

Ljiljana Pedišić, Irena Polenus, Josip Topolovec

ISSN 0350-350X
GOMABN 43, 4, 257-289
Stručni rad/Professional paper
UDK 621.923.1.013 : 621.892.6.002.3

OCJENA RADNIH SVOJSTAVA SINTETIČKE TEKUĆINE ZA OBRADBU METALA PRI OPERACIJAMA BRUŠENJA

Sažetak

Brušenje je jedna od najprimjenjivanijih operacija obradbe metala odvajanjem čestica. Zahtjevi za kakvoćom površine, stabilnost oblika i dimenzija materijala koji se teško obrađuju čine primjenu tekućina za obradbu metala u mnogo slučajeva nezamjenjivom. Operacija brušenja ili obradba abrazijom ima specifične osobine što zahtjeva osobitu pozornost filtriranju nastalih sitnih čestica, odvođenju topline a isto tako i kontrolu pjenjenja te stvaranja magle pri visokim brzinama rezanja. Od moderne tekućine za brušenje ne očekuju se samo visoka radna svojstva, što će smanjiti proizvodne troškove, već i zadovoljenje zahtjeva očuvanja zdravlja i prirode te smanjenje otpada. U skladu s trendovima razvitka maziva, obradbenih strojeva i alata proizvođači tekućina za obradbu metala neprestano prilagođavaju formulacije specifičnim zahtjevima primjene.

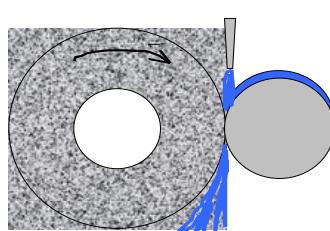
U radu su prikazani rezultati laboratorijskih ispitivanja nove sintetičke tekućine za obradbu metala koja se miješa s vodom te rezultati praćenja radnih svojstava prilikom okruglog i ravnog brušenja.

UVOD

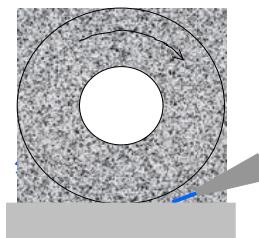
Brušenje je obradba metala abrazijom /1/. To je postupak odvajanja metala u obliku malih čestica djelovanjem oštrica nedefinirane geometrije odnosno abrazivnih čestica u alatu. Brušenje je jedna od najraširenijih i najkompleksnijih operacija obradbe metala odvajanjem čestica. Postoji više vrsta postupaka brušenja koji se svrstavaju u tri osnovne grupe: ravno, okruglo i profilno brušenje. Može biti vanjsko, unutrašnje, kružno, ekscentrično i dr. a najčešće i u raznim kombinacijama /2/.

Tribološki sustav operacije brušenjem čine obradak, brus (brusno kolo) i medij u kojem se proces odvija. Na slikama 1 i 2 shematski su prikazane operacije ravnog i okruglog brušenja u tekućini.

Slika 1: Okruglo brušenje



Slika 2: Ravno brušenje



Brus kao alat za brušenje je višerezan, sastavljen od mnogo međusobno spojenih brusnih zrnaca od prirodnog ili umjetnog brusnog sredstva. Zrnca su povezana vezivnim mostom a između njih se nalaze zračne pore. Odvojene čestice su male debljine jer se u zahvatu istodobno nalazi velik broj oštrica. Prednji kut oštrica rezne površine brusa je uglavnom negativan. Brzine rezanja su visoke tako da obodne brzine rezne površine brusa mogu biti od 15 do 35 m/s a kod visokobrzinskih operacija i do 120 m/s. Kriteriji za ocjenu procesa brušenja su pojave na brušenoj površini i na reznoj površini brusa /3/. Pojave koje su karakteristične na brušenoj površini su nastanak pukotina, spaljivanje površine, promjena strukture površine, površinska hrapavost, promjena tvrdoće, točnost dimenzija i dr.

Specifičnosti brušenja su visoke temperature te prisutnost sitnih čestica alata i metala obratka a ukoliko se brušenje radi u tekućini dodatno se pojavljuju pjenjenje i uljna magla. Pojava pjenjenja, uz druge uzroke, ovisna je o radnim brzinama i tlaku tekućine kojim se dovodi u zonu obradbe što se vidi u tablici 1.

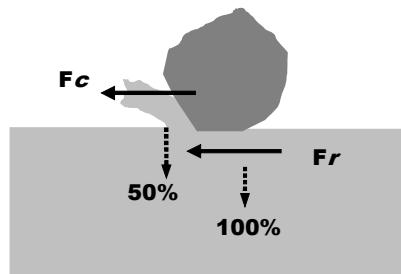
Tablica 1: Pjenjenje i trošenje alata u ovisnosti o brzini rezanja

BRZINA REZANJA	TLAK TEKUĆINE	PJENJENJE	TROŠENJE ALATA
NISKA			
SREDNJA	↓	↓	↓
VISOKA			

Razvijena energija pri brušenju prelazi u toplinu koja uzrokuje deformacije u obratku i visoki stupanj trošenja brusa. U usporedbi s drugim operacijama odvajanjem čestica brušenje se razlikuje po apsorpciji razvijene topline. Kod tipične obradbe odvajanjem čestica, rezanjem, 97 % razvijene topline odlazi u obradbeni stroj i okoliš, a samo oko 3 % u obradak. Raspodjela razvijene topline kod tipične obradbe brušenjem je 12 % u brusno kolo, 4 % sustav, a 84 % u obrađenu površinu /4/.

Pri procesu brušenja zrno alata gura pred sobom metal obratka stvarajući metalnu česticu. Između njih se javlja sila rezanja (F_c). Također imamo i силу trenja (F_r) koja se javlja između zadnje površine zrna i obrađene površine. Obje sile razvijaju toplinu što je shematski prikazano na slici 3. Oko 50 % topline od sile rezanja odlazi u obradak dok ostatak ide u metalnu česticu. Gotovo sva toplina oko 100 % od sile klizanja odlazi u obradak. To znači da za tipično okruglo i ravno brušenje oko 75-90 % od ukupne energije pri brušenju može izravno otići u obradak kao toplina. Teži se da u procesu brušenja prevladava odvajanje čestica rezanjem jer su tada sile brušenja manje, posebno odrivna komponenta, te je onda i kvaliteta brušene površine bolja /5/.

Slika 3: Shematski prikaz izvora energije između zrna i materijala pri brušenju



Sprječavanje negativnog utjecaja topline može se postići odabirom optimalnih radnih uvjeta kao što su:

- nove metode brušenja,
- poboljšane konstrukcije obradbenih strojeva,
- novi materijali za alate,
- primjena tekućine za obradbu metala.

Primjenska svojstva tekućina za brušenje

Tekućina za brušenje pomaže u efikasnosti procesa brušenja sljedećim svojstvima /6/:

1. Hlađenje. Tekućina za brušenje odvodi toplinu iz komponenata sustava i time sprječava zavarivanje koje bi moglo oštetiti strukture materijala. To oštećenje je poznato kao spaljivanje materijala. Tekućina također odnosi toplinu s brusnog kola i tako produžava životni vijek alata. Tekućine koje se miješaju s vodom imaju veću sposobnost hlađenja od čistih ulja, a od te grupe one koje sadrže što manje ulja, kao npr. sintetičke. Naime, poznato je da voda ima pet puta bolje svojstvo odvođenja topline ($\lambda = 0,67 \text{ W/mK}$) od mineralnog ulja ($\lambda = 0,14 \text{ W/mK}$). Radne otopine sastavljene su uglavnom od vode i to oko 95 do 99 %.

2. Podmazivanje. Tekućina za brušenje pomaže u smanjenju trenja između zrna i površine obratka. To smanjuje energiju brušenja i tako smanjuje količinu topline koja odlazi u obradak. Smanjenjem trenja također se produžuje životni vijek brusnog kola

te daje bolja kakvoća površine poboljšanim rezanjem. Čvrstoča mazivog sloja tekućine pomaže u smanjenju trenja što pomaže u zaštiti zrna u brusnom kolu i smanjuje trošenje alata. Čista ulja imaju bolja svojstva mazivosti. Tekućine koje se miješaju s vodom ovise o sadržaju uljne komponente i aditiva za poboljšanje mazivosti. Svojstvo podmazivanja stoga ovisi o koncentraciji radne tekućine. Time se smanjuje trenje kontaktnih površina, osigurava kvalitetno obrađena površina, omogućava povećanje brzina te smanjuje potrošnja energije.

3. Odnošenjem čestica iz zone obrade sprječava se oštećenje površine česticama, omogućava bolji transport topoline a također doprinosi i sprječavanju korozije.
4. Kako je voda jaki koroziski medij radna tekućina mora imati dobra svojstva zaštite od korozije stroja, alata i obratka tijekom rada ali i tijekom međufaznog zastoja i skladištenja.
5. Tekućina mora imati malu sklonost pjenjenju, da bi se osigurao kontinuitet dotoka otopine u zonu obradbe.
6. Radna tekućina ne smije začepljavati brus.
7. Dobro svojstvo močenja što poboljšava ispiranje i omogućava jednolik transport u cijelom sustavu.
8. Stabilnost i neosjetljivost na tvrdnu vodu te na djelovanje mikroorganizama što produžava radni vijek otopine.
9. Od tekućina se zahtijeva i neškodljivost prema ljudima i okolišu i to u što duljem radnom vijeku.
10. Na koncu radnog vijeka - rješavanje otpada mora biti jednostavno.
11. Cijena tekućine mora biti prihvatljiva.

Tipovi tekućina za obradbu metala brušenjem

Za primjenu pri operacijama brušenja mogu se primijeniti sve vrste tekućina za obradbu metala (tablica 2). U svijetu su poznata dva standarda koji detaljno klasificiraju tekućine za obradbu metala ISO 6743/7, M i DIN 51385 ali se one općenito mogu svrstati u dvije grupe. Prvu grupu čine one tekućine koje se primjenjuju kao ulje, a drugu one koje se primjenjuju pomiješane s vodom. Čista ulja (SN prema DIN-u ili ISO-MH) sastoje se od osnovne uljne komponente uz dodatak aditiva. Uljna komponenta može biti mineralno ulje, sintetičko ili prirodno ulje. Aditivi moraju poboljšati radna svojstva osnovne uljne komponente. Tip ulja i viskoznost ovise o zahtjevima primjene. Viskoznost ulja za brušenje se kreće od 2-100 mm²/s pri 40 °C, dok 80 % primjene pokrivaju ulja viskoznosti od 6 - 40 mm²/s. Tekućine za obradbu metala koje se miješaju s vodom svrstavaju se u dvije bitno različite skupine. To su s jedne strane emulgirajuće tekućine koje sadrže dio mineralnog ulja i s vodom čine emulzije te s druge sintetičke tekućine koje ne sadrže mineralno ulje a s vodom čine otopine. Prema međunarodnim standardima sintetičke tekućine imaju označke: SES, koncentrat i SESW priređena otopina (DIN 51385) te ISO-MAH koncentrat s antikoroziskim svojstvima i ISO-MAG dodatno s EP svojstvima.

