CONFERENCE PROCEEDINGS

ZBORNIK RADOVA

International Conference

MATRIB 2017

MATERIALS, TRIBOLOGY, RECYCLING

Vela Luka

Island of Korčula, Croatia

June 29th – July 1st 2017

ORGANIZED BY:

- UNIVERSITY NORTH, CROATIA

- UNIVERSITY OF ZAGREB, FACULTY OF GRAPHIC ARTS, CROATIA
- UNIVERSITY OF ZAGREB, FACULTY OF METALLURGY, CROATIA
- CROATIAN SOCIETY FOR MATERIALS AND TRIBOLOGY, CROATIA
- DUBLIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, IRELAND
- INSTITUTE OF MATERIALS AND MACHINE MECHANICS (SLOVAK ACADEMY OF SCIENCES), SLOVAKIA
- ODESSA STATE ACADEMY OF CIVIL ENGINEERING AND ARCHITECTURE, UKRAINE

UDER THE PATRON OF:

- MINISTRY OF SCIENCE AND EDUCATION

IZDAVAČ / PUBLISHER:

University North / Sveučilište Sjever
Sjedište: Trg dr. Žarka Dolinara 1
48000 Koprivnica

Sveučilišni centar Koprivnica
Trg dr. Žarka Dolinara 1
48000 Koprivnica
E-mail: tajnistvo.kc@unin.hr

Sveučilišni centar Varaždin
104. brigade 3
42000 Varaždin
E-mail: tajnistvo.vz@unin.hr

http://www.unin.hr/
http://matrib.unin.hr/

EDITORS: **Sanja Šolić / Natalija Dolić**

ISSN 2459-5608

Cover desing: Anja Zorko, Snježana Ivančić Valenko

Cover photo: **dr. sc. Sanja Šolić** – continuously cooled medium carbon steel (ϑ_a = 1000 °C, v_{hl} = 0,05 °C/s) – mixed microstructure of martensite, bainite and pearlite (FE-SEM JEOL JSM6500F / IMT, Ljubljana)

ISSUE: 110

PROGRAMME COMMITTEE:

- **Marin Milković / president**
- Zdenka Zovko Brodarac (Croatia)
- Natalija Dolić (Croatia)
- Matjaž Godec (Slovenia)
- Maurice Grech (Malta)
- Vinko Ivušić (Croatia)
- Jaroslav Jerz (Slovakia)
- David Kennedy (Ireland)
- Zoran Kožuh (Croatia)
- Miroslav Mikota (Croatia)
- Jan Meneve (Belgium)
- Kovrov Anatolii (Ukraine)
- Nikola Mrvac (Croatia)
- Klaudio Pap (Croatia)
- Bojan Podgornik (Slovenia)
- Zdravko Schauperl (Croatia)
- František Simančík (Slovakia)
- Sanja Šolić (Croatia)
- Damir Vusić (Croatia)

ORGANIZING COMMITTEE:

- **Sanja Šolić / president**
- Vinko Ivušić
- Zdravko Schauperl
- Snježana Ivančić Valenko
- Damir Vusić
- Miroslav Mikota
- Ivana Pavlović
- Anja Zorko
- Vlado Tropša
- Marko Stojić
- Božo Soldo
- Dean Valdec
- Moskalova Khrystyna
- Popov Oleg
- Aleksej Aniskin

REVIEW COMMITTEE:

CONTENTS

ODRŽIVI WEB DIZAJN

SUSTAINABLE WEB DESIGN

Ivana Bolanča Mirković[1], Zdenka Bolanča[2], Igor Majnarić[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagrb, Hrvatska
[2] Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Kačićeva 28, Zagreb, Hrvatska

Review paper / Pregledni rad

Sažetak

Od prve definicije održivosti koja je donesena od strane „ Brundtlandske komisije" do danas svijest o brizi za okoliš i održivom gospodarenju uvelike se povećala. Održivost je postala imperativ u području grafičke tehnologije u procesu proizvodnje grafičkih materijala, u grafičkoj pripremi, u tisku, u grafičkoj doradi te dostavi gotovih grafičkih proizvoda naručiteljima i korisnicima, kao i zbrinjavanju iskorištenog proizvoda. Područje grafičkog dizajna proširilo je svoju domenu na medij interneta i razne crosmedia aplikacije koje sadrže dio članaka, slika i knjiga objavljenih na tiskanim medijima. U radu se pojašnjava u kojoj mjeri web mediji utječu na okoliš i ljude Alat koji se pri tome koristi je metoda ugljikva otiska. Ugljikov otisak mjera je ukupne emisije stakleničkih plinova koju izravno ili neizravno uzrokuje neki proizvod, tvrtka ili osoba. Negativan utjecaj web sadržaja na okoliš može se smanjiti u prvoj fazi osmišljavanja proizvoda tj. njegovom dizajnu.

Ključne riječi: web, održivost,ugljikov otisak, dizajn

Abstract

From the first definition of sustainability that has been made by the "Brundtland Commission" until today, awareness of the clean environment and sustainable management has significantly increased. Sustainability has become an imperative in the field of graphic technology in the process of producing graphic materials, in prepress, printing and postpress process, in delivering finished graphic products to clients and customers and disposal of the used products.. The area of graphic design has expanded its domain to Internet media and various crosmedia applications that include a number of articles, pictures and books published in print media.This paper will clarifaid who web media influence on the environment and people, with method of the carbon footprint. Carbon footprint is the measure of the total greenhouse gas emissions caused by a person, product or company directly or indirectly. The negative impact of web content on the environment can be reduced in the first phase of product design.

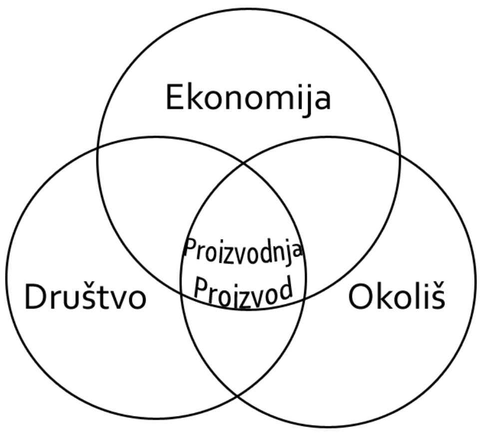
***Keywords**: web, sustainability,carbon footprint, design*

Corresponding author: Ivana Bolanča Mirković, ibolanca@grf.hr

1. UVOD

Na Generalnoj Skupštini Ujedinjenih naroda 1983. godine utemeljena je Svjetska komisija o okolišu i razvoju s ciljem rješavanja kritičnih problema okoliša i razvoja [1]. Predsjedatelj konferencije bila je premijerka Norveške G. H. Brundtland po kojoj je i sama konferncija dibila ime "Brundtlandska konferencija". Komisija se sastojala od više od 75 stručnjaka širokog spektra znanja među kojima su se nalazili i stručnjaci iz područja okoliša i ekonomije. U svojem izvješću iz 1987. godine s naslovom "Naša zajednička budućnost" (Our Common Future) upozorilo se svijet na opasnosti koje donosi tadašnji način razvoja, te je donesena definicija održivog razvoja kako slijedi: "Održivi razvoj trebao bi omogućiti zadovoljenje potreba sadašnjih genaracija, ali ne na račun generacija koje dolaze"[2].

Od kraja prošlog stoljeća do današnjih dana svijest prema održivoj proizvodnji i održivom življenju razvija se kroz modele održivosti koji se paralelno razvijaju s razvojem pozitivne svijesti o okolišu. Najpoznatiji modeli su: Model sa tri stupa, Model jaja održivosti, Model Atkissonove piramide, Prizma održivosti i Ameba pristup[3-7] . Najpoznatiji model je model s tri stupa, prikazan na slici 1.



Slika.1. Prikaz modela održivosti s u odnosu na proizvodnju i proizvod [6]

Međutim, postoje kritike u domeni održivosti i onoga što se smatra bitnim pitanjem, a to je održavanje ekoloških sustava koji podržavaju život. Gornji prikaz treba smatrati dominantnom idejom koja treba prožeti poslovni angažman s održivošću. Cilj održivog razvoja je održiva proizvodnja iz koje nastaje održivi proizvod.

Tiskani mediji već gotovo zadnjih tridesetak godina idu u smjeru održivosti. Uvode se nove formulacije bojila: s većim udjelom obnovljive sirovine, prvo na bazi biljnih ulja zatim biljnih estera [8]. Osim toga neka bojila su biološki razgradljiva, dok pigmenti sadrže manji udio teških metala ili su te specije u cijelosti zamijenjene. Tiskovne podloge se izađuju od naprednih sirovina, osim toga koriste se ostaci iz poljuprivredne proizvodnje, te industrijska konoplja, brzorastuće biljke, morske alge, a sve je veći udio sekundarnih vlakanaca [9,10]. U proizvodnji papira ne koristi se postupak bijeljenja klorom i sve više se uvodi zatvoreni kružni tok procesne vode, kako bi se trošilo što manje svježe vode U procesu tiska koristi se CtP tehnologija, hlapivi spojevi se skupljaju, recikliraju i ponovno koriste, dok sredstva za pranje elemenata strojeva sadrže sve više obnovljive sirovine.

U kontekstu praćenja toka materijala, uvažavajući premisu „ od kolijevke do kolijevke" boljoj kvaliteti sekundarne sirovine pridonose rezultati istraživanja utjecaja: formulacije ofsetnih bojila, faza u procesu LEP tiska, modifikacije samog deinking procesa na karakteristike recikliranih vlakanaca [11-14].

Održivost se tek zadnjih desetak godina uvodi u medij weba i aplikacija. Održivost se može povećati na nekoliko načina [15-17]:

Optimizacija izvedbe:

- moraju se osigurati učinkovitije web stranice i digitalna aplikacija
    - na taj način upotrebljava se manje procesorske snage
    - učitavanje stranice je brže
    - manja je potrošnja energije i klijent je zadovoljniji

Dostupnost:

- lakše se pronalazi informacija na stanici s manje sadržaja
- stranica treba biti lišena nepotrebnih elemenata koji ne doprinose povećanju informiranosti, kao što su slike, fotografije i videozapisi
- učitavanje stranica s manje elementa štedi energiju, koja nije zanemariva, ako se koristi duži vremenski period

Korisničko iskustvo, vizualni dizajn i strategija sadržaja:

- pojednostavljenje tokova zadataka
- jednostavnije kreiranje i korisniku okrenuto sučelja
- sofisticirana ROI metrika na webu
- dizajn za mobilne korisnike može poboljšati dizajn za korisnike stolnog računala optimizacijom sadržaja, što dovodi do smanjenja potrošnje enrgije i povećavanja brzine rada

Energija:

- serveri koji pohranjuju datoteke za web stranice 24 sata dnevno bi se trebali opskrbljivati alternativnim izvorima energije kako bi se povećala održivost.

2. UGLJIKOV OTISAK

Ekološki otisak je nastao prvi u „familiji otiska" u devedesetim godinama prošloga stoljeća. Predstavili su ga znanstvenici Rees i Wackernagel [18-20]. Autori pretpostavljaju da mi ljudi nemamo drugog izbora, nego da smanjimo ekološki otisak. Oni vjeruju da kriza okoliša nije problem okoliša i tehnologija, već društva i ponašanja [19]. Moffat opisuje prednosti i ograničenja koncepta ekološkog otiska. Autor kao prednost navodi: nedvosmislenost poruke i jednostavnost izračuna, a kao nedostatak smatra: statičnu analizu, ignoriranje tehnoloških promjena, ignoriranje podzemnih resursa i ignoriranje toka [21]. Osim toga predlaže napredniji koncept koji bi se bazirao na dinamičnom simulacijskom modelu. Ekološki otisak Wiedma smatra kao mjeru za potraživanje ljudi u odnosu na ekosustav Zemlje [22]. To potraživanje je u suprotnosti s ekološkom sposobnosti regeneracije samog planeta Tako je još za 2006 godinu procijenjeno da čovječanstvo 1.4 puta brže troši resurse nego što ih Zemlja obnavlja.

Od tada „familija otisaka" se proširila na energetski otisak, vodeni otisak, ugljikov otisak, otisak bioraznolikosti, fosforni otisak, dušikov otisak i drugi [23,24]. Galli i koautori u radu navode definiciju „familije otisaka" kao skup pokazatelja za praćenje pritiska ljudi na Zemlju pod različitim kutovima [24]. Ovaj rad nastao je u sklopu Sedmog okvirnog programa Europske komisije Open EU) kao gopodarstvena mreža EU. Ona se gradi na pretpostavci da niti jedan indikator sam po sebi ne može cjelovito nadzirati utjecaj ljudi na okoliš,već se pokazatelji trebaju zajedno koristiti i nadopunjavati.

Ugljikov otisak je mjera emisije stakleničkih plinova povezanih s djelatnošću, proizvodnjom ili proizvodom [25]. Emisija može biti izravna, lako se identificira i neizravna koja se teže povezuje s uzorkom, kao na primjer, otpuštanje plinova na kraju životnog vijeka. Ugljikov otisak izražava se u ekvivalentima ugljičnog dioksida (CO2e) u tonama [26]. Plin CO2 predstavlja referenti plin za sve ostale stakleničke plinove: metan, dušikov (I) oksid, hidrofluorougljike, perfluorougljike i sumporov heksafluorid, kako bi se omogućio izračun i usporedba utjecaja na okoliš. Brander smatra da je za ugljikov otisak važno da li se emisija CO2 uključuje direktno ili indirektno, a da se ostali plinovi staklenika ne bi trebali uključiti u ugljikov otisak [27]. Autor smatra da bi se ti plinovi trebali uključiti pod pojmom klimatskog otiska.

U Nacionalnom laboratoriju Lawrence Berkeley izračunato je da za prijenos podataka od 1 GB treba 13kWh energije, a prema procjenama EPA-e za proizvodnju 1 kWh energije se emitira 1,2kg ekvivalenta CO2 [28]. Iz navedenih podataka dalje proizlazi da se za prijenos samo 1G podataka emitira 15,6 CO2e . Obzirom da postoje milijuni korisnika koji preuzimaju prosječne stranice od oko 1,4MB što bi značilo emisiju od oko 52T CO2.

Potrošnja energije tema je mnogih istraživanja. Coroama i Hilty daju pregled metodologije procjene utroška energije za internet za ukupni promet, za promet unutar određenog vremenskog razdoblja, prikazuju model za određene ili pak sve komponente potrbne za održavanje određenog internetskog prometa [29]. Osim toga u članku se razmatra studij karakterističnih primjera, te daje generalizacija rezultata.

U nastavku istraživanja Coroama i suradnici daju procjenu intenziteta energije interneta a divergencije koje mogu biti i nekoliko redova veličine tumače definicijom granica sustava [30].

Potrošnja eklektične energije u domeni interneta, a prema vrstama opreme navedena je u tablici 1. kako slijedi [31] za godine 2000. i 2006 . U tablici je vidljivo da potrošnja energije raste za 45.6%, što znači veliko povećanje opraćenja za okoliš. Najveću konzumaciju električne energije imaju serveri kojima je potrebna električna energija 24 sata dnevno, pa se značajno smanjenje emisije stakleničkih plinova može postići zamjenom fosilnih energenta s alternativnim energentima kao što su vjetar, voda te bioenergija, geotermalna energija i druge.

Tablica 1. Potrošnja eklektrične energije prema vrstama opreme[31]

Vrsta opreme		**Porošnja enegije (TWh/g) u 2000. godini**	**Porošnja enegije (TWh/g) u 2006. godini**
Internet oprema	Serveri	19,3	42,3
	Pohrana podatka	11,6	24,5
	Koncentrator (Hub)	1,5	4,4
	Ruter	1,6	3,5
	LAN komunikator	1,1	2,4
	WAN komunikator	3,3	7,2
Ukupno		38,4	84,3

Na smanjenje potrošnje energije web stranica može se utjecati u ranoj fazi procesa dizajniranja, kada se može odrediti kolika će stranica biti i što će se staviti na stranicu, te tako je učiniti održivom i korisniku pristupačnom [17, 32]. Neka istraživanja govore da bi se stranica trebala učitati za vrijeme do 2 sekunde. Zamjenom videozapisa s fotografijama ili slikama te zamjenom slika s tekstom može se smanjiti veličina stranice.

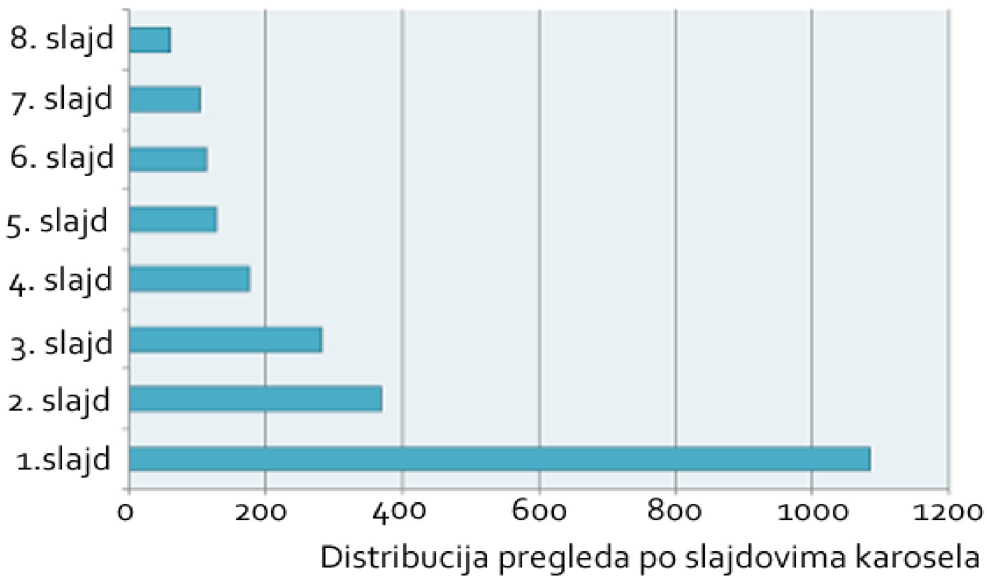
Vizualni dizajn stanice jako je važan ali mnoge fotografije ili slike spremljene su u krivom formatu, krivoj veličini, te su loše optimizirane. U ponudi su mnogi besplatni servisi koji mogu urediti slike bolje od programa s alatima. Smush.it servis je online servis u sklopu Yahoo! Developer Networka podržava JPEG, GIF i PNG failove maksimalne veličine do 1 MB, a može i napraviti obradu slike koja inače može biti skupa. JPEG Optimizer smanjuje veličinu i kompresiju fotografija, tako da korisnici prenose (upload) fotografije i sami biraju nivo kompresije. FILEMinimizer Pictures je program koji može smanjiti veličinu slike do čak 98%, a dostupna su četiri nivoa kompresije.

Prednost navedenog programa je što podržava veliki broj formata. Korisnici mogu izabrati između velikog broja takvih servisa/programa, a neki od njih su: JPEGMini, Image Optimizer, Trimage, Shrink O'Matic, PNG Gauntlet, RIOT, CompressNow, Shrink Pictures i drugi.

Ukoliko stranica sadrži karusel veličina starice se značajno povećava. Karusel obično sadrži od 3 do 6 velikih slika i JavaScript koji je potreban za premještanje [17,33].

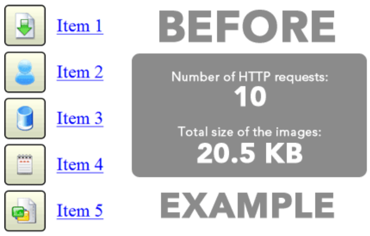
Slika 2 Prikaz starnice na kojoj je napravljeno testiranje [33]

Napravljeno je istraživanje o pregledu slajdova na Brad Frost Carousel Challenge, koji je imao često osam ili devet stavki, koje se mogu kretati u bilo kojem trenutku sa mogućnostima pritiska pauze odnosno nastavka, prikazano na slici 2. [34]. U provedenom istraživanju od 20. veljače do 5. ožujka polovica od svih pregleda napravljena je na prvom slajdu, prikazano na slici 3 . Pregled preostalih slajdova naglo opada tako da zadnji slajd gotovo nema pregleda [34]. Kada se govori o broju korištenja mogućnosti pritiska pauze/nastavka, pauza je stisnuta svega 257 puta, a nastavak još manje samo 36 puta[33]. Sve to daje prilog teoriji o pojednostavljenju web stranica i uštedi energije koje prati taj postupak.



Slika 3. Distribucija pregled po slajdovima karosela (od 20. veljače do 5. ožujka) [34]

Kada se prema serveru putem HTTP protokola šalju zahtjevi prema odrađenim sadržajima bio on u js, png, jpg, css, html ili nekom drugom formatu puno manje memorije se zauzima ako se sadržaj grupira u veću grupu. To se može postići raspoređivanjem po stranici pomoću css atributa background-position. Ušteda memorijskog prostora može biti i 72% od ukupne veličine svih sadržaja kao što je prikazano na slici 4.[35].



Slika 4.Grupiranje slika pomoću css atributa [35]

Kao pomoć u izradi održivijih stranica pomoć se može naći u Clean options Vam koji omogućava čišćenje i optimizaciju WordPress baze opcija [36]. Spomenuti alat svoju korisnost iskazuje skeniranjem plugin u upotrebi, one koji više nisu potrebni uklanja, također uklanja i one koje se više ne koriste. Spomenuti alat neće napraviti nikakva oštećenja u konzistentnosti instalacije ili funkcionalnosti WordPress-a, ali će doprinijeti smanjenju neiskorištenog prostora.

Ugljični otisak web stranice može se smanjiti i bez ikakvog dizajnerskog ili inženjerskog zadiranja u samu stranicu. Sve stranice moraju biti pohranjene na neki server koji 24 sata dnevno troši električku energiju. Bilanca ugljikovog otiska u tom segmentu ne mora biti velika ukoliko se odabere domaćin koji se opskrbljuje s zelenom energijom. Island je klasični primjer države, gdje je korištenje zelene geotermalne energije u visokom postotku, tako tamo mnogi podatkovni centri koriste spomenuti zeleni oblik energije.

U zadnje vrijeme neke usluge koje se baziraju na pohrani podataka temelje svoje poslovanje ili dio poslovanja na zelenim oblicima energije, kao što su: Google, Apple i Rackspace. Na taj način svaki mali korisnik, ali i veći sustavi mogu pridonijeti osobnom ili poslovnom smanjenju ugljikovog otiska.

3. ZAKLJUČAK

U ovom tehnološkom trenutku koncept održivog razvoja je nužda, jer je on daleko od idealnog. Postoji zabrinutost kada se koriste opravdanja za mjere koje su daleko od održivosti. Koncept održivog razvoja koji je globalno poznat, djeluje uvjerljivo, prepoznaje nejednakosti, uništavanje okoliša i klimatske promjene inducirane ljudskom djelatnošću.

Ovaj rad na osnovu literaturnih podataka daje prikaz osnovnih postavki u području održivosti World Wide Web-a, svjetske mreže i najkorištenije usluge interneta. Može se zaključiti da je ekološka orijentacija u ovom područje fokusirana na područja kako slijedi;

- dizajn za ekološku učinkovitost
- mjere za postizanje energetske učinkovitosti
- odgovorno odlaganje i reciklaže, kružni tok materijala
- korištenje ekološko obnovljivih izvora

- ekološko etiketiranje

Prednosti ekodizajna u području kreiranja proizvoda može doprinijeti: uštedi materijala i energetskoj učinkovitosti,, stimulaciji inovacija, zadovoljstvu potrošača i smanjenju u području indikatora iz „familije otisaka".

4. REFERENCES

[1] World Commission on Environment and Development, WCED, (1983), UN Document

[2] Report of the Brundtland Commission (1987),Our Common Future. Oxford University Press, Oxford, ISBN 9780132808

[3] Todorov, V.,I., Marisson, D., (2009). Models of sustainability, Proceedings of 18th World IMACS/MODSIM Congres, Caims, Australia, 13-17 July 2009, pp. 2216-2221

[4] Drimmelen R.,(2007) New bussines model for sustainable development. In Handbook of Sustainable Engineering , Kauffman J., Lee, K.M., (Eds.), Springer, Netherlands

[5] Mudhavi, J.,Shailuja, R., Gopal, K.,J., Keren, N., (2007). Sustainable Development: An Introduction. Centre of Environmental Education, Gujarat, India

[6] Milne, J., Gray, R., (2013). W(h)ither ecology? The triple bottom line, the global reporting, iniciative and corporate sustainability reporting. Journal of Business Ethics, 118(1), 13-29

[7] Rag R., L., Lekshmid Dinachandram Remerh, (2016). Introduction to Suistanable Engineering. Secund Ed. PHI Learning Private Limited, Delhi, India

[8] Bolanča Mirković I., Majnarić I., Bolanča Z., Mustač S., (2009) Printing and ecological sustainability. Proceedings of the IARIGAI Conference; Stockholm 2009

[9] Bolanča Mirković,I., Medek G., Bolanča, Z., Cardboard packaging from algae for environmental sustainability (2016), 4th International Symposium on Environmental Management Towards Circular Economy, December 7th- 9th 2016, Zagreb, Croatia

[10] Hoonald, V., (2009) Developments in the sorcing of raw materials for the production of paper, Journal of International Commerce and Economics, http:// www usitc. gov./ publications/332/journals/sourcing_raw_materials pdf.

[11] Bolanča, I., Bolanča, Z., (2005). Influence of Offset Inks Composition on Process Recycling of the Waste Paper, Chapter in: Waste Management and Environment, Lekkas T., D., (Ed) Wit Press, Boston.

[12] Bolanča Mirković I., Bolanča Z., (2007). Influence of the Renewable Raw Material in Offset Inks on the Characteristics of the Recycled Fibres, Proceedings of the 6th International Congress Valorisation and Recycling of Industrial Waste, Pelino M. (ed.), L´ Aquila, 2007, 57-62

[13] Mittelstadt, L., Ng, H., T., Bhattachatyya, M., Zhang, W., Hanson, E., (2010) High quality deinked pulps via alkaline-based HPMA deinking chemistry. Proceedings of the 9th Research Forum on Recycling, TAPPI PEERS Conference, 2010, 92-100

[14] Zhang W., Bhattachatyya, M, Manoj, K., Mittelstadt, L., Ng, H., T., Miller, T., Laurie, S., Aronhime, M., (2013) Laboratory scale two-loop deinking trials. Proceedings of 29th NIP International Conference on Digital Printing Technologies, Seatle, Washington, 2013, 422-424.

[15] https://www.mightybytes.com/sustainable-web-design, Datum zadnjeg pristupa: 1. 04.2017.

[16] http://www.designprinciplesftw.com/collections/building-blocks-of-sustainable-web-design. Datum zadnjeg pristupa: 1. 04..2017.

[17] Christie, J., (2013) Sustainable Web design, application,development, state of the Web,

https://www alisapart.com/article/sustainabilita-web.design Datum zadnjeg pristupa:0 4. 04.2017

[18] Ress, W., E., Wackernagel M., (1994) Ecological footprint and apropriated carrying capacity. Measuring the natural capital requirements of the human economy, In: Investing in Natural Capital. The Ecological Economics approach to Sustainability. Island Press, Washington

[19] Wackernagel, M.,Ress, W., E., (1998) Our Ecological Footprint: Reducing Human Impact on the Earth. New Society Publishers, Gubriola Island,Canada

[20] Ress, W., E., Wackernagel, M.,(1999) Consuming the Earth: the biophysics of sustainability .Ecological Economic 29(1) 23-27

[21] Muffatt, I., (2000) Ecological footprint and sustainable development. Ecological Economic 32, 359-362

[22] Wiedmann, T., (2010) A rewiev of the ecological footprint indicator, Sustainability, 2(6) 1645-1693

[23] Fang, K., Heijungs, R., de Sno, G., R., (2014) Theoretical exploration for the combination of the ecological, energy, carbon, and water footprints: Overview of a footprint family, Ecological Indicators, 36 508–518

[24] Galli, A., Widmann, T., Ercin, E., Knoblauch, D., Ewing, B., Giljum S., (2012), Integration Ecological, carbon and water footprint into a „ footprint family" of indikators: definition and role in tracking human pressure on the planet, Ecological Indikator. 16, 110-112

[25]BP (2007) What is carbon footprint? https: //www bp.com/liveasset/bp Internet/globalbp/STANGING/global assets/A/ABP ADV what on earth is a carbon footprint Datum zadnjeg pristupa: 05.04,. 2017

[26] Carbon Trust (2007) Carbon footprint esaurement methodology. The Carbon Trust, London

[27] Brander G., (2008) Greenhouse gases, CO2, CO2e and carbon: what do all these terms mean? Ecometria. https:// ecometria com./assets/ GHGs-CO2-CO2eand carbon-what –do-these-mean pdf Datum zadnjeg pristupa: 05.04. 2017

[28] Christie,J., (2013), Sustainable Web desing, application, development,state of the Web https/alistapart.com/article/ sustainable –web -.design Datum zadnjeg pristupa: 18.04. 2017

[29] Coroama, V, .C., Hilty, L., H.,(2014) Assesing Internet enegy intensity: A review of methods and result. Environmental Impact Assessment Rewiew 45, 63-68

[30] Coroama, V., C., Schim, D., Preist C., Hilty L., H., (2014) The energy intensity of the Internet: Home and acess networks In Hilty, L., H., Aebischer, B., (Eds). Inovation for Sustainability Advances in Intelligent Systems and Computing, Springer, New York

[31] Tajlor, C., Koomey, J., G., Estimating energy use and greenhouse gas emissions of Internet Advertising http://evanmills.lbl.gov/commentary/docs/carbonemissions.pdf, Datum zadnjeg pristupa: 03.04'2017.

[32] Vezzoli, A., C., anzini E., (2008) Design for Environmental Sustainability, Springer, New York

[33] Frick, T., (2015) Five sustainable Web design trends for 2015 https:// www.mightybytes.com/ article/five-sustainable-web-design-trends-for-2015 Datum zadnjeg pristupa: 03.04'2017.

[34] http://wwwyorkwebteam.blogspot.hr/2013/03/are-homepage-carousels-effective-aka.html, Datum zadnjeg pristupa: 03.04.2017.

[35] https://www.smashingmagazine.com/2009/04/the-mystery-of-css-sprites-techniques-tools-and-tutorials/, Datum zadnjeg pristupa: 03. 04 2017.

.[36] oToole, G., (2013) Sustainable Web Ecosystem Design, Springer, New York

UTJECAJ PROMJENE BOJE POZADINE NA SREDNJU VRIJEDNOST BOJE KOD BIOMETRIJSKE PORTRETNE FOTOGRAFIJE

THE INFLUENCE OF BACKGROUND COLOR CHANGE ON THE AVERAGE COLOR CHANGE IN BIOMETRIC PORTRAIT PHOTOGRAPHY

Željko Bosančić[1], Teo Žeželj[1], Miroslav Mikota[1], Ladisalv Lazić[2]

[1] University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldiceva 2, Zagreb, Croatia
[2]University of Zagreb, Faculty of metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, Sisak, Croatia

Preliminary notice / Prethodno priopćenje

Sažetak

Od biometrijskog portreta se kroz strogo definiranje odnosa dimenzija, zahtijeva očuvanje realnih informacija o svim tehničkim karakteristikama fotografije, pa tako i o bojama, kako bi se sve bimetrijske vrijednosti mogle digitalizirati i koristiti u prepoznavanju. Uočeno je da i jako male promjene vrijednosti R, G i B kanala (crveni, zeleni i plavi kanal) na cijelokupnoj fotografiji, uveliko utječu na percepciju same fotografije. U radu se želi ispitati kako utječe promjena boje pozadine portreta u R, G i B boju (crvenu, zelenu i plavu boju), odnosno koliki je odmak u vrijednostima kada se uspoređuje srednja vrijednost dE cijelokupnog originalnog biometrijskog portreta sa srednjim vrijednostima dE nakon promijene boje pozadine.

Ključne riječi: *biometrija, fotografija, promjena boje*

Abstract

Biometric portraitis are expected to preserve strictly definied dimension but it also is required to preserve realistic information about all the technical characteristics of the photo and the colors so that all the biometric values can be digitized and used in recognition. It has been observed that very small changes in the R, G and B channels (red, green and blue channels) on the whole picture greatly affect the perception of the photograph itself. The paper seeks to examine how the background color of the portrait portray in R, G and B colors (red, green, and blue) is affected, ie how much is the difference in values when comparing the mean dE of the entire original biometric portrait with the mean dE after the color change background.

Keywords: *biometrics, photography, color change*

Corresponding author: Željko Bosančić, zeljko.bosancic@grf.hr

UVOD

Kako je krajem 20. i početkom 21. stoljeća počinju uvoditi biometrijski dokumetni tako se javila I potreba za definiranjem geometrije lica, što je dovelo do promjene u pristupu portretnoj fotografiji za dokumente. Prije biometrijskih dokumenata koristio se klasičan pristup portretnoj fotografiji za dokumente koji se temeljio na tzv. Lijepom portretu lica, u europskom ili američkom rezu. Takav pristup je osiguravala optimalan raspon sjena za prikaz volumena lica, što nije dovoljno kada su u pitanju portretne fotografije za document, gdje treba osigurati pravilno definirane geometrije lica. U navedenom slučaju se, od uvođenja biometrijske portretne fotografije za dokumente, koristi raspršena rasvjeta iz pravca fotografskog aparata. Takav biometrijski portret za dokumente na sebi nosi biometrijske podatke o vlasniku dokumenta, odnosno kompletnu biometriju lica. [1,2]

Biometrijski portreti se snimaju po točno definiranim uvjetima, kao što su visoka kvaliteta fotografije, format (širina x visina), oko 2/3 slike treba zauzimati glava koja mora biti centrirana na fotografiji, zadovoljavajućeg kontrasta i oštrine, jednolične pozadine bez teksture i sjena, itd. [3]

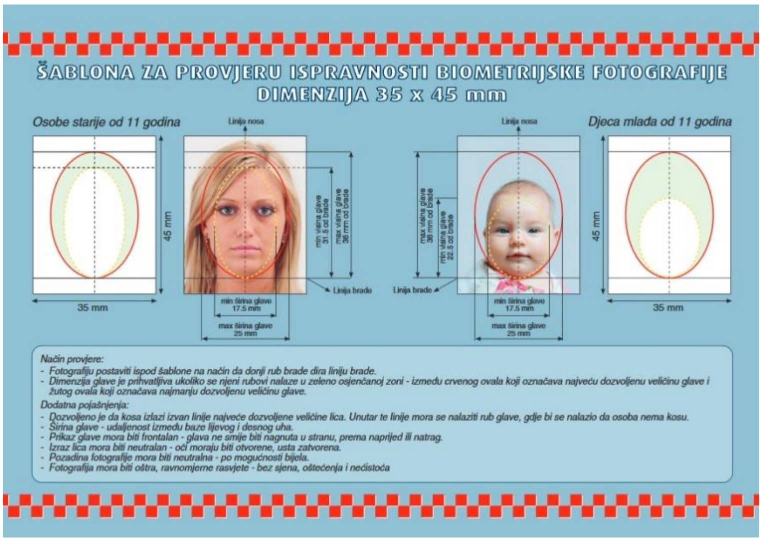
TEORETSKI DIO

Kako bi se osigurala maksimalna ikoničnost, snimanjem biometrisjkog portreta, treba zadovoljiti zadane uvjete. Snimanje je potrebno osigurati iz normalne vizure, što znači da su leće objektiva fotografskog aparata i lice modela u planparalelnom položaju. Također, svjetlo koje osvjetljava lice modela mora biti usmjereno iz smjera fotografskog aparata, kako bi se osiguralo da će lice modela biti jednako osvjetljeno po cijeloj površini bez refleksija i sjena uz jednobojnu pozadnu koja će osigurati dovoljno kontrasta u odnosu na lice i kosu [3]

U pravilu se, kod snimanja biometrijske portretne fotografije za dokumente ne upotrebljava opće svjetlo, a može se koristiti pozadinsko svjetlo koje će osvjetljavati pozadinu, a samim time ukloniti mogućnost pojave sjena I povećati samu svjetlinu pozadine. S obzirom da svjetlo koje osvjetljava model mora biti raspršeno , u pravilu se koristi softbox ili bijeli kišobran kao transparentni raspršivač (slika 1). [4]

Slika 1 Studijske bljeskalice s pilot rasvjetom i raspršivačima

Digitalni zapis fotografske slike je definiran u RGB prostoru boja, koji se po potrebi, ovisno o izlaznoj jedinici sustava, najčešće renderiranjem uz percepcijske namjere, sabija u uži, najčešće sRGB prostor boja. [5]



Slika 2 Šablona za provjeru ispravnosti biometrijske fotografije

Kako bi se objektivno moglo praiti promjene boja kroz fotografski sustav koristi se CIE Lab sustav boja koji boje definira a i b te luminacijom L. [5,6] Ovim sustavom se omogućuje i kvantitativno određivanje razlike boja (ΔE) po formuli:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \qquad (1)$$

EKSPERIMENTALNI DIO

Za potrebe eksperimentalnog portreta je snimljena fotografija biometrijskog portreta rasvjetom studijeske bljeskalice sa snagom osvjetljenja od 300 Ws^{-1} postavljenom na način da model osvjetljava iz pravca fotografskog aparata, a svjetlo je raspršeno softboxom. Elementi ekspozicije su postavljeni na: vrijeme eksponiranja 1/125 s, otvor objektiva 5,6, osjetljivost100/21 ISO, što je određeno flashmetrom Sekonic L 308 S. Za snimanje bometrijskog portreta je upotrbljen digitalni SLR fotografski apparat leica formata Canon EOS 5D Mark II sa rezolucijom 21,1 MP i objektivom žarišne duljine 75 mm svjetlosne jačine 2. Biometrijski portret je snimljen u najfinijem JPEG format sa maksimalnom rezolucijom u Adobe RGB prostoru boja.

Tako snimljeni biometrijski portret je u programu Adobe PhotoShop CC 2015 prebačen u sRGB prostor boja u standardni izrez biometrijskog portreta u rezoluciji 300 dpi. Na referentnom biometrijskom portertu je pozadina iza portreta postavljena na čisto bijelu pozadinu (255, 255, 255), a na tri dodatna koja se proučavaju je promijenjena pozadina u crvenu (203, 0, 0), zelenu (64, 173, 38), te plavu (0, 0, 142), po vrijednostima tablice boja. (slika 3)

Slika 3 Biometrijski portreti s promijenjenom pozadinom i tablica boja

Na digitalnim zapisima referentnog biometrijskog portreta, kao i biometrijskih portreta s promijenjenom pozadinom, su očitane L, a, b vrijednosti cijelokupne fotografije, te su određene ukupne razlike boja ΔE_{00} između biometrijskog portreta s bijelom pozadinom i biometrijskih portreta s promijenjenim pozadinama (crvena, zelena i plava).

REZULTATI

U tablici 1 su prikazani rezultati određivanja L, a, b vrijednosti ukupne fotografije, a u tablici 2 ukupne razlike boja (ΔE_{00}).

Tablica 1. Rezultati određivanja L, a, b vrijednosti

	Pozadina			
	Bijela	Crvena	Zelena	Plava
L	177.87	141.15	148.27	114.23
a	135.45	157.83	112.5	148.52
b	140.72	159.93	158.05	119.21

Tablica 2. Rezultati određivanja L, a, b vrijednosti

	Pozadina		
	Crvena	Zelena	Plava
ΔE_{00}	14.2084	14.7899	27.3572

RASPRAVA I ZAKLJUČCI

Ispitivanja provedena za potrebe ovog rada su pokazala kako postoje jako velike razlike boja između biometrijskih portreta s promijenjenom bojom pozadine (crvena, zelena i plava) u odnosu na biometrijski portret s bijelom pozadinom. Ako se u obzir uzme kako je vrijednost razlike boja iznad 6 neprihvatljiva može se vidjeti kako i najmanja odstupanja u ovom ispitivanju imaju razliku 2,37 puta veću od donekle prihvatljive.

U obzir treba uzeti činjenicu kako je su mijenjane vrijednosti samo na pozadini fotografije, dok sam motiv odnosno biometrijski portret ostaje nepromijenjen sa svim informacijama i vrijednostima koje je imao i na samom početku. U tom slučaju treba napraviti ispitivanje kako utječe promjena boje pozadine na percepciju promatrača. Odnosno, ispitati dali dolazi do promjene u percepciji portreta, što je i osnovni parametar na kojem se bazira istraživanje.

Također, u obzir treba uzeti i činjenicu kako su pozadine mijenjane u ekstremne vrijednosti (crvene, zelene i plave) boje, te treba ispitati kakve se promijene i razlike događaju prilikom promjene boja u boje koje su vizualno bliže osnovnoj bijeloj boji pozadine.

LITERATURA

[1] A. Jajin, L. Hong, S. Pankanti, Biometric Identification, Communications of the ACM, 43(2), 2000., 91-98

[2] M. Mikota, Kreacija fotografijom, VDT Publishing, Zagreb, 2000.

[3] https://www.mup.hr/UserDocsImages/dokumenti/Upute%20za%20fotografije.pdf

[4] M. Mikota, Ž. Bosančić, I. Pavlović; Utjecaj image intelligence korekcije na karakteristike biometrijskog portreta realiziranog na fotografskim papirima različite dorade površine; MATRIB 2014.; Vela Luka; 2014

[5] M. Mikota, I. Pavlović, M. Matijević; Journal of Textile & Clothing Technology . siječanj/veljača 2015, Vol. 64

[6] Fairchild, M. D.: Color Appearance Models, John Wiley and Sons Ltd, Rochester, 2006.

