Analiza tehnoloških parametara i deformacija polimernih nanokompozitnih ploča tijekom inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki

Borić, Andrej

Doctoral thesis / Disertacija

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:190:062548

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-07**

Repository / Repozitorij:

Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering

SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET

Andrej Borić

ANALIZA TEHNOLOŠKIH PARAMETARA I DEFORMACIJA POLIMERNIH NANOKOMPOZITNIH PLOČA TIJEKOM INKREMENTALNOG OBLIKOVANJA U JEDNOJ TOČKI

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: izv. prof. dr. sc. Tomaž Pepelnjak
Komentor: prof. dr. sc. Zoran Jurković

Rijeka, 2021.

UNIVERSITY OF RIJEKA
FACULTY OF ENGINEERING

Andrej Borić

ANALYSIS OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS AND DEFORMATION OF POLYMER NANOCOMPOSITES SHEETS DURING SINGLE POINT INCREMENTAL FORMING PROCESS

DOCTORAL DISSERTATION

Rijeka, 2021.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Tomaž Pepelnjak, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani

Komentor: prof. dr. sc. Zoran Jurković, Tehnički fakultet, Sveučilište u Rijeci

Doktorska disertacija obranjena je dana ___. ___. 2021. na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

1. prof. dr. sc. Marko Čanađija, Tehnički fakultet, Sveučilište u Rijeci
2. prof. dr. sc. Pero Raos, Strojarski fakultet, Sveučilište u Slavonskom Brodu
3. izv. prof. dr. sc. Dario Iljkić, Tehnički fakultet, Sveučilište u Rijeci

„Do not read so much, look about you and think of what you see there.“

Richard Feynman, 4. siječnja 1967.

Američki fizičar

ZAHVALA

Ova doktorska disertacija izrađena je uz potporu projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Optimiziranje i modeliranje termalnih procesa materijala (HRZZ 5371) te projekta Sveučilišta u Rijeci pod nazivom Primjena tehnologija inkrementalnog oblikovanja u individualnoj proizvodnji izradaka iz naprednih polimernih materijala (uniri-tehnic-18-100).

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Tomažu Pepelnjaku, voditelju Laboratorija za preoblikovanje, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani.

Zahvaljujem komentoru prof. dr. sc. Zoranu Jurkoviću, predstojniku Zavoda za industrijsko inženjerstvo i menadžment, Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Peri Raosu, predstojniku Zavoda za proizvodno strojarstvo, Strojarskog fakulteta u Slavonskom Brodu.

Zahvaljujem dr. sc. Aleni Kalendovi i djelatnicima Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin - Ustav inženýrství polymerů, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Sonji Jozić zamjenici predstojnika zavoda Zavoda za proizvodno strojarstvo, Fakulteta elektrotehnike strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Splitu. Gospodinu Čedi Periću te djelatnicima Zavoda za proizvodno strojarstvo, Fakulteta elektrotehnike strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Splitu.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Zlatanu Caru, predstojniku Zavoda za automatiku i elektroniku i voditelju mreže CEEPUS III - HR 0108, Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci.

Zahvaljujem ing. Janu Kudlačeku, Ph.D, Department of Manufacturing Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University in Prague.

Zahvaljujem gospodinu dr. sc. Nenadu Drvaru i Tomislavu Hercigonji, tvrtka Topomatika d.o.o.

Zahvaljujem gospodinu Željku Markulinu, tvrtka Micom d.o.o.

Zahvaljujem tvrtki Elcon Geraetebau d.o.o.

Zahvaljujem gospodinu Domagoju Kurtoviću, tvrtka K.L.I.K. Cutting d.o.o.

Zahvaljujem kolegama Laboratorija za preoblikovanje, Fakulteta za strojnišvo, Univerza v Ljubljani.

Zahvaljujem svim kolegama s Katedre za izdelovalne tehnologije in sisteme, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani.

Zahvaljujem svim kolegama iz Slovenian society of mechanical engineering doctoral students - drŠS.

Zahvaljujem kolegama sa Zavoda za materijale, Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci.

Zahvaljujem roditeljima koji su mi bili podrška tijekom poslijediplomskog doktorskog studija te prilikom izrade ove doktorske disertacije.

SAŽETAK I KLJUČNE RIJEČI

Proteklih godina, nekoliko inovativnih postupka oblikovanja deformiranjem je razvijeno s ciljem proizvodnje visoko individualiziranih proizvoda s razumnim troškovima proizvodnje. Inkrementalno oblikovanje ploča (engl. *Incremental Sheet Forming* – ISF) predstavlja jednu od tih novih tehnologija koja je postala fokusom interesa mnogih znanstvenika i znanstvenih institucija. Inkrementalno oblikovanje u jednoj točki (engl. *Single Point Incremental Forming* – SPIF) je jedan od postupaka inkrementalnog oblikovanja ploča. Navedeni postupak se u početku primjenjivao prilikom oblikovanja limova, a zadnjih nekoliko godina i na polimernim pločama. U ovoj doktorskoj disertaciji postupak inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki po prvi puta je uspješno primijenjen na polimernim nanokompozitnim pločama s matricom od poliamida 12 (PA12) koja je ojačana punilom od nanogline. Planiranje eksperimenta je izvršeno prema Taguchijevu planu pokusa. Izvedeno je ispitivanje temperatura, sila i deformacija tijekom SPIF procesa oblikovanja. Primjenom ANOVA metode analizirani su dobiveni rezultati te su utvrđeni utjecajni tehnološki parametri procesa. Provedena je optimizacija tehnoloških parametara obzirom na oblikovljivost s ciljem povećanja stabilnosti i upravljivosti procesa oblikovanja. Kao referentna vrijednost prilikom analize i optimizacije ključnih parametara procesa inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki, temperature, sile i deformacije, polimernih nanokompozitnih ploča poslužio je istoimeni polimer bez nanoojačala. Provedena su mehanička ispitivanja polimernih ploča te njihova morfološka i strukturna karakterizacija. Ovaj rad daje značajan znanstveni doprinos istraživanju nekonvencionalnih postupka oblikovanja, odnosno inkrementalnom oblikovanju u području polimernih nanokompozitnih ploča.

Ključne riječi: inkrementalno oblikovanje, nanokompoziti s polimernom matricom (PMNCs), nanoglina, morfologija, mehanička svojstva, strukturna karakterizacija, optimalni tehnološki parametri

SUMMARY AND KEYWORDS

In the last years, several innovative forming processes have been developed to produce highly individualized products at reasonable cost of production. Incremental Sheet Forming (ISF) represents one of these modern technologies that has become the focus of interest of many scientists and scientific institutions. Single Point Incremental Forming (SPIF) is one of the methods of Incremental Sheet Forming. The above procedure was initially used in forming sheet metal, and in the last few years it has been applied to polymer sheets. In this doctoral thesis, the single point incremental forming has been successfully applied for the first time on polymer nanocomposite sheets with polyamide 12 (PA12) matrix and nanoclay filler. Design of experiment was done according to the Taguchi experimental design. Temperature, force, and deformation tests were performed during the SPIF forming process. Using the ANOVA method, the results were analysed, and influential technological parameters of the process were determined. Optimization of technological parameters with respect to formability was carried out with the aim of increasing the stability and controllability of the forming process. As a reference value in the analysis and optimization of key parameters of the process of single point incremental forming, temperature, force, and deformation of polymer nanocomposite sheets, the homonymous polymer without nano reinforcement was used. Mechanical tests of polymer sheets and their morphological and structural characterization were carried out. This dissertation provides a significant scientific contribution to the research of unconventional forming process or incremental forming of polymeric nanocomposite sheets.

Keywords: incremental forming, polymer matrix nanocomposites (PMNCs), nanoclay, morphology, mechanical properties, structure characterization, optimal technological parameters

SADRŽAJ

ZAHVALA II

SAŽETAK I KLJUČNE RIJEČI III

SUMMARY AND KEYWORDS IV

1. UVOD 1

1.1. Problem i predmet istraživanja 1

1.2. Svrha i ciljevi istraživanja 2

1.3. Očekivani znanstveni doprinos istraživanja s hipotezom 2

1.4. Metodologija istraživanja 3

1.5. Struktura doktorske disertacije 4

2. INKREMENTALNO OBLIKOVANJE 6

2.1. Pojam i definicija inkrementalnog oblikovanja 6

2.2. Pregled dosadašnjih istraživanja 8

2.2.1. Inkrementalno oblikovanje metala 9

2.2.2. Inkrementalno oblikovanje polimera 22

3. POLIMERNI NANOKOMPOZITI 29

3.1. Uvod 29

3.2. Vrste nanokompozita 34

3.3. Priprava polimernih nanokompozita 36

3.4. Polimerni nanokompoziti ojačani grafitom 38

3.5. Polimerni nanokompoziti ojačani ugljikovim nanocjevčicama 40

3.6. Ostali nanokompozitni sustavi 42

3.6.1. Nanočestice 42

3.6.2. Ugljikova nanovlakna 43

3.7. Metode karakterizacije nanokompozita 44

3.8. Utjecaj nanokompozita na ljudsko zdravlje i okoliš 45

3.8.1. Izloženost nanočestica putem dišnih puteva (zraka) 47
3.8.2. Izloženost nanočestica putem kože 47
3.8.3. Izloženost nanočestica putem probavnog sustava 48
4. PRIPREMA EKSPERIMENTA 49
4.1. Eksperimentalna oprema 49
4.2. Eksperimentalni materijal 51
4.3. Planiranje eksperimenta (DOE) 52
5. PROVEDBA EKSPERIMENTA 54
5.1. Priprava granulata 54
5.2. Izrada ploča 57
5.3. Mehanička ispitivanja materijala 59
5.3.1. Ispitivanje vlačne čvrstoće 59
5.3.2. Dinamičko-mehanička analiza 62
5.4. Ispitivanja strukture i morfologije 71
5.5. Predpokus 76
5.6. Glavni pokus 78
5.6.1. Uvod 78
5.6.2. Mjerenje temperatura 80
5.6.3. Mjerenje sila 84
5.6.4. Mjerenje deformacija 88
6. ANALIZA DOBIVENIH REZULTATA 97
6.1. Analiza rezultata vezanih uz materijal 97
6.2. Analiza rezultata dobivenih mjerenjem temperatura, sila i deformacija 98
6.2.1. Analiza varijance (ANOVA) – mjerenje temperatura 98
6.2.2. Analiza varijance (ANOVA) – mjerenje sila 101
6.2.3. Analiza varijance (ANOVA) – mjerenje deformacija 104

7. ZAKLJUČAK 107
LITERATURA 112
POPIS OZNAKA I KRATICA 136
Oznake 136
Grčka slova 137
Kratice 137
POPIS SLIKA 142
POPIS TABLICA 145
ŽIVOTOPIS 147

1. UVOD

1.1. Problem i predmet istraživanja

Konvencionalne tehnologije proizvodnje polimernih dijelova temelje se na procesu zagrijavanja-oblikovanja-hlađenja te su zbog toga troškovi energije i kapitalna ulaganja u opremu i alate vrlo visoki, iz tog razloga su navedene tehnologije usko povezane s masovnom proizvodnjom. Iz navedenog se može zaključiti da konvencionalne tehnologije proizvodnje polimernih dijelova nisu prikladne za rastuće tržišne trendove prilikom brze izrade prototipova i agilne proizvodnje. Kako bi se zadovoljili zahtjevi sve kraćeg životnog ciklusa proizvoda, sve kraćih vremena proizvodnje te kako bi se omogućila troškovno učinkovita pojedinačna proizvodnja polimernih dijelova, potrebne su fleksibilne tehnike proizvodnje [126]. Jedan od fleksibilnih procesa oblikovanja je i inkrementalno oblikovanje.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je primjena navedenog inkrementalnog postupka oblikovanja u jednoj točki u području polimernih nanokompozitnih materijala kako bi se pokušalo uspješno riješiti postavljeni problem.

Inkrementalno oblikovanje u jednoj točki (engl. *Single Point Incremental Forming* – SPIF) je proizvodni postupak kod kojega se dijelovi izrađuju iz ploča materijala. Postupak se je u početku primjenjivao prilikom oblikovanja limova, a zadnjih nekoliko godina se primjenjuje i na polimernim pločama. Međutim, u ovome radu se želi ispitati njegova primjena na kompozitnim materijalima, preciznije na pojedinim polimernim nanokompozitima. Budući da je riječ o materijalima kod kojih imamo polimernu matricu u kojoj je raspršena relativno mala količina nanopunila, ove materijale možemo prema njihovim svojstvima promatrati kao čiste polimerne materijale, jer su po njima najbliži.

Priprava polimernih nanokompozita je moguća na različite načine (poglavlje 3.3), međutim ukoliko želimo izvršiti njihovo oblikovanje nužno je primijeniti jednu od tehnologija proizvodnje polimernih materijala.

1.2. Svrha i ciljevi istraživanja

Temeljem navedenog, svrha istraživanja bila je ponuditi raznim industrijama još jednu metodu brze izrade prototipova, koja je do sada bila uglavnom rezervirana za primjenu na metalnim limovima i polimernim pločama. Ovom doktorskom disertacijom želi se proširiti njena primjena i na područje polimernih nanokompozita.

Cilj ovog istraživanja predstavlja određivanje nastalih deformacija te optimalnih tehnoloških parametara prilikom procesa inkrementalnog oblikovanja polimernih nanokompozitnih ploča u jednoj točki. U tu svrhu biti će provedeno i eksperimentalno istraživanje inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki za slučaj polimernih nanokompozitnih ploča. Analiza nastalih sila, temperatura i deformacija te optimizacija ključnih tehnoloških parametara procesa oblikovanja dovesti će do povećanja stabilnosti i upravljivosti procesa.

1.3. Očekivani znanstveni doprinos istraživanja s hipotezom

Očekivani znanstveni doprinos ovog istraživanja ogleda se u određivanju temeljnih principa inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki prilikom oblikovanja polimernih nanokompozitnih ploča. Postaviti će se eksperimentalni modeli, biti će izvršeno određivanje i analiza temperatura, sila i deformacija te optimizacija ključnih parametra s obzirom na oblikovljivost. Sve to omogućit će nove znanstvene spoznaje o prethodno navedenom postupku oblikovanja u području polimernih nanokompozita. Kao referentna vrijednost prilikom analize deformacija i optimizacije ključnih parametara tijekom procesa inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki polimernih nanokompozitnih ploča poslužiti će istoimeni polimer bez ojačala. Istraživanje će proširiti opseg upotrebe ove metode i na područje nanokompozitnih polimernih materijala koji predstavljaju zadnjih godina jedan novi razvoj kako u praksi tako i u znanosti. Također ovim istraživanjem želi se doći do novih spoznaja u oblikovanju navedenih materijala s

ciljem definiranja optimalnih tehnoloških parametara procesa koji bi omogućili veću industrijsku primjenu uključujući automobilsku, zrakoplovnu, elektroindustriju te industriju sportske opreme.

Na temelju postavljenih ciljeva istraživanja koji su proizašli sagledavanjem potreba koje se javljaju u navedenim industrijama, te na temelju detaljne analize dosadašnjih istraživanja definirane su hipoteze istraživanja.

Hipoteze ove doktorske disertacije su sljedeće:

1. Postupkom inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki moguće je oblikovati polimerne nanokompozitne ploče.
2. Eksperimentalnom metodologijom moguće je odrediti optimalne tehnološke parametre s gledišta oblikovljivosti za postupak inkrementalnog oblikovanja polimernih nanokompozita te definirati optimalne tehnološke parametre koji će biti primjenjivi u industrijske svrhe.

1.4. Metodologija istraživanja

Nakon što su definirane hipoteze istraživanja te ciljevi i svrha istraživanja pristupilo se istraživanju opravdanosti hipoteze upotrebom sljedećih znanstvenih metoda:

- Na osnovi literaturnih podataka, kao i provedenim predpokusom određeni su tehnološki parametri koji značajno utječu na oblikovljivost procesa inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki. Temeljem dobivenih eksperimentalnih rezultata provedena je statistička analiza čime su definirane zavisnosti pojedinih tehnoloških parametara i njihov utjecaj na proces.
- Dobiveni rezultati poslužili su u optimiranju ključnih parametara procesa inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki s obzirom na oblikovljivost. Analizom dobivenih eksperimentalnih rezultata te dobivenih optimalnih vrijednosti parametara procesa omogućeno je definiranje područja primjene postupka za navedene polimerne nanokompozitne materijale.

- Na izrađenim polimernim nanokompozitnim pločama provedena su mehanička ispitivanja i to ispitivanja vlačne čvrstoće te dinamičko-mehanička analiza (engl. *Dynamic Mechanical Analysis* – DMA). Također ispitana je struktura i morfologija izrađenih ploča i to metodom rendgenske difrakcije (engl. *X-ray Diffraction* – XRD) i transmisijskom elektronskom mikroskopijom (engl. *Transmission Electron Microscope* – TEM). Izvršena je procjena kristaliničnosti i definirane su temperature faznog prijelaza materijala uz pomoć diferencijalne pretražne kalorimetrije (engl. *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) za ispitivane polimerne ploče.

1.5. Struktura doktorske disertacije

Ovaj rad je podijeljen u sedam međusobno povezanih poglavlja koja su iznesena kronološki, a detaljnije su objašnjena u nastavku.

U prvom, uvodnom poglavlju definirani su problem i predmet istraživanja s hipotezama, objašnjeni su ciljevi i svrha istraživanja, objašnjene su korištene znanstvene metode te je iznesena struktura doktorske disertacije.

U drugom poglavlju *inkrementalno oblikovanje* dan je kronološki pregled dosadašnjih istraživanja u području inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki, objašnjena je povijest i razvoj same metode, definirane su njene prednosti i nedostatci kao i njeno područje primjene.

U trećem poglavlju *polimerni nanokompoziti* objašnjeno je što su nanokompoziti, iznesen je pregled sadašnjeg stanja i predviđanja kretanja globalnog tržišta nanokompozita, dana je podjela nanokompozita prema raznim faktorima, objašnjene su metode dobivanja pojedinih vrsta nanokompozita, navedena je dosadašnja primjena i komercijalna upotreba nanokompozita. Objašnjene su pojedine metode karakterizacije nanokompozita. Dan je pregled utjecaja nanokompozita na zdravlje i okoliš.

U četvrtom poglavlju *priprema eksperimenta* definiran je eksperimentalni dio ove doktorske disertacije te potrebni laboratorijski instrumenti i oprema za njegovo izvođenje. Također definiran je plan eksperimenta za potrebe glavnog pokusa.

U petom poglavlju *provedba eksperimenta* dan je detaljan opis izvedbe eksperimentalnog postupka, a sastoji se od priprave granulata, izrade ploča, mehaničkih ispitivanja materijala, ispitivanja strukture i morfologije materijala, analize rezultata vezanih uz materijal, predpokusa i glavnog pokusa.

U šestom poglavlju *analiza dobivenih rezultata* provedeno je vrednovanje rezultata vezanih uz materijal te rezultata dobivenih mjerenjem temperatura, sila i deformacija pri čemu je izvršena optimizacija tehnoloških parametara.

U sedmom zaključnom poglavlju dana je sinteza svih dobivenih rezultata, ocjena ispunjenosti postavljenih ciljeva istraživanja, evaluacija hipoteza te mogući smjer budućih istraživanja.

2. INKREMENTALNO OBLIKOVANJE

Pojam inkrementalno ima svoje etimološko značenje u latinskom jeziku, a dolazi od latinske riječi *lat. incrementum* koja ima značenje 1. **rast**, rastenje, razvitak; 2. **prirast**, priplodak; 3. **povećanje**, **porast**, umnoženje, **pojačanje;** 4. **unaprjeđenje;** 5. **stupnjevanje** [49] [123]**.**

2.1. Pojam i definicija inkrementalnog oblikovanja

Inkrementalno oblikovanje (engl. *Incremental Sheet Forming* – ISF) je jedan od fleksibilnih procesa oblikovanja koji je u posljednjih nekoliko godina postigao znatan interes. Navedeni proces se je razvio iz puke tehničke ideje bez stvarne implementacije, kao što je objašnjeno u patentu Edwarda Leszaka iz 1967. godine u jedan od postupaka oblikovanja koji se koristi kako u istraživačkim laboratorijima tako i u industrijskoj praksi [28]. Postupak je pogodan prilikom pojedinačne proizvodnje ili proizvodnje prototipova.

Pojam inkrementalno oblikovanje općenito se odnosi na sljedeća dva postupka oblikovanja [62]:

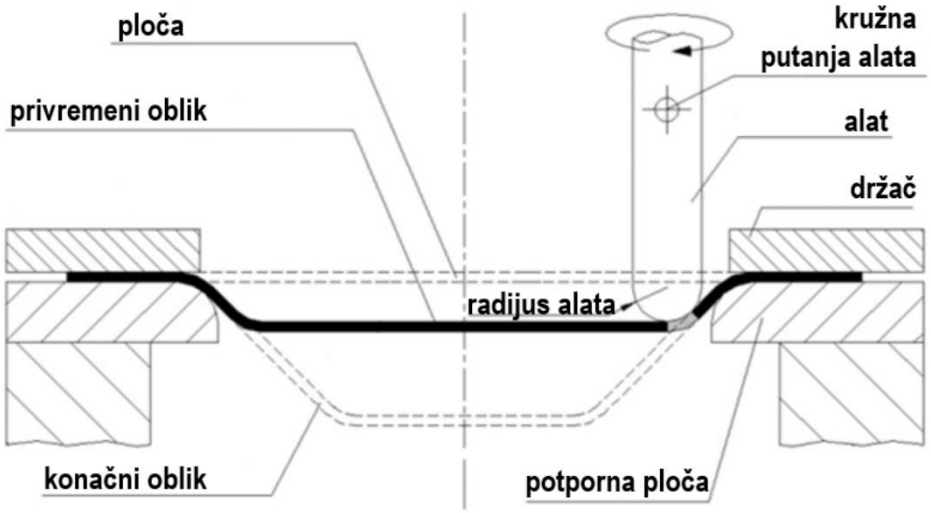
- inkrementalno oblikovanje u jednoj točki (engl. *Single Point Incremental Forming* – SPIF),
- inkrementalno oblikovanje u dvije točke (engl. *Two Point Incremental Forming* – TPIF),

Inkrementalno oblikovanja u jednoj točki (SPIF), poznato i pod nazivom oblikovanje bez kalupa, je proizvodni postupak kod kojega se dijelovi izrađuju iz ploča materijala [165].

Shematski prikaz SPIF postupaka oblikovanja je prikazan na slici 2.1. Proces se može definirati u sljedećih nekoliko koraka: ploča se steže u radnu napravu između potporne ploče i držača te se na taj način fiksira tijekom obrade. Uz pomoć alata koji se inkrementalno spušta ploča se postupno deformira do konačnog oblika. Pri oblikovanju ploča razlikuju se dvije strategije kretanja alata, a to su: strategija s konstantnim korakom-*z* (engl. *constant z-level strategy*) te spiralna strategija (engl. *spiral/helical toolpath strategy*).

Strategija s konstantnim korakom po *z*-osi se je počela prva primjenjivati. Kasnije se počela primjenjivati i spiralna strategija. Glavne prednosti spiralne strategije su bolja površina obrađenog dijela te ujednačenije sile tijekom postupka oblikovanja. S druge strane glavni nedostatak ove strategije je složeniji program oblikovanja, koji je posljedica složenije putanje gibanja alata.

Najveća prednost SPIF postupaka je u tome što omogućava veće granice oblikovanja (engl. *forming limits*) usporedbi s konvencionalnim postupcima oblikovanja. SPIF postupak također osigurava stupanj fleksibilnosti veći od ostalih procesa oblikovanja jer nema potrebe za kalupima. To za uzvrat rezultira kraćim vremenima pripreme te nižim troškovima alata u usporedbi s konvencionalnim postupcima oblikovanja. Kao rezultat toga, omogućava relativno brzu i jeftinu proizvodnju malih serija. S druge strane, sam proces je prilično spor u usporedbi s tradicionalnim procesima oblikovanja (kao što su duboko vučenje kod metala, ili kod polimera injekcijsko brizganje), također nedostatci su i nemogućnost izrade dubokih proizvoda sa strmim bočnim stranicama u samo jednom prolazu te relativno niska dimenzijska točnost. [116]



Slika 2.1 Shematski prikaz postupka inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki (SPIF) [126]

Prednosti i nedostatci inkrementalnog postupka oblikovanja u jednoj točki [91]:

- upotrebljivi dijelovi mogu se dobiti direktno iz CAD modela s minimalnom potrebom za specijaliziranim alatima,

- proces ne zahtjeva pozitivne ili pak negativne kalupe, budući da je riječ o postupku oblikovanja kod kojega nema potrebe za kalupima,
- visoka fleksibilnost procesa, budući da se proces može vrlo brzo i jednostavno prilagoditi promjenama oblika proizvoda,
- vrlo pogodan za brzu izradu prototipa,
- zbog male plastične zone deformacija koja je uzrokovana uslijed malog dodira između samog alata i ploče, proces omogućava viši stupanj oblikovljivosti od drugih procesa oblikovanja čak i prilikom oblikovanja teško oblikovljivih materijala,
- konvencionalna CNC glodalica, tokarilica ili pak robotska ruka mogu biti korištene prilikom ovog procesa,
- s većim komadom ne dolazi do porasta sila oblikovanja budući da zona kontakta i inkrementalni pomak ostaju mali,
- površinska hrapavost obratka može se popraviti, i
- postupak je sam po sebi relativno tih.

Nedostatci:

- glavni nedostatak inkrementalnog oblikovanja je vrijeme oblikovanja koje je mnogo duže od konkurentnih postupka oblikovanja, kao što je to npr. duboko vučenje ili injekcijsko brizganje,
- rezultat toga je da je ovaj postupak ograničen na maloserijsku proizvodnju, i
- pojava elastičnog povrata (engl. *springback*), međutim razvijeni su pojedini algoritmi koji omogućavaju umanjenje navedenog problema.

2.2. Pregled dosadašnjih istraživanja

U ovom dijelu rada biti će dan pregled stanja znanja i dosadašnjih istraživanja u području inkrementalnog oblikovanja od samih začetaka do trenutka nastajanja ove doktorske disertacije.

2.2.1. Inkrementalno oblikovanje metala

U samim početcima dok postupak inkrementalnog oblikovanja još nije bio stvarno osmišljen i patentiran govori se o postupku rotacijsko optiskivanje (engl. *spinning*). Međutim inkrementalno oblikovanje i rotacijsko optiskivanje su usko povezani. Općenito, kod postupka rotacijskog optiskivanja na vreteno se pričvršćuje kalup, a zatim se postavlja radni komad te sve to zajedno rotira kao sustav, približavanjem alata radnom komadu dolazi do njegova deformiranja u traženi oblik. Inkrementalno oblikovanje je pak postupak kod kojega je radni komad pričvršćen u steznu napravu koja se u većini slučajeva ne giba, međutim korištenjem alata koji ima rotacijsko i aksijalno gibanje dolazi se do zahtijevanog oblika.

U 20. stoljeću su izdani brojni patenti u području rotacijskog optiskivanja, koji se mogu smatrati inkrementalnim oblikovanjem ili su tome vrlo blizu [62]. Dva patenta koja se mogu smatrati pretečom prvog patenta inkrementalnog oblikovanja, su patenti Leszaka i Berghahna oba iz 1967. godine.

Leszak je u svom patentu [112] osigurao novi napredak prilikom oblikovanja metalnih limova koji se zbog svojeg svojstva duktilnosti mogu plastično oblikovati u željeni oblik, koristeći jednostavan i jeftin alat. Budući da je u to vrijeme oblikovanje konusnih oblika bilo vrlo zahtjevno pomoću konvencionalnih metoda oblikovanja, kao što su: duboko vučenje, rotacijsko optiskivanje i hidrooblikovanje, osmišljen je navedeni proces. Leszakov postupak oblikovanja se može definirati na način da je metalni lim stegnut u steznu napravu koja ima rotacijsko gibanje, dok alat ima aksijalno gibanje u dvije osi. Metalni lim rotira i vertikalni pomak je ostvaren lokalnim savijanjem koje je uzrokovano guranjem metalne elastične ploče [62].

Berghahn *et al.* iz General Electrica su u svome patentu [29] objasnili postupak oblikovanja kod kojega nema potrebe za kalupom. Uz pomoć navedenog postupka moguće je izraditi proizvode tipa disk (autori navode primjer tanjuri antene) iz metalnih limova. Kao prednost ove patentirane metode navodi se točnost dobivenih oblika te izostanak elastičnog povrata. Navedeni postupak je objašnjen na način da je metalna ploča stegnuta u steznu napravu koja rotira, dok se alat valjkastog oblika kreće prema središtu duž radijalne linije te na taj način oblikuje metalni lim u zahtijevani oblik. Ovaj

patent kojega su Berghahn *et al.* zaštitili oslanja se još na nekoliko drugih patenata od kojih najstariji datira iz 1898. godine [29].

Glavna razlika između ova dva patenta je u tome što se Laszakovom oblikovanje vrši savijanjem metalnog elastičnog lima gibanjem alata u dvije osi, dok se patentu Berghahna i sur. savijanje vrši pomicanjem alata u tri osi (x,y,z).

Mnogi autori navode Leszaka i njegov patent kao začetnika inkrementalnog oblikovanja, međutim ukoliko sagledamo definiciju inkrementalnog oblikovanja koja je objašnjena u prethodnom dijelu rada, može se zaključiti da se Berghahnova ideja može smatrati inkrementalnim oblikovanjem, dok za Leszakov patent to ne možemo reći [62].

Mason je 1978. godine na sveučilištu Nottingham objavio rad [127] iz područja oblikovanja koji se smatra začetnikom moderne izvedbe inkrementalnog oblikovanja. On je sagledao postupke oblikovanja koji su se u to vrijeme koristili prilikom izrada malih serija te dao svoje viđenje predstavljanjem postupka koji se bazira na upotrebi alata s gibanjem u tri osi, a u svome vrhu ima kuglicu koja rotira po materijalu obrade. Navedeni postupak se može objasniti na način da se oblik može izraditi valjanjem kuglice po ploči materijala koja je pričvršćena u steznu napravu. Postupnim spuštanjem alata u dubinu svakim pojedinim prolazom dolazi se do zahtijevanog oblika. Mason je navedeni postupak oblikovanja osmislio za potrebe pisanja svog završnog rada, a kasnije je navedeni rad proširio te ga zajedno sa svojim mentorom Appletonom objavio na konferenciji u Kyotu 1984. godine [62].

Predstavljanje navedenog rada na konferenciji izazvalo je veliki interes za navedenu tehnologiju što je rezultiralo velikim brojem istraživanja i radova u tome području. Većina radova i istraživanja je uslijedila u Japanu, stoga se može reći da se je razvoj inkrementalnog oblikovanja preselio na područje Japana.

Iseki kao pionir na području inkrementalnog oblikovanja 1989. godine objavljuje rad Iseki *et al.* [83] oslanjajući se na prethodna istraživanja Masona. U radu je uz pomoć jednostavnog sustava koji se je sastojao od ručno upravljanog stola s pomakom u dvije osi (x,y) uspješno izvršio oblikovanje lima. Ovaj sustav je korišten budući da su u to vrijeme troosne glodalice s CNC upravljanjem bile izrazito skupe, a i nisu imale dovoljnu krutost za ovu vrstu postupka oblikovanja.

Iseki *et al.* su u radovima [80] [81] [82] iz 1991. i 1992. godine predstavili računalno upravljani sustav koji je omogućavao izradu niza različitih oblika. Godinu dana kasnije navedenu tematiku su predstavili i na ICTP konferenciji [84], po prvi puta na engleskom jeziku.

Kitazawa je u svome radu [101] iz 1993. godine koristio dva sustava i to CNC tokarilicu na koju je postavio metalni lim te je time dobio rotaciju lima te CNC glodalicu na kojoj je metalni lim statičan [62]. Zaključio je da su obje metode pogodne za fleksibilnu proizvodnju metalnih limova [62].

Na temelju radova [85] [86] iz 1994. i 1996. godine Iseki *et al.* su izradili tro-koordinatni CNC stroj za inkrementalno oblikovanje. Navedeni stroj je imao relativno nisku krutost, s maksimalnom silom oblikovanja od 50 kN. Iseki *et al*. su uz pomoć njega uspješno oblikovali ploče od čelika, nehrđajućeg čelika te titanija debljine 0,7 mm. Nakon toga je uslijedio porast objavljenih radova i istraživanja u ovome području, što je rezultat komercijalno dostupne verzije stroja za inkrementalno oblikovanje.

Matsubara je u svome radu [129] iz 1994. godine po prvi puta predstavio metodu oblikovanja koja je danas poznata pod imenom inkrementalno oblikovanje u dvije točke (eng. *Two Point Incremental Forming* – TPIF). Godine 1993. Matsubara [130] je za navedeni postupak podnio i zahtjev za patentiranjem te je 1995. godine metoda i uspješno patentirana. Navedeni patent vrijedi za područje Japana, međutim nije poznato polaže li navedeni patent prava i izvan Japana.

Godine 1996. Shima *et al*. [177] su s tvrtkom Hitachi Ltd. proširili prethodno spomenuti patent od Matsubare na način da je donji alat koji je u njegovom slučaju bio nepomičan, dobio mogućnost nezavisnog pomicanja.

K. Ueno *et al.* [191] su s tvrtkom Toyota 1996. godine u svojem patentu također proširili Matsubarin patent te je time po prvi puta za ovu vrstu oblikovanja upotrijebljena NC glodalica.

Yoshida i Matsubara [203] su s tvrtkom Matsushita Electric Industrial Co. u patentu iz 1995. godine također predstavili proširenje Matsubarinog patenta iz 1994. godine u kojem je omogućen pomak metalne ploče prema dolje s aktivnim upravljanjem, a postoji mogućnost postavljanja ploče i pod kutom.

Waratani *et al*. [199] su s tvrtkom Hitachi u svome patentu iz 1997. godine opisali korištenje postupka oblikovanja koji je najsličniji današnjem inkrementalnom oblikovanju u jednoj točki (SPIF).

Ueno *et al.* [192] su u patentu 1997. godine s tvrtkom Toyota po prvi puta upotrijebili potpuni pozitivni kalup (engl. *full male support*). U ovom slučaju nije omogućen pomak metalne ploče prema dolje, već je ona fiksna.

Murata *et al*. [150] su s tvrtkom Toyota 1998. godine patentirali inkrementalni postupak oblikovanja u kojem je umjesto polukuglastog (engl. *hemispherical*) korišten segmentirani alat, koji tijekom postupka oblikovanja nije cijelo vrijeme u kontaktu s metalnom pločom.

Takashi *et al*. [187] su s tvrtkom Hitachi također patentirali alat za inkrementalno oblikovanje 1998. godine, koji ima više okretnih valjaka koji su u kontaktu s metalnom pločom te na taj način vrše oblikovanje.

Yoshikawa *et al*. [204] su s tvrtkom Hitachi 1998. godine primijenili postupak inkrementalnog oblikovanja na metalnim panelima koji bi se ugrađivali u dizala. Primjena takvih panela se je koristila prilikom izrade dizala prema individualnim zahtjevima kupca.

Matsuda *et al*. [131] su s tvrtkom Toyota 1998. godine patentirali još jedan postupak inkrementalnog oblikovanja kod kojega se glavni alat i pomoćni alat gibaju sinkronizirano. Na taj način se omogućava manje stanjenje metalnog lima prilikom postupka oblikovanja te se sprječava njegovo gužvanje.

Kono *et al*. [104] su s tvrtkom Honda 2000. godine patentirali proces inkrementalnog oblikovanja s postupkom preoblikovanja, čime se smanjuje stupanj stanjivanja metalnog lima.

Od 2000. godine pa nadalje inkrementalno oblikovanje postaje interesom i u zapadnim zemljama svijeta, pretežito u Europi. Do interesa u zapadnim zemljama svijeta je došlo nakon što je navedeni postupak predstavljen na CIRP godišnjem skupu 1997. godine [62]. Budući da je navedeni postupak oduševio prisutne istraživače svojom jednostavnošću došlo je do naglog porasta istraživanja u tom području. Prve publikacije znanstvenih radova iz zapadnog dijela svijeta slijede 2001. godine.

Luttgeharm je u patentnu [118] iz 2001. godine te u njegovoj dopuni [119] iz 2003. godine predstavio proces koji je vrlo sličan postupku rotacijskog optiskivanja, zapravo može se reći da je to jedna od varijanti rotacijskog optiskivanja. Kod ovog postupka obradak je stacionaran dok alat opisuje njegovu površinu, pri čemu omogućava izradu i dijelova nesimetričnih oblika. Luttgeharmov proces je vrlo sličan inkrementalnom oblikovanju u dvije točke (TPIF) s potpunim pozitivnim kalupom.

Honda je 2002. godine postala prva automobilska kompanija kojoj je odobren internacionalni patent [70] [71] [72] za područje inkrementalnog oblikovanja. Patent se temelji na inkrementalnom oblikovanju s negativnim kalupom, koji omogućuje izradu konkavnih i konveksnih proizvoda. Ovaj patentirani postupak oblikovanja je korišten i u komercijalne svrhe 2002. godine kada je Honda zajedno s tvrtkom Amino izrađivala dijelove za sportski oldtimer S800. Najpoznatija primjena ovog postupka inkrementalnog procesa oblikovanja je prilikom izrade haube za prethodno navedeni automobil.

Od zapadnih automobilskih kompanija samo dvije kompanije su zatražile zaštitu patentom.

Godine 2004. tvrtka BMW je zaštitila proizvodni postupak [26] [75] za proizvodnju individualnih dijelova za automobile pri čemu su korišteni postojeći standardni automobilski dijelovi.

Druga zapadna automobilska kompanija koja također posjeduje patent na području inkrementalnog je Daimler-Chrysler (Stuttgart). Navedeni patent [52] je iz 2006. godine, a riječ je o procesu inkrementalnog oblikovanja u dvije točke (engl. TPIF) kod kojega je upotrijebljen potpuni kalup tipa kostur (engl. *skeleton*).

Prema znanstvenom radu Jeswieta *et al*. [92] jedni od prvih autora koja su u svojim radovima dokazali da se inkrementalno oblikovanje u jednoj točki (SPIF) može izvesti na komercijalno dostupnoj 3-osnoj CNC glodalici su Jeswiet i Hagan [96], Leach i *et al*. [109] i Filice *et al*. [67].

Jeswiet i Hegan su u radu [96] iz 2001. godine inkrementalno oblikovanje u jednoj točki primijenili prilikom izrade reflektirajućih dijelova za prototip prednjeg automobilskog

fara kao i prilikom izrade toplinske i bučne izolacije za primjenu na ispušnoj grani vozila.

Leach i *et al.* su radu [109] iz 2001. godine objasnili primjenu inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki prilikom izrade prototipova i malih serija.

Filice i *et al*. su u svom radu [67] iz 2002. godine eksprimentalno pokazali primjenu inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki uz pomoć CNC glodalice te su zaključili da inkrementno oblikovanje u jednoj točki karakterizira mehanika deformacije lokalnog istezanja koja određuje *krivulju granične deformabilnosti* – KGD (engl. *Forming Limit Curve* – FLC) koja je sasvim drugačija od tradicionalne.

Jeswiet je u radu [95] iz 2004. godine uspješno primijenio postupak inkrementalnog oblikovanja prilikom izrade sjedala i spremnika za gorivo za motocikl.

Micari je u svom radu [144] iz 2004. godine postupak inkrementalnog oblikovanja iskoristio u području medicine prilikom izrade individualne imobilizacije za gležanj. Prilikom postupka izrade korišten je obrnuti inženjering (engl. *reverse engineering*).

Jeswiet *et al*. su u radu [94] iz 2005. godine mjerili sile tijekom SPIF i TPIF procesa oblikovanja aluminijskog lima AA 3003-0 debljine 1,21 mm. Mjerenje sila je uspješno provedeno s dva različita tipa senzora i za dva različita postupka inkrementalnog oblikovanja. Sile su kod TPIF postupka oblikovanja mjerene za tri različita kuta vučenja, iznose: za ϕ = 30° dobivena je sila F_{zmax} = 289 N, za ϕ = 40° je dobivena sila F_{zmax} = 445 N i za ϕ = 50° je dobivena sila F_{zmax} = 596 N. Dok kod SPIF postupka oblikovanja maksimalne sile u aksijalnom smjeru su iznosa oko F_a = 450 N za lim debljine 1.21 mm i izrađen od AA 3003–0.

Ambrogio *et al*. [7] su u svome radu iz 2005. godine uz pomoć pristupa obrnutog inženjeringa i inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki uspješno izradili individualnu imobilizaciju za gležanj od metalnog lima debljine 1 mm. Navedenom tehnologijom uspješno su izradili imobilizaciju kod koje su odstupanja u odnosu na projektiranu površinu manja od 1 mm. Razlog upotrebe ove metode bio je izraditi imobilizaciju kod koje nisu upotrjebljeni debeli slojevi punjenja (od pjene ili polimera), već se je izradom visokoindividualne imobilizacije minimizirao razmak između gležnja i osnovne strukture imobilizatora (u ovom slučaju lima).

Jeswiet *et al*. [93] su u radu iz 2005. godine dokazali da je postupak inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki optimalna metoda za proizvodni postupak solarnog kuhala koji je prvenstveno namijenjen za olakšavanje života ljudi iz zemalja u razvoju.

Duflou *et al.* su u radu [53] iz 2007. godine opisali eksperimentu platformu za mjerenje sila prilikom inkrementalnog oblikovanja. Ovaj rad je jedno od prvih istraživanja u kojem su mjerene sile prilikom inkrementalnog oblikovanja. Mjerenje sila je pokazalo da se kod identičnih komada mogu očekivati slični i ponovljivi rezultati mjerenja. Apsolutne maksimalne sile F_p (engl. *peak forming force*) su se prilikom SPIF postupka oblikovanja aluminijskog lima Al 3003-O kretale od najmanjeg iznosa od 380 N za lim debljine 0,85 mm i kut vučenja od 70° pa do 1460 N za lim debljine 2 mm te također kut vučenja od 70°. Zaključeno je da ukoliko se poveća hod po *z*-osi, radijus alata, kut vučenja ili debljina ploče da će shodno tome doći do povećanja sila. Od navedenih parametara hod po *z*-osi ima najmanji utjecaj na silu.

Petek *et al*. su u radu [165] iz 2007. godine proveli studiju u kojoj je izvršena usporedba između konvencionalnog procesa dubokog vučenja i inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki. Provedena je usporedba ekonomskih i ekoloških aspekata oba procesa oblikovanja. Zaključeno je da je za izabranu geometriju postupak inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki optimalan ukoliko gledamo s ekonomskog aspekta prilikom proizvodnje malih serija, ukoliko je potrebno izraditi 625 komada ili više pogodnija je metoda dubokog vučenja. Umjesto konvencionalnih tekućih lubrikanta upotrjebljeni su tvrdi premazi koji su pogodniji sa stajališta ekologije.

Jackson *et al*. su u radu [90] iz 2008. godine po prvi puta primijenili postupak inkrementalnog oblikovanja na sendvič panelima. Budući da je konvencionalno oblikovanje 3D sendvič panela ograničeno visokim troškovima alata, inkrementalno oblikovanje predstavlja jednu novu i modernu alternativu.

Pepelnjak *et al*. su u radu [163] iz 2008. godine napravili analizu parametara proizvodnje kod pojedinih postupaka izrade dijelova od lima te sve dobivene rezultate su integrirali u jedinstven sustav. Na temelju navedenog izrađena je matrica koja pojednostavljuje izbor postupaka za izradu dijelova od lima deformiranjem prilikom maloserijske proizvodnje. Matrica povezuje konvencionalne i inovativne postupke obrade deformiranjem te omogućava odabir optimalnog postupka.

Takano et al. su u radu [186] iz 2008. godine iskoristili postupak inkrementalnog oblikovanja kao jednu od operacija tijekom hladnog recikliranja metalnog otpada. Konvencialni postupci recikliranja metalnog otpada uključuju taljenje, tijekom kojega se troši ogromna količina energije što uzrokuje ispuštanje velikih količina CO_2 u atmosferu. Upotrebom novih metoda recikliranja, koje se temelje na hladnom recikliranju moguće je izvršiti recikliranje metalnog otpada bez nedostataka koji karakteristični za konvencionalne metode. Hladne metode recikliranja se sastoje od dvije faze, od kojih je prva faza izravnavanje limova, a druga faza je oblikovanje limova. Takano *et al*. su prilikom druge faze uspješno upotrijebili postupak inkrementalnog oblikovanja te time dokazali da se navedeni postupak može koristiti prilikom hladnog postupka recikliranja metalnog otpada.

Duflou *et al*. su u radu [55] iz 2008. godine primijenili postupak dinamičkog lokalnog zagrijavanja na SPIF postupak deformiranja. Ovim hibridni postupak se temelji na upotrebi lasera te sustava aktivnog hlađenja i podmazivanja prilikom SPIF postupka. Kombiniranjem laserskog snopa svijetlosti i brzine protoka tekućine za hlađenje i podmazivanje može se postići fleksibilno namještanje temperaturnog polja prilikom SPIF postupka oblikovanja. Upotrebom ovakvog sustava postiže se smanjenje sile u blizini zone kontakta alata, bolja lokalna deformacija te veća preciznost oblika i dimenzija. Također postignuti su veći maksimalni kutovi vučenja kod testiranih materijala.

Ambrogio *et al*. su u radu [11] iz 2008. godine uspješno primijenili SPIF postupak na magnezijevoj slitini AZ31. Riječ je o magnezijevoj slitini koja je vrlo zanimljiva zbog svojih svojstava, odnosno povoljnog omjera između čvrstoće i mase. Također riječ je o slitini koja se vrlo teško preoblikuje u hladnom. Zaključili su da je moguće značajno utjecati na oblikovljivost ispitivane slitine ukoliko se oblikovanje izvodi u toplom stanju. Maksimalna oblikovljivost je postignuta na temperaturi od 250 °C, što je ujedno i optimalna temperatura kod oblikovanja dubokim vučenjem.

Aerens *et al*. su u radovima iz 2009. godine [1] i iz 2010. godine [2] utemeljili analitički izraz za predviđanje sila tijekom procesa inkrementalnog oblikovanja. Izraz omogućava određivanje tri glavne komponente sile za pet odabranih materijala u ovisnosti o tehnološkim parametrima. Tehnološki parametri koji su uključeni u

navedeni izraz su debljina ploče, kut vučenja, promjer alata, korak po *z*-osi. Dobiveni izraz se je pokazao pouzdanim prilikom predviđanje sila kod pet različitih metalnih materijala.

Durante *et al*. su u radu [57] iz 2009. godine proučavali utjecaj rotacije alata na postupak inkrementalnog oblikovanja. Prilikom oblikovanja krnje piramide iz ploče aluminija AA 7075-T0 je ispitivan utjecaj različitih brzina rotacije te oba smjera rotacije alata. Istraživan je i utjecaj rotacije alata na silu oblikovanja. Zaključeno je da se sila smanjuje s rotacijom alata te kod rotacije u smjeru kazaljke na satu. Kod temperatura je zaključeno da dolazi do različitog zagrijavanja u ovisnosti o brzini rotacije alata. Ispitivan je i utjecaj hrapavost izratka (ploče) te je zaključeno da ona nema znatan utjecaj, a ovisi o tome je li alat u rotaciji ili ne.

Sekine *et al*. su u radu [172] iz 2010. godine uspješno primijenili mikro inkrementalno oblikovanje (engl. *Single Point Micro Incremental Forming* – SPMIF) prilikom izrade kompleksnih oblika iz aluminijske folije debljine 12 µm.

Eyckens *et al*. su radu [65] iz 2010. godine istraživali razvoj površinske deformacije (engl. *surface strain evolution*) tijekom izrade stošca primjenom postupka inkrementalnog oblikovanja. Izvršena je usporedba deformacija dobivenih engl. *Digital Image Correlation* – DIC i deformacija dobivenih implicitnom FE metodom.

