatings deposited by flame thermal spray, Journal of materials processing technology, Vol. 200 (1-3), str. 410-415, 2007.

69. M. Hasan, J. Stokes, L. Looney, M.S.J. Hashmi: Effect of spray parameters on residual stress build-up of HVOF sprayed aluminium/tool-steel functionally graded coatings, Surface & Coatings Technology, Vol. 202 (16), str. 4006-4010, 2008.

70. H. Liu, H.R. S. Jazi, M. Bussmann, J. Mostaghimi: Experiments and modeling of rapid solidification of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia, Acta Materialia, Vol. 57 (20), str. 6013-6021, 2009.

71. R. Davis: Handbook of thermal spray technology, ASM International, 2004

72. J. Stokes: The Theory and Application of the SULZER METCO Diamond Jet HVOF Thermal Spray Process, Dublin City University, Dublin, 2003.

73. Z. Kožuh: Utjecaj eksploatacijskih uvjeta na čvrstoću lijepljenih spojeva, doktorska disertacija, Zagreb, 1998.

74. R.B Heimann: Plasma Spray Coating, 1. Aufl. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.

75. T. Zhang, D.T. Gawne, Y. Bao: The influence of process parameters on the degradation of thermally sprayed polymer coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 96, str. 337-344, 1997.

76. A. C. Léger, J. Wigren, M. O. Hansson: Development of a process window for a NiCoCrAlY plasma-sprayed coating, Surface and Coatings Technology, Vol. 108-109 (1-3), str. 86-92, 1998.

77. E. Lugscheider, C. Herbst, L. Zhao: Parameter studies on high-velocity oxy-fuel spraying of MCrAlY coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 108–109, str. 16–23, 1998.

78. C.H. Quek, K.A. Khor, P. Cheang: Influence of processing parameters in the plasma spraying of hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 89-90, str. 550-555, 1999.

79. P. Saravanan, V. Selvarajan, D. S. Rao, S. V. Joshi, G. Sundararajan: Influence of process variables on the quality of detonation gun sprayed alumina coatings, Surface and Coatings Technology, Vol.123 (1), str. 44-54, 2000.

80. B. Vamsi Krishna, V. N. Misra, P. S. Mukherjee, P. Sharma: Microstructure and properties of flame sprayed tungsten carbide coatings, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 20 (5-6), str. 355-374, 2002.

81. J . F. Li, H. Liao, B. Normand, C. Cordier, G. Maurin, J. Foct, C. Coddet: Uniform design method for optimization of process parameters of plasma sprayed TiN coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 176 (1), str. 1-13, 2003.

82. G. Jandin, H. Liao, Z.Q. Feng, C. Coddet: Correlations between operating conditions, microstructure and mechanical properties of twin wire arc sprayed steel coatings, Materials Science and Engineering A, Vol. 349, str. 298-305, 2003.

83. J. Wang, K. Li, D. Shu, X. He, B. Sun, Q. Guo, M. Nishio, H. Ogawa: Effects of structure and processing technique on the properties of thermal spray WC–Co and NiCrAl/WC–Co coatings, Materials Science and Engineering A, Vol. 371 (1-2), str. 187-192, 2004.

84. J. F. Li, L. Li, F. H. Stott: Statistical approach for minimizing cracks in combined flame spraying and laser surface modification of refractory ceramics, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, str. 3509–3520, 2004.

85. O. Sarikaya: Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process, Surface and Coatings Technology, Vol. 190 (2-3), str. 388-393, 2005.

86. C.-J. Li, C.-X. Li, M. Wang: Effect of spray parameters on the electrical conductivity of plasma-sprayed $La1-_xSr_xMnO_3$ coating for the cathode of SOFCs, Surface and Coatings Technology, Vol. 198 (1-3), str. 278-282, 2005.

87. M. Cherigui, S. Guessasma, N. Fenineche, R. Hamzaoui, O. El-Kedim, C. Coddet: Studies of magnetic properties of iron-based coatings produced by a high-velocity oxy-fuel process, Materials Chemistry and Physics, Vol. 92 (2-3), str. 419-423, 2005.

88. J.F. Li, H.L. Liao, C.X. Ding, C. Coddet: Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiments, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 160, str. 34–42, 2005.

89. M.P. Planche, H. Liao, B. Normand, C. Coddet: Relationships between NiCrBSi particle characteristics and corresponding coating properties using different thermal spraying processes, Surface & Coatings Technology, Vol. 200, str. 2465– 2473, 2005.