UTVRĐIVANJE OVISNOSTI POLIGONALNE GUSTOĆE FOTOGRAMETRIJSKOG 3D SKENIRANJA O VREMENU PROCESIRANJA

DETERMINATION OF POLYGONAL DENSITY DEPENDENCY ON PROCESSING TIME IN PHOTOGRAMMETRIC 3D SCANNING

Alan Divjak, Marko Maričević, Vladimir Cviljušac

University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldiceva 2, Zagreb, Croatia

Conference abstract / Kongresno priopćenje

Sažetak

Fotogrametrijsko 3D skeniranje ima brojne prednosti naspram ostalih tehnologija 3D skeniranja, od kojih se svakako ističe lakoća i jednostavnost korištenja, te ostvarivanje vrlo kvalitetnih geometrijskih modela i tekstura. Jedan od glavnih nedostataka je računalna zahtjevnost generiranja rezultata i veliko zauzeće radne memorije kada se žele realizirati modeli viskoke definicije. Napravljeno je istraživanje odnosa rezolucije fotografija, vremena procesiranja i poligonalne gustoće dobivenog modela kako bi se dobio bolji uvid u praktičnost primjene postavki izrade modela koje utječu na generiranje gustog oblaka točaka iz kojeg nastaje poligonalni model. Obzirom da procesiranje projekata koji sadrže veliki broj fotografija visoke rezolucije traje u rasponu od nekoliko sati do nekoliko dana, svrha istraživanja je dobiti rezultate koji će pomoći u procesu definiranja postavki kako bi se postigao optimalni odnos uloženog vremena i poligonalne gustoće modela.

Ključne riječi: *3D skeniranje. fotogrametrija, oblak točaka*

Abstract

Photogrammetric 3D scanning has many advantages over other 3D scanning technologies, such as the ease of use and creation of high-quality model geometry and textures. One of the major drawbacks is high computational resource demand when generating results and large RAM memory consumption when high-definition models are created. Research is conducted on relationship of photo resolution, processing time and polygonal densities of the obtained models in order to gain a better insight into the practicality of modeling parameters usage that influence the generation of dense point clouds from which polygonal modela are formed. Given that the processing of projects involving a large number of high resolution photographs lasts from several hours to several days, the purpose of the research is to obtain results that will assist in the process of defining settings to achieve the optimum relationship between the time invested and the polygonal density of the model.

Keywords: *3D scanning, photogrammetry, point cloud*

Corresponding author: Name Surname, e-mail address

THE INFLUENCE OF CONSTRUCTION AND PROCESS DESIGN ON IMBIBITIONAL PROPERTIES OF "WATERPROOFING – LIMESTONE SHELL" SYSTEM

Nina Dmitrieva[1], Oleg Popov[2], Anna Hostryk[3]

[1]Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

Preliminary notice / Prethodno priopćenje

Abstract

The article presents the solving problem of rise of operational effectiveness of waterproofing plastering systems. Based on the laboratory investigations the value of absorption of system "waterproofing – limestone shell" through the variation of technological factors: the type of material, the number of layers and time of full water saturation.

Keywords: *System, Limestone Shell, Waterproofing Plastering, Imbibitional Properties.*

Corresponding author: Oleg Popov, oleg.a.popov@gmail.com

1. INTRODUCTION

In the modern world, most people prefer to live in houses with good ecological characteristics. This promotes the use of natural building materials, with excellent environmental qualities. One of such material is limestone-shell.

Since several thousand years, buildings and structures have been constructed from this material [1]. Today, many of them are monuments of architecture. The last century, the issue of preserving monuments of cultural heritage, including Odessa, was sharply raised. In the official list of monuments of town-planning and architecture of Odessa, 700 buildings and structures were added. Only 31% of them are in good technical condition and do not require major repairs and restoration. The remaining 69% of monuments of cultural heritage require, in to different extents, major repairs, restoration or replacement of structures and building elements.

Based on the results of the processing of technical and design documentation from the archival data of the housing and communal services and design organizations, buildings and structures are made of bond shell - limestone or have constructional structural parts from this building material, make up 26%.

The reasons for damaging the waterproofing course are most often: non-compliance with the technology of the waterproofing device; low quality of the material; change in groundwater table; Incorrectly chosen type of waterproofing; low adhesion bond strength; works on the base with excessively high humidity; violation of the dosage of waterproofing components; deformation caused by the displacement of the individual building elements relative to each other, and etc. And also the practice of building management shows that the destruction of open joints, and as a result, the disruption of the continuity of waterproofing is one of the main reasons for premature deterioration of structures, increased costs for repair and restoration work and deterioration of the operational characteristics of the building. It is the damages of the waterproofing system that are the most common cause of failure of subsurface structures [2].

Thus, one of the topical problems of the building complex is the problem of destruction of shell - limestone structures due to the absence or damage of waterproofing.

One of the factors affecting the durability of the structure, in particular shell-limestone, is the effect of moisture, namely, alternate moistening and drying of the material, regardless of the temperature regime. This is especially true for materials with a capillary - porous structure. Evaporation of moisture from the structure occurs by drying, first from large, and then from smaller pores of capillaries.

It is assumed that for some period of time in completely air-dried conditions, the evaporation of free capillary and absorbed-bound water from the body of the structure is possible. At the same time, the wedging forces played out on the structure, and as a result, considerable shrinkage stress appears in the material.

With increasing relative humidity of the surrounding air, the material is again moistened, the cracks are unfolded. The rate of destruction of stone structures under the influence of stresses, shrinkage and bulging depends on the intensity of moistening and drying. [1].

One can give a sufficient number of examples of such buildings in the historic center of Odessa; several of them are shown in Fig. 1-3:

Fig.1: Brodskiy sinagoga, Zhukonskoho str., 18. **Fig.2: Gagarin palace, Lanzheron Descent, 2.**

Fig.3: Circular housing of Odessa's port quarantine hospital, Pastera, str., 5.

The study of the influence of constructive technological solutions of the system "waterproofing limestone-shell" will increase the protection from the effects of capillary rise and water absorption, providing reliable and durable operation of buildings and structures from shell limestone.

The following authors studied the absorption characteristics of shell- limestone as: Komyshev AV, Eremenok PL, Izmailov Yu. V., Figarov AG, Orujev FM, Tursunov NT Shcherbina S. N. Scientific works of such scientists as Shilina AA, Lukinsky OA, Khomenko VP, Leonovich SN were scientific and theoretical basis of waterproofing research. , Karapuzova EK, Soha VG, et al. However, the absorption characteristics of the "waterproofing – limestone-shell" system of the limestone-shell of the Odessa deposit have been little researched.

To a great extent, the main factor determining the formation of the strength of the mortar durability and the strength of adhesion in the bond is the suction capacity, determining the ability of the stone to absorb moisture out of the green mortar. The necessity in establishing this characteristic of the stone is due to the difference in the behavior of its pore system upon the absorption of moisture from the volume of water and from the mortar [7].

According to the results of the analysis given in [8]. One of the rational methods of the waterproofing system is plaster waterproofing with the use of dry mixtures and cold mastics. The pre-selected samples were weighed to determine the weight and volume in the dry state before the application of the waterproofing mixture itself, and marked with the number of the series and the direction of begging of the stone structure. Waterproofing mixture of dry powders were prepared by gradually adding them to the water under constant agitation until a viscous mass, which was applied with a spatula. The material was applied according to the experimental design in one, two and three layers on a dry and wet surface of the sample. To prevent coating during application, the direction of each subsequent layer was perpendicular to the previous layer. The thickness of the layers did not exceed 1-2 mm to prevent the formation of cracks. Mastic was applied by brush. Each subsequent layer was applied only after the previous one had dried completely.

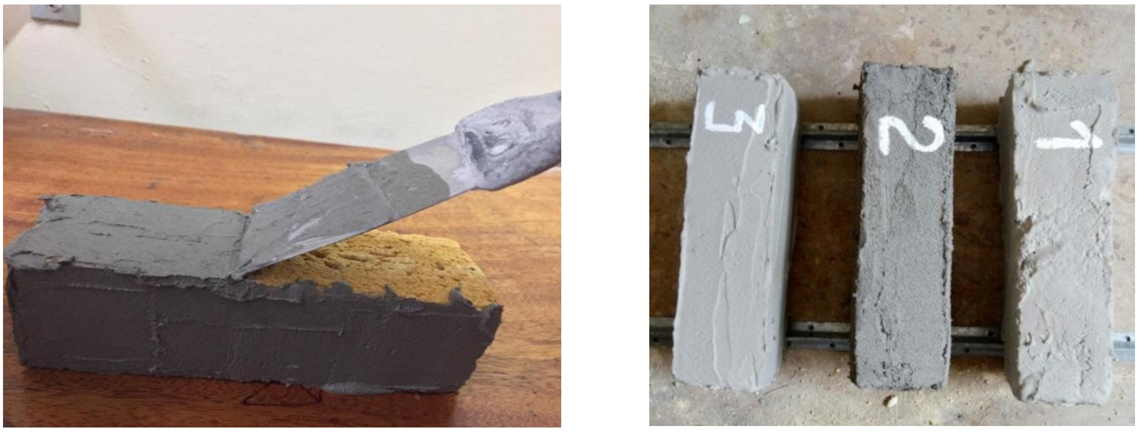


Fig.4: Application of waterproofing on the basis of dry mixes.

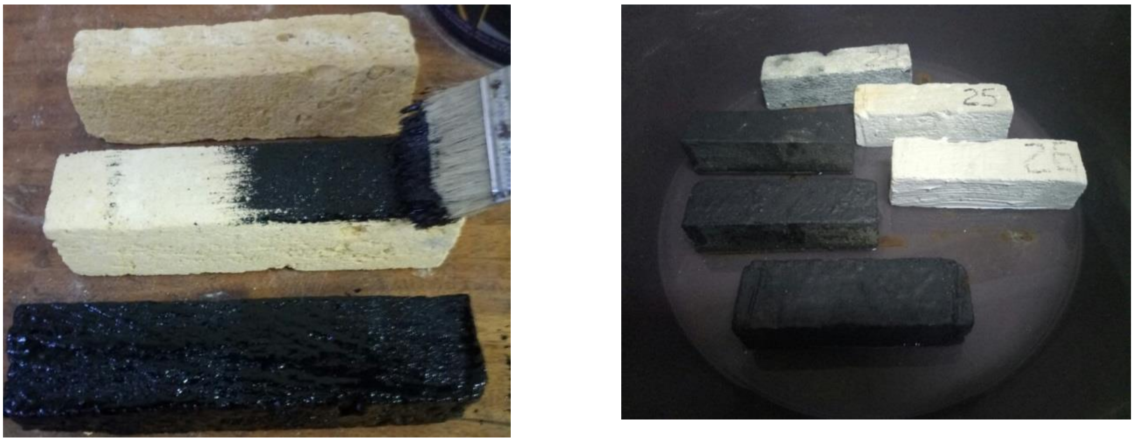


Fig.5: Application of bitumen-rubber and acrylic mastics.

The essence of the investigation was the determination of the impact of structural and technological solutions on the absorption properties of the system "waterproofing - limestone-shell".

The investigation of the intensity of the suction capacity was determined by the amount of water in grams absorbed in 1, 2, 3 minutes by one dm2 of the air-dry stone surface and treated with a certain kind of waterproofing (according to the experiment's plan) immersed in water at a depth of 5 mm, 10 mm and 15 mm.

The graph of Fig. 6 is constructed according to the results of the investigation of the water absorption of limestone-shell not treated with waterproofing composition.

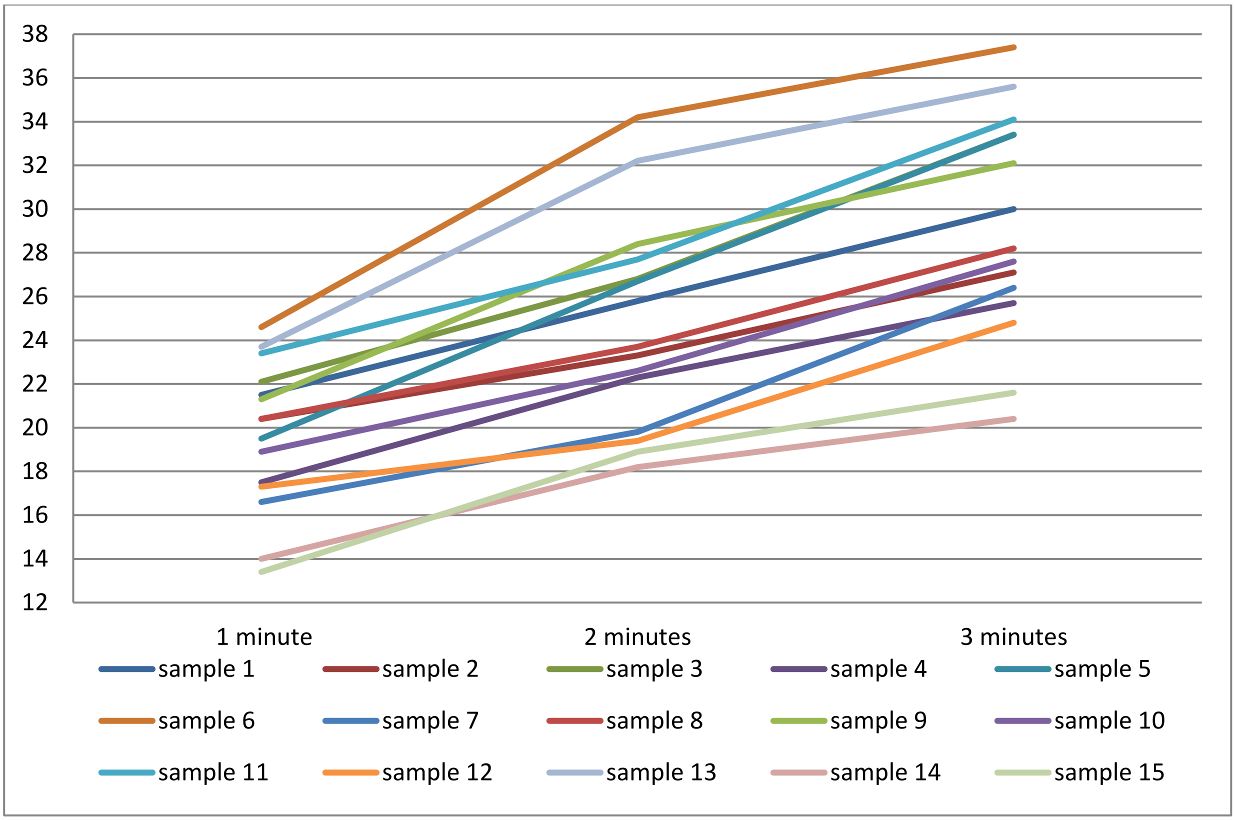


Fig.6: Determination of the water absorption coefficient of limestone-shell rock.

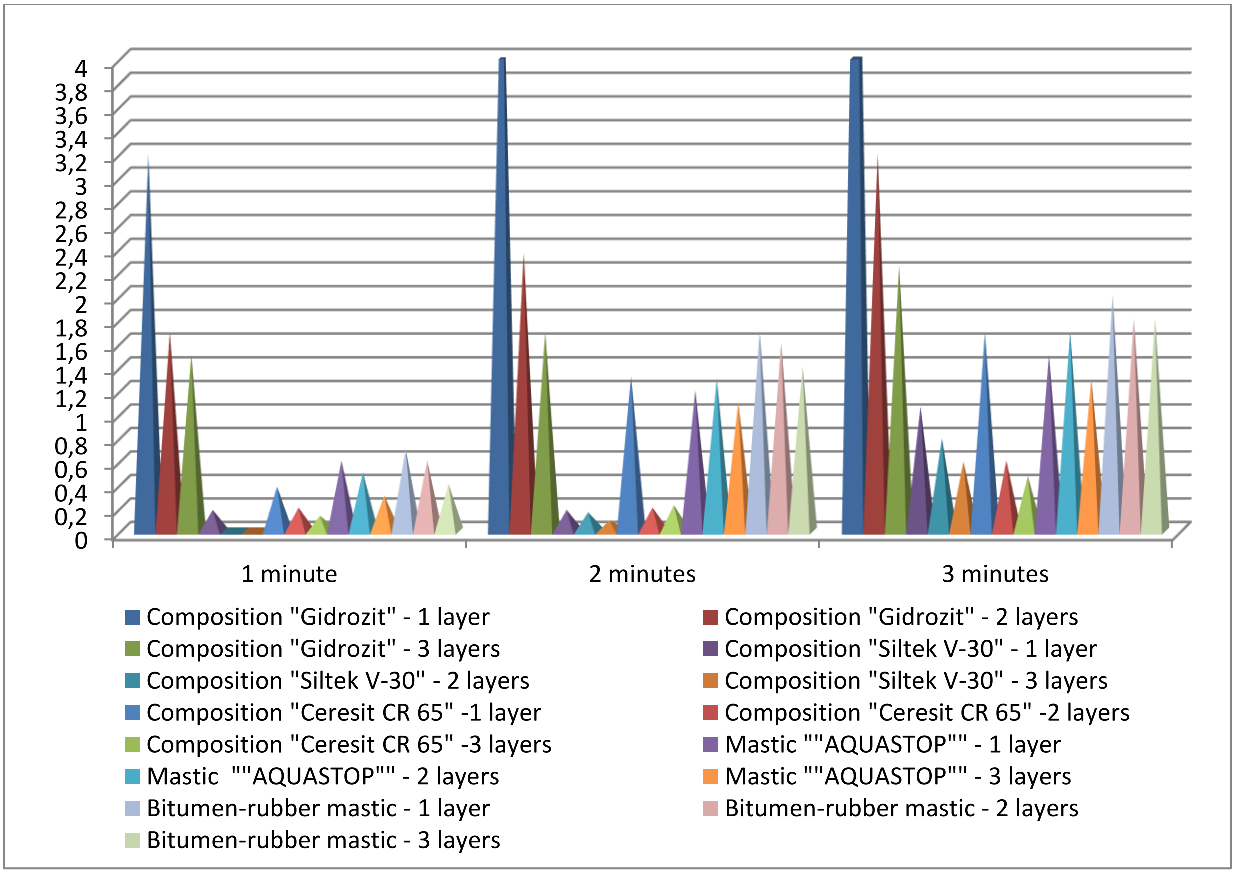


Fig. 7: Values of water absorption of the "waterproofing-limestone-shell" system for immersed in water by 5 mm.

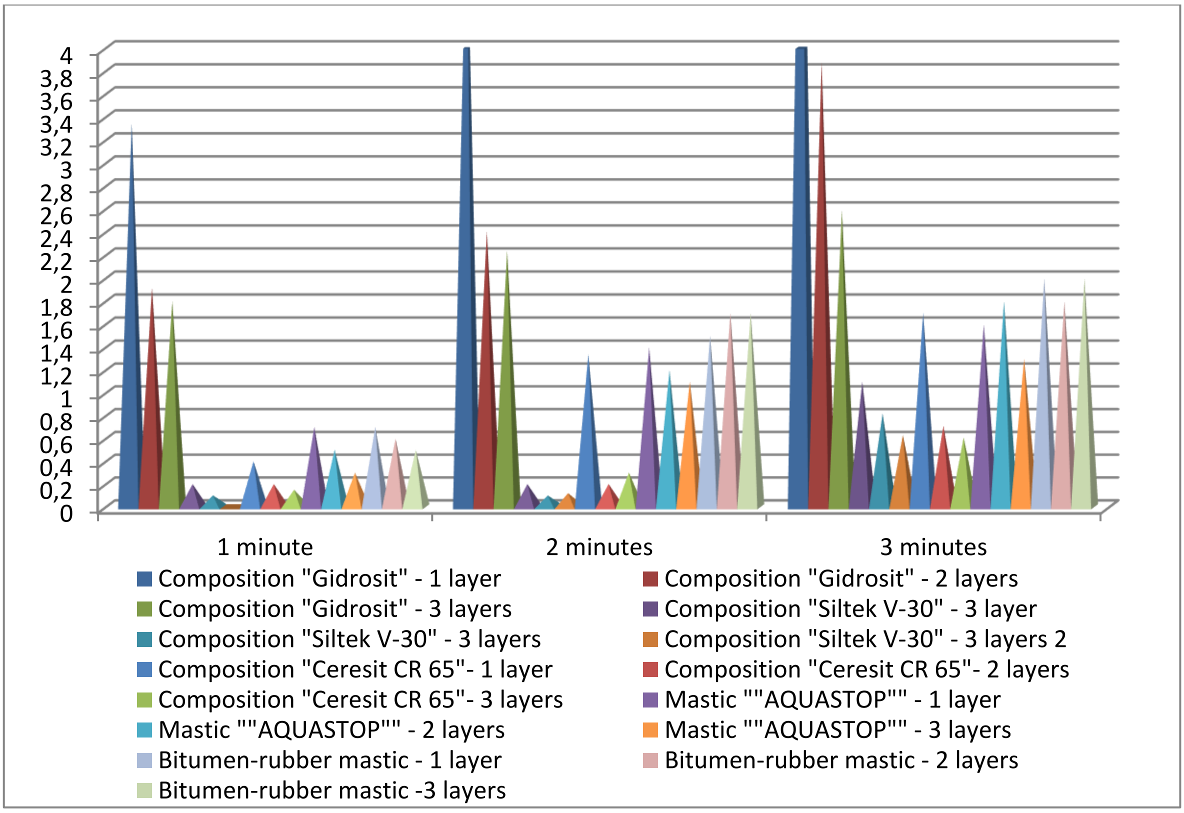


Fig. 8: Values of water absorption of the system "waterproofing-limestone-shell" when immersed in water by 10 mm.

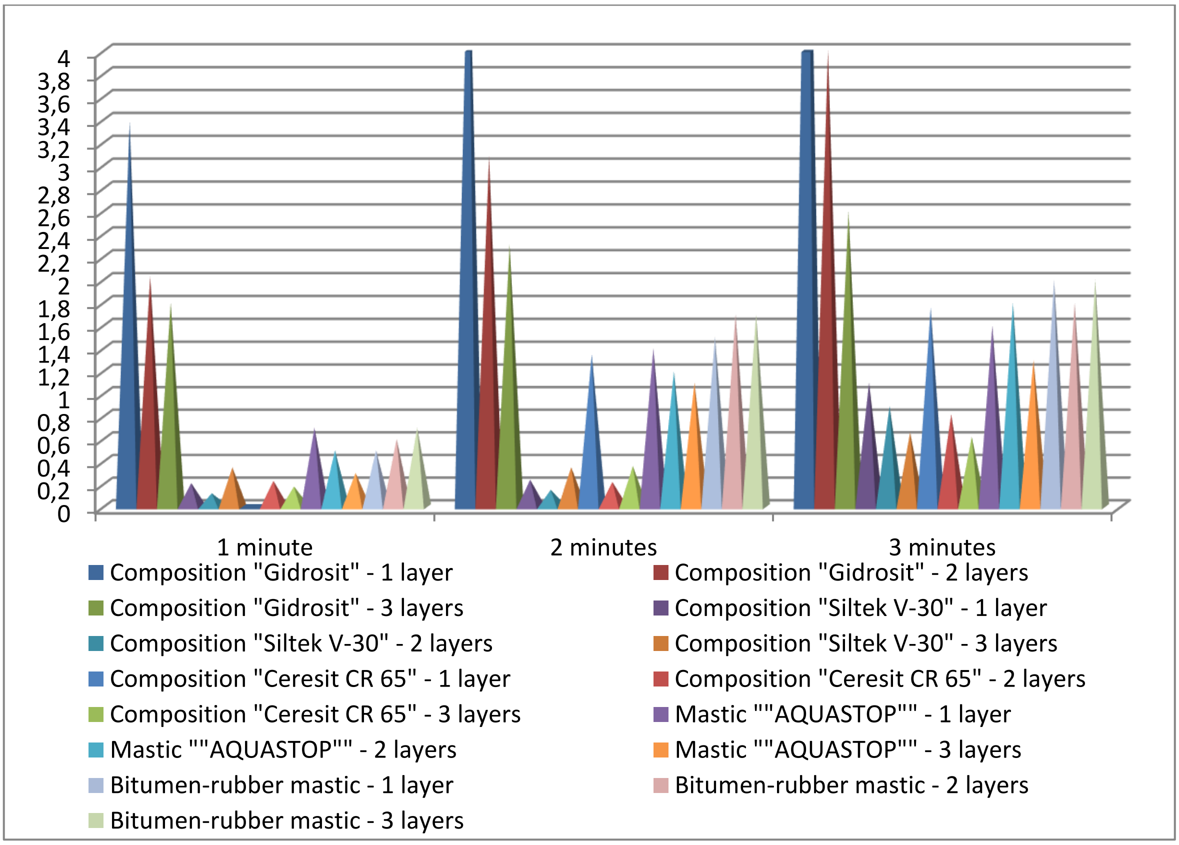


Fig. 9: Values of water absorption of the system "waterproofing-limestone-shell" when immersed in water by 15 mm.

Based on the results of the studies, graphs of the dependence of the water absorption coefficient of the "waterproofing - limestone-shell" system on variability factors are constructed. fig. 7-9.

As can be seen in Fig. 7, the water absorption increases with increasing time from 1 to 3 minutes. At the same time, the water absorption depends on the type of material and the number of layers of their application.

The directionality of the stone layers relative to the surface and it composition impact on the value of the suction capacity of the stone. The suction of moisture from the solution along the layers of rock is more intense than in the direction perpendicular to the bedding. The maximum value of the suction capacity for the stone of a given deposit is affected by the type of material that showed the minimum water retention capacity. These are samples processed by the composition "Hydrozit". For example, when immersed at a depth of 5 mm, treated in one layer with this composition, the samples showed water absorption: after 1 minute - 3.19 g; after 2 minutes - 5.25 g; after 3 minutes -6.94 g. An increase in the immersion depth of the samples shows that the water absorption rate of samples treated with a layer increases by 0.16 g, by immersion at 10 mm and by 0.2 g -by immersion at 15 mm.

Varying the depth of immersion did not affect on the water absorption rates of specimens treated with AQUASTOP mastic.

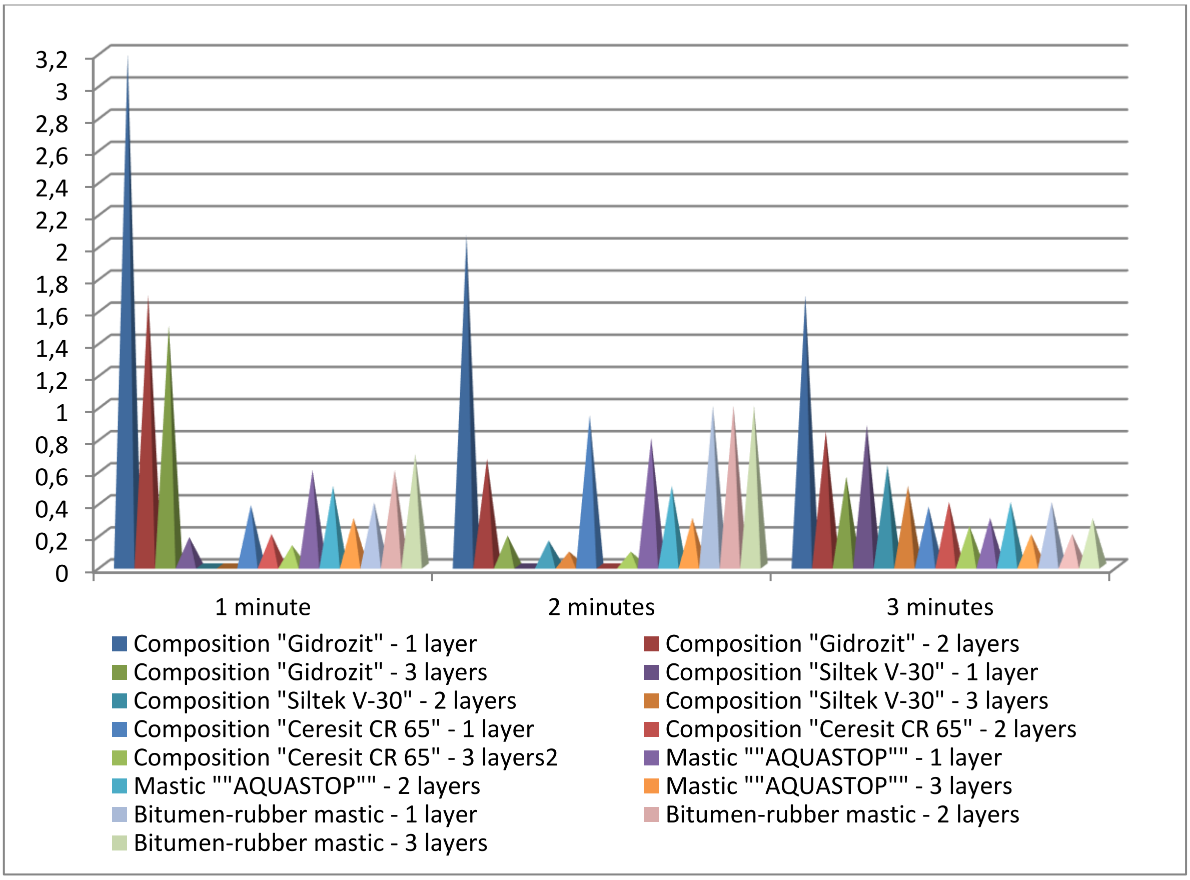


Fig.10: Intensity of capillary suction capacity of the rock submerged in water at 5 mm.

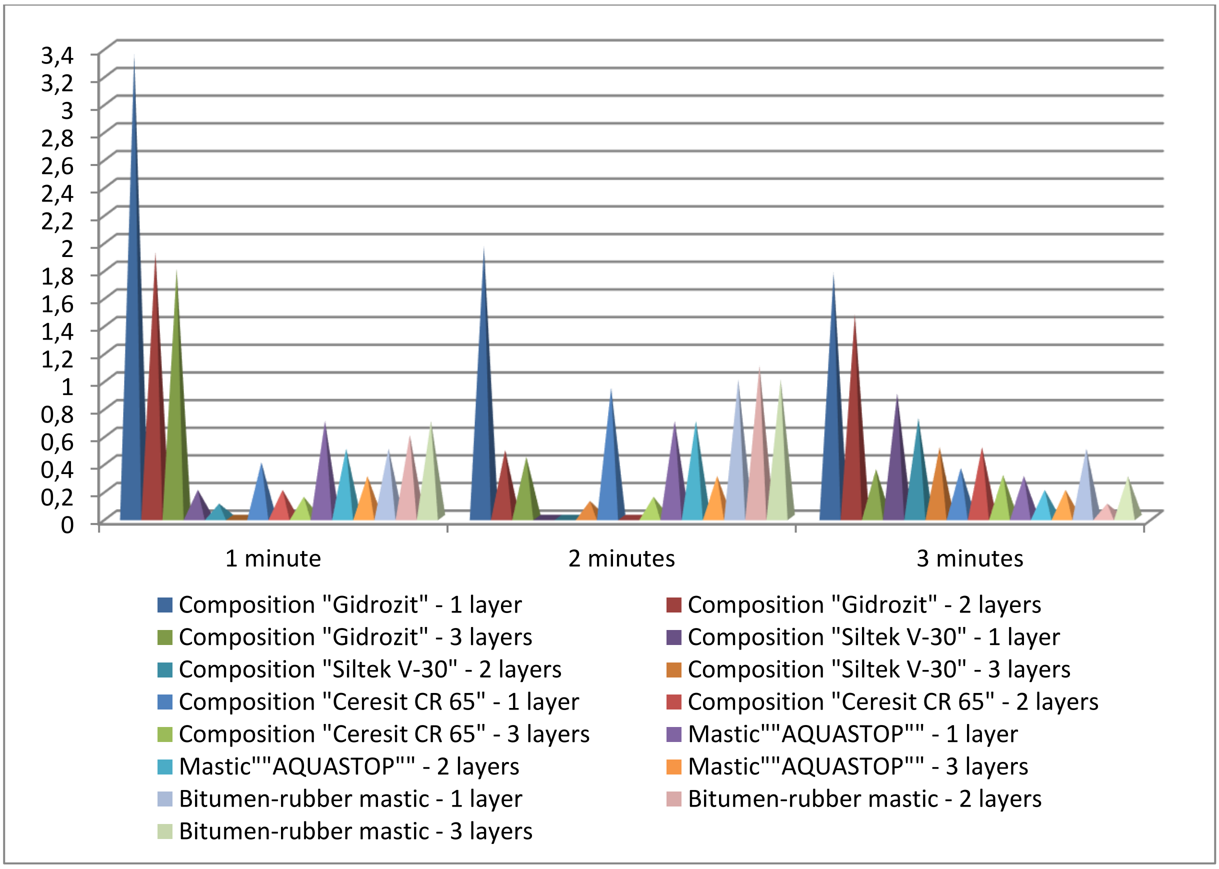


Fig.11: Intensity of capillary suction capacity of the rock submerged in water at 10 mm.

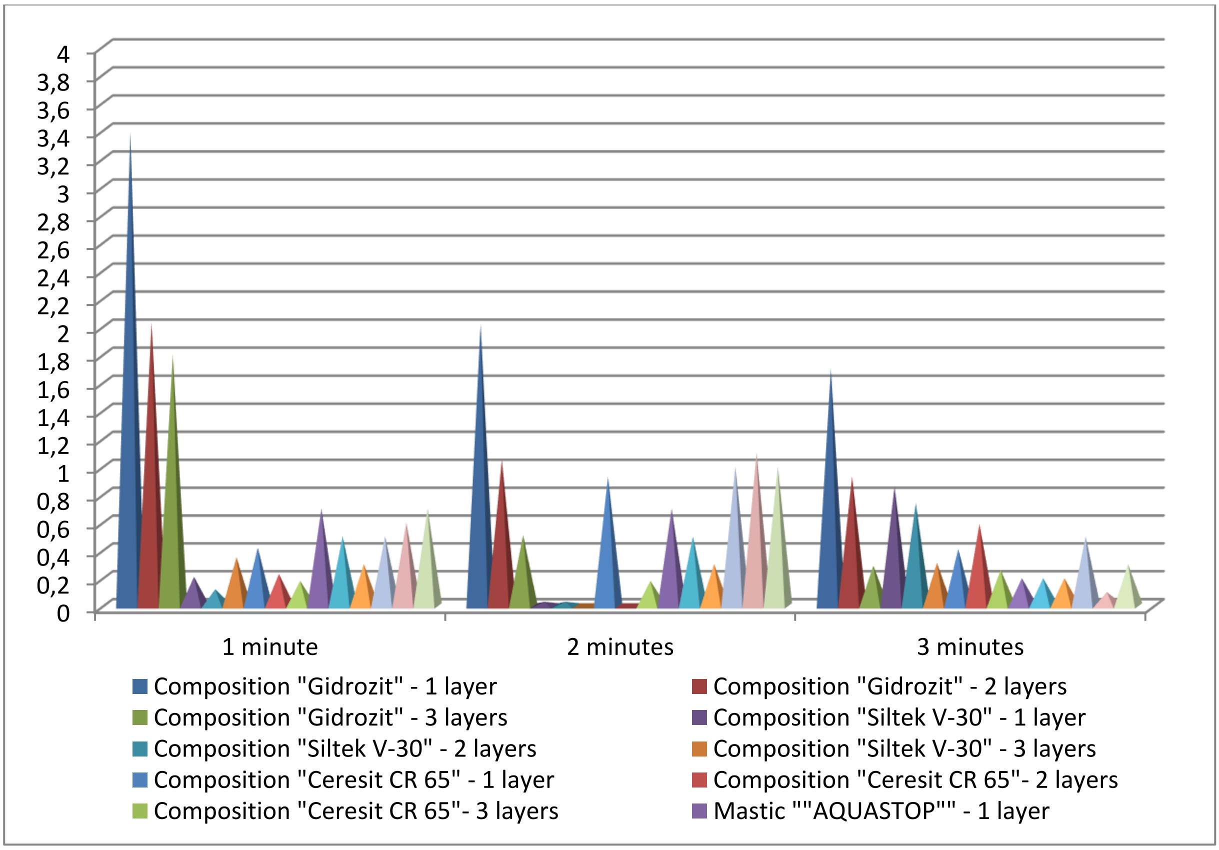


Fig.12: Intensity of capillary suction capacity of the rock submerged in water at 15 mm.

According to the comparative analysis, the initial intensity of water absorption of limestone-shell rock decreases with the installation of waterproofing systems, depending on the type of material and the number of layers.
This indicates a decrease in the intensity of water absorption compared to the initial intensity of limestone and waterproofing systems (3 layers of application), which is: Hydrosite - 4.96 times; Siltek V-30 - 63.4 times, Ceresit CR 65 - 68.3 times; Mastics: "AQUASTOP" -19 times; Bitumen-rubber mastic (BRM) - 12 times.
When comparing the parameters of the processed samples with one layer and three, it was found that the decrease in water absorption after 3 minutes is: Hydrozit - 3.08 times; Siltek V-30 - 1.8 times, Ceresit CR 65 - 3.6 times; Mastics: "AQUASTOP" -in 1,15 times; Bitumen-rubber mastic (BRM) - in 1,1 times.
At the initial intensity, the structure of limestone-shell rock also has an impact. In most cases, the pores of limestones of various shapes-micro- and macrocapillaries of variable cross-section. The larger the diameter of the bulk of the capillary pores of the stone, the higher will be the value of its initial water absorption intensity.
The minimum value of water absorption (0.47g) was shown by a series of samples No.9 treated with Ceresit CR 65 in 3 layers after 3 minutes. At the same time, samples of the No. 6 series, treated with Siltek V-30 in 3 layers, showed a minimum of this value during the first 2 minutes (0-0.09g).
As the research results show, in most cases the suction intensity decreases after the elapse of time, except the Siltek V-30 waterproofing system (series of samples No. 4,5,6). As can be seen in the graph, the intensity of absorption increases at the third minute, regardless of the depth of immersion, and with increasing the number of layers of waterproofing, the intensity of the suction capacity decreases.

CONCLUSION

The influence of technological parameters of waterproofing on the capillary suction of the treated structure was investigated. The indicator of water absorption intensity of the system "waterproofing-limestone-shell", limestone-shell rock was determined. The indicator of the intensity of capillary suction capacity is determined. The analysis of the obtained data is carried out.

REFERENCES

[1] L.P. Zarubina., "Waterproofing of constructions, building and structures", 2011, BHV-Peterburg.

[2] Vuytsik P. Mechanical methods of horizontal waterproofing at historical buildings// Building materials, № 9, pp.58–59, (2006).

[3] Tsuvarev M.A. Watreproofing of the underground structures by plaster solutions/ / Tsuvarev M.A. – M.: Stroiizdat, pp. 64, (1988).

[4] V. P. Kizima, V.V. Yakivchuk, O.V. Liul'chyk, Insulation and waterproofing works in construction. – Ternopil: Pidruchnyky i posibnyky, - pp.256, (2010).

[5] V.C. Chernenko, M. G. Yermolenko., The construction technology. -K., 2002, Vyscha shkola.

[6] `http://centro-pol.ru/pronikayushhaya-gidroizolyaciya.html`, consulted on 20 April 2017

[7] S.V. Polyakov, Yu.V. Izmailov, V.I. Konovodchenko, F.M. Orudzhev, N.D. Polyakov, stonework with sawn limestones, Chisinau, (1973).

[8] Dmitrieva N.V., Hostrik A.N. The analysis of methods of the waterproofing repair at constructions with limestone-shell. Digest №4 OSACEA, pp.23-26, (2015).

OPTIMIZATION OF ABRASIVE WATERJET MACHINING PROCESS PARAMETERS

OPTIMIZACIJA PROCESNIH PARAMETARA REZANJA ABRAZIVNIM VODENIM MLAZOM

Miroslav Duspara[1], **Valnea Starčević**[1], **Ivan Samardžić**[1], **Marko Horvat**[2], **Dejan Marić**[1]

[1]Mechanical Engineering Faculty, Trg I.B.Mažuranić 2, 35 000 Slavonski Brod, Croatia
[2]University North - University Center Varaždin, 104. brigade 3, 42 000 Varaždin, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Currently, more than 50 000 different construction materials are available on the market and that number increases. Many new materials are often difficult to machine with conventional methods which are currently dominating in production facilities, so industry is more and more turning to non – traditional machining processes such as abrasive waterjet cutting (AWJC). With the exceptional capabilities which provide, abrasive waterjet cutting has disadvantages such as surface roughness and striatin marks on cutting surface which represents limitation for further application in production. Experimental part of the paper is focusing on verification of thesis whether conventional material process technologies can be replaced with abrasive waterjet cutting technology under certain conditions, while maintaining required quality of machined surface and productivity. Analysis of influence of selected cutting parameters and optimization of model were performed on specimens from AISI 316L steel on cutting depth of 25 mm. Results obtained by optimization showed that abrasive waterjet cutting can replace conventional technologies and achieve required values of machined surface.
Keywords: *Abrasive waterjet cutting, optimisation, cutting parameters, centra lcomposite design, AISI 316L*

Sažetak

Trenutno na tržištu dostupno je preko 50 000 konstrukcijskih materijala, a njihov broj se I dalje povećava. Mnogi novi materijali često su teško obradivi konvencionalnim metodama koje trenutno dominiraju proizvodnim pogonima, stoga se industrija sve više okreće nekonvencijalnim postupcima obrade materijala poput abrazivnog rezanja vodenim mlazom. Uz iznimne mogućnosti koje pruža, rezanje abrazivnim vodenim mlazom ima nekoliko nedostataka poput površinske hrapavosti i tragova rezanja koje predstavljaju ograničenja za širu primjenu u proizvodnji. Eksperimentalni dio rada fokusiran se na provjeru teze može li se u određenim uvjetima tehnologija rezanja abrazivnim vodenim mlazom zamijeniti konvencionalne tehnologije obrade materijala poput glodanja uz zadržavanje tražene kvalitete obrađene površine i proizvodnosti. Analiza utjecaja izabranih parametara rezanja te optimizacija modela provedena je na uzorcima iz čelika AISI 316L na dubini rezanja od 25 mm zbog velikog raspona vrijednosti hrapavosti površine. Rezultati optimizacije pokazali su da tehnologija rezanja vodenim mlazom može zamijeniti konvencionalne tehnologije uz ostvarivanje traženih vrijednosti obrađene površine.