Silva *et al*. su u radu [178] 2011. godine predstavili novi pogled koji pomaže prilikom karakterizacije nastanka i širenja pukotina kod SPIF procesa. Ovo novo objašnjenje se oslanja na sveobuhvatno eksperimentalno ispitivanje utjecaja radijusa alata na pojavu lokalizacije (engl. *necking, localisation*) i određivanja granica oblikovanja (engl. *forming limit*) u prostoru glavne deformacije.

Palumbo *et al*. su u svome radu [158] iz 2012. godine primijenili SPIF postupak oblikovanja za oblikovanje modela automobilskih vrata izrađenih iz titanijeve legure (Ti6Al4V). U ovom istraživanju je ispitivan utjecaj povišenja temperature prilikom elektro statičkog zagrijavanja i rotacije alata. Primjena elektrostatičkog zagrijavanja i visokih brzina vrtnje alata se je pokazala kao moguće rješenje problema prilikom oblikovanja teško oblikovljivih materijala poput titanijevih legura.

Ambrogio *et al*. su u svome radu [8] iz 2012. godine primijenili topli ISF postupak (engl. *Hot Incremental Sheet Forming*) prilikom oblikovanja laganih legura (engl. *lightweight alloys*). Ispitivanje su tri lagane legure, koje se često primjenjuju u avio i svemirskoj industriji, a to su aluminijeva legura AA2024-T3, magnezijeva legura AZ31B-0 i titanijeva legura Ti6A4V. Primjenom toplog ISF postupka postignuta je bolja oblikovljivost u odnosu na konvencionalnu ISF metodu.

Kršulja je u radu [106] iz 2013. godine eksperimentalno dokazao da se tankostijeni limovi TS230 i TH415 mogu oblikovati postupkom inkrementalnog oblikovanja. U radu je izveden plan utvrđivanja utjecajnih tehnoloških parametara za navedene materijale te je izvršeno utvrđivanje utjecajnih temperatura, kao i ispitivanje stanjenja lima. U radu je izrađena i računalna simulacija koja daje mogućnost određivanja utjecajnih čimbenika na konačnu kvalitetu procesa.

Xu *et al*. su u radu [200] iz 2013. godine ispitivali utjecaj povećanja rotacije alata od 0 do 7000 min^{-1} prilikom oblikovanja aluminijske slitine AA5952-H32 u krnji stožac uz pomoć SPIF metode. Rezultati su analizirani i obrađeni s obzirom na oblikovljivosti, sile oblikovanja i trendove temperatura kako bi se odredio utjecaj trenja i topline tijekom procesa oblikovanja. Također u radu je ispitivan utjecaj teksture površine alata koja je dobivena postupkom laserskog dubljenja (engl. *Laser Surface Texturing* – LST) na trenje između alata i ploče materijala. Rezultati su pokazali da kod alata kod kojega je površina laserski dubljena je postignuto smanjenje trenja.

Bagudanch *et al*. su u radu [18] iz 2013. godine proučavali utjecaj promjera alata, brzine vrtnje i koraka po *z*-osi na silu oblikovanja tijekom SPIF procesa s varijabilnom geometrijom kuta vučenja (engl. *wall angle*) na pločama od nehrđajućeg čelika AISI 304. Zaključeno je da s povećanjem promjera alata i koraka po *z*-osi dolazi do povećanja sila. Također zaključeno je da povećanje brzine rotacije alata uzrokuje smanjenje sila zbog trenja uzrokovanog kontaktom alata i ploče što uzrokuje porast temperature.

Ambrogio *et al*. su u radu [9] iz 2013. godine pokušali otkloniti glavni nedostatak SPIF postupka oblikovanja, a to je sporost postupka. U radu su primijenili tokarilicu, umjesto glodalice koja se uz robotsku ruku najčešće korištena prilikom postupka inkrementalnog oblikovanja. Na taj način su uspješno ubrzali SPIF postupak

oblikovanja te oblikovali ploče titanija. U radu je izvršena i procjena mikro strukture te mikro tvrdoće čistog komercijalno dostupnog čistog titanija (Titanium grade 2) te često korištene legure Ti6Al4V.

Paniti je u svome radu [160] iz 2014. godine predstavio algoritam adaptivnog upravljanja s varijabilnom dubinom oblikovanja kako bi se spriječilo pucanje ploče materijala uslijed lokalnog stanjivanja. Također u radu je dan pregled na koji način inkrementalno oblikovanje može biti implementirano kao engl. *Manufacturing as a Service* – MaaS infrastruktura.

Bailly *et al*. su u radu [24] iz 2014. godine primijenili SPIF i TPIF postupak prilikom izrade lagane krovne slobodna oblika. Korištenjem ova dva postupka oblikovanja uspješno je izrađen krov koji se sastoji od 140 individualne piramide i 234 individualna trokuta i 140 jednakih spojnih elementa. Svi elementi su izrađeni od nehrđajućeg čelika EN 1.4404. Na ovaj način je uspješno dobivena lagana krovna konstrukcija slobodna oblika sa specifičnom težinom manjom od 16 kg/m^2.

Azevedo *et al*. su radu [16] iz 2015. godine ispitivali utjecaj primjene različitih maziva kod SPIF postupka na kvalitetu površine konačnih dijelova kod aluminija 1050 i čeličnih ploča DP780. Iz dobivenih rezultata su zaključili da što je veća tvrdoća materijala kojega je potrebno oblikovati, da je potrebna niža viskoznost maziva. Što se tiče upotrebe masti zaključeno je da omogućavaju dobru završnu obradu, međutim ukoliko ih se usporedi s uljima njihovi rezultati nisu toliko dobri.

Ricardo N. Pereira Bastos *et al*. su u radu [27] iz 2015. godine ispitivali utjecaj posmaka na SPIF proces oblikovanja čeličnih (DP600, DP780 I DP1000) i aluminijskih ploča (AA1050-H111). Ispitivane su sile oblikovanja, maksimalni kut vučenja i oblikovljivost u rasponu posmaka od 1500 do 12 000 mm/min, dok su ostali parametri kao što su korak po *z*-osi i promjer alata tijekom procesa bili konstantni. Iz dobivenih rezultata je zaključeno da povećanje posmaka smanjuje oblikovljivost i kvalitetu površine kod dvofaznih čelika. Istraživanje je pokazalo da kod aluminija AA1050-H111 promjena posmaka nema utjecaja na oblikovljivost i kvalitetu površine.

Mohammadi *et al*. su u radu [147] iz 2016. godine primijenili hibridnu tehniku oblikovanja, tj. SPIF tehnologiji su pridružili laser (engl. *Laser Assisted Single Point Incremental Forming* – LASPIF), prilikom oblikovanja čelika AISI 5155. Primjenom

lasera prije i tijekom SPIF procesa pokušalo se je postići transformacijsko otvrdnjavanje koje bi utjecalo na poboljšanje geometrijske točnosti. Studija je pokazala da se izradom tvrdog martenzitnog područja može popraviti točnost SPIF procesa, uslijed značajnog smanjenja neželjenih plastičnih/elastičnih deformacija ploče.

Baharudin *et al*. su u radu [23] iz 2017. godine istraživali sile koje se javljaju tijekom oblikovanja legure aluminija AA6061-T6 uz pomoć SPIF postupka. Ispitivan je utjecaj tehnoloških parametara (brzina rotacije alata, posmak, korak po *z*-osi i promjer alata). Primijenjen je Taguchijev plan pokusa. Rezultati su pokazali da je brzina rotacije alata tehnološki parametar koji najviše utječe na silu oblikovanja, nakon kojega slijede korak po *z*-osi, posmak i promjer alata. Također zaključeno je da interakcija između posmaka i koraka po *z*-osi ima znatan utjecaj na vrijednost sila oblikovanja.

Cooper *et al*. su 2017. godine objavili istraživanje [43] u kojem su izvršili analizu potrošnje energije kod pet različitih postupka oblikovanja. U ovoj studiji je izvršeno preliminarno istraživanje postupaka oblikovanja kod vodećih proizvođača automobila i zrakoplova iz SAD-a. U studiji su u obzir uzeti mjerenje električne snage na strojevima za oblikovanje, potreba za izradom kalupa, potrošnja metalnih ploča te mazivo. Studija je pokazala da se SPIF postupkom mogu postići znatne uštede u odnosu na druge postupke oblikovanja kada je riječ o manjim serijama. Utvrđeno je da granica isplativosti SPIF postupka oblikovanja iznosi otprilike 100 do 1000 komada.

Mohammadi *et al*. su u radu [148] iz 2017. godine ispitivali utjecaj zagrijavanja zrakom na geometrijsku točnost komada oblika stošca s malim kutom vučenja izrađenog iz aluminija AA5182-O debljine 1,2 mm. Studija je provedena eksperimentalno i numerički. Za potrebe numeričke simulacije izrađen je model konačnih elemenata u softverskom paketu ABAQUS kako bi se simulirao SPIF proces. Rezultati FE modela su pokazali da inkrementalno oblikovanje pri povišenim temperaturama ima prednosti kao što su povećana točnost zbog smanjenja lokalnog elastičnog povrata materijala i zbog krutog gibanja lima. Analiza deformacija izradka je pokazala da izbočeni dijelovi (engl. *bulge*) i dijelovi stijenke (engl. *wall*) nisu pod istim stanjem deformacija. Rezultati su pokazali da su veće deformacije prisutne kod izradaka koji su oblikovani u hladnim uvjetima te da oni imaju veću zonu deformacije uslijed otvrdnjavanja deformacijom (engl. *strain hardening*) u odnosu na izradke oblikovane pri povišenim temperaturama.

Ambrogio *et al*. su u radu [10] iz 2017. godine primijenili SPF (engl. *Super Plastic Forming*) i SPIF postupak prilikom izrade individualnih proteza u medicini. U istraživanju su korišteni Ti6A14V i Ti6A14V-ELI zbog svoje biokompatibilnosti, niske gustoće, ne magnetskih svojstava i Youngova modula koji je vrlo sličan kosti čovjeka. Oba postupka su se pokazala zadovoljavajućim prilikom brze i jeftine izrade medicinskih implatanata.

Vanhove *et al*. [197] su iste godine SPIF postupak primijenili prilikom izrade fiksacijske ploče za mobilizaciju ključne kosti. Za potrebe izrade implantata korišten je titan grade 2. U radu je prikazana studija modeliranja, oblikovanja, toplinske obrade i odrezivanja fiksacijske ploče. Validacija konačnog implantata je pokazala da su dobivena minimalna odstupanja između implantata i ključne kosti.

Dwivedy *et al*. su u radu [58] iz 2019. godine ispitivali utjecaj tehnoloških parametara na sile oblikovanja prilikom oblikovanja EDD čeličnih limova (engl. *Extra Deep Drawing* – EDD) SPIF postupkom. Eksperimenti su provedeni prema Taguchijevom planu pokusa pri čemu su za parametre uzeti debljina ploče, kut vučenja, promjer alata i pomak po *z*-osi. Kako bi se odredili najutjecajniji faktori i njihova međusobna zavisnost korištena je analiza varijance (ANOVA). Zaključeno je da na prosječnu aksijalnu silu najviše utječe debljina ploče, a zatim korak po *z*-osi. Također debljina ploče je parametar koji najviše utječe na prosječnu radijalnu i maksimalnu radijalnu silu.

Ambrogio *et al*. su u radu [6] iz 2019. godine primijenili dva različita fleksibilna proizvodna procesa, tj. primijenili su postupak aditivne proizvodnje (engl. *Additive Manufacturing* – AM) te SPIF postupak oblikovanja. Uz pomoć korištenja SLS (engl. *Selective Laser Sintering*) postupka su iz materijala AISI 304 i AISI 630 izrađene ploče s točno željenim rasporedom pojedinog materijala. Ova dva nehrđajuća čelika su odabrana budući da imaju slični kemijski sastav, a oba imaju specifična mehanička svojstva. Nehrđajući čelik AISI 304 ima bolju oblikovljivost, dok čelik AISI 630 ima bolja mehanička svojstva i bolju otpornost na koroziju. Primjenom postupka aditivne proizvodnje kod SPIF procesa oblikovanja materijala moguće je postići veću točnost dimenzija i oblika, bolja mehanička svojstva kao i kompleksnije oblike izradaka.

Tayebi *et al*. su u radu [188] iz 2019. godine ispitali oblikovljivost međusobno zavarenih AA 6061 i AA 5083 aluminijskih ploča postupkom zavarivanja trenjem s rotirajućim

alatom (engl. *friction stir welding*) prilikom SPIF postupka oblikovanja. Kao referentna veličina prilikom ispitivanja oblikovljivosti su uzete ploče osnovnog materijala. Kod uzoraka je ispitana vlačna čvrstoća i mikro tvrdoća, analiza raspodjela deformacija i raspodjela debljine, također ispitano je i pucanje ploča tijekom SPIF postupka. Rezultati su validirani numerički i eksperimentalno.

Milutinović *et al*. su u radu [145] iz 2021. godine primijenili SPIF metodu prilikom oblikovanja lima nehrđajućeg čelika X6Cr17 debljine 0,5 mm kako bi izradili osnovnu ploču koja se koristi prilikom izrade zubne proteze. U radu je izvršena usporedba geometrije oblika i mehaničkih svojstava izratka dobivenog SPIF metodom i izratka dobivenog konvencionalnom tehnologijom izrade koja se primjenjuje u stomatologiji. Također na izratku izrađenom SPIF tehnologijom su izvedena metalografska ispitivanja, a izvedeno je i ispitivanje mikrotvrdoće. Rezultati istraživanja su pokazali da primjena SPIF tehnologije omogućuje značajno smanjenje vremena potrebnog za izradu, ne samo osnovne ploče, već cijele zubne proteze. Također primjenom SPIF metode masa ploče zubne proteze je smanjena za otprilike 25% u usporedbi s izratkom koji je izrađen konvencionalnom tehnologijom.

2.2.2. Inkrementalno oblikovanje polimera

Povijesni razvoj postupka inkrementalnog oblikovanja započeo je primjenom na metalima prilikom izrade proizvoda od tankog lima, međutim u posljednjih deset godina došlo je do značajnog porasta broja istraživanja inkrementalnog oblikovana s primjenom na polimernim materijalima. Najnovija istraživanja su pak pokazala izvedivost postupka inkrementalnog oblikovanja i na pojedinim kompozitnim materijalima [31] [41] [42] [116] [157].

Franzen *et al*. su 2008. godine [69] napravili prvi korak prema primjeni ove inovativne tehnologije na oblikovanja polimera. U navedenom istraživanju SPIF tehnologija je primijenjena prilikom brze izrade prototipa i fleksibilne pojedinačne proizvodnje uz pomoć komercijalno dostupnih polimernih ploča polivinil-klorida (PVC).

Sljedeći korak prema razvoju SPIF procesa kod polimera uslijedio iste godine istraživanjem Le *et al*. [108] koji su uz pomoć statističke analize temeljenoj na planiranju eksperimenta (engl. *Design of Experiment* – DOE) proučavali utjecaj glavnih parametara na ukupnu oblikovljivost polipropilenskih (PP) ploča.

Martins *et al*. [126] su 2009. godine proširili prethodna istraživanja uvođenjem četiri nova polimera: polioksimetilena (POM), polietilena (PE), poliamida (PA) i polikarbonata (PC). Istraživanje je pokazalo da su polimeri PE i PA pokazali vrlo visoku duktilonost te da su pogodni prilikom oblikovanja dijelova s velikim kutom vučenja. Polimer PVC je pokazao mali elastični povrat i visoku točnost dimenzija. Kod POM su dobiveni najlošiji rezultati od svih testiranih polimera zbog niske duktilnosti. Glavni nedostatak polimera PA je niska točnost oblikovanja, budući da je kod njega dobiven najveći elastični povrat u usporedbi sa svim testiranim materijalima.

Silva *et al*. [179] su u istraživanju iz 2010. godine osigurali novu fundamentalnu razinu razumijevanja SPIF procesa prilikom oblikovanja polimera postavljanjem teorijskog okvira za rotacijski simetrične uvjete temeljene na membranskoj analizi sa silama trenja pri kontaktu u ravnini koja je sposobna modelirati hladnu plastičnu deformaciju polimera s površinama prinosa osjetljivim na pritisak.

Marques *et al*. [125] su u radu iz 2012. godine izvršili određivanje mehaničkih svojstava i granica oblikovanja za sljedeća četiri termoplasta: polikarbonat (PC), polivinil-klorid (PVC), poliamid (PA) i polietilen tereftalat (PET). Zaključili su da SPIF proces ima veliki potencijal kod brze izrade prototipa iz polimernih ploča kod kojih su potrebne velike dubine oblikovanja. Od testiranih polimera izvanredna svojstva su dobivena kod PET te kod PC koji je tijekom cijelog istraživanja održao svojstvo prozirnosti.

Alkas Yonan *et al*. su u istraživanju [4] iz 2014. predstavili inovativnu i djelotvornu metodologiju za karakterizaciju plastičnog tečenja i pojave otkaza tijekom inkrementalnog oblikovanja polimera u jednoj točki koja omogućava određivanje naprezanja i akumuliranih vrijednosti žilavog loma izravno iz eksperimentalnih vrijednosti deformacije na različitim dijelovima deformiranih ploča.

Alkas Yonan *et al*. su u radu [3] iz 2013. godine predstavili proširenje modela konačnih deformacija nelinearnog viskoplastičnog materijala. Model je prvobitno predstavljen od strane istog autora u radu [4] u kojem je primijenjen na simulaciji konačnih elemenata kod postupaka inkrementalnog oblikovanja termoplasta što je prikazano na PVC-u. Izravna struktura modela je očuvana, a njegovo proširenje se ne temelji na niti jednoj od pretpostavljenih kinematičkih podjela, već koristi sustavnu zamjenu za tenzore deformacija i naprezanja.

Bagudanch *et al*. su u radu [19] iz 2014. godine koristili pojedine materijalne modele za opisivanje ponašanja polimernih materijala podvrgnutih istezanju kako bi se dobile konstitutivne jednadžbe koje bi kvantitativno i kvalitativno predvidjele ponašanje procesa inkrementalnog oblikovanja. Modeli su zatim uvršteni u softver Abaqus te je otkriveno da Marlowov model najbolje opisuje eksperimentalne podatke za PVC i PC, pri različitim brzinama i temperaturama testiranja, točno opisujući njihovo viskoelastično ponašanje.

Bagudanch *et al*. su u istraživanju [17] iz 2015. godine prvi dokazali da postoji utjecaj brzine vrtnje vretena na SPIF proces tijekom obrade polimera. Njihovi rezultati su pokazali da povećanje brzine vrtnje vretena utječe na smanjenje sile oblikovanja zbog topline koja nastaje trenjem između alata i polimerne ploče iz poli-vinil klorida (PVC). Međutim povećanje brzine vrtnje vretena također utječe i na povećanje hrapavosti površine koja je oblikovana SPIF postupkom.

Bagudanch *et al*. su u radu [21] iz 2015. godine pokazali da je uz pomoć postupka inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki moguće izraditi implantat od biokompatibilnog polimera (PCL) koji bi se ugradio u ljudsku lubanju. Međutim najveći nedostatak ove preliminarne studije je za sada nedovoljna preciznost.

Bagadunch *et al*. su u radu [20] proučavali potrošnju energije tijekom SPIF procesa prilikom obrade PC i PVC polimernih ploča. Dobiveni rezultati su pokazali da povećanje koraka po *z*-osi kao i posmaka utječe na smanjenje potrošnje energije. Također pokazali su da smanjenje brzine vretena utječe na smanjenje potrošnje energije.

Davarpanah *et al*. su u radu [45] iz 2015. godine ispitivali na koji način dubina inkrementalnog oblikovanja, brzina vrtnje alata utječu na lom ploče, sile oblikovanja, strukturu i kristaliničnost polimernog materijala. Istraživanje je provedeno na pločama od polivinil-klorida (PVC) i polilaktične kiseline (PLA). Potvrdili su da povećanjem koraka po *z*-osi (Δz) dolazi do povećanja sile F_z i sila u ravnini. Također zaključeno je da povećanjem brzine rotacije alata dolazi do smanjenja sila F_z te sila u ravnini.

Bagudanch *et al*. su u istraživanju [20] iz 2016. godine izvršili analizu potrošnje energije tijekom postupka inkrementalnog oblikovanja polimera u jednoj točki. Dokazali su da povećanje koraka i posmaka dovodi do smanjenja potrošnje energije, isto su u radu iz

2014. godine dokazali Ingarao *et al*. kod metala [79]. Utvrđeno je i da smanjenje brzine vretena uzrokuje smanjenje potrošnje energije. U drugom dijelu rada izvedena je eksperimentalna analiza za PC i PVC te su određeni optimalni parametri s gledišta potrošnje energije, konačne dubine i hrapavosti površine.

Davarpanah *et al*. su u radu [47] iz 2016. godine usporedili SPIF postupak s DSIF (engl. *Double Sided Incremental Forming*) postupkom prilikom oblikovanja ploča od polivinil-klorida (PVC). Zaključeno je da je DSIF postupak kompleksniji, međutim omogućava bolju oblikovljivost te manji broj pogrešaka kao što je neželjeno savijanje polimerne ploče izvan zone oblikovanja.

McAnulty *et al*. [135] su 2017. godine prikupili pojedinosti i rezultate iz 35 relevantnih radova u kojima se istražuje postupak inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki kod metala i polimera. Iz radova su prikupljeni utjecajni parametri koji utječu na oblikovljivost tijekom postupka inkrementalnog oblikovanja. Zatim je izvršena analiza svakog pojedinog parametra kao i njihovih interakcija. Analiza potvrđuje hipotezu o idealnom području SPIF oblikovanja za pojedini parametar kao i njihovu međuovisnost.

Sridhar i Rajenthirakumar [180] su 2016. godine uspješno simulirali proces inkrementalnog modeliranja u jednoj točki za polikarbonat (PC), polipropilen (PP) i polietilen visoke gustoće (HDPE) te izvršili usporedbu dobivenih rezultata s eksperimentalnim rezultatima. Usporedbom su dokazali da se korištenjem analize konačnih elemenata (engl. *Finite Element Analysis* – FEA) i statističkih metoda može uspješno izvršiti predviđanje rezultata kao što su raspodjela debljine, postotak stanjenja, nastanak pogreške i oblikovljivost polimera.

Lozano-Sanchez *et al*. [116] su 2017. godine izradili ploče od polipropilena ojačanog višestijenim ugljikovim nanočesticama (eng. *Multi-Walled Carbon Nanotubes* – MWCNTs) primjenom metodom interkalacije iz taljevine (engl. *melt intercalation*) te uspješno primijenili SPIF postupak oblikovanja.

Bagudanch *et al*. su u istraživanju [22] iz 2017. godine ispitivali utjecaj brzine vretena na oblikovljivost tijekom postupka inkrementalnog oblikovanja polimera u jednoj točki. Ispitivanja su izvršena na pojedinim bionekompatibilnim i biokompatibilnim polimerima. Rezultati su pokazali kako kod polimera koji imaju temperaturu staklastog prijelaza iznad temperature oblikovanja (PC i PVC u njihovom slučaju), povećanjem brzine

vrtnje vretena dolazi do povećanja oblikovljivosti, a očekivani način otkaza je žilavi lom bez prethodnog suženja. Dok kod polimera s temperaturom staklastog prijelaza ispod sobne temperature (PP i UHMWPE) nije tako izražen utjecaj povećanja brzine vrtnje vretena na povećanje oblikovljivosti.

U radu [61] iz 2017. godine Edwards *et al*. su ispitivali utjecaj brzine vrtnje vretena, posmaka, koraka i zagrijavanja osnovnog materijala na elastični povrat materijala prilikom oblikovanja polikarbonata (PC) pomoću postupka inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki. Zaključili su da na elastični povrat ne utječe promjena brzina vrtnje vretena kao niti promjena posmaka (u ispitivanom rasponu 600-800 okr./min i 2540-5080 mm/min). Također su zaključili da povećanje koraka rezultira smanjenjem elastičnog povrata materijala. Smanjene elastičnog povrata ostvareno je i pomoću zagrijavanja uzorka u steznoj napravi nakon postupka oblikovanja. Zagrijavanjem su uklonjena zaostala naprezanja, čime je smanjen elastični povrat. Time se je ova metoda pokazala održivom prilikom smanjenja elastičnog povrata materijala.

U radu [36] iz 2017. godine Centeno *et al*. su dokazali da je uz pomoć SPIF procesa moguće izvršiti izradu individualiziranog bio-kompatibilnog implantata iz polikarbonata (PC) koji bi se ugradio u ljudsku lubanju.

Conte *et al*. su 2017. godine proveli istraživanje [42] s ciljem određivanja utjecajnih faktora kod ISF procesa na obradivost kompozitnih dijelova. Istraživanje je provedeno na ekstrudiranim poliamid 6 (PA6) pločama ojačanim s 15% staklenih vlakana. U radu su ispitani glavni parametri koji utječu na proizvodnju dijelova i izvedivost ISF procesa.

Medina-Sánchez *et al*. su u radu [139] iz 2017. godine ispitivali ovisnost temperatura i sila na konačne dimenzije i kvalitetu površine PVC izradaka dobivenih SPIF postupkom. Kako bi se dobile varijacije kod temperatura i sila, mijenjani su parametri materijal alata i brzina rotacije alata.

Borić *et al*. su u radu [32] iz 2017. dali pregled utjecajnih tehnoloških parametara SPIF procesa prilikom oblikovanja polimera sa stajališta oblikovljivosti. Provedena je analiza dostupnih istraživanja iz navedenog područja te je dan pregled tehnoloških parametra te njihov utjecaj na sam proces oblikovanja. U istraživanju su obuhvaćeni sljedeći tehnološki parametri: promjer alata, debljina polimerne ploče, korak po *z*-osi, posmak, brzina rotacije vretena te njihovih interakcija. U radu su obuhvaćeni polimeri: poliamid

(PA), polikarbonat (PC), polietilen (PE), polioksimetilen (POM), polivinil-klorid (PVC), polietilen tereftalat (PET) i polipropilen (PP).

U istraživanju iz 2018. godine Durante *et al*. [56] su ispitali utjecaj trenja između alata i ploče te razne strategije putanje alata s obzirom na oblikovljivost kao i na dobivenu kvalitetu dijelova izrađenih od polikarbonata (PC). Također ispitano je korištenje alata s pomičnim i nepomičnim vrhom. Kada je riječ o putanjama alata ispitana je UTP strategija (engl. *Unidirectional Tool Paths*), može se definirati kao strategija u smjeru obrnutom od smjera kazaljke na satu) i ATP strategija (engl. *Alternate Spiral Tool Paths*), naizmjenična promjena strategija u smjeru kazaljke na satu i obrnutom od smjera kazaljke na satu). Zaključeno je da je primjenom ATP strategije značajno poboljšana oblikovljivost materijala. Također primjenom ATP strategije je dobivena geometrija stijene izradaka bez defekta kao i bez prisutnog uvijanja, što nije bio slučaj kod UTP strategije.

Medina-Sanchez *et al*. su u radu [138] iz 2018. godine, razvili dvije metode predviđanja aksijalnih sile prilikom SPIF postupka preoblikovanja polimera. Prva metoda je numerička, a oslanja se na metodi konačnih elemenata – MKE (engl. *Finite Element Method* – FEM) dok je druga polu analitička (engl. *semi-analytical*). Metode su potvrđene eksperimentalno na PC i PVC polimernim pločama.

Okada *et al*. su u istraživanju iz 2017. godine [155] razvili novu metodu oblikovanja plastomernih ploča ojačanih ugljičnim vlaknima (engl. *Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics* – CFRT) koja se temelji na postupku inkrementalnog oblikovanja i sustavu optičkog zagrijavanja. Razvijen je i stroj za ovu vrstu oblikovanja koji se sastoji od: robota s vertikalnim pomakom koji kontrolira položaj ploče koja se nalazi u *x*-*y* ravnini, od mehanizma za generiranje uzvratnog gibanja alata za oblikovanje, električnog cilindra za kontrolu položaja mehanizma za uzvratno gibanje i od halogenog svjetla koje se koristi za lokalno grijanje. Osnovne karakteristike oblikovanja razvijene metode procijenjene su na temelju spot-forming testova.

Clavijo-Chaparro *et al.* [41] su 2018. godine pripremili ploče od polimetil metakrilata (PMMA) ojačane nanoglinom Cloisite 30B. Pripremljene su ploče s različitim sadržajem punila. Za potrebe istraživanja provedena je karakterizacija materijala. Također izvršeno je ispitivanje preoblikovljivosti dobivenih materijala na način da je

analizirana maksimalna dubinu stošca koju je moguće postići prije pucanja materijala. Također prilikom SPIF postupka je izvršeno mjerenje maksimalne sile (F_{MAX}) u smjeru *z*-osi.

Ortiz-Hernández *et al*. su u radu [157] iz 2019. godine izradili ploče metodom izravnog prešanja (engl. *compression molding*) iz polietilena vrlo visokih molekulskih masa (UHMWPE) ojačane s titanijevim dioksidom (TiO_2). Napravljena je karakterizacija dobivenog materijala i ispitana su njegova mehanička svojstva. Na kraju je SPIF metoda oblikovanja uspješno primijenjena za potrebu izrade implantata za lice.

Borić *et al*. su u radu [31] iz 2019. godine izradili ploče metodom ekstrudiranja i izravnog prešanja iz tri različite smjese PA12, PA12/Cloisite 93-1% i PA12/Cloisite-3%. Provedena su mehanička ispitivanja i to statička i mehanička. Izvedena je dinamičko-mehanička analiza (DMA), vlačni test i test savijanja. Također provedeno je ispitivanje strukture i morfologije primjenom XRD i TEM metode. Provedena je DSC analiza kako bi se ispitala kristaliničnost i odredile temperature faznog prijelaza. Zaključno je proveden i predpokus kako bi se ispitalo mogu li se navedene polimerno kompozitne ploče oblikovati SPIF postupkom.

3. POLIMERNI NANOKOMPOZITI

3.1. Uvod

Pojam nano je predmetak u nazivu decimalne jedinice (znači 10^{-9}), a prema etimologiji dolazi od grčke riječi *νᾶνος* koja ima značenje patuljak [128] [173]. Na latinskom jeziku riječ *nanus* kao imenica ima značenje 1. patuljak, starmali, dok kao pridjev ima značenje 2. malen, majušan [49] [124].

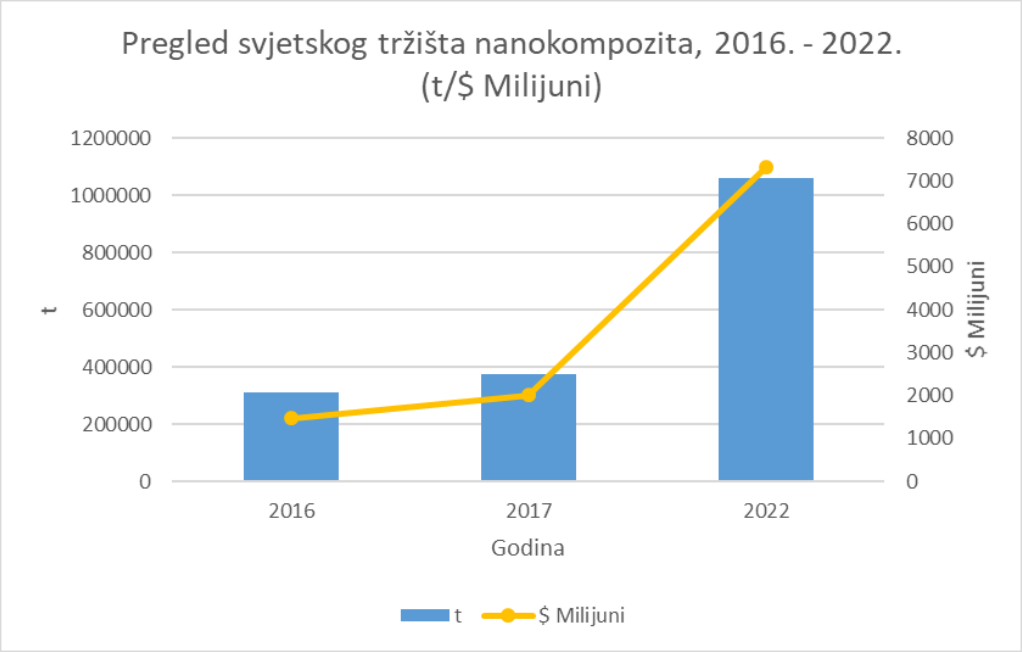
Nano čestice je prvi puta spomenuo Richard Feynman 29. prosinca 1959. godine u svome predavanju održanom na fakultetu Caltech [66]. Međutim u to vrijeme njegovo predavanje nije polučilo prevelik uspjeh niti zaokupilo pažnju znanstvenika. Tek 1990-tih godina njegovo predavanje je ponovno aktualizirano, a jedan od glavnih uzroka su početci istraživanja u području nanotehnologije.

Naziv nanokompozit koristi se za opisivanje širokog raspona materijala u kojima bar jedna komponenta ima submikronske dimenzije (< 1 μm = 10^{-6} m = 10^{3} nm) [89]. Prema mnogo boljoj i restriktivnijoj definiciji, pravi nanokompoziti su iz temelja novi materijali (hibridi) u kojima komponente ili strukture nanometarskih dimenzija pridonose istinski novim svojstvima koja ne posjeduju klasični kompoziti [121]. Zbog svojih karakterističnih svojstava danas se nanokompoziti sve više koriste za inženjerske svrhe, a zasigurno će imati sve značajniju ulogu u proizvodnji materijala u budućnosti [182].

Svjetska potrošnja nanokompozita je svake godine sve veća što prati i svjetsko tržište nanokompozita koje je svake godine sve vrijednije. Prema pregledu BCC Researcha [137] iz 2018. godine potrošnja nanokompozita 2016. godine je iznosila 309 351,4 tona, dok je ukupna vrijednost svjetskog tržišta iznosila gotovo 1,5 milijarde dolara, slika 3.1 . Prema predviđanju [137] za 2017. godinu tržište bi trebalo premašiti 374 374,1 tona / 2,0 milijarde dolara, odnosno do 2022. bi trebalo biti blizu 1,1 milijuna tona / 7,3 milijarde dolara, s predviđenom prosječnom godišnjom stopom rasta (engl. *Compound Annual Growth Rate* – CAGR) od 23,1% u smislu količine te 29,5% u smislu vrijednosti za razdoblje od 2017. do 2022., tablica 3.1.

Tablica 3.1 Pregled i predviđanja svjetskog tržišta nanokompozita do 2022. godine [137]

Vrsta	2016.	2017.	2022.	CAGR [%]
Količina [t]	309351,4	374374,1	1060404,7	23,1
Vrijednost [$ Milijuni]	1464,4	2008,9	7314,8	29,5



Slika 3.1 Pregled i predviđanja svjetkog tržišta nanokompozita do 2022. godine [137].

Glineni nanokompoziti su najkorišteniji tip nanokompozita te zauzimaju najveći udio svjetskog tržišta nanokompozita. Prema BCC Researchu [137] udio glinenih nanokompozita je u ukupnom svjetskom tržištu nanokompozita 2016. godine iznosio 55,2%, dok se prema predviđanjima očekuje da će njihov udio iznositi 66,2% do 2022. godine.

Polimerne kompozite možemo objasniti kao tvorevine kod kojih su punila odnosno ojačala nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici. Razlikujemo sljedeće vrste punila: slojevita punila, vlaknasta ojačala i nanočestice. Kao što je slučaj kod konvencionalnih kompozita, tako i kod nanokompozita kako bismo dobili dobra svojstva potrebno je ostvariti homogenu i termodinamički stabilnu strukturu. Kako bi se postigao navedeni uvjet potrebno je razdvojiti čestice punila koje su međusobno povezane jakim međučestičnim silama. Također potrebno je osigurati dovoljno jaka međudjelovanja na graničnoj površini između punila i samog polimera. Osim prethodno

navedenih zahtjeva potrebno je i ispuniti pojedinačne zahtjeve ovisno o vrsti i tipu nanopunila kako bi došlo do uspješnog stvaranja nanokompozita.

Nova svojstva kod polimernih kompozita su rezultat u promjeni prirode polimera u blizini punila [121]. Međutim kako bi se postigla navedena nova svojstva od krucijalne je važnosti dobro raspršenje nanočestica u polimernoj matrici, budući da se dobrim raspršenjem punila dobivaju povoljna svojstva nanokompozita pri relativno niskim udjelima punila. Ukoliko nije postignuto odgovarajuće raspršenje nanopunila, dobiveni kompozit se neće svrstati u područje nanokompozita, već u područje konvencionalnih kompozita iako su korištena punila nano veličine.

Pitanje koje se često postavlja kada se govori o nanotehnologiji je: „Zašto nanotehnologija (uključujući i polimerne nanokompozite) nema veću komercijalnu primjenu ukoliko se uzme u obzir koliko veliki su izdaci u istraživanje i razvoj te budući da postoji toliko interesa?“. Kao što je opće poznato često je potrebno nekoliko desetljeća kako bi velika otkrića došla do širokog komercijalnog utjecaja, (kao što je bio slučaj kod polietilena, kompozita od ugljičnih vlakana) budući da je u ovom trenutku odnos između troškova i karakteristika izvan realnosti tržišta, potrebni su dodatni napori kako bi se postigla ekonomski konkurentna pozicija. [161]

Primjena polimernih kompozita je u današnje vrijeme vrlo raširena pa se tako polimerni nanokompoziti (engl. *polymer nanocomposites* – PNCs) primjenjuju kao materijali otporni na toplinu, kod potrebe za laganim i vrlo čvrstim konstrukcijskim materijalima, kod elektroničkih sklopova (vodljivi polimeri), prilikom izrade nepropusnih proizvoda, kod struktura ili premaza otpornih na koroziju, prilikom fotoosjetljivih premaza, itd. [146].

Kada je riječ o primjeni nanotehnologije u automobilskoj industriji, istraživanje *National Institutes of Technology* iz 1997. godine je zaključilo da bi se raširenom upotrebom polimernih nanokompozita od strane američkih proizvođača vozila moglo uštedjeti 1,5 milijardi litara benzina tijekom jednogodišnje proizvodnje vozila i time smanjiti emisije ugljičnog dioksida za više od 5 milijardi kilograma [151].

Kako ne bismo govorili samo općenito o primjeni polimernih nanokompozita, u nastavku će biti dan detaljan uvid njihove primjene s konkretnim primjerima iz prakse.

U tablici 3.2 [161] je dan pregled polimernih nanokompozita koji su već pronašli komercijalnu primjenu.

Tablica 3.2 Primjer komercijalne upotrebe polimernih nanokompozita [161]

Polimerna matrica	**Nanopunilo**	**Poboljšanje**	**Primjena**	**Tvrtka/ime proizvoda**
Polamid 6	Raslojena glina	Krutost	Poklopac razvodnog remena	Toyota/Ube
TPO (Termoplastic polyolefin)	Raslojena glina	Krutost/čvrstoća	Bočne stepenice	General Motors
Epoksid	Ugljikove nanocjevčice	Krutost/čvrstoća	Teniski reketi	Babolat
Epoksid	Ugljikove nanocjevčice	Krutost/čvrstoća	Palice za hokej	Montreal: Nitro Hybtorite
Polisobutilen	Raslojena glina	Nepropusnost	Teniske loptice, auto gume, nogometne lopte	InMat LLC
SBR, prirodna guma, polibutadin	Crni ugljik (20-100 nm)	Čvrstoća, trošenje i habanje	Automobilske gume	Various
Različite	Ugljikove nanocjevčice	Električna provodljivost	Elektrostatička disipacija	Hyperion
Nepoznata	Srebro	Antimikrobna	Njega rana, zavoji	Curad
Najlon MXD6, PP	Raslojena glina	Neporpusnost	Spremnici za piće	Imperm: Nanocor
SBR guma	Nije objavljeno	Poboljšana svojstva pneumatika u zimskim uvjetima	Zimski pneumatici	Pirelli
Prirodna guma	Srebro	Antimikrobna	Latex rukavice	
Različite	Silika	Kontrola viskoznosti, tiksotropno sredstvo	Različita	
Poliamid 6, 66, 12	Raslojena glina	Nepropusnost	Automobilski sustav goriva	Ube

Jedna od najpoznatijih komercijalnih primjena polimernih nanokompozita je poklopac razvodnog remena kojega je razvila automobilska kompanija Toyota za vlastite potrebe [161]. Druga primjena u automobilskoj industriji se je dogodila nešto kasnije kada je tvrtka General Motors izradila bočne stepenice kojima se olakšava ulazak u vozila tipa SUV ili terenac, kod kojih je također kao punilo korištena raslojena glina kao što je bio slučaj u prethodnom primjeru kod Toyote.

Osim automobilske industrije polimerni nanokompoziti zainteresirali su još jednu industriju, naime riječ je o industriji sportske opreme. Jedna od prvih primjena upotrebe nanogline kao premaza je ostvarena kod teniskih loptica u vidu sloja s unutrašnje strane debljine 20 nm kojim se sprječava gubitak tlaka (zraka) unutar loptice te se time

produžuje njeno vrijeme upotrebe. Proizvod je predstavljen 2001. godine, a razvila ga je tvrtka InMat [161].

Naime sportska oprema predstavlja jedno od prvih područja komercijalne primjene konvencionalnih kompozita od ugljičnih vlakana. Isto vrijedi i za ugljikove nanocjevčice koje su primijenjene kao punilo u specijalnim teniskim reketima i hokejaškim štapovima zajedno s epoksidnom matricom u svrhu poboljšavanja mehaničkih svojstava. U takvim slučajevima dobivene karakteristike nadilaze ekonomske nedostatke kao što je visoka cijene primjene ugljikovih nanocjevčica [161].

Pirelli je prva automobilska kompanija koja je polimerne nanokompozite upotrijebila za izradu zimskih automobilskih pneumatika. Time su postignuta poboljšana svojstva u zimskim uvjetima u odnosu na konvencionalne pneumatike.

Dosta često nije jasno što točno polimerni nanokompoziti omogućavaju i kojoj mjeri. Stoga je u tablici 3.3 [51] prikazana konkretna usporedba svojstava između osnovnog polimera PA6 i istoimenog polimera s punilom od nanogline. Ukoliko usporedimo poliamid 6 s njegovim nanokompozitom kojemu je dodano 5% nanogline vidljivo je povećanje vlačne čvrstoće za 23,17% te značajno povećanje modula elastičnosti za 69,2%.
Također u tablici 3.4 [182] dana je i usporedba poliamida 12 s njegovim nanokopozitom kojemu je dodano 5,21% nanogline, što je rezultiralo povećanjem manje vlačne čvrstoće za 5% i modula elastičnosti za 48,68%.
U tablici 3.5 [51] je pak dana usporedba temperatura postojanosti oblika (engl. *Heat Deflection Temperature* ili *Heat Distortion Temperature* – HDT). Temperatura postojanosti oblika je temperatura pri kojoj dolazi do zadanog progiba pri definiranom savojnom opterećenju, a ispituje se prema ASTM D648 [14]. Kao što je vidljivo iz tablice 3.5 dodavanjem 5% nanogline temperatura postojanosti oblika je porasla za 68,42%.

Tablica 3.3 Usporedba svojstava između osnovnog polimera PA6 i polimera PA6 s punilom od nanogline [51]

Svojstvo materijala	PA6	Nanokompozit (PA6 + 5% nanoglina)	Promjena (%)
Vlačna čvrstoća, σ_m (MPa)	82	101	23,17
Modul elastičnosti, E(GPa)	2,76	4,67	69,2

Tablica 3.4 Usporedba svojstava između osnovnog polimera PA12 i polimera PA12 s punilom od nanogline [182]

Svojstvo materijala	PA12	Nanokompozit (PA12 + 6% nanoglina)	Promjena (%)
Vlačna čvrstoća, σ_m (MPa)	47,94	50,44	5,21
Modul elastičnosti, *E* (GPa)	1,52	2,26	48,68

Tablica 3.5 Usporedba temperatura postojanosti oblika (HDT) između poliamida 6 i poliamida 6 s punilom od nanogline [51]

Temperatura	PA12	Nanokompozit (PA6 + 5% nanoglina)	Promjena (%)
HDT, °C	57	96	68,42

3.2. Vrste nanokompozita

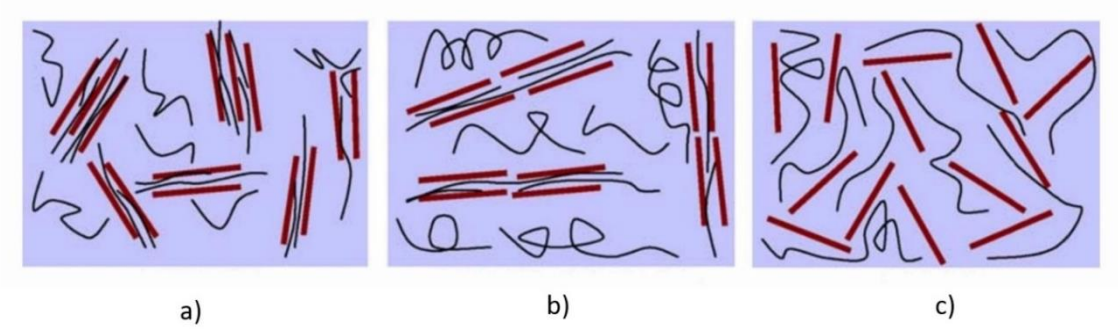
Nanokompozitni materijali se prema vrsti materijala matrice mogu podijeliti u tri različite kategorije: nanokompoziti s keramičkom matricom (CMNCs), nanokompoziti s metalnom matricom (MMNCs) i nanokompoziti s polimernom matricom (PMNCs) [35].

Područje ovog istraživanja biti će polimerni nanokompoziti. Pod polimernim nanokompozitima podrazumijevaju se tvorevine kod kojih su punila ili ojačala nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici [89]. Oni predstavljaju novu alternativu konvencionalno punjenim polimerima. Zbog nanometarske veličine raspršenost (disperzija) punila pokazuje značajno poboljšana svojstva u usporedbi s čistim polimerima ili klasičnim kompozitima, a to su: veća čvrstoća, svojstvo nepropusnosti, poboljšana otpornost na otapala, otpornost na toplinu, smanjena zapaljivost i mnoga druga svojstva.

Tipična nanopunila (tj. ojačala) uključuju [89]: slojevita punila (s nanometarskom debljinom slojeva i pločastom strukturom kao što su npr. 2:1 alumino-silikati), vlaknasta ojačala (ugljikove nanocjevčice i nanovlakna npr.), nanočestice (ojačala, SiO_2 čestice nanometarskih dimenzija, poliedrijski silseskvioksani i sl.).

Polimerne nanokompozite možemo podijeliti na: plastomerne nanokompozite, duromerne nanokopozite i elastomerne nanokompozite. Fokus ove doktorske disertacije biti će plastomerni nanokompoziti.

Kod nanokompozita, ovisno o jakosti njihovih međupovršinskih interakcija razlikujemo nastanak sljedećih vrsta nanokompozita: interkalirani, flokularni i raslojeni nanokompoziti, slika 3.2.



Slika 3.2 Shematski prikaz tri različite vrste nanokompozita na primjeru punila od slojevitih silikata i polimerne matrice; a) interkalarni nanokompozit, b) interkalarni i flokularni nanokompozit, c) raslojeni nanokompozit [170] [171]

Interkalirani nanokompoziti (engl. *intercalated nanocomposites*) su vrsta kompozita kod kojih je polimerna matrica umetnuta u strukturu slojevitog silikata na kristalografski regularan i ponavljajući način bez obzira na omjer punila i matrice. U njihovom međusloju je obično smješteno nekoliko slojeva molekula polimera. [89]

Flokulirani nanokompoziti nastaju međusobnim privlačenjem interkaliranih slojevitih silikata uslijed djelovanja privlačnih sila koje nastaju između hidroksiliranih bridova slojevitih silikata.

Raslojeni odnosno delaminirani nanokompoziti (engl. *exfoliated nanocomposites*) su vrsta nanokompozita kod kojih su slojevi silikata potpuno odvojeni jedni od drugih unutar kontinuirane polimerne matrice. Kod ove vrste nanokompozita je sadržaj punila značajno manji u odnosu na interkalirane nanokompozite. Raslojena morfologija je ujedno i najpoželjniji tip morfologije budući da se kod nje ostvaruje najveća moguća dodirna površina između punila i polimera te optimalna svojstva materijala [38]. Površinom dodira između punila i polimera omogućavaju se njihova međudjelovanja. Međutim navedeni tip morfologije nije uvijek jednostavno i lako postići. Kod nanokompozita s nanopunilom od gline, raslojena struktura se postiže vrlo teško te iz navedenog razloga većina nanokompozita ima interkaliranu strukturu.