90. H. Du, W. Hua, J. Liu, J. Gong, C. Sun, L.Wen: Influence of process variables on the qualities of detonation gun sprayed WC–Co coatings, Materials Science and Engineering A, Vol. 408, str. 202–210, 2005.

91. E. Turunen, T. Varis, T. E. Gustafsson, J. Keskinen, T. Fält, S.-P. Hannula: Parameter optimization of HVOF sprayed nanostructured alumina and alumina–nickel composite coatings, Surface & Coatings Technology, Vol. 200, str. 4987 – 4994, 2006.

92. J. Cizek, K.A. Khor, Z. Prochazka: Influence of spraying conditions on thermal and velocity properties of plasma sprayed hydroxyapatite, Materials Science and Engineering C, Vol. 27, str. 340–344, 2007.

93. A. Arcondéguy, G. Gasgnier, G. Montavon, B. Pateyron, A. Denoirjean, A. Grimaud, C. Huguet: Effects of spraying parameters onto flame-sprayed glaze coating structures, Surface & Coatings Technology, Vol. 202, str. 4444–4448, 2008.

94. O. Maranho, D. Rodrigues, M. Boccalini Jr., A. Sinatora: Influence of parameters of the HVOF thermal spray process on the properties of multicomponent white cast iron coatings, Surface & Coatings Technology, Vol. 202, str. 3494–3500, 2008.

95. A. Vaidya, V. Srinivasan, T. Streibl, M. Friis,W. Chi, S. Sampath: Process maps for plasma spraying of yttria-stabilized zirconia: An integrated approach to design, optimization and reliability, Materials Science and Engineering A, Vol. 497, str. 239–253, 2008.

96. A. Nusair Khan, J. Lu: Manipulation of air plasma spraying parameters for the production of ceramic coatings, Journal of materials processing technology, Vol. 209 (5), str. 2508-2514, 2008.

97. S. Shin, Y. Xiong, Y. Ji, H.J. Kim, C. Lee: The influence of process parameters on deposition characteristics of a soft/hard composite coating in kinetic spray process, Applied Surface Science, Vol. 254 (8), str. 2269-2275, 2008.

98. A. Kout, H. Müller: Parameter optimization for spray coating, Advances in Engineering Software , Vol. 40, str. 1078–1086, 2009.

99. A. Kutay, L. Weiss: Assessment of Strategic Benefits of Robotic Operations: A case Study of a Thermal Spraying Robot, Robotics Institute, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Technology Management: The new international language, str. 574-577, 1991.

100. A. Hansbo, P. Nylen: Models for the simulation of spray deposition and robot motion optimization in thermal spraying of rotating objects, Surface and Coatings Technology, Vol. 122, str. 191–201, 1999.

101. A. Candel, R. Gadow: Optimized multiaxis robot kinematic for HVOF spray coatings on complex shaped substrates, Surface & Coatings Technology Vol. 201, str. 2065–2071, 2006.

102. P. D. A. Jones, S. R. Duncan, T. Rayment, P. S. Grant: Optimal Robot Path for Minimizing Thermal Variations in a Spray Deposition Process, Control systems technology, Vol. 15 (1), str. 1-11, 2007.

103. E. Stupnišek-Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Zagreb, 2007.

104. I. Esih, Z.Dugi: Tehnologija zaštite od korozije II, Zagreb, 1992.

105. I. Esih: Osnove površinske zaštite, Zagreb, 2003.

106. I. Juraga, L. Linardon, V. Šimunović, I. Stojanović: Zaštita od korozije u brodogradnji, 3. međunarodna konferencija ‘’Zavarivanje u pomorstvu’’, Hvar, str. 183-198, 2004.

107. I. Juraga, V. Alar, V. Šimunović, I. Stojanović: Korozija i metode zaštite od korozije, http://www.fsb.hr/korozija/PROIZVODNI_POSTUPCI.pdf

108. Z. Panossian, L. Mariaca, M. Morcillo, S. Flores, J. Rocha, J. J. Peña, F. Herrera, F. Corvo, M. Sanchez, O. T. Rincon, G. Pridybailo, J. Simancas: Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminium and zinc/aluminium alloy coatings in the atmosphere, Surface and Coatings Technology,Vol.190 (2-3), str. 244-248, 2005.