Pri odabiru najpogodnije tekućine za brušenje valja dati prednost sljedećim svojstvima: 1. primjena tekućina niske viskoznosti, čime se poboljšava svojstvo

hlađenja i ispiranja, 2. izbor komponenata, aditiva koji će svojim djelovanjem smanjiti razvijanje topline. Niti jedna tekućina ne može zadovoljiti sve zahtjeve hlađenja i podmazivanja za sve operacije brušenja. Kriterij za ocjenu pojedine vrste tekućine za brušenje, osim o radnim svojstvima i zahtjevima zaštite ljudi i okoliša, uvelike ovisi o obradivosti materijala, kompatibilnosti, prihvatljivosti, zbrinjavanju i dr.

Tablica 2: Tekućine za hlađenje i podmazivanje pri obradbi metala brušenjem

Tekućine za hlađenje i podmazivanje pri operacijama brušenja	Sastav	Radni oblik	Sadržaj mineralnog ulja, %	Veličina čestica ulja, µm
Čista ulja SN (DIN 51385)	mineralno ulje + aditivi	ulje	70-99	-
Emulgirajuće, SEM (DIN 51385)	koncentrat	mliječne emulz. mikroemulzije	60 - 70 20 - 30	1 - 2 0,1 - 1
Sintetičke, SES (DIN 51385)	koncentrat	otopine SESW	0	-

U tablici 3 dane su općenite preporuke za izbor tekućine za brušenje ovisno o procesu brušenja /7/.

Tablica 3: Izbor tekućine za brušenje prema procesu

BRUŠENJE	TEKUĆINA ZA OBRADBU METALA			
	EMULZIJA	MIKROEMULZIJA	OTOPINA	ULJE
okruglo	X	X	X	
unutarnje	X	X	X	
unutarnje (zatvoreno)				X
ravno	X	X	X	
ekscentrično				X
navoja		X		X
zupčanika				X
duboko	X	X		
profilno				X
honanje			X	X

Formulacija sintetičkih tekućina za obradbu metala koje se miješaju s vodom

Sintetičke tekućine za hlađenje i podmazivanje koje se miješaju s vodom proizvode se kao tzv. koncentrati koji se neposredno prije primjene razrjeđuju s vodom u radni oblik otopinu. Radne tekućine pretežito se sastoje od vode: 98 do 99 % za lakše operacije obradbe (brušenje) te 90 do 95 % za teže operacije. Kakvoća vode znatno utječe na svojstva radne otopine. Sirovine za ovu grupu proizvoda trebaju biti

djelotvorne u radnoj formi - vodenoj otopini i stoga topljive u vodi. Pažljivim izborom sirovina postižu se tražena radna svojstva otopina a također i zahtjevi sigurnosti na radu i očuvanja okoliša /8, 9/.

Sintetičke tekućine za brušenje sastoje se od površinsko aktivnih tvari, korozijskih inhibitora, mazivih komponenata, sredstava za kontrolu pjenjenja-antipjeniće i dr. Površinsko aktivne tvari, disperzanti i inhibitori korozije su u sintetičkim tekućinama za obradbu metala koje se miješaju s vodom najvažnija komponenta. Zbog visoke koncentracije vode (i do 99 %) i kisika svježe obrađena površina ima veliku sklonost pojaviti koroziju. Zbog toga se u tekućine moraju dodati specijalni spojevi koji sprječavaju koroziju. Najpoznatiji inhibitori korozije u ovim tekućinama bili su nitriti, ali su se prestali upotrebljavati zbog štetnosti. Zbog istog razloga zabranjeni su i dietanolamini /10/. Smatra se da ovi spojevi u uvjetima visokih pritisaka i temperaturu pri obradbi metala mogu proizvesti spoj nitrozodietanolamin za kojeg se pretpostavlja da može izazvati tumore. Danas se kao korozijski inhibitori primjenjuju trietanolamini, monoetanolamini, derivati dikarboksilnih kiselina, amidi karboksilnih kiselina, eter karboksilati i sl. /11/. Inhibitori korozije s metalnom površinom djeluju fizikalnom i kemijskom vezom. Inhibitori koji djeluju fizikalnom vezom jesu molekule s dugačkim alkilnim lancima i s polarnim grupama koje se adsorbiraju na metalnu površinu formirajući gusti hidrofobni orientirani sloj. Inhibitori kemijski reagiraju s metalnom površinom i formiraju zaštitne slojeve koji mijenjaju elektrokemijski potencijal.

Disperzanti se dodaju da bi se poboljšao transport jako finih čestica metala i brusnog materijala te ostalih čestica. Time se sprječava mogućnost korozije na mjestu najčešćeg nakupljanja čestica u džepovima i koljenima. Disperzanti doprinose i ukupnom poboljšanju svojstva inhibiranja korozije.

Budući da se sintetičke tekućine primjenjuju za operacije koje se odvijaju pri velikim brzinama brusa i tekućine za hlađenje i podmazivanje, radna tekućina mora imati dobru otpornost prema pjenjenju. Kako u svome sastavu sadrži površinsko aktivne tvari za koje je poznato da mogu povećavati pjenjenje u radnu otopinu dodaju se i antipjenići. Najpoznatiji su spojevi poliglikoli, poliakrilati, kvarterne amonijeve soli, polisilosani (silikoni), razgranati ili dugolančani alkoholi, masne kiseline, koloidna silicijeva kiselina, EO/PO blok polimeri i dr. Za neke primjene, uz dobro hlađenje, zaštitu od korozije i druga svojstva, potrebno je osigurati svojstva podnošenja visokih pritisaka. Tada se tekućinama dodaju aditivi za poboljšanje mazivih svojstava ili EP (extreme pressure) aditivi koji omogućavaju podnošenje visokih pritisaka. Nakon smanjenja ili zabrane primjene klornih spojeva /12, 13/, široku primjenu našli su sintetički esteri /14/ te fosfati i fosfonati.

Funkcija površinsko aktivnih tvari u sintetičkim tekućinama za obradbu metala

1. Površinska aktivnost sintetičkih tekućina za obradbu metala

Površinsko aktivne tvari (PAT) su molekule koje tekućinama mijenjaju svojstva i na površini i u samoj tekućini/otopini /15/. One su odgovorne za svojstva močenja,

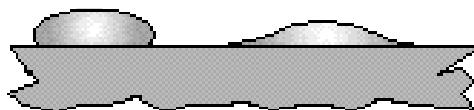
vodonepropusnosti, disperznosti, za flokulaciju, kompatibilnost komponenata, a proizvode, modificiraju ili kontroliraju pjjenje i druge pojave. Svojstva PAT su ovisna o sastavu same molekule. Osnovna svojstva PAT su topljivost u različitim medijima, električni efekti, raspored na površini, smanjenje površinske napetosti, disperzija krutih tvari u tekućini i dr.

PAT su polarne molekule koje se sastoje od nepolarnog dijela molekule ili repa i polarne ili ionske grupe. Ukoliko se radi o vodi kao otapalu, što je slučaj kod sintetičkih tekućina za brušenje, hidrofilni dio je funkcionalna grupa koja je topljiva u vodi, a hidrofobni dio je dugolančani ugljikovodik, koji nije topljiv u vodi. Sposobnost površinsko aktivnih tvari smanjenja površinske napetosti vode na nižu vrijednost osnovno je svojstvo, koje rezultira visokom efikasnošću u širokom području primjene. Promjenom površinske napetosti otopine, površinsko aktivna tvar poboljšava svojstva močenja otopine. Površinsko aktivna tvar mijenja površinsku napetost vodi-otopini smanjujući sile koje drže molekule zajedno na površini faza.

Površinska napetost uzrokuje razne pojave a jedna je deformacija tekućine pri dodiru s čvrstom stijenkom. Tekućina sa stijenkama zatvara određeni kut - kut prianjanja (okrajnji kut): ako je kut 0° , prisutno je idealno močenje, ako je 180° , onda je idealno nemočenje. Mali kut znači nisku površinsku napetost i dobro svojstvo močenja odnosno prianjanja (adheziju), te obratno veliki kut znači visoku površinsku napetost i loše svojstvo močenja što je vidljivo na slici 4. Razumljivo je da je pri obradbi metala poželjna što bolja adhezija tekućine, čime se postiže bolje odnošenje topline s obrađene površine, alata i čestica metala, a isto tako efikasnije je i odvođenje čestica iz zone obradbe.

Slika 4. Površinska napetost tekućine pri dodiru s metalnom površinom

visoka napetost loša adhezija	niska napetost dobra adhezija
----------------------------------	----------------------------------



2. Pjjenje

Pjena je rezultat ulaska zraka u tekućinu. Postoji više uzroka pojave pjene. To može biti sastav tekućine, konstrukcija obradbenog sustava, prisutnost nečistoća te priroda operacije obradbe, što je i najčešća pojava. Prema teoriji nastanka pjene čiste tekućine ne pjene. Heterogeni sustav koji se sastoje od plina-zraka (unutarnja faza) i tekućine (vanjska faza) samo u prisutnosti površinsko aktivne tvari će biti stabiliziran i to tankim filmom površinsko aktivne tvari. Površinsko aktivne tvari se skupljaju na granici plin/tekućina i smanjuju površinsku napetost tekuće faze.

Dva su osnovna tipa pjene:

- nestabilna pjena, sastoji se od velikih mjeđurića koji pučaju brzo kada dođu do površine,

- stabilna pjena, sastoji se od malih mjeđurića koji ne pučaju brzo nego prekrivaju površinu.

Stabilna pjena se može razbiti na više načina, a u samom sastavu tekućine postoje tri mehanizma:

- stanjivanje stijenke mjeđurića smanjenjem viskoznosti, čime se oslabljuje mjeđurić tako da on lakše pukne pod utjecajem gravitacije i kapilarnih sila,

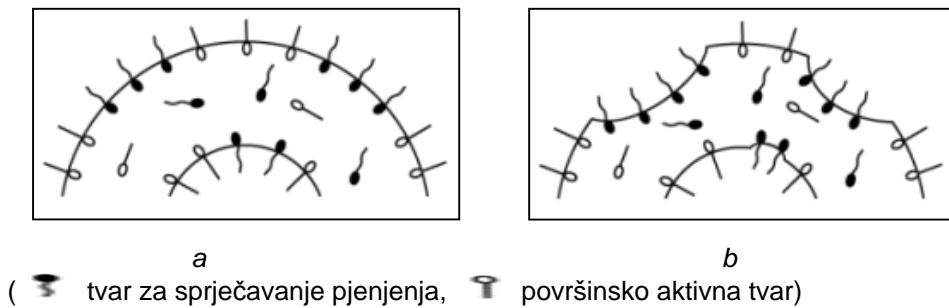
- formiranje netopljivog mono-filma kemikalije na površini tekućine koja će zamijeniti tvari za stabilizaciju pjene.