Kada se govori o stupnju raslojavanja ili raslojenosti (engl. *degree of exfoliation*) slojevitih silikata npr. u duromernoj matrici on ovisi o nizu faktora, a to su: veličina i broj molekula modifikatora, struktura silikata, umreživala, uvjeti očvršćivanja (temperatura i reakcijsko vrijeme, viskoznost, funkcionalnost smole i sl.). [89]

Ukoliko analiziramo termodinamiku raslojavanja, govorimo o termodinamičkom uvjetu raslojavanja [25] [89] [117] [195] [196] koji glasi (3.1.):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0, \quad (3.1)$$

Gdje je: ΔG promjena slobodne energije, ΔH promjena entalpije, T temperatura, ΔS promjena entropije.

Prilikom procesa interkalacije i polimerizacije ne dolazi do bitnije promjene entropije, dok s druge strane prilikom odvajanja slojeva dolazi do promjena entalpije.
Raslojenost se može poboljšati pomoću ekstrudera i miješalica (uslijed smičnog naprezanja) ili pak primjenom ultrazvuka.
Dennis *et al*. su u radu [48] iz 2001. godine zaključili da povećanje srednjeg vremena u ekstruderu prilikom izrade plastomernih polimernih nanokompozita pozitivno utječe na raslojavanje i raspršivanje, dok s druge strane prekomjerno naprezanje ili pak povratno miješanje negativno utječu na raslojavanje i raspršenje.

3.3. Priprava polimernih nanokompozita

Postupci priprave polimernih nanokompozita na temelju slojevitih silikata razvrstavaju se u tri glavne skupine ovisno o polaznim materijalima i postupcima prerade, a to su [89]: interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine, polimerizacija *in situ,* interkalacija iz taljevine.
Interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine je jedan od postupaka priprave polimernih nanokompozita koji u slučaju slojevitih silikata zahtijeva da su polimer ili pretpolimer topivi u otapalu, a također je nužno da slojeviti silikat bubri u otapalu. Nabubreno punilo se zatim miješa s polimernom otopinom, pri čemu polimerne molekule ulaze između slojeva silikata te dolazi do istiskivanja molekula otapala. Nakon što je otapalo isparilo, zadržava se interkalirana struktura nanokompozita. Kod pojedinih otapala moguće je i potpuno razdvajanje silikatnih slojeva. Najveći nedostatak ovog postupka smatra se korištenje velikih količina otapala.
Polimerizacija *in situ* je postupak kod kojega slojeviti silikat bubri u kapljevitom monomeru ili otopini monomera. Polimerizacija monomera može se inicirati toplinom, radijacijom ili inicijatorima. Ovaj postupak priprave polimera zahtijeva da je punilo u početku dobro raspršeno u monomeru.

Polimerizacija *in situ* je prvi puta uspješno ostvarena 1993. godine prilikom priprave nanokompozita s matricom poliamida 6 i punila MMT (franc. *montmorillonite*, prema mjestu Montmorillon) [102] [103] [193]. Nakon toga slijedi primjena polimerizacije *in situ* i na drugim plastomerima.

Godine 1999. Noh i Lee su polimerizaciju primijenili i na nanokompozitu polistirena (PS) i nanogline [154]. Iste godine Bergman *et al*. su uspješno primijenili polimerizaciju *in situ* na matrici poliolefina i silikatnom nanopunilu [30].

Okamoto *et al.* su pak 2000. godine u svome radu uspješno izvršili polimerizaciju *in situ* na matrici polimetil metakrilata (PMMA) i punila od nanogline [156].

In situ polimerizacija polipropilena i nanogline je po prvi puta prikazana u radu [185] Suna *et al*. 2001. godine. Godinu dana kasnije Jin *et al*. su u svome radu [97] *in situ* polimerizaciju primijenili na polietilenu i glini.

Međutim osim primjene na plastomerima, polimerizacija *in situ* se koristi i prilikom dobivanja duromernih nanokompozita, gdje predstavlja jedan od uobičajenih postupaka priprave.

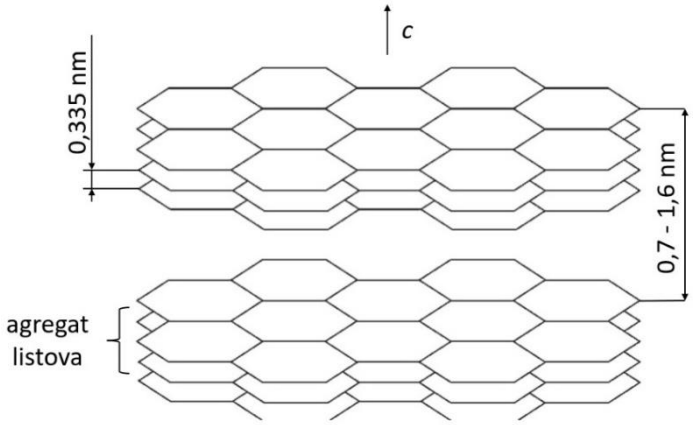
Interkalacija iz taljevine je postupak koji se sastoji od mehaničkog miješanja polimera s odgovarajuće modificiranim punilom nakon čega slijedi postupak temperiranja sustava (engl. *annealing*), koji se izvodi u statičkim uvjetima ili uz mehaničko naprezanje (npr. u ekstruderu ili gnjetilici) iznad temperature mekšanja polimera [89]. Glavna prednost navedenog postupka je što ne zahtjeva upotrebu otapala pa je time ekološki prihvatljiviji u odnosu na druge postupke. Također značajna prednost ovog postupka je što je kompatibilan s postojećim konvencionalnim industrijskim postupcima prerade polimera, kao što su npr. postupci ekstrudiranja, gnjetenja, injekcijskog prešanja. Iz navedenih razloga ovaj postupak je čest odabir prilikom dobivanja polimernih nanokompozita.

Nanokompozite je moguće pripraviti i korištenjem koncentrata odnosno matičnih smjesa (engl. *masterbatch*) [59] [111] [174]. Navedeni postupak sastoji se od dva koraka, pri čemu se u prvom koraku pripravljaju koncentrati kod kojih je sadržaj punila relativno visok (oko 25% masenog udjela), dok sljedeći korak uključuje razrjeđivanje koncentrata polimerom dok se ne postigne željena koncentracija punila [89]. Najveći nedostatak ovog postupka je u tome što zbog dodavanja polimera može doći do

gubitka razdvojne strukture koja je postignuta nekom od metoda priprave polimernih nanokompozita npr. polimerizacijom *in situ.*

3.4. Polimerni nanokompoziti ojačani grafitom

Grafit (njem. *Graphit*, od grč. *γράφειν*: pisati) je alotropska heksagonska modifikacija ugljika koja ima listastu makromolekularnu strukturu. Struktura grafita se sastoji od listova grafita od kojih svaki list sadrži heksagonski posložene atome ugljika, slika 3.3. Svaki pojedini atom je povezan s tri susjedna atoma ugljika kovalentnim vezama. Listovi su međusobno povezani slabim Van der Waalsovim silama. Zbog relativno slabih veza između susjednih listova (grafenskih ravnina) dolazi do premještanja odnosno interkalacije pojedinih atoma, iona i molekula u međuprostor što rezultira povećanjem razmaka između dvije susjedne ravnine. Razmak između dva susjedna lista prosječno iznosi 0,335 nm, dok se razmak između dvaju susjednih ugljikovih atoma koji se nalaze unutar iste ravnine kreće unutar raspona od 0,7 do 1,6 nm [89].

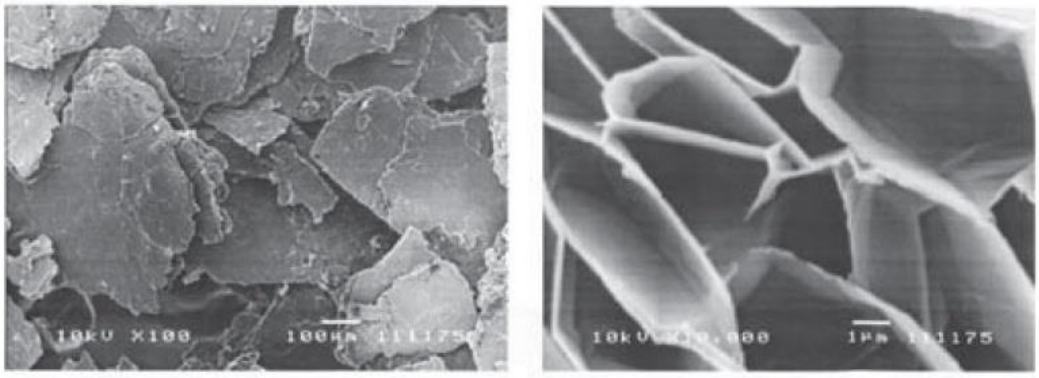


Slika 3.3 Shematski prikaz strukture grafita [89]

Grafit je vrlo zanimljiv kao nanopunilo radi svojih brojnih prednosti, a to su prije svega izvrsna toplinska i električna provodnost te niska cijena [37] [40] [113] [159] [176] [184] [202], zbog tih razloga postao je fokusom istraživanja brojnih znanstvenika.

Prilikom izrade polimernih nanokompozita najčešće se koristi ekspandirani grafit, koji se dobiva naglim zagrijavanjem interkalarnih komponenti [89] [159]. Ekspandirani ili interkalarni grafit se dobiva miješanjem prirodnog grafita sa smjesom koncentrirane dušične i sumporne kiseline. Nakon čega slijedi zagrijavanje, pri čemu dolazi do isparavanja sumporne kiseline te naglog porasta tlaka, što rezultira velikim

proširenjem slojeva duž C-osi. Uslijed proširivanja slojeva dolazi do rasta pora [89] [37], koje su veličine od 10 nm do 10 μm, slika 3.4.



a) b)

Slika 3.4 SEM mikrograf; a) prirodnog grafita, b) ekspandiranog grafita [89]

Kod ove vrste polimernih nanokompozita najčešće ne dolazi do potpunog raslojavanja grafita unutar polimerne matrice iz tog razloga ne govorimo o jednoslojnim listovima, koji su karakteristični kod slojevitih silikata, već o agregatima listova. Postupkom raslojavanja grafitnih čestica, koje su najčešće debljine od 0,4 do 0,6 μm, na slojeve debljine oko 1 nm dobivaju se grafitna ojačala. Dobivena ojačala su visokog omjera duljine naspram debljine (*L*/*D*), u rasponu od 200 do 1500. Raspršivanjem punila unutar polimerne matrice dolazi do izrazito velikog povećanja granične površine (oko 2630 m^2/g) što rezultira značajnim poboljšanjem mehaničkih i fizičkih svojstava novodobivenog materijala [89] [159].

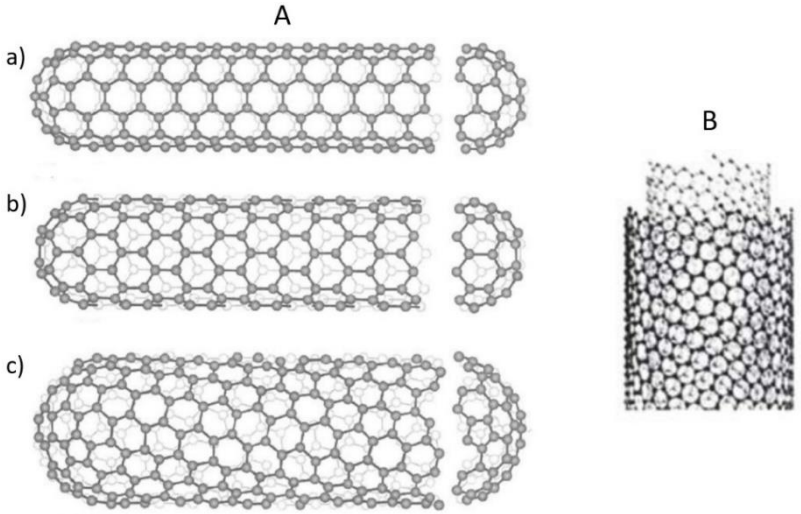
Radi boljeg raslojavanja grafita u poliamidnoj matrici, Cho *et al.* [40] toplinski su tretirali nanopločice ekspandiranoga grafita pri 900 °C, a zatim rabili ultrazvuk i usitnjavanje u kugličnome mlinu.

Li *et al*. [113] predložili su UV/ozonski postupak na ekspandiranom grafitu pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Nakon izlaganja ultrazvuku dobiveno je jednoliko raspršenje i međupovršinska adhezija grafita i epoksidne matrice. Na ovaj način priređeni nanokompoziti su pokazali poboljšana mehanička i električna svojstva.

3.5. Polimerni nanokompoziti ojačani ugljikovim nanocjevčicama

Većina znanstvene bibliografije navodi da je Sumio Iijima [78] zaslužan za otkriće ugljikovih nanocjevčica (engl. *Carbon Nanotubes* – CNTs) 1991. godine. Međutim ugljikove nanocijevi su prvi puta spomenute 1952. [168] godine kada su L.V. Radushkevich i V.M. Lukyanovich objavili slike ugljikovih nanocjevčica promjera 50 nanometara u znanstvenom časopisu Russian Journal of Physical Chemistry. Međutim ovo otkriće prošlo je nezapaženo u ostatku svijeta, budući da je to bilo razdoblje hladnog rata pa je pristup Sovjetskoj bibliografiji bio ograničen. Godine 2006. Montioux i Kuznetsov su objavili članak u časopisu Carbon [149] na temu tko je zaslužan za otkriće ugljikovih nanocijevi budući da većina znanstvene literature navodi 1991. godinu te autora Sumia Iijimu te potpuno zanemaruje otkriće iz 1951. Radushkevicha i Lukyanovicha.

Ugljikove nanocjevčice su grafenske ravnine smotane u bešavne cilindre koji su na svojim krajevima zatvoreni polufulerenskim strukturama [89]. Ugljikova nanocjevčica je jedan oblik ugljika, promjera nanometarske veličine i duljine mikometarske veličine (pri čemu omjer duljine i promjera prelazi 1000) [12]. Razlikujemo jednostijene i višestijene nanocjevčice, slika 3.5. Također razlikujemo tri različita tipa morfologija nanocjevčica: fotelja (engl. *armchair*), cik-cak i kiralne (engl. *chiral*) nanocjevčice.



Slika 3.5 A- Prikaz zamotavanja heksagonskih grafenskih listova u nanocjevčice različitih morfologija: a) fotelja, b) cik-cak, c) kiralna; B- Prikaz višestijene nanocjevčice [107]

Ugljikove nanocjevčice su vrlo zanimljive istraživačima zbog izvrsnih fizičkih i mehanička svojstva. Nanocjevčice je moguće dobiti na razne načine, međutim tri

glavna postupka dobivanja nanocjevčica su: električnim lukom, laserskom abilacijom i kemijskom depozicijom iz parne faze (kemijsko naparivanje, engl. *Chemical Vapor Deposition* – CVD). Postupak s električnim lukom, kao i laserska abilacija sadrže isparavanje ugljika s grafitnih elektroda te njegovu rekombinaciju u nanocjevčice. Postupak kemijske depozicije, tj. kemijskog naparivanja je višestupanjski postupak, a sastoji se od priprave katalizatora nakon koje slijedi sinteza nanocjevčice.

Osim navedenih postupaka dobivanja polimernih nanokompozita ojačanih ugljikovim nanocjevčicama oni se mogu dobiti i pomoću postupaka iz otopine, taljevine ili pak polimerizacijom *in situ*.

Postupak dobivanja polimernih nanokompozita ojačanih ugljikovim nanocjevčicama smješavanjem iz otopine sastoji se od nekoliko faza. U prvoj fazi se u otapalu raspršuju agregati nanocjevčica, što se najčešće provodi pomoću ultrazvuka ili površinski aktivnih tvari. U sljedećoj fazi slijedi miješanje nanocjevčica s polimerom koje se vrši pri sobnoj ili pri povišenoj temperaturi. Završnu fazu predstavlja dobivanje nanokompozita postupkom taloženja nanokompozita ili pak lijevanjem filma.

Dobivanje nanokompozita iz taljevine nije raširenо kod ojačala s ugljikovim nanocjevčicama budući da je glavni nedostatak ovog postupka aglomeracija nanocjevčica, a tako dobiveni kompoziti imaju i lošija svojstva. Rješenje navedenog problema je razvoj matične smjese polimera i nanocjevčica. Navedena metoda omogućava dobru disperziju, a prednost navedene metode je i prihvatljiva cijena.

Polimerizacija *in situ* je metoda dobivanja kompozita kod koje se punilo raspršuje u monomer, a zatim slijedi polimerizacija. Navedena metoda se je pokazala vrlo djelotvornom, a njena prednost je mogućnost stvaranja kovalentne veze između nanocjevčice i polimerne matrice [89].

Thostenson *et al*. su u svome radu [189] iznijeli probleme koji se javljaju prilikom pripreme nanokompozita. Jedan od glavnih problema je postizanje jednolikog raspršenja (dispergiranja) nanocjevčica budući da se među njima javljaju privlačne Van der Waalsove sile, ujedno javlja se i problem njihovog međusobnog ispreplitanja pri čemu najčešće nastaju veliki aglomerati. Aglomerate koji nastaju tijekom sinteze nanocjevčica, je potrebno rasplesti prije raspršenja. Kako bi se izvršilo raspršenje nanocjevčica koriste se metode poput ultrazvučnog raspršenja ili površinske modifikacije.

Sljedeći problem koji se javlja je prilikom priprave nanokompozita je orijentacija nanocjevčica. Orijentacija nanocjevčica u smjeru primijenjene sile omogućava prijenos sile s matrice na ojačalo. Jednolika odnosno jednosmjerna orijentacija nanocjevčica omogućava bolji prijenos električne i toplinske energije.
U dosadašnjim istraživanjima nanocjevčice su se koristile kao punilo kod plastomernih matrica. Nanocjevčice se također primjenjuju i kod duromera i to uglavnom na epoksidnim smolama.

3.6. Ostali nanokompozitni sustavi

3.6.1. Nanočestice

Nanočestice se mogu definirati kao tijela promjera manjeg od 100 nm. Prilikom priprave polimernih nanokompozita najčešće se upotrebljavaju slijedeće nanočestice: metala (Al, Fe, Au, Ag…), oksida (ZnO, Al_2O_3, $CaCO_3$, TiO_2, SiO) i karbida (SiC) [89]. Nanočestice se koriste kako bi se izvršilo poboljšanje mehaničkih, toplinskih i električnih svojstava materijala. Stoga odabir nanočestica ovisi o svojstvima koja je potrebno dobiti. Ukoliko se žele dobiti dobra mehanička svojstva i antikorozivnost koristi se silicijev karbid, ukoliko je potrebno dobiti dobru toplinsku i električnu provodnost vrlo često koristi se aluminij, dok se kalcijev karbonat primjenjuje kao punilo radi niske cijene [89].

Zhang i Singh su u svome radu [205] upotrijebili nanopunilo od Al_2O_3 (veličine 15 nm) kako bi poboljšali mehanička svojstva matrice od poliestera. Ispitivanjem je utvrđeno da dobiveni nanokompozit ima veću žilavost u odnosu na osnovni materijal.

Zhang *et al*. [206] su nanopunilo titanijev dioksid (TiO_2) iskoristili kako bi kod poliamida 66 (PA66) poboljšali otpornost na puzanje te postigli bolju dimenzijsku točnost.

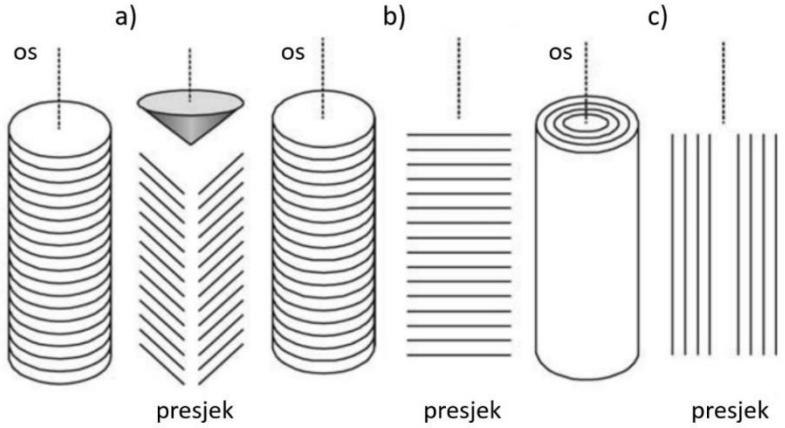
Mahfuz *et al*. su u svome radu [120] u matricu poliuretanske pjene ubacili nanočestice titanijeva dioksida (TiO_2). Dobiveni nanokompozit je pokazao bolja mehanička svojstva (čvrstoću i krutost) u odnosu na osnovni materijal.

Chisholm *et al*. [39] su izvršili istraživanje mehaničkih svojstava kod epoksidne matrice i mikro i nanopunila od silicij karbida (SiC). Ispitivanje je pokazalo da dobiveni

nanokompozit s nanopunilom pokazuje bolja mehanička svojstva u odnosu na nanokompozit s mikropunilom.

3.6.2. Ugljikova nanovlakna

Ugljikova nanovlakna (engl. *Carbon Nanofibers* – CNF) su vlakna promjera od 100 do 200 nm, duljina im je do nekoliko centimetara, dok im je prosječan omjer *L*/*D* >100. Po veličini ugljikova nanovlakna se mogu uvrstiti između ugljikovih nanocjevčica (promjera 1-10 nm) i ugljikovih vlakana (promjera 5-10 μm). Ugljikova nanovlakna mogu biti naslagana na različite načine te tako tvoriti različite strukture, slika 3.6. Jedna od struktura slaganja nanovlakana je oblik riblje kosti, navedena struktura se naziva i slaganje u obliku stošca. Struktura također može biti i u obliku složenih kovanica odnosno igraćih karata. Osim ove dvije strukture pojavljuje se i struktura poznata pod nazivom bambus odnosno paralelni tip. Najčešći tipovi struktura su: riblja kost i paralelni tip.



Slika 3.6 Prikaz tri tipa ugljikovih nanovlakana: a) riblja kost, b) igrače karte, c) paralelni ili cvjetasti tip [87] [98]

Finegan *et al.* [68] su 2003. godine primijenili ugljikova nanovlakna kojima su oksidirali površinu te su ih ugradili u matricu od polipropilena (engl. *Polypropylene* – PP). Dobiven je nanokompozit veće vlačne čvrstoće i modula elastičnosti.

Lee *et al*. su u radu [110] iz 2006. godine korištenjem ugljikovih nanovlakana te epoksidne matrice dobili kompozit koji ima veću tvrdoću te modul elastičnosti u odnosu na epoksid bez nanopunila.

Galetz *et al*. su u svome radu [73] iz 2007. godine primijenili nanovlakna kod polietilena vrlo visokih molekulskih masa (UHMWPE) kako bi dobili kompozit koji ima poboljšana tribološka svojstva.

3.7. Metode karakterizacije nanokompozita

Metode karakterizacije predstavljaju važan segment prilikom priprave nanokompozita budući da omogućavaju uvid u dobivenu strukturu nanokompozita. Na taj način moguće je lakše razumjeti fizička i kemijska svojstava novodobivenih polimernih nanokompozita.

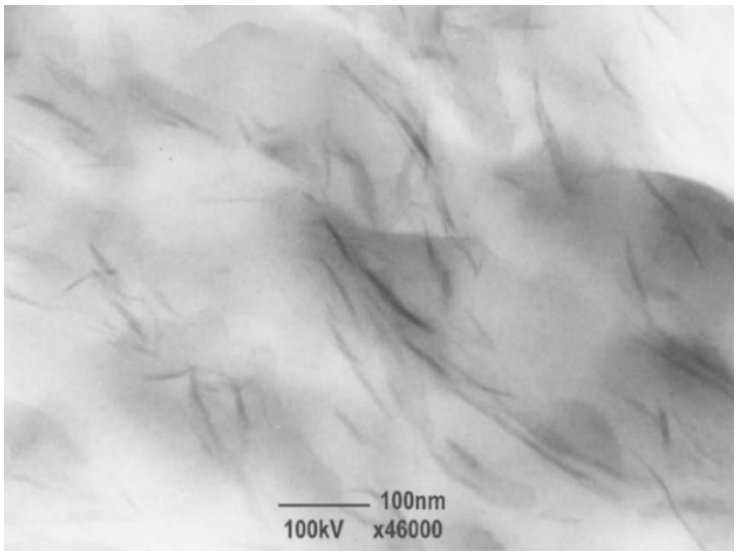
Rendgenska difrakcija (engl. *X-Ray Diffraction* – XRD) predstavlja metodu koja je najčešći izbor prilikom istraživanja strukture polimernih nanokompozita koji su ojačani anorganskim punilom [89]. Ukoliko metoda dijagnosticira pomak ili pak izostanak osnovne refleksije d_{001} onda se može govoriti o interkalaciji ili pak raslojavanju nanopunila. Međutim zbog navedenog izostanka osnovne refleksije d_{001} postoji opasnost da se nesređene taktoide krivo interpretiraju kao potpuno raslojavanje. Ukoliko je pak d-razmak veći od 50 nm postoji mogućnost da ga putem ove metode neće biti moguće detektirati. Metoda također nije pouzdana prilikom detekcije slojeva koji nisu paralelno slagani budući da ih se ne može detektirati. Nedostatak ove metode je i problem određivanja strukture nanokompozita (tj. određivanje raspršenja nanopunila) kod punila koja nemaju dvije jednake dimenzije (npr. ugljikove nanocjevčice ili pak elipsoidne nanočestice). Iz prethodno navedenih razloga metoda rendgenske difrakcije se gotovo uvijek upotrebljava u kombinaciji s drugim metodama karakterizacije prilikom karakterizacije nanokompozita.

Raspršivanje X-zraka pod malim kutem (engl. *Small Angle X-ray Scattering* – SAXS) spada među metode koje su čest izbor prilikom karakterizacije polimernih nanokompozita. Najveći nedostatak ove metode karakterizacije predstavlja pretvorba prikupljenih podataka iz matrice k-prostora (engl. *k-space*) u parametre koji definiraju stvarnu prostornu morfologiju unutar nanokompozita [121].

Metoda raspršivanja X-zraka pod širokim kutom (engl. *Wide Angle X-ray Scattering* – WAXS) se često primjenjuje prilikom karakterizacije nanokompozita budući da je ovaj tip analize relativno jednostavno izvesti. Glavni nedostatak ove metode je da rezultati analize mogu dati krivu sliku o strukturi te da metoda nije kvantitativna.

Transmisijska elektronska mikroskopija (engl. *Transmission Electron Microscopy* – TEM) je isto tako jedna od metoda koja se vrlo često upotrebljava za potrebe karakterizacije nanokompozita. Glavni nedostatak ove metode je taj da je metoda

spora. Također nedostatak koji se često ističe je da metoda prikazuje morfologiju uzorka u malom području, zbog toga je prilikom karakterizacije potrebno izraditi fotografije pod različitim uvećanjima, na različitim mjestima uzorka i različitih orijentacija kako bi se dobio realan pregled morfologije [161]. Za izradu dobrih TEM fotografija od presudne važnosti je dobra priprema uzorka. Prikaz mikrografa nanokompozita dobivenog pomoću transmisijske elektronske mikroskopije, slika 3.7.



Slika 3.7 TEM mikrograf nanokompozita s matricom od poliamida 12 (PA12) i punila od sintetičke gline SOMASIF MAE [136]

Kada je riječ o mikroskopskim metodama karakterizacije nanokompozita upotrebljavaju se još sljedeće metode: pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscopy* – SEM), pretražna tunelirajuća mikroskopija (engl. *Scanning Tunneling Microscopy* – STM) i mikroskopija s pretražnom probom (engl. *Scanning Probe Microscopy* – SPM).

3.8. Utjecaj nanokompozita na ljudsko zdravlje i okoliš

Nanotoksikologija je nova znanstvena disciplina koja se bavi proučavanjem štetnog utjecaja nanomaterijala na ljudsko zdravlje i okoliš [167]. S toksikološkog stajališta nanočestice su vrlo kompleksan problem, koji proizlazi iz njihovih specifičnih svojstava malog promjera i velike površine. Za sada nisu dostupni pouzdani podaci o učincima nanočestica te o njihovoj toksikinetici.

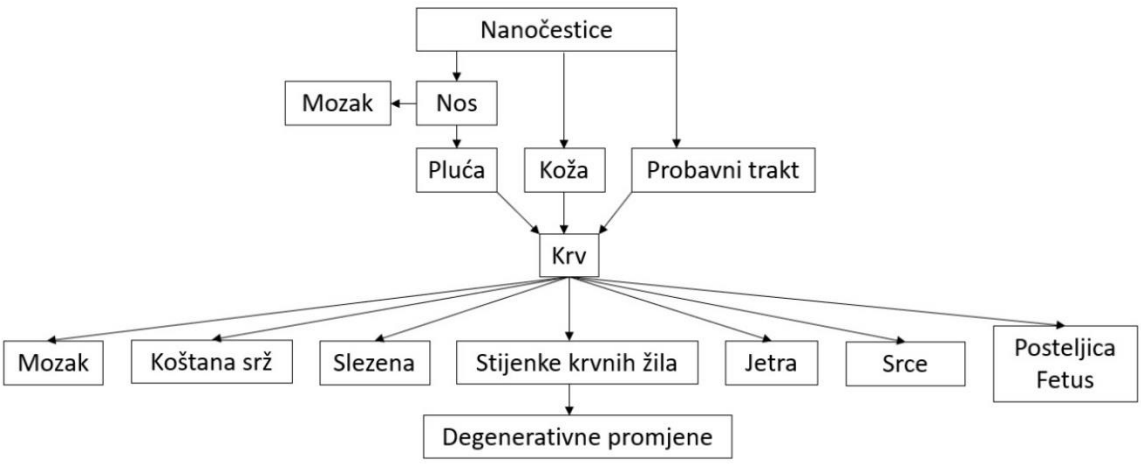
Istraživanja koja se provode s ciljem ispitivanja utjecaja nanomaterijala na zdravlje dijele se na *in vitro*, *in vivo* i epidemiološka [142]. Nanočestice mogu uči u tijelo živog

organizma na sljedeće načine: udisanjem, gutanjem, preko kože ili parenteralno [88]. Čovjek može biti izložen nanočesticama prilikom njihovog razvoja, proizvodnje, upotrebe ili odlaganja [88]. Kada se sagledava utjecaj nanokompozita na zdravlje živih organizama te okoliš nanostrukture se dijele u dvije skupine. U prvu skupinu se svrstavaju nanočestice koje se nalaze unutar pojedinog materijala, dijela ili uređaja (govorimo o fiksnim-integriranim nanočesticama). U drugu skupinu pak spadaju nanočestice koje se nalaze u pojedinim fazama proizvodnje ili uporabe, tada govorimo o slobodnim nanočesticama. Znanstvenici se međusobno slažu da najveću opasnost na zdravlje živih bića i okoliš predstavljaju slobodne čestice, međutim upozoravanju da ne treba zanemariti niti nanočestice koje su integrirane unutar pojedinog proizvoda.

Prvo predavanje u Hrvatskoj na temu utjecaja nanočestica te o njihovim rizicima i toksičnosti, Čatić [44], održano je 17. siječnja 2002. godine na *Zavodu za molekularnu medicinu Instituta Ruđer Bošković*.

Svojstva nanočestica koja se uzimaju u obzir prilikom procijene njihove opasnosti su: veličina, oblik, aglomeracijsko stanje, topljivost i površinska svojstva [44].

Pojedini znanstvenici vjeruju da čovjek s hranom koja sadržava aditive prosječno dnevno unese 10^{12} čestica submikronske veličine (uglavnom TiO_2 i luminosilikate) [115]. Također čovjek nanočestice može unijeti i putem zraka pa tako u vrlo prometnim područjima zrak sadrži od 5000 do čak 3000000 čestica/cm^3 [194]. Na slici 3.8 dan je shematski prikaz mogućnih ulazaka nanočestica u tijelo čovjeka.



Slika 3.8 Mogući načini ulaska nanočestica kod ljudi [100]

3.8.1. Izloženost nanočestica putem dišnih puteva (zraka)

Do sada je poznat tek mali broj istraživanja koja su proučavala utjecaj nanočestica u zraku na čovjeka. Glavni problem koji se pri tom javlja je visok sadržaj nenamjerno proizvedenih nanočestica [181]. Maynard *et al*. su u svome radu [134] proveli istraživanje u kojem je izvršeno mjerenje masene koncentracije ugljikovih nanocjevčica u zatvorenom sustavu. Dobiveni rezultati [134] su pokazali da je masena koncentracija ugljikovih nanocjevčica manja od 53 μg/m^3, a vjerojatno i znatno ispod dobivene vrijednosti. Prilikom navedenog mjerenja istraživači [134] su ustvrdili da je masena koncentracija čestica koje su u prostor ulazile neželjeno između 100 i 500 μg/m^3. Ivanković u svome radu [88] navodi da su slični rezultati dobiveni unutar postrojenja za proizvodnju čađe, gdje je koncentracija čađe nanometarske veličine bila nemjerljiva tijekom proizvodnog procesa, međutim uočene su nanočestice koje potječu od viličara i grijalice na plin. Pri tome autorica [88] objašnjava da mala razina nanometerskih ugljikovih nanočestica je uzrokovana njihovom tendencijom aglomeriranja. Najveća opasnost udisanja nanočestica predstavlja njihova translokacija u druge dijelove tijela kao što prikazuje slika 3.8. U svome radu Brown *et al*. [34] su ustvrdili da ugljikove nanocjevčice ne translatiraju u druge organe. Kreyling *et al*. [105] su proveli eksperimentalno istraživanje na štakorima s nanočesticama iridija gdje su došli do zaključka da je tek manje od 1% čestica translatiralo iz pluća u druge organe (mozak, srce, jetru i slezenu).

Do danas ne postoji velik broj istraživanja u kojima se ispituje utjecaj izloženosti nanočestica putem dišnih puteva na ljudsko zdravlje. Tijekom proizvodnje nano materijala, imperativ mora predstavljati adekvatna zaštita radnika od udisanja nanočestica, budući da dugoročni učinci izloženosti još uvijek nisu poznati [175].

3.8.2. Izloženost nanočestica putem kože

Izloženost nanočestica preko kože postaje sve zanimljivija tema istraživačima budući da u današnje vrijeme sve veći broj nanočestica dolazi u dodir s kožom. Nanočestice u dodir s kožom mogu doći na različite načine, međutim najčešće u dodir s kožom dolaze putem nanočestica u odjeći, kozmetici te zaštitnim sredstvima za sunčanje. Nanočestice u odjeći se koriste kako bi se povećala postojanost boja, kod sportske

odjeće se primjenjuju npr. u dresovima kako bi se smanjili negativni mirisi. U kozmetici se nanočestice koriste u različite svrhe pa se tako nanočestice srebra primjenjuju prvenstveno zbog svojih antibakterijskih i antigljivičnih svojstava stoga ih nalazimo u dezodoransima, u kremama protiv starenja, itd. Primjena nanočestica je vrlo česta i kod krema za sunčanje, gdje su najčešći sastojci titanijev dioksid (TiO_2) i cinkov oksid (ZnO) koji su vrlo djelotvorni protiv UVA i UVB zraka. Također kreme s navedenim sastojkom su prozirne (ne ostavljaju bijele tragove), manje su masne i s manje mirisa [114]. Pojedina istraživanja su naime pokazala da čestice titanijeva dioksida ostaju u površinskim slojevima kože (lat. *stratum corneum*) te ne prodiru u dublje dijelove kože, međutim nije poznato kako djeluju ukoliko osoba ima oštećenu kožu ili pak kožnu bolest [74] [133] [152]. Međutim za očekivati je da će oštećena ili pak bolesna koža imati lošiju barijeru na pojedine nanočestice u usporedbi sa zdravom kožom.

Također i za slučaj utjecaja izloženosti nanočestica putem kože na ljudsko zdravlje se može zaključiti da su potrebna dodatna istraživanja kako bi se razumjeli potencijalni toksični učinci.

3.8.3. Izloženost nanočestica putem probavnog sustava

Nanočestice u probavni sustav mogu dospjeti gutanjem udahnutih čestica, konzumacijom hrane ili vode ili pak putem ruku. Dosadašnja istraživanja [105] [201] upućuju da je ovaj način ulaska nanočestica u organizam malo moguć. Naime probavni trakt posjeduje fizičke barijere, kemijske i stanične barijere (engl. *cell-based barriers*) protiv unosa i širenja nanočestica [175]. Prema dostupnim podatcima smatra se da apsorpcija nanočestica iz probavnog sustava ovisi o njihovim fizičkim svojstvima poput njihove veličine i površine [88].

4. PRIPREMA EKSPERIMENTA

4.1. Eksperimentalna oprema

Za provedbu eksperimentalnog dijela ovog istraživanja osigurana je sva nužna oprema potrebna za provođenje SPIF procesa. Standardna oprema potrebna za provođenje SPIF postupka se sastoji od: alata, stezne naprave i stroja (poglavlje 2.1.).

Glavni dio opreme kod postupka inkrementalnog oblikovanija predstavlja alat. Najčešće se upotrebljavaju konvencionalni alati s zaobljenim vrhom, međutim u današnje vrijeme ispituje se i korištenje nekonvencionalnih alata poput vodenog mlaza (engl. *water jet*). Alate potrebne za postupak inkrementalnog oblikovanja izrađuju sami korisnici, budući da još uvijek nisu dostupni u komercijalnoj prodaji. Kako bi se prilikom inkrementalnog oblikovanja postigao neprekidan dodir alata i materijala obrade nužno je da je alat odgovarajuće geometrije, a to je geometrija alata s zaobljenim vrhom. Ukoliko je pak zahtjev oblikovanja vrlo strmi kut vučenja (engl. *wall angle, drawing angle*), nužno je da je promjer držača alata manji od promjera kugle na vrhu alata. Takvom geometrijom sprječava se dodir između držača i ploče. Osim geometrije sa zaobljenim vrhom ili pak vrhom oblika kugle, postoji mogućnost korištenja i alata s ravnim vrhom koji su Ziran *et al*. [207] koristili prilikom izrade plitkih nagnutih dijelova (engl. *shallow sloped parts*). Prilikom izrade alata najčešće se koriste alatni čelici. U nekim slučajevima kako bi se smanjilo trenje između alata i materijala koji se oblikuje koriste se alati od volfram karbida, tj. tvrdog metala (engl. *cemented carbide*) koji se prevlače prevlakama. Takve vrste prevlaka do sada su korištene samo prilikom oblikovanja raznih metalnih ploča, tj. limova. Kod specijalnih namjena koriste se i alati izrađeni iz polimera kako bi se izbjegla kemijska reakcija s metalom obrade, na taj način se također postiže i bolja kvaliteta obrađene površine [153]. Kada je riječ o promjeru vrha alata on je jedan od utjecajnih čimbenika procesa inkrementalnog oblikovanja. U praksi je veličina alata ograničena veličinom sile kao i najmanjim detaljem koji je potrebno oblikovati ili pak snagom stroja, odnosno ograničenjima stroja [54]. Najčešće se koriste promjeri alata od 6-12 mm, međutim upotrebljavaju se i promjeri alata sve do 100 mm za potrebe oblikovanja proizvoda velikih dimenzija [153]. Prilikom upotrebe alata velikih promjera dolazi do porasta površine dodira te iz tog razloga dolazi do značajnog povećanja potrebne snage stroja. Promjer alata također

ima utjecaj na vrijeme obrade te na kvalitetu obrađene površine. Potrebno je naglasiti da se kod alata manjih promjera može vrlo lako doseći njihova granica opterećenja, pogotovo prilikom oblikovanja teško oblikovljivih materijala kao što su titanij ili nehrđajući čelik [153].

Podmazivanje se kod postupka inkrementalnog oblikovanja koristi kako bi se smanjio trošenje alata te kako bi se dobila bolja kvaliteta obrađene površine. Za potrebe podmazivanja koriste se ulja, masti, voskovi kao i smjesa sapuna i vode. Ulja, masti i voskovi se uglavnom koriste za potrebe oblikovanja metalnih ploča, dok se smjesa sapuna i vode najčešće upotrebljava prilikom oblikovanja polimernih ploča. Odnos sapuna i vode je najčešće u omjeru 1:1. Azevedo *et al*. [16] su došli do zaključka da su tvrdoća ploče i viskoznost sredstva za podmazivanje međusobno povezani, naime što je tvrdoća ploče veća, sredstvo za podmazivanje mora biti s manjim viskozitetom.

Za potrebe izvođenja postupka inkrementalnog oblikovanja osim alata nužan dio opreme su i strojevi koji će pogoniti navedeni alat. Najkorišteniji strojevi za izvođenje inkrementalnog oblikovanja su glodalice, budući da su one zastupljene u gotovo svakom proizvodnom pogonu ili pak znanstvenoj instituciji. Najveća njihova prednost je njihova raširenost i dostupnost, međutim iako su glodalice kruti strojevi nisu napravljeni za visoka dinamička opterećenja i velike aksijalne sile koje se javljaju kod ove vrste oblikovanja [54]. Drugi najkorišteniji strojevi prilikom postupaka inkrementalnog oblikovanja su industrijski roboti (engl. *articulated robots*) ponajviše zbog svoje svestranosti i niskih troškova [54] [140]. Međutim roboti imaju i nedostatke koji se ogledaju u vidu niske krutosti i ukupne točnosti [54] [198]. Posljednju kategoriju predstavljaju samogradni strojevi koji su izgrađeni na temelju linearnih osi ili paralelne kinematike [5] [54]. Paralelna kinematika se kod SPIF postupka ogleda na isti način kao i kod drugih namjena, njene prednosti su visoka krutost, visoka dinamička opterećenja, dok najveći nedostatak predstavlja ograničeni radni prostor [54] [122].

Stezne naprave također spadaju u dio opreme potrebne za izvođenje inkrementalnog oblikovanja. One služe kako bi se u njima pričvrstila ploča te kako bi ostala nepomična tijekom postupka oblikovanja. Ploča se najčešće pričvršćuje u napravu na način da se stavlja na potpornu ploču (engl. *backing plate*) na koju se zatim stavlja držač (engl. *blankholder*) koji se steže uz pomoć vijaka. Bouffioux *et al*. [33] su primjenom

simulacije konačnih elemenata dokazali da efekt klizanja ploče unutar stezne naprave ima veliki utjecaj na silu alata potrebnu za oblikovanje traženog oblika. Rezultati su pokazali da klizanje od 0,08 mm rezultira sa smanjenjem sile na alatu za 16%. Kako bi se spriječilo klizanje nužno je da su vijci na steznoj napravi dovoljno jako stegnuti, međutim moraju biti stegnuti podjednako.

4.2. Eksperimentalni materijal

Za potrebe provođenja eksperimenta potrebno je izraditi željeni nanokompozitni materijal. Pri tome su korišteni polimer PA12 i nanoglina. Navedeni polimer je PA12 je proizvod tvrtke EOS (EOS GmbH, Krailling, Njemačka), pod kodnim imenom PA 2200. Riječ je o bijelom praškastom polimeru s prosječnom veličinom zrna od 60 μm [64]. Ovaj materijal se upotrebljava kod aditivnog postupka selektivnog laserskog sinteriranja (engl. *Selective Laser Sintering* – SLS), također ima izvrsna svojstva, poput visoke čvrstoće i krutosti, materijal ima izvrsno dugoročno ponašanje te je biokompatibilan [64]. Prema proizvođaču temperatura taljenja polimera PA12 2200 je T_m = 176 °C. Temperatura omekšavanja prema Vicatu prilikom zagrijavanja 50 °C/h i opterećenjem od 50 N je 163 °C [64]. Nasipna gustoća PA12 2200 prema EN ISO 60 iznosi 450 kg/m^3, dok je gustoća laserski sinteriranog materijala 930 kg/m^3 [64] [63]. Modul savijanja pri temperaturi od 23 °C je 1500 MPa (EN ISO 178), dok je modul elastičnosti između 1650 MPa i 1700 MPa (EN ISO 527) [63]. Prema Dotchevu i Yusoffu, maseni protok taljevine (engl. *Melt Flow Rate* – MFR) za polimer PA 2200 iznosi od 50 do 60 g/10 min kod sviježeg praha, ovisno o odabranoj seriji (šarži) [50]. Navedeni polimer je korišten kao matrica prilikom pripreme nanokompozita, dok je nanoglina Cloisite 93A korištena kao punilo. Nanoopunilo Cloisite 93A je proizvod tvrtke Southern Clay Products (dio grupacije BYK Additivers & Instruments, Altana AG, Wesel, Njemačka). Navedeni materijal je prirodni MMT modificiran s tercijarnom amonijevom soli, s koncentracijom od 90 miliekvivalenta na 100 g [132]. Razmak između slojeva Cloisitea 93A je 2,36 nm, prema deklaraciji proizvođača, dok je gustoća 1,88 g/cm^3 [132]. Ojačalo Cloisite 93A se dodaje polimerima kako bi se poboljšala fizikalna svojstva, temperaturna postojanost oblika (HDT), koeficijent toplinske rastezljivosti (engl. *Coefficient of Linear Thermal Expansion* – CLTE), smanjila gorivost te propusnost plinova [132].

4.3. Planiranje eksperimenta (DOE)

Planiranje eksperimenta se upotrebljava kako bi se povećala efikasnost izvođenja eksperimenta. Konvencionalni pristup provođenja eksperimenta podrazumijeva variranje vrijednosti jednog parametra dok su vrijednosti ostalih parametara konstantne. Planiranje eksperimenta je statistički alat koji omogućava istovremeno variranje više parametara. Kako bi se dobili podatci o njihovom utjecaju te međudjelovanju potrebno je izvršiti njihovu naknadnu analizu. Metoda planiranja eksperimenta značajno smanjuje broj potrebnih pokusa te na taj način značajno olakšava, ubrzava i pojeftinjuje proces provođenja eksperimenta.

U ovom radu biti će izvedeno planiranje eksperimenta (engl. *Design of Experiment* – DOE) budući da se tijekom postupaka inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki polimernih nanokompozitnih ploča javlja velik broj parametara što bi primjenom konvencionalnog postupka provođenja eksperimenata značilo vrlo velik broj potrebnih eksperimenata.

Prije odabira odgovarajuće metode plana eksperimenta izvršeno je određivanje parametara koji utječu na proces inkrementalnog oblikovanja, kao i određivanje razina za svaki pojedini parametar. Nakon što je proces inkrementalnog oblikovanja detaljno sagledan, definirani su sljedeći utjecajni parametri: promjera alata, sadržaj punila, korak po *z*-osi, posmak, rotacija alata i kut vučenja, tablica 4.1. Vrijednosti parametra definirane su na temelju dosadašnjih istraživanja u području SPIF oblikovanja polimernih materijala [125] [126] te na osnovi rezultata predpokusa (poglavlje 5.5). Za svaki pojedini parametar su definirane razine pa je tako određeno da svaki parametar ima tri razine, osim parametra promjera alata koji ima dvije razine. Na temelju [162] navedenog broja parametara i razina utvrđeno je da bi bilo optimalno odabrati *L18* plan pokusa prema Taguchiju s mješovitim brojem razina (engl. *mixed-level design*), tablica 4.2. Navedeni plan pokusa je optimalan sa ekonomskog stajališta budući da zahtjeva minimalan broj eksperimenata.