Ključne riječi: Abrazivno rezanje vodenim mlazom, optimizacija, parametri rezanja, centralno kompozitni plan pokusa, AISI 316L

Corresponding author: Valnea Starčević, vstarcevic@sfsb.hr

1. INTRODUCTION

The major target of metal cutting is to ensure high productivity with high quality of product and low machining costs. The greatest influence on choice of treatment have type of material and geometry of specimen. Those 2 factors are usually determining the way of processing, and after the selection of process, it's necessary to determine the operating conditions. The surface finish produced by conventional machining is generally uniform. Therefore, the surface finish of the machined surface simply can be characterized by measuring the surface roughness of any point of machined surface.

Abrasive waterjet cutting technology (AWJC) represents relatively new non – conventional emerging way of cutting almost all sorts of material and shapes. Due to the numerous andvantages such as narrow kerf, no heat affected zone in material, reduction of waste disposal costs, minimal force compared to other conventional machining method and so, abrasive waterjet cutting has been used in various industrial application. Despite numerous advantages over many other conventional processing, there are 2 major obstacles which limitates even further application in industrial purpose: relatively high costs of machining and formation of striation marks on surface of material on higher cutting depths.

1. RELATED AND PREVIOUS WORK

Topography characteristic of surface generated by abrasive waterjet cutting technology has been target of investigation of many scientists since the early 1980s. Hashish and Kovacevic are counsidered to be pioneers in area of metal machining with AWJC. Based on flow visualisation study,Hashish has proposed theory that surfaces created by abrasive waterjet cutting technology (AWJC) can be divided in main 2 zones: upper smooth zone where primary irregularity on machined surface is roughness, and lower rough zone that is characterised by wavy striations (as shown in Fig. 1). [1]

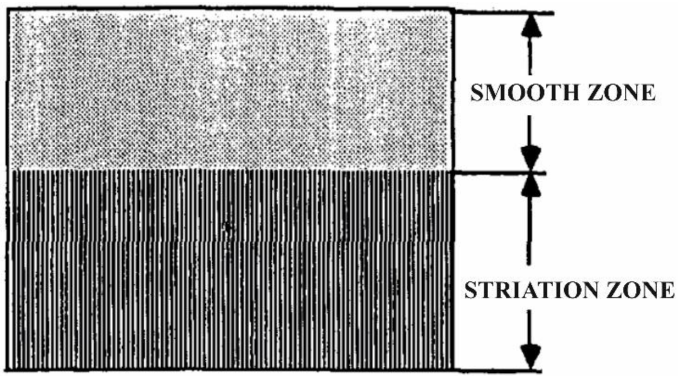


Fig. 1: Division of Abrasive waterjet cut surface [1]

Based on Hashish's study, Tan has proposed a kinematics/geometry model of cutting proces sin order to explain striation forming mechanism. Souda, Matsui et. Al. Reported that striation marks can be suppresses by adjusting entrance angle of water stream, with multi pass cutting and with lower values of jet traverse speed. [1,2,3,4].

There existed other studies on waterjet generated surfaces which were aimed primarily at qualifying surface roughness as a function of cutting parameters. In an experimental study for abrasive waterjet cutting surfaces involving striations scientists Kim, Reuber and Hunt has noticed that values of surface roughness approximately incerreases with increase of cutting speed and cutting depth. A similar conclusion was made by Neusen et al. in the cutting of metal matrix composites. Kovacevic used a second-order mathematical model to characterize the surface roughness across the cut's depth as a function of several AWJ operation parameters. [1,2,]

Striation marks represent a common phenomenon on the surfaces generated with beam - cutting technologies, such as water jets, lasers or plasmas [4,5,6]. The formation of periodic wavy patterns (or striation marks) has drawn much attention in abrasive waterjet cutting on higher cutting depts, because it affects strongly on quality of finishied surface and dimensional accuracy of machined surface. [1]

Example of surface created with abrasive waterjet cutting with typical wavy structure in lower zone of specimen (cutting depth 25 mm) from AISI 316L steel is shown in Fig. 2.

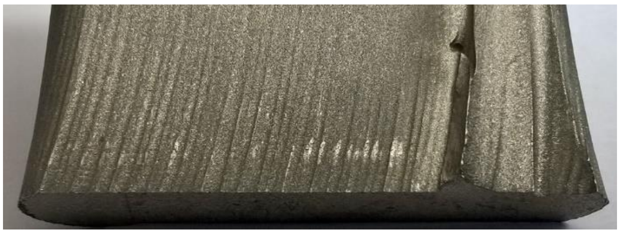


Fig. 2: AISI 316L surface irregularities created by AWJC technology

Mechanisms of forming striation marks on surface of material are not fully clarified and still far from being qualitatively described. There are several different theories related to striation marks forming mechanism, but generelly scientists agree that into three categories with the regard of source of the striations: as consequences of machining system vibration, due to the dynamic behaviour of the water jet and dissipation of energy and as a result of the characteristics inherent to the abrasive waterjet cutting (i.e. process of material removal). [1]

2. EXPERIMENTAL SET UP

In experimental part of the paper influence of selected cutting parameters was shown on the quality of surface roughness, or mathematical model that will, depending on input parameter predict the quality machined surface. The experiments were conducted on TENKING 23020 abrasive waterjet cutting system with ultra high pressure pump capable of providing pressure of water of 400 MPa. Examined material of specimens (dimension of specimens 40 x 30 x 10 mm) is austenitic corrosion resistant steel X2CrNiMo17-12-2(AISI 316L) whose chemical composition is shown in Table 1.

Tab. 1: Chemical composition range for AISI 316L stainless steel [7]

Grade		Cr	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
AISI 316L	Min.	-	-	-	-	-	16.0	2.0	10.0	-
	Max.	0.03	2.0	0.75	0.045	0.03	18.0	3.0	14.0	0.1

In order to increase cutting power of water stream, Barton garnet MESH 120 abrasive particles were added in mixing chamber of waterjet cutter. Garnet abrasive offers the best combination of cutting rate, consumable parts wear, availability, acquisition cost, and disposal cost. The most common grades used are #80 and #120. Fine grit abrasive particles (such as MESH 120) cuts slower compared to MESH 80, but finish of machined surface is more quality.

3 independent variables have been selected to analyze their influence on the roughness of machined surface and varied on 2 levels (+ α and –α). The variables include jet traverse speed,

pressure of water stream and flow rate of abrasive particles. Level and range of input variables used for experimental design in paper are listed in Tab. 2.

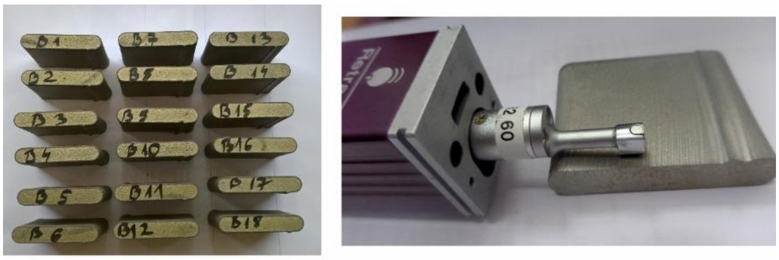
Tab. 2: Levels and ranges of input variables (cutting parameters) used for experimental design

Levels of parameters	Pressure, MPa	Jet traverse speed, mm/min	Flow rate, kg/min
- 1.682	300	22	0.3
-1	310	25	0.35
0	325	30	0.4
1	340	35	0.45
1.682	350	38	0.5

3. DESIGN OF EXPERIMENT (DOE)

After the cutting operation, control and surface roughness measurement are carried out on the observed surface of specimen. Surface roughness was measured with portable surface roughness test Mitutoyo SJ 301 SurfTest on the cutting depth of 25 mm according to the ISO standard 4287 – 1997 (Figure 3 b). In the mentioned cutting zone, it's pronounced that striations are forming on the surface of material, and the attention of many researchers is focused on the research of striation formation mechanism and improving the quality in observed zone.

From all types of available parameters for describing the surface quality, Ra parameter was chosen, which defines the arithmetic mean deviation of the surface profile, measurement is simple, standardized and generally applied [7]



a) b)

Fig. 3: a) AISI 316L steel specimens used for experimental work, b) surface roughness measurement by Mitutoyo SJ 301 Surf Test.

In order to obtain the independant and higher order effects on different process variables on values of surface roughness, experiment was performed using central composite design (CCD). The adequacy of the selected model for every level of cutting was tested using analysis of variance. [8]

Values of surface roughness for all levels were analysed with statistical software package Design Expert (version DX9, 9.0.6, Stat – Ease, Inc. Minneapolis 2014.). The design of experiment was 2^3 factorials with 4 central points, which requires 18 test runs (Fig. 3 b). The design matrix (number experiments and order of run) with surface roughness model as a response is shown in Tab. 3.

Tab. 3: Values of surface roughness on the cutting depth of 25 mm

Number of run	Process parameters			Response surface roughness Ra
	A: Pressure p	B: Jet traverse speed v_f	C: Flow rate m_a	
	MPa	mm/min	kg/min	μm
1	325	30	0.40	7.1
2	340	35	0.35	15.7
3	325	30	0.50	8.19
4	300	30	0.40	15.66
5	340	25	0.45	5.94
6	340	35	0.45	14.52
7	325	30	0.40	7.7
8	310	25	0.35	6.57
9	310	35	0.35	17.84
10	325	22	0.40	5.54
11	325	30	0.40	8.35
12	325	30	0.30	13.23
13	340	25	0.35	6.64
14	350	30	0.40	7.54
15	325	38	0.40	18.47
16	325	30	0.40	8.5
17	310	25	0.45	6.98
18	310	35	0.45	15.92

4. ANALYSIS OV VARIANCE (ANOVA)

First step in statistical analysis is to determine wheather there is a need for transformation of data. Range of values of surface roughness on examined cutting depth is 5.54 – 18.47 μm. Based on response range of data in experiment which is less than 10 (3.334), software suggests that there is no need for transformation of data. Next step represents selection of the adequate regression model for observed cutting depth. Best model is most fitted function to the experimental data. In this paper, checking the model adequacy is conducted with the analysis of variance (ANOVA) tehnique. Model was tested in relation to mean square deviations, deviations from model and determination coefficients. [8,9]

Results obtained by ANOVA recommended that the quadratic regression model is statistically the best fit. *P* – value for all zones obtained by conducted statistical analysis showed that value of models are lower than 0.05, which indicates that models are statistically significant. With backward elimination based on *p* – values, all insignificant terms are eliminated in order to adjust the fitted model. [9] Analysis of variance for regression model Ra_{25} is shown in Tab. 4.

Tab. 4: Values of surface roughness on the cutting depth of 25 mm

Source	Sum of square	*Degree of freedom*	Mean square	*F* - value	*p* - value
Model	324.35	5	64.87	26.08	< 0.0001
A - pressure	24.02	1	24.02	9.66	0.0091
B – trav. speed	126.32	1	261.18	105.1	< 0.0001
C – flow rate	11.34	1	11.34	4.56	0.0540
A^2	13.61	1	13.61	5.47	0.0374
B^2	18.37	1	18.37	7.38	0.0187
Residual	29.85	12	2.49	-	-
Lack of fit	28.61	9	3.18	7.68	0.0603
Pure error	1.24	3	0.41	-	-
Total	354.19	17	-	-	-

From Tab. 4 it is visible that *F* – value of the model amounts 26.08, which implies that the selected model has significant value. There is less than than 0.1 % probability that *F* - value is that high due to noise. Also, from above mention table it can be concluded that factor B - jet traverse speed represents most significant factor, and *p* – value for the variable *F* – value (105.1) is less than probability error type (< 0.01%).

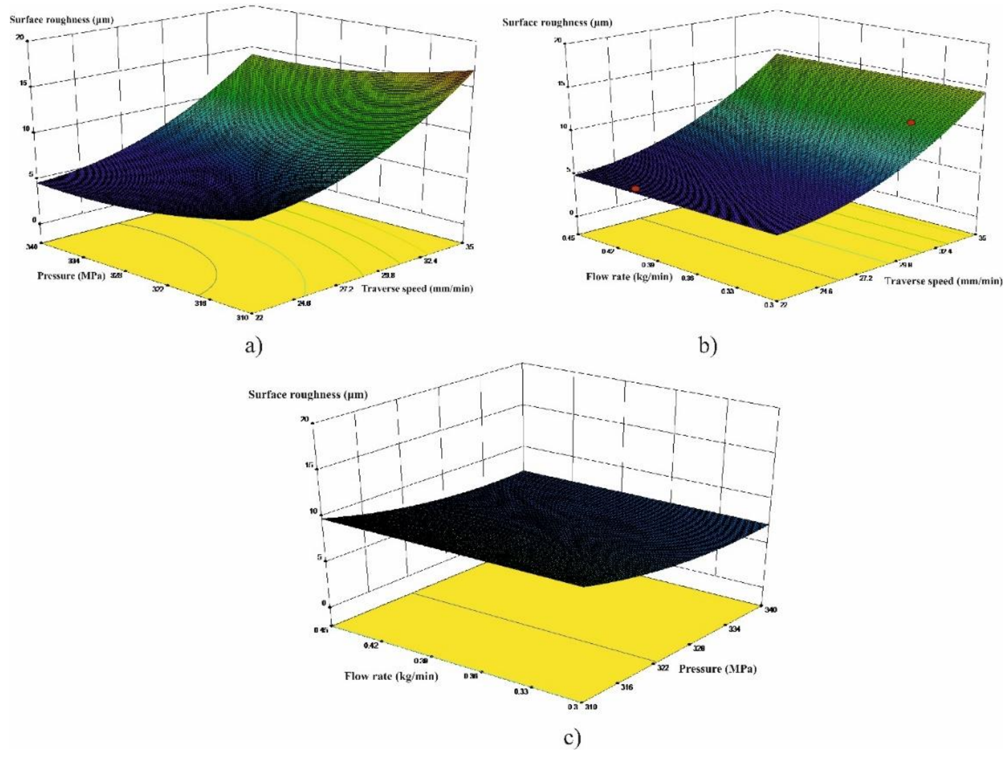


Fig. 4. Response surface of surface roughness vs. a) jet traverse speed and water pressure, b) jet traverse speed and flow rate, c) water pressure and flow rate

Influence of pressure of water stream on quality of machined surface is also important: as the pressure of stream increases, surface of machined material becomes smoother. due to increase in jet pressure, the kinetic energy of the particles increases which results in smoother machined surface. [11,12,13]

Mass flow rate of abrasive particles didnt show prominent influence on quality of machined surface (i.e. not significant cutting parameter), with *value of F* = 4.56. Although, with the addition of abrasive particles cutting power and ability of water stream are increasing, quality of machined surface decreases when amount of abrasive particles in stream increases. Abrasive particles are colliding themselves in water stream, and result of that is loss of kinetic energy and unevenly machined surface [13,14]. Figure 5 gives graphical representation of comparison of predicted values and data experimentally obtained (in other word real values).

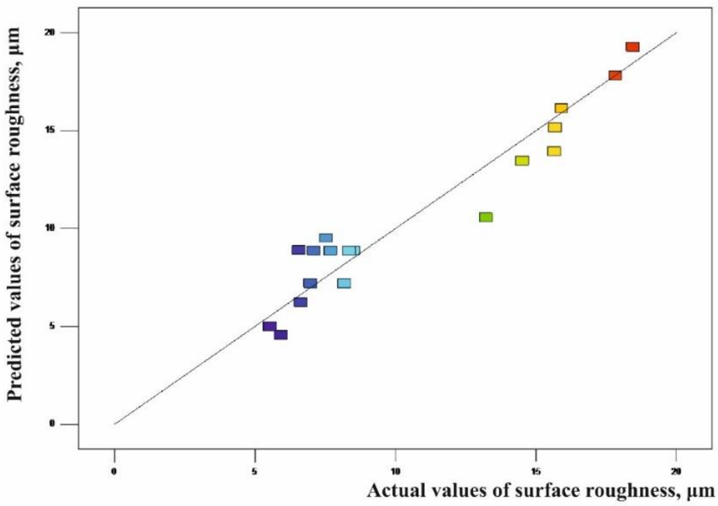


Fig. 5. Values of surface roughness Ra created by the model – predicted (Equation 1) vs. actual values of surface roughness (Equation 2)

The curve of diagram is straight line (i.e. Henry's line), as proof that data are resulting from the normal distribution. All the effects lie along the line are negligible, and there is no significant deviation from the line (i.e. there are no outliers). Plot appear satisfactory, so there is no reason to suspect that there is any problem is with the validity of conclusion.

5. REGRESSION ANALYSIS

The term regression analysis denotes a statistical modelling and analysis method for modelling the relationship between dependent and independent variables mathematically. Statistical analysis includes correlation degree measurement between selected variables and estimation performance related to the independent variables. In addition, regression analysis comparing the data obtained experimentaly with the estimated data to understaind the reliability of the regression model. In this paper. Jet traverse speed, waterjet pressure and flow rate of abrasive particles are independent variables, and values of surface roughness are estimated and dependent variable. [9]

Mathematical model in terms of coded (Eq. 1) and actual factors (Eq. 2) for and independent and dependant variables and the degree of the relations between the variables are as follows:

Mathematical model in terms of coded factors:

$Ra_{25} = 8.07 - 1.33A + 4.80\,B - 1.26\,C + 1.03A^2 + 2.16B^2$ (1)

Mathematical model in terms od actual factors:

$Ra_{25} = 545.19 - 3.0542A - 2.17056B - 16.83C + 4.56229 \cdot 10^{-3}\,A^2 + \ 0.051048\,B^2$
(2)

Values R^2 and $R^2_{adj.}$ are used in order to show the power of relationship between dependant and independent variables in paper. Value R^2 is computed as 88.37 %, $R^2_{adj.}$ 84.79 %. Obtained values of R show that relationship among data obrained from mathematical model and data obrained experimentally is very strong. [9,10]

6. OPTIMIZATION MODEL

According to the classification of cut surface machined by abrasive waterjet proposed by Hashish [1,4], cutting depth of 25 mm is defined as a deformation wear zone because of pronounced striation marks on the surface of material. Surface roughness in observed zone is moving within the range 5.54 – 18.47 µm, thus there is a need for additional treatment due to weak surface quality which causes the increase of machining costs.

During the machining above mentioned steel on classical milling machine it's possible to achieve values of surface roughness in range of 3.2 – 6.34 µm. That range of surface values fulfils most of the exploitation requirements. Besides cutting parameters, economic feasibility of process is taken into account (i.e. maximum allowable cutting speed and minimum consumption of abrasive grains). During the process of optimization, it is necessary to take in account costs that arise during the cutting. Considering that abrasive grains has a great share of in total costs (approximately 55 – 60 %), it is necessary to find a combination of cutting parameters that will ensure a minimum consumption of abrasive, while maintaining the quality of machined surface in required range. [13,14]

The success of conducted numerical optimization in Design Expert is estimated trough objective function called desirability. The overall desirability (D) is geometric (multiplicative) mean of all individual desirabilities (d_i) that range from 0 (least) to 1 (most) with highest level of importance (5+):

$D = \ (d_1 x\ d_2\ x \ldots d_n)^{\frac{1}{n}} = \ (\prod_{i=1}^{n} d_i)^{\bar{n}}$ (3)

where:

n – number of responses

For case analysed in paper, target optimization si chosen in range of values 5.54 – 18.47 µm (Fig. 7), and levels of parameter for numerical optimization are shown in Tab.6

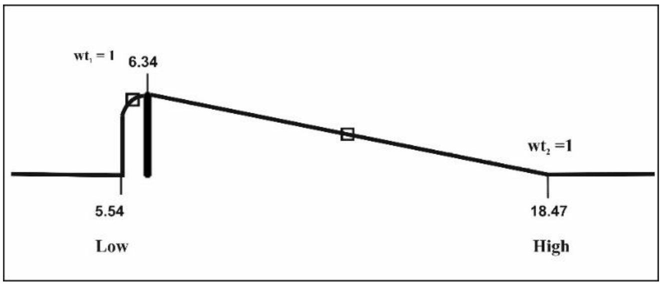


Fig. 7: Desirability curve in case when goal is target

Tab. 6: Optimization of Abrasive Waterjet Cutting parameters for AISI 316L machining

	Low level	Center level	High level
Jet traverse speed, mm/min	22	28.50	35
Water pressure, MPa	310	325	340
Flow rate, kg/min	0.3	0.38	0.45

7. ESTIMATION AND VALIDATION OF EXPERIMENTAL RESULTS

Based od set criteria, software has created 100 potential combinations of parameters which are considered to be optimal (i.e. desirability d_i = 1). In other words, it's possible to achieve regression model which will be considered optimal within required conditions, in 100 combinations according to the limitations of optimization.

Tab. 6: Potentional solutions for numerical analysis of regression model Ra_{25}

Number of run	Process parameters			Values of surface roughness Ra	Desirability
	A: Pressure p	B: Jet traverse speed v_f	C: Flow rate m_a		
	MPa	mm/min	kg/min	µm	
1	327.763	27.283	0.416	6.340	1.000
2	332.345	26.979	0.394	6.340	1.000
3	327.425	25.176	0.354	6.340	1.000
4	325.993	26.520	0.398	6.340	1.000
5	325.832	26.580	0.401	6.340	1.000
6	326.737	26.415	0.391	6.340	1.000
7	326.744	26.864	0.406	6.340	1.000
8	323.243	26.561	0.414	6.340	1.000
9	323.955	26.573	0.410	6.340	1.000
10	318.781	22.297	0.365	6.34	1.0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
98	321.624	27.246	0.448	6.34	1.0
99	328.591	25.900	0.369	6.34	1.0
100	334.597	22.848	0.301	6.34	1.0

First solution generated by software was selected as optimal combination of cutting parameters: v_f = 27.283 mm/min, p = 327.763 MPa and m_a = 0.416 kg/min. Results obtained by optimization also can be displayed in graphical form. In order to determine the optimal levels of each variable for required value of surface roughness, 3D and contour plots were constructed by plotting the response against each of the two selected variable (pressure of water stream and traverse jet speed), while third variable (flow rate of abrasive) is maintained at zero (fixed) level.

As optimal solution is chosen solution which suggest smalles possible flow rate of abrasive particles to achieve required values of surface roughness. The reason for this is price of abrasive (app. 4.05 € per kilo), which is largest item in share of cutting cost. If the amount of abrasive particles is reduced to minimum required amount, with an optimal combination of main parameters (jet traverse speed and water pressure), price of cutting with abrasive jet will be lower, which represents another way of competing with conventional technologies.

Results of optimization (optimal combination of parameters) can be display in graphic form using the 3D and contour plot. First 14 optimal combination of parameters are shown in Fig. 9.

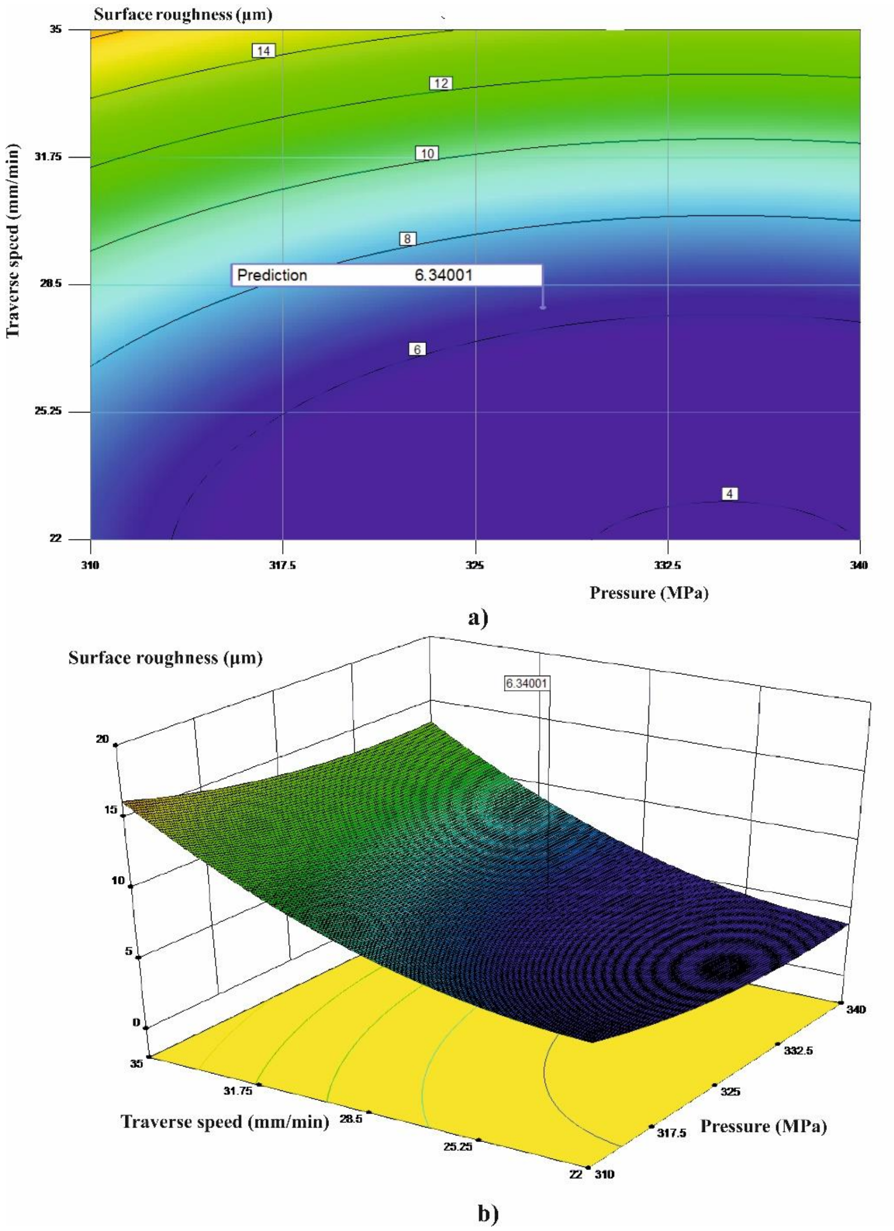


Fig. 8: Graphical display of optimization for analysed cutting depth: a) 3D surface, b) contour

Graphical optimization is based on overlapping of two – dimensional responses of obtained values. In experimental space when points with same value of desirability are connected, surface with optimal values are obtained (where values of desirability are 1 or lower are acceptable). The response surface for R_a in terms of waterjet pressure and jet traverse speed is shown at Fig. 9. From above mentioned figure, it can be concluded that values of R_a increases with an increase of jet traverse speed and pressure of water, while value of abrasive flow rate has constant value (m_a = 0,4 kg/min). With graphical display results of numeric analysis are confirmed.

Comparing the results obtained by ANOVA (with probability of 95 %) and optimization, it can be concluded that quality of machined surface obtained by abrasive waterjet cutting and with milling (as representative of conventional technology) can be compared.

8. CONCLUSION

The aim of this paper is to determine whether is possible to compare quality of machined surface created with abrasive water jet (as representative of non – conventional technology) and with conventional technology (in this case milling was chosen) which are currently dominating in industry. Examination was conducted on specimens from austenitic corrosion resistant steel AISI 316L.

In this paper, the data for experiment were obtained by the central composite design (CCD) with three factors (jet traverse speed, flow rate of abrasive and pressure of water stream) at two levels. The input variable is surface roughness at cutting depth of 25 mm.

By the analysis of variance on selected cutting depth – it has been established that jet traverse speed, pressure of water stream and interaction of those two factors are significant. With the increase of cutting speed, the resulting cut has smaller width and poor quality. In order to examine the hypothesis about comparabity of surface roughness machined by abrasive waterjet cutting and milling. It was necessary to find the maximum cutting speed with minimum consumption of abrasive grains that will ensure value of surface roughness 6.34 µm or less.

Results of optimization has shown that abrasive waterjet cutting technology can compare and replace traditional technologies (like milling). The highest cutting speed for achieving required roughness of surface is 27.283 mm/min, pressure 327.763 MPa anf flow rate is 0.416 kg/min (Fig. 8). With those combination of parameters, cost of cutting are reduced, and demand for the quality of machined surface are successfully achieved.

REFERENCES

[1] Chen F.L et al., "The mechanism of surface striation formation in abrasive waterjet machining", Journal of Material Processing Technology, 141 (2003), pp. 213 – 218, (2003).

[2] Hashish M., "A modelling study of metal cutting with abrasive waterjets", Journal of Engineering Material Technology, 106 (1984), pp. 88 – 100, (1984.)

[3] Matsui S. et al., "High precisious Cutting Method for Metallic Materials by Abrasive Waterjet", Proceedings of 10th International Symposium on Jet Cutting Technology, Amsterdam, Vol. 93F, pp. 398 – 407, (1990.)

[4] Majumdar A., Bhushan B., "Role of Fractal Geometry in Roughness Characterization and Contact Mechanics of Surface", ASMe Journal of Tribology, Vol. 112, pp.205 – 216, (1990.).

[5] Toenshoff H.K., Emmelmann C., "Laser cutting of advanced cheramics", Ann. CIRP, 38/1 (1989), pp. 377 – 390, (1989.)

[6] Henderson I., "Precios profile cutting of structural materials using waterjet and high power laser cutting", Journal of Australasian Welding, 41/2 (1996), pp. 27 – 28, (1996.)

[7] Duspara, M., „Istraživanje rezljivosti korozijski postojanog čelika AISI 316 L mlazom vode", PhD theesis, pp. 135 – 138., (2014.)

[8] Alsoufi M. et al.,"Influence of abrasive waterjet machining parameters on the surface texture quality of Carrara marble", Journal of surface engineered materials and advanced technology, 7(2007), pp.535 – 544, (2007.).

[9] Kartal F. et al., "Optimization of Abrasive Water Jet Turning Parameters for Machining of Low Density Polyethane Material based on Experimental Design Method", International Polymer Process Journal of Polymer Processing Society, 29 (4), pp. 535 – 544, (2014).

[10] Montgomery D.C., "Design and Analysis of Experiment", 8th Edition,2012, John Wiley & Sons

[11] Glogović, Z.; "Utjecaj parametara plinskog naštrcavanja na svojstva nanešenog sloja", Ph.D. theesis, pp. 212 – 213, (2010.)

[12] Gyliene, V. et al., "Investigation of abrasive waterjet cutting parameters influence on 6082 alluminium alloy surface roughness", Mechanika, 20(6), pp. 602 – 606,

[13] Kovacevic R.," Surface texture in Abrasive Waterjet cutting, Journal of Manufacturing Systems", 10, 1 (1991), pp. 32 - 39, (1991.)

[14] Chitrirai pon Selvan, M. et *al*. "Effects of process parameters on surface roughness in abrasive waterjet cutting of aluminium", Frontiers of Mechanical Engineering,7, (2012), pp. 439 – 444, (2012.)

KROMATSKA ANALIZA AKROMATSKOG ZAPISA FOTOGRAFSKE SLIKE

CHROMATIC ANALISYS OF ACHROMATIC FOTOGRAPHIC IMAGE

Zvonimir Džoić[1], Teo Žeželj[1], Ivana Pavlović[1], Dražen Kirša[2], Mladen Lugarić[3]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska
[2]Imunološki zavod, Rockefellerova 2, Zagreb, Hrvatska
[3]OV-Održavanje vagona d.o.o., Strojarska 17, Zagreb, Croatia
[2] University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldiceva 2, Zagreb, Croatia

Conference abstract / Kongresno priopćenje

Sažetak

U klasičnoj se fotografiji crno-bijela ili kolor realizacija fotografske slike, u pravilu, definira odabirom fotografskog sustava. Međutim, digitalni fotografski sustav u sirovom zapisu uvijek pohranjuje informacije o plavom, zelenom i crvenom kanalu, što znači da, snimanje fotografskim aparatom rezultira zapisom kolor fotografije. Ipak, snimanje u najčešće korištenom formatu zapisa JPEG-u, omogućuje direktan zapis crno-bijele fotografije odabirom odgovarajućeg stila snimanja, čime se, ireverzibilno, gube informacije o bojama scene. Uz to, postoji niz postupaka konverzije RGB digitalnog zapisa u zapis crno-bijele fotografije. Pri tim konverzijama dolazi do različitih promjena tonova što je do sada bio predmet više istraživanja, ali se te promjene mogu definirati i kao ukupne promjene boja.

Ključne riječi: *konverzija, crno bijela fotografska slika, kolor fotografska slika.*

Abstract

In classic photography, black and white or color realization of a photographic image, as a rule, is defined by choosing a photographic system. However, the digital photographic system in RAW format always stores information about the blue, green, and red channels, which means that shooting with a photographic camera results in a color photograph. However, recording in the most commonly used JPEG recording format allows direct recording of black and white photographs by selecting the appropriate shooting style, irreversibly losing color information about the scene. Additionally, there are a number of RGB digital record conversion procedures in a black and white photo record. During these conversations, there are different tonal changes that have been the subject of more research so far, but these changes can be defined as total color changes.

Keywords*: conversion, B/W photographic image, color photographic image.*

Corresponding author: Name Surname, e-mail address

RECIPE-TECHNOLOGICAL FEATURES OF CARBONIZATION HARDENING OF LIGHTWEIGHT CONCRETE

Aleksandr Gara[1], **Aleksej Aniskin**[2], **Matija Orešković**[2]

[1] Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture , Didrikhson 4, Odessa, Ukraine
[2] University North, Department of Civil Engineering, 104. brigade 3, Varaždin, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

The work is devoted to research of the parameters of expanded clay lightweight concrete technology by using the carbonation hardening that allows to maximally intensify the process of carbonization using methods such as: decreasing the total water content in the system; applying optimal structure and formula concrete compositions; processing the products in carbon dioxide environment. The mechanism of structure formation of concrete compositions in conditions of artificial carbonation was studied. And it was formulated the basic techniques of rational intensification of the hardening process. The rational formulation and technological parameters of carbonization technology of lightweight aggregate concrete wall products were proposed: effective replacement almost 30 per cent of concrete by powdered lime rock in process of carbonization without changing the physical and technical properties of material; the optimal size of porous aggregates; the optimal modes of composite carbonization that include preliminary placement in vacuum and step processing in carbon dioxide environment. The maximum demoulding strength of expanded clay lightweight concrete was received by using maximum concentration of carbon dioxide during carbonization in reaction area that is characterized by the maximum pressure value. Also were explored the properties of concrete in early stage after the carbonization.

***Keywords**: cement stone, expanded clay lightweight concrete, carbonating hardening, compounding-technological parameters, kinetics of growth of durability.*

Corresponding author: Aleksandr Gara, e-mail address

1. INTRODUCTION

The task of the concrete hardening acceleration becomes very important in developing of the saving technologies of the concrete products. The maximum speed of the concrete hardening can be obtained by treatment compositions in carbon dioxide. The continuous process of the carbonization gives an opportunity to make the material with specified properties. To achieve this effect it is necessary to optimize the recipe and the processing modes.

2. THE PURPOSE AND OBJECTIVES

The purpose of the work is to develop a rational technological methods and parameters of the expanded clay lightweight concrete products processing in carbon dioxide that allows getting the material with specified physical and technical properties with minimal duration of hardening.

3. MECHANISM OF STRUCTURING OF THE CEMENT COMPOSITIONS

The increased initial strength of the concrete is connected with acceleration of the hardening process of the cement in the very early period. Slowing the rate of hydration of binders can be explained by formation of a colloidal dispersion of the hydration shells around the grains. The reasons of formation of such shells are the small diffusion coefficients hydrate neoplasms and the supersaturation in the boundary layer that prevents the dissolution of the new cement portions and slows down its hydration and hardening. The supersaturation of the liquid phase of the cement paste is caused by the calcium hydroxide. Thus the acceleration of the formation of a new phase and the reduction in the degree of supersaturation can be obtained by using the reaction of compound of calcium oxide with carbon dioxide. The carbon dioxide transforms a stand-lime to practically insoluble calcium carbonate. At the beginning the crystals of such calcium carbonate turn to crystallization basis and then give an additional bond to strengthen the cement stone.

In theory all calcium-containing components of the cement stone are capable of carbonation. The only exception is the compounds that include $CaSO_4$. The reaction of CO_2 with $Ca(OH)_2$ proceeds with the evolution of the one mole of water. In a result the humid state of the material can be changed. In that case the favorable will be an exothermic effect that causes intense drying of the system. On the other hand, by carbonation hardening the water will be mostly the environment in which takes place the dissolution of the initial binder phase and their transportation to a reaction zone. The water becomes the main structural part of the emerging neoplasms only when the water carbonates formed. The neoplasms mostly were formed in a reaction zone that located at a distance from the surface of the dissolving starting material. The neoplasms can also be formed in a close proximity to the surface of the dissolving starting material if the humidity of the carbonized samples will be decreased noticeably. As a result that will block further reaction passing and the process will slow down strongly.

Along with hydrates carbonization can take place the "Carbonate" dissolution of the starting materials [1]. This is due to the fact that the irreversible transfer of $Ca(oH)2$ to $CaCO3$ disturbs the dynamic balance between the initial phase and the solute in $Ca2+$ ions that leads to the intensive dissolution. The selective dissolution and carbonization of the separate component parts of cement occur in the downstream row that matches to the downlink solubility and hydrated oxides of compounds. At first the calcium hydroxide enters into the reaction and after that the hydrated calcium oxide compounds enters too. In addition to reactions described above the calcium Hydrosilicates polymerization can also take place when $CO2$ effects cement paste. That leads to the insoluble polysilicate formation [1].

During carbonation hardening the changes in a moisture state of the material can slow down the carbonization process. In connection to this it is necessary to work out the technological methods that will reduce the water content of concrete compound on the stage of its preparation and that will provide the excess water extraction from the cement matrix during the hardening. Moreover for the efficient continuous flow of carbonation reaction it is necessary to make an optimally developed structure of the compacted concrete compound. Such structure will provide the bulk diffusion of carbon dioxide into the product and connected to this volumetric change of neoplasms on the one hand and the mudding of the pore structure with neoplasms as a result of the local bulk increase of the solid phase during the carbonization process on the other hand.

All this actions and the optimization of the binder composition and the processing modes have to provide efficiency of the carbonization process of the product that allows obtaining the material with specified mechanical and physical properties while dramatically reducing the production cycle.

4. THE OPTIMISATIONAL COMPOSITION METHODS

The optimization of the recipe and technological parameters of the carbonized expanded clay lightweight concrete includs: working out an economical concrete compositions, working out the optimal carbonization modes, researching the possibility to intensify the carbonization process by inserting a binder into the composition (milled limestone) and by decreasing the total water content of the concrete mixture.

The carbonization process can be activated by intensive introduction of gas reagent into the reaction zone. That can be achieved by using carbonization regimes with preliminary vacuuming and subsequent filing of carbon dioxide under pressure. The vacuuming of freshly made concrete provides the creation of rarefaction in capillary-porous system. After that the carbon dioxide pressure drop in the initial period provides the vacuum removal, effective self-consumption of the reagent and the intensification of the carbonization process.

The process of "carbonate" dissolution of initial cement minerals accelerates proportionally to concentration of the carbon dioxide in reaction zone. That's why the use of regimes with CO_2 overpressure allows to rule the structuring process of cement compositions. At the same time carbonization of the product under the pressure leads to creation of the high satiations in the system and to local increase of the solid phase bulk. That entails the emergence of a significant internal tension and the development of destructive processes in the concrete structure. In this circumstances the use of stepwise pressure rise of $CO2$ to the desired value allows to eliminate destructive processes that take place while the single-stage carbonization. It was established experimentally that the use of stepwise pressure rise of CO_2 allows to increase the demoulding strength of the expanded clay lightweight concrete in 10...30 percent [2].

It was found the an efficient replacement of 20...30 percent of the cement on the milled limestone without changing the physical and mechanical properties of the material [3]. While the carbonization hardening the basic component of the crystal structure is the calcite. The results of the X-ray examination and the differential thermal studies of the cement stone confirmed that. A massive morphological changes arise under the CO_2 effect in the cement matrix. The increase of the pressure, processing time and temperature leads to the matrix compaction and to the reduction of micropores and microcapillaries as compared with untreated samples. The flat, plate-like structures (inherent in portland lime stone) and thin needle-like crystals of ettringite are absent. Instead of them there are rounded, densely arranged round crystals without any pores and the crystals in the structure of treated samples.

In connection to aforesaid it is obviously that crystallization of neoplasm occurs at the surface of carbonates grains. As a result such carbonates grains accrete with a fused between well-developed crystals of a new phase. The electron microscopic analysis confirmed the lasting nature of accretion between a carbonate rock and a secondary calcite generation. That leads to the structure hardening. The carbonate rock serves as a substrate. That occurs thanks to the proximity of crystallographic cells.

In conditions of carbonization hardening adding of the super plasticizer into the concrete mix provides technological concrete mixtures with low water content. After the cement mixture compaction the dehydration of cement mixture occurs as a result of self evacuation. In this case the capillaries are exempted from moisture and become gas-proof. The volume of solid increases during the process of binding up CO_2 by hydrolysis products of cement minerals. That process is accompanied by pore structure mudding and leads to the increase of concrete strength.