- uključivanje sitnih krutih čestica u stijenu mjeđurića, što čini slabu točku u graničnom sloju, a što zatim može izazvati puknuće mjeđurića.

Dinamička metoda razbijanja pjene koristi svojstvo polimera da postaje netopljiv u uvjetima povišene temperature koja se javlja u kontaktnoj zoni pri procesu rezanja te kao slaba točka u mjeđuriću izaziva njegovo pučanje.

Po definiciji, tvari za sprječavanje pjenjenja - antipjenjenici su tvari slabo topljive u tekućini-u vodi. Tvari za sprječavanje pjenjenja adsorbiraju se na površini kao i druge površinsko aktivne tvari. Kada mjeđurić dođe do površine, granični film na tome mjestu postaje tanak i puča (slika 5).

Slika 5: Raspored PAT na granici faza tekućina/zrak a) stabilni, b) nestabilni mjeđurić



3. Dinamička metoda snižavanja pjenjenja
Tijekom primjene tekućine za obradbu metala, djelotvornost konvencionalnih antipjenjeniča relativno brzo pada, a mogu uzrokovati naljepljivanje na površine sustava, raslojavanje tekućine, koncentrata ili radne otopine. Stoga se sve više primjenjuje dinamička metoda smanjenja pjenjenja pri čemu se koriste polimeri u vodenim sustavima umjesto antipjenjeniča.

EO/PO (etilen oksid, propilen oksid) blok polimeri su pri normalnoj temperaturi dobro topljivi u vodi odnosno vodenim sustavima tekućina za obradbu metala. Blok polimeri imaju negativnu krivulju topljivosti što znači da su manje topljivi kod viših temperatura. Kod normalne temperature otopljen u vodi, stabiliziran je vodikovom

vezom koja povišenjem temperature slabi, a blok polimer se orijentira-asocira na veze u svojoj molekulji, tako da se može reći da se molekula skvriči. Pokazatelj topljivosti PAT u nekom otapalu je tzv. točka zamućenja. Točka zamućenja je svojstvo PAT a označava temperaturu pri kojoj otopina površinsko aktivne tvari prelazi iz bistre faze u mutnu. Zamućenje je reverzibilan proces. Pri temperaturi koja je niža od točke zamućenja otopina je bistra odnosno homogena. Pri temperaturi iznad točke zamućenja otopina se zamuti, što znači da je nastao nehomogeni sustav dviju faza. Tada tvar za sprječavanje pjenjenja - polimer ima funkciju kidanja veza u mjeđuriču, te se zbog toga sustav pri višim temperaturama ne pjeni. Ohlađivanjem, otopina ponovno postaje bistra odnosno homogena.

Pri formuliranju sintetičkih tekućina za obradbu metala sa svojstvom dinamičkog sprječavanja pjenjenja valja ocjenjivati stabilnost koncentrata i radne otopine te temperaturu zamućenja.

1. Stabilnost koncentrata pri skladištenju. Koncentrat treba biti homogena tekućina tijekom širokog temperaturnog intervala, najčešće od negativnih temperatura pa do 70 °C. Tada točka zamućenja koncentrata treba biti viša od najviše temperature skladištenja.

2. Stabilnost otopine pri skladištenju odnosno u spremniku radnog stroja. Točka zamućenja otopine mora biti viša od najviše temperature u spremniku tako da otopina bude homogena.

3. U kontaktnoj zoni alat-obradak gdje je temperatura na mjestu dodira viša od točke zamućenja dobiva se nehomogeni dvofazni sustav. Kao posljedica stvara se mala količina netopljive komponente te dobivamo smanjeno pjenjenje. Takav nehomogeni sustav se vraća u spremnik i hlađi na prosječnu temperaturu. Prilikom ohlađivanja kod niže temperature od točke zamućenja ponovno nastaje homogena otopina.

Dinamičko smanjenje pjenjenja osobito je djelotvorno kod visokobrzinskih operacija.

EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ispitivanja

Cilj ovog rada je bio formulirati novu sintetičku tekućinu za brušenje koja će biti manje štetna za okoliš i ljude, koja će manje pjeniti a ujedno imati i bolja radna svojstva u odnosu na staru formulaciju. Operacije brušenja su: okruglo brušenje, ravno brušenje te okruglo brušenje na CNC brusilici s povišenom brzinom brušenja.

Ispitne tekućine

Osnovna formulacija sintetičke tekućine za brušenje koja se miješa s vodom sadrži površinsko aktivne tvari bez aromatske jezgre, koroziski inhibitor derivat kapronske kiseline, vodu i druge potrebne aditive. Kao zamjenu za klasični antipjenič koji bi se mogao primijeniti za snižavanje pjenjenja ispitana su dva EO/PO blok polimerna aditiva u kombinaciji s različitim glikolima. Sastav pojedine ispitne formulacije prikazan je u tablici 4, a isto tako i dobivena svojstva.

Metode ispitivanja

Za određivanje svojstava ispitnih formulacija upotrijebljene su uobičajene fizikalno kemijske metode ispitivanja, a zatim i posebne za određivanje primjenskih svojstava tekućina /16/. To su metode prema standardima DIN i IP, te različiti interni testovi i zahtjevi potrošača. Ispitana su svojstva hlađenja i podmazivanja (EP svojstva) laboratorijskim mehaničko-dinamičkim testovima, a to su: stroj s 4 kuglice, ASTM D 4172 i Reichertova vaga. Stabilnost koncentrata i otopina, Interni test 1, ocjenjuju se pri različitim temperaturama vizualno.

Za ispitivanje svojstava zaštite od korozije primijenjene su tri metode. Jedna od najpoznatijih metoda za ispitivanje korozijskih svojstava je korozija po Herbertu: DIN 51360-01 odnosno IP 123 a sastoji se u određivanju korozijskih pojava na ispitnoj ploči od lijevanog željeza u prisutnosti čeličnih čestica. Na ploču dimenzija 100x100 mm stavi se dva grama čeličnih čestica koje se preliju jednim mililitrom ispitne tekućine i ostave mirovati pri normalnoj temperaturi i definiranoj vlažnosti kroz 24 sata. Nakon toga se uklone metalne čestice i ocjenjuju promjene ispitne ploče na mjestima dodira. Prema DIN 51360-01 rezultat se iznosi SXRY, gdje je S - jačina obojenja ($X = 0 - 6$), R - veličina korodirane površine ($Y = 0 - 6$).

Filtar papir test DIN 51360-02, IP 287, sastoji se u ispitivanju korozijskih pojava na filter papiru koje ostavljaju čestice od lijevanog željeza. Na papir određenih dimenzija stavlja se dva grama čestica, prelige s dva mililitra ispitne otopine i ostavi stajati dva sata pri sobnoj temperaturi. Ocjenjuju se korozione mrlje na filter papiru ocjenom od 1 do 6 prema intenzitetu korodirane površine.

Test korozije Citroen test, D63-5200 sastoji se u ispitivanju korozije na ispitnoj ploči ali i na metalnim česticama. Na čeličnu ploču promjera 100 mm stavi se osam grama čestica lijevanog željeza koje su bile natopljene ispitnom tekućinom. Pripremljena ploča s metalnim česticama stavi se u vlažnu komoru pri normalnoj temperaturi 24 sata. Nakon toga promatra se korozija u stošcu metalnih čestica i izražava kao unutanja korozija stupnjevima od 0 – 3. Na ploči se ocjenjuje intenzitet korodiranosti površine stupnjevima od 0 – 5. Oznaka 0 pokazuje da nema korozivnih promjena.

Određivanje svojstava pjenjenja sintetičke tekućine za brušenje izvedeno je prema dvjema metodama. To su Interni test 2 i Turax test. Prema Internom testu 2 u ispitni graduirani cilindar od 100 ml stavi se 50 ml ispitne tekućine a zatim 20 puta okrene u vremenu od 15-20 sekundi. Razlika između gornjeg volumena i početnog volumena otopine 50 ml izražava se kao količina pjene u ml. Nakon 5 minuta promatra se količina pjene koja se izražava kao stabilnost pjene ili pad pjene ako nestane u kraćem vremenu (sekunde). Za pjenjenje TURAX metodom u ispitni graduirani cilindar od 1000 ml stavi se 500 ml ispitne tekućine. Mehaničkom mješalicom brzine 10000 o/min zapjeni se ispitna otopina. Ocjenjivano je vrijeme pada pjene u minutama. Ta je aparatura opremljena termostatom te se ispitivanje može provesti pri različitim temperaturama.

Površinska napetost određivana je metodom DIN 53914 otkidanja prstena po Du Nouyu a izračuna se po formuli:

$$\sigma = F_{\max} / 4 \pi R f_{HJ}$$

gdje je F maksimalna sila pri kojoj se otkida prsten od površine, R=promjer prstena, f=korekcijski faktor prema Harkins-Jordanu. Izražava se u mN/m (dyn/cm).

Točka zamućenja (Cloud point, EN 1890) je temperatura pri kojoj otopina prelazi iz bistre faze u mutnu. Ispitna otopina određene koncentracije zagrijava se uz miješanje i konstantno mjerjenje temperature dok se ne zamuti. Zatim se polagano hlađi uz praćenje razbistrenja. Temperatura pri kojoj se otopina razbistri deklarira se kao točka zamućenja u °C.

REZULTATI I DISKUSIJA

Osnovna formulacija sintetičke tekućine za brušenje sadrži korozijske inhibiteure i površinski aktivne tvari koje ne sadrže aromatske jezgre. To je tekućina formulirana na osnovi najnovijih saznanja i zakonskih propisa vezanih za zaštitu okoliša i zdravlja. Formulacija ne sadrži nitrite, niti klorne spojeve, nema biocida, nema antipjenič, a prema vrsti tekućina kojoj pripada nema niti mineralnog ulja.