Tablica 4.1 Prikaz ulaznih parametara tijekom postupka inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki polimernih nanokompozitnih ploča koji će se koristiti u eksperimentu

Br.	Parametri	Razine		
1.	Promjer alata, *d*	6 mm	8 mm	-
2.	Sadržaj punila, *x*	0 %	1 %	3 %
3.	Korak po *z*-osi, *Δ*z	0,25 mm	0,5 mm	0,75 mm
4.	Posmak, V_f	1000 mm/min	1500 mm/min	2000 mm/min
5.	Rotacija alata, *ω*	1000 min^{-1}	1500 min^{-1}	2000 min^{-1}
6.	Kut vučenja, *ψ*	40 °	50 °	60 °

Tablica 4.2 Pregled *L18* plana pokusa prema Taguchiju za postupak inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki polimernih nanokompozitnih ploča

Br.	Promjer alata [mm]	Sadržaj punila [%]	Korak po *z*-osi [mm]	Posmak [mm/min]	Rotacija alata [min^{-1}]	Kut vučenja [°]
1.	6	0	0,25	1000	1000	40
2.	6	0	0,5	1500	1500	50
3.	6	0	0,75	2000	2000	60
4.	6	1	0,25	1000	1500	50
5.	6	1	0,5	1500	2000	60
6.	6	1	0,75	2000	1000	40
7.	6	3	0,25	1500	1000	60
8.	6	3	0,5	2000	1500	40
9.	6	3	0,75	1000	2000	50
10.	8	0	0,25	2000	2000	50
11.	8	0	0,5	1000	1000	60
12.	8	0	0,75	1500	1500	40
13.	8	1	0,25	1500	2000	40
14.	8	1	0,5	2000	1000	50
15.	8	1	0,75	1000	1500	60
16.	8	3	0,25	2000	1500	60
17.	8	3	0,5	1000	2000	40
18.	8	3	0,75	1500	1000	50

5. PROVEDBA EKSPERIMENTA

5.1. Priprava granulata

Za potrebe ovog istraživanja, izrađene su sljedeće smjese: čisti PA12, PA12 s 1% Cloisitea 93A i PA12 s 3% Cloisitea 93A. Veći udjel gline rezultirao bi krućim nanokompozitom [182] [183], kojega je mnogo teže oblikovati SPIF metodom. Priprava granulata izvršena u Ustav inženýrství polymerů, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

Prvi korak prilikom izrade ploča predstavlja sušenje materijala u sušilici. Polimer PA12 2200 je sušen u sušilici proizvođača Binder (Binder GmbH & Co., Hameln, Njemačka) 24 sata na temperaturi od 60 °C, slika 5.1. Nanoglina Cloisite 93A je također stavljena u jednaku sušilicu te je sušena također 24 sata na temperaturi od 60 °C.

Nakon što je materijal osušen, uslijedilo je vaganje materijala na vagi KERN FCB 24K0.2B (Kern & Sohn GmbH, Balingen, Njemačka) s mjernom rezolucijom od 0,2 g i mjernim područjem do 24100 g. Za potrebu pripreme prve smjese odvojeno je 2000 g PA12 polimernog praha, slika 5.2.

Slika 5.1 Sušenje polimera EOS PA12 2200

Slika 5.2 Vaganje PA12 polimernog praha za potrebu izrade prve smjese

Sljedeći korak prilikom izrade predstavlja priprava granulata, koja je izvršena pomoću Brabender linije za ekstrudiranje (Brabender GmbH & Co., Duisburg, Njemačka). Linija

za pripravu polimerne smjese sastoji se od dvopužnog ekstrudera sa suprotno rotirajućim puževima, Plasti-Cordera, staze za hlađenje i granulatora, slike 5.3 - 5.6. Tehničke karakteristike Brabender dvopužnog ekstrudera dane su u tablici 5.1.

Prije samog postupka ekstrudiranja potrebno je odrediti parametre ekstrudiranja. Odabir radnih parametara potrebno je pažljivo odrediti budući da o njima ovise svojstva dobivenog granulata, a time i konačnog proizvoda (u ovom slučaju ploča). Tijekom procesa ekstrudiranja odabrani su sljedeći tehnološki parametri: temperatura prve zone 180 °C, druge zone 220 °C i treće zone 220 °C, računajući od lijevka do mlaznice, dok je brzina rotacije puža 30 min^{-1}, slika 5.5. i slika 5.6.

Slika 5.3 Prikaz Brabender dvopužnog ekstrudera i Brabender staze za hlađenje

Slika 5.4 Prikaz Brabender granulatora

Slika 5.5. Prikaz radnih temperatura tijekom procesa ekstruzije

Slika 5.6 Prikaz radnih parametara tijekom procesa ekstruzije na Plasti-Corderu

Postupak pripreme granulata započinje dodavanjem smjese u dvopužni ekstruder gdje se smjesa pod utjecajem topline tali te ekstrudira u obliku polimerne žice. Na samom izlasku iz ekstrudera polimerna žica je vruća te još uvijek nije u krutom stanju, iz tog razloga se koristi staza (traka) za hlađenje na kojoj se žica hladi i skrućuje. Takva polimerna žica ulazi u granulator, gdje noževi granulatora žicu sjeckaju na jednaku dužinu te ju pretvaraju u granulat. Riječ je o dinamičnom procesu kojega nije jednostavno uskladiti, budući da broj okretaja ekstrudera mora biti usklađen sa stazom za hlađenje, koja pak mora biti usklađena s brzinom rada granulatora. Ukoliko brzine rada navedenih sustava nisu usklađene dolazi do zastoja u proizvodnji granulata.

Tablica 5.1 Tehničke karakteristike Brabender dvopužnog eksturdera sa suprotno rotirajućim puževima

D	42 mm
L	252 mm
L/D	6
Maksimalna temperatura	350 °C

Konačno dobiveni granulat predstavlja materijal, koji će se koristiti prilikom izrade polimernih ploča, slika 5.7. Nakon što je iz praha PA12 dobiven granulat, isti postupak ponovljen je i prilikom pripreme granulata s 1% gline te prilikom pripreme granulata s 3% gline.

Slika 5.7 Prikaz dobivenog granulata

Kako bi se dobila dobra homogenost i raspršenost (disperzija) Cloisitea 93A u polimernoj matrici, proces ekstruzije je ponovljen tri puta s istim uvjetima smješavanja. Ponavljanje postupka ekstrudiranja je bilo nužno zbog kratkog odnosa duljine ekstrudera *L* naspram njegova promjera *D* gdje je *L*/*D* = 6. Dulje vrijeme zadržavanja u ekstruderu uglavnom pogoduje boljoj raspršenosti (disperziji) punila [48].

5.2. Izrada ploča

Nakon što je izrađen sav potreban granulat, pristupilo se je izradi ploča postupkom izravnog prešanja (engl. *compression molding*). Kako bi se smanjio udio vlage granulat je prije upotrebe sušen u sušilici Binder, 12 sati na temperaturi 35 °C, a zatim 4 sata na temperaturi 60 °C. Za potrebe izrade svake pojedine ploče potrebno je 36 grama suhog granulata, pri čemu je vaganje izvršeno na vagi KERN 440-45 (Kern & Sohn GmbH, Balingen, Njemačka) s mjernom rezolucijom od 0,1 g i mjernim područjem do 800 grama, slika 5.8.

Za potrebe provedbe eksperimenta potrebno je bilo izraditi odgovarajuće ploče. Izrađene su tri vrste ploča od sljedećih smjesa: PA12, PA12/Cloisite93A–1% i PA12/Cloisite93A–3%. Sve ploče su dimenzija 125 mm x 125 mm x 2 mm. Prilikom izrade ploča korištena je oprema Ustav inženýrství polymerů, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

Slika 5.8 Vaganje granulata PA12

Nakon što je granulat izvagan, potrebno ga je ravnomjerno istresti unutar okvira debljine 2 mm te poklopiti s dvije metalne ploče koje su međusobno odijeljene polimernom folijom te prethodno spomenutim okvirom. Sve to zajedno stavlja se u ručnu prešu te se polako steže, slika 5.9. Ručna preša posjeduje grijače koji griju donju i gornju ploču. Prilikom izrade ploča korištena je temperatura od 215 °C za gornju i donju ploču, slika 5.10. Problem koji se javlja prilikom definiranja temperature prešanja je taj da ukoliko je odabrana previsoka temperatura, nastupiti će degradacija polimera, ukoliko je pak odabrana preniska temperatura granulat se neće rastaliti, isto vrijedi i za vrijeme prešanja. Iz navedenog razloga je potrebno odrediti optimalnu temperaturu te vrijeme prešanja. U ovom eksperimentu, polimerne ploče su u preši zadržane još 90 sekundi nakon što je ostvaren čvrst kontakt između ploča i preše.

Slika 5.9 Ručna preša s grijačima

Slika 5.10 Prikaz radnih parametara ručne preše

Po isteku predviđenog vremena ploče se iz ručne preše premještaju u hidrauličku prešu, slika 5.11. Riječ je o preši koja ima mogućnost hlađenja vodom. Prešanje ploča je provedeno pod tlakom od 15 MPa, slika 5.12. Temperatura gornje i donje ploče preše postavljena je na 20 °C, međutim prilikom rada temperatura prešanja nije bila konstanta već se je kretala do maksimalnih 45 °C, slika 5.13. Do porasta temperature dolazi budući da se preša brže zagrije, nego li ju sustav vodenog hlađenje uspije ohladiti. Kalup se unutar preše zadržava 10 minuta, kako bi se ohladio na željenu temperaturu. Nakon isteka predviđenog vremena prešanja, iz preše se izvlači kalup te se iz njega vadi ploča. Isti postupak je korišten prilikom izrade sve tri vrste ploča.

Slika 5.12 Hidraulička preša

Slika 5.11 Prikaz radnog tlaka prešanja

Slika 5.13 Prikaz radne temperature gornje i donje ploče preše

5.3. Mehanička ispitivanja materijala

5.3.1. Ispitivanje vlačne čvrstoće

Najčešći test prilikom karakterizacije mehaničkih svojstava materijala je ispitivanje vlačne čvrstoće. U ovom radu, ispitivana su mehanička svojstva čistog PA12 kao i nanokompozita s 1% i 3% gline.

Ispitivanje vlačne čvrstoće i izrada epruveta je izvršena na Ustav inženýrství polymerů, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Za potrebe ispitivanja vlačne čvrstoće potrebno je izraditi epruvete. Epruvete su izrađene prema normi HRN EN ISO 527-2:2012 [76]. Prilikom izrade epruveta korištena je hidraulična preša Svit (Svit Machinery s.r.o., Zlin, Češka) te alat za prosijecanje, slika 5.14 i 5.15. Za svaku pojedinu smjesu izrađeno je pet epruveta. Vlačno ispitivanje je provedeno na sobnoj

temperaturi, pri brzini od 50 mm/min te u skladu s normom HRN EN ISO 527-3:2019 [77].

Slika 5.14 Hidraulička preša Svit za prosijecanje

Slika 5.15 Alat za prosijecanje korišten prilikom pripreme uzoraka

Nakon što je izrađen dovoljan broj epruveta, pristupilo se je ispitivanju vlačne čvrstoće. Ispitivanje vlačne čvrstoće je provedeno na Galdabini Quasar 25 kidalici (Galdabini SPA, Cardano al Campo, Italija), s maksimalnom silom opterećenja od 25 kN, slika 5.16.

Slika 5.16 Ispitivanje vlačne čvrstoće

Kako bi se odredila mehanička svojstava provedeno je statičko vlačno ispitivanje. Prilikom ispitivanja pozornost se je obratila na vlačnu čvrstoću (σ_m), Youngov modul elastičnosti (E) i istezanje (relativno produljenje) (ε).

Vlačna čvrstoća PA12 je ispitana na pet uzoraka te je dobivena srednja vrijednost od 52 MPa ta vrijednost je uzeta kao referentna, tablica 5.2. Usporedimo li tu vrijednost sa srednjom vrijednošću vlačne čvrstoće nanokompozita PA12 s 1% nanogline, kod nanokompozita je došlo do porasta vlačne čvrstoće za 4%, tablica 5.3. Dok je kod nanokompozita s 3% nanogline došlo do porasta 6%.

Srednja vrijednost Youngova modula elastičnosti za PA12 dobivena je na temelju pet ispitnih uzorka te iznosi 875 MPa, tablica 5.2. Usporedimo li srednju vrijednost Youngova modula PA12 i nanokompozita s 1% nanogline, kod nanokompozita je srednja vrijednost Youngova modula manja za 12%, tablica 5.3. Srednja vrijednost

Youngova modula kod nanokompozita s 3% nanogline je pak veća za 4% u odnosu na dobivenu srednju vrijednost kod PA12.

Što se tiče prekidnog istezanja, opaženo je značajno povećanje (više od 40%) kod PA12/93A kompozita u usporedbi s čistim PA12. Iz dobivenih rezultata, je vidljivo da materijal nije značajno očvrsnuo u ispitivanom rasponu zbog dodatka punila od nanogline. Međutim, dodavanje punila od gline je drastično povećalo oblikovljivost analiziranih nanokompozita, što je ključno za njihovu uspješnu primjenu u SPIF tehnologiji.

Tablica 5.2 Prikaz srednjih vrijednosti i standardnih devijacija u zagradama mehaničkih svojstava za PA12 i nanokompozite [31]

	PA12	PA12/Cloisite 93A–1%	PA12/Cloisite 93A–3%
E [MPa]	875 (±35)	771 (±63)	913 (±62)
σ_m [MPa]	52 (±3)	54 (±1)	55 (±3)
ε [%]	45 (±11)	65 (±12)	67 (±7)

Tablica 5.3 Prikaz usporedbe relativnih srednjih vrijednosti mehaničkih svojstava između PA12 i nanokompozite [31]

	PA12	PA12/9Cloisite 93A–1%	PA12/Cloisite 93A–3%
Rel E [1]	1	-12%	4%
Rel σ_m [1]	1	4%	6%
Rel ε [1]	1	44%	49%

5.3.2. Dinamičko-mehanička analiza

Dinamičko-mehanička analiza (engl. *Dynamic Mechanical Analysis* – DMA) je izvršena u Ustav inženýrství polymerů, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Za potrebe ispitivanja korišten je DMA uređaj Mettler Toledo DMA 1 (Mettler Toledo, Columbus, OH, SAD). Provedene su dvije vrste DMA ispitivanja: vlačno ispitivanje te savijanje u tri točke.

Vlačno DMA ispitivanje je izvršeno u ovisnosti o temperaturi u toplom području. Ispitivanje je provedeno u temperaturnom rasponu od 25 °C do 150 °C, s porastom temperature od 2 °C/min, s frekvencijom od 1Hz i amplitudom od 100 µm. Maksimalna temperatura ispitivanja je niža od temperature taljenja ispitivanog polimera PA12, kao što je vidljivo u poglavlju 5.4. Testiranje je provedeno za sve smjese materijala.

Također ukoliko je riječ o uzorcima koji su deblji od jednog milimetra preporuča se odabir metode savijanja u tri točke, jer bi ova vrsta uzoraka najvjerojatnije bila prekruta za vlačnu metodu ispitivanja [60]. Nakon analiziranja debljine PA i PA-nanokompozitnih ploča od 2 mm, izvršeno je i dodatno ispitivanje savijanja u tri točke. Ovaj tip ispitivanja se koristi prilikom testiranja vrlo krutih uzoraka, kao što su kompozitni materijali ili duromeri, posebno ispod temperature staklastog prijelaza [143]. DMA ispitivanje savijanja u tri točke je provedeno u temperaturnom rasponu od 25 °C do 150 °C, s porastom temperature od 2 °C/min, frekvencijama od 1 Hz, 5 Hz i 10 Hz i s amplitudom od 100 µm. U nastavku je dan detaljan opis odabira frekvencija.

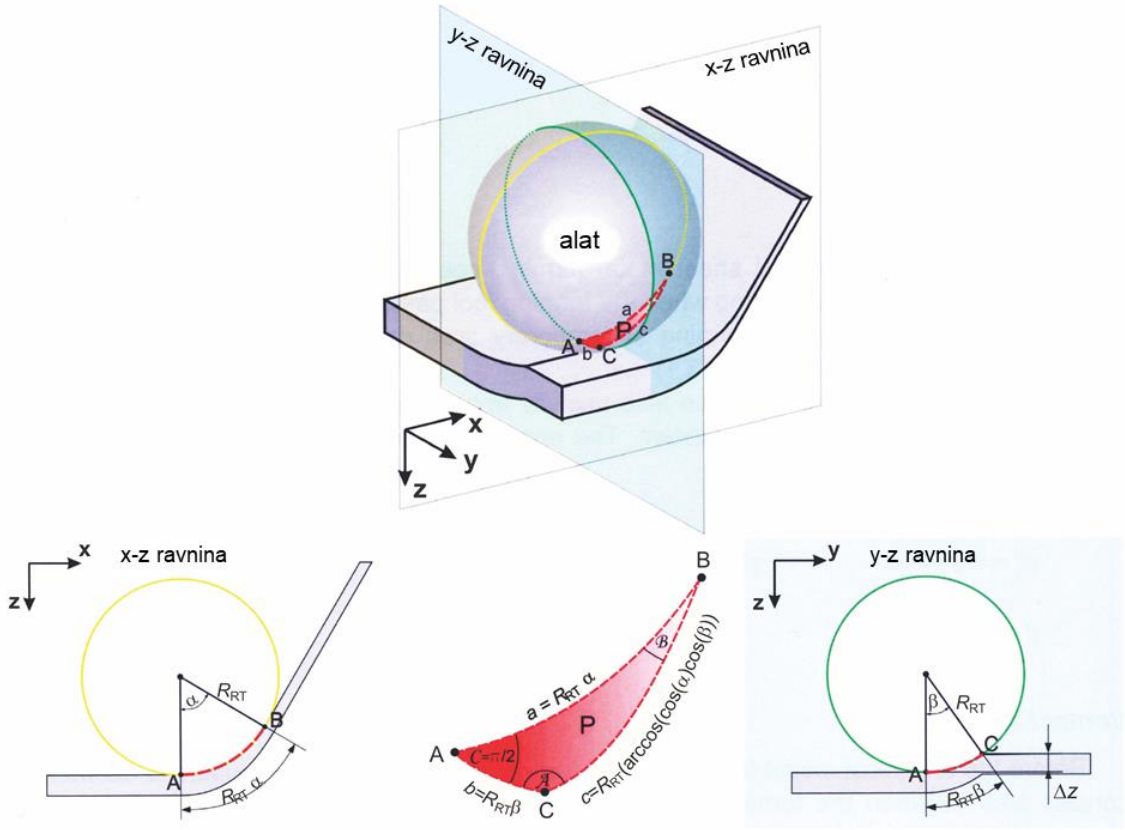
Drugi način odabira frekvencije je na temelju ASTM metoda za DMA testiranje, u kojima su navedeni standardi za pojedinu industriju. Posljednji način odabira frekvencije kod DMA testiranja predstavlja nasumični odabir frekvencije, koji je u praksi vrlo čest, a najčešće se odabire frekvencija od 1Hz ili 10 rad/s [141].

Za potrebu određivanja stvarne frekvencije koja se javlja tijekom SPIF procesa, u obzir su uzeti sferna geometrija alata i putanja alata u jedinici vremena. Kontaktnu duljinu tijekom SPIF procesa ustvrdio je Petek [166], kao što je prikazano na slici 5.17, a određena je uz pomoć izraza (5.1) i izraza (5.2).

$$\beta = \cos^{-1}(1 - \frac{\Delta z}{R_{RT}}) \tag{5.1}$$

$$b = R_{RT} \cdot \beta \tag{5.2}$$

Rezultati za unutarnji kut sfernog trokuta β dobiveni pomoću izraza (5.1) i stranicu sfernog trokuta *b* dobiveni pomoću izraza (5.2) su prikazani u tablici 5.4. U izrazima (5.1), (5.2), (5.3) i (5.4); Δz je korak po *z*-osi (vertikalni korak); R_{RT} je radijus SPIF alata; *t* je vrijeme; v_f je posmak prilikom SPIF postupka; *f* je frekvencija. Međutim utjecajna duljina savijanja prilikom obrade PA ploča SPIF procesom ne može se smatrati samo duljina *b*. Stoga je odabrana tri puta duljina *b* kao utjecajna duljina koja je korištena za proračun frekvencija DMA testa.



Slika 5.17 Određivanje kontaktne površine tijekom SPIF procesa korištenjem sferne geometrije [166]

Nakon što je određen unutarnji kut *β* i stranica *b,* pristupilo se određivanju vremena *t* koje je potrebno da alat prijeđe utjecajno-kontaktnu zonu tijekom SPIF procesa. Prilikom proračuna uvjeta za postupak DMA savijanja u tri točke, odabrane su vrijednosti posmaka tijekom SPIF procesa koje su koristili Martins i Marques [126] [125] v_{f1}=1000 mm/min, v_{f2}=1500 mm/min i v_{f3}=2000 mm/min. Vrijeme *t* je određeno uz pomoć izraza (5.3). Proračunata vremena *t* za tri različita posmaka i različite tehnološke parametre su prikazana u tablici 5.5.

$$t = \frac{3b}{v_f} \tag{5.3}$$

Tablica 5.4 Rezultati unutarnjeg kuta sferičnog trokuta β i stranice sferičnog trokuta b dobiveni iz izraza (1) i izraza (2).

Indeks	**"11"** $\Delta z_1 = 0{,}25$ mm $R_{RT1} = 3$ mm	**"12"** $\Delta z_2 = 0{,}5$ mm $R_{RT1} = 3$ mm	**"13"** $\Delta z_3 = 0{,}75$ mm $R_{RT1} = 3$ mm	**"21"** $\Delta z_1 = 0{,}25$ mm $R_{RT2} = 4$ mm	**"22"** $\Delta z_2 = 0{,}5$ mm $R_{RT2} = 4$ mm	**"23"** $\Delta z_3 = 0{,}75$ mm $R_{RT2} = 4$ mm
β (rad)	0,411	0,586	0,723	0,355	0,505	0,622
b (mm)	1,233	1,757	2,168	1,422	2,021	2,489

Tablica 5.5 Rezultati vremena dobiveni pomoću izraza (3) izraženi u sekundama (s)

Tehnološki parametri	**v_{f1} = 1000 mm/min = 16,67 mm/s A**	**v_{f2} = 1500 mm/min = 25 mm/s B**	**v_{f3} = 2000 mm/min = 33,33 mm/s C**
t_{11}	0,222	0,148	0,111
t_{12}	0,316	0,211	0,158
t_{13}	0,390	0,260	0,195
t_{21}	0,256	0,171	0,128
t_{22}	0,364	0,243	0,182
t_{23}	0,448	0,299	0,224

Frekvencije potrebne za provedbu DMA testa savijanja u tri točke su definirane za različite tehnološke parametre tijekom SPIF procesa. Rezultati dobivenih frekvencija na temelju izraza (5.4) su prikazani u tablici 5.6.

$$f = \frac{1}{t} \tag{5.4}$$

Tablica 5.6 Rezultati frekvencija dobiveni iz izraza (4)

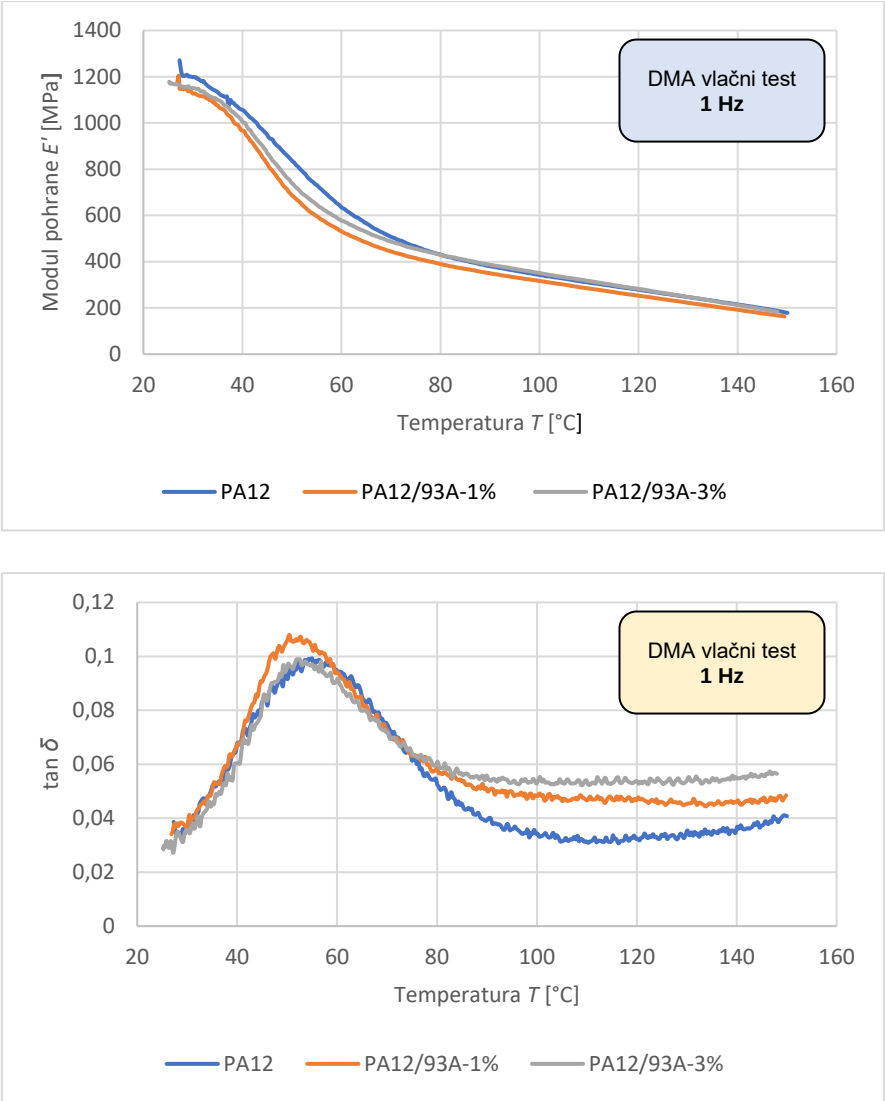
Uvjet	**A [Hz]**	**B [Hz]**	**C [Hz]**
f_{11}	4,50	6,76	9,01
f_{12}	3,16	4,74	6,32
f_{13}	2,56	3,84	5,12
f_{21}	3,91	5,86	7,82
f_{22}	2,75	4,12	5,50
f_{23}	2,23	3,35	4,46

Iz dobivenih rezultata (tablica 5.6) je vidljivo da je minimalna frekvencija koja se javlja tijekom testa iznosi 2,23 Hz, a da maksimalna iznosi 9,01 Hz. Na temelju dobivenih podataka je zaključeno da će se odraditi DMA savijanje u tri točke pri tri različite frekvencije. U prvom DMA testu savijanja u tri točke odbrana je frekvencija od 1 Hz jer je bila ispod minimalne vrijednosti prikazane u tablici 5.11; sljedeća odabrana frekvencija je 5 Hz; dok je treća frekvencija od 10Hz iznad maksimalne frekvencije prikazane u tablici 5.11.

DMA vlačno ispitivanje

Osim statičkog vlačnog ispitivanja za potrebe predviđanja mehaničkih svojstava materijala provedeno je DMA vlačno ispitivanje. Nedavno, je DMA metoda postala ključna kod ispitivanja svojstava funkcionalnih kompozita [15]. Uz pomoć DMA ispitivanja je određena temperatura staklastog prijelaza (T_g) za PA12, PA12/Cloisite 93A–1% i PA12/Cloisite 93A–3%.

Iz rezultata DMA vlačnog testa, određena je temperatura staklastog prijelaza T_g slika 5.18. Određivanje T_g može se učiniti uz pomoć DMA na nekoliko načina. Pri čemu je T_g vidljiv kao veliki pad modula pohrane (E'), kada se promatra na logaritamskoj skali u odnosu na linearnu temperaturnu skalu [164]. Vrijednost T_g se najčešće definirana kao početak opadanja E'; na temelju vrha faktora prigušenja tan δ; i na temelju vrha modula pohrane E' krivulje. [164]. Stoga, je vrh tan δ, određen kao T_g (Slika 5.18–dolje). Određene su sljedeće vrijednosti T_g; čisti PA12 55 °C, PA12/Cloisite 93A–1% 51 °C i PA12/Cloisite 93A–3% 52 °C. Vrijednost T_g je vrlo slična kod svih smjesa; razlike su u rasponu od 5%–7%. Tako dobivene vrijednosti T_g se malo razlikuju od onih dobivenih s DSC metodom. Određivanje T_g iz dobivenih rezultata i dijagrama DMA metode se u ovom slučaju doima manje preciznim nego s DSC metodom. Međutim, malo smanjenje T_g kod PA12/Cloisite 93A–1% je vidljivo u oba slučaja i može imati pozitivan utjecaj na SPIF proces.



Slika 5.18 DMA - vlačni test 1 Hz: (gore) modul pohrane (*E'*) u ovisnosti o temperaturi (*T*) i (dolje) tan *δ* u ovisnosti o temperaturi (*T*) [31]

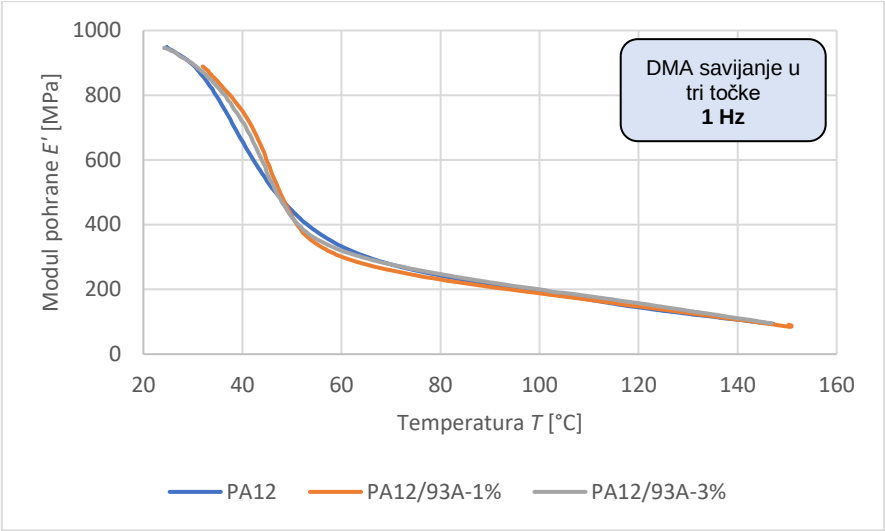
DMA savijanje u tri točke

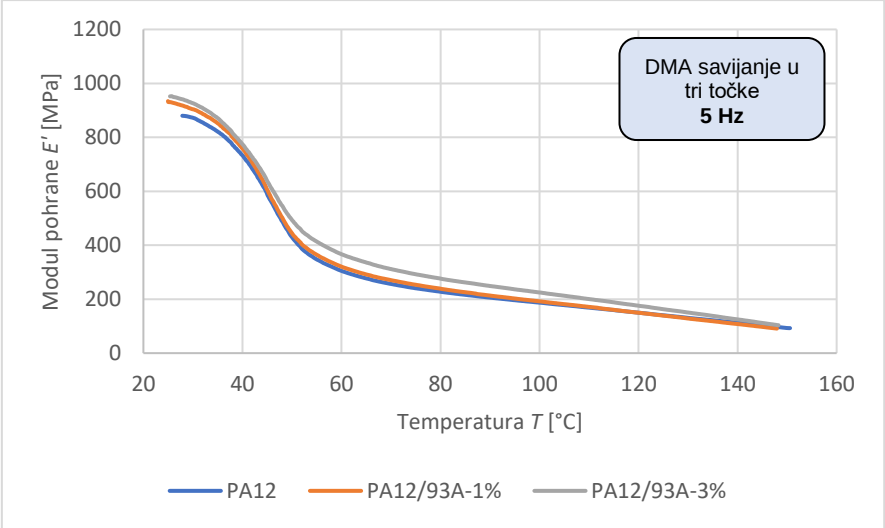
DMA metoda savijanja u tri točke je korištena u uvjetima koji su vrlo blizu stvarnima, koji se javljaju tijekom SPIF procesa. Gore navedeni uvjeti su izračunati uz pomoć izraza (5.1–5.4) navedenih u ovom poglavlju. Slika 5.19 prikazuje modul pohrane, *E'*, za sve tri testirane frekvencije, tj. 1 Hz, 5 Hz, i 10 Hz.

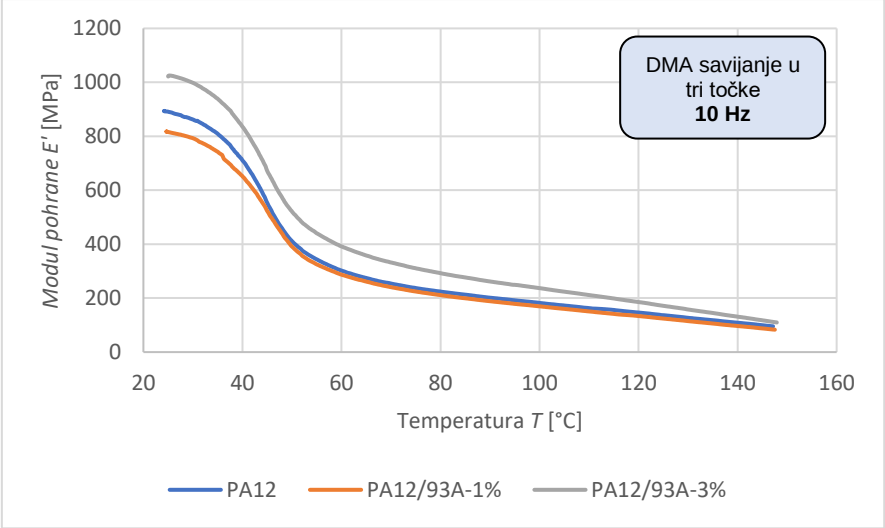
Najprije, na slici 5.19–gore je prikazana frekvencija od 1 Hz. Primijećeno je vrlo slično ponašanje kod smjesa s 1% i 3% Cloisita 93A. Pripravljeni kompoziti imaju malo viši

modul pohrane, *E'*, u usporedbi s čistim PA12 kod nižih temperatura. Svi ispitivani materijali pokazivali su isto ponašanje iznad 80 °C. Na slici 5.19–sredina je prikazana ocjena DMA savijanja u tri točke za ispitnu frekvenciji od 5 Hz. Također i u ovom slučaju, modula pohrane, *E'*, je malo viši kod nižih temperatura u usporedbi s čistim PA12. Malo povećanje *E'* je zabilježeno za PA12/Cloisite 93A–3% u temperaturnom rasponu od 45 °C do 140 °C. Ponašanje PA12/Cloisite 93A–1% je vrlo slično kao i kod čistog PA12. Na kraju su dani DMA rezultati modula pohrane, *E'*, za ispitivanu frekvenciju od 10 Hz slika 5.19–dolje. Modul pohrane je kod PA12/Cloisite 93A–3% viši nego kod čistog PA12 u cijelom temperaturnom rasponu, gdje je najviša razlika 14% kod najniže ispitivane temperature od 25 °C. Suprotno tome, modul pohrane, *E'*, je kod PA12/Cloisite 93A–1% u rasponu od 25 °C do 50 °C niži nego kod čistog PA12 materijala. Najveća razlika je vidljiva pri 25 °C, kontinuirano se smanjuje prema 50 °C, gdje u toj točki konačno nestaje. Od 50 °C naprijed, oba materijala imaju jednaku vrijednost modula pohrane.

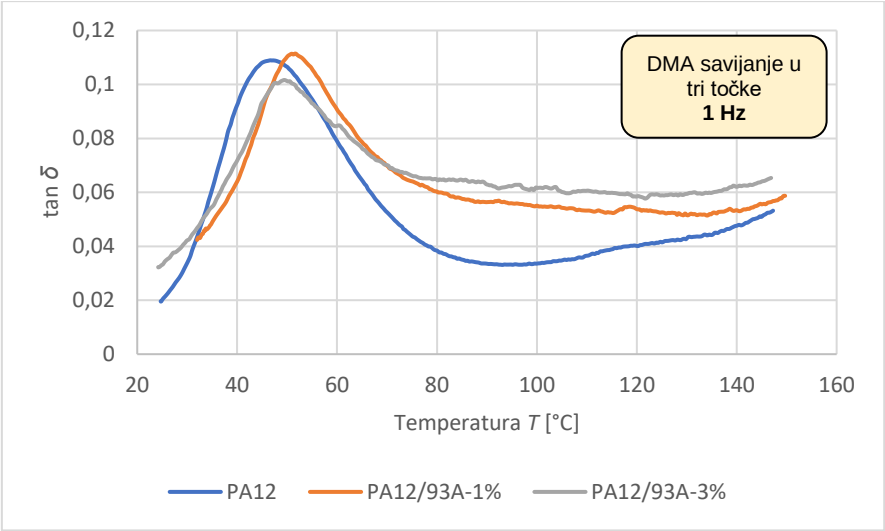
Slika 5.20 prikazuje tangens gubitka (faktor prigušenja), tan *δ*, za sve tri ispitivane frekvencije: 1 Hz (gore); 5 Hz (sredina) i 10 Hz (dolje). Kod sve tri ispitivane frekvencije je analiziran tangens gubitka, tan *δ*, za čisti PA12 i kompozite PA12/Cloisite 93A–1%, PA12/Cloisite 93A–3%. Nadalje, ispitivanje pri 1 Hz, najnižoj frekvenciji, ista frekvencija je korištena i kod DMA vlačnog testa. Vrijednosti, T_α, koja je povezana s T_g, je prikazana u tablici 5.7. Najviša vrijednost je dobivena kod smjese s 1% Cloisita 93A, razlika je svega 6% u usporedbi s čistim PA12 materijalom. Međutim, ovi rezultati nisu uzajamno povezani s podatcima dobivenim od DMA vlačnog testa i s DSC metodom, gdje je vidljivo smanjenje T_α, koja je povezana s T_g. Ove promjene mogu biti povezana s različitim geometrijama uzorka koji se koristi u različitim uvjetima naprezanja i deformacija, djelujući na uzorku tijekom DMA ispitne procedure. Nadalje, raspršenost punila i homogenost materijala mogu igrati važnu ulogu. Kod frekvencija od 5 Hz i 10 Hz, uočene su slične vrijednosti T_α za sve testirane materijale.

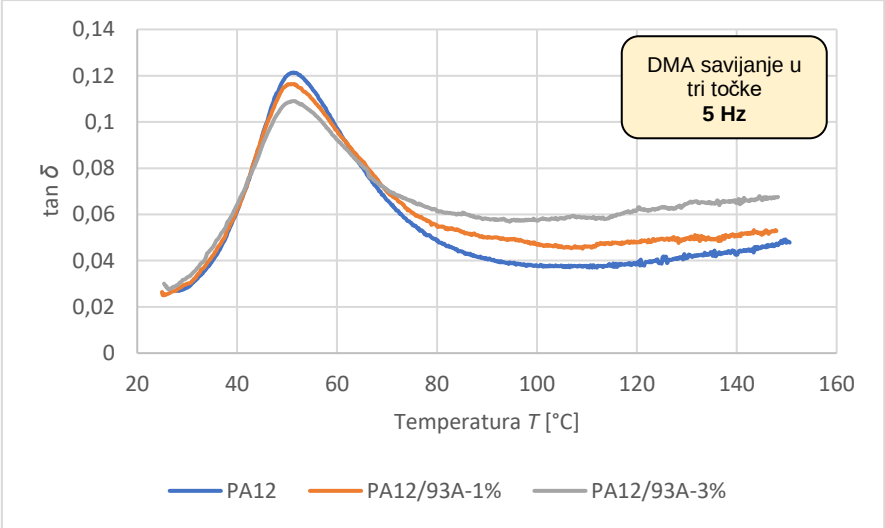


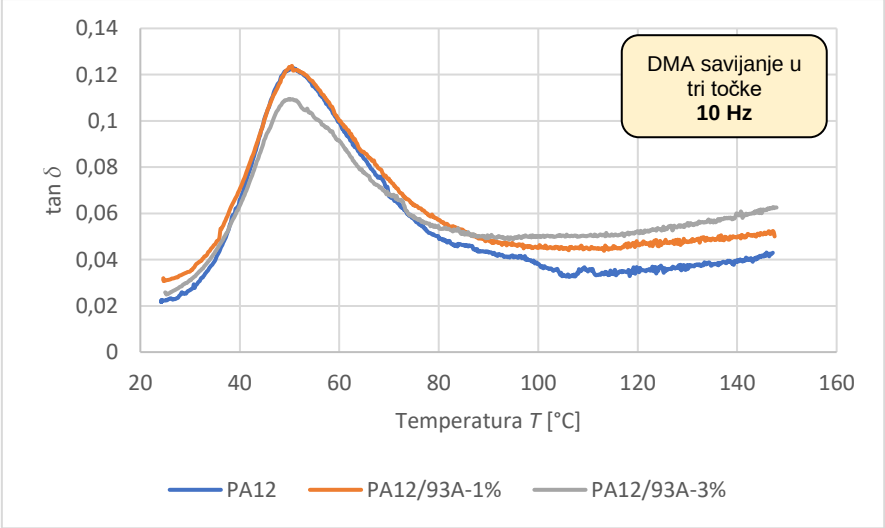




Slika 5.19 DMA savijanje u tri točke: modul pohrane (*E'*) u ovisnosti o temperaturi (*T*) pri frekvenciji od 1 Hz (gore), 5 Hz (sredina) i 10 Hz (dolje) [31]







Slika 5.20 DMA savijanje u tri točke: tan *δ* u ovisnosti o temperaturi (*T*) pri frekvenciji od 1Hz (gore), 5 Hz (sredina) i 10 Hz (dolje) [31]

Iz dobivenih rezultata DMA savijanja u tri točke moguće je zaključiti da promjene mehaničkog ponašanja kod pripremljenih kompozita nisu značajne za PA12/Cloisite 93A–1%, slika 5.19. Uglavnom, poznato je da dodavanje nanočestica kod polimera povećava njihovu krutost i smanjuje tangens gubitka (faktor prigušenja) [169]. Međutim, nanočestice mogu direktno interferirati s kristalnim strukturama semikristalnih polimera i stimulirati nukleaciju rastućih kristala te utjecati na veličinu rastućih kristala kao i na stupanj kristaliničnosti. S povećanjem frekvencije, smjesa PA12/Cloisite 93A–3% postaje kruća u odnosu na PA12/Cloisite 93A–1%.

Kada se usporede dobiveni rezultati vlačnog ispitivanja i ispitivanja u tri točke koji su provedeni pod jednakim uvjetima ispitivanja (frekvencijom od 1 Hz, amplitudom od 0,1 mm i s temperaturom porasta od 2 °C/min), mogu se primijetiti određena odstupanja modula pohrane *E'*. Uvjeti opterećenja su bili prilično drugačiji kod ova dva testa. U slučaju vlačnog ispitivanja, naprezanje je jednoliko vlačno duž cijele površine poprečnog presjeka materijala. Kod ispitivanja savijanjem, naprezanje je nejednoliko raspoređeno po površini poprečnog presjeka. Dok su na jednoj površini naprezanja vlačna, na suprotnoj površini se javlja tlačno naprezanje. Nadalje, kristalna struktura na površinskom sloju razlikuje se od kristalne strukture unutarnjih slojeva zbog razlike hlađenja materijala prilikom skrućivanja tijekom postupka prešanja u kalupe. Brže hlađenje površine može uzrokovati niže stupnjeve kristaliničnosti u usporedbi s unutarnjim slojevima, što ima za posljedicu nižu krutost vanjskih slojeva uzorka. Niža krutost ne može se izraziti vlačnim opterećenjem; međutim, ima značajan utjecaj kod ispitivanja savijanjem, kod kojeg se maksimalno naprezanje javlja u površinskim slojevima prešanog uzorka. Razlika između ova dva modula može se pripisati lokalnim/površinskim strukturnim razlikama. Konačno, mora se naglasiti da proizvođač čistog PA12 materijala izvještava o različitim vrijednostima između modula elastičnosti i modula savijanja [145], gdje modul savijanja ima nižu vrijednost kao i što je i u ovom našem slučaju.

5.4. Ispitivanja strukture i morfologije

Kako bi se odredila struktura i morfologija dobivenih nanokompozita korištene su metode XRD i TEM. XRD analiza je jedna od najčešćih metoda za istraživanja strukture polimernih nanokompozita [89]. Budući da strukturu i morfologiju

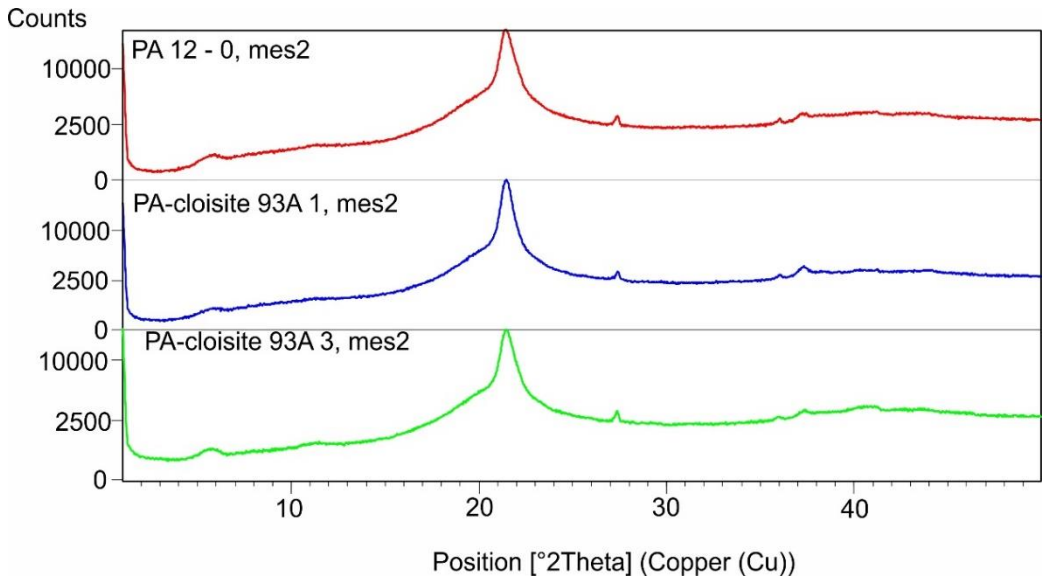
nanokompozita nije moguće sa sigurnošću odrediti jednom metodom, korištena je i TEM metoda.

Morfološka svojstva uzoraka su ispitana uz pomoć XRD-a Malvern Panalytical X'Pert Pro (Malvern Panalytical, Malvern, Velika Britanija). Ispitivanje je izvršeno pri 40 kV i 30 mA. Izvršeno je potpuno skeniranje (engl. Absolute scan) s početnim kutom 1° i završnim kutom od 50° te korakom od 0,03° s vremenom od 38 s po svakom koraku.

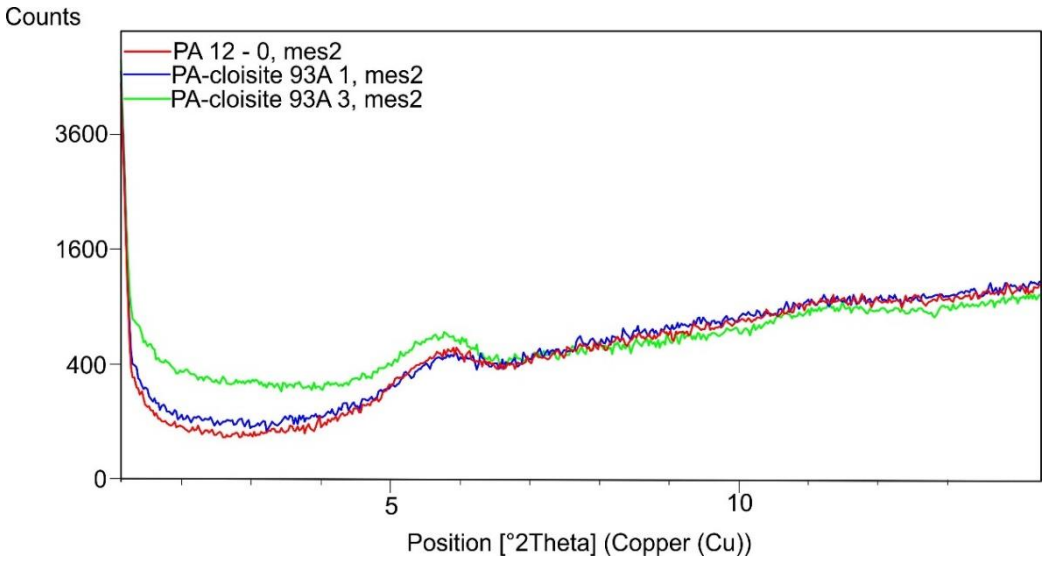
Raspršenje nanogline je ispitano uz pomoć transmisijskog elektronskog mikroskopa, JEOL JEM 2100 (JEOL Ltd, Tokio, Japan) s naponom ubrzanja 200 kV. Sekcije materijala debljine 90 nm su izrezane uz pomoć ultramikrotoma (engl. *ultramicrotome*) Leica EM UC7 (Wetzlar, Njemačka).