The increased CO_2 concentration effects on initial concrete strength noticeably in the reaction zone [4]. The increase of the amount of CO_2 pressure from 0,6 to 1,2 MPa leads to increase of the CO_2 concentration and as a result to increase of the concrete strength in one hour after the carbonization of 25-60 percent. The increase of the duration of treatment from 30 to 60 minutes leads to increasing concrete strength of 5-20 percent. The influence of carbonization regimes on the concrete strength is equalized with increasing concrete age. As a result the strength of the same dense concrete can vary widely after the carbonization (Fig.1).

5. EXPERIMETNS AND RESULT DISCUSSION

The four tested lightweight aggregate compositions were selected for researching the growth of the kinetic strength during the time. All compositions have different consumption and composition of the binder.

The analysis of strength changes of expanded clay lightweight concrete in early age (20 min, 2 hours, 4 hours, 24 hours after carbonization) showed the maximal demoulding strength after applying the carbonization regimes with the maximal CO2 concentration and pressure value in the reaction zone. After applying the carbonization regimes with pressure value 1,2 MPa and carbonization time 20-40 min the demoulding strength were 70-75 percent from the one after 28 days (Fig.2 a, b).

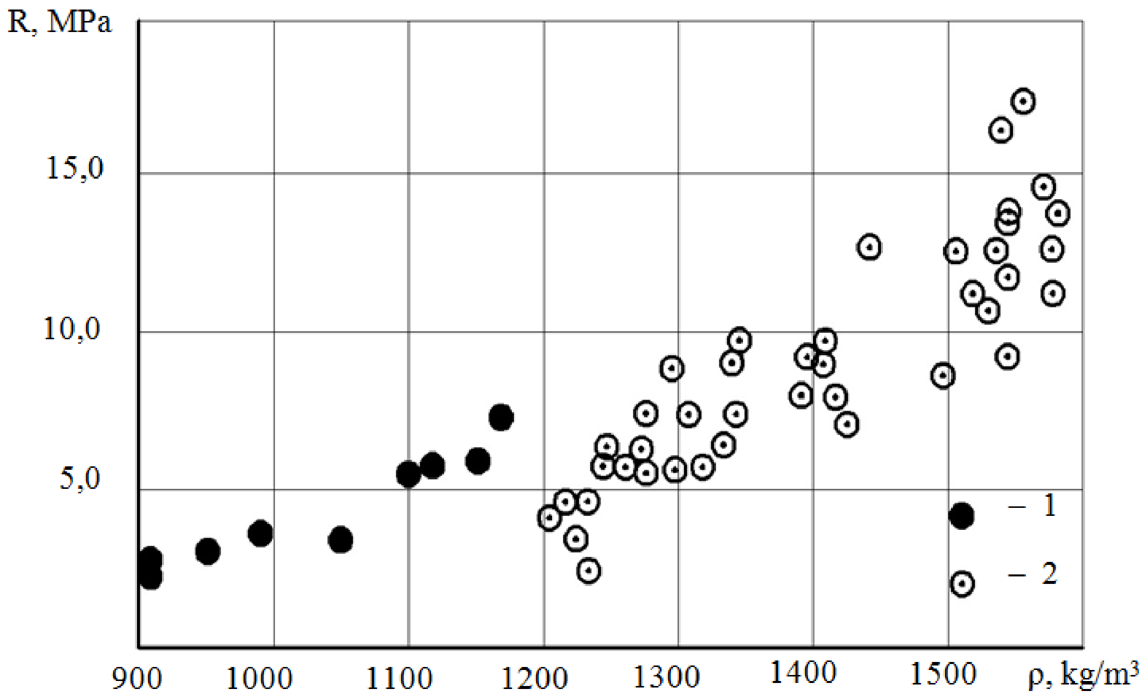


Fig. 1: The relationship between the demoulding strength and the density of the carbonized keramsit;

1 – concrete based on expanded clay aggregate gravel ($\rho_{bulk.}$ = 450 kg/ m³);

2 – concrete based on expanded clay aggregate gravel ($\rho_{bulk.}$ = 720 kg/m³).

The decreasing of the CO2 concentration by applying carbonization regimes with pressure value 0,6 MPa provides reaching 50-60 percent of the concrete strength from the ones after 28 days for concrete classes B5-B7,5 (compositions 1 and 2) and 34-45 percent of the concrete strength for concrete classes B10-B15 (compositions 3 and 4).

The use of porous sands in structurally-insulated concretes leads to producing the products with residual moisture above permissible. During the carbonization process the free water is released with exothermic effect as a result of the chemical interaction of carbon dioxide and hydration and hydrolysis products of binder minerals. In consequence of this after the demoulding the residual moisture of the expanded clay lightweight concrete was 9,4-13,5 percent for concretes with 920...1000 kg/m3 density and 10,6-13,1 percent for concretes with 1200...1550 kg/m3 density. The injection of the superplasticizer allows to reduce the residual moisture by 0,5-3,5 percent depending on concrete composition.

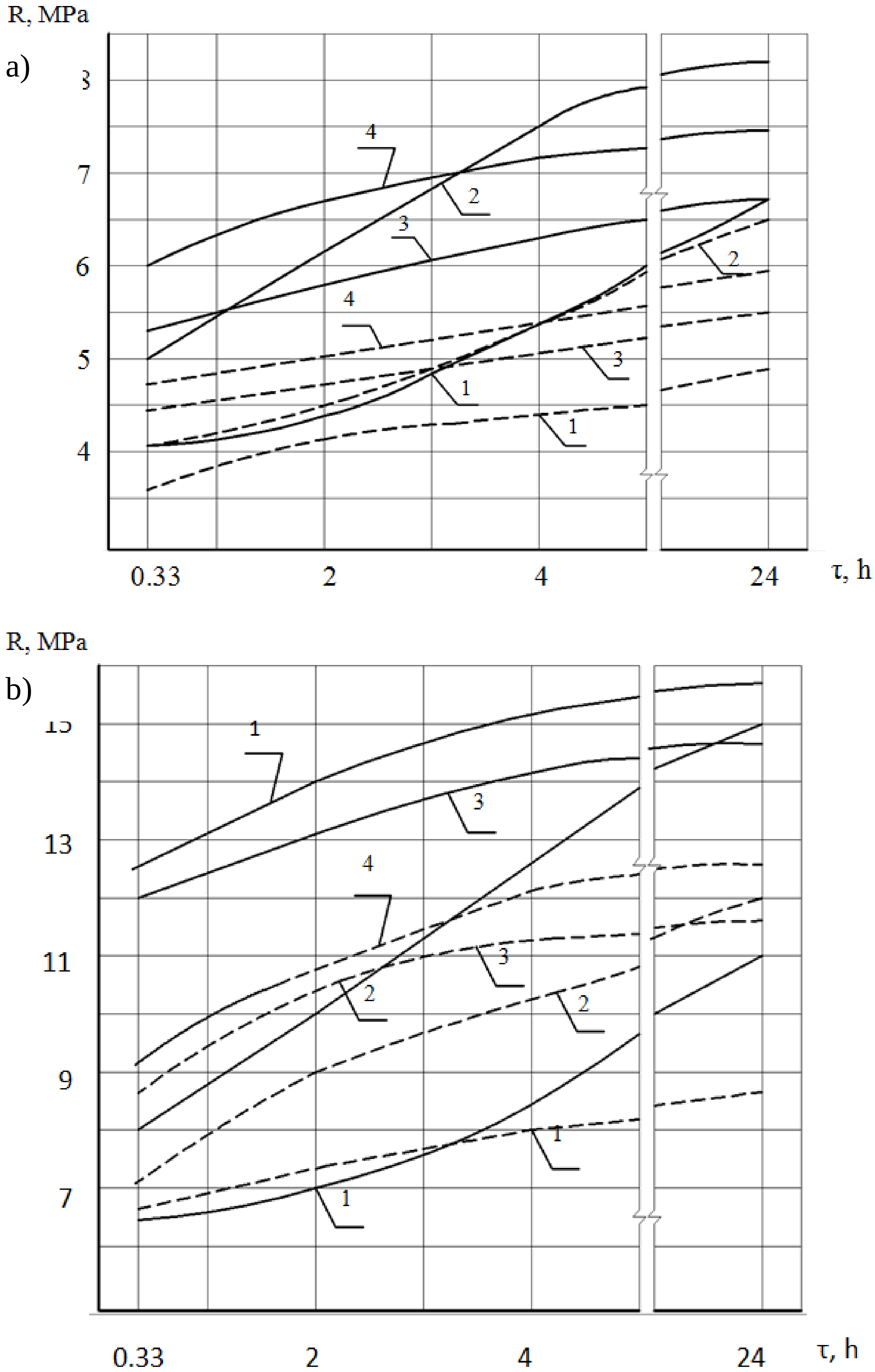


Fig. 2: The growth of expanded clay lightweight concrete strenght in early age after the carbonization (a – compositions 1 and 2; b – compositions 3 and 4). 1 – carbonization by regime: R_c= 0,6 MPa, τ_c = 20 min; 2 – carbonization by regime: R_c = 0,6 MPa, τ_c = 40 min; 3 – carbonization by regime: R_c = 1,2 MPa, τ_c = 20 min; 4 – carbonization by regime: R_c = 1,2 MPa, τ_c = 40 min.

6. CONCLUSION

It had been studied the mechanism of structuring of the cement compositions in conditions of artificial carbonization. And the main rational methods of intensification of hardening process were found.

It had been offered the rational technological parameters and formulas of carbonization technology of the lightweight aggregate concrete wall products:

- the effective replacement of 30 percent of cement by milled limestone without changing the level of indexes of physical and mechanical properties of the material;

- the optimal granulometry of porous fillers;

- the optimal carbonization regimes that use the preliminary mixture vacuuming and the step processing mode in carbon dioxide.

The maximal demoulding strength had been provided under carbonization regimes with a maximal CO_2 concentration in reaction zone that is characterized by maximal pressure value.

REFERENCES

[1] Ramachadran V., Feldman R., Boduen J., The science of concrete, Stroyizdat, p. 261-262, (1986).

[2] Michailenko G.V., Solomatov V.I., Gara A.A., The method of manufacturing concrete products, C.A. 1320202 the USSR, MKI C 04 B 40/2., Pub. In B.I., 1987, №24- 6p.

[3] Michailenko G.V., Gara A.A., The physical and mechanical properties of keramsit that had been hardened under carbonization, The new effective materials in building, Ashhabad, p.93-94, (1986).

[4] Lubomirsky N.V., Srebnyk V.M., Bahtin A.S., The building composites on the lime basis of the carbonated hardening type Motrol, Motoryzacja i energetyka rolnictwa, Simferopol-Lublin, Vol. 11A. - p. 229 – 238, (2009).

INTERNA VERIFIKACIJA KVALITETE PREMAZA NA MATERIJALIMA KONSTRUKCIJA SUKLADNO ZAHTJEVIMA NORME EN 1090

INTERNAL VERIFICATION OF QUALITY OF COATINGS ON MATERIALS OF STRUCTURES IN CONFORMITY WITH REQUIREMENTS OF EN 1090 STANDARD

Marko Horvat[1], Živko Kondić[1], Veljko Kondić[1], Ivan Samardžić[2], Vinko Višnjić[1]

[1] Sveučilište Sjever - Sveučilišni centar Varaždin, Odjel za strojarstvo, 104. brigade 3, 42 000 Varaždin, Hrvatska
[2] Sveučilište J. J. Strossmayer u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Trg I. B. Mažuranić 2, 35 000 Slavonski Brod, Hrvatska

Expert paper / Stručnirad

Sažetak

Zahtjevi za kvalitetom zaštite na metalnim konstrukcijama u pogledu trajnosti, pouzdanosti i učinkovitosti, od izvođača radova traži provođenje definiranih postupaka kao i verifikaciju samih aktivnosti antikorozivne zaštite. Danas sve više korišteni kriteriji za ocjenu uspješnosti zaštite i općenito kvalitete konstrukcije su kriteriji navedeni u normi EN 1090 te u kompatibilnim normama povezanim uz djelatnosti realizacije i zaštite metalnih konstrukcija. U članku se ukratko opisuju osnovni zahtjevi navedene norme, kriteriji prihvatljivosti za zaštitu konstrukcija te se pojašnjava praktičan primjer postupka verifikacije kroz pripremu, provedbu i kontrolu.

Ključne riječi: *materijali, metalne konstrukcije, zaštita metala, EN 1090*

Abstract

The requirements for the quality of protection on metal structures in terms of durability, reliability and efficiency require from manufacturer to defined some procedures as well as verification of the anticorrosion protection activities. Today, the criteria used to evaluate the success of the protection and the general quality of the structure are the criteria listed in EN 1090 standard and in compatible standards related to the realization and protection of metal structures. The article briefly describes the basis of the requirements of the standard, the eligibility criteria for the protection of structures and clarifies a practical example of the verification process through preparation, implementation and control.

Keywords*: materials, metal structures, metal protection, EN 1090*

Corresponding author: Marko Horvat, marko.horvat@unin.hr

1. UVOD

EN 1090 je norma čija se primjena odnosi na zahtjeve za ocjenjivanje sukladnosti konstrukcijskih komponenata prilikom izvedbe čeličnih (i aluminijskih) konstrukcija. Ona definira zahtjeve kvalitete koje ispunjava proizvođač, i to u svim segmentima nastanka istih: konstruiranje, proizvodnja i ispitivanje. Norma pokriva sve sastavne dijelove ili elemente koji mogu imati važan utjecaj na konstrukciju (građevinski objekt). Kao važan segment u proizvodnji čeličnih konstrukcija javlja se i tehnologija provedbe antikorozivne zaštite. Postupci vezani uz ovu tehnologiju posebno su propisani i opisani u poglavlju 10. navedene norme (kao i sve relevante norme koje se koriste u provedbi zaštite), a u svrhu garancije zadovoljavajuće izvedbe antikorozivne zaštite te samog certificiranja sustava tvorničke kontrole. Slična verifikacija (interna ili eksterna) vrši se i na drugim ključnim dijelovima proizvodnog procesa: rezanje, bušenje, mehaničko spajanje itd.

2. ZAŠTITA METALA OD KOROZIJE ORGANSKIM PREMAZIMA

2.1 Opći pogled na zaštitu metala

Nedostatak najvažnijih tehničkih metala je njihova sklonost koroziji. Korozija se sprečava inhibiranjem (sprečavanjem agresivnosti medija), pomakom potencijala lokalnih anoda u negativnom smislu (katodna zaštita), pasivizacijom metalne površine (anodna zaštita), a najveću primjenu u praksi je našla metoda odvajanja metalne površine od agresivnog medija nekom prevlakom. Tamo gdje nije potrebna velika zaštita, dovoljno je metalnu površinu oksidirati, kromirati ili fosfatirati. U agresivnijem mediju, na višim temperaturama, potrebno je metale prevlačiti plemenitijim metalima metodom difuzije. Pri niskim temperaturama i gdje nema mehaničkog opterećenja na površinu, dobru zaštitu pružaju organski premazi. Najbolja zaštita postiže se kemijskim ili elektrokemijskim prevlakama postojanijih metala, jer se cijela metalna površina ponaša kao onaj drugi plemenitiji metal koji je kao prevlaka nanesen.

2.2 Svrha organskih premaza u sustavu zaštite metala

Danas se općenito na konstrukcijama i industrijskim postrojenjima površine metala zaštićuju premazivanjem nekim od organskih sredstava. Smatra se da je to oko 3/4 metalne površine na svim postrojenjima. Organske prevlake mogu biti:

- premazi na bazi uljnih boja i lakova,
- prevlake od lakova celuloznih estera,
- bituminozne prevlake i obloge i
- prevlake dobivene od umjetnih plastičnih smola i vinil - polimerizatora.

Svrha je organskih premaza prvenstveno u zaštiti metalnih površina od korozijskih procesa te dobivanje ljepšeg izgleda konstrukcije i postrojenja. Ovakva prevlaka treba sadržavati osim otpornosti prema koroziji, još i izvjesnu tvrdoću, elastičnost, otpornost na udar, otpornost prema trenju, mehaničku čvrstoću, termičku postojanost, nepropustljivost na vodu, paru, dovoljan vijek trajanja i dr.

Dužina trajanja organske prevlake jedna je od veoma važnih značajki a zavisi od [2],:

- prirode metala koji se štiti,
- stanja hrapavosti površine metala,
- prisutnosti drugih materijala (vlage, ulja, nečistoće i sl.) na površinama,
- sastava premaza,
- vanjske atmosfere,
- načina kako je premaz nanesen, i dr.

Većina organskih materijala koji se danas koriste za proizvodnju premaza imaju malu dielektričnu konstantu, pa se u kontaktu s vodom površina premaza elektrizira negativno i premazi tako postaju propusni za određenu vrstu iona. Količina pigmenata u prevlaci do neke koncentracije smanjuje ovu brzinu prodiranja kroz prevlaku.

Organska se sredstva za zaštitu metalnih površina (premazna sredstva) na tržištu pojavljuje u tekućem stanju, a nakon njegovog sušenja na površini se stvara čvrsti film. Premazno sredstvo se sastoji od [1]:

- veziva (laneno ulje, sintetska smola i dr.)
- pigmenata (cinkov oksid, cinkov prah, olovni miniji, olovni sulfat, olovni karbonat, olovni kromat, olovna glađ, olovni suboksid, željezni oksid, titanov oksid,silicijev karbid, crni pigmenti-čađa, grafit, ugljen i dr.)
- punila (kalcijev sulfat, barijev sulfat, kalcijev karbonat, silicijev oksid, kaolin ili glina, magnezijev silikat ili talk, kalcijevi silikati dr.),
- aditiva (okvašivači i disperzanti, reološki aditivi, antipjeniči, aditivi za poboljšanje izgleda površine, sušila i katalizatori, konzervansi, svjetlosni stabilizatori i korozijski inhibitori.
- otapala (benzin, alkoholi, esteri, ketoni i sl.).

Za mnoge od navedenih otapala danas vrijedi potpuna ili djelomična restrikcija upotrebe od strane agencija za zaštitu okoliša. Restrikcije postoje i prema vrsti i prema maksimalnom sadržaju organskih otapala (VOC) u pojedinim proizvodima. Nametnuta ograničenja predstavljaju velike probleme proizvođačima boja kod formulacija i razvoja novih proizvoda, jer je za postizanje traženih tehničkih svojstava boja potrebno uložiti jako mnogo truda i vremena u istraživanja.

Općenito se može kazati da se premazno sredstvo pripremljeno za uporabu sastoji od suspenzije praškastih pigmenata i punila u vezivu, razrijeđeno otapalom. Važno je napomenuti da ne postoji jedno univerzalno dobro premazno sredstvo, već sva imaju dobre i loše karakteristike.

2.3 Tehnologija zaštite metala organskim premazima

U korozivnom pogledu poželjni su premazi u više slojeva i različitih karakteristika, jer će samo tako konstrukcija ili postrojenje biti cjelovito zaštićeno. Da bi premazno sredstvo zadovoljilo sve zahtjeve ili barem dio koji se očekuje na metalnoj površini važno je poznavanje i tehnologije njenog nanošenja. Treba uvijek imati na umu da je i najbolje odabran i najskuplji premazni sustav lako upropastiti nepažljivim postupcima prije, za vrijeme i poslije nanošenja [3] . Ako se tehnološki postupak ne provede kako treba, ne može se postići željeni zaštitni učinak iako je odabran optimalni premazni sustav.

Tehnološki proces nanošenja premaza na metalnu površinu obuhvaća [3]:

1. pripremu površine metala koja se sastoji u čišćenju i kondicioniranju stanja površine,
2. nanošenje premaznih sredstava i
3. završnu obradu (sušenje/otvrdnjavanje premaza).

Za praktičnu provedbu ovoga tehnološkog procesa važno je imati i adekvatnu opremu, znanje te osigurati kontrolu kvalitete. Treba imati na umu da je primjerice slaba zaštitna moć premaza često puta posljedica nekvalitetne pripreme površine, kojom se mora osigurati, prije svega, čvrsto prianjanje metala i veziva temeljnog sloja, kako ne bi došlo do odvajanja djelovanjem mehaničkog naprezanja na međupovršini. Takvo je naprezanje posljedica vanjskih sila koje opterećuju premaz i podlogu metala, bilo u statičkim ili dinamičkim okolnostima. U praksi se uvijek javljaju barem smična toplinska naprezanja između podloge i premaza pri temperaturnim promjenama zbog različitih koeficijenata termičke ekspanzije. Isto tako unutar višeslojnih premaza ponekad dolazi do slabljenja međusobne adhezije koja ugrožava zaštitnu sposobnost, ali to je obično posljedica inkompatibilnosti veziva u susjednim slojevima, što nije teško izbjeći. Za što efikasniji učinak zaštitnog premaza moraju se s metalne površine ukloniti masne tvari, voda i vodene otopine, produkti korozije, prašina, naslage kamenca i čađe itd. Istodobno pripremom površine metala valja postići optimalnu hrapavost jer je adhezija minimalna na sasvim glatkoj podlozi, dok prevelika hrapavost onemogućuje popunjavanje udubina i prekrivanje izbočina temeljnim slojem. Kvalitetna priprema metala za nanošenje premaza obavlja se mnogim mehaničkim, kemijskim, elektrokemijskim i termičkim metodama [1,3].

Stupnjeve pripreme površine i čišćenje metala (čelika) definirani su raznim standardima, primjerice stupanj kvalitetne pripreme površine čeličnih konstrukcija mlazom vode pod visokim i vrlo visokim pritiskom prije bojanja opisuje standard [3] NACE No. 5/SSPC-SP 12 (Tablica 1). Kod ovoga je važno napomenuti da postoji i važeći međunarodni standard IS 8501-4 koji definira stupnjeve pripreme površine mlazom vode pod visokim pritiskom gdje se razmatraju tri moguća stupnja pripreme površine, i to: Wa 1, Wa 2 i Wa s ½ s opisom izgleda površine L, M i H.

Tablica 1: Vizualni stupnjevi pripreme površine i čišćenja čeličnih podloga i ostalih tvrdih materijala mlazom vode pod visokim i vrlo visokim pritiskom prije nanošenja premaznog sredstva (boje) [4]

WJ vizualni stupnjevi pripreme površine (engl. WJ- Water Jetting; hr. Vodeno pjeskarenje)		
Red. br.	**Stupanj pripreme**	**Značenje stupnja pripreme**
1.	**WJ-1**	Uklanjanje sve ranije prisutne vidljive hrđe, premaza, okujine i stranih tijela do postizanja jednoobraznog mat metalnog izgleda
2.	**WJ-2**	UHP WJ čišćenje do jednoobraznog mat izgleda s time da na najmanje 95% površine ne smije više biti ranije vidljivih ostataka a na preostalih 5% površine smije biti samo nasumce prisutnih mrlja od hrđe, boje i stranih tijela.
3.	**WJ-3**	HP WJ ili UHP WJ čišćenje do jednoobraznog mat izgleda s time da na najmanje dvije trećine površine ne smije više biti vidljivih ostataka (izuzev

		okujine), a na preostaloj jednoj trećini smije biti samo nasumce raspršenih mrlja ranije prisutne hrđe, boje i stranih tijela.
4.	**WJ-4**	Potrebno je jednoobrazno ukloniti svu hrđu, okujinu i boju koja se slabo drži podloge.
SC stupnjevi čistoće pripremljene površine		
Red. br.	Stupanj čistoće	Značenje stupnja čistoće (engl. SC – Surface Clining; hr. Stupanj čistoće)
1.	**SC-1**	Površina očišćena do stupnja SC-1 je ona na kojoj nema prisustva onečišćenja koje je moguće otkriti upotrebom raspoložive opreme za ispitivanje na terenu čija osjetljivost otprilike odgovara laboratorijskoj opremi. Onečišćenja koja su bitna za ovaj standard su kloridi, sulfati i topive soli željeza.
2.	**SC-2**	Površina očišćena do stupnja SC-2 je ona koja sadrži manje od 7 mikrogram/cm² onečišćenja klorida, manje od 10 mikrogram/cm² topivih željeznih iona i/ili manje od 16 mikrogram/cm² onečišćenja sulfata, što se utvrđuje terenskim ili laboratorijskim ispitivanjima pri čemu se koristi pouzdana oprema pomoću koje se ispitivanje može ponoviti.
3.	**SC-3**	Površina očišćena do stupnja SC-3 je ona koja sadrži manje od 50 mikrogram/cm² onečišćenja klorida i sulfata, što se utvrđuje terenskim ili laboratorijskim ispitivanjima pri čemu se koristi pouzdana oprema pomoću koje se ispitivanje može ponoviti.
Napomena: Za SSPC daje se prednost specifikaciji u pisanom obliku - dok kod ISO 8501-1:1988 prednost imaju fotografije.		

Standard koji opisuje izgled površine prije pripreme i stupnjeve pripreme površine čeličnih materijala je HRN ISO 8501-1. Stanje površine prije pripreme u tom standardu je stupnjevano u četiri kategorije kako to prikazuje tablica 2 (ISO 8501-1):

Tablica 2: Stupnjevi pripreme metalne površine mlazom abraziva - ISO 8501-1, [4]

„Sa" stupnjevi pripreme metalnih površina		
Red.br.	**Oznaka stupnja pripreme**	**Značenje stupnja pripreme**
1.	**Sa 3**	**Čišćenje mlazom abraziva do čistog čelika** Kad se promatra bez uvećanja, površina mora izgledati tako da se na njoj ne smije vidjeti ulje, masnoća i nečistoće i ne smiju biti prisutne okujine, hrđe, premaza ili stranih tijela. Površina mora imati jednoobraznu metalnu boju. (Preporuka: fotografije **A Sa 3, B Sa 3, C Sa 3** iz navedenog standarda)
2.	**Sa 2 1/2**	**Vrlo temeljito čišćenje mlazom abraziva** Promatrajući bez uvećanja, površina mora izgledati tako da se na njoj ne smije vidjeti ulje, masnoća i nečistoće i ne smiju biti prisutne okujine, hrđe, premaza ili stranih tijela. Bilo koji ostali tragovi onečišćenja smiju se pojaviti samo u obliku laganih mrlja u vidu pjega ili pruga. (Preporuka: fotografije **A Sa 2 1/2, B Sa 2 1/2, C Sa 2 1/2 i D Sa 2 ½** iz navedenog standarda)
3.	**Sa 2**	**Temeljito čišćenje mlazom abraziva** Promatrajući bez uvećanja, površina mora izgledati tako da se na njoj ne smije vidjeti ulje, masnoća i nečistoće i ne smiju biti prisutne okujine, hrđe, premaz ili strana tijela. Eventualna onečišćenja u tragovima moraju čvrsto prijanjati uz

		podlogu. (Preporuke: fotografije **B Sa 2, C Sa 2 i D Sa 2** iz navedenog standarda te proučiti navedene napomene)
4.	**Sa 1**	**Lagano čišćenje mlazom abraziva** Kad se promatra bez uvećanja, površina mora izgledati tako da se na njoj ne smije vidjeti ulje, masnoća i nečistoće te slabo prijanjajuća okujina, hrđa, premaz ili strano tijelo (Preporuke: fotografije **B Sa 1, C Sa 1 i D Sa 1** iz navedenog standarda i proučiti navedenu napomenu)

Premazna sredstava na pripremljenu površinu metalne konstrukcije ili nekog postrojenja mogu se nanositi četkama, lopaticama, valjcima te prskanjem, uranjanjem, prelijevanjem i elektroforezom. U korozivnom smislu poželjni su premazi u više slojeva i različitih značajki, jer se samo tako postiže uspješna i cjelovita zaštita. Najbolje su prevlake s četiri premaza.

Osnovni premaz je najvažniji sloj premaza i on najviše sprečava koroziju. Treba biti i otporan na vremenske utjecaje u slučaju razaranja pokrivnih premaza i treba biti kapilarno aktivan kako bi ušao u sve pore metalne površine koju štiti. Pored toga treba imati i veliku adheziju s metalom i otpornost na bubrenje i neporoznost. Ne smije imati pigmente koji se rastvaraju u vodi, ili u kiselom pH području. Stoga se kao pigmenti uzimaju cink u prahu, cink-oksid i drugi. Vezivo mora biti visoke kvaliteten i zbog toga se najčešće koristi laneno ulje i alkidna smola modificirana lanenim uljem. Kod lakih metala kao vezivo su najbolji kromati, a za podvodne osnovne premaze sink u prahu.

Pokrivni premazi imaju ulogu osiguranja kvalitete osnovnog premaza od mehaničkih utjecaja, atmosferilija i kemijskog razaranja. Ne smiju bubriti, propuštati vodenu paru i plinove. Pigmenti koji se koriste kod ovih spjeva moraju biti otporni na vremenske utjecaje, svjetlost, kemijske agense, habanje, pritiske, udarce itd. Oni daju i nijanse boje. Drugi sloj mora biti dobro vezivo osnovnog i trećeg premaza. Dobra svojstva premaza opadaju starenjem. Refleksija svjetla je poželjna, jer se time smanjuje uništavanje veziva. Tu ulogu preuzimaju pigmenti. Zbog toga se za vanjske konstrukcije ne mogu koristiti premazi na bazi bitumena i asfalta, premda u korozionom pogledu pokazuju izvrsna svojstva. Na premaze djeluju agresivni plinovi, prašina, pepeo itd. Naročito treba biti pozoran da ne padne prašina na još neosušeni premaz.

Kod zaštite metalnih površina konstrukcija debljina premaza ima važnu ulogu. U cilju procjene točnosti i preciznosti rezultata mjerenja debljine premaza analiza se provodi sukladno normi ISO 5725:1994. Debljina premaza treba iznositi najmanje 125 mikrona iznad najviših neravnina. Važno je znati da primjerice jedno nanošenje četkom sitno pigmentnog uljnog premaza daje debljinu od 20-60 mikrona, a špricanjem 5-15 mikrona. Osim debljine važna je i značajka vrijeme sušenja. Ovisno o debljini premaza vrijeme sušenja premaza „t" se može izračunati preko izraza:

$$t = C \cdot a^d$$

gdje su „C" i „a" konstante, ali uvijek je $a > 1$.

2.4 Izbor efikasnog organskog premaza

Izbor efikasnog premaza za zaštitu od korozije zahtjeva razmatranje niza utjecajnih faktora kako bi se osiguralo optimalno ekonomično i tehničko rješenje. Najvažniji faktori koje treba uzimati u obzir su [4]:

a) korozivnost okoliša,
b) vrsta površine koju treba štititi od korozije,
c) zahtijevana trajnost sustava premaza i
d) tehnologija postupka nanošenja premaza.

a) Korozivnost okoliša

Korozivnost okoliša je faktor koji treba uzimati u obzir u kojima će konstrukcija biti na eksploataciji. Za potpuno razumijevanje ovog faktora treba uzeti u obzir: vlažnost i temperaturu tijekom eksploatacije, prisustvo UV zračenja, izloženost konstrukcije kemijskim agensima te mehanička oštećenja (udar, abrazija i dr.). Za slučaj konstrukcija koje će se nalaziti u zemlji potrebno je uzeti u obzir njihovu korozivnost i uvjete tla kojima su one izložene. Pri tome je vrlo važno razmotriti vlažnost tla i njegov pH kao i biološku izloženost utjecaju bakterija i mikroorganizama. Kad je u pitanju voda gdje će konstrukcije biti izložene, bitno je utvrditi vrstu vode i njezin kemijski sastav. Važno je napomenuti da korozivnost okoliša utječe na: vrstu premaza, debljinu sustava premaza, potrebnu pripremu površine i minimalne i maksimalne međupremazne intervale. Međunarodni standard ISO 12944 daje klasifikaciju korozije za atmosferske uvjete, tlo i vodu. Tablica 3 prikazuje pet temeljnih kategorija koje se odnose na atmosfersku koroziju. U tablici 4 nalaze se pojašnjenja kako se u praksi koriste navedene klasifikacije iz tablice 3. Navedni standard definira kategorije korozivnosti s obzirom na vodu i tlo, tablica 5.

Tablica 3: Temeljne kategorije koje se odnose na atmosfersku koroziju prema ISO 12944 [4]

Oznaka	Kategorija	Oznaka	Kategorija
C1	Jako niska	C4	Visoka
C2	Niska	C5-I	Vrlo visoka (industrija)
C3	Srednja	C5-M	Vrlo visoka (morski okoliš)

Tablica 4: Kategorije atmosferske korozivnosti prema standardu ISO 12944 [4]

Oznaka kategorije korozivnosti	Razina korozivnosti	Primjeri okoliša	
		Vanjski	**Unutarnji**
C1	Jako niska		Grijane zgrade s čistom atmosferom (trgovine, škole, hoteli i sl.)
C2	Niska	Lagano onečišćena atmosfera (uglavnom ruralna područja)	Zgrade koje se ne griju u kojima je moguća pojava kondenzacije (skladišta, hačle i sl.)
C3	Srednja	Industrijska i urbana atmosfera s prosječnom razinom onečišćenja sumpornim oksidom (priobalna područja niskog saliniteta).	Proizvodni objekti s visokom vlažnošću i određenim stupnjem onečišćenja zraka (tvornice hrane, praonice, pivovare, mljekare i sl.)
C4	Visoka	Industrijska i priobalna područja srednjeg saliniteta.	Kemijske tvornice, bazeni, remontna brodogradilišta i sl.

C5-I	Jako visoka (industrija)	Industrijska područja s vrlo visokom vlažnošću i agresivnom atmosferom.	Zgrade i površine s gotovo konstantnom kondenzacijom i visokom razinom onečišćenja.
C5-M	Jako visoka (morski okoliš)	Priobalje i pučina s visokom razinom saliniteta.	Zgrade i površine s gotovo konstantnom kondenzacijom i visokom razinom onečišćenja.

Tablica 5: Kategorije korozivnosti s obzirom na vodu i tlo prema ISO 12944 [4]

Kategorija korozivnosti	Okoliš	Primjeri okolišai konstrukcija
Im1	Slatka voda	Instalacije na rijekama, hidroelektrane
Im2	Morska ili boćata voda	Morske luke sa sljedećom opremom:vrata ustave, brane, podesti iznad vode, gatovi, konstrukcije na pučini.
Im3	Tlo	Podzemni spremnici, čelični podesti, cjevovodi.

b) Vrsta površine koja se štiti od korozije
Prilikom odabira sustava premaza u pravilu se radi s konstrukcijskim materijalima od kojih ovisi stupanj pripreme površine, premazni materijal i ukupna debljina filma.

c) Zahtijevana trajnost sustava premaza
Pod trajnosšću sustava premaza podrazumijeva se vremenski period od trenutka nanošenja prvog premaza do trenutka prvog održavanja. Pomenuti međunarodni standard ISO 12944 specificira tri vremenska perioda koja kategoriziraju trajnost sustava premaza, tablica 6.

Tablica 6: Kategorizacija trajnosti sustava premaza prema ISO 12944 [4]

Red.br.	Kategorija trajnost	Vremenski period trajnosti sustava premaza
1.	NIZAK - L	2 do 5 godina
2.	SREDNJI – M	5 do 15 godina
3.	VISOK - H	Više od 15 godina

d) Tehnologija i dinamika postupka nanošenja premaza

Sustav premaza na konstrukcijama nanosi se prema tehnološkom procesu realizacije. Tehnologija nanošenja premaza mora uzimati u obzir vremena pripreme površina i vremena sušenja u odnosu na vrijednost temperature i vlažnosti zraka kao i o međupremaznim intervalima ako se premazi nanose u radionicama i na terenu.

3. INTERNA VERIFIKACIJA KVALITETE PREMAZA SUKLADNO ZAHTJEVIMA NORME EN 1090

3.1 Uvod

Poglavlje 10. norme EN 1090 specificira zahtjeve za površinskom zaštitom materijala (čeličnih konstrukcija) pri čemu istu dijeli u tri kategorije:

a) konstrukcije koje će biti zaštićene premazima

b) konstrukcije koje će biti zaštićene toplinskim naštrcavanjem

c) konstrukcije koje će biti zaštićene galvanskim pocinčavanjem.

Sukladno normi EN 1090-2 (puni naziv: EN 1090-2:2008+A1:2011), zaštita metalnih (čeličnih) konstrukcija premazima provodi se prema relevantnoj normi EN ISO 12944 + ANNEX F. Spomenuta norma, EN ISO 12944; Boje i lakovi - Zaštita od korozije čeličnih konstrukcija zaštitnim sustavom boja, kroz svoje sastavne dijelove (1 - Opći dio, 2 - Razredba okoliša, 3 - Razmatranje oblikovanja, 4 - Vrste površina i priprema površina, 5 - Zaštitni sustavi boja, 6 - Metode laboratorijskih ispitivanja svojstava, 7 - Izvođenje i nadzor radova bojenja, 8 - Razvoj specifikacija za nove radove i održavanje, 9 - Sustavi zaštitnih boja i metode laboratorijskih ispitivanja svojstava u offshore i srodnim konstrukcijama), detaljno specificira sve radnje za povedbu antikorozivne zaštite premazima, uključujući pri tome pripremu, provedbu i kontrolu. Osim spomenute norme EN ISO 12944, tehnologija provedbe antikorozivne zaštite sukladno EN ISO 1090, poziva se i na druge relevantne norme već spomenute u prethodnim točkama kao što je gupa normi: EN ISO 8501/8502/8503/8504, koje se odnose na pripremu čeličnih podloga prije nanošenja boja i srodnih proizvoda (svi dijelovi). Garanciju provedbe antikorozivne zaštite prema pravilima struke dodatno osigurava i ANNEX F norme EN 1090-2 gdje su obrađena područja osnovnih zahtjeva, pripreme, provedbe te inspekcije i provjere provedene tehnologije zaštite uz naglasak na specifične slučajeve (npr. površine u predopterećenim dijelvima i sl.).

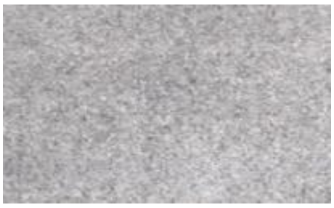
3.2 Primjer provedbe interne verifiacije kvalitete premaza sukladno normi EN 1090

Zadatak provedbe interne verifikacije, kao što je već spomenuto, je dokazivanje sposobnosti provedbe tehnologije prema zadanim zahtjevima određene norme (ili grupe normi). Rezultati verifikacije postupka (tehnologije) garantiraju, kako izvođaču tako i investitoru radova, kvalitetu istih, ukoliko su oni izvedeni prema pravilima struke, a izvođaču dodatno i nove kvalitativne i kvantitativne podatke u svrhu poboljšavanja provedbe određene tehnologije.

Primjer provedbe interne verifikacije kvalitete premaza sukladno normi EN 1090 proveden je na ispitnom uzorku dimenzija 250×150×4mm (materijal S355J2+N), u trokomponentnom sustavu (cink epoksi temelj BO + epoksi BO + poliuretan BO), a sve prema relevatim normama i uputama proizvođača boje (priprema površine, uvjeti nanošenja, minimalne debljine suhog filma, način mjerenja). Očekivani sustav zaštite kategoriziran je kao C3-H.

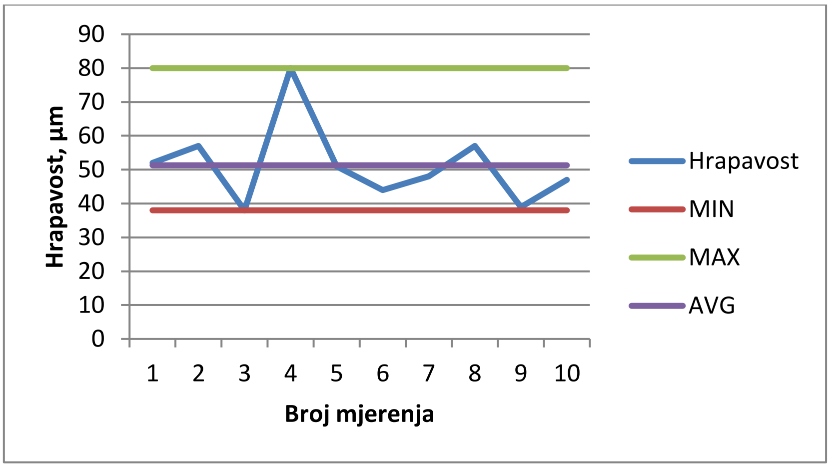
Priprema površine izvedena je pjeskarenjem (kvarcni pijesak), u Sa 2,5 kvaliteti (vrlo temeljito čišćenje mlazom abraziva) kako je to određeno normom EN ISO 8501. Kontrola provedbe pripreme površine (čišćenje i osiguravanje hrapavosti) osigurana je vizualnom kontrolom čistoće (prema vizualnim etalonima – fotografijama iz norme EN 8501) te mjerenjem hrapavosti. Mjerenje je provedeno u 10 točaka, a izgled površine nakon pjeskarenja i rezultati su dani slikom 1 i 2. Očekivana hrapavost iznosi minimalno 40 µm.

a) pripremljena površina



b) vizualni etalon

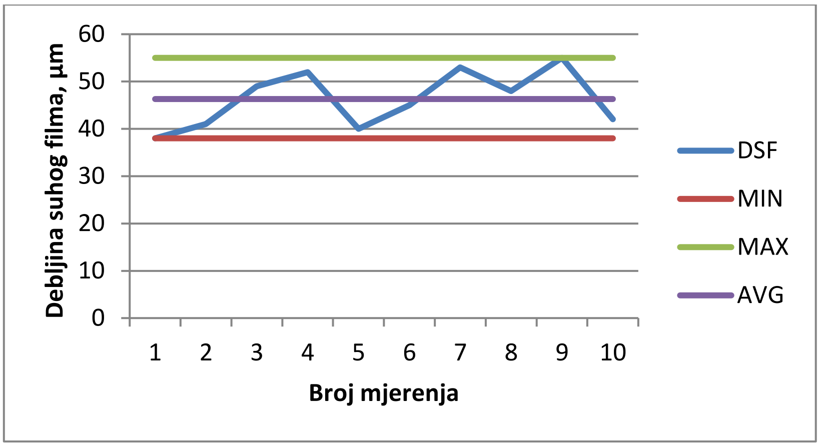
Slika 1: Izgled površine nakon pjeskarenja



Slika 2: Rezultati mjerenja hrapavosti površine

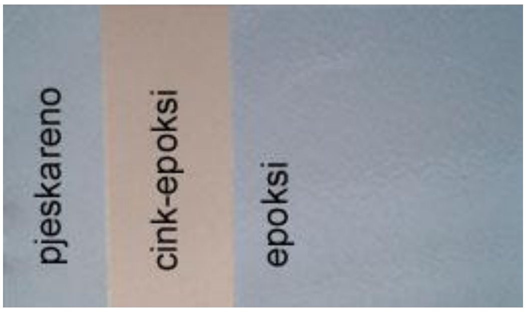
Na pripremljenu površinu (čišćenje + hrapavost) nanosi se prvi sloj, CINK-EPOKSI temeljni premaz na bazi otapala. Izveden je sukladno pravilima struke i preporukama proizvođača boje. Slika 3 prikazuje nanesen prvi sloj, a slika 4 rezultate mjerenja debljine suhog filma. Očekivana vrijednost debljine suhog filma prvog sloja kako to preporuča proizvođač za ovaj trokomponentni sustav iznosi 40 µm.