Tablica 4: Sastav i svojstva ispitnih formulacija tekućina za brušenje i rezultati ispitivanja

SASTAV, % / Formulacija	FA0	FA1	FA2	FA3	FA4
OSNOVNA FORMULACIJA	95				
EO/PO polimer, FN 10	-	-	-	1	1
EO/PO polimer, PN 30	-	1	-	-	-
monoetilenglikol	5	-	-	4	-
butildiglikol	-	-	5	-	4
dietilenglikol	-	4	-	-	-
Koncentrat, izgled	bistar	bistar	bistar	bistar	bistar
Stabilnost, 0 i 20 °C/24 h	stabilan	stabilan	stabilan	stabilan	stabilan
50 °C/24h	stabilan	stabilan	stabilan	mutno	stabilan
Otopina, 5% u T.V. (150nj)	bistra	bistra	bistra	bistra	bistra
Stabilnost, 24h/30 dana	stabilna	stabilna	stabilna	stabilna	stabilna
Pjenjenje; Turax, pad pjene, min	>15 oooo	9 o	15 ooo	10 oo	10 oo
Korozija, Filter papir test; 2 % otopina 3 % otopina	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0

ooo(o) = veliko / ne zadovoljava, oo = srednje, o= nisko / zadovoljava

Nova formulacija više pjeni u odnosu na staru formulaciju koja je bila na osnovi PAT aromatskog tipa. To pjenjenje je niže od pjenjenja emulzija ali zbog razvitiča operacija brušenja i sve većih radnih brzina, zahtijevaju se tekućine sa što manjim

pjenjenjem. Kako je poznato da konvencionalni antipjeniči mogu stvoriti probleme prilikom primjene, valja primijeniti druge metode snižavanja pjenjenja pri obradbi metala. Pokušali smo smanjiti pjenjenje dinamičkom metodom uz primjenu polimernih aditiva-EO/PO blok polimera. Ovdje je iskorištena slaba topljivost jedne od komponenti tekućine pri nižim temperaturama koja se manifestira zamućenjem. U tablici 4 prikazan je orientacijski sastav ispitnih tekućina i osnovna svojstva koja sintetička tekućina mora zadovoljiti.

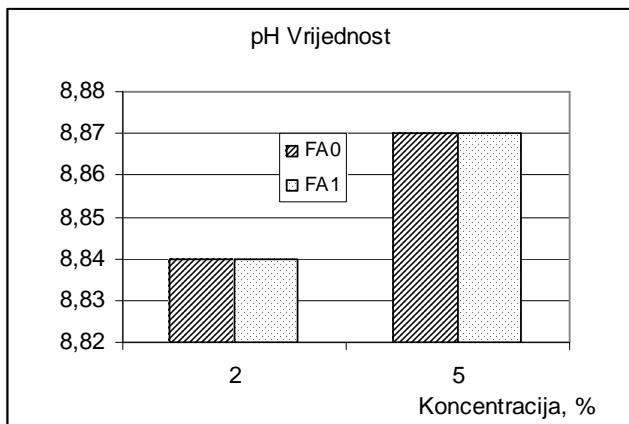
Iz rezultata ispitivanja stabilnosti koncentrata prikazanih u tablici 5 vidi se da su koncentrati FA0, FA1, FA2 i FA4 stabilni kod svih ispitnih temperatura dok je koncentrat FA3 mutan pri temperaturi 50 °C. Otopine su priređene s vodovodnom vodom tvrdoće 13,6 °nj (T.V.), a izgled otopina svih formulacija i njihova stabilnost zadovoljavaju postavljene zahtjeve. Isto tako dobivena su jednaka i zadovoljavajuća korozija svojstva ispitivanjem filter papir testom. Ispitivanjem svojstva pjenjenja 5%-nih otopina Turax testom dobili smo različite rezultate. Najbolja svojstva pjenjenja, što znači najmanja količina pjene i pad u najkratčem vremenu dala je otopina formulacije FA1. Iz rezultata ispitivanja možemo zaključiti da formulacija FA1 ima najbolja ukupna svojstva, pa su daljnja ispitivanja nastavljena s ovom formulacijom. Određena su i ostala fizikalno kemijska i radna svojstva nove formulacije koja su pokazala da su podjednaka sa svojstvima stare formulacije. Konačna svojstva ispitne formulacije i usporedba sa starom formulacijom prikazana su u tablici 5.

Tablica 5: Svojstva stare i nove formulacije sintetičke tekućine za brušenje

SVOJSTVO, Metoda / FORMULACIJA	FA0	FA1
KONCENTRAT, Izgled i boja, Vizualno	bistar, tamnožut	
Stabilnost, 4, 20 i 50 °C/24h, Interni test 1	stabilan	
Viskoznost, 40 °C, mm ² s ⁻¹ , ISO 3104	4,35	4,5
OTOPINA, 5% u T.V. (15°nj), Izgled, Vizualno	bistro	
pH-Vrijednost, ASTM D 1287	8,8	8,8
Rezerve alkalija, ASTM D 1121	7,8	7,76
Pjenjenje, Interni test 2; količina pjene, ml - stabilnost, količina pjene nakon 5 min., ml	30 0	20 0
EP-svojstva		
Promjer istrošenja, mm, ASTM D 4172	0,96	0,88
Površina istrošenja, mm ² , Reichert vaga	30,4	31,5
Korozija svojstva		
Herbert test, DIN 51360-01; 1,5% otopina	R0/S0	R0/S0
Filter papir test, DIN 51360-02; 2 % otopina	0	0
Citroen test, D63-5200; 3 % otopina	a0b0	a0b0

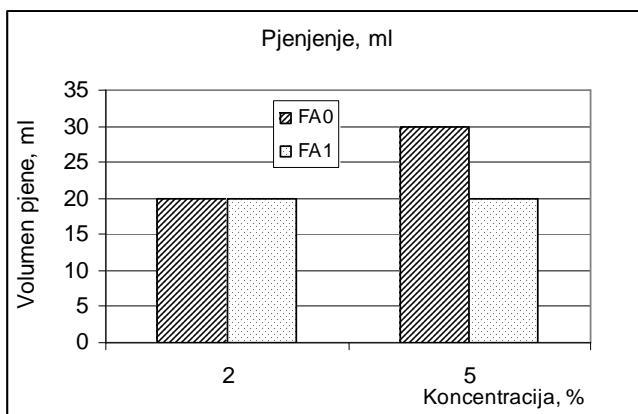
Na slici 6 prikazani su rezultati ispitivanja pH vrijednosti 2 i 5 %-nih otopina formulacija FA0 i FA1. Vidljivo je da su vrijednosti jednake i za nižu i za višu koncentraciju.

Slika 6: Rezultat ispitivanja pH vrijednosti otopina FA0 i FA1



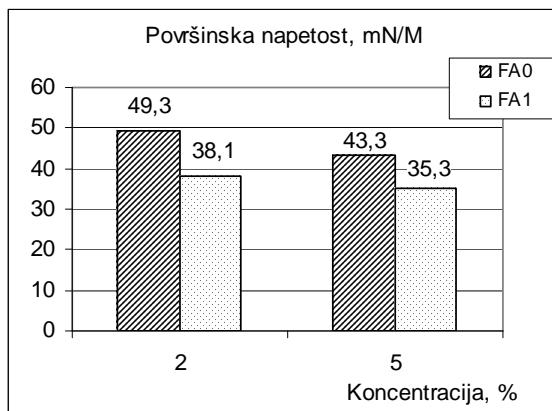
Na slici 7 prikazani su rezultati određivanja svojstava pjenjenja Internim testom 2. Iz rezultata je vidljivo da je jednak volumen pjene otopina niske koncentracije stare i nove formulacije. Količina pjene koncentriranije otopine, 5 %, veća je od otopine stare formulacije FA0, što znači da formulacija FA1 ima bolja svojstva pjenjenja već pri normalnoj temperaturi.

Slika 7: Rezultat ispitivanja pjenjenja otopina FA0 i FA1



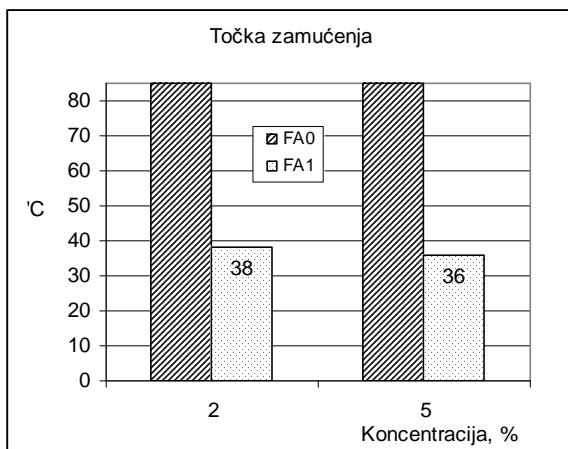
Rezultat ispitivanja površinske napetosti na slici 8 pokazuje da je površinska napetost niža kod nove formulacije. Također je vidljivo da se porastom koncentracije površinska napetost smanjuje što je razumljivo s obzirom da se povećala i koncentracija površinsko aktivne tvari.

Slika 8: Rezultat ispitivanja površinske napetosti otopina FA0 i FA1



Ispitivanje točke zamućenja otopina ispitnih formulacija prikazani su na slici 9. Iz rezultata ispitivanja vidljivo je da je temperatura zamućenja FA0 viša od 80 °C što znači da je otopina stabilna odnosno bistra u cijelom temperaturnom intervalu. Otopine formulacije FA1 su bistre pri normalnoj temperaturi, ali su se zamutile pri temperaturama malo iznad te temperature. To znači da će njihovo djelovanje u smislu snižavanja pjenjenja početi već pri temperaturama iznad 38 odnosno 36 °C, ovisno o koncentraciji. Otopine nove formulacije ispitali smo u uvjetima Turax testa i to pri temperaturi 40 °C. Pjena je odmah pucala što znači da je volumen pjene bio 0 ml, za razliku od pjenjenja pri normalnoj temperaturi kada je ukupna količina bila 500 ml i kojoj je trebalo 9 minuta za razbijanje (tablica 4).

Slika 9: Rezultat ispitivanja točke zamućenja otopina FA0 i FA1



Rezultati ispitivanja u laboratoriju su pokazali da je ispitna tekućina FA1 stabilna kao koncentrat u širokom rasponu temperaturne, da je otopina stabilna pri normalnoj temperaturi a da se povišenjem temperature zamuti, odnosno da ima nisku točku zamučenja. Time su ispunjeni zahtjevi za tekućinu koja omogućava mehanizam snižavanja pjenjenja dinamički.

Nakon dobivenih zadovoljavajućih svojstava u laboratoriju ispitana su radna svojstva nove formulacije u primjeni. Ispitivanja su provedena u više obradbenih pogona i na različitim brusilicama. To su bile konvencionalne brusilice na kojima se radi okruglo i ravno brušenje, te jedna visokobrzinska brusilica. Radni uvjeti na pojedinom obradbenom stroju prikazani su u tablici 6.