Dodatno uz XRD i TEM analizu korištena je i diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) za procijenu kristaliničnosti pripremljenih uzoraka. Ispitivanje je provedeno na Mettler Toledo DSC 700/1 uređaju (Mettler Toledo, Columbus, OH, SAD) u temperaturnom rasponu od 25 °C do 210 °C, s brzinom zagrijavanja 20 °C/min te s dva ciklusa u atmosferi dušika. Masa uzorka je bila u rasponu od 5–10 mg. Procjena je provedena iz drugog pokušaja grijanja uzorka.

Rezultati XRD analize su pokazali izostanak osnovne refleksije d_{001}, slika 5.21 i 5.22. Ova činjenica može značiti da je riječ o raslojenoj strukturi. Međutim rezultati XRD-a mogu navesti istraživača i na pogrešku s obzirom na orijentaciju punila u analiziranom uzorku polimerne matrice. Zbog toga je materijal ispitan u različitim smjerovima te su svaki puta dobiveni podjednaki rezultati. Iz dobivenih rezultata nije uočen maksimum koji bi se mogao povezati s punilom. Iz navedenog razloga je XRD metodu nužno kombinirati s još nekom drugom metodom karakterizacije. U ovom slučaju, izvršena je procjena i TEM metodom.



Slika 5.21 XRD dijagram za PA12, PA12/93A–1% i PA12/93A–3% [31]

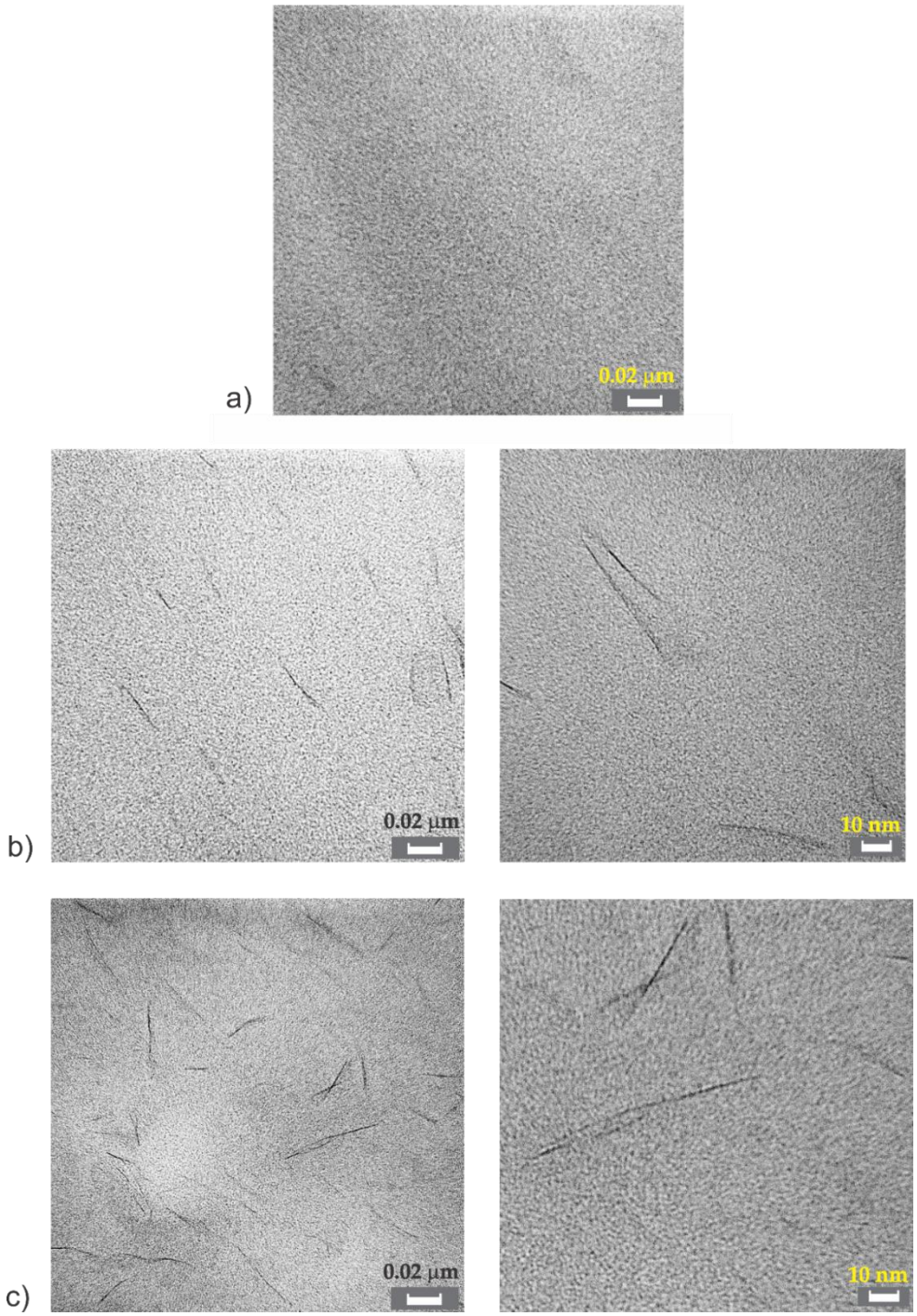


Slika 5.22 XRD dijagram (detalj) za PA12, PA12/93A–1% i PA12/93A–3% [31]

TEM mikrografi PA12 i PA12 nanokompozita prikazani su na slici 5.23. Slika 5.23a prikazuje čisti PA12. Iz priloženog je vidljivo da je struktura u ovom slučaju homogena.

Slike 5.23b prikazuju strukturu kompozita s 1% gline pri različitim povećanjima. Tamne linije predstavljaju nanopunilo Cloisite 93A, za koje je vidljivo dobro raspršenje unutar PA polimerne matrice. Također moguće je vidjeti nekoliko slojeva koji se drže zajedno

(slika 5.23b–desno). Na osnovi ovih fotografija te XRD analize može se zaključiti da je postignut visok stupanj raslojavanja (dobra raslojenost). Raslojena morfologija je najpoželjnija budući da je kod nje najveća dodirna površina između polimerne matrice i punila što rezultira optimalnim svojstvima materijala [38].



Slika 5.23 TEM mikrograf (a) PA12, (b) PA12 nanokompozit s 1% gline i (c) PA12 nanokompozit s 3% gline [31]

Na slikama 5.23c je prikazana struktura kompozita s udjelom gline od 3%. U ovom sastavu (slika 5.23c–lijevo) je postignuta raslojena morfologija s homogenom matricom i uniformno raspoređenim slojevima punila. Čak i s povećanjem sadržaja punila na 3% nije došlo do stvaranja aglomerata u promatranom kompozitu. Struktura može sadržavati raslojene slojeve te dva do tri sloja koja su međusobno spojena, (slika 5.23c–desno). Međutim, morfologija kod oba kompozita i s 1% i s 3% punila izgleda vrlo slično.

Potrebno je napomenuti da potpunu raslojenost gline u polimernoj matrici nije jednostavno postići. Međutim, većina polimernih nanokompozita koji se spominju u literaturi posjeduje manje poželjnu interkaliranu strukturu [38]. Na temelju dobivenih rezultata XRD i TEM analize, moguće je zaključiti da je priprava PA/Cloisite 93A nonokompozita bila uspješna.

DSC analizom određene su temperature faznog prijelaza materijala, poput temperature taljenja-talište, T_m, temperatura staklastog prijelaza-staklište, T_g, temperatura kristalizacije, T_{cc}, kristaliničnost, X. Uz pomoć izraza (5.5) određena je kristaliničnost, X. U izrazu (5.5) $\Delta H_{f,\ norm}$ je normalizirana entalpija taljenja koja je dobivena uz pomoć DSC uređaja, ΔH_{f100} je entalpija taljenja od 100% kristaliničnog PA12, 95 J/g [99]. Potom su uzorci ispitani uz pomoć DSC metode kako bi se odredila temperatura faznog prijelaza i kristaliničnost. Rezultati su prikazani u tablici 5.7. Ukoliko se usporede dobivene vrijednosti za T_g i T_m kod PA12 i nankompozita može se ustvrditi da su razlike do 5%. Kristaliničnost kompozita PA12 s punilom Cloisite 93A je promijenjena od 7 do 17% u odnosu na čisti PA12. Ta činjenica može biti povezana s veličinom kristala. Kod većeg punjenja, broj nukleacijskih mjesta bi trebao rasti, a to u konačnici rezultira s finijom strukturom materijala. Takav materijal onda zahtijeva manje topline za potpuno taljenje te je time pogodniji za preoblikovanje SPIF postupkom. Dobiveni podatci su potvrdili zaključke XRD i TEM analize.

$$X = \left(\frac{\Delta H_{\mathrm{f,\ norm}}}{\Delta H_{\mathrm{f100}}}\right) \cdot 100 \tag{5.5}$$

Tablica 5.7 Procjena diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) [31]

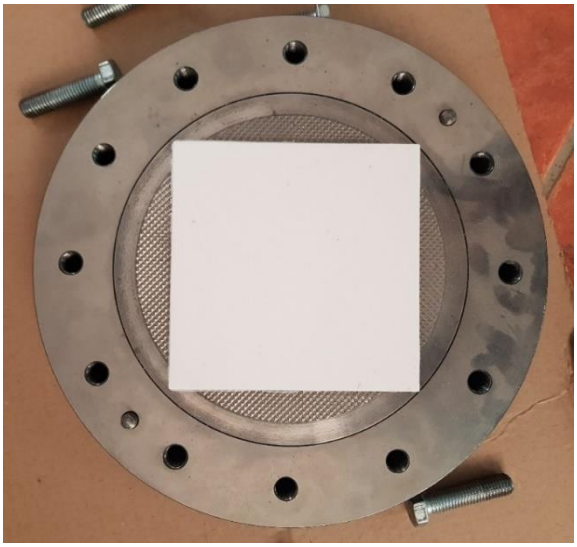
	PA12	PA12/Cloisite 93A–1%	PA12/Cloisite 93A–3%
T_g [°C]	60	57	58
T_m [°C]	179	179	183
T_{cc} [°C]	150	150	150
X [%]	69	64	57
T_α vlak [°C]	54	51	53
T_α savijanje 1 Hz [°C]	48	52	50
T_α savijanje 5 Hz [°C]	51	51	51
T_α savijanje 10 Hz [°C]	51	51	50

5.5. Predpokus

Provedba eksperimenta započela je s predpokusom kojim se je željelo ispitati ponašanje navedenog polimernog nanokompozita prilikom postupka inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki. Za potrebe predpokusa izrađen je alat s vrhom oblika polukugle promjera 8 mm, slika 5.24. Alat je izrađen od alatnog čelika za rad u hladnom EN X155CrVMo121.

Stezna naprava korištena u predpokusu postupka inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki je od Laboratorija za preoblikovanje, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani, slika 5.25.

Slika 5.24 Alat izrađen za potrebe predpokusa



Slika 5.25 Prikaz donjeg dijela stezne naprave koja je korištena u predpokusu

Za potrebe predpokusa korištene su ploče izrađene od čistog PA12 kao i ploče s matricom od poliamida 12 (PA12) s različitim sadržajem nanogline. Ploče korištene u

pokusu su dimenzija 125 x 125 mm te debljine 2 mm, osim ploče pod rednim brojem 5 koja je debljine 1 mm.

Prilikom provedbe predpokusa za postupak inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki korišteni su parametri prikazani u tablici 5.8.

Tablica 5.8 Pregled korištenih parametara tijekom postupka inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki za potrebe predpokusa

Parametri	Ploča 1	Ploča 2	Ploča 3	Ploča 4	Ploča 5
Inicijalni promjer:	50 mm	60 mm	68 mm	68 mm	68 mm
Korak po *x*-osi:	0,5 mm				
Korak po *y*-osi:	0,5 mm				
Korak po *z*-osi:	0,5 mm				
Rotacija alata:	2000 min^{-1}				
Posmak:	1000 mm/min				
Konačna dubina:	20 mm				

Sve ploče su uspješno preoblikovane (ploče 1–4), osim ploče pod rednim brojem 5 kod koje je nastupio lom na samom početku postupka oblikovanja, slika 5.26 i 5.27

Slika 5.26 Prikaz ploča korištenih u predpokusu – gornja strana

Slika 5.27 Prikaz ploča korištenih u predpokusu – donja strana

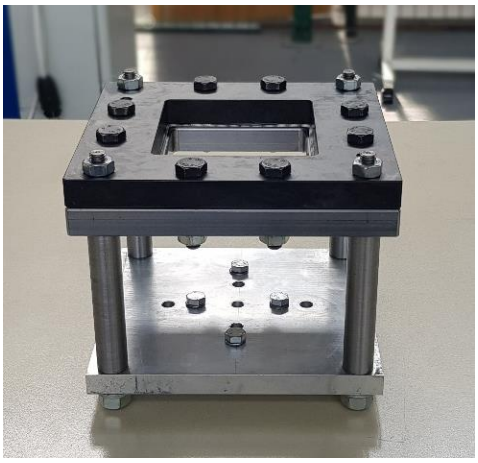
Cilj predpokusa bio je ispitati može li se postupak inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki koristiti za oblikovanje nanokompozita s PA12 matricom i punilom od nanogline. Rezultati predpokusa su pokazali da je ovaj postupak preoblikovanja primjenjiv i na ovoj vrsti nanokompozita, što je bio ujedno i poticaj da se pristupi k daljnjem istraživanju ove tematike.

5.6. Glavni pokus

Provedba glavnog eksperimenta izvršena je na Tehničkom fakultetu, Sveučilišta u Rijeci, u Laboratoriju za inteligentne strojeve i obradne sustave.

5.6.1. Uvod

Za potrebe glavnog pokusa izrađena je stezna naprava, slika 5.28. Stezna naprava je izrađena iz čelika EN 90MnCrV8, riječ je o alatnom čeliku za rad u hladnom. Alati za oblikovanje su izrađeni iz alatnog čelika EN X155CrVMo121, isti čelik je korišten i prilikom izrade alata za potrebe predpokusa. Izrađeni alati za SPIF postupak oblikovanja su promjera 6 mm i 8 mm s polukuglom na vrhu, slika 5.29.



Slika 5.28 Stezna naprava

Slika 5.29 SPIF alati promjera 6 mm i 8 mm

Glavni pokus SPIF postupka oblikovanja je izveden na troosnoj CNC glodalici Bridgeport VMC560/22 opremljenoj s Heidenhain TNC320 upravljačkom jedinicom (Hardinge Inc., Berwyn, Pennsylvania, SAD), slika 5.30. Pokus se je izvodio nasumičnim rasporedom prema Taguchijevom *L18* planu pokusa, pri čemu je svaki pokus još jednom ponovljen, detaljnije u poglavlju 4.3, tablica 4.2. Nasumično izvođenje je odabrano kako bi se izbjegao utjecaj pogreške na mjerne rezultate te time zadržala stohastička priroda samog procesa. Ponavljanje svakog pokusa još jednom služi kako bi se dobili dosljedni rezultati.

Slika 5.30 CNC glodalica Bridgeport VMC560/22 korištena u glavnom pokusu

Za provedbu glavnog pokusa primjenom SPIF metode oblikovanja je odabrana geometrija krnjeg stošca s uniformnim kutom vučenja (engl. *Uniform Wall Angle* – UWA). Također definirani su sljedeći zahtjevi u pogledu dimenzija i oblika: početni promjer stošca od 84mm s konačnom dubinom od 25 mm te s tri različita kuta vučenja od 40°, 50° i 60°.

Prilikom provođenja pokusa kao sredstvo za podmazivanje između alata obrade i obradka (ploče) korištena je otopina sapuna i vode u omjeru 1:1.

5.6.2. Mjerenje temperatura

Tijekom trajanja cijelog pokusa vršeno je mjerenje temperature uz pomoć termokamere FLIR T660 s FOL 25 mm objektivom (FLIR Systems Inc, Wilsonville, Oregon, SAD), slika 5.31. Kalibracija kamere je izvršena uz pomoć multimetra FLUKE 116 (Fluke Corporation, Everett, Washington, SAD), pri čemu je provedeno mjerenje temperature kontaktnom metodom na površini polimerne ploče, slika 5.32. Kalibracijom je određen faktor emisivnosti koji za slučaj polimernih ploča iznosi 0,85.

Udaljenost između termokamere i objekta snimanja (polimernih ploča) je tijekom mjerenja iznosila 1 m. Svaki pojedini pokus je sniman tijekom cijelog trajanja u rezoluciji 640x480 piksela i 30 FPS.

Slika 5.31 Termokamera FLIR T660 koja je korištena tijekom pokusa

Slika 5.32 Kalibracija termokamere te određivanje faktora emisivnosti

Dobiveni podatci su preneseni na računalo gdje je zatim izvršena njihova obrada u softveru FLIR TOOLS+ sa svrhom utvrđivanja porasta temperature te maksimalne temperature koja se javlja tijekom svakog pojedinog pokusa. Dobivene maksimalne

temperature za svaki pojedini pokus prema *L18* planu pokusa su prikazane u tablici 5.9.

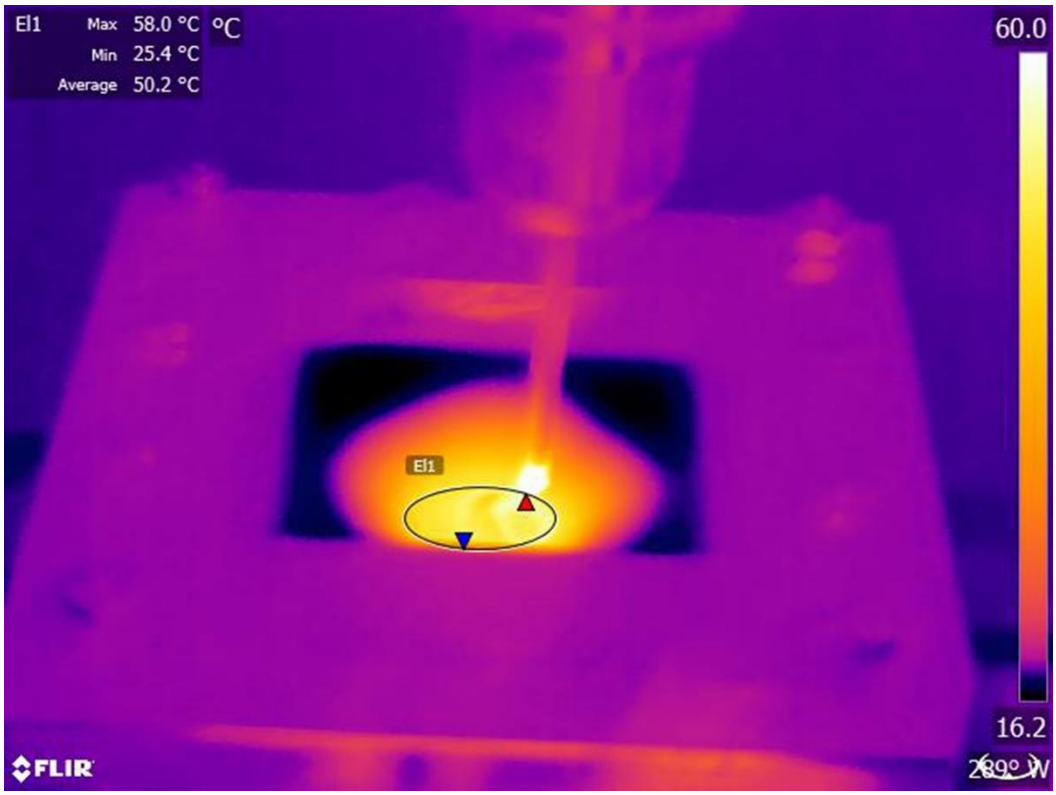
Tablica 5.9 Prikaz dobivenih maksimalnih temperatura za svaki pojedini pokus

Br.	Promjer alata [mm]	Sadržaj punila [%]	Korak po *z*-osi [mm]	Posmak [mm/min]	Rotacija alata [min^{-1}]	Kut vučenja [°]	Maks. Temp. T_{max} [°C]
1.	6	0	0,25	1000	1000	40	75,0
2.	6	0	0,5	1500	1500	50	76,2
3.	6	0	0,75	2000	2000	60	88,2
4.	6	1	0,25	1000	1500	50	77,4
5.	6	1	0,5	1500	2000	60	91,6
6.	6	1	0,75	2000	1000	40	58,0
7.	6	3	0,25	1500	1000	60	76,4
8.	6	3	0,5	2000	1500	40	66,7
9.	6	3	0,75	1000	2000	50	91,0
10.	8	0	0,25	2000	2000	50	89,9
11.	8	0	0,5	1000	1000	60	80,6
12.	8	0	0,75	1500	1500	40	73,5
13.	8	1	0,25	1500	2000	40	94,5
14.	8	1	0,5	2000	1000	50	81,8
15.	8	1	0,75	1000	1500	60	85,3
16.	8	3	0,25	2000	1500	60	87,1
17.	8	3	0,5	1000	2000	40	89,1
18.	8	3	0,75	1500	1000	50	84,2

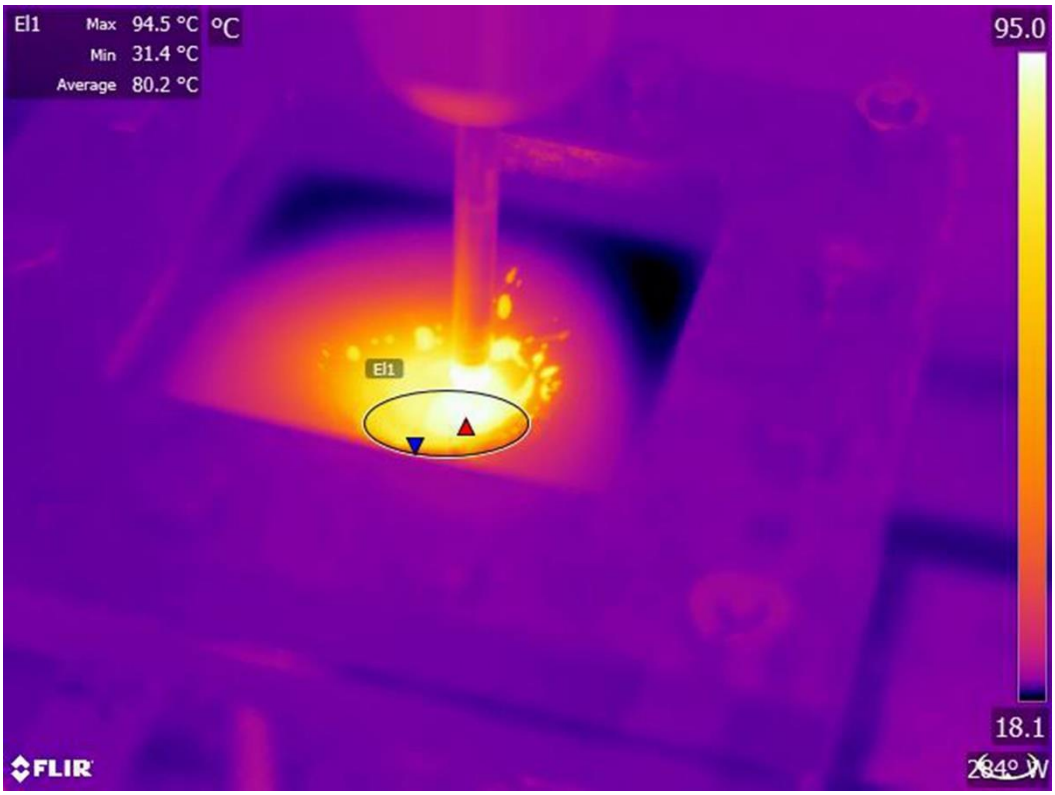
Prilikom promatranja temperatura kod SPIF postupka vrlo je važno uzeti u obzir temperaturu staklastog prijelaza (T_g) i temperaturu taljenja polimera (T_m). Temperature T_g i T_m su u ovom radu određene diferencijalnom pretražnom kalirometrijom (DSC), detaljnije o tome u poglavlju 5.4 (*Ispitivanje strukturne i morfologije*) te u tablici 5.7. Na taj način određena je temperatura T_g za PA12 i iznosi 60 °C, za kompozit PA12/Cloisite 93A–1% iznosi 57 °C i za PA12/Cloisite 93A–3% iznosi 58 °C. Dok temperatura T_m za PA12 iznosi 179 °C, za kompozit PA12/Cloisite 93A–1% iznosi 179 °C i za PA12/Cloisite 93A–3% iznosi 183 °C. Ukoliko se sagledaju temperature iz tablice 5.9. vidimo da je najniža maksimalna temperatura 58 °C kod pokusa broj 6, slika 5.33. Kada se sagledaju maksimalne temperature unutar tablice 5.9. vidljivo je da je maksimalna postignuta temperatura 94,5 °C te je ona postignuta kod pokusa broj 13, slika 5.34. Kada se usporede T_g i T_m temperature koje su dobivene DSC analizom za navedene materijale s dobivenom najmanjom maksimalnom temperaturom i najvećom maksimalnom temperaturom (iz tablice 5.9), može se zaključiti da su se maksimalne temperature tijekom pokusa kretale između T_g i T_m temperatura. Prijelazne

temperature (T_g i T_m) su važne značajke polimera budući da povezuju strukturu sa svojstvima polimera. Polimer kod temperature T_g prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje. Kod temperatura nižih od T_g polimer je tvrd i krt, zbog toga što molekule polimera imaju relativno malo slobode. Iznad temperature T_g materijal je fleksibilan, sličan elastomerima – gumi, zbog brzih rotacija segmenata u amorfnim područjima. Kod temperature T_m dolazi do razgradnje kristalnih područja. Iz navedenih razloga je nužno da se postupak oblikovanja odvija ispod temperature T_m, a poželjno da je iznad temperature T_g, što je u ovom istraživanju i postignuto.

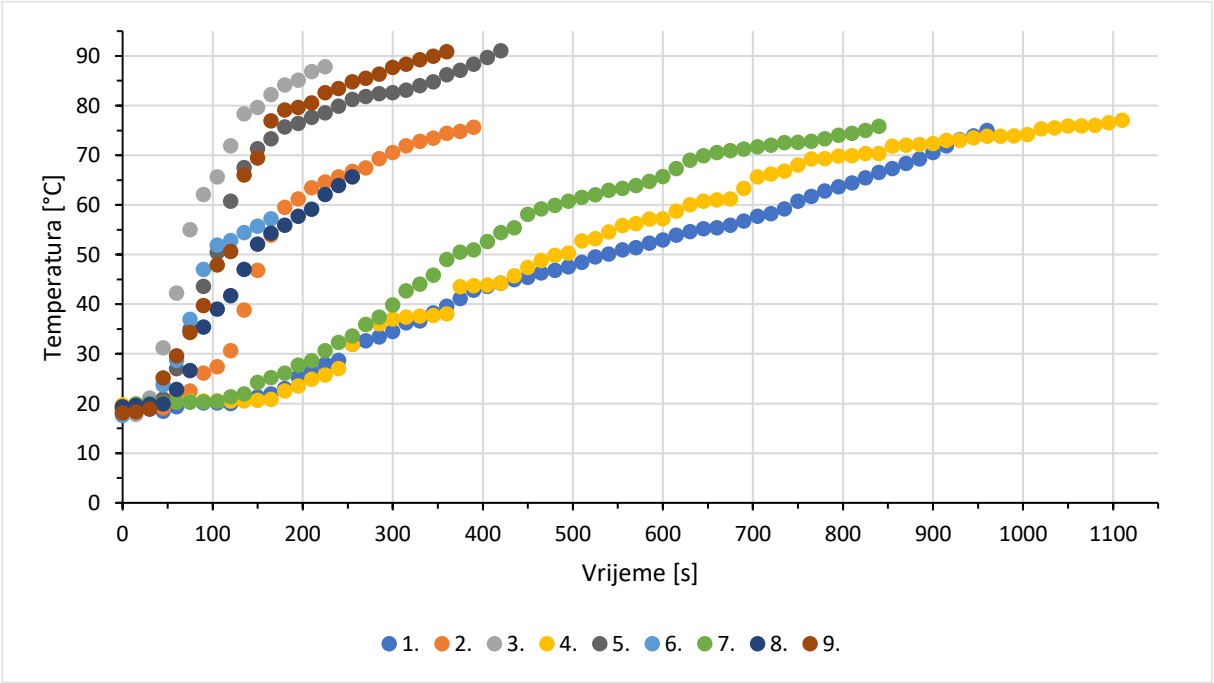
Osim maksimalne temperature koja se javlja tijekom svakog pojedinog pokusa, određene su i maksimalne temperature u pojedinim vremenskim intervalima tijekom SPIF procesa. Za pojedini pokus prema *L18* planu pokusa određene su maksimalne temperature koje se javljaju u intervalima od 15 sekundi te su na temelju navedenih podataka izrađeni dijagrami, slika 5.35 i 5.36.



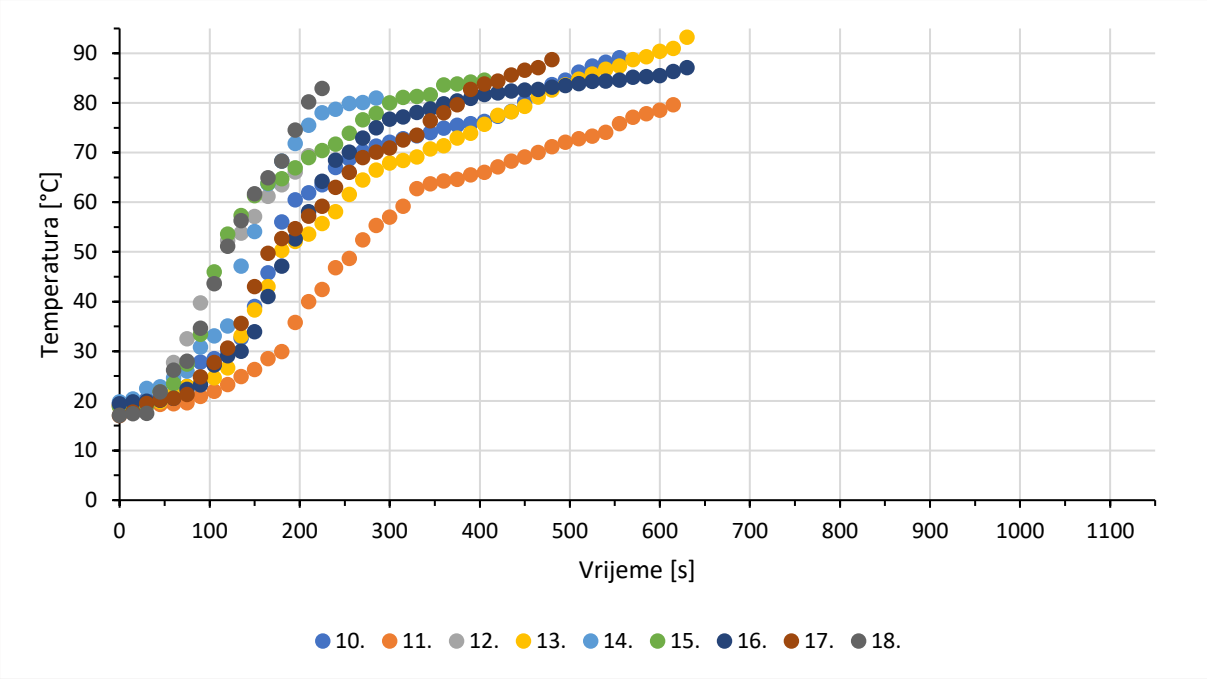
Slika 5.33 Maksimalna izmjerena temperatura za pokus broj 6 (d = 6 mm / PA12/Cloisite 93A–1% / Δz = 0,75 mm / f = 2000 mm/min / ω = 1000 min^{-1} / ψ = 40°)



Slika 5.34 Maksimalna izmjerena temperatura za pokus broj 13 (d = 8 mm / PA12/Cloisite 93A–1% / Δz = 0,25 mm / f = 1500 mm/min / ω = 2000 min^{-1} / ψ = 40°)



Slika 5.35 Dijagram ovisnosti maksimalne temperature o vremenu tijekom SPIF procesa (pokus 1.–9.)



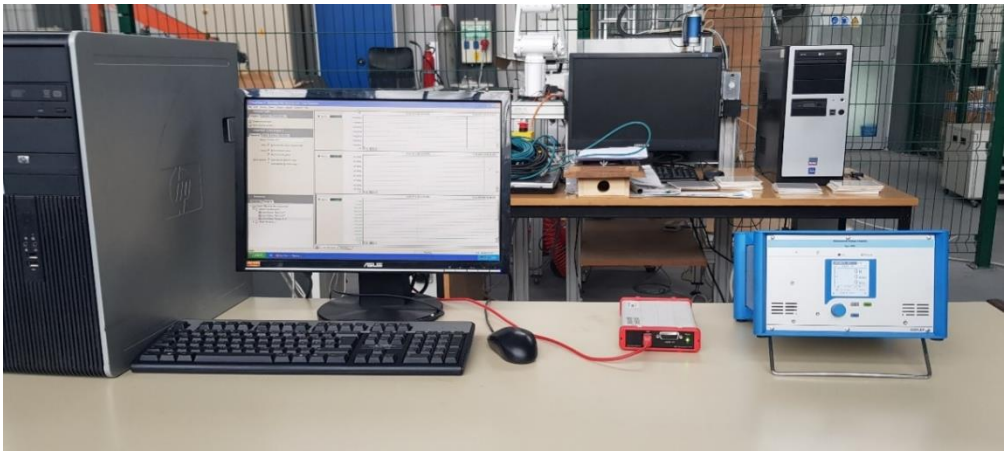
Slika 5.36 Dijagram ovisnosti maksimalne temperature o vremenu tijekom SPIF procesa (pokus 10.–18.)

5.6.3. Mjerenje sila

Za potrebe glavnog pokusa vršeno je i mjerenje sila. Sile su mjerene za svaki pojedini pokus tijekom cijela njegova trajanja uz pomoć dinamometra Kistler 9257A (Kistler Holding AG, Winterthur, Švicarska), slika 5.37. Navedeni dinamometar omogućava mjerenje sila u 3-osi (F_x, F_y, F_z) do 10 kN. U ovom istraživanju su za potrebe glavnog pokusa mjerene aksijalne sile F_z, budući da su pojedina istraživanja u području mjerenja sila prilikom SPIF postupka pokazala da je prevladavajuća komponenta sile ona koja djeluje u smjeru osi alata [94].

Slika 5.37 Dinamometar Kistler 9257A koji je korišten tijekom eksperimenta

Mjerni lanac za mjerenje sila se sastoji od dinamometra Kistler 9257A koji je spomenut u gornjem tekstu, zatim pojačala Kistler Type 5070, kartice za prikupljanje podataka Bmcm USB-AD16f (BMC Messsysteme GmbH, Maisach, Njemačka) i računala sa softverom NextView 4 (BMC Messsysteme GmbH, Maisach, Njemačka), slika 5.38. Uz pomoć Microsoft Excela je izvršena obrada podataka pri čemu se je pratio prirast sile osi z kao i maksimalna sila F_{zmax} tijekom svakog pojedinog pokusa.



Slika 5.38 Prikaz dijela mjernog lanca prilikom mjerenja sila (softver – akvizicijska kartica – pojačalo)

U tablici 5.10. prikazani su korišteni parametri te maksimalne sile F_{zmax} za svaki pojedini pokus.

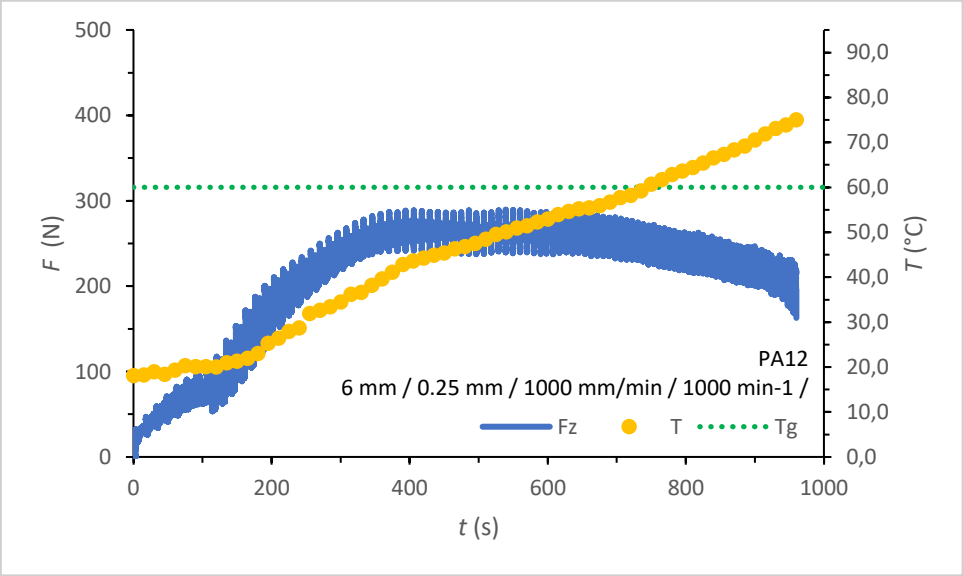
Tablica 5.10 Prikaz dobivenih maksimalnih sila (F_{zmax}) za pojedini pokus

Br.	Promjer alata [mm]	Sadržaj punila [%]	Korak po *z*-osi [mm]	Posmak [mm]	Rotacija alata [min^{-1}]	Kut vučenja [°]	Maks. sila F_{zmax} [N]
1.	6	0	0,25	1000	1000	40	289,58
2.	6	0	0,5	1500	1500	50	366,97
3.	6	0	0,75	2000	2000	60	394,99
4.	6	1	0,25	1000	1500	50	308,72
5.	6	1	0,5	1500	2000	60	336,73
6.	6	1	0,75	2000	1000	40	416,56
7.	6	3	0,25	1500	1000	60	347,77
8.	6	3	0,5	2000	1500	40	363,53
9.	6	3	0,75	1000	2000	50	369,98
10.	8	0	0,25	2000	2000	50	291,01
11.	8	0	0,5	1000	1000	60	431,61
12.	8	0	0,75	1500	1500	40	458,41
13.	8	1	0,25	1500	2000	40	249,31
14.	8	1	0,5	2000	1000	50	357,51
15.	8	1	0,75	1000	1500	60	475,04
16.	8	3	0,25	2000	1500	60	331,07
17.	8	3	0,5	1000	2000	40	402,09
18.	8	3	0,75	1500	1000	50	477,76

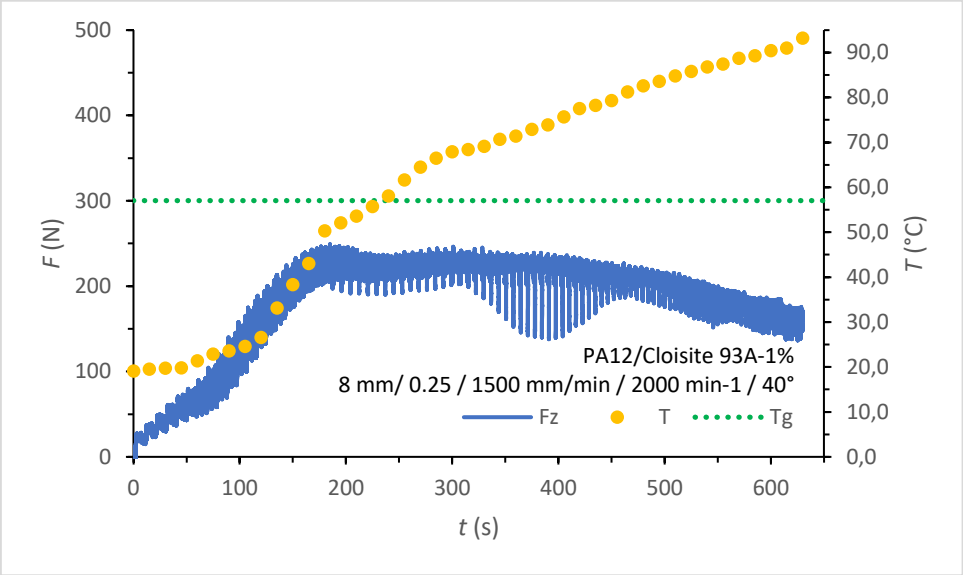
Ukoliko promatramo sile u smjeru *z*-osi prilikom SPIF procesa vidljivo je da je najveća maksimalna sila F_{zmax} je dobivena u 18. pokusu s iznosom od 477,76 N. Najmanja maksimalna sila F_{zmax} je dobivena u 13. pokusu te iznosi 249,31 N.

Sile tijekom SPIF procesa je moguće promatrati i prema vrsti polimerne ploče, na taj način su dobiveni sljedeći zaključci. Najmanja sila F_z prilikom obrade ploča od čistog PA12 je izmjerena u 1. pokusu (289,58 N). Najmanja sila F_{zmax} dobivena prilikom obrade ploča PA12 s 1% gline je dobivena u 13. pokusu (249,31 N). Najmanja sila F_{zmax} prilikom obrade ploča PA12 s 3% nanogline je izmjerena u 16. pokusu (331,07 N).

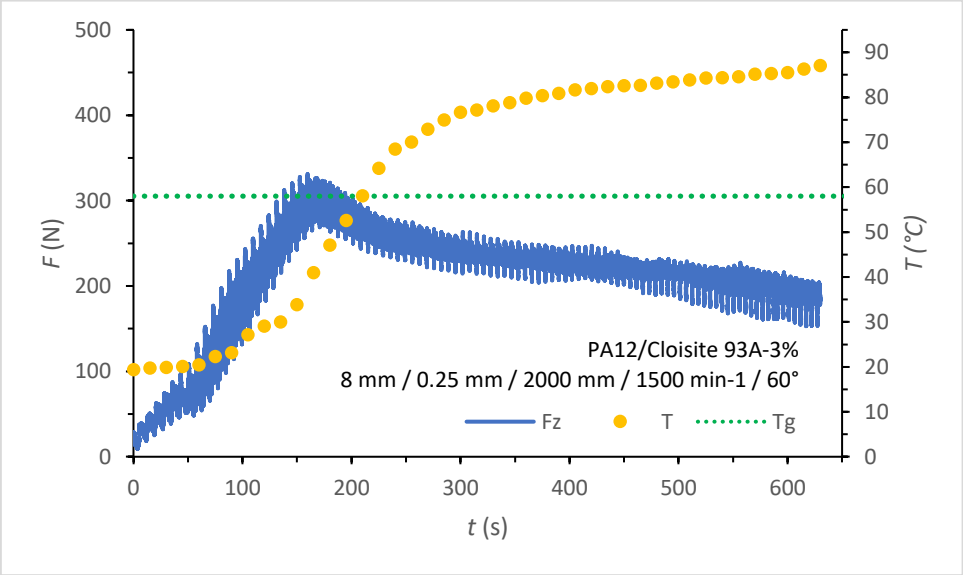
Za pojedine pokuse su dani dijagrami ovisnosti sile F_z i temperature T o vremenu t, slike 5.39 – 5.42. Na dijagramima je također označena linija T_g za pojedini polimer. Mjerenje sila je vršeno s frekvencijom od 100 Hz, dok su kod temperatura prikazane maksimalne vrijednosti temperatura s rasponom od 15 sekundi, pri čemu je u obzir uzeta maksimalna izmjerena temperatura u tom trenutku.



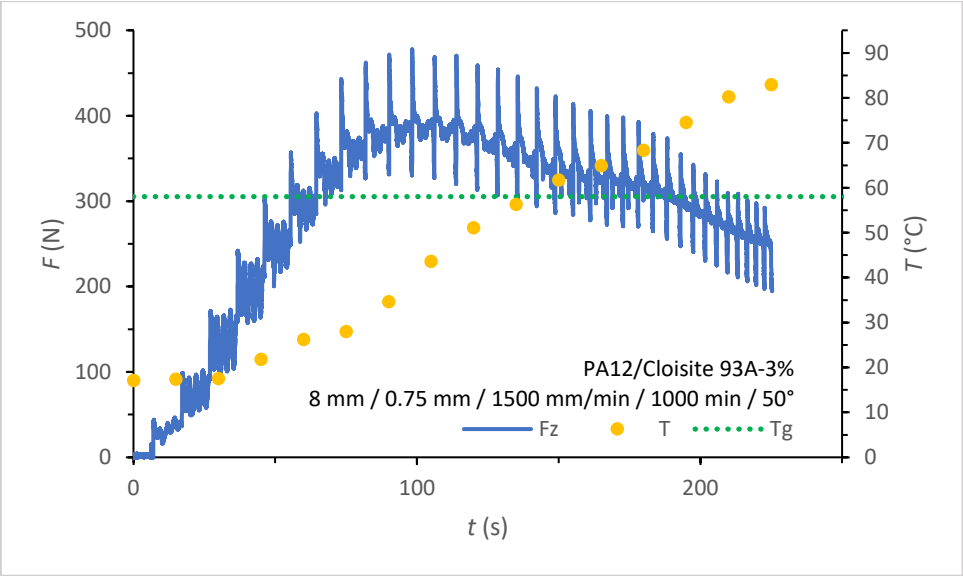
Slika 5.39 Dijagram ovisnosti sile F_z i temperature T o vremenu t za 1.pokus



Slika 5.40 Dijagram ovisnosti sile F_z i temperature T o vremenu t za 13. pokus



Slika 5.41 Dijagram ovisnosti sile F_z i temperature T o vremenu t za 16. pokus



Slika 5.42 Dijagram ovisnosti sile F_z i temperature T o vremenu t za 18. pokus

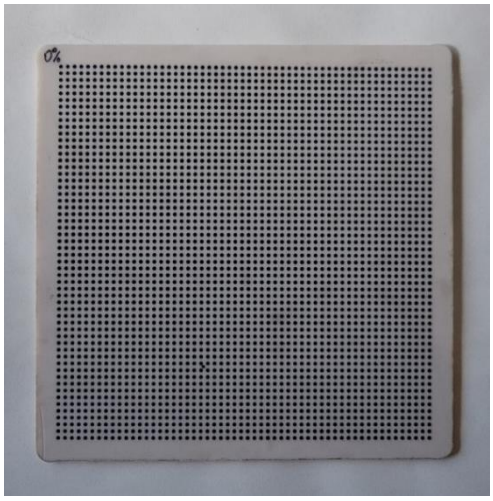
Nakon što su analizirani dobiveni dijagrami sila zaključeno je da sila u prvoj trećini ili prvoj polovici eksperimenta raste ubrzano do njena maksimuma, a zatim slijedi njen polagani pad. Ukoliko se pak promatraju točke maksimalnih temperatura je vidljivo da temperatura ima sporiji rast u odnosu na silu. Iz dijagrama je također moguće zaključiti da su pad sile F_z i porast temperature T međusobno povezani, naime prvo dolazi do pada sile, a nakon toga nastupa ubrzani rast temperature T. Odnosno može se reći da su ta dva dijagrama međusobno vremenski zamaknuta.

5.6.4. Mjerenje deformacija

Mjerenje deformacija je provedeno u tvrtki Topomatika d.o.o primjenom metode analize kružne rešetke (engl. *Circular Grid Analysis* – CGA) i korištenjem 3D digitalizacijskog mjernog sustava GOM ARGUS (GOM GmbH, Braunschweig, Njemačka). Riječ je o sustavu za analizu, kontrolu i optimizaciju procesa oblikovanja limova i ploča kao i otkivanje kritičnih mjesta [190].

Za potrebe mjerenja je bilo potrebno na ploče nanijeti mrežu točaka. Točke nanesene metodom sitotiska (engl. *serigraphy*) su mat crne boje, promjera 1 mm te međusobno udaljene 2 mm (od centra do centra), s jednakom udaljenosti horizontalno i vertikalno, slika 5.43.