Slika 3: Izgled ispitnog uzorka: CINK-EPOKSI temeljni premaz

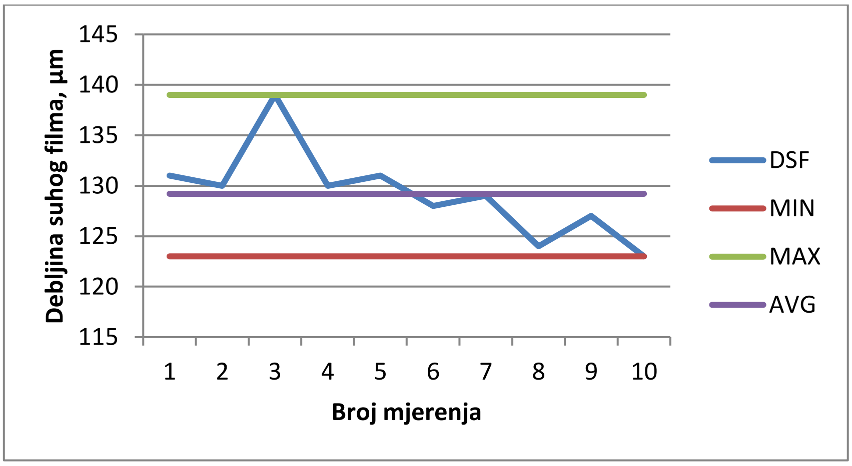


Slika 4: Rezultati mjerenja debljine suhog sloja – CINK-EPOKSI temeljni premaz

Druga komponenta ovog sustava premaza je EPOKSI premaz, također na bazi otapala. Premaz je izveden u istim uvjetima kao i prvi sloj, a slike 5 i 6 prikazuju rezultate. Očekivana vrijednost debljine suhog filma međusloja kako to preporuča proizvođač je 80 µm, ukupna vrijednost 120 µm.



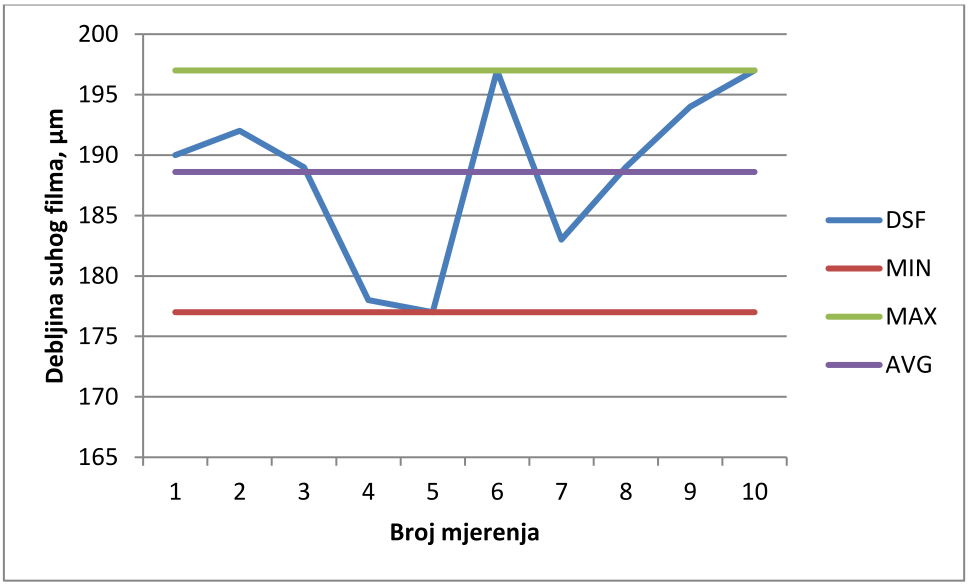
Slika 5: Izgled ispitnog uzorka: CINK-EPOKSI temeljni premaz + EPOKSI



Slika 6: Rezultati mjerenja debljine suhog sloja – CINK-EPOKSI + EPOKSI

Sustav antikorozivne zaštite završava se POLIURETANSKIM slojem na bazi otapala, a preporučena debljina suhog filma iznosi 60 µm (ukupna debljina 180 µm). Slika 7 prikazuje ispitnu ploču s završnim slojem, a slika 8 rezultate mjerenja debljine suhog sloja nakon izvršene trokomponentne antikorozivne zaštite.

Slika 7: Izgled ispitnog uzorka: CINK-EPOKSI temeljni premaz + EPOKSI + POLIURETAN



Slika 8: Rezultati mjerenja debljine suhog sloja – CINK-EPOKSI temeljni premaz + EPOKSI + POLIURETAN

Rezultati ispitivanja (mjerenja hrapavosti i debiljine suhog filma) potvrđuju očekivane rezultate sukladno relevantnim normama i preporukama proizvođača sredstava antikorozivne zaštite (rezultati dobiveni mjerenjem nalaze se unutar očekivanih vrijednosti te u granicama tolerancija preporučenih normom) što potvrđuje uspješnu verifikaciju tehnologije provedbe antikorozivne zaštite i garanciju kvalitete iste u svim daljnjim aktivnostima (primjena navedenog trokomponentnog sustava antikorozivne zaštite) koje će se primjenjivati na čeličnim konstrukcijama.

4. ZAKLJUČAK

Ulaskom u EU, Hrvatska je prihvatila mnoge regulative i norme pa tako i normu o izradi čeličnih i aluminijskih konsrukcija, normu EN 1090. Ova norma definira zahtjeve za kvalitetom koje proizvođač mora ispuniti prilikom dizajniranja, proizvodnje, ispitivanja i testiranja čeličnih i aluminijskih konstrukcija i sastavnih dijelova. Svaki od navedenih segmenata nužno je dokazati kroz neki od oblika dokumentirane informacije (zapis, radna uputa, verifikacija postupka itd.).

Važnost antikorozivne zaštite, kao i svih radnji vezanih uz istu, naglašena je i u normi EN 1090 kroz zasebno poglavlje uz opis osnovnih zahtjeva i kriterija provedbe, a posebno uz naglasak na sve trenutno važeće i relevantne norme koje se odose na pripremu, provedbu i kontrolu kvalitete antikorozivne zaštite. U ovom radu prikazan je primjer verifikacije kvalitete provedbe antikorozivne zaštite internim postupkom - ispitivanjem. Verifikacija je izvedena na ispitnom uzorku sa standardnim sustavom boja (2+1) te uz jednostavan način kontrole kvalitete izvedenih radova kakav se i inače najčešće primjenjuje prilikom zaštite čelični konstrukcija. Ovakav način verifikacije služi proizvođaču kao potvrda uspješnosti provedve tehnologije zaštite (kako to propisuju relevantni dokumeti) te smanjuje mogućnost nastanka pogrešaka prilikom ponavljanja ovog i sličnih procesa u danjim aktivnostima. Slične verifikacije (interne ili od strane nezavisnih kuća) provode se i za druge procese unutar proizvodnje (npr. bušenje, mehaničko pritezanje, rezanje itd.), a sve u svrhu izvedbe konstrukcija suklado normi EN 1090.

REFERENCE

[1] Rački-Weihnacht N.: Boje i lakovi -jučer danas sutra, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb, 2004.

[2] Esih I., Dugi Z.: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.

[3] Aračić S.: Tehnologija površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.

[4] Odabir odgovarajućeg sustava premaza, smjernice za zaštitu u skladu sa ISO 12944; hempel Coatings 8croatian) LTD, Umag, 2017.

[5] Norma EN 1090- Izvedba čeličnih i aluminijskih konstrukcija -- 2. dio: Tehnički zahtjevi za čelične konstrukcije (EN 1090-2:2008+A1:2011)

OSVRT NA RAZVOJ I PRIMJENU BIOMIMETIČKIH MATERIJALA

OVERVIEW OF THE DEVELOPMENT AND APPLICATION OF BIOMIMETIC MATERIALS

Božidar Hršak[1,3], Ante Čikić[1,2,3], Vlado Tropša[3], Stjepan Golubić[1], Ivan Kelava[1],

[1]Visoka tehnička škola u Bjelovaru, Trg E. Kvaternika 4, 43000 Bjelovar, Hrvatska
[2]Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Trg I. B. Mažuranić 2, 35000 Slavonski Brod, Hrvatska
[3]Sveučilište Sjever, 104. Brigade 3, 42000 Varaždin, Hrvatska

Review paper / pregledni rad

Sažetak

Dat je osvrt na povijesni razvoj biomimetičkih materijala. Prikazani su novi materijali razvijeni inspiracijom iz prirode koja je temelj za njihov razvoj, mehanizme djelovanja, obradu i sintezu. Opisani su načini dobivanja novih materijala s novim postupcima kao što su: nanoskalna sinteza, kristal inženjering i mikrostrukturna konstrukcija. Navedeni su načini obrade i primjena biomimetičkih materijala u: mehatronici, medicini, arhitekturi, strojarstvu (konstrukcije), svemirskoj tehnologiji, farmaciji, biologiji i drugim granama znanosti. Istaknut je doprinos razvoju materijala konstrukcijskom unaprjeđenju novih proizvoda kroz povijest i praktična primjenjivost u procesu "stvaranja novog materijala" za izradu prototipa od ideje do novog proizvoda.

Ključne riječi: *biomimetika, bionika, umjetna inteligencija, robotika, novi materijali*

Abstract

An overview of the historical development of biomimetic materials is presented. New materials are presented that have been developed based on the inspiration from nature that represents the foundation of their development, operation mechanisms, processing and synthesis. The paper describes the methods of obtaining new materials by applying procedures such as: nanoscale synthesis, crystal engineering and microstructure construction. Processing methods and the application of biomimetic materials have been described, in particular in the following areas: mechatronics, medicine, architecture, mechanical engineering (construction), space technology, pharmacy, biology and other branches of science. The paper highlights the contribution to material development made by construction improvement of new products throughout the history and practical applicability in the process of "creating a new material" for developing a prototype from an idea to the final product.

***Keywords**: biomimetics, bionics, artificial intelligence, robotics, new materials*

Corresponding authors: Božidar Hršak, bhrsak@vtsbj.hr , Ante Čikić, acikic@vtsbj.hr

1. RAZVOJ I PRIMJENA KROZ POVIJEST

Prirodni svijet koji nas okružuje pruža nam odlične primjere funkcionalnih sustava izgrađenih od pregršt materijala. Kroz tisuće godina, priroda je evoluirala da bi se adaptirala i pritom razvila sofisticirane metode za rješavanje problema [1]. *Otto Schmidt*, američki akademik i izumitelj, definirao je termin *biomimetike* kao opis prijenosa ideja iz biologije u tehnologiju. Pojam *biomimetika* ušao je u *Websterov* rječnik 1974. i definiran je kao "znanost o formiranju struktura, ili funkcija bioloških proizvedenih substrata i materijala, te bioloških mehanizama i procesa, posebice za svrhu proizvodnje sličnih proizvoda i/ili izuma umjetnih mehanizama koji nalikuju na prirodne". *Biomimetički materijali* su materijali razvijeni ″ispiracijom″ iz prirode kroz interdisciplinarna istraživanja kao dizajn kompozitnih materijala ili materijalnih struktura (slika 1.1).

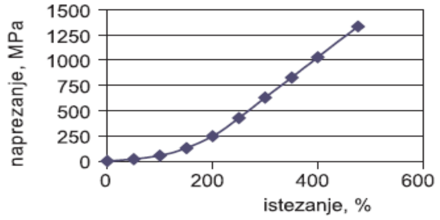
Slika. 1.1: Simbioza biomimetičkih materijala sa okolinom [2]

Životinje, biljke i insekti u prirodi su evoluirali preko milijardu godina da bi razvili efikasnija riješenja, kao što su: superhidrofobnost, samočišćenje, popravak, akumulacija energije, smanjenje otpora, suho prianjanje, prilagodljiv rast, itd.. Današnja ljudska civilizacija, prirodni oblik (geometriju) heksagonalnog saća primijenila je u izradi laganih konstrukcijskih struktura zrakoplova, arhitektonskih rješenja zgrada (slika 1.2.), a mreža za ribolov ″ispririrana″ je paukovom mrežom (slika 1.3.). Kada bi paukova svila bila debela kao olovka, bez problema bi mogla zaustaviti putnički avion bez pucanja.

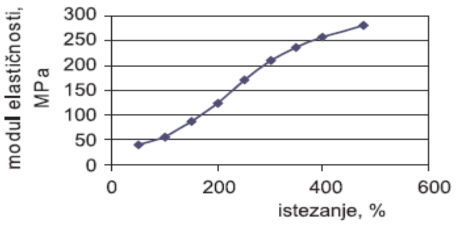
Slika. 1.2: Zgrada inspririrana košnicom pčela [3]

Slika. 1.3: Paukova mreža u prirodi [4]

Na slici 1.4. prikazani su dijagrami naprezanja-istezanja te promjena modula elastičnosti s istezanjem umjetno dobivene paukove mreže [5].



Dijagram naprezanje-istezanje paukovih niti

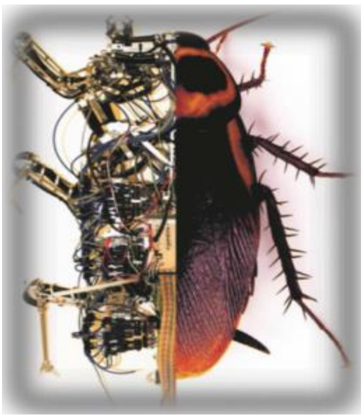


Promjena modula elastičnosti s istezanjem kod paukovih niti

Slika. 1.4: Dijagrami naprezanja, modula elastičnosti –istezanja umjetno dobivene paukove mreže [5]

Razvoj "regenerativne" medicine izazvao je sve veću potrebu novih vrsta biomaterijala sa specifično dobro definiranom interakcijom sa biološkim sistemom domaćina. Nedavna istraživanja u karakterizaciji materijala i proizvodne tehnologije potaknuli su znanstvenike da se zapitaju, kako mogu " reformulirati strukturu proizvodnih materijala", koji su razvijeni evolucijom u biomimetički dizajn za inženjerske zahtjeve. To nas dovodi do " novih razrednih materijala s razvijenom neobičnom kombinacijom svojstava", koji se sami slažu, obnavljaju ili sami razvijaju (regenerativni, karakterni i kombinacijski). I na kraju, sve se više prepoznaje da sastav materijala može biti veoma ključan za biološku funkciju molekula, tkiva i organa u medicini.

Termin *biomimikrija* definirana je kao "kopiranje, adaptacija ili imitacija iz prirode". Na slici 1.5. prikazano je kako se biološki organizam kopira na tehnološki.



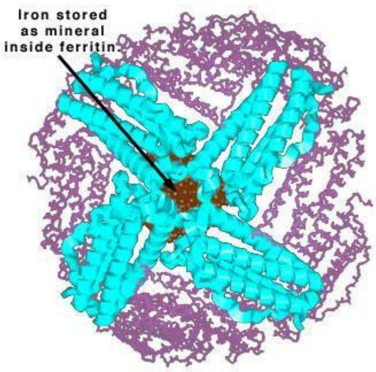
Slika. 1.5: Prikaz kopiranja prirodnog sustava u tehnologiju [6]

2. NAČINI DOBIVANJA BIOMIMETIČKIH MATERIJALA

Biomimetički pristup u anorganskoj kemiji trenutno je fokusiran na istraživanju procesa i svojstava u anorgansko-organskom sučelju. Ovaj pristup dobivanja može se podijeliti u tri aktivnosti, a one su: nanoskalna sinteza, kristal inženjering i mikrostrukturna konstrukcija. Sve tri su povezane različitim kombinacijama bioloških procesa [1].

2.1. Nanoskalna sinteza

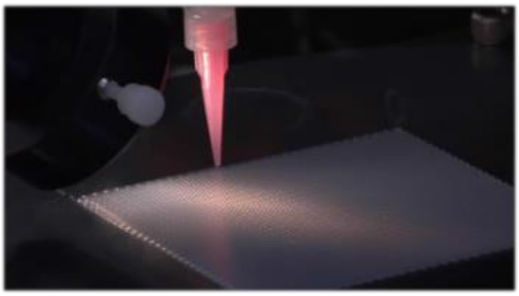
Komplementarna biomimetička strategija uključuje upotrebu *organskih supramolekularnih rešetki* koje djeluju kao prostorni "domaćini" i reaktivnog sučelja za anorganske "gostujuće" materijale, obrnute micelije, mikroemulzije i površinsko aktivne tvari. One su korištene u mnogobrojnim istraživanjima koja uključuju poluvodiče, katalizatore i magnetske materijale. Alternativni pristup je upotreba biomolekularne rešetke za "uskladištenje" željeza u feritin – protein kao "robustnijeg" okoliša za sintezu anorganskog materijala – *svojstvo pohranjivanja anorganskog materijala* [1] (slika 2.1).



Slika. 2.1: Feritin – protein kao spremnik za željezo [1]

Drugačiji pristup koji nije *strogo* "biomimetičkog dizajna" je umetanje nanoskalnih čestica CdS (kadmijevog sulfida) u Langmuir-Bloodgett filmu – LB film i magnetskog željeznog oksida u polistirenskoj smoli koji služi kao primjer anorgansko – organske interakcije i kontrole sinteze materijala [1] (slika 2.2).

Langmuir-Bloodgett (LB) film je set jednoslojnih ili višeslojnih organskih materijala debljine jedne molekule koji se nanosi na čvrsti material – *sinteza materijala* (slika 2.3)



Slika. 2.2: Nanoskalna konstrukcija materijala u Lawrance Liveromore Nacionalnom Laboratoriju [7]

Slika. 2.3: Prikaz višeslojnog i jednoslojnog nanošenja LB filma [8]

U tablici 2.1. prikazan je pristup, strategija dobivanja, vrsta proizvoda (materijala) i njegov sastav. Ukoliko je poznat materijal koji želimo dobiti, tada možemo utvrditi kojim postupkom će se to i realizirati.

Tab. 2.1: Biomimetički pristup (Nanoskalna sinteza) u anorganskoj kemiji tvari [1]

Pristup	Strategija	Proizvod	Vrste	Oznake materijala
Nanoskalna sinteza	Domaćin gost	Grozd	Obrnuti micelij	CdS
			Mikroemulzija	Pt,Co,metalni boridi
				Fe_3O_4,$CaCO_3$
		Nanočestice	Mjehurići	Pt,Ag,CdS,ZnS
				Ag_2O,FeOOH,Fe_3O_4,Al_2O_3
				Ca fosfati
			Feritin	MnOOH,UO_2,FeS, Fe_3O_4
			LB film	CdS
			Polistiren smola	γ-Fe_2O_3
			(γ-EC)nG peptidi	CdS

2.2. Kristal inženjering

U zadnjih nekoliko godina se u kristalnom inženjeringu razvio biomimetički pristup. Naime, Langmuir-ovi – LB film slojevi (slika 2.3) korišteni su kao nukleacijski supstrati (podloge) za usmjerenu nukleaciju (kontroliran rast) anorganskih tvari**.** Biomolekularne površine, kao što su cjevčice, bakterijska vlakna, rapidosomi, S-sloj proteini, koriste se kao strukture pouzdane za navođenje taloženja anorganskih materijala unutar predodređenog prostornog obrasca. Osobita prednost ovog pristupa je funkcionalnost i veoma lagano modificiranje anorganske površine **[1]** . U tablici 2.2. prikazan je pristup, strategija dobivanja, vrsta proizvoda (materijala) i njegov sastav. Ukoliko je poznat materijal koji želimo dobiti, tada možemo utvrditi kojim postupkom će se to i realizirati.

Tab. 2.2: Biomimetički pristup (Kristal inženjering) u anorganskoj kemiji tvari [1]

Pristup	Strategija	Proizvod	Vrste	Oznake materijala
Kristal inženjering	Usmjerena	Monokristali	Jednoslojan	$NaCl, CaCO_3, BaSO_4, PbS$
			Poliaspartit/polistiren	$CaCO_3$
	Templating	Oblikovani kompoziti	Kanali-cjevčice	Cu, Ni, Al_2O_3, Fe oksidi
			Bakterijska vlakna	$Fe_2O_3, CaCO_3, CuCl$
			Bakterijski rapidosomi	Pd
		Teksturni kristali	S-slojni proteini	Ta/W
	Kontrolirani rast		Proteini morskog ježa	$CaCO_3$
			Polianionski peptidi	$CaCO_3$

2.3. Mikrostrukturna konstrukcija

Kontroliranje mikrostrukture biominerala pomoću procesa u stanicama je sigurno najteže prenijeti u svijet materijalne kemije. Jedno od mogućih rješenja je obrnuta izvedba sustava, t.j. da se konstruira topljiv polimer, polietilenski oksid u izvedenu mineralnu matricu, kao što su unutarnji slojevi liskuna [9] ili alternativno talozi kalcijevog silikata i kalcijevog aluminata s polivinilnim alkoholom. Jedan od glavnih problema je nizak sadržaj minerala u rezultirajućim anorgansko – organskim kompozitima.

Tab. 2.3: Biomimetički pristup (Mikrostrukturna konstrukcija) u anorganskoj kemiji tvari [1]

Pristup	Strategija	Proizvod	Vrste	Oznake materijala
Mikrostrukturna konstrukcija	Proširene rešetke	Mineral-polimerni kompoziti	Polistiren-butadin	$CaCO_3$, CdS, Ca fosfati
			Polivinilni kloridi	
			Poliakrilatni film	TiO_2
			Polisiloksali	Fe oksidi, $BaTiO_3$
			Polietilen oksidi	$CaCO_3, CaSiO_3$
			Kolagen	CdS
				Ca fosfati
	Sklop	Organizirani materijali	Jednoslojni/Au	
			Jednoslojni	CdS
			Odljevnidvoslojni filmovi	Fe_2O_3
			Hidroksil etilna celuloza	Fe_3O_4
			Poliakrilatne soli	
			SiO_2/OH gel	$CaCO_3$
				$BaSO_4$
				$CaCO_3$

U tablici 2.3. prikazan je pristup, strategija dobivanja, vrsta proizvoda (materijala) i njegov sastav. Ukoliko je poznat materijal koji želimo dobiti, tada možemo utvrditi kojim postupkom će se to i realizirati.

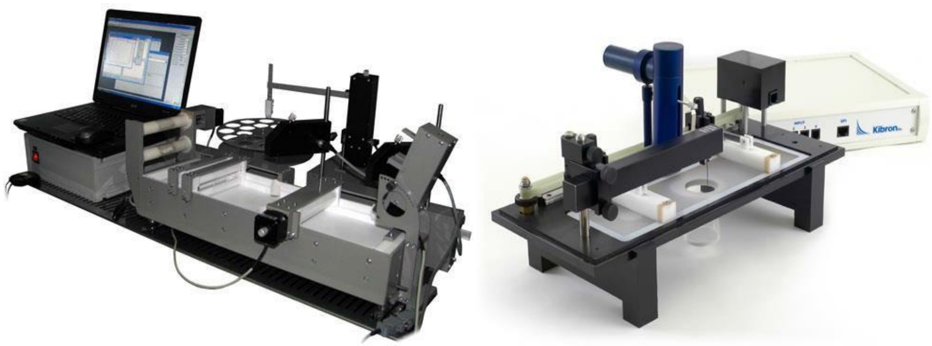
3. NAČINI OBRADE BIOMIMETIČKIH MATERIJALA

Dobivene materijale svakako treba i obraditi za daljnji proces, ukoliko to nije dovršeno pri samom kreiranju materijala. Ovisno o kojem se obliku prozvoda na kraju radi, bio to kristal ili nekakav grozdavi materijal, teksturni kristal ili polimer, odlučivati će se kojim daljnjim procesom obrade će se obraditi i dobiti konačan materijal.

3.1. Biomimetička sinteza materijala

Znanstveni *Max Planck Institute*, zajedno sa institutima u Postadmu, Münchenu, Dresdenu, Stutgarttu i još mnogi drugi, istražuju niz mogućih pristupa koji mogu uspješno prenijeti ideju proučavajući biološke sustave i primijeniti ih u kemijskom ili tehničkom sustavu [1]. Jedno od tih područja istraživanja u Institutu je *biomimetrička materijalizacija* sintezom. Biominerali su uglavnom sintetizirani na površini organskih predložaka kao što su makromolekularni okviri, lipid membrane ili stanične rešetke.

Na slici 3.1. prikazani su uređaji za izradu biomimetičkih komponenti - LB filma.



Slika. 3.1: Uređaji za kreiranje biomimetičkih komponenti - LB filma [8]

3.2. Ostale obrade biomimetičkih materijala

Osim dobivanja i obrade materijala sintezom, postoji i obrada materijala sa CNC tehnologijom, lasersko rezanje, superfiniš obrada. Slika 3.2. prikazuje CNC obrađivanje i ispitivanje materijala prije nego krene u svoj daljnji proces korištenja. Na slici 3.3 prikazano je lasersko obrađivanje materijala gdje se uz pomoć lasera na lokalnim mjestima polimeriziraju ugljični gelovi i potom se kreira struktura.

Slika. 3.2: CNC obrada materijala [7]

Slika. 3.3: Laserska obrada materijala [7]

4. PRIMJENE BIOMIMETIČKIH MATERIJALA

Razvoj stakla i porculana omogućio je razvoj novih i poboljšanje nekih novih izuma. Jedan od njih je i očna proteza (slika 4.1.). i bioničkog oka (slika 4.2.). Mnogo je rada uloženo u istraživanje bioničkoga oka, a cilj kojim se teži jest da se bez obzira na vrstu oboljenja, pacijentu omogući vid.

Slika. 4.1: Staklene oči [10]

Slika. 4.2: Bioničko oko - koncept [11]

U drugoj polovici 20.stoljeća, konstruirana je prva robotska ruka koja je korištena u industriji. U medicini se razvijaju i bioničke ruke koje su mnogo superiornije i kompleksnije u odnosu na industrijske (slika 4.3.). Novi materijali napravljeni su tako da su lakši ali istovremeno i mnogo otporniji na trošenje. Osim mehanizma ruke razvijen je i elektronski dio kojim se ruka upravlja. Upravljanje može biti mehaničko od strane korisnika, (slika 4.4.) ili indirektno, gdje se medicinskim zahvatom ruka spaja sa korisnikom.

Slika. 4.3: Bionička ruka [12]

Slika. 4.4: Život s bioničkom rukom [13]

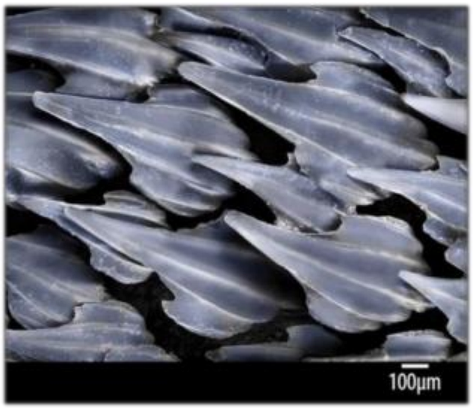
Američka tvrtka Biomimetic proizvela je *biomimetički mišić* od mekih kompozitnih materijala kojeg su nazvali *MuscleSheet*. *MuscleSheet* je visokoosjetljiv elektroaktivan membranski kompozitni materijal koji se može mehanički savijati pod djelovanjem struje niskih napona. Sličnu i jednostavniju ideju koriste u *pneumatici*, tzv. *pneumatski mišić*.

Bionički mišić (slika 4.5) koristi se za preciznije i točnije upravljanje, jer se njime može preciznije postaviti u određeni položaj i upravljati snagom, baš kako bi reagirao i pravi mišić. Na slici 4.6. prikazano je kako nije uvijek jednostavno upravljanje bioničkom rukom. Za istraživanje i razvoj treba određeno vrijeme i pomoć korisnika, da se omogući bolje razumijevanje s ciljem bržeg razvoja ove tehnologije.

Slika. 4.5: Bionički mišić [14]

Slika. 4.6: Prilagođavanje na bionička pomagala [15]

Britanski proizvođači sportske opreme *Speedo* kreirali su kostim (slika 4.7) koji imitira kožu morskog psa (slika 4.8). U jednom smjeru na dodir je gladak, a u suprotnome je hrapav. Tomu su zaslužne male okomite ljuskice napravljene od smole. Time se znatno smanjuje otpor u plivanju, te se može postići veća brzina plivanja za čak 3%. Male ljuskice djeluju kao površinski generator vrtloga, koji se kreće jednosmjerno, u odnosu na obični materijal gdje imamo turbulentno strujanje (slika 4.9).



Slika. 4.7: Speedo kupaći kostim po uzoru na kožu morskog psa [16]

Slika. 4.8: Mikroskopski prikaz kože morskog psa [17]

Slika. 4.9: Prikaz strujanja na površini običnog i Speedo kupaćeg kostima [18]

Sljedeći zanimljiv primjer iz prirode je list (slika 4.10), odnosno sklapanje mladih listova biljaka u pupoljcima. List je dizajniran tako da mora biti krut i savitljiv u isto vrijeme. Savitljiv prilikom jakih vjetrova, a dovoljno čvrst da podnosi teret kukaca i vlastiti.

Istražuje se način "pakiranja" mladih listova u cilju razvoja konstrukcija " sklopivih ploha" npr. sunčevi kolektori na zemlji i u svemirskim postajama, velike antene, krovne konstrukcije (slika 4.11).

Slika. 4.10: List kao inspiracija za nove izume [19] **Slika. 4.11:Krovna konstrukcija po uzoru na list [20]**

Priroda je dosta zanimljiva kad se promatraju detalji, elegancija i savršenost konstrukcija i mehanizama, oblici, boje, mirisi, površine itd. Na slici 4.12. prikazan je mehanizam "vilinog konjica" na daljinsko upravljanje za snimanje iz zraka.

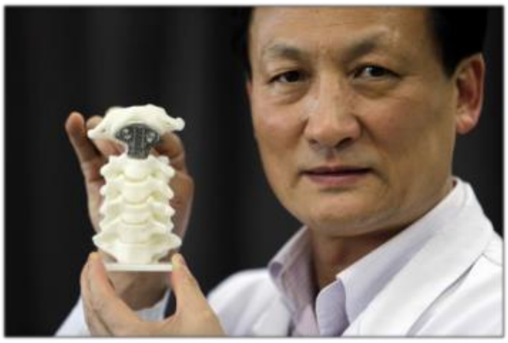
Slika. 4.12: Implementacija prirodnog sustava u gotovi mehanizam [21]

Slika. 4.13: Biomimetika u arhitekturi, Univerzitet u Stuttgartu [22]

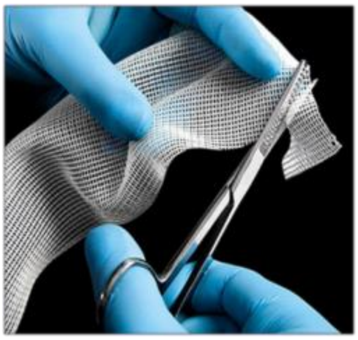
Iz gore prikazanih slika vidi se da *biomimetika* ima široko područje primjere, pa tako i u građevinskoj arhitekturi. Na slici 4.13 prikazana je građevina izrađena po modelu kukca.

U najnovije vrijeme razvijaju se i procesi umjetne sinteze oksida, sulfida i drugih spojeva u vodenim ili polimernim otopinama s ciljem dobivanja umjetne ljudske kože (slika 4.14), kosti (slika 4.15) i tkiva, te razgradljivih vlakana za šivanje kože (slika 4.16).

Slika. 4.14: Umjetna ljudska koža [23]



Slika. 4.15: Izrada umjetne kosti s 3D printerom [24]



Slika. 4.16: Razgradiva vlakna za šivanjei plastične operativne zahvate [25]

5. ZAKLJUČAK

Postoje mnogi dokazi koji potvrđuju da su i naši preci tražili inspiraciju u prirodi za dobivanje novih materijala za korištenje u svakodnevnici prije nego je bio poznat pojam biomimetika. Nisu jasne još njihove ideje npr. o tome kako su osmislili vlastiti način za dobivanja tkanine. Zahvaljujući pračovjeku koji je prvi započeo proizvoditi tkaninu, danas je taj proces mnogo razvijeniji i proizvode se mnogo složenije teksture. Priroda nam je pružila mnoge primjere za proizvodnju određenih tekstura s određenim ciljanim svojstvom i još mnogo drugih potencijalnih mogućnosti. Stvar nije samo u kopiranju i imitiranju prirodnih mehanizama, već i shvaćanje, te veoma temeljito proučavanje samog materijala, a područje biomimetičkog istraživanja ima visok potencijal za dobivanje novih materijala sa neobičnim kombinacijama, funkcijama i svojstvima.

LITERATURA

[1] Olunbenga Solomon Bello, Kayode Adesina Adegoke, Rhoda Oyeladun Oyewole, ''Biomimetric Materials in Our World: A Review''

[2] http://open.az/razvlechenija/kartinki/print:page,1,48158-prosto-krasivye-oboi-na-rabochijj-stol.html (9.10.2016.)

[3] http://www.dezeen.com/2014/01/27/big-bjark-ingels-honeycomb-housing-bahamas/ (12.10.2016.)

[4] http://tagapaglikha.blogspot.hr/2015/04/ang-bahay-ng-gagamba-ikalawang-edisyon.html(9.10.2016.)

[5] https://www.youtube.com/watch?v=fNjcIL8CtKg (20.10.2016.)

[6] http://www.dispatch.com/content/stories/science/2010/05/23/naturally-inspired.html (9.10.2016.)

[7] https://www.youtube.com/watch?v=Qm5Kpbi4gpQ (13.10.2016.)

[8] https://www.youtube.com/watch?v=_BBkaW3Osls (9.10.2016.)

[9] https://vasa-enciklopedija.blogspot.hr/2013/10/sto-je-liskun.html (5.10.2016.)

[10] http://www.alarabiya.net/articles/2012/05/29/217198.html (9.10.2016.)

[11] http://www.airoptixcolors.es (9.10.2016.)

[12] http://www.uralelektronik.com/hizmetler/ (9.10.2016.)

[13] http://www.bbc.com/news/blogs-ouch-33236672 (13.10.2016.)

[14] http://www.kenosingenieria.cl/kenos-scada.html (9.10.2016.)

[15] https://www.youtube.com/watch?v=9NOncx2jUoQ (13.10.2016.)

[16] http://www.popsci.com/technology/article/2012-07/speedos-super-fast-sharkskin-inspired-swimsuit-actually-nothing-sharks-skin (12.10.2016.)

[17] https://zackandscottkarmachameleons.wordpress.com/2016/01/28/shark-skin-and-its-amazing-bacteria-resistant-characteristics/ (9.10.2016.)

[18] Irena Žmak, Tomislav Filetin, Hrvoje Ivanković, "Biomimetički materiali i proizvodi"

[19] http://www.hdwallpapers.in/green_leaf-wallpapers.html (12.10.2016.)

[20] http://designwillsavetheworld.net/sustainability-and-design/20140525-henderson-centre- cybertecture-leaf-building-photosynthesis-sustainable/ (9.10.2016.)

[21] http://www.scorpiocgi.co.uk/1065 (9.10.2016.)

[22] http://icd.uni-stuttgart.de/?p=16220 (9.10.2016.)

[23] http://www.kidsdiscover.com/quick-reads/took-two-people-invent-artificial-skin/ (20.10.2016.)

[24] http://www.businessinsider.com/3d-printing-can-create-replacement-bones-2014-8 (20.10.2016.)

[25] http://www.theplasticsurgerychannel.com/2014/06/30/silk-mesh-gives-awesome-results- internal-bra/ (20.10.2016.)

BOJE ZA DJECU U MARKETINGU I MEDIJIMA

COLORS FOR CHILDREN IN MARKETING AND MEDIA

Anica Hunjet[1], **Maja Gros**[2]

[1,2] Sveučilište Sjever, 104. Brigade 3, Varaždin, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Korištenje boja kao sredstvo za izazivanje emocionalnih reakcija rašireno je u marketingu i medijima. Radi li se o odraslima ili o djeci, korištenje boja je svuda oko nas i nemoguće je ne imati emocionalne reakcije na određene proizvode. Psihologija boja za djecu pokazuje se kao jedan od ključnih elemenata u marketingu i medijima koji mogu privući djecu, koje nadalje šire svoje konzumerističke horizonte, a samim time i navike. Neposrednim djelovanjem na djecu, djeluje se i na roditelje. U ovom radu je prikazan način na koji proizvođači usklađuju svoje potrebe marketinga i promocije sa svim saznanjima o psihologiji boja koja je ključni dio dizajna. Ovaj rad bavi se i proučavanjem korištenih boja u medijima i marketingu za djecu.

Ključne riječi: *psihologija boja, boje za djecu, boje u marketingu, boje u medijima.*

Abstract

Using colors as a means of provoking emotional reactions is widely used in marketing and the media. Whether it is about adults or children, colors are all around us and it is impossible not to have reactions to certain products. Psychology of colors for children shows itself as one of the key elements in marketing and media, which can attract children, who then widen their consumerist horizons and with it, their habits. With direct influence on children, there is also an influence on parents. This paper shows the way producers align their marketing and promotion needs with all the knowledge of color psychology that is crucial part of the design. This paper also examines colors used in media and marketing for children.

Key words: *color psychology, colors for children, colors in marketing, colors in media.*

Corresponding author: Anica Hunjet, e-mail anica.hunjet@unin.hr

1. UVOD

Boje oko nas, neizostavan su i neizbježan element. Aktivno razmišljati o bojama je nešto što ne činimo često, ali zato nas boje iznenađuju i oplemenjuju čak i kada toga nismo svjesni. Da na tijelo i um boje imaju značajan utjecaj znamo još od vremena Aristotela, koji je u 4. stoljeću pr. Kr. postavio neke od osnovnih temelja znanosti o bojama. Od prvih saznanja o svijetlu i načinu na koji vidimo boje, otišlo se korak dalje, uspoređujući i određene boje s njihovim psihološkim značenjem i utjecajem na ljude.

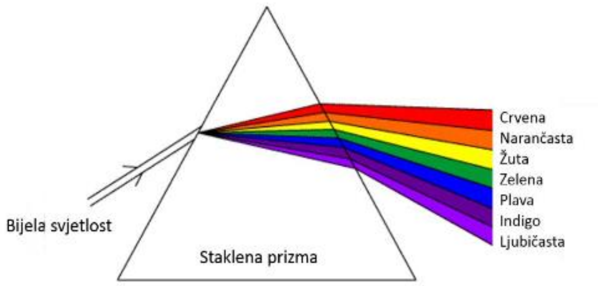
U ovom radu dat je osvrt na djecu i način na koji djeca percipiraju boje. Psihologija boja je dobila jedan sasvim novi smisao kada je postala alat za manipulaciju ljudima (pa i djecom) kroz marketing. Koliko je boja važan alat u marketingu pokazuju i mnoga istraživanja koja dovode u vezu odluku o kupovini proizvoda i boju samog proizvoda. Boja kao marketinški alat oslanja se na ljudsko emocionalno i psihičko stanje u kojem bivamo kada percipiramo boje koje momentalno izazivaju emocionalne reakcije i asocijacije. Oglašavanje za djecu je čin prezentacije informacija, proizvoda i usluga djeci, koje su definirane nacionalnim pravima i standardima oglašavanja i marketinga. Osim što roditelji vrlo često kritiziraju ovaj način prodaje i privlačenja djece, vrlo je jednostavno ova saznanja pretvoriti i u pozitivan ishod. Percepcija boja može se koristiti kako bismo djecu naučili novim znanjima pa ih tako možemo i motivirati, inspirirati i potaknuti na određena pozitivna i korisna ponašanja.

Oglašavanje za djecu provodi se putem tradicionalnih medija poput televizije, radija i tiskovina, prilikom čega se poseban naglasak stavlja na nove medije poput Interneta i ostalih elektroničkih medija. Ako se želi komunicirati bojama sa djecom tada moramo naučiti na koji način djeca vide i percipiraju boje.