Tablica 6: Radni uvjeti operacija brušenja tijekom ispitivanja sintetičke tekućine za brušenje

Operacija brušenja	M1	M2	M3	M4	M5
Radna otopina	O1	O2	O3	O4	O5
Stroj za brušenje	Kikinda AFD 2500 1500	Zocca RPA 1500	Saacke CNC	Studer	CAMUT MINI 412
Tip brušenja	okruglo	ravno	okruglo	okruglo	ravno
Metal koji se obrađuje	čelik	čelik	alatni čelik, sivi lijev	Če, sivi lijev, bronca	čelik, sivi lijev
Dimenzije brusa, mm	š=150	d=350	različiti	različiti	d=350-500
Promjer obratka, mm	110	-	3,4 - 200	10-110	-
Brzina brusa, o/min	<	<	14000	<	<
Količina tekućine u spremniku, m ³	0,20	0,20	0,3	0,15	0,3
Tlak tekućine	<	<	5 atm	<	<
Koncentracija otopine, %	1,9	1,8	3,1	2	2
Zahtjevi: - za radnu otopinu	zaštita od korozije, hlađenje, nisko pjenjenje				
- radni vijek, najmanje	3 mj	3 mj	1 mj	3 mj	3 mj
Stvarni radni vijek, mjesec	> 12	> 12	oko 2,5	> 6	> 6

Tijekom primjene radne otopine su pokazale odlična svojstva hlađenja, podmazivanja i odnošenja čestica. Odlična je stabilnost radne otopine uz različite tvrdoće vode od 7,8 do 24 °d; zaštita od korozije: alata i obratka te nisko pjenjenje. Nije bilo sljepljivanja niti stvaranja magle, a radni vijek je dulji od zadanog koji je određen prema prethodnom punjenju otopine, stare formulacije ili sličnih proizvoda na tržištu. Otpornost na rast mikroorganizama je izvanredna: nije bilo neugodnog mirisa niti nakupina biofilma. Nova sintetička tekućina je neutralna - ugodna pri radu za radnike, te nije bilo reakcije na kožu, niti na dišni sustav. Sintetička tekućina je biorazgradljiva, što je prednost pred drugim proizvodima u slučaju slučajnog iscurenja ili prskanja.

U usporedbi sa starim formulacijama na istim brusilicama nova formulacija ima odlična radna svojstva. Poboljšanjem formulacije dodatkom EO/PO blok polimera poboljšava se svojstvo sprječavanja pjenjenja, a time odvođenja topline te podmazivanja. Kao rezultat, vrijeme primjene radnih otopina nove sintetičke tekućine za brušenje je u većini slučajeva produženo.

ZAKLJUČAK

Nova sintetička tekućina za hlađenje i podmazivanje pri operacijama brušenja, FA1, razvijena je u skladu s najnovijim zahtjevima zaštite okoliša i sigurnosti pri radu. Sintetička tekućina za brušenje sadrži manje štetne spojeve u usporedbi s prethodnom generacijom. Primijenjene su površinsko aktivne tvari i koroziski inhibitori na osnovi ravnolančanih ugljikovodika. U laboratorijskim uvjetima u odnosu na staru formulaciju postignuta su podjednaka osnovna svojstva, ali je u pogledu površinske aktivnosti nova formulacija bolja.

Nova sintetička tekućina za brušenje ne sadrži antipjeniče konvencionalnog tipa, čime je poboljšana stabilnost radne otopine. Na taj način je izbjegнутa mogućnost izdvajanja komponente-antipjušavca, ali i potreba naknadnog dodavanja antipjeniča u radnu otopinu tijekom primjene.

Nova formulacija pokazala je izvanredna radna svojstva pri okuglu i ravnom brušenju, a osobito pri visokobrzinskem brušenju. Poboljšana je zaštita od korozije, transport čestica i brusnog materijala, filtrabilnost, smanjeno pjenjenje, a sve to kroz dulje vrijeme rada. Tijekom rada nije bilo potrebe intervencije aditivima, antipjeničima kao i biocidima. Osim toga nije bilo pojava štetnih djelovanja prema radnicima niti okolišu. Nova tekućina za obradbu metala, uz odlična radna svojstva, osigurava siguran rad i manje šteti okolišu, a smanjuje i troškove za održavanje.

Na osnovi dobivenih rezultata tijekom primjenskih ispitivanja može se preporučiti primjena nove sintetičke tekućine za najšire vrste operacija brušenja.

PERFORMANCE EVALUATION OF SYNTHETIC METALWORKING FLUID AT GRINDING OPERATIONS

Abstract

Grinding is one among the most frequently applied metalworking operations. Requirements for surface quality, stability of forms and dimensions of materials which are difficult to work make the application of metalworking fluids in many cases irreplaceable. Operation of grinding or working by abrasion has specific properties, which requires special attention to be

paid to the filtering of the generated tiny particles, heat conductance, and also foaming control, as well as control of mist generation at high cutting speeds. A modern grinding fluid is not only expected to have high performances, which will cut the production costs, but also to meet health and environmental protection requirements and waste reduction. In keeping with the trends of lubricant development, working machinery and tools, producers of metalworking fluids are constantly adapting the formulations to the specific application requirements.

The present paper shall present the results of laboratory tests of the new synthetic water miscible metalworking fluid, as well as results of monitoring performances during cylindrical and surface grinding.

INTRODUCTION

Grinding constitutes metalworking by abrasion /1/. It is a procedure of metal removal in the form of small particles through the activity of blades with undefined geometry i.e. abrasive particles in the tool. Grinding is one of the most widespread and most complex metalworking operations through particle removal. There are several grinding procedures falling into three main groups: surface, cylindrical and profile grinding. It may be external, internal, circular, eccentric, and so on, while various combinations are also not only possible, but quite frequent too /2/.

The tribological system of operation by grinding consists of workpiece, grinding wheel and the medium within which the process is taking place. Figures 1 and 2 bring schematic presentation of operations of surface and cylindrical grinding within fluid.

Figure 1: Cylindrical grinding

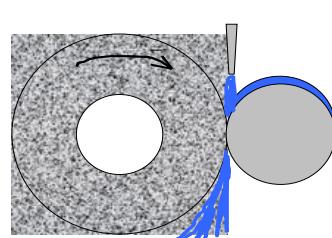
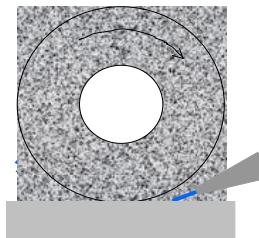


Figure 2: Surface grinding



Grinding wheel as a grinding tool is multicut, consisting of many mutually connected grinding grains of a natural or artificial grinding agent. The grains are connected with a connective bridge, with air pores among them. Separated particles have low

thickness because a large number of blades is within reach at the same time. The front angle of the grinding wheel cutting surface blades is mainly negative. Cutting speeds are high, so that circumferential speeds of the grindstone cutting surface may range from 15 to 35 m/s, and, at high speed operations, up to 120 m/s. The criteria for evaluating the grinding process are the appearances on the ground surface and on the grinding wheel cutting surface /3/. The appearances characteristic of the ground surface are fractures, burns, change of structure, roughness, change of hardness, precise dimensions, and so on.

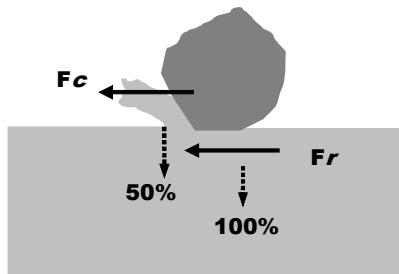
Specific for grinding are high temperatures and presence of tiny particles of tools and worked metal. If grinding is performed within a fluid, there is also foaming and oil mist. Foaming is, among other things, dependent on operating speeds and pressure of the fluid inflow to the working zone, as seen in Table 1.

Table 1: Foaming and tool wear in dependence of cutting speed

CUTTING SPEED	FLUID PRESSURE	FOAMING	TOOL WEAR
LOW			
MEDIUM	↓	↓	↓
HIGH			

Energy developed at grinding turns into heat causing workpiece deformations and high grinding wheel wear degree. Compared to other operations through particle separation, grinding is different in terms of developed heat absorption. In a typical metal removal operations, cutting, 97 % of developed heat goes into the working machine and the environment, and only about 3 % - into the workpiece. Distribution of developed heat at typical working by grinding is 12 % into the grinding wheel, 4 % into the system, and 84 % into the worked surface /4/.

Figure 3. Schematic presentation of the energy source between grain and material at grinding



At grinding process, the tool grain pushes before itself the workpiece metal, thus creating a metal particle. Between them develops a cutting force (F_c). There is also the friction force (F_r) appearing between the last grain surface and the worked surface. Both forces develop heat as schematically presented in Figure 3. Around

50% of the heat generated by cutting force goes into the workpiece while the rest goes into the metal particle. Nearly all heat of the sliding force, around 100%, goes into the workpiece. This means that in a typical cylindrical and surface grinding, around 75-90 % of total energy developed at grinding may go directly into the workpiece in the form of heat. Tendency in the grinding process is for the particle separation by cutting to prevail, because then the grinding forces are lower, especially the push away component, which means that the quality of the ground surface is also better /5/.

Preventing the negative impact of heat may be achieved by choosing optimal operating conditions, such as:

- new grinding methods
- improved metalworking machinery design
- new materials for tools
- application of metalworking fluids.

Application properties of grinding fluids

Grinding fluid promotes the efficiency of the grinding process by the following properties /6/:

1. Cooling. Grinding fluid conducts the heat away from the system components, thus preventing welding which could damage material structures. This damage is known as material burning. The fluid also takes the heat away from the grinding wheel, thus extending tool service life. Water miscible fluids have a greater cooling capacity than pure oils, the capacity being maximum in those which contain less oil, such as, for instance, those synthetic. Namely, it is known that water has five times better heat conductance property ($\lambda = 0,67 \text{ W/mK}$) than mineral oil ($\lambda = 0,14 \text{ W/mK}$). Working solutions consist mainly of water: 95 to 99 %.
2. Lubrication. Grinding fluid helps to reduce friction between grain and workpiece surface. This reduces grinding energy and thus also the volume of heat going to the workpiece. Friction reduction also extends grinding wheel service life and provides better surface quality through improved cutting. The fluid lubricating layer hardness helps to reduce friction, which helps protect the grain in the grinding wheel and reduces tool wear. Pure oils have better lubricating properties. Water miscible fluids depend on the content of oil component and additive for improving lubricity. The lubricating property is therefore dependent on the operating fluid concentration. This reduces the friction of contact surfaces, ensures good quality worked surface, enables increased speed, and reduces energy consumption.
3. Particle rinsing. By taking particles away from the working zone, surface damage by particles is prevented, improved heat transport enabled, and also corrosion prevention contributed to.
4. Since water is a powerful corrosion medium, the operating fluid must have good corrosion protection properties of the machine, tool and workpiece during operation, but also during interphase halt and storage.

5. The fluid must have low foaming tendency, in order to ensure the continuity of solution inflow into the working zone.
6. Operating fluid must not clog the grindstone.
7. Good wettability property, improving rinsing and enabling even transportation within the entire system.
8. Stability and resistance to hard water, as well as to the activity of microorganisms, prolonging the solution's service life.
9. The fluids are also expected to be environmentally and human health unharful, through as long a service life as possible.
10. At the end of the service life – the waste management has to be simple.
11. The fluid price must be acceptable.

Types of metalworking fluids for grinding

All kinds of metalworking fluids may be applied at grinding operations (Table 2). There are two world standards classifying metalworking fluids in detail: ISO 6743/7, M and DIN 51385, while they may generally be classified in two groups. The first group comprises the fluids applied as oil, and the other those applied mixed with water. Pure oils (SN according to DIN or ISO-MH) consist of the basic oil component, with additive addition. The oil component may be mineral oil, synthetic or natural oil. Additives have the task of improving the properties of the basic oil component. The oil type and viscosity are dependent on application requirements.