U ovom radu je primijenjena offline metoda mjerenja deformacija. Prvi korak mjerenja predstavlja kalibracija GOM ARGUS sustava te je za potrebe kalibriranja bilo potrebno odrediti temperaturu mjernog objekta. U ovom slučaju mjerenje temperature na površini ploče je izvršeno uz pomoć uređaja za kontaktno mjerenje temperature Ebro TLC 1598 (Ebro Electronic GmbH, Ingolstadt, Njemačka) slika 5.44. Izmjerena temperatura na površini ploče je iznosila 24°C.



Slika 5.43 PA12 ploča nakon tiska

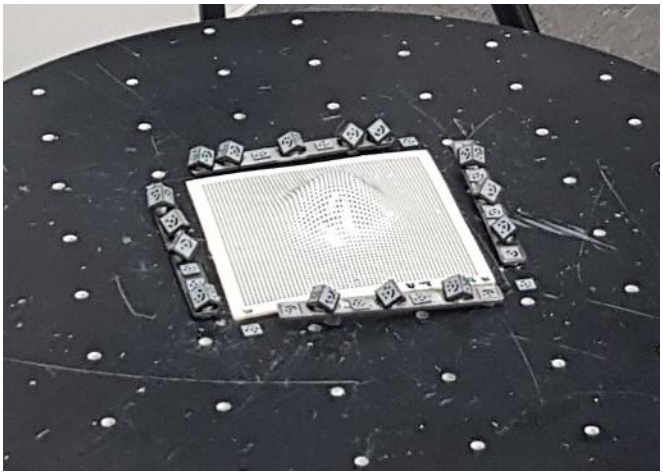
Slika 5.44 Kontaktni mjerač temperature korišten u eksperimentu

Mjerni sustav za mjerenje deformacija sastojao se je od fotoaparata NIKON D300 s Titanar 24 mm objektivom (NIKON corporation, Tokio, Japan), rotacijskog stola, kompleta markera te GOM ARGUS softvera, slika 5.45.

Slika 5.45 Prikaz mjernog sustava GOM ARGUS

Drugi korak mjerenja predstavlja fotografiranje svake pojedine nedeformirane ploče te obrada dobivenih podataka u ARGUS softveru. Na taj način dobiveno je početno, referentno stanje za svaku pojedinu ploču.

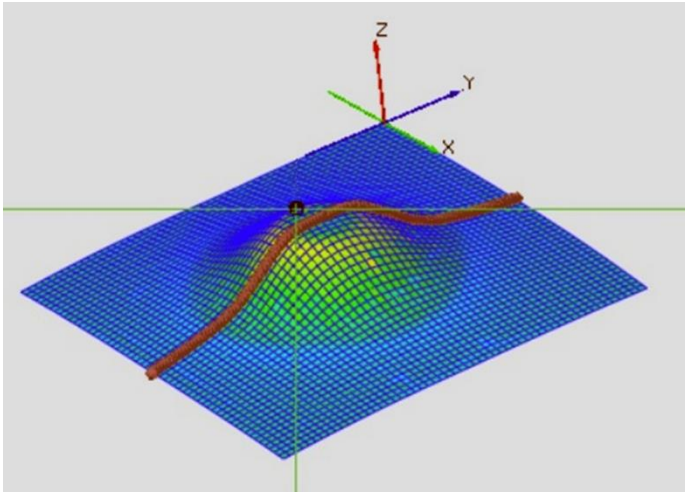
Nakon što su ploče deformirane SPIF postupkom za potrebe glavnog pokusa odrađen je treći korak mjerenja, slika 5.46. Ovaj korak istovjetan je drugom koraku samo su u ovom slučaju obrađene deformirane ploče. Na taj način je dobiveno konačno (deformirano) stanje za svaku pojedinu ploču. Također izvršeno je i definiranje granica i odnosa za svaki pojedini model ploče.



Slika 5.46 Prikaz mjerenja deformiranog uzorka uz pomoć markera na rotacijskom stolu

U četvrtom koraku mjerenja deformacija je uz pomoć ARGUS softvera izvršena interpolacija i filtriranje za pojedini model ploče. Kako bi se ubrzao navedeni postupak napisana je kratka skripta čijim pokretanjem bi se interpolacija i filtriranje automatski

izvršili. Za svaki pojedini model definiran je koordinativni sustav te je izvršena korekcija pomaka između referentnog i konačnog stanja. Također definiran je i presjek po sredini uzorka duž kojeg su vršena mjerenja deformacija. Navedeni presjek (presjek 0) je označen crvenom linijom, a određen je *y-z* ravninom, slika 5.47.



Slika 5.47 Prikaz presjeka duž koje su vršena mjerenja deformacija

Za svaku pojedini pokus iz Taguchijeva *L18* plana pokusa su na temelju promjene promjera točke određene: prva glavna tehnička deformacija (engl. *major technical strain*) (e_1) i druga glavna tehnička deformacija (engl. *minor technical strain*) (e_2). Prva glavna deformacija se definira u smjeru s većom deformacijom, dok se druga glavna deformacija definira u smjeru s manjom deformacijom, odnosno okomito na smjer prve glavne deformacije [13]. Prva glavna deformacija je uvijek pozitivna iznosa, dok druga glavna deformacija može biti pozitivna ili negativna. U nastavku su dani dijagrami stanja prve glavne tehničke deformacije i druge glavne tehničke deformacije u ovisnosti o duljini presjeka za 13., 15. i 18. pokus, slika 5.48 – 5.53. Dijagrami su obuhvatili tri različita kuta vučenja od 40°, 50° i 60°, prema planu glavnog pokusa. Crvenom točkom su na dijagramima označene maksimalne vrijednosti stanja prve glavne deformacije te vrijednosti stanja druge glavne deformacije kod maksimalne vrijednosti e_1. Za navedeni slučaj vrlo je važno sagledati stanje prve glavne deformacije, budući da se ova vrsta deformacija definira u smjeru s većom deformacijom. Naime kod većih iznosa deformacija može doći do puknuća ploče. Stoga je ključno sagledati stanje maksimalne vrijednosti prve glavne deformacije jer one mogu upućivati na nastalu pukotinu u materijalu koja je nastala uslijed SPIF

postupka oblikovanja. Prikaz stanja maksimalne vrijednosti prve glavne tehničke deformacije i druge glavne tehničke deformacije dan je u tablici 5.11.

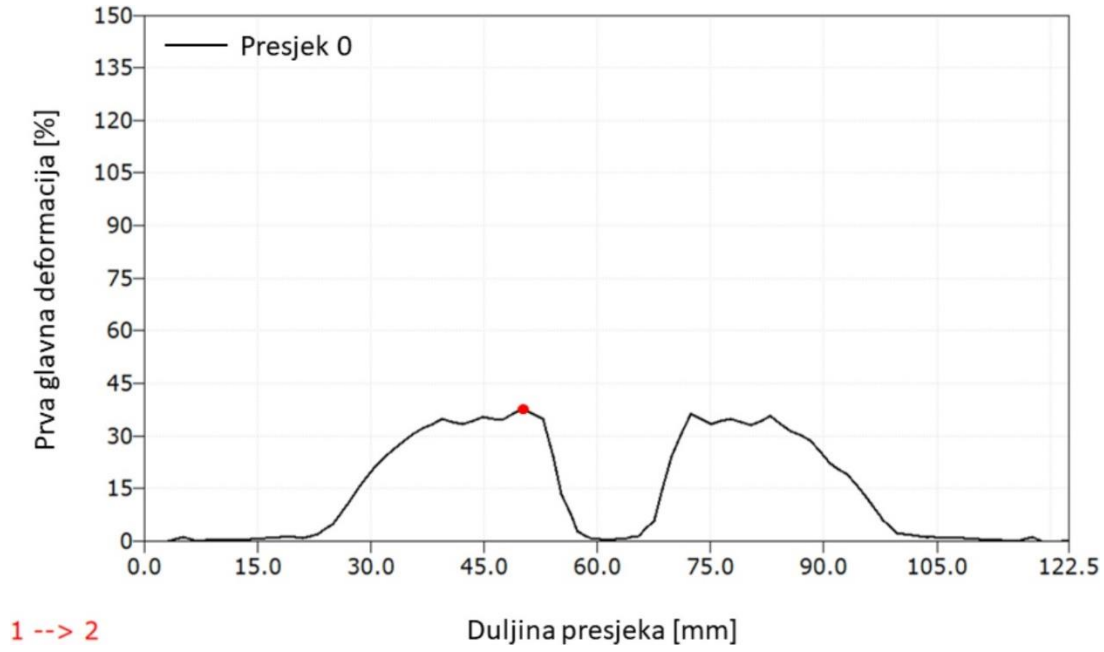
U nastavku su dani izrazi za prvu glavnu tehničku deformaciju (e_1) (5.6) i drugu glavnu tehničku deformaciju (e_2) (5.7). U izrazima (5.6) i (5.7); l_1 je duljina glavne osi deformirane točke; l_2 je duljina sporedne osi deformirane točke; d_0 je inicijalni promjer točke.

$$e_1 = \frac{l_1 - d_0}{d_0} \times 100 \tag{5.6}$$

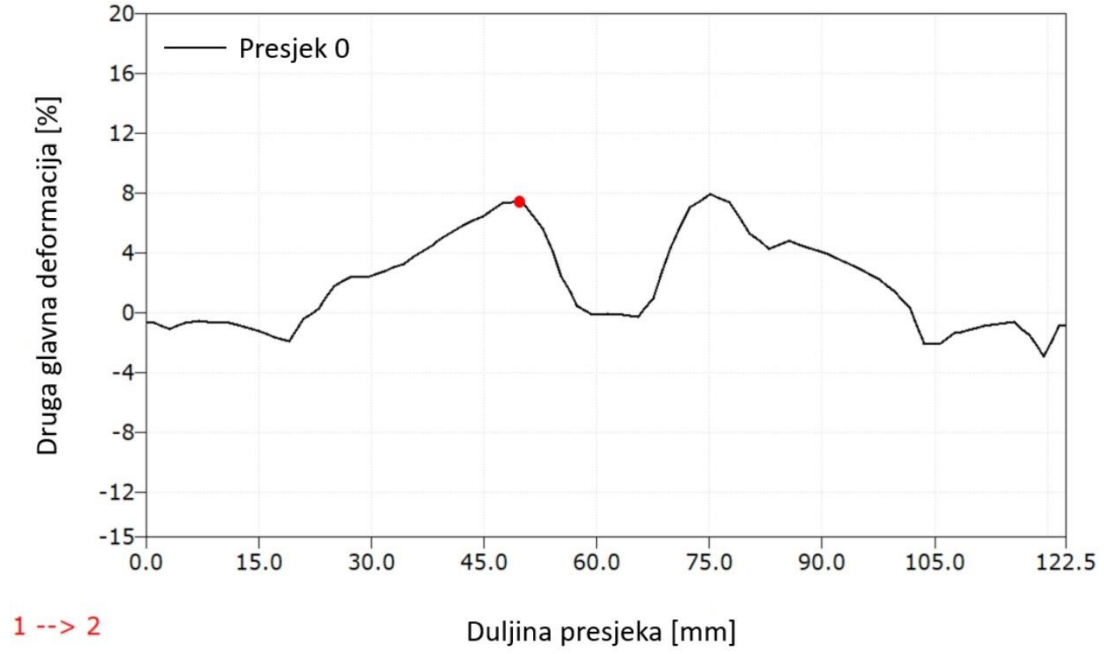
$$e_2 = \frac{l_2 - d_0}{d_0} \times 100 \tag{5.7}$$

Tablica 5.11 Prikaz maksimalne vrijednosti prve glavne tehničke deformacije i vrijednosti druge glavne tehničke deformacije za pojedini pokus

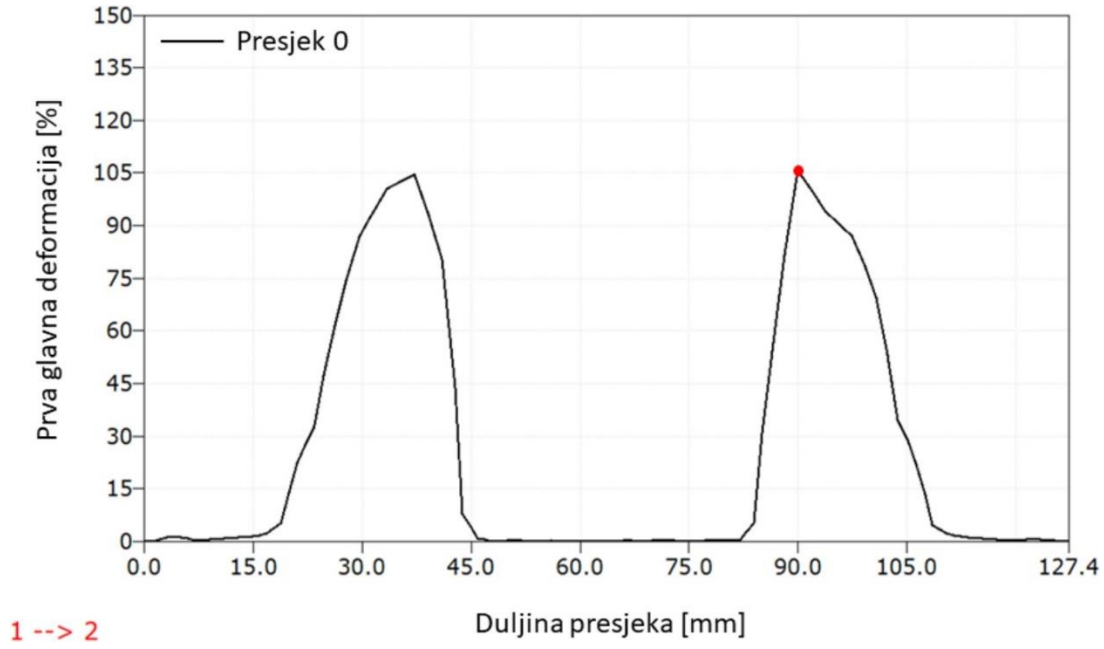
Br.	Promjer alata [mm]	Sadržaj punila [%]	Korak po *z*-osi [mm]	Posmak [mm/min]	Rotacija alata [min^{-1}]	Kut vučenja [°]	Maks. prva gl. teh. def. [%]	Druga gl. teh. def. (kod maks. e_1) [%]
1.	6	0	0,25	1000	1000	40	36,2	8,4
2.	6	0	0,5	1500	1500	50	59,6	4,9
3.	6	0	0,75	2000	2000	60	116,8	5,1
4.	6	1	0,25	1000	1500	50	68,2	5,5
5.	6	1	0,5	1500	2000	60	120,4	- 0,2
6.	6	1	0,75	2000	1000	40	38	7,4
7.	6	3	0,25	1500	1000	60	102,8	5,3
8.	6	3	0,5	2000	1500	40	33,6	5,9
9.	6	3	0,75	1000	2000	50	71,6	2,1
10.	8	0	0,25	2000	2000	50	70,4	6,3
11.	8	0	0,5	1000	1000	60	106	6,2
12.	8	0	0,75	1500	1500	40	38,2	12,2
13.	8	1	0,25	1500	2000	40	38,2	7,4
14.	8	1	0,5	2000	1000	50	68,2	5,4
15.	8	1	0,75	1000	1500	60	106	5,3
16.	8	3	0,25	2000	1500	60	114	9,7
17.	8	3	0,5	1000	2000	40	37,4	6,5
18.	8	3	0,75	1500	1000	50	63,6	7,3



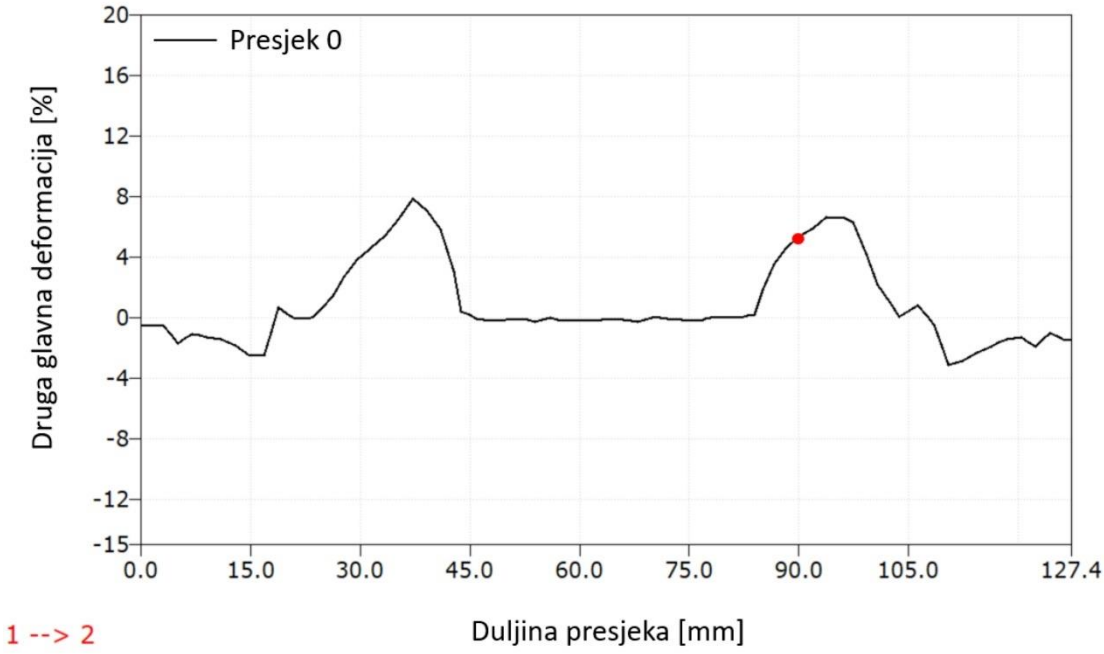
Slika 5.48 Prva glavna deformacija i duljina presjeka za 13. pokus – PA12/Cloisite 93A–1% – 40°



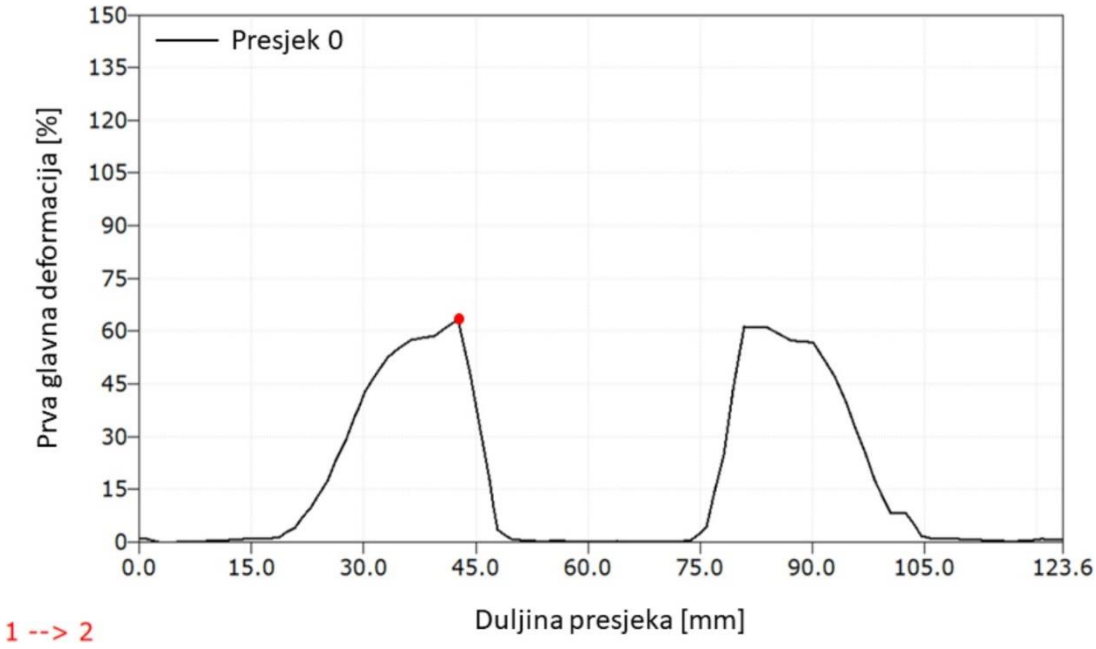
Slika 5.49 Druga glavna deformacija i duljina presjeka za 13. pokus – PA12/Cloisite 93A–1% – 40°



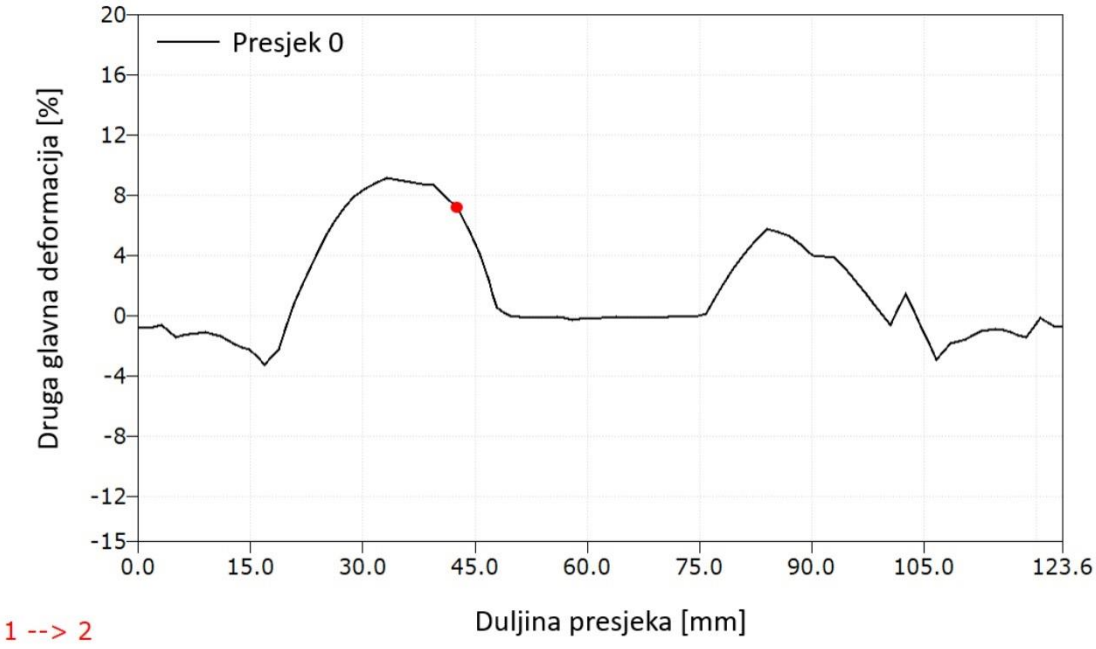
Slika 5.50 Prva glavna deformacija i duljina presjeka za 15. pokus – PA12/Cloisite 93A–1% – 60°



Slika 5.51 Druga glavna deformacija i duljina presjeka za 15. pokus – PA12/Cloisite 93A–1% – 60°

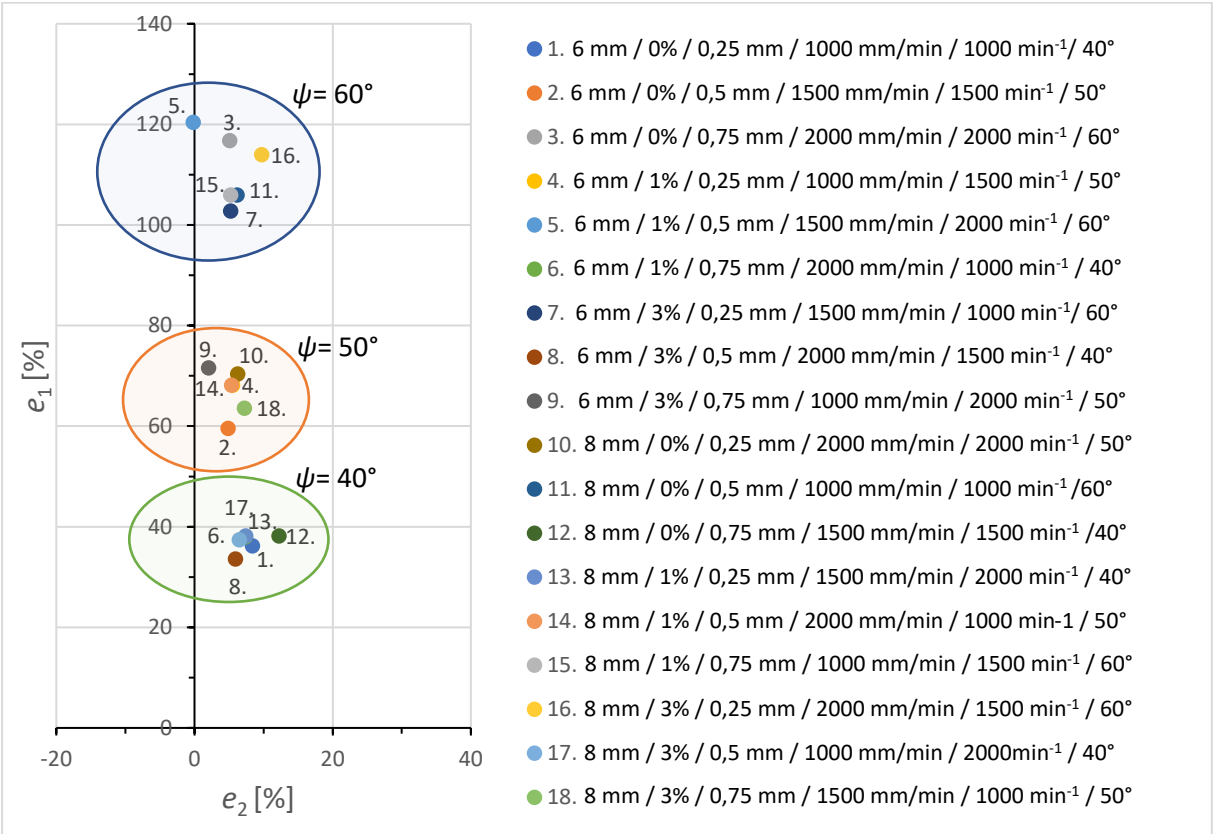


Slika 5.52 Prva glavna deformacija i duljina presjeka za 18. pokus – PA12/Cloisite 93A–3% – 50°



Slika 5.53 Druga glavna deformacija i duljina presjeka za 18. pokus – PA12/Cloisite 93A–3% – 50°

U nastavku na slici 5.54 je dan dijagram ovisnosti e_1 o e_2, koji se upotrebljava i kod granične deformabilnosti materijala. U dijagramu su prikazane maksimalne vrijednosti stanja prve glavne deformacije pri odgovarajućoj vrijednosti stanja druge glavne deformacije. Na osnovi ovog dijagrama je vidljivo kako su se točke, koje označavaju vrijednost deformacije pojedinog pokusa, grupirale u tri skupine. Tako skupinu s najvećom vrijednosti deformacije čine svi pokusi s kutom vučenja od 60°. Drugu skupinu čine svi pokusi s kutom vučenja od 50°. Dok treću skupinu s najnižom vrijednosti deformacije čine pokusi s kutom vučenja od 40°. Slijedom navedenog, razvidno je da vrijednost deformacije najviše ovisi o kutu vučenja. Na slici 5.54 navedeni su redom parametri: promjer alata, sadržaj punjenja, korak po *z*-osi, posmak, rotacija alata i kut vučenja. Više o navedenom nalazi se u poglavlju 6.2.3. u kojem je provedena ANOVA analiza za slučaj deformacija.



Slika 5.54 Dijagram ovisnosti e_1 o e_2

6. ANALIZA DOBIVENIH REZULTATA

6.1. Analiza rezultata vezanih uz materijal

U ovom potpoglavlju biti će prezentirani dobiveni rezultati iz poglavlja 5.3. *Mehanička ispitivanja materijala* i 5.4. *Ispitivanja strukture i morfologije*.

Kako bi se odredio odgovarajući materijal koji je optimalan SPIF tehnologiji, potrebno je uzeti u obzir nekoliko gledišta. SPIF tehnologija zahtijeva dobru oblikovljivost materijala, koja se može procijeniti na osnovi rastezljivosti. Također vrlo je važna činjenica da polimeri mogu biti plastično oblikovani jedino iznad temperature T_g, što igra značajnu ulogu prilikom odabira materijala koji je primjenjiv kod SPIF procesa, te to svakako treba uzeti u obzir. Nadalje, za očekivati je da visoki modul pohrane, E', ima negativan utjecaj na opterećenje alata tijekom SPIF procesa. Sličan utjecaj treba očekivati s obzirom na vlačnu čvrstoću materijala. Kroz ovo promatranje svojstva materijala, analiziranih u ovom radu može se diskutirati na sljedeći način:

Istezljivost ε: Oba nanokompozita pokazuju uvelike prekidno istezanje (više od 40%) u usporedbi s čistim PA12 materijalom, međutim njihove vrijednosti su vrlo slične. Točnije, PA12/Cloisite 93A–3% ima za 5% veće prekidno istezanje te je favoriziran zbog ovog parametra, tablica 5.3.

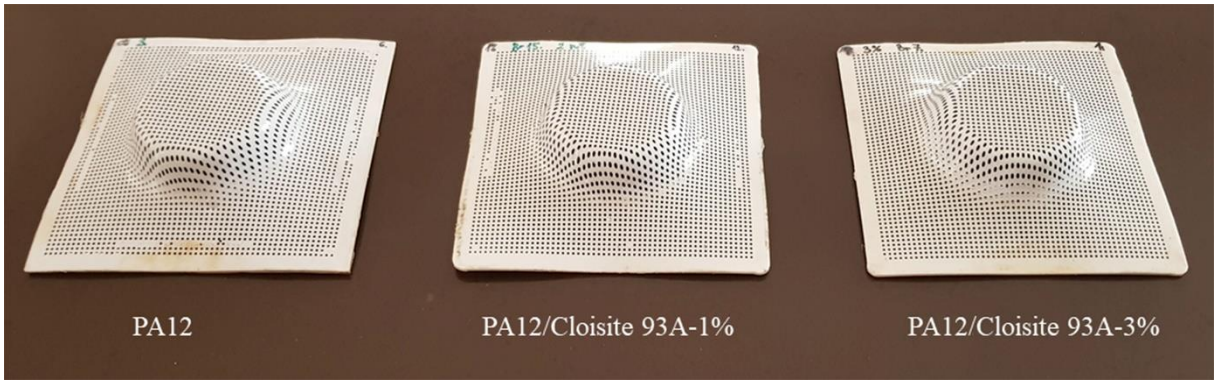
Staklište T_g: Kako bi dobili oblikovljivost polimera tijekom SPIF procesa na najnižoj mogućoj temperaturi kao što je poželjno, stoga, je nužno odrediti temperaturu staklišta. Od sva tri analizirana materijala, PA12/Cloisite 93A–1% ima najniži T_g pri 57°C i prema ovom parametru može biti favoriziran za odabir kod SPIF tehnologije, tablica 5.7.

Modul pohrane E': Uslijed lokalnog procesa opterećenja i rasterećenja savijanjem, ovaj parametar je važan tijekom postupka SPIF oblikovanja. Njegovo određivanje pomoću DMA analize za slučaj savijanja u tri točke je pokazalo da u rasponu primjenjivom za postupak SPIF oblikovanja (iznad T_g) dolazi do različitih vrijednosti pri nižim i višim frekvencijama savijanja. Kod nižih frekvencija od 1 Hz i 5 Hz, svi materijali su iskazali slične vrijednosti E', slika 5.19. Međutim, kod najviše analizirane frekvencije od 10 Hz, za smjesu PA12/Cloisite 93A–3% dobivene su značajno više vrijednosti E' nego kod druga dva materijala, slika 5.19. Budući da se zbog skraćenja vremena oblikovanja kod SPIF procesa, preferiraju veći posmaci tijekom oblikovanja, uslijed čega dolazi do

viših frekvencije savijanja, u tom slučaju ne bi bilo poželjno odabrati materijal PA12/Cloisite 93A–3%.

Ukoliko sažmemo sve prethodno navedene utjecaje parametara materijala na oblikovanje putem SPIF-a, PA12/Cloisite 93A–1% može odabrati kao pogodan materijal.

U nastavku je dan prikaz uspješno oblikovanih ispitnih uzoraka za sve tri različite smjese materijala, slika 6.1.



Slika 6.1 Uzorci dobiveni SPIF tehnologijom: PA12 (lijevo), PA12 nanokompozit s 1% gline (sredina) i PA12 nanokompozit s 3% gline (desno) [31]

6.2. Analiza rezultata dobivenih mjerenjem temperatura, sila i deformacija

U ovom potpoglavlju biti će prezentirani dobiveni rezultati iz poglavlja 5.6.2 *Mjerenje temperatura*, 5.6.3. *Mjerenje sila* i 5.6.4. *Mjerenje deformacija*.

6.2.1. Analiza varijance (ANOVA) – mjerenje temperatura

Analiza varijance (ANOVA) je primijenjena kako bi se utvrdilo postoji li međuovisnost ulaznih i izlaznih parametara. Ispitan je utjecaj ulaznih parametara (promjer alata, sadržaj punila, korak po *z*-osi, posmak, rotacija alata i kut vučenja) na temperaturu T_{max} za svaki pojedini pokus. Optimizacija je izvršena prema načelu manje je bolje (engl. *smaller is better*). Analiza je provedena s 95% intervalom pouzdanosti. To znači da će se u ovom istraživanju kada je p-vrijednost manja od 0,05 smatrati statistički značajnom (signifikantnom). To će značiti da je analitički model adekvatan, a da i ulazni parametri imaju signifikantan utjecaj na izlazne parametre.

Rezultati analize su pokazali da su tehnološki parametri rotacija alata, promjer alata i kut vučenja statistički signifikantni, a za preostale parametre da to nisu, tablica 6.1. Pregledom dosadašnjih istraživanjima SPIF postupka oblikovanja polimernih ploča, nisu pronađena istraživanja u kojima je statistički potvrđen odnos između tehnoloških parametra i maksimalne temperature tijekom SPIF postupka oblikovanja. Međutim, u nekoliko istraživanja u području SPIF oblikovanja polimera, rotacija alata je navedena kao parametar koji imaju najveći utjecaj na temperaturu tijekom postupka oblikovanja [17] [22] [139] [46]. Rotaciju alata je kao najutjecajniji parametar na maksimalnu temperaturu tijekom SPIF procesa moguće objasniti promatranjem procesa koji se javljaju tijekom SPIF oblikovanja polimera, tablica 6.2. Zapravo, tijekom rotacije alata postoji trenje između vrha alata i polimerne ploče, jedna od posljedica trenja je generiranje topline koje rezultira lokalnim porastom temperature, kako na vrhu alata tako i na tom dijelu polimerne ploče. Razumijevanjem ovog lokalnog procesa, može se jednostavno objasniti zašto je rotacija alata najutjecajniji parametar prilikom oblikovanja PA12 ploča SPIF postupkom. Drugi najutjecajniji tehnološki parametar na temperaturu T_{max} je kut vučenja, tablica 6.2. Tako je na osnovi rezultata analize vidljivo, slika 6.2, da je najmanja temperatura T_{max} dobivena kod najmanjeg kuta vučenja (40°), dok je najveća temperatura T_{max} dobivena kod najvećeg kuta vučenja (60°). Treći najutjecajniji parametar je promjer alata, tablica 6.2. Tako je kod manjeg promjera alata dobivena manja temperatura T_{max}, dok je kod većeg promjera alata dobivena veća temperatura T_{max}, slika 6.2. Navedeno se može objasniti na osnovi kontaktne površine između alata i polimerne ploče. Naime kod većeg promjera alata, veća je i kontaktna površina, a time dolazi i do veće temperature koja se generira uslijed trenja. Kao što je već navedeno preostali parametri nisu statistički signifikantni. Tako je četvrti najutjecajniji parametar na temperaturu T_{max} posmak. Prema dobivenim rezultatima najmanja temperatura je dobivena kod najvećeg iznosa posmaka. Peti najutjecajniji parametar je korak po *z*-osi. Prema dobivenim rezultatima kod većeg koraka po *z*-osi dobivena je manja temperatura. Parametar koji ima najmanji utjecaj na temperaturu T_{max} je sadržaj punila, riječ je o parametru koji je za razliku od prethodnih vezan uz materijal.

Također izvršeno je ispitivanje međuovisnosti tehnoloških parametara na temperaturu T_{max} primjenom dvosmjerne ANOVA analize, međutim interakcije između parametara nisu statistički signifikantne.

Stoga, ovo istraživanje je pokazalo da postoji utjecaj između tehnoloških parametara rotacije alata, kuta vučenja i promjera alata na temperaturu T_{max} budući da su dobiveni rezultati statistički signifikantni.

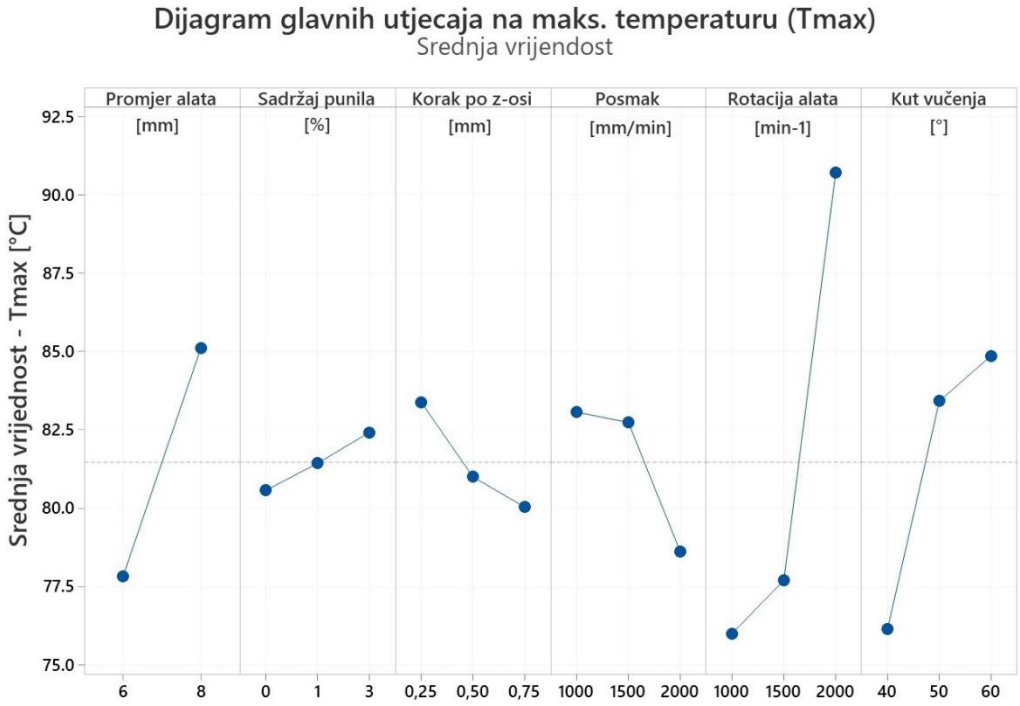
U nastavku je dan sažet pregled optimalnih parametara sa stajališta najmanje temperature T_{max}, tablica 6.3. Na temelju dijagrama glavnih utjecaja moguće je zaključiti na koji način vrijednosti pojedinih parametara utječu na srednju vrijednost temperature $T_{max,}$ slika 6.2. Iz dijagrama je vidljivo da su sa stajališta najmanje temperature T_{max} optimalne sljedeće vrijednosti glavnih tehnoloških parametra: promjer alata (6 mm), korak po *z*-osi (0,75 mm), posmak (2000 mm/min), rotacija alata (1000 min^{-1}), kut vučenja (40°). Također promatran je i parametar vezan uz materijal, sadržaj punila, njegova optimalna vrijednost s obzirom na najmanju srednju vrijednost sile T_{max} iznos 0, tj. čisti PA12 bez punila.

Tablica 6.1 Analiza varijance za temperaturu T_{max} (srednja vrijednost)

Izvor	Stupnjevi slobode *DF*	Sekv. zbroj kvadrata Seq *SS*	Prilag. zbroj kvadrata Adj *SS*	Prilag. sredina kvadrata Adj *MS*	*F*-vrijednost	*P*-*vrijednost*
Promjer alata	1	238,35	238,35	238,347	10,35	0,018
Sadržaj punila	2	10,28	10,28	5,141	0,22	0,806
Korak po *z*-osi	2	35,67	35,67	17,837	0,77	0,502
Posmak	2	73,72	73,72	36,861	1,60	0,277
Rotacija alata	2	777,81	777,81	388,904	16,88	0,003
Kut vučenja	2	262,84	262,84	131,421	5,70	0,041
Rezidualna pogreška	6	138,22	138,22	23,037		
Ukupno	17	1536,90				

Tablica 6.2 Tablica odaziva za temperaturu T_{max} (srednja vrijednost)

Razina	Promjer alata	Sadržaj punila	Korak po *z*-osi	Posmak	Rotacija alata	Kut vučenja
1	77,83	80,57	83,38	83,07	76,00	76,13
2	85,11	81,43	81,00	82,73	77,70	83,42
3		82,42	80,03	78,62	90,72	84,87
Delta	7,28	1,85	3,35	4,45	14,72	8,73
Rang	3	6	5	4	1	2



Slika 6.2 Dijagram glavnih utjecaja na temperaturu T_{max}

Tablica 6.3 Pregled optimalnih parametara sa stajališta najmanje temperature T_{max}

	Promjer alata [mm]	Sadržaj punila [%]	Korak po z osi [mm]	Posmak [mm/min]	Rotacija alata [min^{-1}]	Kut vučenja [°]
Optimalna vrijednost	6	0	0,75	2000	1000	40

6.2.2. Analiza varijance (ANOVA) – mjerenje sila

Analiza varijance (ANOVA) je provedena i za slučaj sile F_{zmax}. Na temelju rezultata ANOVA analize, može se zaključiti da su parametri korak po *z*-osi, rotacija alata i promjer alata statistički signifikantni, budući da je kod njih dobivena p–vrijednost manja od 0,05, tablica 6.4. Parametar koji najviše utječe na silu F_{zmax} je korak po *z*-osi, tablica 6.5. Jedan od razloga tome je odabrana strategija oblikovanja, strategija s konstantnim korakom-*z* (engl. *constant z-level strategy*), koja je korištena u ovom istraživanju. Naime, kod ove strategije dolazi do porasta sile u smjeru *z*-osi prilikom svakog koraka. Na slici 6.3 je moguće vidjeti kako su najmanje sile dobivene kod najmanjeg koraka po *z*-osi, dok su kod najvećeg koraka po *z*-osi dobivene najveće sile u usporedbi s svim drugim parametrima. Drugi najutjecajniji parametar je rotacija alata. Povećanje rotacije alata uzrokuje nagli pad sile F_{zmax}. Uzrok tome je trenje koje se javlja uslijed kontakta vrha alata u rotaciji i ploče, posljedično tome dolazi do zagrijavanja i omekšavanja

polimerne ploče, a time dolazi do smanjenja sile F_{zmax}. Međutim, s povećanjem rotacije alata dolazi do porasta temperature polimerne ploče, koja ne bi smjela preći temperaturu taljenja polimera T_m. Treći najutjecajniji parametar je promjer alata. Prema dobivenim rezultatima kod alata s manjim promjerom, sila F_{zmax} je također manja. Razlog manjoj sili je taj da alat s manjim promjerom također ima i manju površinu dodira s polimernom pločom, a posljedično tome i manju silu. Također i ovaj parametar je statistički signifikantan. Četvrti najutjecajniji parametar je sadržaj punila. Za razliku od prethodna tri parametra koja su tehnološka, ovaj parametar je vezan uz materijal. Ukoliko se materijal promatra s gledišta sile F_{zmax}, optimalna vrijednost punila iznosi 1%. Smjesa PA12/Cloisite 93A–1% je kao optimalna odabrana i u istraživanju koje su proveli Borić *et al*. [31]. Peti najutjecajniji parametar je kut vučenja. Optimalni kut vučenja za slučaj oblikovanja PA12, PA12/Cloisite 93A–1% i PA12/Cloisite 93A–3% ploča s gledišta najmanje sile F_{zmax} je 50°. Parametar koji ima najmanji utjecaj na maksimalnu silu F_{zmax} je posmak. Prema dobivenim rezultatima, s povećanjem posmaka, dolazi do smanjenja sile F_{zmax}.

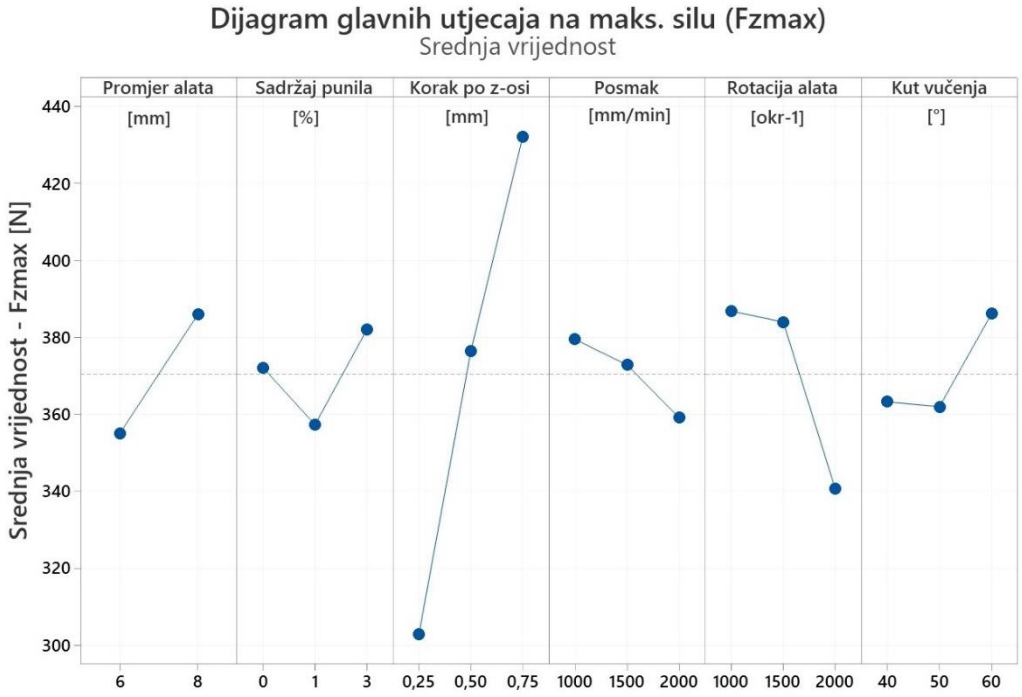
U nastavku je dan sažet pregled optimalnih parametra sa stajališta najmanje sile F_{zmax}, tablica 6.6. Na osnovi dijagrama glavnih utjecaja na silu F_{zmax} moguće je zaključiti na koji način vrijednosti pojedinih parametara utječu na srednju vrijednost sile F_{zmax}, slika 6.3. Iz dijagrama je razvidno da su sa stajališta najmanje srednje vrijednosti sile F_{zmax} optimalne sljedeće vrijednosti glavnih tehnoloških parametara: promjer alata (6 mm), korak po *z*-osi (0,25 mm), posmak (2000 mm/min), rotacija alata (2000 min^{-1}), kut vučenja (50°). Također promatran je i parametar vezan uz materijal, sadržaj punila, njegova optimalna vrijednost s obzirom na najmanju srednju vrijednost sile F_{zmax} iznosi 1%.