2. O PSIHOLOGIJI BOJA

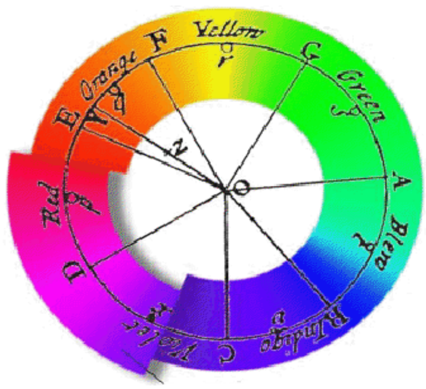
Danas psihološki utjecaj boja na pojedince može se promatrati kroz njihovu interakciju s bojama, a temelji su u dijelu psihologije koji proučava emocije i reakcije promatrača na određene boje. Upravo je psihologija boja ta koja znanstveno pokušava dokazati utjecaj boje na ljude, imajući na umu njihova stanja i kulturološke razlike. Posljednjih nekoliko desetljeća razvojem marketinga i oglašavanja, boje čine gotovo presudan element u kreiranju navika ljudi. Sve što ljudski mozak vidi, samim time percipira i konzumira, obojano je kako bi moglo utjecati na odluke, ponašanja, navike i odnose. Osjetilo vida je sposobnost percepcije svjetlosnih valova specifičnih valnih duljina [1]. Dokazano je da više od 80% informacija čovjek prima putem vida [2]. Ljudsko oko omogućava osjet vida i osjet boja. Zahvaljujući sposobnosti propuštanja svjetlosti kroz rožnicu, čovjek percipira boju. Mrežnica, ovojnica oka, sastoji se od dvije vrste fotoosjetljivih stanica, štapića i čunjića. Štapići su fotoreceptori cilindričnog oblika, osjetljivi na vrlo male intenzitete osvjetljenja, promjera oko 2nm smješteni na periferiji oka. Ima ih oko 120 000 000 te omogućuju monokromatski vid. Zahvaljujući štapićima, čovjek ima mogućnost da vidi u mraku. Čunjići su fotoreceptorske stanice promjera oko 5 nm. Za razliku od štapića, čunjići su kraći i deblji te ih ima mnogo manje nego štapića (oko 6 500 000) [2,3].

Aristotel je među prvima koji je postavio svoju teoriju percepcije boja. Najveći iskorak prema znanstvenoj interpretaciji boja u 17. stoljeću donosi Sir Isaac Newton. U svojem eksperimentu Newton je prepoznao da ukoliko bijelu svjetlost usmjeri kroz trostranu staklenu prizmu da se svjetlost rastavi na "spektar boja", te da ne postoji svjetlost različitih boja već de se radi o različitim valnim duljinama [2,4].



Slika 1: Newtonov spektar boja [5]

Newton je spektar boja podijelio u sedam boja odnosno na isti broj elemenata kao i što je muzička notacija podijeljena u sedam nota. Osim u znanstvenom svijetu spoznaja da je refrakcija svjetla odgovorna za našu percepciju boja imala je veliki značaj i u umjetničkom svijetu. Umjetnicima su tako po prvi puta boje prezentirane kao krug u kojem je jasno prikazani odnosi među bojama.

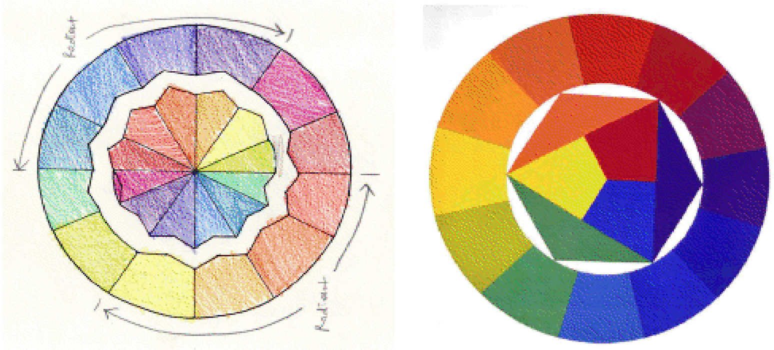


Slika 2: Newtonov krug boja [6]

Tab. 1: Valne duljine boja [7]

Boja	Valna duljina [nm]
Ljubičasta	390 - 455
Plava	455 - 492
Zelena	492 - 577
Žuta	577 - 597
Narančasta	597 - 622
Crvena	622 - 780

Johann Wolfgang von Goethe početkom 19. stoljeća definira, svojim pokusima s prizmom zaključuje da Newtonova definicija boja nije potpuna. Goethe je proučavao zakonitosti harmonije boja, psihološki učinak boja, kako boje utječu na ljudski um i psihu. Podržavao je Heringovu teoriju „suprotnih boja", koja je temelj današnjeg razumijevanja procesa vizualizacije boje. Goethe se bavio i komplementarnošću boje, i postavio je definiciju da naš vizualni osjet komplementarnosti nije povezan sa interakcijom svjetla i našeg oka, već sa čistim mehanizmom percepcije boje [2].

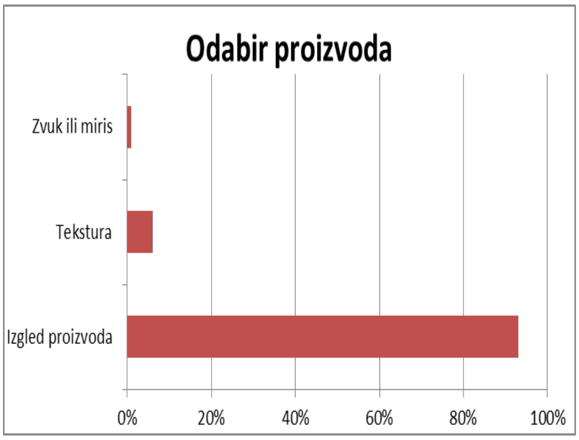


Slika 3: Goetheov krug boja [6]

2.1. Boje kao marketinški alat

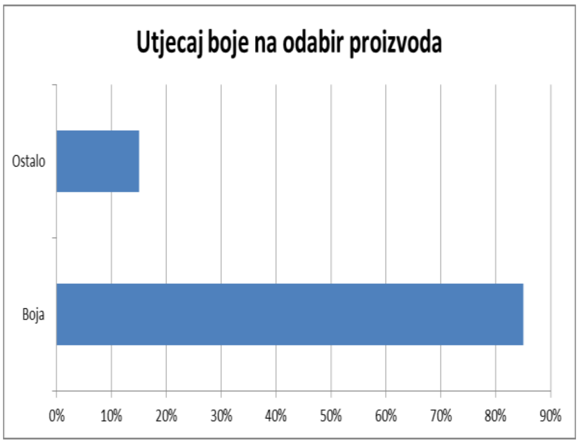
Psihologija boja, jedan od glavnih alata marketinga danas. Istraživanja pokazuju kako se elementi poput vlastitih iskustava, osobnih preferencija, konteksta ili kulturoloških razlika mogu odraziti na percepciju boja kod ljudi. Koliko je boja važan alat u marketingu pokazuju i mnoga istraživanja koja dovode u vezu odluku o kupovini proizvoda i boju samog proizvoda [8,9]. Prema istraživanju Michaela Hemphilla, upotreba boje u dizajnu i proizvodu nije samo primisao, to je i jedan od najutjecajnijih čimbenika pri izboru u kupovini, što čini 85% razloga za kupovinu [10].

Boja kao marketinški alat oslanja se na ljudsko emocionalno i psihičko stanje u kojem bivamo kada percipiramo boje koje momentalno izazivaju emocionalne reakcije i asocijacije. Marketinška komunikacija odašilje željene poruke o nekom proizvodu, marki, ali i o nama samima, utječe na odluke o kupovini i konzumaciji i stvara od nas vjerne kupce kroz manipulaciju osjećajima [11]. Kod marketinga novih proizvoda od velike je važnosti razmotriti tezu da potrošačima vizualna stimulacija uvelike utječe na kupovinu proizvoda. Tako se između tri elementa – zvuka ili mirisa, teksture i izgleda, izgled izdvaja kao najvažniji element kod kupovine. Provedeno istraživanje je pokazalo sljedeće rezultate vidljive na slici 4.



Slika 4. Utjecaj izgleda proizvoda na kupovinu [12]

Izgled proizvoda prelazi 90% ukupnog doživljaja proizvoda radi čega se kupac odlučuje za kupovinu istog proizvoda. Koliko važnu ulogu igra boja unutar tog izgleda proizvoda pokazano je na slici 5.



Slika 5. Utjecaj boje na odabir proizvoda [12]

Od svih ispitanika, više od 80% se izjasnilo kako najvažniju ulogu pri kupovini ima boja. Kod marke određenih proizvoda, istraživanje pokazuje kako boja povećava prepoznatljivost marke za 80%. Time se pokazuje direktna veza između povjerenja potrošača i određene marke, a ostvaruje se lojalnost marki i proizvodu.

2.2. Oglašavanje za djecu

Oglašavanje za djecu je prezentacija informacija, proizvoda i usluga djeci, koje su definirane nacionalnim pravima i standardima oglašavanja i marketinga [13]. Oglašavanje za djecu provodi se putem tradicionalnih medija poput televizije, radija i tiskovina, pri čemu se poseban naglasak stavlja na nove medije poput Interneta i ostalih elektroničkih medija. Osim ove jasne podijele na načine oglašavanja, rasprava se proširuje i na aspekte ambalaže, oglašavanja unutar trgovina, sponzoriranih događanja i promocija.

Djeca obožavaju boje, ali ih i nešto drugačije vide i percipiraju od odraslih. Boja je prva koju djeca mogu raspoznati. U najranijoj dobi od šest tjedana do dva mjeseca, dječji vid prolazi radikalne promjene. U prvom mjesecu života mogu percipirati žutu, narančastu i crvenu, nakon čega slijede tirkizna, plava, ljubičasta i zelena. U razdoblju od tri do četiri mjeseca djeca mogu raspoznati boje na način kao i odrasli [14].

Mnogobrojna znanstvena istraživanja pokazuju kako se vrlo brzo preferencija prema nekim bojama mijenja u jako kratkom roku. Najčešće djeca mlađa od 10 godina crvenu i žutu nazivaju svojim omiljenim bojama. Nakon desete godine života sve više uvode plavu boju kao omiljenu čime se dolazi do saznanja kako im se vid razvio u smjeru da prepoznaju nijanse u potpunosti. Nadalje, brojna istraživanja pokazuju kako djevojčice vole ružičaste i ljubičaste boje dok su omiljene boje dječacima crna ili plava te ostale tamnije boje. Ukoliko na policama vidimo jake boje na ambalaži tada možemo biti sigurni da proizvođači znaju točno što žele, prodati proizvod emocionalnim utjecanjem na djecu [15].

3. ANALIZA KORIŠTENJA BOJA U DJEČJIM MEDIJIMA I MARKETINGU

U ovom dijelu rada analizirano je nekoliko domaćih časopisa za djecu te nekoliko marketinških akcija.

3.1. Boje u dječjim časopisima – medijima

Dječji časopisi na području Republike Hrvatske izdaju se uglavnom kao tjednici i mjesečnici. Nekoliko naslovnica časopisa za djecu osnovnoškolske dobi, zanimljiv su primjer kako valja paziti na odabir boja.

Slika 6. Naslovnice časopisa Smib [16]

Jasno se vidi česta uporaba primarnih boja i sekundarnih boja. Podjednako se koriste kako hlade tako i tople boje. Prema prethodnim primjerima može se primijetiti kako se hladne boje koriste za veće površine, što samo pokazuje da odabir ovih boja smanjuje napetost djeteta i usmjerava veću zainteresiranost na istaknute, manje obojene uglavnom tople površine i oblike. Ilustracije su prilagođene dječjoj dobi ali su isto tako boje na samim ilustracijama prilagođene kako bi privukle interes te ponekad ne odražavaju stvarnu boju predmeta ili pojava. Sam logo mijenja svoje boje ovisno o cjelokupnom dizajnu naslovnice. U skladu s tonalitetima i mapama boja koje se pojavljuju, često su jednobojne ali se također ponavljaju i naslovi koji koriste uglavnom primarne boje [16].

Časopis za mlade – Radost, slika 7, također je veselih boja koja su zasićene i jake, a i sama web stranica je spoj privlačnih boja, te se cijela naslovna stranica bazira na jednoj primarnoj boji, plavoj. Plava boja asocira na vedrinu, nebo, oblake ali i odaje dozu povjerenja i integriteta. Naslone stranice časopisa u skladu su s vizualnim identitetom i mijenjaju se od mjeseca do mjeseca. Logotip je također jednobojan po potrebi, ali je u većini slučajeva kombinacija primarnih i sekundarnih boja [17].

Slika 7. Naslovna stranica web stranice Radost [17]

3.2. Marketing za djecu

Osim što se koristi razumijevanje konzumerističkih navika djece i roditelja, psihologija boja igra veliku ulogu u sveukupnom dizajnu i načinu prodaje proizvoda. Kod marketinga za djecu koriste se primarne i sekundarne boje, izbjegavaju se uzorci i kompleksniji oblici u izradi vizuala. Dukatino, jedan od primjera s hrvatskog tržišta na kojem se može vidjeti primjena svih dosad spomenutih načela [18].

Slika 8. Dukatino maskota [18]

Dukatino maskota je žute boje, dok su najvažnije činjenice za roditelje istaknute u tri različite boje i to primarne. Žuta je boja na koja djecu potiče na plač, a emocionalni doživljaj koji žuta ostavlja je sreća i energičnost što korespondira s marketinškim navodima za ovaj proizvod.

Slika 9. Dukatino web promocija [18]

Na slici 9 može se vidjeti savršena uporaba zelene, crvene i plave boje. Koriste se navedene boje u kombinaciji sa žutom koja je dio cjelokupnog vizualnog identiteta i boja maskote. Analizirajući pojedine elemente na ovoj slici, vidljivo je kako je kuća koja prezentira dom i stabilnost, crvene boje – snažna, energična i topla, karakteristično zeleni okoliš i prostrano plavo nebo. Povezivanje stvarnih, iskustvenih elemenata s idejom koja se prenosi odražava bliskost, iskustvo i potiče emocionalna stanja koja su djeca do određene dobi imala prilike iskusiti [18].

Još jedan hrvatski proizvod namijenjen djeci – Jana Junior voda, slika 10. Prozračnost, čistoća i zdravlje vežu se na činjenicu da se prodaje voda, zdravi i osvježavajući napitak ali je potrebno ugoditi i dječjem oku. Inače tipično svijetlo plavo izdanje Jana vode u manjoj militraži, ukrašeno je vibrantnim bojama i logotipom koji na prvi pogled opisuje o čemu je riječ. Posebna izdanja ove vode još su više ukrašena bojama, a kod primjera koji se vidi na slici 11. pojavljuje se i Jana voda s okusom cole, koja je prikazana kao tamno smeđa boca s primjesama crvene [19].

Slika 10. Jana voda za djecu [19]

Slika 11. Jana Junior voda s okusom cole i višnje [19]

4. ZAKLJUČAK

U skladu s očekivanjima, svi razmotreni portali, marketinške kampanje i časopisi za djecu odgovaraju saznanjima koja postoje o načinu percepcija boje kod djece. Pregledani materijali pokazuju kako se u marketingu i medijima za djecu koriste jake i zasićene boje koje dječje oko može bolje percipirati. Kako dječje oko ne raspoznaje tonove i nijanse određene boje jako dobro, grafički dizajneri odlučuju se za korištenje istih u puno manjoj mjeri. Crvena, zelena i plava boja, dominiraju u svim materijalima, dok se tu koristi I žuta boja. Odnos korištenja hladnih i toplih boja je podjednak.

Sve boje koriste se podjednako na većim površinama, dok su segmentirani dijelovi kojima je namjena istaknuti, izdvojiti ili odjeliti također jednobojni, za koji se često koriste komplementarne boje. Smeđa boja i akromatske boje, te njihovo nijansiranje je izbjegnuto u potpunosti. Čak su i likovi ili objekti koji su u stvarnosti, obojeni nekim od tih boja, uspješno izbjegnuti i prikazani kroz najsličniju već korištenu boju.

Zanimljivo je također napomenuti kako se često u medijima pojavljuje narančasta boja, koja je prema statističkim podacima odraslima najmanje omiljena boja, dok je kod djece široko prihvaćena. Topla je, za razliku od crvene, nije previše agresivna, ali ujedno nije niti frustrirajuća za malu djecu poput žute. Često se koristi plava boja, koja je jednako prihvaćena kod ženske i muške djece, ali ujedno i kod odraslih ljudi.

Marketing i mediji za djecu tako prate sva relevantna saznanja o segmentiranosti tržišta za koje stvaraju proizvod, prate trendove u području psihologije boja i prilagođavaju se aktualnoj potražnji. Cilj marketinga za djecu je privući dijete, ali je posljedično i cilj privući roditelje koji su financijski sposobni kupiti neki proizvod ili konzumirati sadržaj. Pronađe li se način za uspješno kombiniranje boja koje su zanimljive djeci i roditeljima, stvoren je početni uvjet za kupovinu i konzumaciju proizvoda.

LITERATURA

[1] Zjakić, I.; Milković, M.: Psihologija boja, Varaždin, 2010.

[2] Parac-Osterman, Đ.; Osnove o boji i sustavi vrjednovanja. Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Grafički zavod Hrvatske, d.o.o., Zagreb, ISBN 978-953-7105-11-2, 2007.

[3] Hunjet, A., Parac-Osterman, Đ., Vučaj, E. (2013). Statistic analyses of the Color experience according to the age of the observer. Collegium Antropologicum, Vol. 37, Suppol 1, 83-91.

[4] Hunjet, A., Parac-Osterman, Đ., Benšić, M. (2006). Utjecaj boje okoline na doživljaj žutog i plavog tona/Influence of Ambient Colour on the Sensation of Intensity of Yellow and Blue Hue. Tekstil, 55(3), 121-126, ISSN 0492-5882

[5]http://www.carnet.hr/upload/javniweb/images/newsimg/3634/File/Scenarij%20u%C4%8Denja%20-%20web-kolaboracijski%20sat%20povodom%20IYL%202015.pdf, dostupno 22.10.2015.

[6] http://www.handprint.com/HP/WCL/color2.html, dostupno 22.10.2015.

[7]http://web.zpr.fer.hr/ergonomija/2003/kodrnja/tablica1.gif (Dostupno 11.8.2016.)

[8] Kesić, T.; Ponašanje potrošača, Zagreb, 2006.

[9] Kesić, T.; Integrirana marketinška komunikacija, Zagreb, 2003.

[10] Hemphill, Michael. "A note on adults' color–emotion associations." The Journal of genetic psychology 157.3 (1996): 275-280 str

[11] Eisman, Leatrice, Patrone Guide to Communicating with color, Sarasota: Grafix Press, Ltd, 2000. Print

[12] https://blog.kissmetrics.com/gender-and-color/, dostupno 22.10.2015.

[13]http://www.unesco.org/new/en/education/themes/strengthening-education-systems/early-childhood/, dostupno 22.10.2015.

[14] http://medintel.com.pl/en/how-children-perceive-colors/, dostupno 22.10.2015.

[15] https://en.wikipedia.org/wiki/Color_psychology#cite_note-WW-10, dostupno 22.10.2015.

[16]http://www.skolskaknjiga.hr/hrv/page.asp?cID=casopisi&skola=null&razred=null&predmet=null&proizvod=CS&act=browse dostupno 22.10.2015.

[17] http://www.radost.hr/ dostupno 22.10.2015.

[18] http://www.dukat.hr/hr/proizvodi/dukat/dukatino dostupno 22.10.2015.

[19] http://www.jana-water.com/hr/jana-junior dostupno 22.10.2015.

BANKNOTE CHARACTERIZATION USING FTIR SPECTROSCOPY

KARAKTERIZACIJA NOVČANICA PRIMJENOM FTIR SPEKTROSKOPIJE

Katarina Itrić[1], **Damir Modrić**[1]

[1] University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska

Abstract

Counterfeit methods are more sophisticated than ever before, so it is necessary to implement as many different methods as possible to get reliable information on the origin of the banknotes. FTIR spectroscopy provides exactly this, a different approach to the identification of different banknote components, from the paper itself, to the characterization of the inks, holograms and watermarks. This paper will examine similarities and differences in the composition of paper used for making banknotes in six different currencies, and at the same time deal with the characterization of the unique features of a particular currency. Also, consistency within the particular currency will be examined by comparing multiple banknotes of the same denomination.

Keywords: *banknote, FTIR spectroscopy, counterfeit.*

Sažetak

Metode krivotvorenja su sofisticarnije nego ikada prije, što automatski ukazuje na potrebu implementacije što većeg broja različitih metoda prilikom istraživanja podrijetla novčanica. FTIR spektroskopija pruža upravo to, drugačiji pristup idetifikaciji različitih komponenata novčanice, od samog papira do sastava bojila, holograma i/ili vodenog žiga. U radu će se ispitati sličnosti i razlike u sastavu papira korištenog u proizvodnji novčanica za šest različitih valuta, te će se u isto vrijeme istražiti jedinstvene karakterisitke pojedine novčanice. Konzistentnost unutar pojedine valute ispitati će se usporedbom većeg broja novčanica iste nominalne vrijednosti.

Ključne riječi: *novčanica, FTIR spektroskopija, krivotvorena novčanica.*

Corresponding author: Katarina Itrić, katarina.itric@grf.hr

1. INTRODUCTION

Counterfeiting money is one of the oldest criminal activities; it dates back all the way to the 5th century AD, and it got more and more sophisticated during the centuries.

Every year, approximately 600 000 Euro notes are removed from the circulation [1]. As for Croatia, a total of 353 counterfeit Kuna banknotes were withdrawn from circulation in the first six months of 2016, which is an increase of 64.2% relative to the number of counterfeit Kuna banknotes registered in the same period in 2015 [2]. In the same period, 72 counterfeit US dollar banknotes were registered, as well as 206 counterfeit euro banknotes.

The authentication of detected counterfeit banknotes has shown that counterfeiters often imitate some security features, such as the security thread, watermark, hologram and optical variable ink element.

In order to prevent banknote counterfeiting, every new edition increases the number of security elements of the banknotes, from adding security threads that react to UV light, 3-D security ribbons woven into paper, watermarks, colour shifting inks, in addition to micro printing and raised printing elements. Of course, paper itself contains additional security fibres. Naturally, the number of counterfeit element depends on the denomination of the banknote.

Nearly all modern banknotes incorporate multiple anti-counterfeiting devices. Some, especially high-denomination notes, may have as many as fifty such elements, some obvious, some secret. This range from multiple alphabetical fonts, differing sizes and shapes for letters and digits in serial numbers, to special inks that can only be seen under ultra-violet or infrared light. Heat transfers of optical variable devices (OVD) and/or holograms are also favoured on modern banknotes

Through history, cotton paper was used for hundreds of years as a basis for the major currencies, and it is still widely spread due to its customizing ability during the production process with security threads, embedded watermarks and machine-readable elements while at the same time offering unlimited opportunities for attractive banknote design due to its high print quality. Eventhough most of the generally used banknotes around the world are made of paper; different plastic materials are emerging and proving themselves useful.

2. MATERIALS AND METHODS

Since it is much easier to forge banknote with a similar visual characteristic as the original than to produce a banknote with the identical chemical composition as the original FTIR spectroscopy is great solution for the genuine validation.

FTIR spectra of samples were recorded in ATR mode, as the method is suitable for determining the composition of organic binder materials and in some respect the identification of pigments. Regarding inorganic pigments, many of them have characteristic absorption bands in the mid-IR region, but at the same time there are many that either do not absorb in that region at all or have absorptions that have their peaks at the low wave number end and are not characteristic enough [34]. The penetration depth (d_p) of the IR radiation into the sample depends on the wavelength (λ) of the IR radiation, the angle of incidence of the radiation (ϑ), the refractive index of the ATR crystal (n_c) and the refractive index of the sample (n_s):

equation(1)

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi} n_c \left[sin^2\theta - \left(\frac{n_s}{n_c}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

FTIR spectra were recorded by FTIR IRAffinity-21 spectrometer with the Specac Silver Gate Evolution as single reflection ATR sampling accessory with the angle of incidence at 45° and a ZnSe flat crystal plate (index of refraction 2.4). A total of 15 cumulative scans were taken for each sample with the resolution of 4 cm^{-1} in the spectral range 600–3700 cm^{-1}.

Tab. 1: Currencies used in the study

Currencie	Denomniation	Number of banknotes	Denomniation	Number of banknotes
Croatian kunas	50	7	20	5
US dollars	100	1	1	1
Russian ruble	500	1	50	1
Indonesian rupiah	5000	1	1000	1
Euro	50	1	10	1
Romanian leu	10	1	1	1

3. RESULTS

Result of the measurements are given in Fig. 1-16. Spectra of paper used for printing 50kn notes for all seven samples are shown in Fig. 1. Kuna banknotes are printed on multicolour paper made of 100% cotton fibre [3]. Since the same spectra were obtained for the both of the examined denominations, 50 Kuna's and 20 Kuna's, only the spectra of 50 Kuna notes will be given.

All seven spectra of 50kn notes, regardless of their date of issue or their current condition, show almost identical paper composition, which implies a great reproducibility within the same denomination notes. Same can be said for the spectra of the hologram within the same samples (Fig.2). In the Figure 1, clear evidence of the cellulose substrate is given with the peaks from 1160-998cm^{-1} and at 898cm^{-1}.

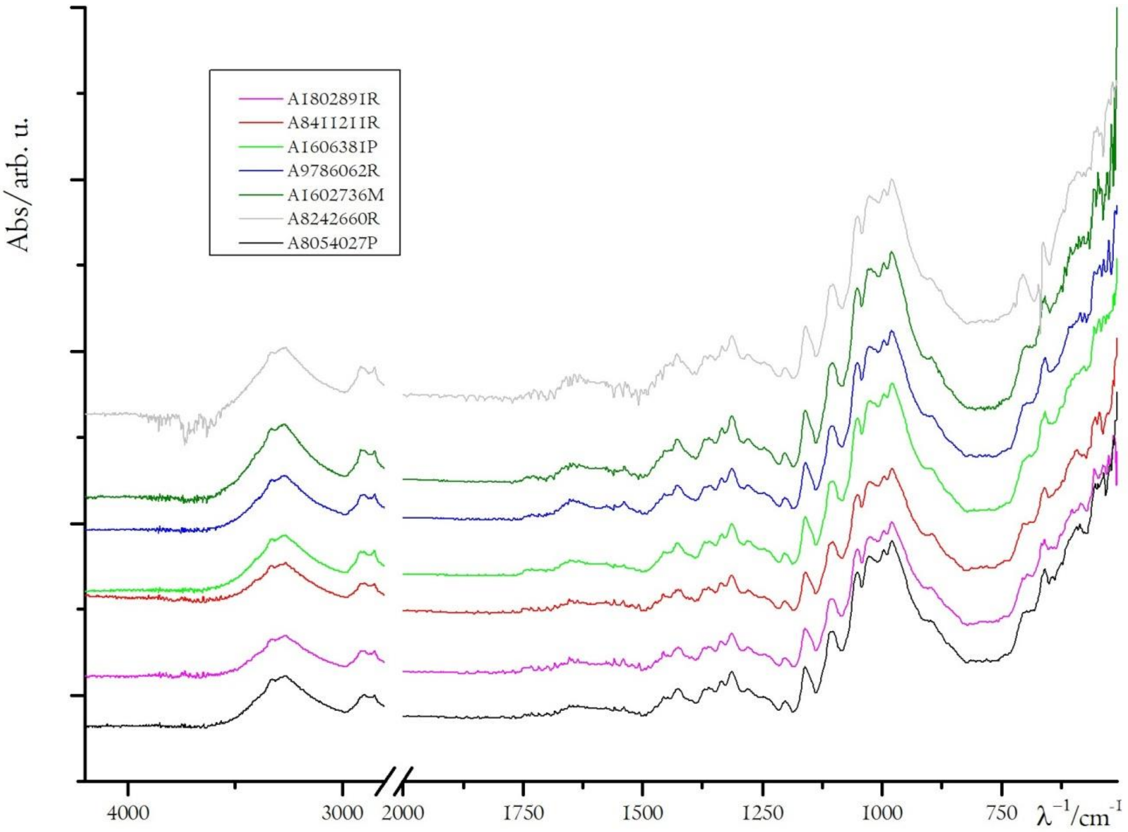


Fig. 1: FTIR spectra of paper used for 50 kn notes

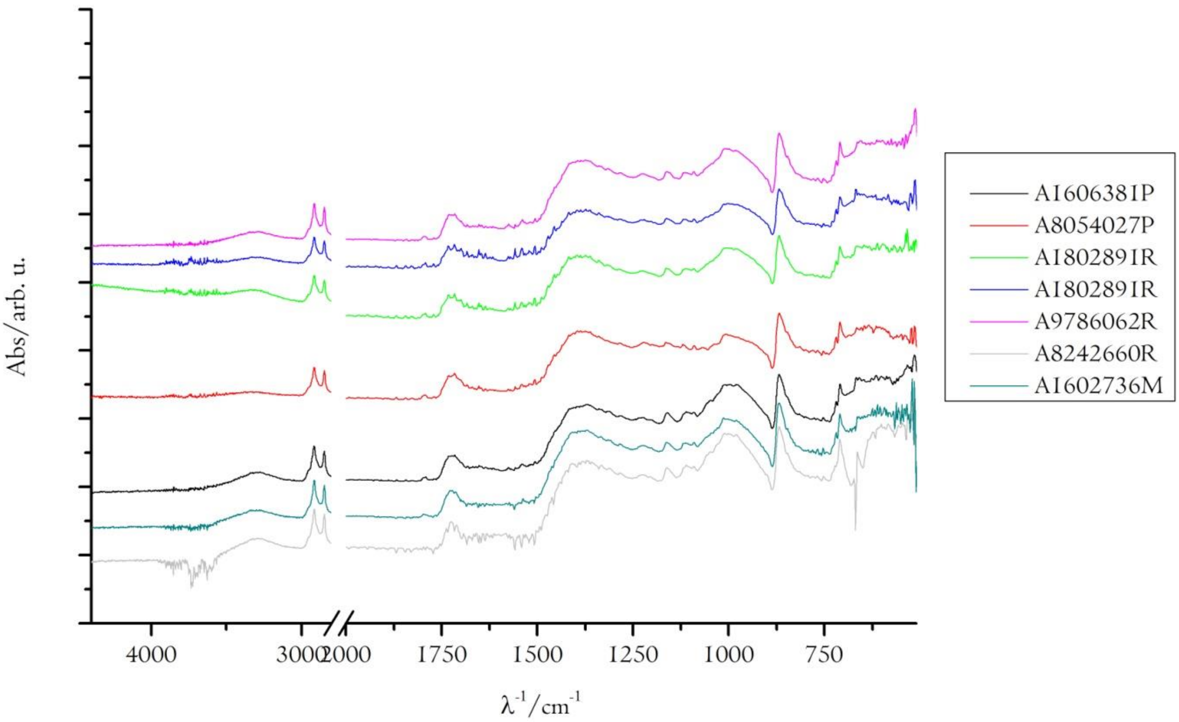


Fig. 2: FTIR spectra of holograms printed on 50kn notes

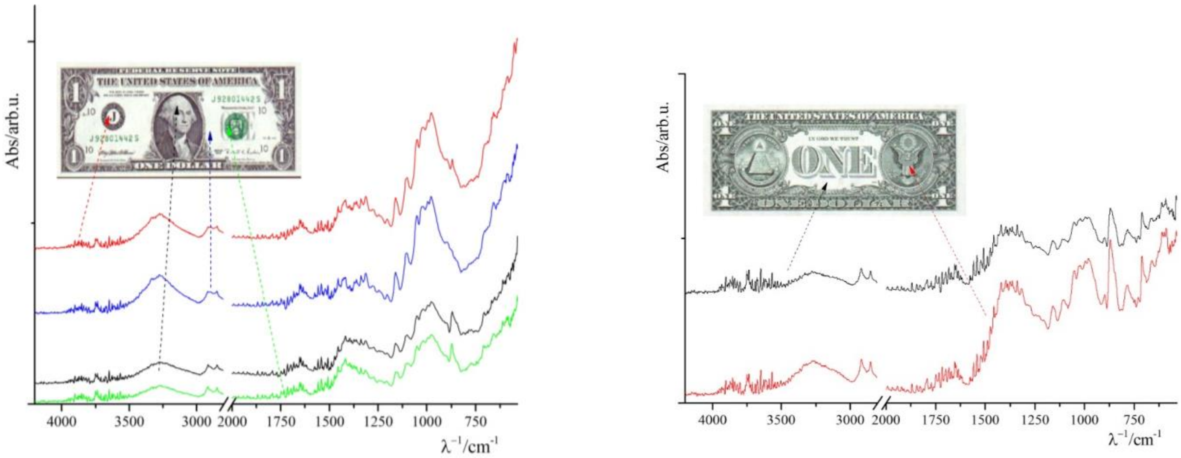


Fig. 3: FTIR spectra of 1 dollar note: a) front side b) back side

FTIR spectra of 1 dollar note shows again characteristic peaks of the cellulose substrate with the peaks from 1160-998cm^{-1} and at 898cm^{-1}, in an addition, spectra of treasury seal and the portrait of George Washington, show an extra band at 870cm^{-1} which can be attributed to $CaCO_3$ responsible for the relief appearance. The intensity of the cellulose peaks is influenced by the composition of the paper, which is 25% linen, and 75% cotton. Spectra from the backside show the same peaks, with different intensities.

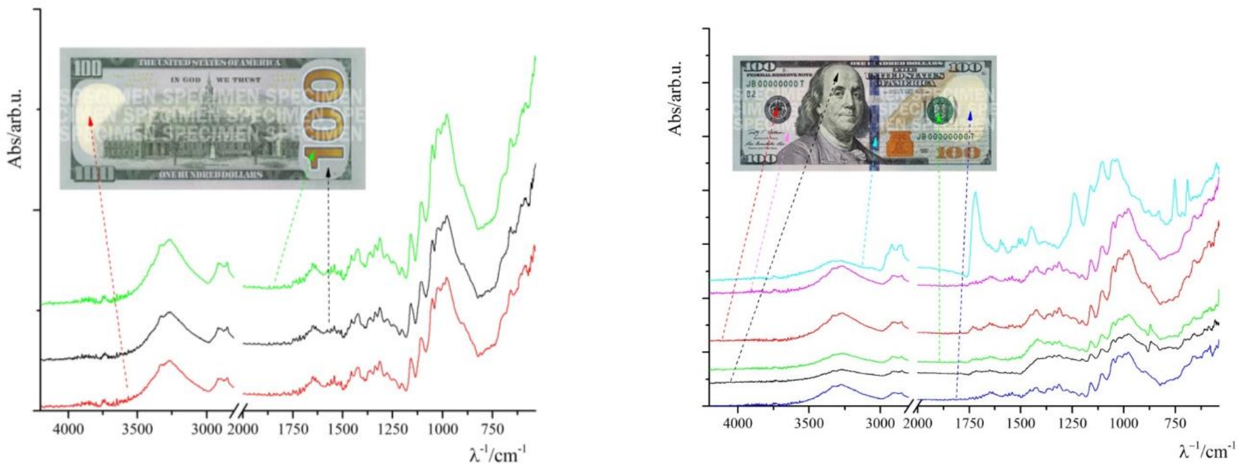


Fig. 4: FTIR spectra of 100 dollar note: a) back side b) front side

Backside of the 100 dollar note (Fig. 4), again confirms the equality, while the front side gives different spectra for characteristic areas (Fig. 4), 3D security ribbon includes strong absorption peaks at 1700,1280,825 and 750 cm^{-1}, treasury seal and the Benjamin Franklin portrait spectra show the additional peak characteristic of $CaCO_3$ connected with the raised printing, while the federal reserve seal, watermark and the suptrat itself show the characteristic cellullose bands, mentioned already.

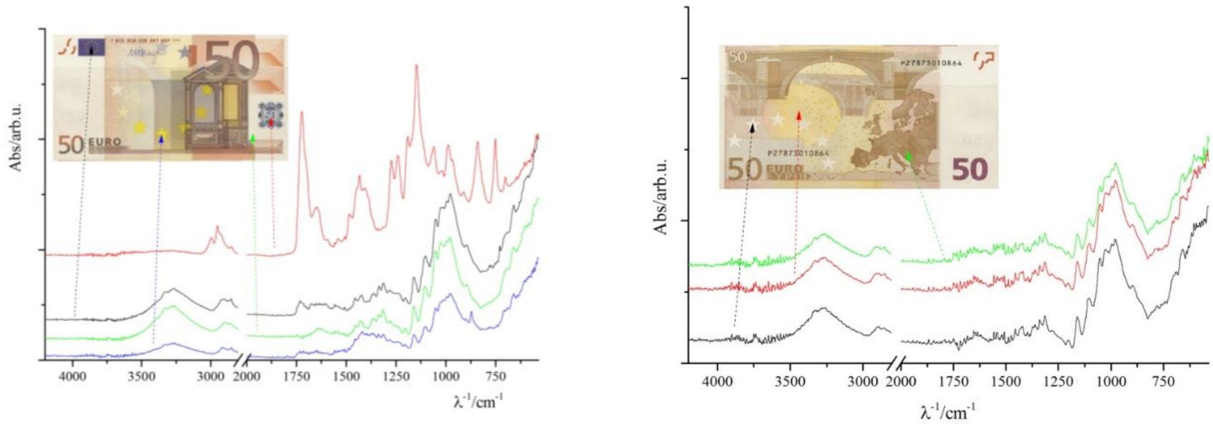


Fig. 5: FTIR spectra of 50 euro note: a) front side b) back side

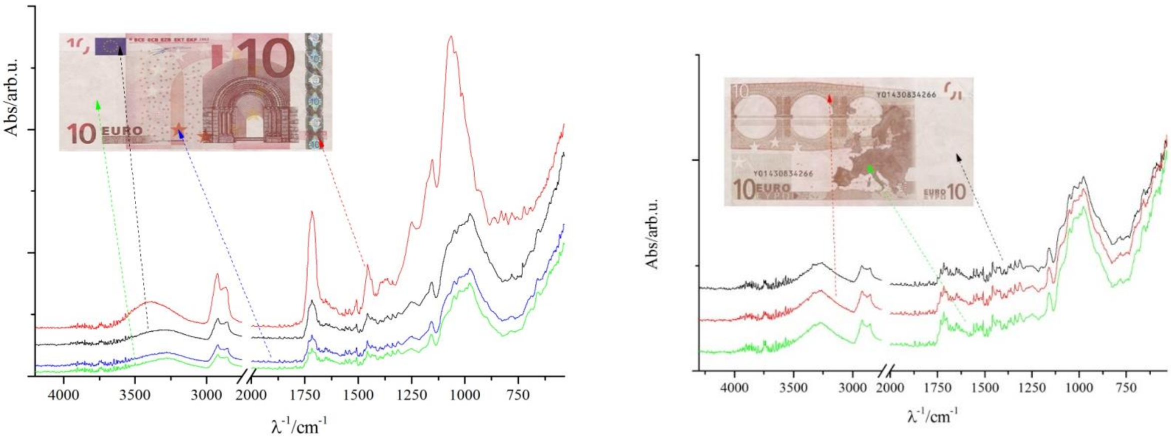


Fig. 6: FTIR spectra of 10 euro note a) front side b) back side

Euro banknotes are made of 100% cotton fiber, so their spectra is similar to the Croatian Kuna banknotes. The hologram spectra of 50euro note includes characteristic peaks at 1725, 1645, 1434, 1271, 1242, 1186, 1146, 1067, 991, 838, 757 cm^{-1} which are characteristic to the plastic film that covers the hologram. The hologram spectra of 10 euro note (Fig. 6) includes a lower number of peaks than in the spectra obtained in the 50 euro note; characteristic peaks are at 1725, 1434, 1271, 1242, 1186 and 1146 cm^{-1}.

The difference might arise in the origin of the banknotes, since 50 euro note was made in Germany, while the 10 euro note was made in Spain. From the figure 5, it is clear that the spectra from the back side of the 50euro banknote show identical compposition, regardless of the position from which the spectra was obtained. The same thing can be said for the back side of 10 euro note as well (Fig 6).

The 50 and 500 ruble banknotes are printed on high quality cotton paper (50 ruble on light-blue paper, and 500 ruble on light purple paper).