Table 2: Fluids for cooling and lubrication at metalworking by grinding

Fluids for cooling and lubrication at grinding operations	Composition	Operating form	Mineral oil content, %	Oil particle size, µm
Pure oils SN (DIN 51385)	mineral oil + additives	oil	70-99	-
Emulsifying, SEM (DIN 51385)	concentrate	-milky emulsions -microemulsions	60 - 70 20 - 30	1 - 2 0,1 - 1
Synthetic, SES (DIN 51385)	concentrate	solutions SESW	0	-

Viscosity of grinding oil ranges from 2 - 100 mm²/s at 40 °C, while 80 % of the application is covered by oils whose viscosity is from 6 - 40 mm²/s. Water-miscible metalworking fluids are categorized in two considerably different groups. They are on the one hand emulsifying fluids containing a part of mineral oil, creating emulsions with water, and, on the other hand, synthetic fluids not containing mineral oil, creating solutions with water. According to international standards, synthetic fluids have the following labels: SES, concentrate and SESW prepared solution (DIN

51385), and ISO-MAH concentrate with anti-corrosion properties and ISO-MAG additionally with EP properties.

While choosing the most favourable grinding fluid, advantage should be given to the following properties: 1. application of low viscosity fluids, thus improving the cooling and rinsing properties, 2. choice of components, additives whose activity will reduce heat generation.

There is no fluid which can meet all the cooling and lubrication requirements for all grinding operations. The criterion for evaluating individual grinding fluid type is, apart from performances and environmental and health protection requirements, also largely dependent on material workability, compatibility, acceptability, management, and so on. Table 3 provides general recommendations for choosing grinding fluid depending on the grinding process /7/.

Table 3: Selection of grinding fluid by process

GRINDING	METALWORKING FLUID			
	EMULSION	MICROEMULS.	SOLUTION	OIL
cylindrical	X	X	X	
internal	X	X	X	
internal (enclosed machines)				X
surface	X	X	X	
centreless				X
thread		X		X
gear				X
creep feed	X	X		
flute				X
honing			X	X

Formulation of synthetic water-miscible metalworking fluids

Synthetic water-miscible fluids for cooling and lubrication are produced as the so called concentrates which are just before application diluted with water into the working form: the solution. Operating fluids consist mostly of water: 98 to 99 %, for easier working operations (grinding), and 95 to 90 % for heavier operations. Water quality has a significant impact on the operating solution properties. Feeds for this product group need to be efficient in the operating form – water solution, and hence water-soluble. Careful selection of feeds achieves requested properties of the solutions, while at the same time meeting occupational safety and environmental protection requirements /8, 9/.

Synthetic grinding fluids consist of surfactants, corrosion inhibitors, lubricating component, antifoaming agents, and so on. Surfactants, dispersants and corrosion

inhibitors are the most important components in synthetic water-miscible metalworking fluids. Due to high water (up to as much as 99 %) and oxygen concentration, freshly treated surface is highly prone to corrosion. That is why the fluids must be added special compounds preventing corrosion. The best known corrosion inhibitors in these fluids used to be the nitrites, but had to be phased out due to their harmfulness. Diethanolamines were prohibited for the same reason /10/. It is considered that these compounds are - under conditions of high pressures and temperatures at metalworking - capable of generating the compound named nitrosodiethanolamine, suspected to cause tumors. Today applied as corrosion inhibitors are triethanolamines, monoethanolamines, dicarboxyl acid derivatives, carboxyl acid amides, ether carboxylates, and the like. /11/. Corrosion inhibitors act upon the metal surface through either physical or chemical bond. Inhibitors acting through physical bond are molecules with different alkyl chains and with polar groups being adsorbed upon the metal surface thus forming a thick hydrophobic oriented layer. The inhibitors react chemically with the metal surface and form protective layers changing the electrochemical potential.

Dispersants are added in order to improve the transport of extremely fine particles of metal and of the ground material, as well as other particles. This prevents the possibility of corrosion on the spots of most frequent particle accumulation in the "pockets" and the "knees". Dispersants also contribute to the overall improvement of the corrosion inhibition property.

Since synthetic fluids are applied for operations proceeding at high speeds of the grinding wheel and of the cooling and lubrication fluids, the operating fluid must have a good resistance to foaming. Since it contains surfactants which are known to be able to increase foaming, the operating solution is also added antifoaming agents. The best known compounds are polyglycols, polyacrylates, quarternary ammonia salts, polysyloxans (silicons), spread or long-chained alcohols, fatty acids, colloidal silicon acid, EO/PO block polymers, and so on.

For some applications, along with good cooling, corrosion protection and other properties, it is also necessary to ensure the property of tolerating high pressures. The fluids are then added additives for improving lubricating properties or EP (extreme pressure) additives, enabling tolerance of high pressures. After the reduction and prohibition of chlorine compounds /12, 13/, commenced the wide application of synthetic esters /14/, as well as phosphates and phosphonates.

The function of surfactants in synthetic metalworking fluids

1. Surface activity of synthetic metalworking fluids

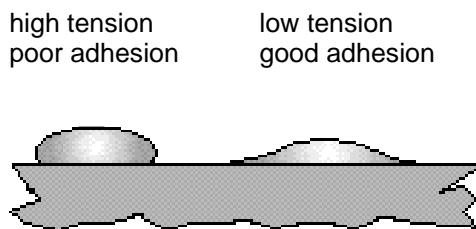
Surfactants are molecules changing the properties of fluids both on the surface and in the fluid/solution itself /15/. They are responsible for the properties of wettability, water resistance, dispersion, flocculation, compatibility of components, while they generate, modify or control foaming and other phenomena. PAT properties are

dependent on the composition of the molecule itself. The basic PAT properties are solubility in different media, electric effects, surface distribution, surface tension reduction, dispersion of solids in the fluid, and so on.

PAT are polar molecules consisting of non-polar part of the molecule or tail, and polar or ionic group. If water is the solvent, as is the case with synthetic grinding fluids, the hydrophil part is the water-soluble functional group, while the hydrophobic part is the water non-soluble long-chained hydrocarbon. The ability of surfactants to reduce surface tension is the basic property, resulting in high efficiency over a wide application area. Through the change of solution's surface tension, the surfactant improves its wettability property. The surfactant changes the surface tension of water-solution by reducing forces that keep the molecules together on the surface of phases.

Surface tension causes various phenomena, one of them being fluid deformation in contact with firm wall. The fluid causes a certain angle with the wall – the angle of adhesion (contact angle): if the angle is 0^0 , wettability is ideal, if it is 180^0 , non-wettability is ideal. Small angle means low surface tension and good wettability i.e. adhesion property, and vice versa: large angle means high surface tension and poor wettability property, as seen in Figure 4. It is understandable that at metalworking as good fluid adhesion as possible is desirable, achieving better heat conductance away from the worked surface, tools and metal particles, as well as a more efficient conductance of particles away from the working zone.

Figure 4. Surface tension of the fluid in contact with metal surface



2. Foaming

Foam is the result of air penetration into the fluid. There are several reasons why foam appears: the composition of the fluid itself, metalworking system structure, presence of impurities and nature of the metalworking operation, which is the most frequent one. According to the theory of foam generation, pure fluids do not foam. Heterogenic system consisting of gas-air (inner phase) and fluid (outer phase) will be stabilized only in the presence of a surfactant, by a thin surfactant film. Surfactants accumulate on the gas/fluid border and reduce surface tension of the liquid phase.

There are two basic foam types:

- unstable foam, consisting of large bubbles blowing fast when they come to the surface.

- stable foam, consisting of small bubbles not blowing fast, but rather covering the surface.

Stable foam may be broken in several ways, while the fluid composition itself has three mechanisms:

- thinning of the bubble wall by lowering the surface viscosity, weakening the bubble so that it may more easily blow under the impact of gravitation and capillary forces.

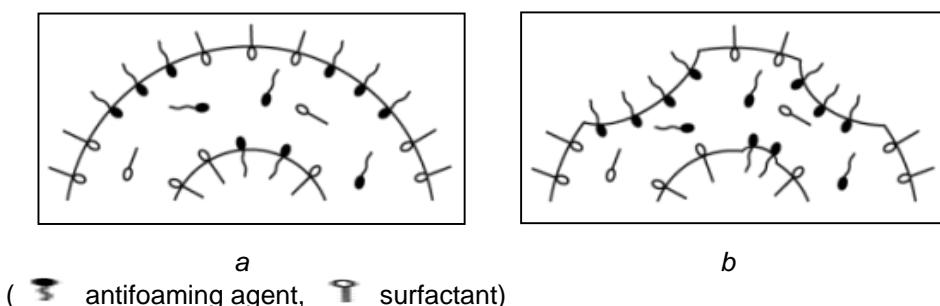
- forming of insoluble mono-film of the chemical on fluid surface that will replace agents for foam stabilization.

- inclusion of tiny solids into bubble wall, making a weak point in the borderline layer, which may consequently cause bubble rupture.

Dynamic method of foam breaking uses polymer property of becoming insoluble under conditions of increased temperature appearing in the contact zone at cutting process, and as a weak spot in the bubble causes it to burst.

By definition, antifoaming agents are substances which are poorly soluble in fluid-water. Antifoaming agents are adsorbed on the surface, same as other surfactants. When the bubble reaches the surface, the borderline film becomes thin on that spot and breaks (Figure 5).

Figure 5: PAT distribution on the fluid/air phase border a) stable, b) unstable bubble



3. Dynamic Foaming Reduction Method
During the application of metalworking fluids, the efficiency of conventional antifoaming agents drops relatively quickly, while they may cause sticking on the system surfaces, disintegration of the fluid, the concentrate, or the working solution itself. That is why dynamic method of foaming reduction is increasingly used, utilizing polymers in water systems instead of antifoaming agents.

EO/PO (ethylene oxide, propylene oxide) block polymers are at normal temperature well soluble in water i.e. water systems of metalworking fluids. Block polymers have a negative solubility curve, which means that they are less soluble at higher temperatures. At normal temperature, dissolved in water, it is stabilized through

hydrogen bond getting weaker with temperature increase, while the block polymer is oriented towards-associated with bonds in its own molecule, so that we may say that the molecule shrivels. Indicator of PAT solubility in a given solvent is the so called cloud point. Cloud point is the property of PAT indicating temperature at which surfactant solution passes from the clear phase to the opaque. Cloud is a reversible process. At the temperature lower than the cloud point, the solution is clear i.e. homogenous. At the temperature above the cloud point, solution becomes turbid, which means that we now have a non-homogenous system of two phases. That is when the antifoaming agent – the polymer – has the function of breaking bonds in the bubble, which is why the system does not foam at higher temperatures. Through cooling, the solution becomes clear i.e. homogenous once again.