Tablica 6.4 Analiza varijance za silu F_{zmax} (srednja vrijednost)

Izvor	Stupnjevi slobode *DF*	Sekv. zbroj kvadrata Seq *SS*	Prilag. zbroj kvadrata Adj *SS*	Prilag. sredina kvadrata Adj *MS*	*F*-vrijednost	*P*-*vrijednost*
Promjer alata	1	4324	4324	4323,9	6,03	0,049
Sadržaj punila	2	1857	1857	928,5	1,29	0,341
Korak po *z*-osi	2	50404	50404	25202,2	35,15	0,000
Posmak	2	1297	1297	648,5	0,90	0,454
Rotacija alata	2	8014	8014	4007,0	5,59	0,043
Kut vučenja	2	2229	2229	1114,6	1,55	0,286
Rezidualna pogreška	6	4302	4302	717,0		
Ukupno	17	72427				

Tablica 6.5 Tablica odaziva za silu F_{zmax} (srednja vrijednost)

Razina	Promjer alata	Sadržaj punila	Korak po *z*-osi	Posmak	Rotacija alata	Kut vučenja
1	355,0	372,1	302,9	379,5	386,8	363,2
2	386,0	357,3	376,4	372,8	384,0	362,0
3		382,0	432,1	359,1	340,7	386,2
Delta	31,0	24,7	129,2	20,4	46,1	24,2
Rang	3	4	1	6	2	5



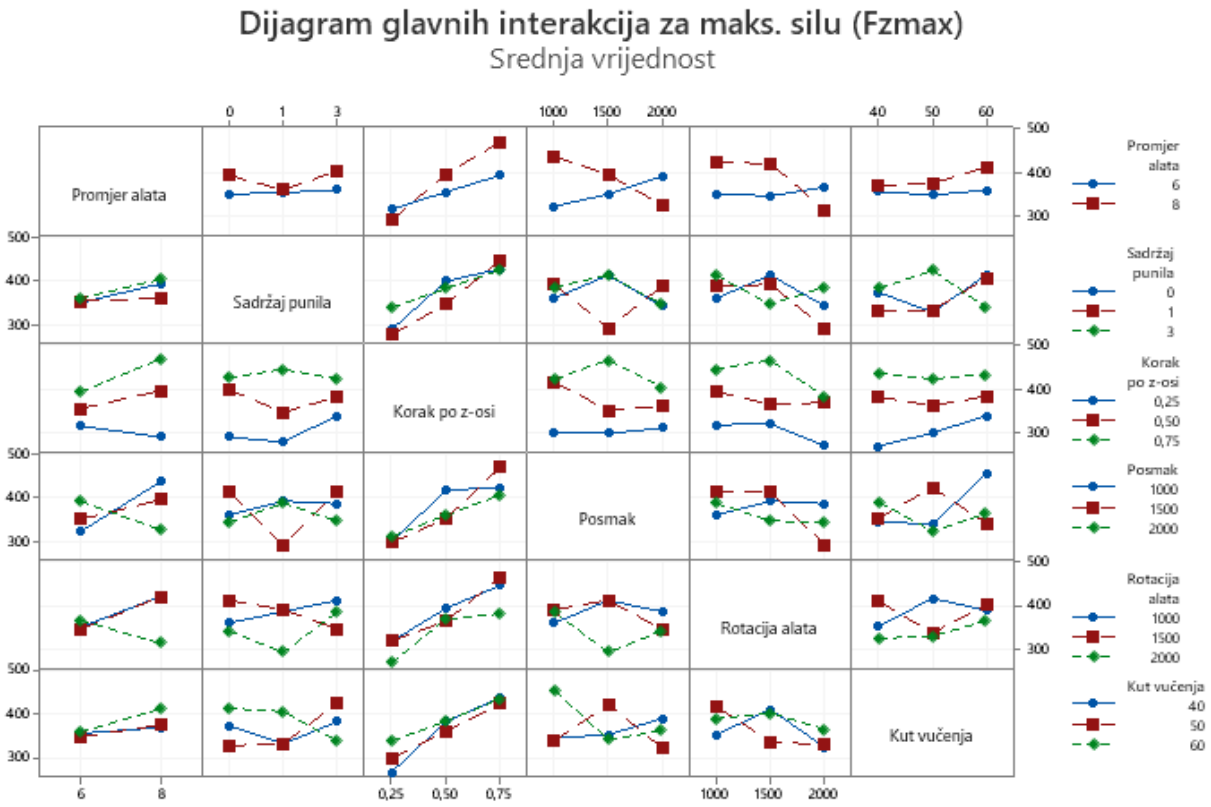
Slika 6.3 Dijagram glavnih utjecaja na silu F_{zmax}

Tablica 6.6 Pregled optimalnih parametara sa stajališta najmanje sile F_{zmax}

	Promjer alata [mm]	Sadržaj punila [%]	Korak po z osi [mm]	Posmak [mm/min]	Rotacija alata [min^{-1}]	Kut vučenja [°]
Optimalna vrijednost	6	1	0,25	2000	2000	50

Kako bi se ispitalo postoji li međuovisnost tehnoloških parametara i maksimalne sile F_{zmax} napravljen je dijagram interakcija, slika 6.4. Dijagram interakcija je izvrstan alat za brzo i jednostavno otkrivanje međuovisnosti, pogotovo kod većeg broja parametara, što ga čini vrlo pogodnim kao polazište. Analiza dijagrama je pokazala snažnu

interakciju između promjera alata i posmaka kao i između promjera alata i koraka po *z*-osi. Dvosmjerna ANOVA (engl. *Two-Way ANOVA*) je primijenjena kako bi se detaljno ispitale navedene interakcije. Temeljem dobivenih podataka, zaključeno je da je interakcija između promjera alata i koraka po *z*-osi statistički signifikantna, tablica 6.7.



Slika 6.4 Dijagram interakcija za F_{zmax}

Tablica 6.7 Dvosmjerna analiza varijance za silu F_{zmax}

Izvor	Stupnjevi slobode *DF*	Prilag. zbroj kvadrata Adj *SS*	Prilag. sredina kvadrata Adj *MS*	*F*-vrijednost	*P*-vrijednost
Promjer alata	1	929,5	929,5	1,15	0,306
Korak po *z*-osi	2	9242,8	4621,4	5,69	0,018
Promjer alata*Korak po *z*-osi	2	7959,6	3979,8	4,90	0,028
Pogreška	12	9739,6	811,6		
Ukupno	17	72427,5f			

6.2.3. Analiza varijance (ANOVA) – mjerenje deformacija

Analiza varijance (ANOVA) je provedena i za stanje maksimalne vrijednosti prve glavne deformacije. Područje najveće maksimalne prve glavne deformacije je od velikog značaja budući da u njemu može nastupiti pucanje materijala što u konačnici

rezultira neupotrebljivim izratkom odnosno škartom. Optimizacija je za navedeni slučaj provedena prema načelu manje je bolje (engl. *smaller is better*). Analiza je izvedena s 95% intervalom pouzdanosti.

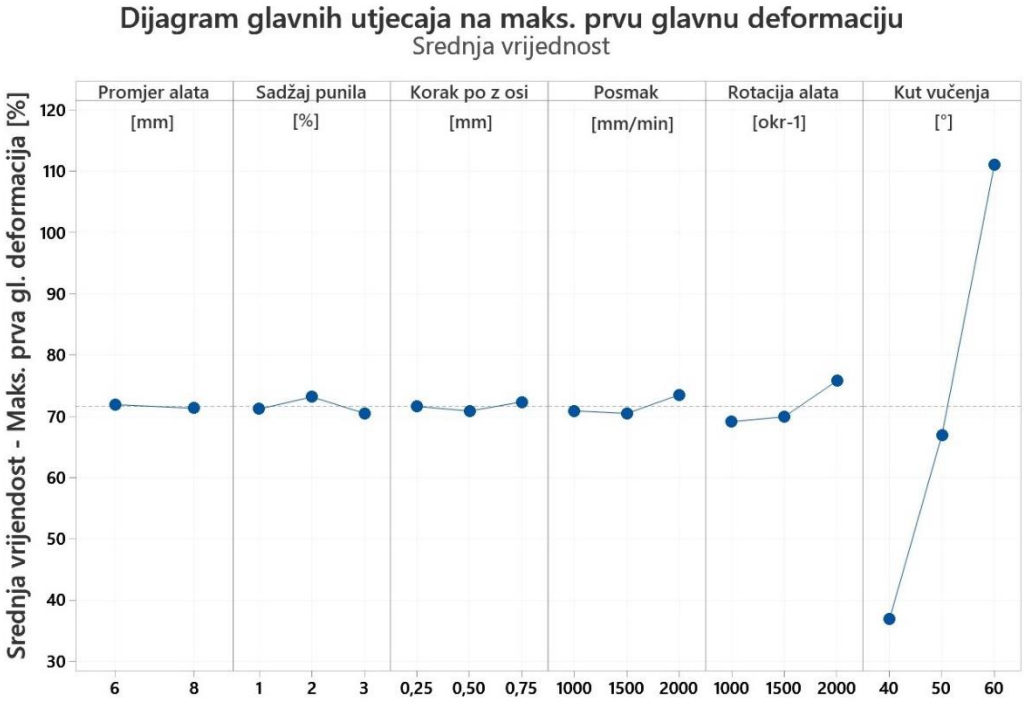
Na temelju dobivenih rezultata razvidno je da je parametar kut vučenja statistički signifikantan, budući da je kod njega dobivena p-vrijednost manja od 0,05, tablica 6.8. Ostali parametri nisu statistički signifikantni, tablica 6.8. Parametar koji najviše utječe na vrijednost prve glavne deformacije je kut vučenja, tablica 6.9. Na slici 6.5 je moguće zamijetiti da su najmanje vrijednosti prve glavne deformacije dobivene kod najmanjeg kuta vučenja, dok su kod najvećeg kuta vučenja dobivene najveće vrijednosti prve glavne deformacije. Rezultat je očekivan s obzirom da su prema *L18* planu pokusa za parametar kut vučenja odabrane tri razine od 40°, 50° i 60° stupnjeva te su dobivene i tri različite konačne geometrije ploča za koje su ostvareni i odgovarajući iznosi deformacija. Od ostalih parametara, koji nisu statistički signifikantni, najutjecajniji parametar je rotacija alata, tablica 6.9. Kao što je objašnjeno, u poglavlju 6.2.1., rotacija alata ima utjecaj na porast temperature polimerne ploče. Porast temperature polimerne ploče moglo bi utjecati i na vrijednost prva glavne deformacije, kao i u krajnjem slučaju na pucanje polimerne ploče. Ostali tehnološki parametri imaju zanemariv utjecaj na stanje prve glavne deformacije.

Tablica 6.8 Analiza varijance za stanje prve glavne deformacije φ_{1max}

Izvor	Stupnjevi slobode *DF*	Sekv. zbroj kvadrata Seq *SS*	Prilag. zbroj kvadrata Adj *SS*	Prilag. sredina kvadrata Adj *MS*	*F*-vrijednost	*P*-*vrijednost*
Promjer alata	1	1,5	1,5	1,5	0,06	0,811
Sadržaj punila	2	22,9	22,9	11,47	0,48	0,642
Korak po *z*-osi	2	6,8	6,8	3,38	0,14	0,871
Posmak	2	32,3	32,3	16,15	0,67	0,545
Rotacija alata	2	159,0	159,0	79,50	3,32	0,107
Kut vučenja	2	16655,5	16655,5	8327,74	347,34	0,000
Rezidualna pogreška	6	143,9	143,9	23,98		
Ukupno	17	17021,8				

Tablica 6.9 Tablica odaziva za stanje prve glavne deformacije φ_{1max} (srednja vrijednost)

Razina	Promjer alata	Sadržaj punila	Korak po *z*-osi	Posmak	Rotacija alata	Kut vučenja
1	71,91	71,20	71,63	70,90	69,13	36,93
2	71,33	73,17	70,87	70,47	69,93	66,93
3		70,50	73,27	73,50	75,80	111,00
Delta	0,58	2,67	1,50	3,03	6,67	74,07
Rang	6	4	5	3	2	1



Slika 6.5 Dijagram glavnih utjecaja na stanje prve glavne deformacije

Kako bi se ispitalo postoji li međuovisnost tehnoloških parametara i maksimalne prve glavne deformacije provedena je dvosmjerna ANOVA (engl. *Two-Way ANOVA*), međutim interakcije između parametara nisu bile statistički signifikantne za navedeni slučaj.

7. ZAKLJUČAK

Nanokompoziti kao materijali imaju sve veću primjenu, u prilog tome govori i činjenica da globalno tržište nanokompozita bilježi intenzivan rast iz godine u godinu. Međutim nanotehnologija je još uvijek u svom razvoju te trenutna ograničenja još uvijek ometaju globalni prelazak s mikro skale na nano skalu.

Polimerni nanokompoziti se danas nalaze u fokusu mnogih znanstvenih skupina kao i industrije. Njihova izvanredna svojstva zbog dodatka punila daju polimerima velike mogućnosti i širok spektar primjene.

Inkrementalno oblikovanje kao postupak spada u nekonvencionalne postupke oblikovanja. Naime riječ je postupku koji je namijenjen izradi malih serija (do 100 odnosno do 1000 komada), budući da je riječ o relativno sporom procesu, što predstavlja glavni nedostatak ovog procesa oblikovanja. Međutim njegove prednosti su visoka fleksibilnost, vrlo niski troškovi alata, nema potrebe za kalupima, viši stupanj oblikovljivosti, vrlo pogodan za izradu prototipa te je relativno tih. Inkrementalno oblikovanje se je prvotno primjenjivao za preoblikovanje raznih metalnih limova. Od 2008. godine su uslijedila istraživanja u području SPIF preoblikovanja polimernih materijala. Međutim istraživanja u području SPIF oblikovanja kompozitnih materijala su u samom začetku. S ciljem primjene SPIF tehnologije na novu grupu materijala pristupilo se je ovom istraživanju.

U ovom radu su proizvedene su polimerne i polimerno nanokopozitne ploče. Za potrebu izrade ploča pripremljene su tri smjese PA12, PA12/Cloisite 93A–1% i PA12/Cloisite 93A–3%. Ploče su izrađene postupkom ekstrudiranja i izravnog prešanja.

Provedena su mehanička ispitivanja i to statička i dinamička. Tako je izvedeno statičko vlačno ispitivanje za sva tri različita sastava. Rezultati ispitivanja su pokazali da punilo ima direktan utjecaj na mehanička svojstva dobivenih nanokompozita. Na temelju dobivenih rezultata zaključeno je da nanokompoziti s 1% i 3% Cloisita 93A imaju 4% i 6% veću vlačnu čvrstoću (σ_m) u usporedbi s PA12 bez nano punila. Kada je riječ o Youngovu modulu (E) on je za 12% manji kod nanokompozita s 1% Cloisitea 93A, odnosno 4% veći kod nanokompozita s 3% Cloisitea u odnosu na čisti PA12. Ukoliko

se pak sagleda istezanje (relativno produljenje) (ε) nanokompozit PA12/Cloisitie 93A–1% ima 44% veće istezanje, dok nanokompozit PA12/Cloisite 93A–3% ima 49% veće u odnosu na čisti PA12. Za uspješnu primjenu SPIF tehnologije oblikovanja je vrlo poželjno da materijal ima visoku istezljivost. Provedena je dinamičko-mehanička analiza (DMA) i to vlačni test i test savijanja u tri točke. DMA vlačno ispitivanje je provedeno u ovisnosti o temperaturi za tri različite frekvencije od 1 Hz, 5 Hz i 10 Hz. Na temelju DMA vlačnog ispitivanja određene su temperature T_g za navedne materijale. DMA test savijanja u tri točke je pak proveden u uvjetima koji su vrlo slični realnim uvjetima koji se javljaju tijekom SPIF procesa.

Provedeno je ispitivanje strukture i morfologije dobivenih nanokompozita pri čemu su korištene XRD i TEM metoda. Dobiveni rezultati su pokazali da je kod oba nanokompozita dobivena raslojena struktura, koja predstavlja najpoželjniji tip strukture. Izvedena je i DSC analiza kako bi se odredila kristaliničnost te temperature faznog prijelaza za svaku pojedinu smjesu. Rezultati DSC analize su pokazali da je najmanja vrijednost temperature T_g s iznosom od 57°C dobivena za materijal PA12/Cloisite 93A–1% i prema ovom parametru on može biti favoriziran za odabir kod SPIF tehnologije u odnosu na preostala dva materijala. Također provedena je i usporedba temperatura faznog prijelaza između DMA i DSC metode.

Na temelju navedenog može se zaključiti da je materijal PA12/Cloisite 93A–1% pokazao bolja svojstva u odnosu na druga dva testirana materijala. Naime materijal PA12 Cloisite 93A–1% je pokazao nižu temperaturu T_g, višu vrijednost istezanja (ε) bez porasta modula pohrane E' u odnosu na čisti PA12 kod visokih frekvencija za slučaj savijanja u tri točke.

Proveden je predpokus kako bi se ispitalo mogu li se navedeni polimerni i polimerno nanokompozitni materijali koristiti prilikom inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki. Rezultati su pokazali da je ovim postupkom moguće uspješno preoblikovati navedene polimerne i nanokompozitne materijale.

Izvedeno je planiranje eksperimenta (DOE) prema Taguchiju te su definirane ulazne varijable plana pokusa. Odabran je *L18* plan s mješovitim brojem razina (engl. *mixed-level design*). Nakon što je sagledan proces inkrementalnog oblikovanja odabrani su utjecajni parametri: promjer alata, sadržaj punila, korak po *z*-osi, posmak, rotacija

alata, kut vučenja. Pri čemu svaki od njih ima tri razine, dok promjer alata ima dvije razine. Ovakva vrsta pokusa je odabrana budući da je optimalna s ekonomskog stajališta, odnosno zahtjeva najmanji broj pokusa.

Proveden je glavni pokus u kojem su oblikovane PA12, PA12/Cloisite 93A–1% i mPA12/Cloisite 93A–3% ploče SPIF postupkom. Pokus je izveden po *L18* planu pokusa prema Taguchiju. Tijekom svakog pojedinog pokusa je izvedeno mjerenje temperature, sila i deformacija. Mjerenje temperature i sila je izvedeno online, dok je kod mjerenja deformacija primijenjen engl. *off-line* pristup. Mjerenje temperatura je izvedeno s termokamerom FLIR T660 s FOL 25 objektivom. Mjerenje sila prilikom SPIF postupka oblikovanja ploča je izvršeno uz pomoć dinamometra Kistler 9257A u tri osi, pojačala Kistler Type 5070, kartice za prikupljanje podataka Bmcm USB-AD16f i računala sa softverom NextView 4. Mjerenje deformacija je izvršeno metodom analize kružne rešetke (CGA) uz pomoć 3D digitalizacijskog mjernog sustava GOM ARGUS. Za potrebe mjerenja bilo je nužno na polimerne ploče nanijeti mrežu točaka. Točke su nanesene metodom sitotiska (engl. *serigraphy*). Odrađena je obrada dobivenih eksperimentalnih rezultata. Rezultati dobiveni prilikom mjerenja temperatura su obrađeni u softveru FLIR TOOLS+. Rezultati sila obrađeni su u računalnom programu NextView 4, dok su rezultati deformacija obrađeni u softveru GOM ARGUS.

Provedena je analiza varijance (ANOVA) te je ispitan utjecaj ulaznih parametara promjer alata, sadržaj punila, korak po *z*-osi, posmak, rotacija alata i kut vučenja na temperaturu T_{max}, na silu F_{zmax}, kao i za stanje prve glavne deformacije φ_{1max}. Analiza rezultata je provedena u računalnom programu Minitab 20. Optimizacija je izvršena prema načelu manje je bolje (engl. *smaller is better*). Analiza je provedena s 95% intervalom pouzdanosti. Na temelju ANOVA analize utjecaja glavnih parametra na temperaturu T_{max} je zaključeno da su parametri rotacija alata, kut vučenja i promjer alata statistički signifikantni te da imaju izravan utjecaj na temperaturu T_{max}. Pri čemu rotacija alata ima najveći utjecaj, a zatim slijede kut vučenja i promjer alata. Također je ispitano postoji li međuovisnost tehnoloških parametara i temperature T_{max}. Tako je provedena dvosmjerna ANOVA (engl. *Two-Way ANOVA*) analiza međutim niti jedna od ispitanih interakcija nije statistički signifikantna. Također ANOVA analiza je provedena i za izlazni parametar silu F_{zmax}. Rezultati analize su pokazali da su parametri korak po *z*-osi, rotacija alata i promjer alata statistički signifikantni. Pri čemu

je utvrđeno da parametar koji ima najveći utjecaj na silu F_{zmax} korak po *z*-osi, a zatim slijede rotacija alata i promjer alata. Također ispitano je postoji li međuovisnost tehnoloških parametara i sile F_{zmax}. Pri tome je napravljen dijagram interakcija te dvosmjerna ANOVA (engl. *Two-Way ANOVA*) kako bi se detaljno ispitale navedene interakcije. Temeljem dobivenih podataka, zaključeno je da je interakcija između promjera alata i koraka po *z*-osi statističko signifikantna. Analiza varijance je provedena i za stanje maksimalne vrijednosti prve glavne deformacije φ_{1max}. Na osnovi dobivenih rezultata zaključeno je da je parametar kut vučenja statistički signifikantan. Ostali glavni utjecaji nisu statistički signifikantni. Provedeno je i ispitivanje međuovisnosti tehnoloških parametra i stanja vrijednosti prve glavne deformacije φ_{1max} međutim dvosmjerna ANOVA analiza je pokazala da interakcije nisu statistički signifikantne.

U radu su određeni optimalni tehnološki parametri za slučaj najmanje temperature T_{max} i najmanje sile F_{zmax}. Optimalne vrijednosti glavnih tehnoloških parametra sa stajališta najmanje srednje vrijednosti temperature T_{max} iznose: promjer alata (6 mm), korak po *z*-osi (0,75 mm), posmak (2000 mm/min), rotacija alata (1000 min^{-1}), kut vučenja (40°). Dok je optimalan materijal sa stajališta najmanje srednje vrijendosti temperature T_{max} čisti PA12 bez punila. Nadalje optimalne vrijednosti glavnih tehnoloških parametara sa stajališta najmanje srednje vrijednosti sile F_{zmax} iznose: promjer alata (6 mm), korak po *z*-osi (0,25 mm), posmak (2000 mm/min), rotacija alata (2000 min^{-1}), kut vučenja (50°). Optimalni materijal s obzirom na najmanju srednju vrijednost sile F_{zmax} je nanokompozit PA12/Cloisite 93A–1%.

Iz navedenog je razvidno da su potvrđene postavljene hipoteze te da je postupkom inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki moguće oblikovati polimerne nanokompozitne ploče. Također ostvaren je i postavljeni cilj s obzirom da je potvrđeno da je eksperimentalnom metodologijom moguće odrediti optimalne tehnološke parametre s gledišta oblikovljivosti za postupak inkrementalnog oblikovanja polimernih nanokompozita, odrediti nastale deformacije te definirati optimalne tehnološke parametre koji će biti primjenjiv u industrijske svrhe.

U ovoj disertaciji znanstveni doprinos je ostvaren određivanjem temeljnih principa inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki prilikom oblikovanja PA12, PA12/Cloisite

93A–1% i PA12/Cloisite 93A–3% ploča. Definirani su ulazni i izlazni parametri za navedeni slučaj. Izvršeno je određivanje izlaznih parametara, tj. temperature, sile i deformacija. Analizom ulaznih i izlaznih parametara primjenom ANOVA metode određeni su optimalni parametri s obzirom na oblikovljivost za postupak inkrementalnog oblikovanja navedenih materijala. Provedena su statička i dinamičko-mehanička ispitivanja PA12, PA12/Cloisite 93A–1% i PA12/Cloisite 93A–3% materijala. Također provedeno je ispitivanje strukture i morfologije dobivenih nanokompozita.

Istraživanje je proširilo opseg upotrebe SPIF tehnologije u području nanokopozitnih polimernih materijala koji su trenutno u središtu pozornosti kako znanosti tako i industrije. Istraživanjem se je nastojala postići veća komercijalna primjena navedenog postupka i navedenih materijala, u automobilskoj industriji, zrakoplovnoj industriji, elektroindustriji te u industriji sportske opreme.

Istraživanje provedeno u okviru doktorske disertacije potaknulo je na mogući nastavak istraživanja u sljedećim smjerovima:

- ispitivanje maksimalne dubine i maksimalnog kuta vučenja pri SPIF oblikovanju PA12, PA12/Cloisite 93A–1% i PA12/Cloisite 93–3% ploča,
- ispitivanje strukture i morfologije PA12, PA12/Cloisite 93A–1% i PA12/Cloisite 93–3% ploča nakon završenog oblikovanja SPIF postupkom,
- primjena SPIF tehnologije na drugim kompozitima s polimernom matricom (engl. PMCs) te nanokompozitima s polimernom matricom (engl. PMNCs),
- primjena SPIF tehnologije na drugim vrstama kompozita i nanokompozita.

LITERATURA

[1] Aerens, R., Duflou, J.R., Eyckens, P., Van Bael, A.: *Advances in force modelling for SPIF.* International Journal of Material Forming 2(25), pp. 25–28, 2009. doi.org/10.1007/s12289-009-0536-3

[2] Aerens, R., Eyckens, P., Van Bael, A., Duflou, J.R.: *Force prediction for single point incremental forming deduced from experimental and FEM observations.* The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 46(9), pp. 969–982, 2010. doi.org/10.1007/s00170-009-2160-2

[3] Alkas Yonan, S., Soyarslan, C., Haupt, P., Kwiatkowski, L., Tekkaya, A.E. *A simple finite strain non-linear visco-plastic model for thermoplastics and its application to the simulation of incremental cold forming of polyvinylchloride (PVC).* International Journal of Mechanical Sciences 66, pp. 192–201, 2013. doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2012.11.007

[4] Alkas Yonan, S., Silva, M.B., Martins, P.A.F., Tekkaya, A.E.: *Plastic flow and failure in single point incremental forming of PVC sheets.* Express Polymer Letters 8(5), pp. 301–311, 2014. doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.34

[5] Alves de Sousa, R.J., Ferreira, J.A.F., Sa De Farias, J.B., Torrão, J.N.D., Afonso, D.G., Martins M.A.B.E.: SPIF-A: *On the development of a new concept of incremental forming machine.* Structural Engineering Mechanics 49(5), pp. 645–660, 2014. doi.org/10.12989/sem.2014.49.5.645

[6] Ambrogio, G., Gagliardi, F., Muzzupappa, M., Filice, L.: *Additive-incremental forming hybrid manufacturing technique to improve customised part performance.* Journal of Manufacturing Processes 37, pp. 386–391, 2019. doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.12.008

[7] Ambrogio, G., De Napoli, L., Filice, L., Gagliardi, F., Muzzupappa, M.: *Application of Incremental Forming process for high customised medical product manufacturing.* Journal of Materials Processing Technology 162–163(4), pp. 156–162, 2005. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.148

[8] Ambrogio, G., Filice, L., Gagliardi, F.: *Formability of lightweight alloys by hot incremental sheet forming.* Materials & Design 34, pp. 501–508, 2012. doi.org/10.1016/j.matdes.2011.08.024

[9] Ambrogio, G., Gagliardi, F., Bruschi, S., Filice, L.: *On the high-speed Single Point Incremental Forming of titanium alloys.* CIRP Annals - Manufacturing Technology 62(1), pp. 243–246, 2013. doi.org/10.1016/j.cirp.2013.03.053

[10] Ambrogio, G., Sgambitterra, E., De Napoli, L., Fragomeni, G., Piccininni, A., Gugleilmi, P., Palumbo, G., Sorgente, D., La Barbera, L., Villa, T. M.: *Performances analysis of Titanium prostheses manufactured by Superplastic Forming and Incremental Forming.* Procedia Engineering 183, pp. 168–173, 2017. doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.057

[11] Ambrogio, G., Filice, L., Manco, G.L..: *Warm incremental forming of magnesium alloy AZ31.* CIRP Annals - Manufacturing Technology 57(1), pp. 257–260, 2008. doi.org/10.1016/j.cirp.2008.03.066

[12] Aqel, A., Abou El-Nour, K.M.M., Ammar, R. A.A., Al-Warthan, A.: *Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation*. Arabian Journal of Chemistry 5, pp. 1–23, 2012. doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022

[13] Asther, S.A.: *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates: Plastic Films Technologies, Testing, and Applications.* Waltham, USA: William Andrew, 2014.

[14] ASTM D648: *Standard Test Method for Deflection of Plastics under Flexural Load in the Edgewise Position*. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2007. doi.org/10.1520/D0648-07.2

[15] Atuanya, C.U., Aigbodion, V.S., Agbo, C.O.A., Anene, F.A.: *Thermo-mechanical behavior of functional polymer nanocomposites.* International Journal of Advanced Manufacturing Technology 103, pp. 4771–4775, 2019. doi.org/10.1007/s00170-019-03997-4

[16] Azevedo, N.G., Farias, J.S., Bastos, R.P., Teixeira, P., Davim, J.P., Alves de Sousa, R.J.: *Lubrication aspects during Single Point Incremental Forming for steel and aluminum materials.* International Journal of Precision Engineering and

Manufacturing 16(3), pp. 589–595, 2015. doi.org/10.1007/s12541-015-0079-0

[17] Bagudanch, I., Garcia-Romeu, M.L., Centeno, G., Elías-Zúñiga, A., Ciurana, J.: *Forming force and temperature effects on single point incremental forming of polyvinylchloride.* Journal of Materials Processing Technology 219, pp. 221–229, 2015. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.12.004

[18] Bagudanch, I., Centeno, G., Vallellano, C., Garcia-Romeu, M.L.: *Forming force in Single Point Incremental Forming under different bending conditions.* Procedia Engineering 63, pp. 354–360, 2013. doi.org/10.1016/j.proeng.2013.08.207

[19] Bagudanch, I., Martínez-Romero, O., Elías-Zúñiga, A., Garcia-Romeu, M.L. *Identifying polymeric constitutive equations for incremental sheet forming modeling.* Procedia Engineering 81, pp. 2292–2297, 2014. doi.org/10.1016/j.proeng.2014.10.323

[20] Bagudanch, I., Garcia-Romeu, M.L., Sabater, M.: *Incremental forming of polymers: Process parameters selection from the perspective of electric energy consumption and cost.* Journal of Cleaner Production 112(1), pp. 1013–1024, 2016. doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.087

[21] Bagudanch, I., Lozano-Sánchez, L.M., Puigpinós, L., Sabater, M., Elizalde, L.E., Elías-Zúñiga, A., Garcia-Romeu, M. L.: *Manufacturing of Polymeric Biocompatible Cranial Geometry by Single Point Incremental Forming.* Procedia Engineering 132, pp. 267–273, 2015. doi.org/10.1016/j.proeng.2015.12.494

[22] Bagudanch, I., Centeno, G., Vallellano, C., Garcia-Romeu, M.L.: *Revisiting formability and failure of polymeric sheets deformed by Single Point Incremental Forming.* Polymer Degradation and Stability 144, pp. 366–377, 2017. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.021

[23] Baharudin, B.T.H.T, Azpen, Q.M., Sulaima, S., Mustapha, F.: *Experimental Investigation of Forming Forces in Frictional Stir Incremental Forming of Aluminum Alloy AA6061-T6.* Metals (Basel) 7(11), pp. 1–15, 2017. doi.org/10.3390/met7110484

[24] Bailly, D., Bambach, M., Hirt, G., Pofahl, T., Herkrath, R., Trautz, M.: *Analysis into differences between the buckling in single-point and two- point incremental sheet forming of components for self-supporting sheet metal structures.* Key Engineering Materials 622–623, pp. 367–374, 2014. doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.622-623.367

[25] Balazs, A.C., Singh, C., Zhulina, E.: *Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory.* Macromolecules 31(23), pp. 8370–8381, 1998. doi.org/10.1021/ma980727w

[26] Bartscher, S., Kempf, G., Mammer, M., Löbel, T.: *Verfahren zur Herstellung individualisierter Fahrzeugteile, insbesondere individualisierter Aussenhautteile aus in Serienfertigung hergestellten Serienteilen.* EP 1 626 824 B1 (WO 2004/105976), 2004.

[27] Bastos, R.N.P., Alves de Sousa, R.J., Ferreira, J.A.F.: *Enhancing time efficiency on single point incremental forming processes*. International Journal of Material Forming 9(5), pp. 653–662, 2015. doi.org/10.1007/s12289-015-1251-x

[28] Behera, A.K., Alves de Sousa, R., Ingarao G., Oleksik V.: *Single point incremental forming: An assessment of the progress and technology trends from 2005 to 2015.*, Journal of Manufacturing Process 27, pp. 37–62, 2017. doi.org/10.1016/j.jmapro.2017.03.014.

[29] Berghahn, W.G., Murray, G.F.: *Method of Dielessly Forming Surfaces of Revolution*, US 3,316,745A, 1967.

[30] Bergman, J.S., Chen, H., Giannelis, E.P., Thomas, G., Coates, G.W.: *Synthesis and characterization of polyolefin – silicate nanocomposites: a catalyst intercalation and in situ polymerization approach.* Chemical Communications 21, pp. 2179–2180, 1999.

[31] Borić, A., Kalendová, A., Urbanek, M., Pepelnjak, T.: *Characterisation of Polyamide (PA)12 Nanocomposites with Montmorillonite (MMT) Filler Clay Used for the Incremental Forming of Sheets*. Polymers (Basel) 11(8), pp. 1–20, 2019. doi.org/10.3390/polym11081248

[32] Borić, A., Pepelnjak, T., Jurković, Z.: *Single Point Incremental Forming of Polymers – a review of process parameters.* Proceedings of the International Conference on Innovative Technologies. (IN-TECH 2017), World Association for Innovative Technologies, Ljubljana, Slovenia, pp. 13–16, 2017.

[33] Bouffioux, C., Henrard, C., Gu, J., Duflou, J.R., Habraken, A.M., Sol, H.: *Development of an inverse method for identification of materials parameters in the single point incremental forming process.* Proceedings of the International Deep-Drawing Research Group Conference 2007 (IDDRG 2007), International Deep-drawing Research Group, Győr, Hungary, pp. 257–264, 2007.

[34] Brown, J.S., Zeman, K.L., Bennett, W.D.: *Ultrafine Particle Deposition and Clearance in the Healthy and Obstructed Lung.* American Journal of Respiratory Critical Care Medicine 166(9), pp. 1240–1247, 2002. doi.org/10.1164/rccm.200205-399OC

[35] Camargo, P.H.C., Satyanarayana, K.G., Wypych, F.: *Nanocomposites : Synthesis, Structure , Properties and New Application Opportunities.* Materials Research 12(1), pp. 1–39, 2009. doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002

[36] Centeno, G., Bagudanch, I., Morales-Palma, D., García-Romeu, M.L., Gonzalez-Perez-Somarriba, B., Martinez-Donaire, A.J., Gonzalez-Perez, L.M., Vallellano, C.: *Recent Approaches for the Manufacturing of Polymeric Cranial Prostheses by Incremental Sheet Forming.* Procedia Engineering 183, pp. 180–187, 2017. doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.059

[37] Chen G, Wu D, Weng W, Yan W. Preparation of Polymer / Graphite Conducting Nanocomposite by Intercalation Polymerization. Journal of Applied Polymer Science 82(10), pp. 2506–2513, 2001. doi.org/10.1002/app.2101

[38] Chin, I.J., Thurn-Albrecht, T., Kim, H.C., Russell TP, Wang J.: On exfoliation of montmorillonite in epoxy. Polymer (Guildf) 42(13), pp. 5947–5952, 2001. doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00898-3

[39] Chisholm, N., Mahfuz, H., Rangari, V.K., Ashfaq, A., Jeelani, S.: *Fabrication and mechanical characterization of carbon / SiC-epoxy nanocomposites.* Composite Structures 67(1), pp. 115–124, 2005. doi.org/10.1016/j.compstruct.2004.01.010

[40] Cho, D., Lee, S., Yang, G., Fukushima, H., Drzal, L.T.: *Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Phenylethynyl-Terminated Polyimide Composites Reinforced With Expanded Graphite Nanoplatelets.* Macromolecular Materials and Engineering 290(3), pp. 179–187, 2005. doi.org/10.1002/mame.200400281

[41] Clavijo-Chaparro, S.L., Iturbe-Ek, J., Lozano-Sánchez, L.M., Sustaita, A.O., Elías-Zúñiga, A.: *Plasticized and reinforced poly(methyl methacrylate) obtained by a dissolution- dispersion process for single point incremental forming: Enhanced formability towards the fabrication of cranial implants.* Polymer Testing 68, pp. 39–45, 2018. doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.034

[42] Conte, R., Ambrogio, G., Pulice, D., Gagliardi, F., Filice, L.: *Incremental Sheet Forming of a Composite Made of Thermoplastic Matrix and Glass-Fiber Reinforcement.* Procedia Engineering 207, pp. 819–824, 2017. doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.835

[43] Cooper, D., Cooper, D.R., Rossie, K.E., Gutowski, T.G.: *The energy requirements and environmental impacts of sheet metal forming : An analysis of five forming processes Journal of Materials Processing Technology The energy requirements and environmental impacts of sheet metal forming : An analysis of five form.* Journal of Materials Processing Technology 244(7), pp. 116–135, 2017. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.01.010

[44] Čatić, I.: *Nanotehnika - poveznica dviju čovjekovih tehnika*, Zavod za molekularnu medicinu Instituta Ruđer Bošković, 17.siječnja 2002.

[45] Davarpanah, M.A., Mirkouei, A., Yu, X., Malhotra, R., Pilla, S.: *Effects of incremental depth and tool rotation on failure modes and microstructural properties in Single Point Incremental Forming of polymers.* Journal of Materials Processing Technology 222, pp. 287–300, 2015. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.03.014

[46] Davarpanah, M.A., Bansal, S., Malhotra, R.: *Influence of Single Point Incremental Forming on Mechanical Properties and Chain Orientation in Thermoplastic Polymers.* ASME Journal of Manufacturing Science Engineering 139(2), pp. 1–9, 2017. doi.org/10.1115/1.4034036

[47] Davarpanah, M.A., Zhang, Z., Bansal, S., Cao, J., Malhotra, R.: *Preliminary investigations on Double Sided Incremental Forming of thermoplastics.* Manufactruing Letters 8(6), pp. 21–26, 2016. doi.org/10.1016/j.mfglet.2016.05.003

[48] Dennis, H.R, Hunter, D.L., Chang, D., Kim, S., White, J.L., Cho, J.W., Paul, D.R.: *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites.* Polymer (Guildf) 42(23), pp. 9513–9522, 2001. doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00473-6

[49] Divković, M.: *Latinsko hrvatski rječnik*. Naprijed, Zagreb, 1980.

[50] Dotchev, K., Yusoff, W.: *Recycling of polyamide 12 based powders in the laser sintering process.* Rapid Prototyping Journal 15(39), pp. 192–203, 2009. doi.org/10.1108/13552540910960299

[51] Downing-Perrault, A.: *Polymer nanocomposites are the future.* University of Wisconsin-Stout, Menomonie, WIS, USA, 2005.

[52] Draser, C.: *Vorrichtug und Verfahren zur inkrementellen Blechumformung.* DE 10 2006 002 146 A1, 2006.

[53] Duflou, J., Tunckol, Y., Szekeres, A., Vanherck, P.: *Experimental study on force measurements for single point incremental forming.* Journal of Materials Processing Technology 189(1–3), pp. 65–72, 2007. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.01.005

[54] Duflou, J.R., Habraken, A.M., Cao, J., Malhotra, R., Bambach, M., Adams, D., Vanhove, H., Mohammadi, A., Jeswiet, J.: *Single point incremental forming: state-of-the-art and prospects.* International Journal of Material Forming 11(2), pp. 1–31, 2017. doi.org/10.1007/s12289-017-1387-y

[55] Duflou, J.R.Ã., Callebaut, B., Verbert, J., de Baerdemaeker, H.: *Improved SPIF performance through dynamic local heating.* International Journal of Machine Tools and Manufacture 48(5), pp. 543–549, 2008. doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2007.08.010

[56] Durante, M., Formisano, A., Lambiase, F.: *Incremental forming of polycarbonate sheets.* Journal of Materials Processing Technology 253, pp. 57–63, 2018. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.11.005

[57] Durante M, Formisano A, Langella A, Minutolo FMC. The influence of tool rotation on an incremental forming process. Journal of Materials Processing Technology 209(1): pp. 4621–4626, 2009. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.11.028

[58] Dwivedy, M., Kalluri, V.: *The effect of process parameters on forming forces in single point incremental forming.* Procedia Manufacturing 29, pp.120–128, 2019. doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.116

[59] Ebert, L.B.: *Intercalation compounds of graphite.* Annual Review of Materials Science 6, pp. 181–211, 1976.

[60] Ebnesajjad, S.: *Surface and Material Characterization Techniques*. In: Ebnesajjad, S., editor. Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition). Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 39–75, 2014.

[61] Edwards, W.L., Grimm, T.J., Ragai, I., Roth, J.T.: *Optimum Process Parameters for Springback Reduction of Single Point Incrementally Formed Polycarbonate*. Procedia Manufacturing 10, pp. 329–338, 2017. doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.002

[62] Emmens, W.C., Sebastiani, G., van den Boogaard, A.H.: *The technology of Incremental Sheet Forming-A brief review of the history.* Journal of Materials Processing Technology 210(8), pp. 981–997, 2010. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.02.014

[63] EOS GmbH - Electro Optical Systems: *Material data sheet PA 2200*., Munich, Germany, 2008.

[64] EOS GmbH - Electro Optical Systems: *PA 2200 PA 12 Data Sheet*., Munich, Germany, 2010.

[65] Eyckens, P., Belkassem, B., Henrard, C., Gu, J., Sol, H.: S*train evolution in the single point incremental forming process: digital image correlation measurement*

and finite element prediction. International Journal of Materials Forming 4, pp. 55–71, 2011. doi.org/10.1007/s12289-010-0995-6

[66] Feynman, R.P.: *There's Planty of Room at the Bottom.* Engineering Science 23, pp. 22–36, 1960. doi.org/10.1109/84.128057

[67] Filice, L., Fratini, L., Micari, F.: *Analysis of material formability in incremental forming.* CIRP Annals - Manufacturing Technology 51(1), pp. 199–202, 2002. doi.org/10.1016/S0007-8506(07)61499-1

[68] Finegan, I.C., Tibbetts, G.G., Glasgow, D.G., Ting, J.M., Lake, M.L.: *Surface treatments for improving the mechanical properties of carbon nanofiber/thermoplastic composites.* Journal of Materials Science 38(16), pp. 3485–3490, 2003. doi.org/10.1023/A:1025109103511

[69] Franzen, V., Kwiatkowski, L., Martins, P.A.F., Tekkaya, A.E.: *Single point incremental forming of PVC*. Journal of Materials Processing Technology 209(1), pp. 462–469, 2009. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.02.013

[70] Fukuda, K., Ozawa, S.: *Sequential forming machine.* JP 2003-236623, 2002.

[71] Fukuda, K., Ozawa, S.: *Sequentional forming device.* US6823705B2, 2003.

[72] Fukuda, K., Ozawa, S.: *Successive forming device.* EP 1 477 245 B1 (WO 2003/070396), 2002.

[73] Galetz, M.C., Blass, T., Ruckdaschel, H., Sandler, J.K.W., Altstadt V, Glatzel U.: *Carbon Nanofibre-Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Tribological Applications*. Journal of Applied Polymer Science 104(6), pp. 4173–4181, 2007. doi.org/10.1002/app

[74] Gamer, A.O., Leibold, E., Ravenzwaay, B. Van.: *The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin.* Toxicology in Vitro 20(3), pp. 301–307, 2006. doi.org/10.1016/j.tiv.2005.08.008

[75] Hammer, M., Kempf, G., Bartscher, S., Leobel, T.: *Method of producing individualized vehicle parts, particulary individualized vehicle body skin parts consisting of series-produced vehicle body skin parts, as well as vehicle body skin parts manufactured by this method.* US 2006/0090530 A1, 2005.

[76] HRN EN ISO 527-2:2012 2012: *Plastika-Određivanje rasteznih svojstava-2.dio: Uvjeti ispitivanja za prešanu i ekstrudiranu plastiku*. Hrvatski zavod za norme, Zagreb, 2012.

[77] HRN EN ISO 527-3:2019: *Plastika-Određivanje rasteznih svojstava-3.dio: Ispitni uvjeti za filmove i folije*; Hrvatski zavod za norme, Zagreb, 2019.

[78] Iijima, S.: *Helical microtubules of graphitic carbon.* Nature 354, pp. 56–58, 1991. doi.org/https://doi.org/10.1038/354056a0

[79] Ingarao, G., Vanhove, H., Kellens, K., Duflou, J.R.: *A comprehensive analysis of electric energy consumption of single point incremental forming processes.* Journal of Cleaner Production 67, pp. 173–186, 2014. doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.022

[80] Iseki, H., Kato, K., Sakamoto, S.: *Flexible and incremental sheet metal bulging using a path-controlled spherical roller*. Proceedings of the JSCTP, pp. 515–518, 1991.

[81] Iseki, H., Kato, K., Sakamoto, S.: *Flexible and incremental sheet metal bulging using a path-controlled spherical roller.* Transactions of Japan Society of Mechanical Engineers Series C 58(554), pp. 3147–3155, 1992.

[82] Iseki, H., Kato, K., Sakamoto, S.: *Flexible and incremental sheet metal bulging using a few spherical rollers.* Transactions of Japan Society of Mechanical Engineers Series C 59(565), pp. 2849–2854, 1992.

[83] Iseki, H., Kato, K., Sakamoto, S.: *Flexible and incremental sheet metal forming with spherical and cylindrical rollers.* Proceedings of the 40th JJCTP, pp. 41–44, 1989.

[84] Iseki, H., Kato, K., Sakamoto, S.: *Forming limit of flexible and incremental sheet metal bulging with a spherical roller.* Proceedings of the 4th International Conference on Technology of Plasticity (ICTP), Beijing, China, pp. 1635–1640, 1993.

[85] Iseki, H., Shioura, T., Kato, Satou, K.: *Practical development of Flexible and Incremental Sheet Metal Bulging Machine.* Proceedings of the JSCTP, pp. 573–576, 1994.

[86] Iseki, H., Shioura, T., Satou, K.: *Practical development of press-molding machine with small punching tool*. Proceedings of the 5th International Conference on Technology of Plasticity, Columbus, OH, USA:, pp. 935–938, 1996.

[87] Ismagilov, Z.R., Kerzhentsev, M.A., Shikina, N.V., Lisitsyn, A.S., Okhlopkova, L.B., Barnakov, Ch.N., Sakashita, M, Iijima, T., Tadokoro, K.: *Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials*. Catalysis Today 102–103, pp. 58–66, 2005. doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.007

[88] Ivanković, M.: *Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici.* Polimeri 32(1), pp. 23–28, 2011.

[89] Ivanković, M.: *Polimerni nanokompoziti.* Polimeri 28 (3): pp. 156–167, 2007.

[90] Jackson, K.P., Allwood, J.M., Landert, M.: *Incremental forming of sandwich panels.* Journal of Materials Processing Technology 204(1–3), pp. 290–303, 2008. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.11.117

[91] Jadhav, S., Goebel, R., Homberg, W., Kleiner, M.: *Process Optimization and Control for Incremental Sheet Metal Forming*. Proceedings of the International Deep-Drawing Research Group 2003 (IDDRG 2003), International Deep Drawing Research Group, Bled, Slovenia, pp. 165–171, 2003.

[92] Jeswiet, J., Micari, F., Hirt, G., Bramley, A., Duflou, J., Allwood, J.: *Asymmetric Single Point Incremental Forming of Sheet Metal.* CIRP Annals-Manufacturing Technology 54(2), pp. 88–114, 2005. doi.org/10.1016/S0007-8506(07)60021-3

[93] Jeswiet, J., Duflou, J.R., Szekeres, A., Lefebvre, P.: *Custom Manufacture of a Solar Cooker – A Case Study.* Advanced Materials Research 6–8, pp. 487–492, 2005. doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.6-8.487

[94] Jeswiet, J., Duflou, J.R., Szekeres, A.: *Forces in Single Point and Two Point Incremental Forming.* Advanced Materials Research 6–8, pp. 449–56, 2005. doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.6-8.449

[95] Jeswiet, J.: *Recent results for SPIF*, Seminar on Incremental Forming, Cambridge University, Cambridge, England, UK, 2004.

[96] Jeswiet, J., Hagan, E.: *Rapid Proto-Typing of a Headlight with Sheet Metal.* Proceedings of the 9th International Conference on Sheet Metal(SHEMET)., Leuven, Belgium, pp. 165–170, 2001.