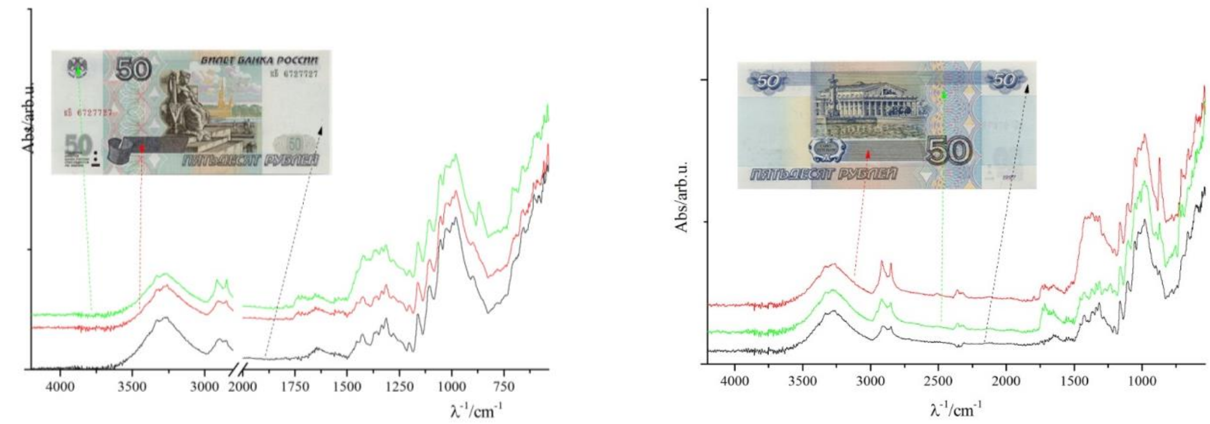


Fig. 7: FTIR spectra of 50 ruble note a) front side b) back side

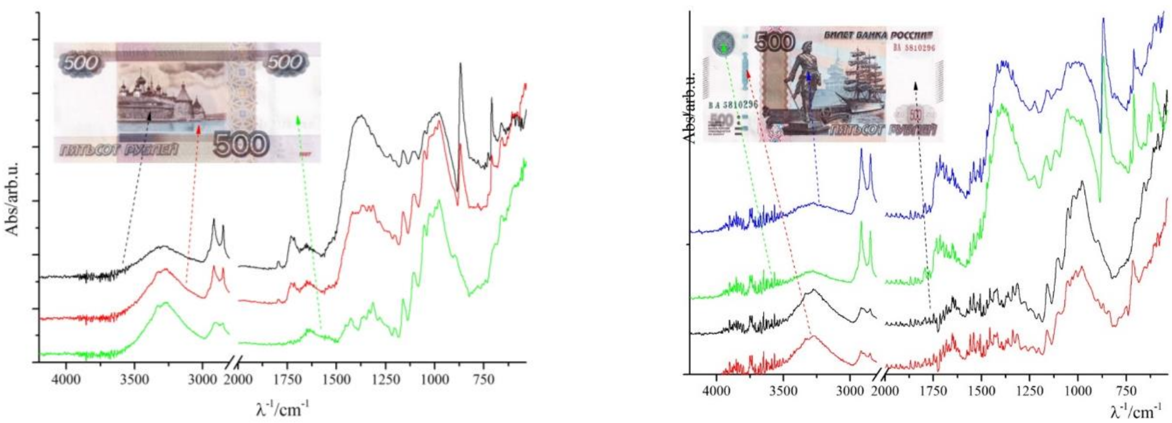


Fig. 8: FTIR spectra of 500 ruble note a) front side b) back side

Romanian leu notes are unlike most other currencies which are cotton based, made of composed polymer. 1 leu notes (Fig. 9) can be identified by their spectra with characteristic peaks at 1050, 1130, 1250, 1600-1500 and 1700 cm^{-1}. The spectra are the same from both sides with the exception of eagle shaped window, and an extra peak at 890cm^{-1} in the spectra of the monastery at the backside.

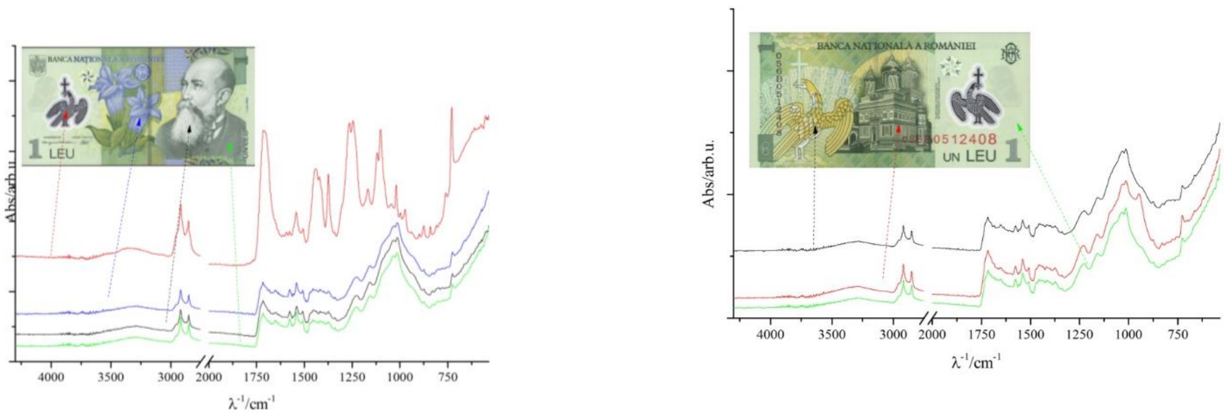


Fig. 9: FTIR spectra of 1 leu note a) front side b) back side

Transparent window of 10 leu note (Fig. 10) has the same spectra as the transparent window of 1 leu note.

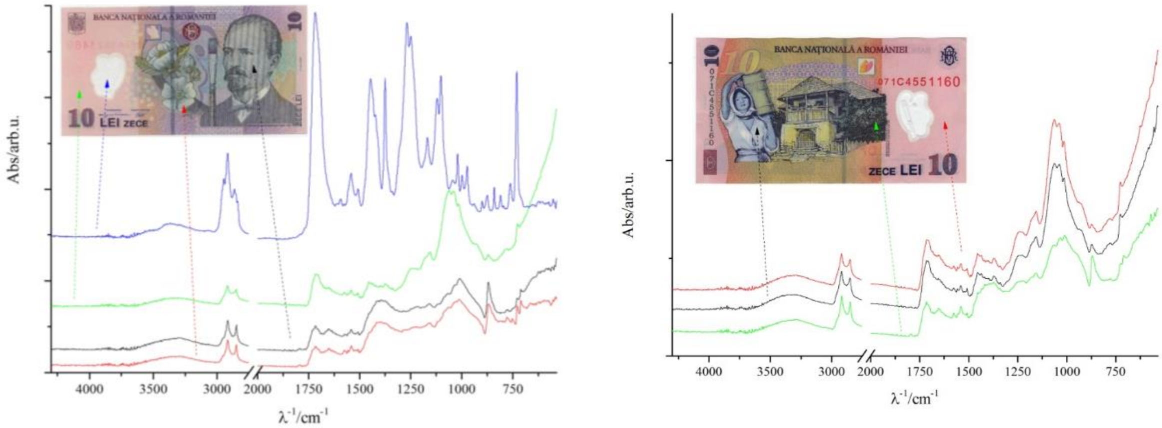


Fig. 10: FTIR spectra of 10 leu note a) front side b) back side

Indonesian rupiahs are made of long fibers from any kind of wood, or a mix of different types of wood, with the abacá fiber used as a preferable material. Cellulose based material (Fig. 11) is confirmed with the peaks in the region from 1160-998cm^{-1}, again with the clear evidence of $CaCO_3$ at 877cm^{-1} associated with the relief elements. Same reasoning and conclusion can be applied while analyzing 5000 rupiah note (Fig. 12).

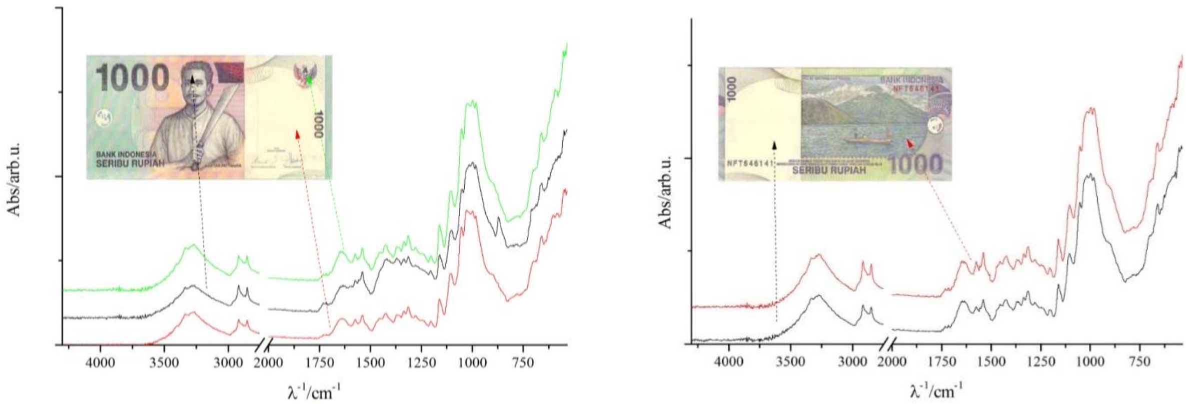


Fig. 11: FTIR spectra of 1000 rupiah note a) front side b) back side

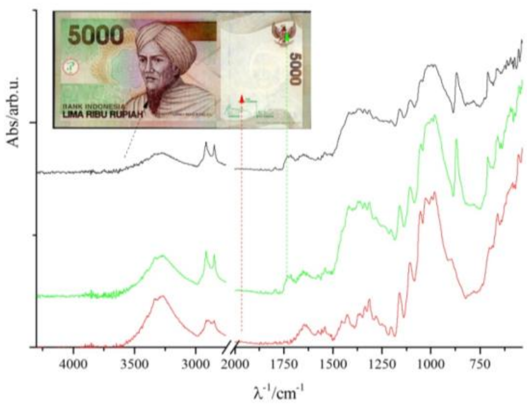


Fig. 12: FTIR spectra of 5000 rupiah note

4. CONCLUSION

Our measurements confirmed that the production of banknotes, and especially inks vary from country to country, which is clearly seen in the obtained FTIR spectra.
Spectra consistency was confirmed within the same denomination of the currency regardless on the condition of the banknote itself.
Since the high quality forged notes can possess fluorescent inks, holograms and metal strips, the process of identifying the counterfeit notes is becoming extremely challenging. Once the FTIR spectra of the genuine notes are obtained, it is quite easy, even for a non-scientist to compare the main peaks of the forged and genuine banknotes. It also allows us to group fakes according to the similarities of their spectra, which is beneficial in the process of investigating their origin.
The more areas of banknotes are being measured the larger data set is obtained resulting in higher probability of discriminating between original banknote and a counterfeit note.

REFERENCES

[1] European Central Bank News Release, 10 January 2013-Biannual information on euro banknote counterfeiting

[2] https://www.hnb.hr/documents/20182/855655/e-statistika-krivotvorina1-6-2016.pdf/0a5fccf0-e766-4086-80c5-352625ee53f9 consulted on 1Jun 2017.

[3] http://old.hnb.hr/novcan/eobljnov.htm consulted on 1Jun 2017.

MOGUĆNOSTI PAMETNE AUTOKOREKCIJE I DINAMIČNE OBRADE FOTOGRAFSKIH MATERIJALA NA STRANI KLIJENTA

POSSIBILITIES FOR SMART CLIENT-SIDE AUTOCORRECTION AND DYNAMIC SELF-ADJUSTMENT OF PHOTOGRAPHIC CONTENT

Trpimir Jeronim Ježić, Vladimir Cviljušac, Klaudio Pap

[1]Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet , Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Fotografski proizvodni lanac, od odabira motiva do prikaza reprodukcije potrošaču, čini slijed proizvodnih karika koje se danas uvelike oslanjaju na računalnu tehnologiju kao sredstvo automatizacije postupaka. Svaka takva točka uključivanja računalne tehnologije u proizvodni lanac nudi mogućnost uključivanja pametnih algoritama za obradu i klasifikaciju primljenih podataka, te stvaranja povratnih petlja u svrhu optimizacije postupka. Rad izlaže, ispituje i uspoređuje mogućnosti dviju standardnih web tehnologija, HTML5 Canvas i SVG 2.0, kao tehnologija koje se uključuju na strani klijenta. Usredotočavajući se na sam kraj lanca proizvodnje prikaza slikovnih sadržaja preko *weba*, rad istražuje opseg prethodnih koraka koje spomenute tehnologije mogu preuzeti na sebe putem pametnih algoritama za dinamičnu autokorekciju boja i obradu slikovnih materijala, te iznosi pogodnosti i mogućnosti koje takav pristup otvara za optimiziaciju organizacije proizvodnje.

Ključne riječi: *računalna fotografija, piksel grafika, HTML5 Canvas, SVG, web dizajn.*

Abstract

The chain of photographic production, starting from the choice of motive and ending with its pictorial representation to the end user, comprises of a series of steps which are nowadays increasingly dependent on computational technologies in automatizing its processes. Each of the points, introducing the computational technologies into the production chain, provides a possibility to include smart algorithms for adjustment and classification of input data, as well as for the creation of recurring loops with the purpose of optimizing the process. The paper presents, tests and compares the capabilities of two standard client-side web technologies: HTML5 Canvas and SVG 2.0. By focusing on the final step of the web production chain, the paper explores a range of the preceding production steps which these technologies can take over by using smart algorithms for tonal autocorrection and image autoadjustments. The paper also lists the benefits and possibilities that these technologies introduce for optimizing the organization of the pictorial production as a whole.

***Keywords**: Computational photography, Pixel graphics, HTML5 Canvas, SVG, Web design.*

Corresponding author: Name Surname, e-mail address

ANALIZA UTJECAJA TEHNIČKIH KARAKTERISTIKA SEMANTIČKU VRIJEDNOST POKRETNIH FOTOGRAFIJA

THE ANALYSIS OF THE IMPACT OF TECHNICAL CHARACTERISTICS ON SEMANTIC VALUES OF MOVING PHOTOS

Iva Komesar[1], Miroslav Mikota[1], Teo Žeželj[1], Martina Hajdek[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet , Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska
[2]Grafički zavod Hrvatske, Radnička cesta 210, Zagreb, Hrvatska
[1] University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldiceva 2, Zagreb, Croatia

Conference abstract / Kongresno priopćenje

Sažetak

Razvoj suvremenih grafičkih komunikacija značajno je obilježen tehničkim razvojem prije svega digitalnih i multimedijskih sustava te slijedom toga dolazi i do ubrzanih promjena koje proživljavaju i pojedini elementi grafičkih medija kao što su tipografija, ilustracije i fotografije. Dok su tradicionalni (pretežito tiskani mediji) zbog svoje prirode bili usmjereni na statične i nepromjenjive elemente, suvremene tehnologije omogućavaju i promjene u tom pogledu. U okviru grafičkih medija korisnici se sve češće susreću s dinamičnom tipografijom, animiranim ilustracijama i slično, srodne promjene doživjela je i fotografija. Fotografija izlazi iz okvira statičnog i nepromjenjivog medija gdje se dobiva ponovno mogućnost iznenaditi konzumenta privlačeći i zadržavajući njegovu pažnju. Zadržavanje statičnosti velikog dijela fotografije dok se zapis pokreta zadržava tek na njenom manjem dijelu zahtjeva novi pristup i korištenje novih metoda za procjenu kvalitete zapisa. Kako bi se osigurala visoka semantička vrijednost potrebno je osigurati i očuvanje kvalitete i tehničkih karakteristika. Cilj rada je provjeriti mogućnost korištenja NR (no-reference), FR (full-reference) ili pak RR (reduced-reference) metoda za procjenu kvalitete zapisa digitalne fotografije.

Ključne riječi: *Fotografija, novi trendovi, semantika, procjena kvalitete slike*

Abstract

The development of modern graphic communications is significantly marked by the technical development primarily of digital and multimedia systems, therefore, making some rapid changes that have influenced some elements of graphic media such as typography, illustration, and photography. While the traditional media (mainly print) stayed focused on static and unchangeable elements, modern technologies enabled vivid changes. Within the graphic media, users are more often faced with dynamic typography, animated illustrations and such. The photography also experienced such

Corresponding author: Iva Komesar, iva.komesar@grf.hr

changes. Photography communicates beyond limits of static and unchanged media that have the ability to surprise consumers by attracting and retaining their attention. Keeping the static part of a large piece of the photograph while the movement script remains only on its smaller part requires a new approach and use of new methods for quality script evaluation. In order to ensure a high semantic value it is necessary to ensure and maintain the quality of technical characteristics. The aim is to verify the possibility of using NR (no-references), FR (full-references), RR (reduced-reference) methods for evaluating digital image quality.

Keywords: *Photography, new trends, semantics, image quality assessment*

DEVELOPING A MODEL OF A STRAIN (DEFORMATION) OF A DAMAGED REINFORCED CONCRETE PILLAR IN RELATION TO A LINEAR LOAD CAPACITY

Željko Kos[1]**,Lovorka Gotal Dmitrović**[1]

[1]University North, University Center Varaždin, Department of Civil Engineering, 104. brigade 3, Varaždin, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Most researches are mainly focused on the border load strength of reinforced concrete pillar made of high strength concrete (≥ 50 N / mm2) as a supporting structural structural element. The open question remains with the bearing capacity of the damaged AB columns of concrete with a normal strength (<50 N / mm2) from the last century. There is an open question of damaged reinforced pillars load capacity on buildings built in last century from normal strength concrete (< 50 N/mm2). Based on the above mentioned questions, the planning and realization of the experiment of exploring the strain stress (deformation) in relation to the amount of the axial eccentric load, to the breakdown of the damaged reinforced concrete pillar, has begun. Through real values, a model has been developed which can predict the straining (deformation) of the deflection in relation to the size of the axial eccentric load. After testing the function of strain stress dependency and axial eccentric load, using the Statistics ver. 8, a study of statistically significant correlation in the frequency of actual and value obtained by the model using the χ2 test was performed. Through testing, it was found that there was no statistically significant difference between the values of the actual measurements and the values obtained by the mathematical model.

***Keywords**: load, strain, reinforced concrete pillar*

Corresponding author: Lovorka Gotal Dmitrovic, lgotaldmitrovic@unin.hr

1. INTRODUCTION

Pillar as a support structural element of a construction has very important impact on ductile effect and combined effectiveness of whole construction so it is essential to know it's performance in complete. There was many behavioral researchs of reinforced concrete pillars in last few decades for different types of strain's, together with researching of aspect and limitations of armature given to cracking and pillar's load capacity. All previous researches were primarly focused to linear load capacity of a construction element. Because of greater demands of load capacity, and longer lifetime together with endurance of pillars, especially in seismological unstable areas, researches are conducted mainly on reinforced steel pillars made from high strength concrete (≥ 50 N/mm^2). There is an open question of damaged reinforced pillars load capacity on buildings built in last century from normal strength concrete (< 50 N/mm^2). Question is threat to building structure as a whole, what is remaining time of service of damaged pillars and if there is possible and payable way of damaged pillars recovery. Based on the above mentioned questions, it was approached to the planning and realization of the experiment of exploring the strain stress (deformation) in relation to the size of the axial eccentric load, all the way to the breakdown of the damaged reinforced concrete pillar. Through real values, a model has been developed which can predict the straining (deformation) of the deflection in relation to the size of the axial eccentric load. The model development process has no strict rules, so modeling is first and foremost art. The only rule is that the model must provide a realistic picture of the structure and functions of the actual system and show the behavior of the system in different states, all the way from working under normal conditions to testing its work in critical situations, respectively examining the system's adaptivity to changes in key parameters.

Modeling can be explained as a process of building a representative of a real system and its use for the purpose of solving the perceived problem, where only those characteristics of the real system that contribute to the problem solving are important. The use of a well-designed model provides valuable information on problem-solving possibilities, as well as about all variants of a possible solution, and also about the possible adverse impacts and states in which the actual system can be found by changing certain features of the system [Harell R. C. and others, 1996].

Contemporary modeling of complex systems assumes the use of computers in defining requirements and model building, although the entire modeling process is still based on the knowledge, logic, abilities abilities and experience of the modeling person and can not be fully automated. The use of computers in the modeling process applies primarily to the mathematical calculations of the value of individual characteristics, because the complexity and the amount of such calculations is increasing with the geometric progression in dependence on the increase in the number of elements of the model [Jain and others, 2001].

The purpose of the model developed for this work is prediction. It involves evaluating the value (quantitatively or qualitatively) of system variables over a given time period, based on knowledge of other systems, respectively changes in the value of their variables in the same time period. Models are often developed to anticipate the effect of changing the system's driving factors or system results. Prediction models can be very simple (often empirical) but may be more complicated. They must have a certain level of accuracy in the reproduction of previous measurements and thus require calibration data and other independent verification data [Gotal Dmitrović and others, 2017].

The prediction is based mainly on quantitative data, although qualitative data can be used with them. Quantitative data refer to measurable characteristics or flows across the system and can be collected as time series, as parts of a given area, or by surveying a particular population. Qualitative data or information includes professional opinions, beliefs, or some kind of information obtained from surveys and conversations. This information can be categorized (yes / no, high / middle / low ...), but may also be descriptive or specific by regulation.

Almost every model development relies on quantitative and qualitative information. However, models based on quantitative data rely mainly on the theory or knowledge gained by iterations in the development of their conceptual model.

2. PREPAIRING OF A RESEARCH

2.1. Research of the damaged reinforced concrete pillar

The choice of an experimental pattern for measuring the strain-deformation stress at the deflection is largely dependent on the area of the slenderness of the reinforced concrete pillar, which depends on the geometric size of the model (Fig. 1) and on the way of fixing of the ends of the pillar of the so-called edge conditions (Fig. 2).

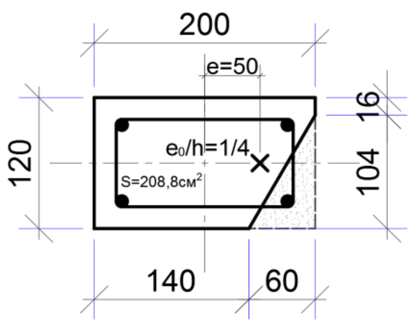


Fig. 1: Cross section

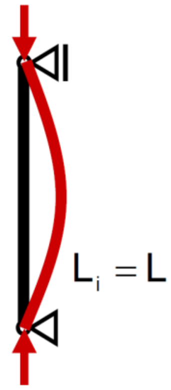


Fig. 2: Edge conditions

According to European norms (EC-2, EN) [Ref … ..] pillars are considered short and no budget is required for theory of 2[nd] order If the increase of the bending moment determined by the 1st order theory due to deformation is not greater than 10%. This is fulfilled when the condition is met:

$$\lambda = 25(\omega+0{,}9)\ (2\text{-}M01/M02) \qquad (1)$$

where are:

ω	$\frac{A_s \cdot f_{yd}}{A_c \cdot f_{cd}}$; if A_s is unknown, ω is taken 0,1
A_s	The surface of the armature in the transverse section of the element
λ	coefficient of the element slenderness
$M_{01,}M_{02}$	First-order moments at the ends - if moments are 0, ratios are taken 1,0

Review of slenderness of the reinforced concrete pillar length of 175 cm, cross section 20 x12 cm.

$$\lambda = \frac{l_0}{i} \leq \lambda_{max} \tag{2}$$

Where are:

l_0 Element deflection length

i $i = \sqrt{\frac{I}{A_c}}$ The radius of the inertia in the direction of the smaller deflection resistance

I Moment of inertion

A_c Cross-section surface

Selected is a 20 x 12 cm cross section, 175 cm long research form with the length of the damaged part of 40 cm in the middle of the height of the pillar, ie the damage is in the range of 67,5 cm to 107,5 cm height of the research form. The research form is made of concrete C 25/30 with longitudinal bars of B500 4 x 10 mm and forks B360 6 mm / 15 cm (/ 10 cm at both ends of the research form). By setting the basic parameters of the selected reinforced concrete pillar, not taking into account the damage of cross section of the research form, the slenderness was λ = 50,52, which is more than the calculated λmax = 29,61 limit. Therefore, the reinforced concrete pillar for the analysis has a slenderness greater than the boundary and a calculation is required by 2nd order theory (calculation for slender pillars).

2.2. Research form reinforced concrete pillar cross-section damage

According to the investigations of undamaged samples of the pillar [Němeček J. and others,. 2004, Rabie M., 2012] after the breakdown, there was noticed a localized type of damage of the examined samples, "wedged" shape approximately at the center of the column, depth of damage of 1/4 to 1/2 of horizontal section length and damage length 20-30% of total column length. This type of damage also occurs on the buildings of the last century, so for an experiment a similar damage was made in the shape of the rectangular triangle cross section and was placed in one of the corners of the rectangular cross section. The cathetes of the triangle are given by the "b" side of the cross section 10,4 cm and by the "h" side 6 cm (Fig.3).

2.3. Excentric axial force

Since eccentric loading of columns is often in constructed structures, and because of the assumption of increasing the deformation of the deflection in the direction of the larger inertia torque of the cross section, the eccentricity of ¼ h of axial force is determined on the half section of the column where damage is present. In the direction of the lower inertia torque of the cross-sectional area, the position of the axial force action was determined with no eccentricity (Fig. 3) for the reason that the impact of the damage to the pillar curvature would be more noticeable.

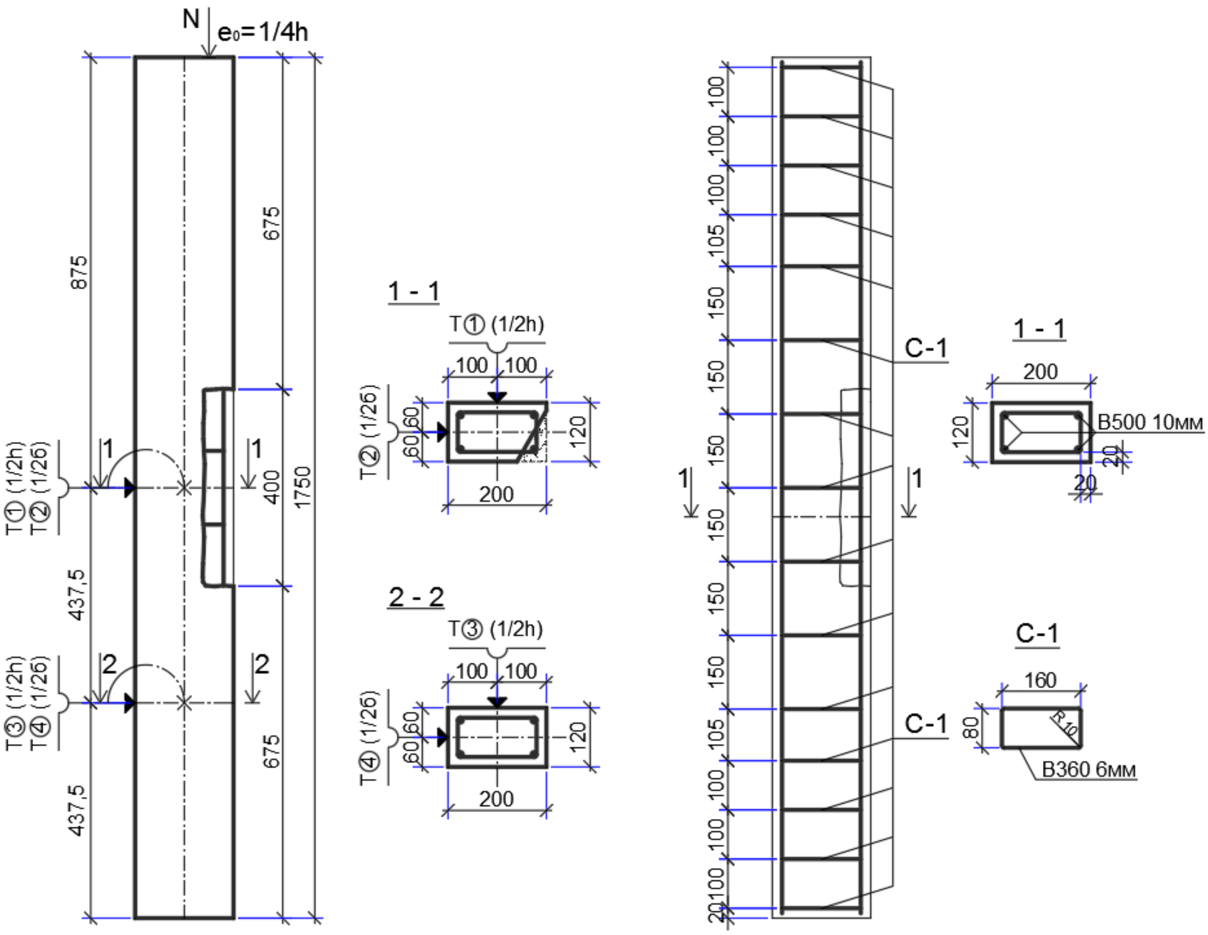


Fig. 3: Research form

3. DESCRIPTION OF MEASURING AND RESULTS

Load on both ends of the research form is applied by a hydraulic press over a metal plate witha a surface of half-size of cross-section (h / 2 · b) of the research form, located on the cross section at which damage is present. Thus, the axial force, eccentric to the height (h) of the cross section of the research form, was gradually applied and the research of the research form was measured every 50 kN at four measurement points using a 0.01 mm precision measuring instruments.

The measuring points shown in Figure 3 were placed on two undamaged sides of the research form, with right angle between, two placed at the center and two in a quarter of the height of the research pattern, planar on the half of the "b" and "h" sections of the research pattern. The expected deflection of the "b" and "h" sides outwards, relative to the vertical axis of the research form was achieved. Because of the eccentric loading and damage on the opposite side of the measurement, significant bending of the side "b" was noted, ie a larger deflection was recorded in the direction of the maximum inertia torque of the cross section, while in the direction of the minimum inertia torque moment of the cross section was markedly less deflection but in the expected direction, or side "h" opposite to the damage, it is also moved outward in relation to the vertical axis of the research form. The results obtained are shown in Tab.1

Tab. 1: Result of stress strain changes

F/Fult	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4
0	0	0	0	0
0,122	0	0,043	0	0
0,244	0,180	0,011	0,126	0
0,366	0,460	0,057	0,320	0
0,488	0,586	0,140	0,406	0,006
0,610	0,666	0,286	0,469	0,103
0,732	0,754	0,549	0,509	0,234
0,854	0,891	1,286	0,514	0,571
0,976	1,071	2,971	0,520	1,183

With the ver. 8st Stat Soft Inc. application Statistica, the stress dependency function (ε) is tested at each load point (F). According to the results obtained, in the T1 and T3 functions the strain corresponded to the logarithmic function (Fig. 4 and Fig.5) and this:

T1: $f(x)=0,962+1,1422\cdot\log_{10}x$ (3)

T3: $f(x)=0,5723+0,634\cdot\log_{10}x$ (4)

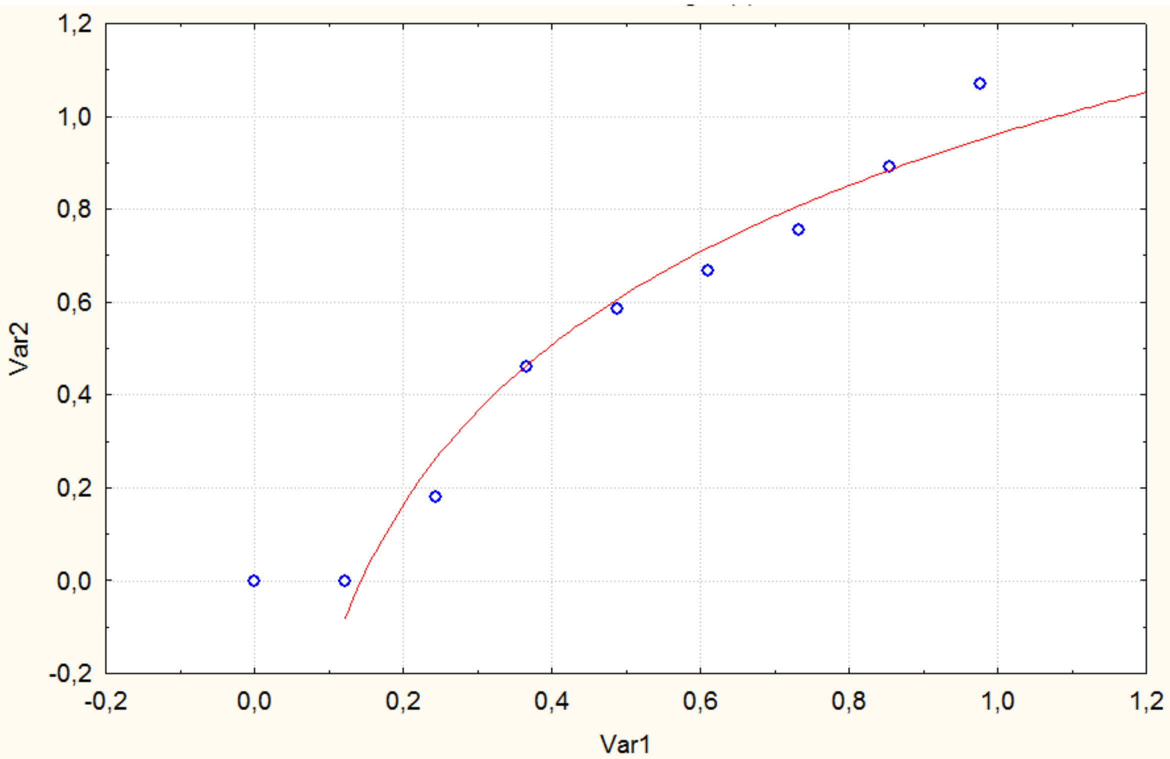


Fig. 4: Load stress dependence in item 1

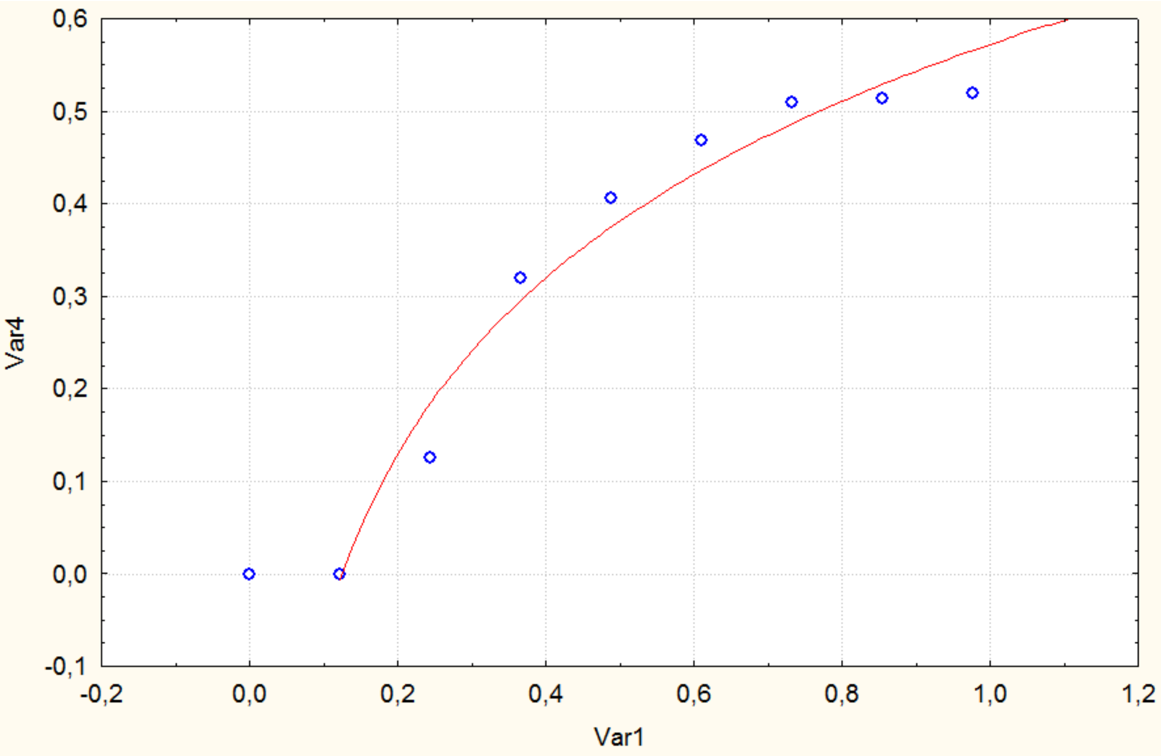


Fig. 5: Load stress dependence in item 3

Unlike points 1 and 3 in points 2 and 4 the function of the reluctance were exponential functions (Fig. 6 and Fig. 7):

T2: $f(x)=0{,}0075 \cdot e^{5{,}9489 \cdot x}$ (5)

T4: $f(x)=9{,}9514 \cdot 10^{-5} \cdot e^{10{,}0662 \cdot x}$ (6)

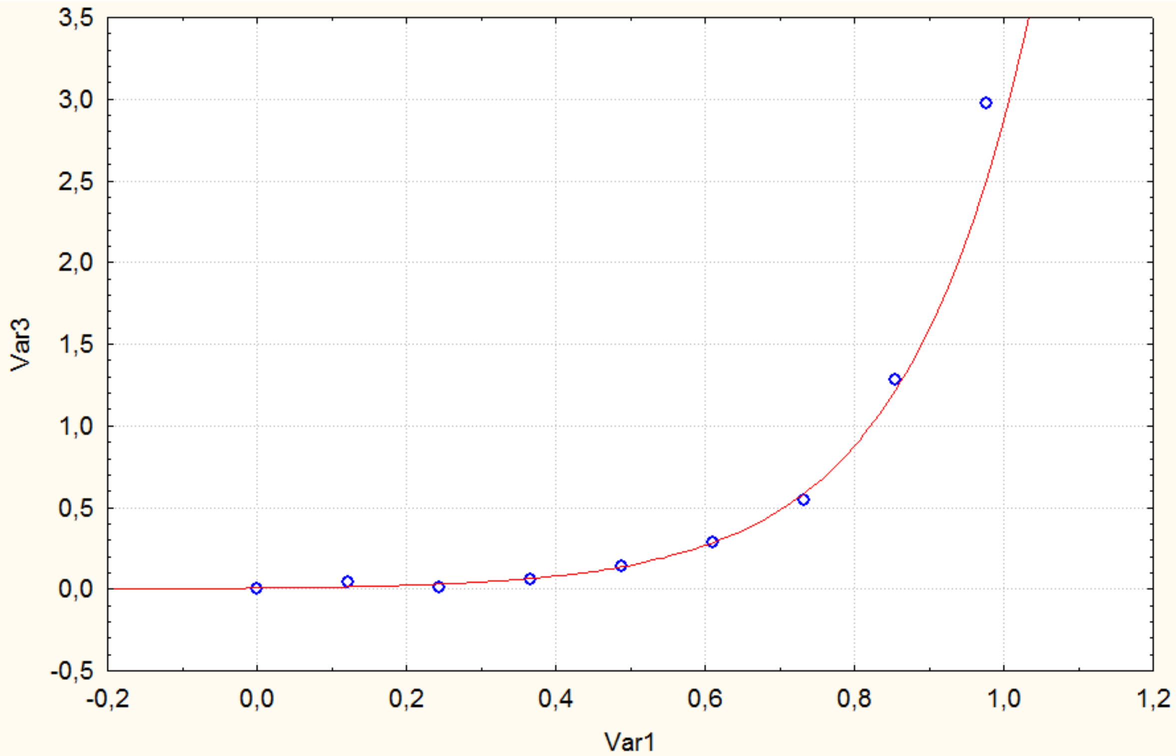


Fig. 6: Load stress dependence in item 2

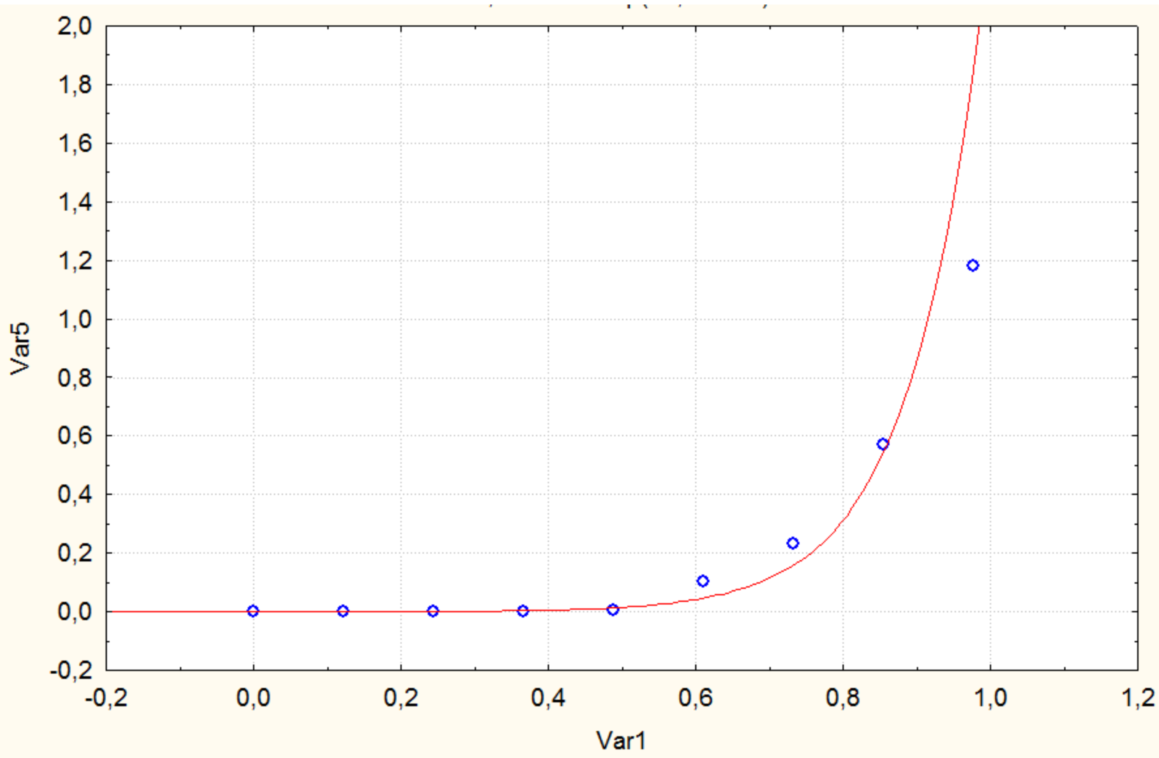


Fig. 7: Load stress dependence in item 4

With the χ^2 test, the existence of statistically significant correlations in the actual frequency and value of the computed ones was calculated. This test is used to test the significance of the difference between the obtained (fd) and expected (fo) frequencies. Defined by the formula [Šošić, I. 2006]:

$$\chi^2 = \sum \frac{(f_d - f_0)^2}{f_0} \tag{7}$$

Tab. 2: Values derived from dependency functions

F/Fult	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4
0	-	0,0075	-	0,000099514
0,122	-0,0816	0,0155	-0,0069	0,000339806
0,244	0,26228	0,03202	0,18391	0,00116032
0,366	0,46341	0,06617	0,29555	0,003962092
0,488	0,60611	0,13672	0,37476	0,013529178
0,610	0,7168	0,28252	0,4362	0,046197471
0,732	0,80724	0,58376	0,4864	0,157748416
0,854	0,88371	1,20624	0,52884	0,538656383
0,976	0,94995	2,49247	0,56561	1,839325595

$\chi 2$ test results are shown in Table 3.