109. O. de Rincón, A. Rincón, M. Sánchez, N. Romero, O. Salas, R. Delgado, B. López, J. Uruchurtu, M. Marroco, Zephir Panosian: Evaluating Zn, Al and Al–Zn coatings on

carbon steel in a special atmosphere, Construction and Building Materials Vol. 23 (3), str. 1465-1471, 2009.

110. National Materials Advisory Board, Comittee on Thermal Spray Coatings for Corrosion Control: Metallized Coatings for Corrosion Control of naval Ship Structures and Components, National Academy Press Washington, D.C., 1983.

111. R. M. H. Pombo Rodriguez, R. S.C. Paredes, S. H. Wido, A. Calixto: Comparison of aluminum coatings deposited by flame spray and by electric arc spray, Surface and Coatings Technology, Vol. 202 (1), str. 172-179, 2007.

112. J.M. Guilemany, J. Fernández, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti: Influence of spraying parameters on the electrochemical behaviour of HVOF thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl, Surface and Coatings Technology, Vol. 200 (9), str. 3064-3072, 2006.

113. P. H. Suegama, C. S. Fugivara, A. V. Benedetti, J. M. Guilemany, J. Fernández, J. Delgado: The influence of gun transverse speed on electrochemical behaviour of thermally sprayed Cr_3C_2–NiCr coatings in 0.5 M H_2SO_4 solution, Electrochimica Acta, Vol. 49 (4), str. 627-634, 2004.

114. L. Zhao, E. Lugscheider: Influence of the spraying processes on the properties of 316L stainless steel coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 162 (1), str. 6-10, 2003.

115. L. Gil, M. H. Staia: Influence of HVOF parameters on the corrosion resistance of NiWCrBSi coatings, Thin Solid Films, Vol. 420-421, str. 446-454, 2002.

116. J. M. Guilemany, J. Fernández, J. Delgado, A. V. Benedetti, F. Climent: Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr_3C_2–NiCr coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 153 (2-3), str. 107-113, 2002.

117. E. Celik, I. A. Sengil, E. Avcı: Effects of some parameters on corrosion behaviour of plasma-sprayed coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 97 (1-3), str. 355-360, 1997.

118. W.-M. Zhao, Y. Wang, L.-X. Dong, K.-Y. Wu, J. Xue: Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF, Surface & Coatings Technology, Vol. 190, str. 293– 298, 2005.

119. M. Magnani, P.H. Suegama, N. Espallargas, S. Dosta, C.S. Fugivara, J.M. Guilemany, A.V. Benedetti: Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7, Surface and Coatings Technology, Vol. 202, str. 4746-4757, 2008.

120. P.P. Bandyopadhyay, M. Hadad, Christian Jaeggi, St. Siegmann: Microstructural, tribological and corrosion aspects of thermally sprayed Ti–Cr–Si coatings, Surface & Coatings Technology, Vol. 203, str. 35–45, 2008.

121. D. Chaliampalias, G. Vourlias, E. Pavlidou, G. Stergioudis, S. Skolianos, K. Chrissafis: High temperature oxidation and corrosion in marine environments of thermal spray deposited coatings, Applied Surface Science, Vol. 255, str. 3104–3111, 2008.

122. R.S.C. Paredes, S.C. Amico, A.S.C.M. d'Oliveira: The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying, Surface and Coatings Technology, Vol. 200 (9), str. 3049-3055, 2006.

123. K.P. Müller: Praktische Oberflächentechnik, 1. Aufl. Braunschweig: Vieweg, 1995.

124. N.N: Thermal sprayed aluminum (TSA) Corrosion protection system for the Petrochemical industry, www.sermatech.com/documents/SSE-03B.pdf

125. AWS C2.14-74: Corrosion Tests of Flame-Sprayed Coated Steel- 19-Year Report, AWS, 1974.

126. EN 14923: Merkmale und Prüfung von thermisch gepritzten Schichten, 2003.

127. EN 582: Ermittlung der Haftzugfestigkeit, 1993.

128. G.Marot, J. Lesage, Ph. Démarécaux, M. Hadad, St. Siegmann, M.H. Staia: Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, str. 2080–2085, 2006.

129. H. Era, F. Otsubo, T. Uchida, S. Fukuda, K. Kishitake: A modified shear test for adhesion evaluation of thermal sprayed Coating, Materials Science and Engineering A, Vol. 251, str. 166–172, 1998.