While formulating synthetic metalworking fluids with the property of dynamic foaming prevention, one must evaluate the stability of the concentrate and the working solution, as well as cloud temperature.

1. Concentrate stability at storage. Concentrate has to be a homogeneous fluid over a wide temperature interval, most frequently from negative temperatures up to 70 °C. In that case, the concentrate cloud point needs to be higher than the highest storage temperature.

2. Solution stability at storage i.e. in the operating machine reservoir. The solution's cloud point must be higher than the highest temperature in the reservoir, so that the solution is homogenous.

3. In the tool-workpiece contact zone where temperature at the point of contact is higher than cloud point, appears a non-homogenous two-phase system. The result is low volume of insoluble component, and hence reduced foaming. Such a non-homogenous system is returned into the reservoir and cooled down to average temperature. During cooling, at a temperature lower than the cloud point, homogenous solution is recreated.

Dynamic foaming reduction is particularly efficient at high speed operations.

THE EXPERIMENTAL PART

The Purpose of Testing

The purpose of the present paper was to formulate a new synthetic grinding fluid which will be less environmentally and human health harmful, which will foam less, while at the same time having better performances than the old formulation. Grinding operations are: cylindrical grinding, surface grinding, and cylindrical grinding on CNC grinder with increased grinding speed.

Test Fluids

The basic formulation of a synthetic water-miscible grinding fluid contains surfactants without aromatic ring, corrosion inhibitor as a derivative of capron acid, water, and other necessary additives. As a replacement for a classic antifoaming agent that could be applied for foaming reduction, two EO/PO block polymer

additives have been tested, combined with various glycols. The composition of individual test formulations is shown in Table 4, same as the properties obtained.

Test Methods

In order to determine the properties of test formulations, we have used the usual physico-chemical test methods, and also some special ones, in order to determine the applicative properties of fluids /16/. They are methods according to DIN and IP standards, as well as various internal tests and consumer requirements. Tested were the properties of cooling and lubrication (EP properties), using laboratory mechanical-dynamic tests, as follows: the Four ball wear machine, ASTM D 4172 and Reichert's balance. The stability of concentrates and solutions, Internal test 1, is measured visually at different temperatures.

In order to test corrosion protection properties, three methods were applied. One of the best known methods for testing corrosion properties is corrosion after Herbert: DIN 51360-01 i.e. IP 123, while it consists in determining corrosion appearances on a test plate made of cast iron in the presence of steel particles. On the board with dimensions 100x100 mm, two grammes of steel particles are put, covered by a millilitre of the test fluid, and left at normal temperature and defined moisture over 24 hrs. After that, metal particles are removed and test plate changes on contact spots examined. According to DIN 51360-01, the result is expressed as SXRY, where S - colouring extent ($X = 0 - 6$), R – size of corroded surface ($Y = 0 - 6$).

The filter paper test DIN 51360-02, IP 287, consists in examining corrosion appearances on filter paper, left by cast iron particles. The paper with set dimensions receives two grammes of particles, covered by two millilitres of test solution and left standing for two hours at room temperature. Evaluated are corrosion spots on filter paper, using mark from 1 to 6, according to corroded surface intensity.

The Citroen corrosion test, D63-5200, consists in testing corrosion on a test plate, but also on metal particles. Steel board with the diameter of 100 mm receives eight grammes of cast iron particles soaked with test fluid. Thus prepared plate with metal particles is placed in a wet chamber at normal temperature and left for 24 hrs. After that, corrosion is inspected in the cone of metal particles, and expressed as inner corrosion using degrees from 0 – 3. Surface corrosion intensity on the board is evaluated using degrees 0 – 5. Mark 0 indicates that there are no corrosive changes.

Determination of foaming properties of the synthetic grinding fluid was done according to two methods. They are Internal test 2 and Turax test. According to Internal test 2, the graded test cylinder of 100 ml receives 50 ml of the test fluid, and is then turned 20 times in 15-20 seconds. The difference between upper volume and initial solution volume of 50 ml is expressed as the quantity of foam in ml. After 5 minutes, the foam volume is observed, expressed as foam stability or foam decrease, if it disappears over a short period of time (seconds). For foaming using the TURAX method, the graded test cylinder of 1000 ml receives 500 ml of test fluid. Mechanical mixer with the speed of 10000 rpm is used to foam the test solution. The

time of foam dropping was evaluated in minutes. The device is equipped with a thermostat, so that the test may be performed at various temperatures.

Surface tension was determined using the method DIN 53914 of ring separation after Du Nouy, and calculated according to the following equation:

$$\sigma = F_{\max} / 4 \pi R f_{HJ}$$

where F is maximum force at which ring is being separated from the surface, R =ring diameter, f = correction factor after Harkins-Jordan. It is expressed in mN/m (dyn/cm).

The cloud point (EN 1890) is the temperature at which the solution passes from clear phase to the opaque. The test solution of a given concentration is heated up with stirring and constant temperature measurement, until it becomes opaque. After that, it is slowly cooled down, monitoring its clearing up. The temperature at which the solution is cleared is declared as the cloud point in $^{\circ}\text{C}$.

RESULTS AND DISCUSSION

The basic formulation of synthetic grinding fluid contains corrosion inhibitors and surfactants without aromatic ring. It is a fluid formulated on the basis of the latest knowledge and legal regulations associated with environmental and health protection. Formulation contains no nitrites or chlorine compounds; there are no biocides or antifoaming agents, while – according to the kind of fluid it pertains to – there is no mineral oil either. The new formulation foams more with regard to the old formulation which was based on surfactants of aromatic type. This foaming is lower than that of emulsions, but, because of the development of grinding operations and increased operating speeds, fluids are required with as low foaming as possible. Since it is known that conventional antifoaming agents may cause problems during application, other methods of foaming reduction at metalworking need to be applied. In this paper we have tried to reduce foaming through dynamic method with the application of polymeric additives-EO/PO block polymers. Here we have used the poor solubility of one among the fluid components at lower temperatures, manifested in clouding. Table 4 shows the orientation composition of tested fluids and basic properties that a synthetic fluid must meet.

From the results of testing concentrate stability shown in the Table we may see that concentrates FA0, FA1, FA2 and FA4 are stable at all test temperatures, while concentrate FA3 is cloudy at the temperature of 50°C . Solutions were prepared using water from waterworks whose hardness is 13.6°D (T.W.), while the appearance of solutions of all formulations and their stability meet the requirements set. Also obtained were equal and satisfactory corrosion properties using the Filter paper test. While testing foaming properties of 5% solutions using the Turax test, we have obtained different results. The best foaming properties (the lowest foam volume and the shortest drop time) was obtained by solution of the FA1 formulation. The test results show that the FA1 formulation has the best total properties. That is why further tests were continued using that particular formulation. Other physico-

chemical and operating properties of the new formulation were also determined, revealing that they are more or less equal to those of the old formulation. The final properties of the test formulation and comparison with the old one are shown in T. 5.

Table 4: Composition and properties of grinding fluids test formulations and t. results

COMPOSITION, % / Formulation	FA0	FA1	FA2	FA3	FA4
BASIC FORMULATION	95				
EO/PO polymer, FN 10	-	-	-	1	1
EO/PO polymer, PN 30	-	1	-	-	-
monoethyleneglycol	5	-	-	4	-
butyldiglycol	-	-	5	-	4
diethyleneglycol	-	4	-	-	-
Concentrate, appearance	clear	clear	clear	clear	clear
Stability, 0 and 20 °C/24 h	stable	stable	stable	stable	stable
50 °C/24 h	stable	stable	stable	cloudy	stable
Solution, 5% in T.W. (15°D)	clear	clear	clear	clear	clear
Stability, 24h/30 days	stable	stable	stable	stable	stable
Foaming; Turax, foam drop, min	>15 oooo	9 o	15 ooo	10 oo	10 oo
Corrosion, Filter paper test; 2 % solution	2	2	2	2	2
3 % solution	0	0	0	0	0

ooo(o) = high / not satisfactory, oo = medium, o= low / satisfactory

Table 5: Properties of the old and the new formulation of synthetic grinding fluid

PROPERTY, Method / FORMULATION	FA0	FA1
CONCENTRATE, Appearance and colour, Visually	clear, dark yellow	
Stability, 4, 20 and 50 °C/24h, Internal test 1	stable	
Viscosity, 40 °C, mm ² s ⁻¹ , ISO 3104	4,35	4,5
SOLUTION, 5% u T.W. (15°D), Appearance, Visually	clear	
pH-Value, ASTM D 1287	8,8	8,8
Alkaline reserve, ASTM D 1121	7,8	7,76
Foaming, Internal test 2; foam volume, ml - stability, foam volume after 5 min., ml	30 0	20 0
EP-properties Scar wear diameter, mm, ASTM D 4172 Scar wear surface, mm ² , Reichert balance	0,96 30,4	0,88 31,5
Corrosion properties Herbert test, DIN 51360-01; 1.5% solution Filter paper test, DIN 51360-02; 2 % solution Citroen test, D63-5200; 3 % solution	R0/S0 0 a0b0	R0/S0 0 a0b0

Figure 6 shows the pH value test results of 2 and 5 % solutions of formulations FA0 and FA1. It may be observed that values are the same for both lower and higher concentration.