[97] Jin, Y.H., Park, H.J., Im, S.S., Kwak, S.Y., Kwak, S.: *Polyethylene/clay nanocomposite by in-situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene*. Macromolecular Rapid Communications 23(2), pp. 135–140, 2002. doi.org/10.1002/1521-3927(20020101)23:2<135::AID-MARC135>3.0.CO;2-T

[98] de Jong, K.P., Geus, J.W.: *Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications.* Catalysis Reviews - Science and Engineering 42 (4), pp. 481–510, 2000. doi.org/10.1081/CR-100101954

[99] Jose, S., Thomas, S., Biju, P.K., Koshy, P., Karger-Kocsis, J.: *Thermal degradation and crystallisation studies of reactively compatibilised polymer blends.* Polymer Degradation Stability 93(6), pp. 1176–1187, 2008. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.001

[100] Karlaganis, G.: *Nanoparticles and their potential threats to health.* United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) Nano Workshop at Strategic Approach to International Chemicals Management Regional Meeting (SAICM), Lodz, Poland, 2009.

[101] Kitazawa, K.: *Incremental sheet metal stretch-expanding with CNC machine tools.* Proceedings of the 4th International Conference on Technology of Plasticity (ICTP), Beijing, China, pp. 1899–1904, 1993.

[102] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O.: *Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with ε-Caprolactam.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 31(4), pp.

983–986, 1993. doi.org/10.1002/pola.1993.080310714

[103] Kojima, Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito, O.: *Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid.* Journal of Materials Research 8(5), pp. 1185–1189, 1993. doi.org/10.1557/JMR.1993.1185

[104] Kono, I., Hayashi, K., Fujita, K., Oba, A., Meguri, H.: *Incremental stretch forming method.* JP 2002-102944, 2000.

[105] Kreyling, W.G., Semmler, M., Erbe, F., Mayer, P., Takenaka, S., Schulz, H., Oberdörster, G., Ziesenis, A.: *Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from extrapulmonary organs is size dependent but very*. Journal Toxicology Environmental Health Part A. 65(20): pp. 1513–1530, 2002. doi.org/10.1080/00984100290071649

[106] Kršulja, M.: *Unaprjeđenje procesa inkrementalnog preoblikovanja u jednoj točki.* Doktorski rad*,* Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka, 2013.

[107] Lau, A.K.T., Hui, D.: *The revolutionary creation of new advanced materials—carbon nanotube composites.* Composites Part B: Engineering 33(4): pp. 263–277, 2002. doi.org/10.1016/S1359-8368(02)00012-4

[108] Le, V.S., Ghiotti, A., Lucchetta, G.: *Preliminary Studies on Single Point Incremental Forming for Thermoplastic Materials.* International Journal of Material Forming 1, pp. 1179–1182, 2008. doi.org/10.1007/s12289-008-0191-0

[109] Leach, D., Green, A.J., Bramley, A.N.: *A new incremental sheet forming process for small batch and prototype parts.* Proceedings of the 9th International Conference on Sheet Metal (SHEMET), Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium, pp. 211–218, 2001.

[110] Lee, H., Mall, S., Nalladega, V., Sathish, S., Roy, A., Lafdi, K.: *Characterization of Carbon Nanofi bre Reinforced Epoxy Composite using Nanoindentation and AFM/UFM Techniques* 14(6), pp. 549–562, 2006.

[111] Lepoittevin, B., Pantoustier, N., Devalckenaere, M., Alexandre M, Calberg, C., Jérôme, R., Henrist, C., Rulmont, A., Dubois, P.: *Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt*

intercalation: A masterbatch process. Polymer (Guildf) 44(7), pp. 2033–2040, 2003. doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00076-4

[112] Leszak, E.: *Apparatus and process for incremental dieless forming.* US 3,342,051, 1967.

[113] Li, J., Kim, J.K., Lung Sham, M.: *Conductive graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites: Effects of exfoliation and UV/ozone treatment of graphite.* Scripta Materialia 53(2), pp. 235–240, 2005. doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.03.034

[114] Lohani, A., Verma, A., Joshi, H., Yadav, N., Karki, N.: *Nanotechnology-Based Cosmeceuticals.* ISRN Dermatology 2014, pp. 1-14, 2014. doi.org/10.1155/2014/843687

[115] Lomer, M.C.E., Thompson, R.P.H., Powell, J.J.: *Fine and ultrafine particles of the diet: influence on the mucosal immune response and association with Crohn's disease.* Proceedings of the Nutrition Society 61(1), pp. 123–130, 2002. doi.org/10.1079/PNS2001134

[116] Lozano-Sánchez, L.M., Sustaita, A.O., Soto, M., Biradar, S., Ge, L., Segura-Cárdenas, E., Diabb, J., Elizalde, L.E., Barrera, E.V., Elías-Zúñiga, A.: *Mechanical and structural studies on single point incremental forming of polypropylene-MWCNTs composite sheets*. Journal of Materials Processing Technology 242, pp. 218–227, 2017. doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.11.032

[117] Lü, J., Ke, Y., Qi, Z., Yi, X.S.: *Study on intercalation and exfoliation behavior of organoclays in epoxy resin.* Jornal Polymer Science Part B: Polymer Physics 39(1), pp. 115–120, 2001. doi.org/10.1002/1099-0488(20010101)39:1<115::AID-POLB100>3.0.CO;2-N

[118] Luttgeharm, A.: *Numerically controlled forming method.* US 6,532,786 B1, 2001.

[119] Luttgeharm, A.: *Numerically controlled forming method.* US 6,748,780 B1, 2003.

[120] Mahfuz, H., Rangari, V.K., Islam, M.S., Jeelani, S.: *Fabrication, synthesis and mechanical characterization of nanoparticles infused polyurethane foams.* Composites Part A: Applied Sciience and Manufactruing 35(4), pp. 453–460,

2004. doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.10.009

[121] Manias, E., Polizos, G., Nakajima, H., Heidecker, M.J.: *Fundamentals of Polymer Nanocomposite Technology.* In: Morgan, A. B., Wilkie, C. A., editors. Flame Retardant Polymer Nanocomposites., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, pp. 31–66, 2008.

[122] Marabuto, S.R., Afonso, D., Ferreira, J.A.F., Melo, F.Q., Martins, M., Alves de Sousa, R.J.: *Finding the Best Machine for SPIF Operations - a Brief Discussion.* Key Engineering Materials 473, pp. 861–868, 2011. doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.473.861

[123] Marević, J, Filković, K, Gašparović, M.: *Latinsko-hrvatski enciklopedijski rječnik I. dio.* Marka, Matica hrvatska, Zagreb, 2000.

[124] Marević, J., Filković, K., Gašparović, M.: *Latinsko-hrvatski enciklopedijski rječnik II. dio.* Marka, Matica hrvatska, Zagreb, 2000.

[125] Marques, T.A., Silva, M.B., Martins, P.A.F.: *On the potential of single point incremental forming of sheet polymer parts. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 60(1–4), pp. 75–86, 2012. doi.org/10.1007/s00170-011-3585-y

[126] Martins, P.A.F., Kwiatkowski, L., Franzen. V, Tekkaya, A.E., Kleiner, M.: *Single point incremental forming of polymers*. CIRP Annals - Manufacturing Technology 58(1), pp. 229–232, 2009. doi.org/10.1016/j.cirp.2009.03.095

[127] Mason, B.: *Sheetmetal forming for small batches using sacrificial tooling.* Production Engineering, pp. 2–5, 1984.

[128] Matasović, R., Pronk, T., Ivšić, D., Brozović Rončević, D.: *Etimološki rječnik hrvatskog jezika 1. svezak A -Nj.* Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, Zagreb, 2016.

[129] Matsubara, S.: *Incremental backward bulge forming of a sheet metal with a hemispherical head tool: a study of a numerical control forming system*. Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity 35(406), pp. 1311–1316, 1994.

[130] Matsubara, S.: *Method and device for forming metal plate*. JP 07-132329, 1993.

[131] Matsuda, F., Hattori, K., Nagano, H., Nagata, T., Suzuki, H.: *Method for incremental forming with pressure.* JP 2000-117337, 1998.

[132] MatWeb - Material Property Data. *BYK Cloisite® 93A Nanoclay* http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=3181d0899a0b46a592eb37c47f0f841b. (pristupljeno 10.10.2020.)

[133] Mavon, A., Miquel, C., Lejeune, O., Moretto, P.: *In vitro Percutaneous Absorption and in vivo Stratum Corneum Distribution of an Organic and a Mineral Sunscreen.* Skin Pharmacology and Physiology 20(1), pp. 10–20, 2007. doi.org/10.1159/000096167

[134] Maynard, A.D., Baron, P.A., Foley, M., Shvedova, A.A., Kisin, E.R., Castranova, V.: *Exposure to carbon nanotube material: Aerosol release during the handling of unrefined single-walled carbon nanotube material.* Journal of Toxicology and Environmental Health- Part A 67(1), pp. 87–107, 2004. doi.org/10.1080/15287390490253688

[135] McAnulty, T., Jeswiet, J., Doolan, M.: *Formability in single point incremental forming: A comparative analysis of the state of the art.* CIRP Journal of Manufacturing Science Technology 16, pp. 43–54, 2017. doi.org/10.1016/j.cirpj.2016.07.003

[136] McNally, T, Murphy, W.R., Lew, C.Y., Turner, R.J., Brennan, G. P.: *Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt blending*. Polymer (Guildf). 44(9), pp. 2761–2772, 2003. doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00170-8

[137] Mcwilliams, A.: *Nanocomposites, Nanoparticles, Nanoclays and Nanotubes: Global Markets to 2022.*, BCC Publishing, Wellesley, MA, USA, 2018.

[138] Medina-Sanchez, G., Garcia-Collado, A., Carou, D., Dorado-Vicente, R.: *Force Prediction for Incremental Forming of Polymer Sheets.* Materials (Basel) 11(9), pp. 1–13, 2018. doi.org/10.3390/ma11091597

[139] Medina-Sanchez, G., Torres-Jimenez, E., Lopez-Garcia, R., Dorado-Vicente, R., Cazalla-Moral, R.: *Temperature influence on Single Point Incremental Forming of PVC parts.* Procedia Manufacturing 13, pp. 335–342, 2017. doi.org/10.1016/j.promfg.2017.09.085

[140] Meier, H., Dewald, O., Zhang, J.: *Development of a Robot-Based Sheet Metal Forming Process.* Steel Research International 76(2–3), pp. 167–170, 2016. doi.org/10.1002/srin.200505990

[141] Menard, K., Menard, N.: *Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2015. doi.org/10.1002/0471440264.pst102.pub2

[142] van der Merwe, D., Pickrell, J.A.: *Chapter 18 -Toxicity of Nanomaterials*. Veterinary Toxicology (Third Edition), Academic Press, pp. 319–326, 2018. doi.org/10.1016/B978-0-12-811410-0.00018-0

[143] Mettler Toledo: *Dynamic Mechanical Analysis Comprehensive Materials Characterization*., Greifensee, Switzerland, 2016.

[144] Micari, F.: *Single Point Incremental Forming: recent results*, 2004.

[145] Milutinović, M., Lendjel, R., Baloš, S., Labus Zlatanović, D., Sevšek, L., Pepelnjak, T.: *Characterisation of geometrical and physical properties of a stainless steel denture framework manufactured by single-point incremental forming*. Journal of Materials Research and Technology 10, pp. 605–623, 2021. doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.014

[146] Mohamad, N.: Chapter 9: *Polymer Matrix Nanocomposites (PMN)*. PowerPoint presentation. Universiti Teknikal Malaysia Melaka Faculty of Melaka Manufacturing Engineering, Malaysia, 2012.

[147] Mohammadi, A., Vanhove, H., Van Bael, A., Seefeldt, M., Duflou, J.R.: *Effect of Laser Transformation Hardening on the Accuracy of SPIF Formed Parts.* Journal of Manufacturing Science and Engineering 139(1), pp. 1–12, 2017. doi.org/10.1115/1.4033926

[148] Mohammadi, A., Vanhove, H., Weise, D., Van Bael, A., Landgrebe, D., Duflou, J.R.: *Influence of Global Forced-air Warming on the Bulge Formation in Shallow Sloped SPIF Parts.* Procedia Engineering 183, pp. 149–154, 2017. doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.046

[149] Monthioux, M., Kuznetsov, V.L.: *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?* Carbon 44(9), pp. 1621–1623, 2006. doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.019

[150] Murata, A., Matsuda, F., Nagata, T.: *Incremental forming method.* JP 11-207413, 1998.

[151] National Insititute of Standards and Technology: *Nanocomposites New Low-Cost, High-Strength Materials for Automotive Parts.* ATP-project 97-02-0047, Gaithersburg, MD, USA, 1997.

[152] Nel, A., Xia, T., Mädler, L., Li, N.: *Toxic Potential of Materials at the Nanolevel*. Science 311(5761), pp. 622–627, 2006. doi.org/10.1055/s-2008-1053560

[153] Nimbalkar, D.H., Nandedkar, V.M.: *Review of Incremental Forming of Sheet Metal Components.* International Journal of Enginering Research and Applications 3(5), pp. 39–51, 2013.

[154] Noh, M.W., Lee, D.C.: *Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization.* Polymer Bulletin 42, pp. 619–626, 1999. doi.org/10.1007/s002890050510

[155] Okada, M., Kato, T., Otsu, M., Tanaka, H., Miura, T.: *Development of optical-heating-assisted incremental forming method for carbon fiber reinforced thermoplastic sheet-Forming characteristics in simple spot-forming and two-dimensional sheet-fed forming.* Journal of Materials Processing Technology 256, pp. 145–153, 2018. doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.834

[156] Okamoto, M., Morita, S., Taguchi, H., Hoon Kim, Y., Kotaka, T., Tateyama, H.: *Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization*. Polymer (Guildf) 41(10): pp. 3887–3890, 2000.

[157] Ortiz-Hernández, R., Ulloa-Castillo, N.A., Diabb-Zavala, J.M., Estrada-de, La Vega, A., Islas-Urbano, J., Villela-Castrejón, J., Elías-Zúñiga, A.: *Advances in the Processing of UHMWPE-TiO2 to Manufacture Medical Prostheses via SPIF.* Polymers (Basel) 11(12), pp. 1–14, 2019. doi.org/10.3390/polym11122022

[158] Palumbo, G., Brandizzi, M.: *Experimental investigations on the single point incremental forming of a titanium alloy component combining static heating with high tool rotation speed.* Materials & Design 40, pp. 43–51, 2012. doi.org/10.1016/j.matdes.2012.03.031

[159] Pan, Y.X., Yu, Z.Z., Ou, Y.C., Hu, G.H.: *A new process of fabricating electrically conducting nylon 6/graphite nanocomposites via intercalation polymerization.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 38(12), pp. 1626–1633, 2000. doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000615)38:12<1626::AID-POLB80>3.0.CO;2-R

[160] Paniti, I.: *Adaptation of incremental sheet forming into cloud manufacturing.* CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology 7(3), pp. 185–190, 2014. doi.org/10.1016/j.cirpj.2014.04.003

[161] Paul, D.R., Robeson, L.M.: *Polymer nanotechnology: Nanocomposites.* Polymer (Guildf) 49(15), pp. 3187–3204, 2008. doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017

[162] Peace, G.S.: *Taguchi Methods: A Hands-On Approach*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, USA, 1992.

[163] Pepelnjak, T., Petek, A., Kuzman, K.: *Selection of manufacturing concepts for small batch sheet metal forming operations.* Journal for Technology of Plasticity 33(1–2), pp. 91-100, 2008.

[164] PerkinElmar Ltd: *Dynamic Mechanical Analysis (DMA) A Beginner's Guide*., Waltham, MA, USA, 2013.

[165] Petek, A., Gantar, G., Pepelnjak, T., Kuzman, K.: *Economical and Ecological Aspects of Single Point Incremental Forming Versus Deep Drawing Technology.* Key Engineering Materials 344, pp. 931–938, 2007. doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.344.931

[166] Petek, A.: *The definition of stable technological window by incremental sheet metal forming*. Doctoral dissertation, Faculty of Mechanical Engineering - University of Ljubljana, Ljubljana, 2008.

[167] Plavšić, F.: *Nanotoksikologija.* Polimeri 29(2), pp. 96–98, 2008.

[168] Radushkevich, L. V., Lukyanovich, V.M.: *O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte*. Zhurnal Fizicheskoi Khimii 26(1), pp. 88–95, 1952.

[169] Ramkumar, A., Gnanamoorthy, R.: *Effect of nanoclay addition on the displacement-controlled flexural fatigue behavior of a polymer.* Journal of Materials Science 45, pp. 4180–4187, 2010. doi.org/10.1007/s10853-010-4508-2

[170] Ray, S.S., Okamoto, K., Okamoto, M.: *Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites*. Macromolecules 36(7), pp. 2355–2367, 2003. doi.org/10.1021/ma021728y

[171] Ray, S.S., Okamoto, M.: *Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science 28(11), pp. 1539–1641, 2003. doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002

[172] Sekine, T., Obikawa, T.: *Single Point Micro Incremental Forming of Miniature Shell Structures.* Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing 4(2), pp. 543–557, 2010. doi.org/10.1299/jamdsm.4.543

[173] Senc, S.: *Grčko-hrvatski rječnik*. Naprijed, Zagreb, 1988.

[174] Shah, R.K., Paul, D.R.: *Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process.* Polymer (Guildf) 45(9), pp. 2991–3000, 2004. doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.058

[175] Sharifi, S., Behzadi, S., Laurent, S.,. Forrest, M. L., Stroevee, P., Mahmoudi, M.: *Toxicity of nanomaterials*. Chemical Society Reviews 41, pp. 2323–2343, 2012. doi.org/10.1039/c1cs15188f

[176] She, Y., Chen, G., Wu, D.: *Fabrication of polyethylene/graphite nanocomposite from modified expanded graphite* 56(5), pp. 679–685, 2007. doi.org/10.1002/pi

[177] Shima, A., Yoshikawa, T., Nakamura, K., Suda, Y., Suzuki, S.: *Formation of successively expanding metallic plate and apparatus therefor*. JP 09-085355, 1996.

[178] Silva, M.B., Nielsen, P.S., Bay, N., Martins, P.A.F.: *Failure mechanisms in single-point incremental forming of metals.* International Journal of Advanced Manufacturing Technology 56(9), pp. 893–903, 2011. doi.org/10.1007/s00170-011-3254-1

[179] Silva, M.B., Alves, L.M., Martins, P.A.F.: *Single point incremental forming of PVC: Experimental findings and theoretical interpretation.* European Journal of Mechanics A/Solids 29(4), pp. 557–566, 2010. doi.org/10.1016/j.euromechsol.2010.03.008

[180] Sridhar, R., Rajenthirakumar, D.: *Incremental Forming of Polymer-Numerical and Experimental Investigation* 24(7), pp. 489–98, 2016. doi.org/10.1177/096739111602400707

[181] Stern, S.T., McNeil, S.E.: *Nanotechnology safety concerns revisited.* Toxicological Sciences 101(1), pp. 4–21, 2008. doi.org/10.1093/toxsci/kfm169

[182] Stojšić, J., Raos, P., Kalendova, A.: *A Study of Structure and Tensile Properties of Polyamide 12/Clay Nanocomposites.* Polymer Composites 37(3), pp. 684–91, 2014. doi.org/10.1002/pc.23225

[183] Stojšić, J.: *Utjecaj parametara smješavanja na svojstva nanokompozita od poliamida 12 ojačanog slojevitim glinama.* Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Slavnoski Brod, 2013.

[184] Sun, L., Xiao, M.: *A study of the polymerization of styrene initiated by K–THF–GIC system.* European Polymer Journal 42(2), pp. 259–264, 2006. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.07.014

[185] Sun, T., Garcés, JM.: *High-performance polypropylene-clay nanocomposites by in-situ polymerization with metallocene/clay catalysts.* Advanced Materials 14(2), pp. 128–130, 2002. doi.org/10.1002/1521-4095(20020116)14:2<128::AID-ADMA128>3.0.CO;2-7

[186] Takano, H., Kitazawa, K., Goto, T.: *Incremental forming of nonuniform sheet metal: Possibility of cold recycling process of sheet metal waste.* International Journal of Machine Tools and Manufacture 48(3–4), pp. 477–482, 2008. doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2007.10.009

[187] Takashi, O., Momoiyama, K., Onawa, T., Suzuki, S., Miseki, T.: *Formation of metallic plate and forming tool.* JP 11-285741, 1998.

[188] Tayebi, P., Fazli, A., Asadi, P., Soltanpour, M.: *Formability analysis of dissimilar friction stir welded AA 6061 and AA 5083 blanks by SPIF process.* CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology 25, pp. 50–68, 2019. doi.org/10.1016/j.cirpj.2019.02.002

[189] Thostenson, E.T., Ren, Z., Chou, T.W.: *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review.* Composites Science Technology 61(13), pp. 1899–1912, 2001. doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X

[190] Topomatika d.o.o. *3D deformacije* https://topomatika.hr/proizvodi/3d-deformacije/. (pristupljeno 17.10.2020.)

[191] Ueno, K., Matsuda, F., Nagata, T., Yamamoto, K., Murata, A., Nonioyama, F.: I*ncremental forming; method.* JP 10-137858, 1996.

[192] Ueno, K., Matsuda, F., Nagata, T., Yamamoto, K., Murata, A., Nonioyama, F.: *Male die forming method of metal sheet.* JP 10-314855, 1997.

[193] Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O.: *Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for Ω-amino acids by ε-caprolactam.* Journal of Materials Research 8, pp. 1174–1178, 1993. doi.org/10.1557/jmr.1993.1174

[194] Utell, M.J., Frampton, M.W.. *Acute Health Effects of Ambient Air Pollution: The Ultrafine Particle Hypothesis.* Journal of Aerosol Medicne 13(4), pp. 355–359, 2000. doi.org/10.1089/jam.2000.13.355

[195] Vaia, R.A., Giannelis, E.P.: *Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates.* Macromolecules 30(25), pp. 7990–7999, 1997. doi.org/10.1021/ma9514333

[196] Vaia, R.A., Giannelis, E.P.: P*olymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment.* Macromolecules 30(25), pp. 8000–8009, 1997. doi.org/10.1021/ma9603488

[197] Vanhove, H., Carette, Y., Vancleef, S., Duflou, J.R.: *Production of thin Shell Clavicle Implants through Single Point Incremental Forming.* Procedia Engineering 183, pp. 174–179, 2017. doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.058

[198] Verbert, J., Aerens. R., Vanhove, H., Aertbeli, E., Duflou, J.R.: O*btainable Accuracies and Compensation Strategies for Robot Supported SPIF.* Key Engineering Materials 410–411, pp. 679–687, 2009. doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.410-411.679

[199] Waratani, K., Yoshikawa, T., Nakamura, K., Shima, A., Endo, H., Tajima, Y., Suzuki, S., Misdeki, T.: *Method for continuously and successively bulging metal sheet and device therefor.* JP 10-296345, 1997.

[200] Xu, D., Wu, W., Malhotra, R., Chen, J., Lu, B., Cao, J.: *Mechanism investigation for the influence of tool rotation and laser surface texturing (LST) on formability in single point incremental forming.* Interanational Journal of Machine Tools and Manufacture 73, pp. 37–46, 2013. doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2013.06.007

[201] Yamago, S., Tokuyama, H., Nakamura, E., Kikuchi, K., Kananishi, S., Sueki, K., Nakahara, H., Enomoto, S., Ambe, F.: *In vivo biological behavior of a water-miscible fullerene: ^{14}C labeling, absorption, distribution, excretion and acute toxicity.* Chemistry & Biology 2(6), pp. 385–389, 1995. doi.org/10.1016/1074-5521(95)90219-8

[202] Yasmin, A., Luo, J., Daniel, I.M.: *Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites.* Composites Science and Technology 66(9), pp. 1182–1189, 2006. doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.10.014

[203] Yoshida, T., Matsubara, S.: *Method and device for forming sheet*. JP 09-010855, 1995.

[204] Yoshikawa, T., Shima, A., Nakamura, K., Waratani, K., Ueno, S., Shibata, N., Tachibana, M., Endo, H., Otsuki, H., Hashimoto, K., Tajima, Y.: Elevator. JP 11-310371, 1998.

[205] Zhang, M., Singh, R.P.: *Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by AL_2O_3 nanoparticles.* Materials Letters 58(3–4), pp. 408–412, 2004. doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00512-3

[206] Zhang. Z., Yang. J., Friedrich, K.: *Creep resistant polymeric nanocomposites.* Polymer (Guildf) 45(10), pp. 3481–3485, 2004. doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.004

[207] Ziran, X., Gao, L., Hussain, G., Cui, Z.: *The performance of flat end and hemispherical end tools in single-point incremental forming.* International Journal of Advanced Manufacturing Technology 46(9), pp. 1113–1118, 2010. doi.org/10.1007/s00170-009-2179-4.

POPIS OZNAKA I KRATICA

Oznake

A	tehnološki parametri grupe A
B	tehnološki parametri grupa B
b	stranica trokuta, mm
C	tehnološki parametri grupe C
D	promjer pužnog vijka, mm
d	promjer alata, mm
DF	stupnjevi slobode (engl. *Degrees of Freedom*)
d_0	inicijalni promjer točke, mm
d_{001}	osnovna refleksija, nm ili Å
E	Youngov modul elastičnosti, MPa
E'	modul pohrane, MPa
E''	modul gubitka, MPa
f	frekvencija, Hz
F_x	sila u smjeru osi x, N
F_y	sila u smjeru osi y, N
F_z	sila u smjeru osi z, N
F_{zmax}	maksimalna sila u smjeru osi z, N
L	duljina pužnog vijka, mm
l_1	duljina glavne osi deformirane točke, mm
l_2	duljina sporedne osi deformirane točke, mm
MS	sredina kvadrata (engl. *Mean Squares*)
R_{RT}	radijus SPIF alata, mm
SS	zbroj kvadrata (engl. *Sum of Squares*)
T	temperatura, °C
t	vrijeme, s
T_{cc}	temperatura kristalizacije (engl. *Crystallization temperature*), °C
T_g	temperature staklastog prijelaza (engl. *Glass transition temperature*), °C
T_m	temperatura taljenja polimera (engl. *Melting temperature*), °C

T_{max}	maksimalna temperatura, °C
T_{α}	temperatura α prijelaza, °C
tan δ	faktor prigušenja (omjer E''/E')
v_f	posmak prilikom SPIF postupka, mm/min, mm/s
X	kristaliničnost, %
x	sadržaj punila, %
x	os Kartezijevog koordinatnog sustava
y	os Kartezijevog koordinatnog sustava
z	os Kartezijevog koordinatnog sustava
ΔG	promjena slobodne energije, J
ΔH	promjena entalpije, $Jmol^{-1}$
$\Delta H_{f,\,norm}$	normalizirana entalpija taljenja, $Jmol^{-1}$
ΔH_{f100}	entalpija taljenja od 100 % kristaliničnog PA12, $Jmol^{-1}$
ΔS	promjena entropije, $J\,K^{-1}$
Δz	korak po z- osi, mm

Grčka slova

β	unutarnji kut trokuta, rad
ε	relativno produljenje (istezanje)
σ_m	vlačna čvrstoća, MPa
e_1	prva glavna tehnička deformacija (engl. *major technical strain*), %
e_2	druga glavna tehnička deformacija (engl. *minor technical strain*), %
ψ	kut vučenja (engl. *drawing angle*) °
ω	rotacija alata, min^{-1}

Kratice

AISF	asimetrično inkrementalno oblikovanje (engl. *Asymmetric Incremental Sheet Forming*)
AISI	Američki institut za željezo i čelik (engl. *American Iron and Steel Institute*)
AM	Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing*)

ANOVA	Analiza varijance (engl. *Analysis of Variance*)
ASTM	Američko društvo za ispitivanje i materijale (engl. *American Society for Testing and Materials*)
ATP	naizmjenična promjena strategija putanje alata u smjeru kazaljke na satu i obrnutom od smjera kazaljke na satu (engl. *Alternate Spiral Tool Paths*)
CAD	oblikovanje pomoću računala (engl. *Computer Aided Design*)
CAGR	složena godišnja stopa rasta (engl. *Compound Annual Growth Rate*)
CFRT	plastomeri ojačani ugljičnim vlaknima (engl. *Carbon Fibre Reinforced Thermoplastics*)
CGA	analiza kružne rešetke (engl. *Circular Grid Analysis*)
CLTE	koeficijent toplinske rastezljivosti (engl. *Coefficient of Linear Thermal Expansion*)
CMNCs	nanokompoziti s keramičkom matricom (engl. *Ceramic Matrix Nanocomposites*)
CNC	računalno numeričko upravljanje ili računalom podržano numeričko upravljanje (engl. *Computer Numerical Control*)
CNTs	ugljikove nanocjevčice (engl. *Carbon Nanotubes*)
CVD	kemijsko naparivanje (engl. *Chemical Vapor Deposition*)
DIC	engl. *Digital Image Correlation*
DMA	Dinamičko-Mehanička Analiza (engl. *Dynamic Mechanical Analysis*)
DOE	planiranje eksperimenta (engl. *Design of Experiment*)
DP	engl. *Dual-Phase steel*
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*)
DSIF	inkrementalno oblikovanje primjenom dva alata (engl. *Double Sided Incremental Forming*)
EDD	engl. *Extra Deep Drawing*
FE	*Konačni Elementi* – KE (engl. *Finite Elements*)
FEA	analiza konačnih elemenata (engl. *Finite Element Analysis*)
FEM	*Metoda Konačnih Elemenata* – MKE (engl. *Finite Element Method*)
FLC	*Krivulja Granične Deformabilnosti* – KGD (engl. *Forming Limit Curve*)

FPS	engl. *Frames Per Second*
HDPE	polietilen visoke gustoće (engl. *High Density Polyethylene*)
HDT	temperatura postojanosti oblika (engl. *Heat Deflection Temperature ili Heat Distortion Temperature*)
HRN	hrvatske norme
ISF	inkrementalno oblikovanje ploča (engl. *Incremental Sheet Forming*)
ISO	Međunarodna organizacija za normizaciju (engl. *International Organization for Standardization*)
KGD	*Krivulja Granične Deformabilnosti* (vidi FLC)
LASPIF	laserom potpomognuto inkrementalno oblikovanje u jednoj točki (engl. *Laser Assisted Single Point Incremental Forming*)
LST	lasersko dubljenje (engl. *Laser Surface Texturing*)
MaaS	proizvodnja kao usluga (engl. *Manufacturing as a Service*)
MFR	maseni protok talievine (engl. *Melt Flow Rate*)
MMNCs	nanokompoziti s metalnom matricom (engl. *Metal Matrix Nanocomposites*)
MMT	montmorillonite glina (franc. *montmorillonite*, prema mjestu Montmorillon)
MWCNTs	višestijene ugljikove nanocjevčice (engl. *Multi-Walled Carbon Nanotubes*)
MXD6	meta-ksilendiamin 6 (engl. *Meta-Xylenediamine 6*)
NC	numeričko upravljanje (engl. *Numerical Control*)
PA	poliamid (engl. *Polyamide*)
PA6	poliamid 6 (engl. *Polyamide 6*)
PA12	poliamid 12 (engl. *Polyamide 12*)
PA66	poliamid 66 (engl. *Polyamide 66*)
PC	polikarbonat (engl. *Polycarbonate*)
PCL	polikaprolakton (engl. *Polycaprolactone*)
PE	polietilen (engl. *Polyethylene*)
PET	polietilen tereftalat (engl. *Polyethylene Terephthalate*)
PLA	polilaktična kiselina (eng. *Polylactic Acid*)
PMMA	polimetil metakrilat (engl. *Poly(methyl Methacrylate*)

PMNCs	nanokompoziti s polimernom matricom (engl. *Polymer Matrix Nanocomposites*)
PNCs	polimerni nankompoziti (engl. *Polymer Nanocomposites*)
POM	polioksimetilen (engl. *Polyoxymethylene*)
PP	polipropilen (engl. *Polypropylene*)
PVC	polivinil-klorid (engl. *Polyvinyl Chloride*)
PS	Polistiren (engl. *Polystyrene*)
SAXS	raspršivanje X-zraka pod malim kutom (engl. *Small Angle X-ray Scattering*)
SBR	Stiren - butadienski kaučuk (engl. *Styrene Butadiene Rubber*)
SEM	pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscopy*)
SLS	selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective Laser Sintering*)
SPF	engl. *Super Plastic Forming*
SPIF	inkrementalno oblikovanje u jednoj točki (engl. *Single Point Incremental Forming*)
SPM	mikroskopija s pretražnom probom (engl. *Scanning Probe Microscopy*)
SPMIF	mikro inkrementalno oblikovanje (engl. *Single Point Micro Incremental Forming*)
STM	pretražna tunelirajuća mikroskopija (engl. *Scanning Tunneling Microscopy*)
SUV	engl. *Sport Utility Vehicle*
TEM	Transmisijska Elektronska Mikroskopija (engl. *Transmission Electron Microscopy*)
TPIF	inkrementalno oblikovanje u dvije točke (engl. *Two Point Incremental Forming*)
TPO	plastomerni poliolefin (engl. *Thermoplastic Polyolefin*)
UHMWPE	polietilen vrlo visokih molekulskih masa (engl. *Ultra-high Molecular Weight Polyethylene*)
UTP	strategija putanje alata u smjeru obrnutom od smjera kazaljke na satu (engl. *Unidirectional Tool Paths*)
UVA	ultraljubičaste A-zrake (engl. *Ultraviolet A-rays*)

UVB	ultraljubičaste B-zrake (engl. *Ultraviolet B-rays*)
UWA	uniformni kut vučenja (engl. *Uniform Wall Angle*).
WAXS	raspršivanje X-zraka pod širokim kutom (engl. *Wide Angle X-ray Scattering*)
WJIS	inkrementalno oblikovanje vodenim mlazom (engl. *Water Jet Incremental Sheet Forming*)
XRD	Rendgenska difrakcija (engl. *X-Ray Diffraction*)

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Shematski prikaz postupka inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki (SPIF) [126] 7
Slika 3.1 Pregled i predviđanja svjetkog tržišta nanokompozita do 2022. godine [137]. 30
Slika 3.2 Shematski prikaz tri različite vrste nanokompozita na primjeru punila od slojevitih silikata i polimerne matrice; a) interkalarni nanokompozit, b) interkalarni i flokularni nanokompozit, c) raslojeni nanokompozit [170] [171]..... 35
Slika 3.3 Shematski prikaz strukture grafita [89]..... 38
Slika 3.4 SEM mikrograf; a) prirodnog grafita, b) ekspandiranog grafita [89] 39
Slika 3.5 A- Prikaz zamotavanja heksagonskih grafenskih listova u nanocjevčice različitih morfologija: a) fotelja, b) cik-cak, c) kiralna; B- Prikaz višestijene nanocjevčice [107] 40
Slika 3.6 Prikaz tri tipa ugljikovih nanovlakana: a) riblja kost, b) igrače karte, c) paralelni ili cvjetasti tip [87] [98] 43
Slika 3.7 TEM mikrograf nanokompozita s matricom od poliamida 12 (PA12) i punila od sintetičke gline SOMASIF MAE [136] 45
Slika 3.8 Mogući načini ulaska nanočestica kod ljudi [100] 46
Slika 5.1 Sušenje polimera EOS PA12 2200..... 54
Slika 5.2 Vaganje PA12 polimernog praha za potrebu izrade prve smjese 54
Slika 5.3 Prikaz Brabender dvopužnog ekstrudera i Brabender staze za hlađenje... 55
Slika 5.4 Prikaz Brabender granulatora..... 55
Slika 5.5. Prikaz radnih temperatura tijekom procesa ekstruzije..... 55
Slika 5.6 Prikaz radnih parametara tijekom procesa ekstruzije na Plasti-Corderu.... 55
Slika 5.7 Prikaz dobivenog granulata 56
Slika 5.8 Vaganje granulata PA12..... 57
Slika 5.9 Ručna preša s grijačima 58
Slika 5.10 Prikaz radnih parametara ručne preše..... 58
Slika 5.11 Prikaz radnog tlaka prešanja 59
Slika 5.12 Hidraulička preša 59
Slika 5.13 Prikaz radne temperature gornje i donje ploče preše..... 59
Slika 5.14 Hidraulička preša Svit za prosijecanje 60

Slika 5.15 Alat za prosijecanje korišten prilikom pripreme uzoraka 60
Slika 5.16 Ispitivanje vlačne čvrstoće 61
Slika 5.17 Određivanje kontaktne površine tijekom SPIF procesa korištenjem sferne geometrije [166] 64
Slika 5.18 DMA - vlačni test 1 Hz: (gore) modul pohrane (E') u ovisnosti o temperaturi (T) i (dolje) tan δ u ovisnosti o temperaturi (T) [31] 67
Slika 5.19 DMA savijanje u tri točke: modul pohrane (E') u ovisnosti o temperaturi (T) pri frekvenciji od 1 Hz (gore), 5 Hz (sredina) i 10 Hz (dolje) [31] 69
Slika 5.20 DMA savijanje u tri točke: tan δ u ovisnosti o temperaturi (T) pri frekvenciji od 1Hz (gore), 5 Hz (sredina) i 10 Hz (dolje) [31] 70
Slika 5.21 XRD dijagram za PA12, PA12/93A–1% i PA12/93A–3% [31] 73
Slika 5.22 XRD dijagram (detalj) za PA12, PA12/93A–1% i PA12/93A–3% [31] 73
Slika 5.23 TEM mikrograf (a) PA12, (b) PA12 nanokompozit s 1% gline i (c) PA12 nanokompozit s 3% gline [31] 74
Slika 5.24 Alat izrađen za potrebe predpokusa 76
Slika 5.25 Prikaz donjeg dijela stezne naprave koja je korištena u predpokusu 76
Slika 5.26 Prikaz ploča korištenih u predpokusu – gornja strana 77
Slika 5.27 Prikaz ploča korištenih u predpokusu – donja strana 78
Slika 5.28 Stezna naprava 79
Slika 5.29 SPIF alati promjera 6 mm i 8 mm 79
Slika 5.30 CNC glodalica Bridgeport VMC560/22 korištena u glavnom pokusu 79
Slika 5.31 Termokamera FLIR T660 koja je korištena tijekom pokusa 80
Slika 5.32 Kalibracija termokamere te određivanje faktora emisivnosti 80
Slika 5.33 Maksimalna izmjerena temperatura za pokus broj 6 (d = 6 mm / PA12/Cloisite 93A–1% / Δz = 0,75 mm / f = 2000 mm/min / ω = 1000 min^{-1} / ψ = 40°) 82
Slika 5.34 Maksimalna izmjerena temperatura za pokus broj 13 (d = 8 mm / PA12/Cloisite 93A–1% / Δz = 0,25 mm / f = 1500 mm/min / ω = 2000 min^{-1} / ψ = 40°) 83
Slika 5.35 Dijagram ovisnosti maksimalne temperature o vremenu tijekom SPIF procesa (pokus 1.–9.) 83
Slika 5.36 Dijagram ovisnosti maksimalne temperature o vremenu tijekom SPIF procesa (pokus 10.–18.) 84

Slika 5.37 Dinamometar Kistler 9257A koji je korišten tijekom eksperimenta..... 84
Slika 5.38 Prikaz dijela mjernog lanca prilikom mjerenja sila (softver – akvizicijska kartica – pojačalo) 85
Slika 5.39 Dijagram ovisnosti sile F_z i temperature T o vremenu t za 1.pokus..... 86
Slika 5.40 Dijagram ovisnosti sile F_z i temperature T o vremenu t za 13. pokus..... 87
Slika 5.41 Dijagram ovisnosti sile F_z i temperature T o vremenu t za 16. pokus..... 87
Slika 5.42 Dijagram ovisnosti sile F_z i temperature T o vremenu t za 18. pokus..... 88
Slika 5.43 PA12 ploča nakon tiska 89
Slika 5.44 Kontaktni mjerač temperature korišten u eksperimentu 89
Slika 5.45 Prikaz mjernog sustava GOM ARGUS 90
Slika 5.46 Prikaz mjerenja deformiranog uzorka uz pomoć markera na rotacijskom stolu 90
Slika 5.47 Prikaz presjeka duž koje su vršena mjerenja deformacija 91
Slika 5.48 Prva glavna deformacija i duljina presjeka za 13. pokus – PA12/Cloisite 93A–1% – 40° 93
Slika 5.49 Druga glavna deformacija i duljina presjeka za 13. pokus – PA12/Cloisite 93A–1% – 40° 93
Slika 5.50 Prva glavna deformacija i duljina presjeka za 15. pokus – PA12/Cloisite 93A–1% – 60° 94
Slika 5.51 Druga glavna deformacija i duljina presjeka za 15. pokus – PA12/Cloisite 93A–1% – 60° 94
Slika 5.52 Prva glavna deformacija i duljina presjeka za 18. pokus – PA12/Cloisite 93A–3% – 50° 95
Slika 5.53 Druga glavna deformacija i duljina presjeka za 18. pokus – PA12/Cloisite 93A–3% – 50° 95
Slika 5.54 Dijagram ovisnosti e_1 o e_2 96
Slika 6.1 Uzorci dobiveni SPIF tehnologijom: PA12 (lijevo), PA12 nanokompozit s 1% gline (sredina) i PA12 nanokompozit s 3% gline (desno) [31] 98
Slika 6.2 Dijagram glavnih utjecaja na temperaturu T_{max} 101
Slika 6.3 Dijagram glavnih utjecaja na silu F_{zmax} 103
Slika 6.4 Dijagram interakcija za F_{zmax} 104
Slika 6.5 Dijagram glavnih utjecaja na stanje prve glavne deformacije 106

POPIS TABLICA

Tablica 3.1 Pregled i predviđanja svjetskog tržišta nanokompozita do 2022. godine [137] 30
Tablica 3.2 Primjer komercijalne upotrebe polimernih nanokompozita [161]..... 32
Tablica 3.3 Usporedba svojstava između osnovnog polimera PA6 i polimera PA6 s punilom od nanogline [51]..... 33
Tablica 3.4 Usporedba svojstava između osnovnog polimera PA12 i polimera PA12 s punilom od nanogline [182]..... 34
Tablica 3.5 Usporedba temperatura postojanosti oblika (HDT) između poliamida 6 i poliamida 6 s punilom od nanogline [51] 34
Tablica 4.1 Prikaz ulaznih parametara tijekom postupka inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki polimernih nanokompozitnih ploča koji će se koristiti u eksperimentu ... 53
Tablica 4.2 Pregled *L18* plana pokusa prema Taguchiju za postupak inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki polimernih nanokompozitnih ploča..... 53
Tablica 5.1 Tehničke karakteristike Brabender dvopužnog eksturdera sa suprotno rotirajućim puževima..... 56
Tablica 5.2 Prikaz srednjih vrijednosti i standardnih devijacija u zagradama mehaničkih svojstava za PA12 i nanokompozite [31] 62
Tablica 5.3 Prikaz usporedbe relativnih srednjih vrijednosti mehaničkih svojstava između PA12 i nanokompozite [31] 62
Tablica 5.4 Rezultati unutarnjeg kuta sferičnog trokuta β i stranice sferičnog trokuta b dobiveni iz izraza (1) i izraza (2). 65
Tablica 5.5 Rezultati vremena dobiveni pomoću izraza (3) izraženi u sekundama (s) 65
Tablica 5.6 Rezultati frekvencija dobiveni iz izraza (4) 65
Tablica 5.7 Procjena diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) [31]..... 76
Tablica 5.8 Pregled korištenih parametara tijekom postupka inkrementalnog oblikovanja u jednoj točki za potrebe predpokusa 77
Tablica 5.9 Prikaz dobivenih maksimalnih temperatura za svaki pojedini pokus 81
Tablica 5.10 Prikaz dobivenih maksimalnih sila (F_{zmax}) za pojedini pokus..... 85
Tablica 5.11 Prikaz maksimalne vrijednosti prve glavne tehničke deformacije i vrijednosti druge glavne tehničke deformacije za pojedini pokus 92

Tablica 6.1 Analiza varijance za temperaturu T_{max} (srednja vrijednost) 100
Tablica 6.2 Tablica odaziva za temperaturu T_{max} (srednja vrijednost) 100
Tablica 6.3 Pregled optimalnih parametara sa stajališta najmanje temperature T_{max} 101
Tablica 6.4 Analiza varijance za silu F_{zmax} (srednja vrijednost) 102
Tablica 6.5 Tablica odaziva za silu F_{zmax} (srednja vrijednost) 103
Tablica 6.6 Pregled optimalnih parametara sa stajališta najmanje sile F_{zmax} 103
Tablica 6.7 Dvosmjerna analiza varijance za silu F_{zmax} 104
Tablica 6.8 Analiza varijance za stanje prve glavne deformacije φ_{1max} 105
Tablica 6.9 Tablica odaziva za stanje prve glavne deformacije φ_{1max} (srednja vrijednost) 105

ŽIVOTOPIS

Andrej Borić rođen je 13. veljače 1990. godine u Postojni, Slovenija. Godine 2009. u Rijeci završava gimnaziju Andrije Ljudevita Adamića te iste godine upisuje preddiplomski studij strojarstva na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci. Godine 2012. upisuje diplomski studij na istoj ustanovi te ga završava 2014. godine. Diplomirao je 24. rujna 2014. godine završivši modul tehnološko informatičko inženjerstvo te je stekao zvanje magistar inženjer strojarstva.

U studenom 2014. godine upisuje poslijediplomski doktorski studij iz područja Tehničkih znanosti, polja Strojarstvo, modul 1 – Proizvodno strojarstvo na Tehničkom Fakultetu Sveučilišta u Rijeci, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Tomaža Pepelnjaka s Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani i komentorstvom prof. dr. sc. Zorana Jurkovića s Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci.

Od studenog 2016. godine radi u suradničkom zvanju i radnom mjestu asistent na znanstvenom projektu Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Optimizacija i modeliranje termalnih procesa materijala“ na Zavodu za materijale Tehničkog fakulteta u Rijeci.

Tijekom akademske godine 2017./2018. provodi devet mjeseci na znanstvenom usavršavanju na Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani, mjesec dana na Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze i mjesec dana na Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně (CEEPUS stipendija – mreža br. CEEPUS III - HR 0108). Tijekom akademske godine 2018./2019. provodi osam mjeseci na znanstvenom usavršavanju na Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani (CEEPUS stipendija – mreža br. CEEPUS III - HR 0108). Tijekom akademske godine 2019./2020. provodi šest mjeseci na znanstvenom usavršavanju na Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani (CEEPUS stipendija – mreža br. CEEPUS III - HR 0108). U akademskoj godini 2020./2021. provodi šest mjeseci na znanstvenom usavršavanju na Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani (CEEPUS stipendija – mreža br. CEEPUS III - HR 0108).

U svojstvu doktoranda sudjeluje na znanstveno-istraživačkom projektu pod nazivom Primjena tehnologija inkrementalnog oblikovanja u individualnoj proizvodnji izradaka

iz naprednih polimernih materijala Sveučilišta u Rijeci, pod oznakom (uniri-tehnic-18-100). Kao suradnik sudjeluje na znanstveno-istraživačkom projektu pod nazivom Istraživanje alternativnih tehnika hlađenja-podmazivanja za održivu strojnu obradu teško obradivih materijala Sveučilišta u Rijeci, pod oznakom (uniri-tehnic-18-293).

Tijekom doktorskog studija na poslijediplomskom studiju obnašao je dužnost predstavnika studenata poslijediplomskog doktorskog studija Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci u akademskim godinama 2016./2017. i 2017./2018.

Autor je dva znanstvena rada objavljena u međunarodnim časopisima, od kojih je jedan indeksiran u CC (Current Contents), a drugi u SCI-EXP bazi podataka. Suautor je dva rada objavljena u međunarodnim časopisima od kojih je jedan indeksiran u SCI-EXP bazi podataka, a drugi u ESCI bazi podataka. Autor je i suautor desetak znanstvenih radova i sažetaka u zbornicima radova s međunarodnom recenziju.

Priznanje - rad objavljen u časopisu Polymers (MDPI, ISSN 2073-4360) je od strane časopisa uvršten među najviše pregledavane i preuzimane radove u 2019. godini.

Izvorni je govornik slovenskog jezika, aktivno se služi engleskim i njemačkim jezikom, a pasivno talijanskim jezikom.