130. A. Hjörnhede, A. Nylund: Adhesion testing of thermally sprayed and laser deposited coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 184, str. 208–218, 2004.

131. M. Laribi, N. Mesrati, A.B. Vannes, D.Treheux: Adhesion and residual stresses determination of thermally sprayed molybdenum on steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 166, str. 206–212, 2003.

132. K. Bobzin, T. Schläfer, H. Schäfer, C. Aumund-Kopp: Reproduzierbare und vergleichbare Ermittlung von Haftfestigkeitswerten für thermische Spritzschichten – Untersuchung und Bewertung der Fehlergrößen im Haftzugversuch nach DIN EN 582 IGF Nr.: 14.930N, DVS Nr.: 2.053, Sitzung des Fachausschusses 2, Düsseldorf, 5.3.2009.

133. ISO 2064: Metallische und andere anorganische Schichten – Definitionen und Festlegungen, die die Messung der Schichtdicke betreffen, 1996.

134. ISO 3882: Metallic and other inorganic coatings -- Review of methods of measurement of thickness, 2003.

135. ASM International Handbook Committee: Surface Engineering, Volume 5, 1994.

136. EN ISO 4287: Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method -- Terms, definitions and surface texture parameters, 1998.

137. Castolin Eutectic: Castodyn DS 8000, Betriebsanleitung.

138. Castolin Eutectic: Metall und Keramikpulver zum thermischen spritzen, Produkt und Anwendunsbereich.

139. Tehnologijski projekt TP - 06/0120 – 45: Prototip robotskog modula za posluživanje suvremenih obradnih sustava

140. Castolin Eutectic: Rototec LT 29220, Castolin & Eutectic international S.A., 2000.

141. ASTM Standard B 214-07 - Test Method for Sieve Analysis of Metal Powders, 2004.

142. Inspection Certificate 8.1 acc. EN 10204:2004: Certificate No:42471, Strojopromet-Zagreb, Zagreb, 2009.

143. ISO 8501-1:1988: Preparation of steel substrates before application of paints and related products.

144. DIN 50918: Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen, 1978.

145. ASTM G 102-89: Standard Practice for Calculation od Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

146. A. Tabenkin: To each his own Parameter, http://www.qualitydigest.com/june01/html/surface.html

147. EN ISO 4288: Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method -- Rules and procedures for the assessment of surface texture, 1996.

148. DESIGN EXPERT 7: http://www.statease.com/de70_man.html

149. I. Pavlić: Statistička teorija i primjena, Tehnička knjiga Zagreb, 1971.

150. B. Bauer: Optimiranje parametara laserskog zavarivanja čelika za poboljšavanje, doktorski rad, Zagreb, 2006.

151. D. C. Montgomery: Applied Statistics and Probability for Engineers, J. Wiley & Sons, 2003.

Kratki životopis

Zlatko Glogović je rođen 15.06.1977. u Hamburgu, SR Njemačka. Osnovnu školu ″Ante Kovačić″ je pohađao u Mariji Gorici, srednjoškolsko obrazovanje je stekao u Strojarsko-tehničkoj školi ″Rade Končar″ u Zagrebu. Maturirao je 1995.g. te se iste godine upisuje na FSB, gdje diplomira 2002.g. na Katedri za industrijsko inženjerstvo. Iste godine je odslužio i vojni rok te od rujna 2002. godine radi u svojstvu znanstvenog novaka na Katedri za zavarene konstrukcije Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Poslijediplomski doktorski studij, smjer Strojarske tehnologije je upisao u školskoj godini 2002./03. Aktivno sudjeluje u provođenju nastavnih i znanstvenih aktivnosti, a kao član Hrvatskog društva za tehniku zavarivanja sudjeluje i u organizaciji savjetovanja. Objavio je tri rada. Govori engleski i njemački jezik.

Short biography

He was born on 15 th June 1977 in Hamburg, Germany. He finished elementary school ″Ante Kovačić″ in Marija Gorica, secondary technical school ″Rade Končar″ in Zagreb and graduated 1995. He enrolled the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, the same year. He got his BSc diploma in 2002 at the Department of Industrial engineering. In the same year he also finished military service and in september 2002 started working as a young researcher at the Department of welded structures. In academic year 2002/03 he started postgraduate studies, specialization “Engineering Technologies″. He actively takes part in student education and in scientific projects. As a member of CWS, he is actively working on organisation of various conferences. He published 3 papers. He speaks English and German language.