Figure 6: Result of testing pH value of FA0 and FA1 solutions

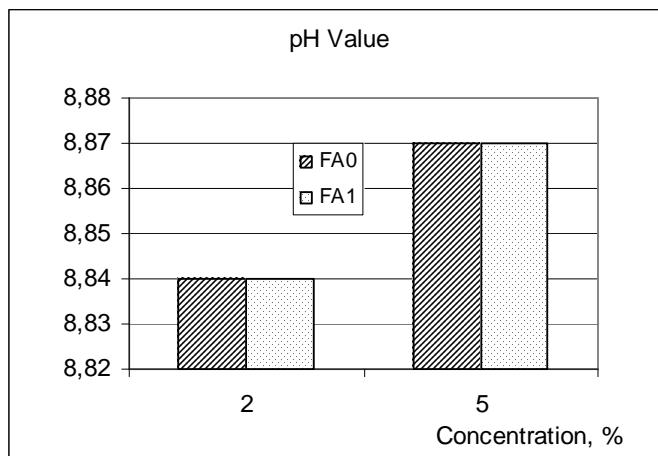
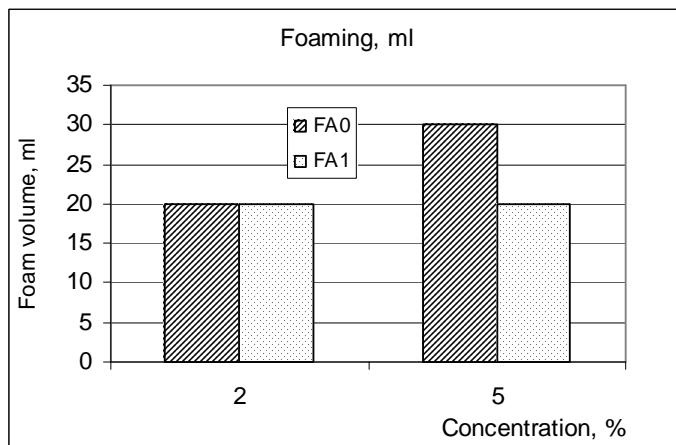


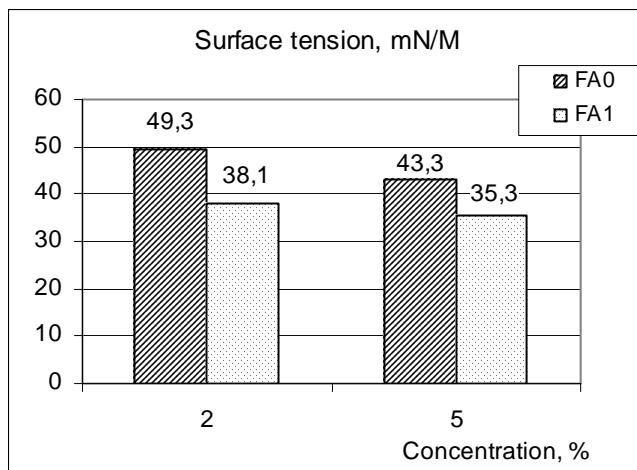
Figure 7 shows results of determining foaming properties using Internal test 2. The results show that the foam volume of low concentration solutions of the old and the new formulation is the same. The foam volume of the more concentrated, 5 % solution, is higher than the solution of the old formulation FA0, which means that formulation FA1 has better foaming properties already at normal temperature.

Figure 7: Result of testing the foaming of FA0 and FA1 solutions



The results of testing surface tension, Figure 8, show that the surface tension is lower for the new formulation. One may also observe that, through the increase of concentration, surface tension decreases, which is understandable given the fact that the surfactant concentration is also increased.

Figure 8: Result of testing surface tension of FA0 and FA1 solutions



The results of testing cloud point of the test formulations' solutions are shown in Figure 9. One may observe from the test results that the cloud temperature of FA0 is higher than 80 °C, which means that the solution is stable i.e. clear throughout the temperature interval. Solutions of formulation FA1 are clear at normal temperature, but got clouded at slightly higher temperatures than that. This means that their activity in terms of foaming reduction shall begin already at temperatures above 38 i.e. 36 °C, depending on the concentration. Solutions of the new formulation were tested under conditions of Turax test, at the temperature of 40 °C. The foam broke right away, which means that its volume was 0 ml, unlike foaming at normal temperature, when the total volume was 500 ml, which took 9 min. to break (T. 4).

The results of laboratory tests have shown that the test fluid FA1 is stable as concentrate over a wide range of temperatures, that the solution is stable at normal temperature, while it gets clouded through temperature increase, i.e. that it has low cloud point. This meets the requirements for fluid enabling foaming reduction mechanism dynamically.

After satisfactory properties were obtained at the laboratory, the new formulation performances were tested in application. The tests were performed at several metalworking plants, on different grinders. They were conventional grinders for

cylindrical and surface grinding, plus a high speed grinder. Operating conditions at individual metalworking machines are shown in Figure 6.

Figure 9. Result of testing cloud point of FA0 and FA1 solutions

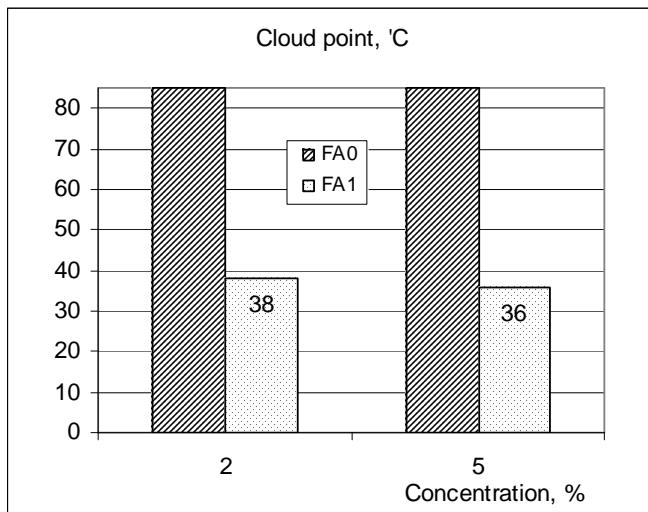


Table 6: Operating conditions of grinding oper. during the test. of synt. grinding fluid

Grinding operation	M1	M2	M3	M4	M5
Working solution	O1	O2	O3	O4	O5
Grinding machine	Kikinda AFD 2500	Zocca RPA 1500	Saacke CNC	Studer	CAMUT MINI 412
Grinding type	round	straight	round	round	straight
Metal worked	steel	steel	machine steel, gray cast	steel, gray cast, bronze	steel, gray cast
Grinding wheel dimensions, mm	width=150	d=350	diverse	diverse	d=350-500
Workpiece diameter, mm	110	-	3,4 - 200	10-110	-
Grinding wheel speed, rpm	<	<	14000	<	<
Reservoir fluid volume, m³	0,20	0,20	0,3	0,15	0,3
Fluid pressure	<	<	5 atm	<	<
Solution concentration, %	1,9	1,8	3,1	2	2
Requirements:	corrosion protection, cooling, low foaming				
- for working solution					
- service life, at least	3 months	3 months	1 month	3 months	3 months
Actual service life, month	> 12	> 12	around 2,5	> 6	> 6

During application, working solutions have shown excellent properties of cooling, lubrication and particle conductance. Working solution has excellent stability with

different water hardnesses of 7.8 to 24⁰D; corrosion protection of tool and workpiece, and low foaming. There was no sticking or mist, while service life is longer than the one set according to the previous solution fill, old formulation, or other similar products at the market. Resistance to microorganisms growth is exceptional: there was no unpleasant odour or biofilm accumulations. The new synthetic fluid is neutral – pleasant to handle for the employees, not causing any skin or respiratory irritations. The synthetic fluid is biodegradable, which constitutes an advantage over other products in cases of accidental leakage or splashing.

Compared with old formulations on the same grinders, the new formulation has excellent performances. Advanced formulation by adding EO/PO block polymers has improved antifoaming property, and hence also heat conductance and lubrication. As a result, the application time of new synthetic grinding fluid solutions is in most cases extended.

CONCLUSION

The new synthetic fluid for cooling and lubrication at grinding operations, FA1, was developed in keeping with the latest environmental protection and occupational safety requirements. Synthetic grinding fluid contains less harmful compounds in comparison with the previous generation. Applied were surfactants and corrosion inhibitors based on straight chained hydrocarbons. Under laboratory conditions, more or less the same basic properties with regard to the old formulation were achieved, but the new formulation is better in terms of surface activity.

The new synthetic grinding fluid does not contain conventional antifoaming agents, which improves the working solution's stability. The possibility of isolation of a component-antifoaming agent was thus avoided, along with the need to subsequently add antifoaming agent into the working solution during application.

The new formulation has shown outstanding performances at cylindrical and surface grinding, and particularly at high speed grinding. Corrosion protection, transport of particles and grinding material, filtrability, reduced foaming – have all been improved over extended service life. During operation, there was no need for intervention using additives, antifoaming agents, or biocides. There was also no harmful impact on either the employees or the environment. The new metalworking fluid, along with excellent performances, enables safe operation and is less environmentally harmful, while also reducing maintenance costs.

Based on results obtained during application tests, we may recommend the use of the new synthetic fluid for the widest range of grinding operations.

Literatura / References:

1. V. Ivušić: Tribologija, ISBN 953-96038-8-9, HDMT, Zagreb, 2002.
2. G. Schneider: Cutting tool and applications, Chapter 16, www.toolingandproduction.com.
3. D. Ciglar, R. Cebalo, T. Udiljak: Influence of grinding productivity on the burn intensity of the ground surface, 6th International Conference on Production Engineering CIM 2000, Korčula, 2000.
4. C. Sluhani: Selecting the right cutting and grinding fluids, Tooling & Production: Volume 60, No. 2, May 1994.
5. R. Cebalo: Moderna tehnika brušenja, Sveučilišna naklada Liber, Zagreb, 1988.
6. I.K. Fraser, R. Grill, A.M. Jones: The design and testing of a high performance range of synthetic grinding fluids, XXXIV Međunarodni simpozij "Maziva 2001" Poreč, 17-19.10.2001.
7. Grinding manual, <http://www.igt.bris.ac.uk/manual/manual4/manual4cont.html>
8. J. Huebner: Aktuelle toxikologische und oekologische Aspekte des Einsatzes von Kühlenschmierstoffen, Mineralöl Technik, 3/4, März, 1995.
9. T. Mang: Schmierstoffe und Umwelt - Die Schmierstoffentwicklung im Einfluss der Umweltgesetzgebung, Mineralöl Technick, 5 - 6, 1990.
10. TRGS 611: Limitation on the use of watermiscible or water-mixed cooling lubricants, during the use of which N-nitrosamines may be produced Ausgabe April 1997, Bundesarbeitsblatt 53-57, 4/1997.
11. J.A. Quitmeyer: Amine Carboxylates: Additives in Metalworking Fluids, Lubricating Engineering, **46**, 6, 1990.
12. DBL 6714, Liefervorschrift - Negativliste inhaltsstoffe von prozess-stoffen, Mercedes-Benz AG, 5, 1991.
13. CONCAWE, 2/88, CONCAWE, 8/82, 1988.
14. Lj. Pedišić, S. Bielen, M. Šarić: Application possibilities of new AW/EP additive types in watermiscible metalworking fluids, 13th International colloquium Tribology, TAE, 15-17.10. 2002., Esslingen, Stuttgart
15. M.J. Rosen, M. Dahanayake: Industrial utilization of surfactants: principles and practice, ISBN I-893997-II-I, AOCS Press, Champaign, Illinois, 2000.
16. T. Mang: Wassermischbare Kuehlschmierstoffe fuer die Zerspanung, Band 61, Expert Verlag GmbH, 7031 Grafenau 1/Wuertt.1980.

ključne riječi:	key words:
621.923.1:621.892.6 tekućina vodenog tipa za obradbu metala brušenjem	water soluble metal grinding fluid <input type="checkbox"/>
621.923.013 tehnički zahtjevi učinka i kvalitete produkta	product technical performance and quality requirements <input type="checkbox"/>
.002.3 gledište formulacije sastava	formulation of constituents viewpoint <input type="checkbox"/>

Autori / Authors:

Ljiljana Pedišić, dipl.ing., Irena Polenus, kem.teh., Josip Topolovec, dipl.ing.
Maziva Zagreb d.o.o., član INA grupe, Radnička c. 175, Zagreb

Primljeno / Received:

19.4.2004.