Tab. 3: Values of $\chi 2$ test

	Function 1	Function 2	Function 3	Function 4
χ^2	0,026	0,374	0,017	0,136
Degrees of freedom	6	8	6	8
P	0,99999964	0,99995611	0,9999999	0,99999916
Conclusion	There is no statistically significant difference	There is no statistically significant difference	There is no statistically significant difference	There is no statistically significant difference

Differential equation system is used to show the change of tension ($d\varepsilon$) of the load change (dF):

T1: $d\varepsilon=0,962+1,1422\cdot\log(dF)$ (3)

T2: $d\varepsilon=0,0075\cdot e^{5,9489\cdot dF}$ (5)

T3: $d\varepsilon=0,5723+0,634\cdot\log(dF)$ (4)

T4: $d\varepsilon=9,9514\cdot10^{-5}\cdot e^{10,0662\cdot dF}$ (6)

4. CONCLUSION

The experiment showed that at the linear increase of the load on the research form, due to the eccentric position of the axial force and the damage on the opposite side of the measurement, a significant curvature of side "b" was recorded, that is, the larger deflection was recorded in the direction of the maximum moment of inertia. In the direction of the minimum moment of inertia there was significantly less deflection, but in the expected direction, or side "h" opposite to the damage, it also turned outward in relation to the vertical axis of the research form.

Compared to the linear increase of the eccentric axial force the deformation of the curvature took place in the form of exponential function at the points T2 and T4 and according to the logarithmic function at the points T1 and T3. Thus, deflection of side "b", although in the direction of the maximum inertia moment, takes place in exponential function, while deflection of the page "h" takes place according to the logarithmic function.

By performing a χ^2 test, it is proved that the functions describe the actual data statistically, that is, that there is no statistical difference between the actual data set and the number of data obtained by the function. The equations obtained were translated and merged into the differential equation system and a mathematical model of behavior of damaged reinforced concrete pillar made of concrete of normal strength (<50 N / mm^2) due to axial eccentric load was conceived.

REFERENCES

[1] Gotal Dmitrović, L.; Dušak, V.; Milković, M. Modeliranje informacijskih sustava za zaštitu površinskih voda, Sveučilište Sjever, Varaždin, 2017.

[2] Harell R. C.; Bateman E. R.; Gogg J. T.; Mott R. A. J. System Improving Using Simulation; PROMODEL Corporation Orem Utah, 1996.

[3] Jain S.; Choong N. F.; Aye K. M.; Luo M. Virtual factory: an integrated approach to manufacturing systems modeling; International Journal of Operations & Production Management, 21(5-6), 2001.

[4] Šošić, I. Primijenjena statistika, Školska knjiga, Zagreb, 2006.

[5] European Committee for StandardizationEurocode 2: Design of concrete structures Part 1: General rules and rules for buildings 2001.

[6] Němeček J. Effect of Stirrups on Behavior of Normal andHigh Strength Concrete Columns, Acta Polytechnica Vol. 44 No.5–6/2004.

[7] Rabie M. Behavior of R.C Columns with Poor Concrete Strength at Upper Part, Life Science Journal;9(2) 2012.

QUANTUM DOTS - JEDINSTVENI MATERIJAL ZA SIGURNOSNE SUSTAVE

QUANTUM DOTS - A UNIQUE MATERIAL FOR SECURITY SYSTEMS

Sandra Kovačević, Damir Modrić

Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

U ovom radu prikazat će se potencijalne primjene tzv. kvantnih točkica (QD) kao zaštitnog elementa u borbi protiv krivotvorenja u tisku raznih vrijednosnica. Kvantne točkice ili nanokristali su poluvodičke čestice nanometarske veličine koje mogu imati optička svojstva koja proizlaze iz pojave koja se naziva kvantno ograničenje ili kvantno zatočenje. QD je složena nanomješavina koja ima jedinstvena optička svojstva. Može se odabrati određena kompozicija, struktura i / ili veličina kvantne točkice da bi se postigao željeni spektar valnih duljina svjetlosti emitiran iz kvantne točke nakon stimulacije s određenim izvorom pobude. Budući da željeni spektralni odgovor ovisi o veličini QD, kombinacijom QD različitih veličina, može se dizajnirati jedinstveni spektar koji zatim karakterizira određeni proizvod. Tehnika ispisa koja je najviše koristi je inkjet ispis, međutim, ne postoje ozbiljne prepreke implementacije QD i u drugim tehnikama tiska (offset, flexo, ...). Generiranje preciznog sastava QD temeljenog na njihovim veličinama se može postići takav spektralni odgovor koji bi predstavljao personaliziranu zaštitu od krivotvorenja raznih tiskovina..

Ključne riječi: *Kvantne točkice, Ink jet, zaštitni tisak.*

Abstract

In this paper, we will present potential applications of so-called " Quantum Dots (QD) as a protective element in the fight against counterfeiting in printing of various securities. Quantum dots or nanocrystals are semiconductor nanoparticle particles that may have optical properties resulting from a phenomenon called quantum restriction or quantum capture. QD is a complex nano-solution that has unique optical properties. A certain composition, structure, and / or size of the quantization can be selected to achieve the desired wavelength spectrum emitted from the quantization point after stimulation with a particular stimulus source. Since the desired spectral response depends on the size of QD, the combination of QD of different sizes can be designed a unique spectrum that is then characterized by a particular product. The most popular printing technique is inkjet printing, however, there are no serious obstacles to QD implementation and other printing techniques (offset, flexo, ...). Generating a precise QD based on their size can achieve such a spectral response that would represent personalized protection against counterfeiting of various printers.

***Keywords**: Quantum Dots, Ink jet, Protective Printing.*

Corresponding author: Sandra Kovačević, sandra.kovacevic84@gmail.com

1. UVOD

Krivotvorenje je svjetski problem koji dovodi do ekonomskog gubitka stotine milijuna dolara svake godine. Priljev krivotvorenih predmeta na tržište negativno utječe kako na potrošače tako i na proizvođače. Korporacije koje proizvode najčešće krivotvorene stavke gube milijune dolara prihoda. Za potrošače, prisutnost tih krivotvorenih predmeta povećava rizik od kupnje, umjesto legitimnih, neispravne ili proizvode loše kvalitete. Obično se krivotvori odjeća, dokumenti i novac [1]. Međunarodna trgovačka komora procjenjuje da je više od 7% svjetske trgovine krivotvorenim proizvodima [2].

Da bi se spriječio taj problem, tehnologija zaštite od krivotvorenja se stalno razvija i poboljšava. Ova tehnologija nastoji obilježiti autentične stvari na način koji je vrlo teško kopirati. Međutim, s obzirom na značajan iznos ukupne svjetske trgovine koji se odnosi na krivotvorene proizvode, proizvođači predmeta koji se najčešće krivotvore spremni su potrošiti značajna sredstva kako bi držali korak s novim metodama protiv krivotvorenja [3]. Naime, poželjno je da je primijenjena tehnologija protiv krivotvorenja takva da je krivotvoriteljima vrlo teško kopirati predmet od interesa, a da istovremeno korisnici mogu lako identificirati željenu predmet.

2. QUANTUM DOTS

Prema procjeni američke National Nanotechnology Initiative, u svijetu je u 2005. u nanotehniku je uloženo 9 milijardi dolara. Između 1998. i 2003. Javna ulaganja u Europi su povećana šest puta, a u Americi i Japanu osam puta. Globalna tržište tog područja, koje je u 2009. iznosilo 11,7 milijardi dolara, trebalo bi dosegnuti 90,5 milijardi dolara do 2021 od 39,2 milijardi dolara u 2016 po složenoj godišnjoj stopi rasta (CAGR) od 18,2%, od 2016. do 2021. godine [4]. Aplikacije nanotehnologija su sveobuhvatno definirane kao kreacija i korištenje materijala, uređaja i sustava kroz manipulaciju materije na skali ispod 100 nanometara, te pojavu novih svojstava i fenomena dobivenih na toj razini. Pod pojmom nanotehnologije podrazumijevaju se nanomaterijali (nanočestice, nanocjevčice, nanostrukturirani materijali, nanokompoziti i nanostrukturirane površine), nanoalati (alati i tehnike za sintezu nanomaterijala, manipuliranje atomima i proizvodnju struktura za uređaje te za mjerenja i karakterizaciju materijala i uređaja na nanoskali (nanolitografiju i scanning probe mikroskopi)) i nanouređaji (nanosenzori, nanoelektronika i optoelektronika). Posebnu pozornost u novije vrijeme pobuđuju tzv. stanični motori, koji bi trebali oponašati rad bioloških sustava [5],[6] .

Kvantne točkice (QDs) su anorganske čestice poluvodiča koje pokazuju optička i elektronska svojstva ovisna o veličini i obliku. Zbog tipične dimenzije u rasponu od 1-100 nm, omjeri površine i volumena materijala postaju veliki i njihova elektronska stanja postaju diskretna. Štoviše, zbog činjenice da je veličina poluvodičkog nanokristala manja od veličine eksitona (neutralna kvazi čestica sastavljena od jednoga elektrona i jedne šupljine koji su vezani Coulombovom silom), nosači naboja postaju prostorno ograničeni, što povećava njihovu energiju (kvantno ograničenje). Prema tome, optoelektronička svojstva ovisna o veličini i obliku ovise o efektu kvantnog zatvaranja. Zbog tog učinka, emisija svjetlosti iz tih čestica može se podesiti, kroz ultraljubičaste, vidljive i blizu infracrvene spektralne raspone.

QD posjeduju mnoge prednosti koje ih čine zanimljivima za nekoliko primjena:

- Prikazuju simetrične i uske emisijske spektre i široke spektre apsorpcije, što omogućuje istodobno korištenje jednog izvora svjetlosti za uzbudljivanje višekolikih kvantnih točaka bez preklapanja signala.

- Oni imaju svjetliju emisiju i veći omjer signala i buke u usporedbi s organskim bojama.

- Njihova stabilnost je zbog anorganskog sastava koji smanjuje učinak fotobleachinga (gubitak boje pigmentom poput klorofila ili rodopsina kada je osvjetljen) u usporedbi s organskim bojama.

- Životni vijek

Quantum dots (QD) koriste se kao element sustava kripto zaštite za stvaranje velike količine raznih kombinacija (oznake kodiranja), te njihovu primjena u raznim materijalima (papir, metal, keramika, drvo, tekstil, ...) za daljnje daljinsko ili kontaktno očitavanje . Ova tehnologija obilježavanja, zbog jedinstvene karakteristike spektra QD, služi za zaštitu sigurnosnih papira i objekata s visokim stupnjem sigurnosti od zamjene ili krivotvorenja.

QD je nanokompozitna smjesa posjeduje jedinstvena optička svojstva. Fluoroscencija kompleksnog sastava se opaža kada je on izložen UV, ljubičastom, plavom ili zelenom svjetlu. Izrazita značajka oznake je kombinacija originalne boje same oznake i boje koja je fluorescentna obasjana UV ili vidljivim izvorom svjetlosti [7].

Osim vizualne kontrole fluorescentni kod se može pročitati prijenosnim uređajem. Varijante kombinacija jednostavnog koda zajedno s jeftinim i kompaktnim uređajem za određivanje koda, pomoću spektrometrijskog očitavanja, kao i obilježavanje kompleksnog sastava omogućuje dekodiranje informacije o osiguranom objektu sredstva.

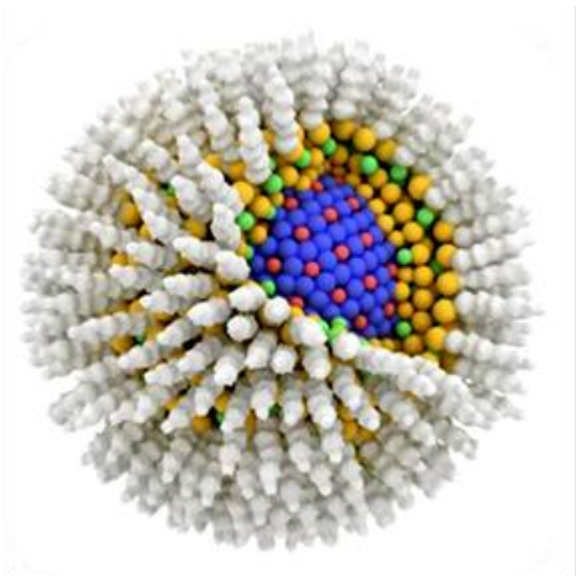


Fig. 1: QD - poluvodički kristali tipične veličine 2-15 nm.

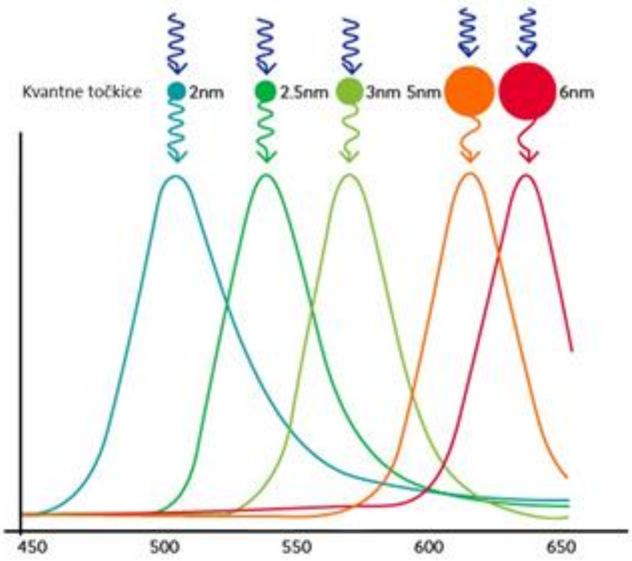


Fig. 2: Ovisnost fotoluminescencijskih (PL) spektara o veličini CdSe QD kao posljedica simultane pobude svjetlošću valne duljine 365 nm . Neposredno optičko svojstvo koloidnih kvantnih točkica je njihova boja. Što je veća točka, crveniji (niža energija) je fluorescentni spektar. Kvantne točke mogu se sintetizirati s većim (debljim) ljuskama (CdSe kvantne točke s CdS ljuskama). Debljina ljuske pokazala je izravnu vezu sa spektroskopskim svojstvima čestica kao što je vijek trajanja i intenzitet emisije, ali i njihova stabilnost.

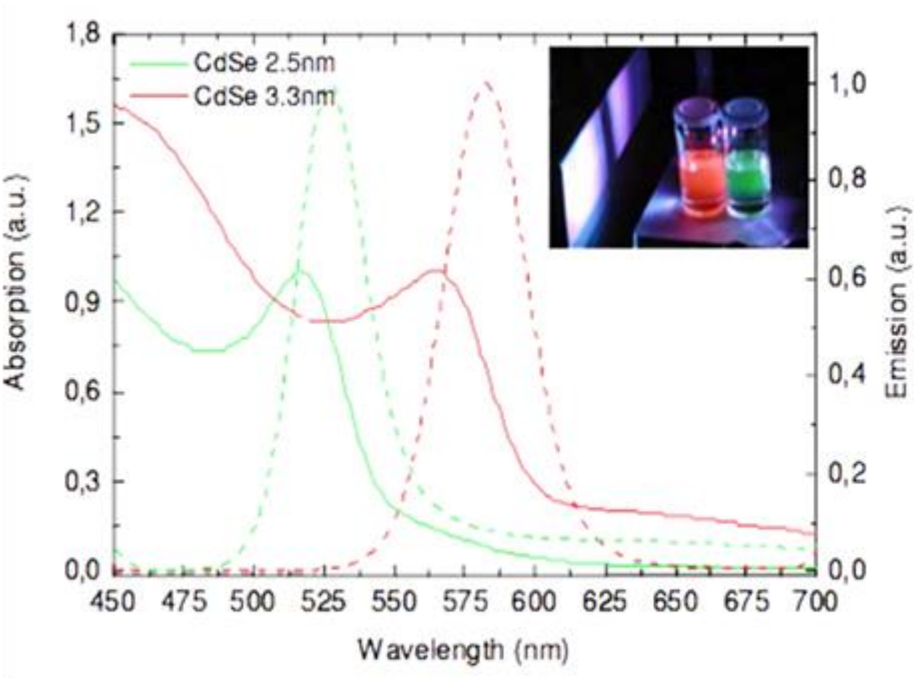


Fig. 3: Spektri emisije i apsorpcije raznih veličina CdSe nanokristala

2.1. Optička svojstva QD

Optička svojstva nanočestica proizlaze iz interakcija između elektrona, rupa i njihovih lokalnih okolina. QD apsorbiraju fotone kada energija uzbude prelazi granicu razmaka. Tijekom tog procesa, elektroni se kreću od valentne trake do provodne vrpce. Mjerenja UV-vidljivih spektara pokazuju veliki broj energetskih stanja u QD-ovima. Najniža pobuđena energija prikazana je prvim promatranim vrhom, poznatim kao kvantno ograničenje vrha. Uzbuda na kraćim valnim duljinama je moguća zbog višestrukih elektronskih stanja prisutnih pri višim razinama energije. Zapravo, koeficijent molarne ekstincije postupno se povećava prema kraćim valnim duljinama.

Svjetlosna emisija proizlazi iz kombinacije pokretnih ili zarobljenih nosača naboja (slika 2b). Emisija iz mobilnih nosača nazivaju se ekscitacijskom fluorescencijom i promatraju se kao oštri vrh. Emisijski spektar pojedinačnih ZnS-pokrivenih CdSe QDs su uski 13 nm (pune širine na pola maksimuma, FWHM) na sobnoj temperaturi (8°C). Uzbudljivi životni vijek nanokristala sadrži tri eksponencijalne komponente. U rasutom mjerenju, životni vijek je 5 ns, 20-30 ns i 80-200 ns, s 20-30 ns dominira (27,28). Ove pobuđene stope propadanja su malo sporije od onih organskih boja (1-5 ns), ali puno brže od onih lantanidnih sondi (1μs-1 ms). Mjerenje jednostrukog toka nadalje otkriva da su životni vijek pobuđenih stanja ovisni o intenzitetu emisije.

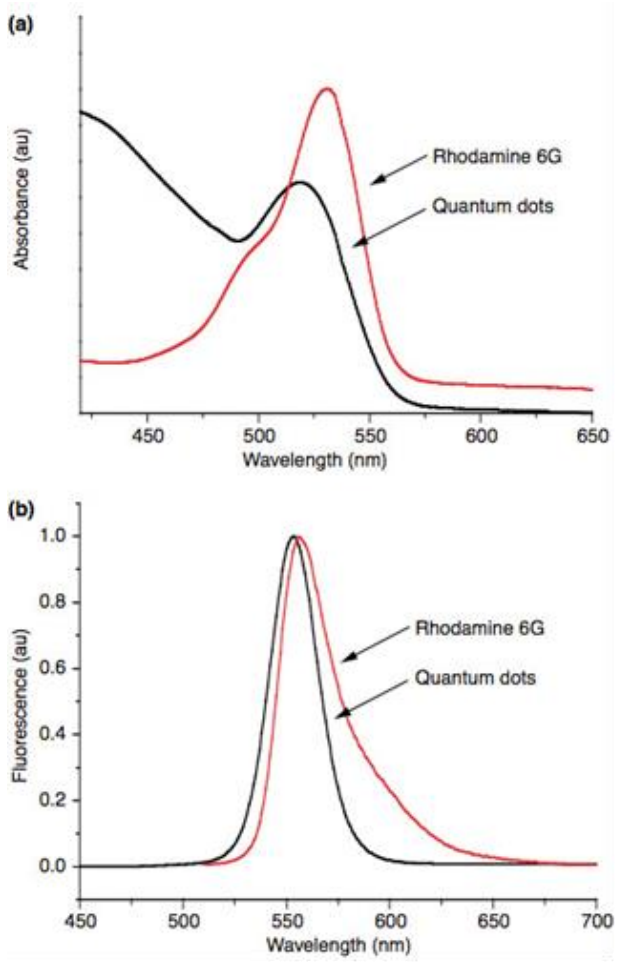


Fig 4.: Usporedba (a) i (b) profila emisije između Rodamin 6G (crveno) i CdSe QD (crno). QD emisijski spektar je gotovo simetričan i puno uži u širini vrha. Njegov uzbudni profil je širok i kontinuiran. QDs se mogu učinkovito uzbuditi na bilo kojoj valnoj dužini kraći od ~ 530 nm. Nasuprot tome, organska boja rodamin 6G ima široki i asimetrični maksimum emisije i uzbuđena je samo u uskom području valnih duljina. [10]

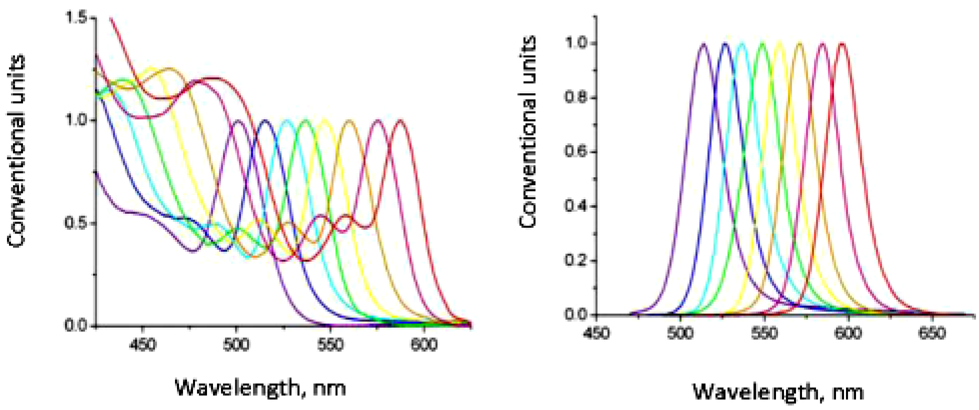


Fig 5.: Apsorpcijski (lijevo) i fluorescentni (desno) spektri fluorescentnih oznaka

2.2. Quantum dots za uređaje za elektroluminiscenciju

Nova tehnologija koja se temelji na organskim diodama emitiranja svjetlosti (OLED) revolucionirala je industriju zaslona koja je u posljednja tri desetljeća dominirala zaslonom tekućih kristala (LCD-a). OLED-ovi više nisu ekskluzivno istraživačka aktivnost već se približavaju industrijskim aplikacijama. Međutim, QD svjetleće diode (QD-LEDs) pojavile su se kao odličan izbor i privukle su intenzivne istraživačke i komercijalne napore tijekom posljednjeg desetljeća. Koloidni QD, koji se sastoje od nanometarskog promjera anorganskih poluvodičkih kristala okruženi površinskim organskim ligandima, posebno su atraktivni jer se mogu otopina obraditi i kompatibilni s OLED tehnikama ispisa. Iako je ova QD-LED tehnologija još uvijek relativno nova, ona predstavlja obećavajuće prednosti u usporedbi s njegovim organskim kolegom. To su kako slijedi:

Puna širina na pola maksimuma (FWHM) vrha emisija iz QD-a je samo 20-30nm, ovisno o monodispersiji postignutoj tijekom koloidne sinteze. Osim toga, FWHM organskih elektroluminiscentnih materijala je više od 50 nm. Stoga, QD-LEDs predstavljaju bolji potencijal za visoku kvalitetu slike, kontrast boja i zasićenost. Sudjelovanjem na dijagramu kromatike Komisije International de l'Eclairage (CIE) koji definira različitu zasićenost boja i nijanse boje, trokut koji predstavlja moguću QD emisiju veći je od standarda HDTV (High Definition Television). Na slici oba su trokuta HDTV i QD emisije prikazana u dijagramu kromatike:

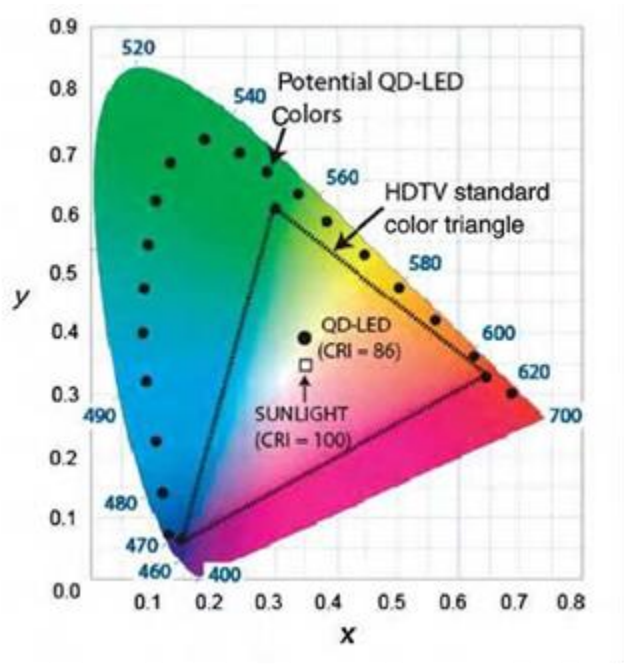


Fig 6.: CIE dijagram kromatskih svojstava koji pokazuje da spektralna čistoća QD-ova omogućava gamu boje veću od HDTV standarda.[11]

Pod radom pri visokoj svjetlini i / ili visokoj struji, toplina bi se mogla okrenuti prema problemima degradacije uređaja. Termalna stabilnost anorganskih materijala je obično veća od organskih. Stoga se očekuje da će uređaji temeljeni na anorganskim materijalima pokazivati duži životni vijek.

• Različite boje za OLED-ove se postižu različitim materijalima, uključujući različite stope degradacije i vijek trajanja svakog od njih. To znači da se boja zaslona ovih uređaja općenito mijenja s vremenom. Međutim, u QD LED-ima se sve tri primarne boje mogu dobiti s istim sastavom koji mijenja veličinu čestica. Zbog istog sastava i time sličnog vijeka trajanja, varijacija boje zaslona u uređajima na bazi kvantne točke mogla bi biti manje izražena.

• Emisijski spektri za QD-LEDs mogu dosegnuti IR raspon, dok je prilično teško nadvladati najvišu emisiju OLED-a od 650 nm. Kod QD-ova, na primjer, CdSe različitih veličina omogućuju ispuštanje plave boje kroz crvene boje.

Poluširine fluorescencijskih vrpci QD nanočestica reda su veličine 20-30 nm, koja je manja poluširine poznatih organskih bojila (35-40 nm), čime se omogućuje stvaranje više kodnih kombinacija. Kombinacija jedinstvenih simetričnih apsorpcijskih spektara i male poluširine fluorescencijskih vrpci QD čine krivotvorenje smjesa za obilježavanje napravljenih na njihovoj osnovi mnogo teže i omogućuje personalizirani nivo zaštite.

U zadnje vrijeme postignut je visok kvantni prinos (QY - quantum yield) fluorescentnih nanokristala od 90%, koji omogućuje otkrivanje malih količina primijenjenih u smjesi korištenoj za generiranje oznaka (ne vidljivo prostim okom). Kvantni prinos (QY)se može definirati na slijedeći način:

$$\Phi = \frac{\text{broj emitiranih fotona}}{\text{broj apsorbiranih fotona}}$$

Fluorescentne nanočestice također nadmašuju sve poznate boje u fotostabilitetu što jamči očuvanje korisnih svojstava u bilo kojim dugoročnim uvjetima rada.

3. PRIMJENA KVANTNIH TOČAKA

Photoluminiscencija (PL) i elektroluminiscencija iz koloidnih kvantnih točkica mogu se ugoditi u vidljivom spektru od valne duljine od 450 nm do 650 nm kontroliranjem veličine nanokristala. Ova raznovrsnost otvara niz mogućih zahtjeva na kvantne točkice u fotoničkim uređaje kao što su:

• emiteri za zaslone u boji

• modifikatori boja za svjetleće diode (LED diode)

• optička pojačala na bazi optičkih vlakana

• laseri niskog praga pobude

• fotonaponske ćelije na bazi polimera

• optičke temperaturne sonde

• kemijski senzori

Iako kvantne točkice nisu u širokoj upotrebi u sigurnosne svrhe, vjeruje se da njihova jedinstvena optička svojstva pružaju zaštitu od gotovo bilo kojeg načina krađe dokumenata, prijevare ili krivotvorenja. Budući da se kvantne točkice mogu ugoditi da emitiraju u širokom rasponu valnih duljina (od 400 do 2300 nm), gotovo je nemoguće za krivotvoritelja - čak i onog s najsofisticiranijim vještinama i znanjem o nanotehnologiji, te state-of-the-art opremom - da oponaša unaprijed programirani kod temeljen na korištenju kvantnih točkica na autentičnom proizvodu. Kombiniranjem točkica s različitim valnim duljinama odgovora, promjenom njihove koncentracije ili korištenjem različitih valnih duljina pobude nemogućnost odgonetanja enkripcije eksponencijalno raste.

3.1. Tehnički parametri

Tab. 1: tehnički parametri

Razdoblje od skladištenja i identifikacije koda na označenom objektu	Do 20 godina
Otpornost na izravno dugoročno izlaganje suncu i drugim čimbenicima okoliša	da
Raspon uvjeta temperatura - vlažnost, na kojoj je prepoznatljivost koda očuvana	Od -60 °C do +60 °C (dugotrajna izloženost) Do 250 °C (kratkotrajna izloženost)
Spektralno područje rada	vidljivo, blisko infracrveno (450-800 nm)

3.2. Ispitivanje fluorescentnih oznaka

Nezavisni klimatski testovi prototipa modela fluorescentne oznaka s QD su provedena na četiri načina:

• umjerena klima (5 dana na temperaturi od 23 ± 2 °C i uz relativnu vlažnost od 40 ± 2%);

• tropska klima (5 dana na temperaturi od 50 ± 2 °C i uz relativnu vlažnost od 95 ± 2%);

• Ubrzano termalno starenje - 24 sata na temperaturi od 70 °C s cirkulacijom zraka;

• Ubrzano aktinotermalno starenje - 24 sata na temperaturi od 45 °C i uz relativnu vlažnost od 55% uz izlaganje zračenju Xenon lampe kapaciteta 2kW (ekspozicija je ostvaruje s unutar raspona valne 300-800 nm (vidljivo + UV zračenje)

4. INK JET

Ink jet tisak je jednostavna metoda u teoriji, ali je prilično uključena u mnoga područja. Neke od glavnih stvari koje treba kontrolirati tijekom procesa tiskanja su opadanje volumena, kap forma i formacija, udaljenost ispisa i njezin utjecaj na kvalitetu ispisa, kinetiku isparavanja kapljice, površinsku energiju podloge i površinsku napetost kapljice, Penetraciju ili širenje parametara i debljinu sloja. Sve u svemu, materijalni se tisak značajno razlikuje od grafičkog ispisa; U tiskanoj elektronici potrebna je ujednačenost i izvrsna kvaliteta filmova, dok grafički tisak prihvaća diskontinuirane filmove zbog prostorne razlučivosti ljudskog oka (55 µm ili više). Nadalje, reološka tinta varira i mora biti u stanju ispisati tekućine u rasponu od niskog do relativno viskoziteta, toplih taljevina, tinte koje mijenjaju fazu itd. Međutim, raspon viskoznosti je prilično ograničen jer previše viskozna tinta može vlažiti piezo aktuator tlačnog vala stvoren čime se onemogućava ispiranje. Gornja granica viskoznosti određena je pisačem. Aktivni sastojci u tinti mogu biti polimeri, metalne nanočestice, biološke stanice ili ugljikovih nanocjevčica, da spomenu samo nekoliko. Može se reći da je materijalni tisak stvorio nove izazove u dizajnu inkjet pisača.

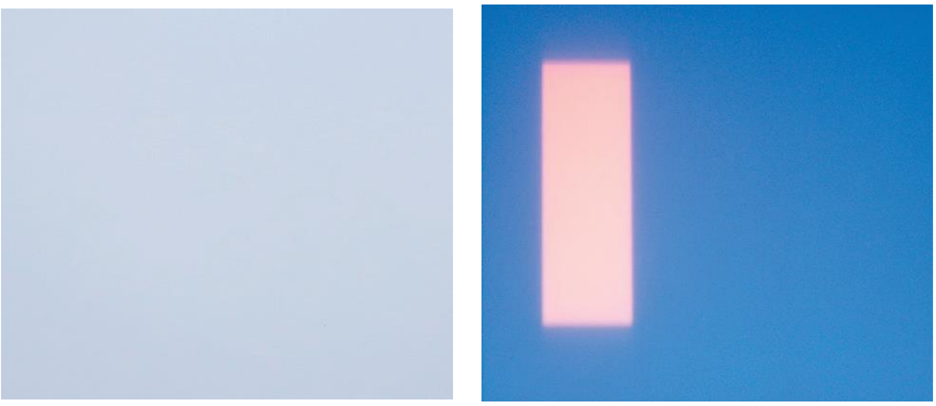


Fig 7.: Ink-jet papir foto kvalitete s otisnutim pravokutnikom bojim s QD promatran pod ambijentalnim svjetlom (lijevo) i UV svjetlosti (desno) [8]

Fig 8.: Logo tiskan na ink-jet papiru. Dva prolaza s Mn2+ dopiranim QD (lijevo) i jedan prolaz s Cu2+ dopiranim QD (desno) promatran pod UV svjetlom [9]

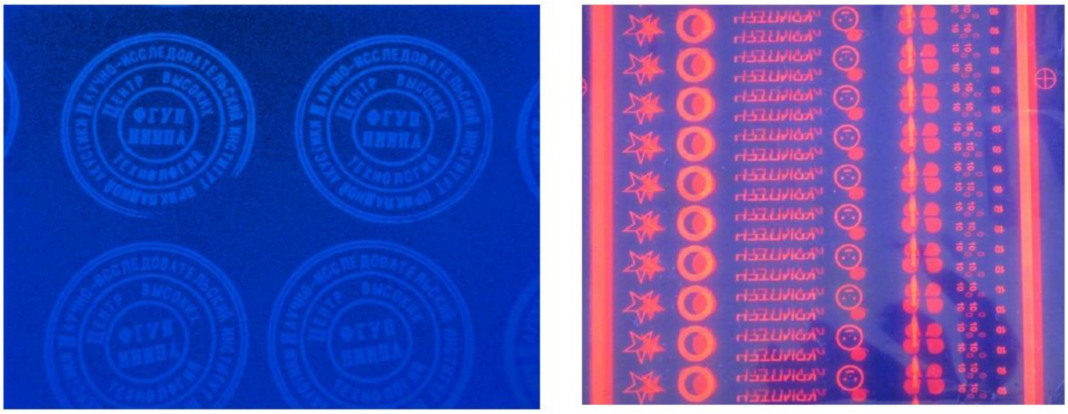


Fig 9.: Uzorak od boje za označavanje na temelju QD - lijevo, flexoprint uzorak pomoću QD - desno

5. ZAKLJUČAK

Istraživanje je pokazalo da su fotoluminescentne QD uspješno pripremljene i formulirane u stabilnu ink-jet formulaciju. Ona se uspješno koristi za ispis digitalnih znakova i slika koje su nevidljive na ambijentalnom svjetlu, ali su vidljive u različitim bojama, kada se gledaju pod UV svjetlom. Boja ovisi o veličini QD koje su koritene. Ova nova tehnologija otvara značajan potencijal primjene u ink-jet tisku sigurnosnih dokumenata i oznaka u jednoj boji ili u punoj boji znakova i slika, oglašavanju, ali također i u novim fleksibilnim fotoluminescentnim zaslonima.

Jedna ozbiljna prepreka je pronaći alternativu kadmijevim spojevima. Iako su nanokristali stvoreni od ovog materijala ekonomski povoljni (niska cijena koštanja) i nude visoke performanse, oni također sadrže teške metale i, unatoč infinitezimalnih količinama, vjerojatno će biti izbačene iz upotrebe u sve većem broju zemalja, posebno onih u Europskoj uniji, gdje RoHS direktiva (Restriction of Hazardous Substances Directive 2002/95/EC, (RoHS 1) kratica za Direktiva o ograničenju upotrebe određenih opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi, donesen je u veljači 2003. godine od strane Europske unije) čvrsto ograničava potencijalno štetne tvari. Mnoge kompanije (npr. Motorola, itd.) i istraživački laboratoriji širom svijeta aktivno traže ekološki prijateljske (prihvatljive) materijale za nove generacije kvantnih točkica.

REFERENCE

[1] First Global Conference in Combating Counterfeiting. 25 May 2004. <http://www.anticounterfeircongress.org/wco2004/website.asp?page=press>.

[2] Hilton, B., Choi, CJ, Chen, S, "The ethics of counterfeiting in the fashion industry: Quality, credence and profit issues." Journal of Business Ethics, 2004. 55: p. 344-354.

[3] Wong, K., P Hui, and A Chan, "Cryptography and authentication in RFID passive tags for apparel products." Computers in Industry, 2006. 57(4): p. 342-349

[4] Nanotechnology: A Realistic Market Assessment, Report Code: NANO31D, BCC Research, November 2016.

[5] Borm, P. J. A. et al.: The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC, Particle and Fibre Toxicology, 3(2006), 1-35.

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

[7] Vij, D.R. Luminescence of Solids, Plenum Press: New York,1998.

[8] Small, A.C. Novel Hybrid Materials and Their Applications. PhD Thesis, Victoria University of Wellington, 2008, 1-248.

[9] James H. Johnston, Aaron C. Small, Noel Clark, „Colour Tuneable Photoluminescent Quantum Dots for Ink-Jet Printing of Security Documents and Labels", Chemistry in New Zealand, 2010.: p. 70-71

[10] Warren CW Chan, Dustin J Maxwell, Xiaohu Gao, Robert E Bailey,Mingyong Han and Shuming Nie "Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging"2002.: p. 41-43

[11] Irati Ugarte, Ivan Castelló, Emilio Palomares and Roberto Pacios "Quantum Dots as a Light Indicator for Emitting Diodes and Biological Coding" Institut Català d'Investigació Química Spain 2010.: p 117-119

STRAIN DIAGRAMS OF CROSS SECTION OF REINFORCED CONCRETE BENDING ELEMENTS

Anatoliy Kovrov[1], **Aleksei Kovtunenko**[1], **Nina Vysochan**[1]

[1] Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Strength of Materials Department, 65026, Didrikhsona St., 4, Odessa, Uraine

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

The article is dedicated to construction of "bending moment – curvature" diagrams for rectangular cross sections of reinforced concrete bending elements. Assumptions and equilibrium equations used in construction of diagrams are given in article. The algorithm for the construction of the "bending moment – curvature" diagram is shown. The comparison of diagrams constructed by proposed algorithm with experimantal data and with results obtained by methods proposed by other authors is made. The analysis of the influence of reinforcement ratio on view of "bending moment – curvature" diagrams for cross section from concrete with different strength is provided.

Keywords: *bending moment, curvature, diagram, reinforced concrete, strain*

Corresponding author: Name Surname, e-mail address

1. INTRODUCTION

Determination of the stress-strain state of reinforced concrete bending elements using the deformation theory is regulated by the current normative documents [1], [2] of Ukraine. In this case, to describe the diagram of deformation of concrete it is recommended to use the formula:

$$\frac{\sigma_c}{f_{cd}} = \frac{k\varepsilon_c/\varepsilon_{c1} - (\varepsilon_c/\varepsilon_{c1})^2}{1+(k-2)\varepsilon_c/\varepsilon_{c1}} \quad (1)$$

or

$$\sigma_c = f_{cd} \sum_{k=1}^{5} a_k \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{c1}}\right)^k \quad (2)$$

The works of L. Mailyan [3], I. Prokopovich [4], A. Kovrov [5] and other scientists [6, 7, 9, 10] are devoted to the development of methods for determining the stress-strain state of rod-shaped reinforced concrete elements on the basis of the deformation model.

It is necessary to use the "bending moment – curvature" diagrams that take the most fully account of the work of materials and which can be used in practical analysis to more fully take into account the processes occurring in statically indeterminate reinforced concrete structures with changing loads up to destruction.

The aim of this work is to study the influence of the degree of reinforcement on the "bending moment – curvature" diagrams of the cross sections of reinforced concrete bending elements and the development of a practical methodology for their construction.

2. BASIC ASSUMPTIONS

The following assumptions are accepted in the paper to describe the stress-strain state of reinforced concrete bending elements:

1 Bernoulli's conjecture (the hypothesis of flat sections) is considered valid – the deformations with respect to the cross sectional height vary linearly.
2 There is a cohesion between the reinforcement and the surrounding concrete, such that the deformations in the reinforcement and concrete are equal to each other.
3 The dependence of "stress-strain" upon compression of concrete is described, in accordance with the proposals of A. Bambura [6], using the formula (2).
4 The relationship between stresses and strains upon tension of concrete is described using the Prandtl diagram.
5 The relationship between stresses and strains in tension and compression of reinforcement is described using the Prandtl diagram.
6 Resistance of the design section is considered exhausted when deformations of the extreme compressed concrete fiber or tension reinforcement reach the limit values, respectively, ε_{bu} and ε_{su}.

Equilibrium equations having the following form can be written for the cross-section of the reinforced concrete bending element:

$$\sum X = 0: b\left[f_{cd}\sum_{k=1}^{5}\frac{a_k}{k+1}\frac{\varepsilon_c^{k+1}}{\aleph\varepsilon_{c1}^{k}} - f_{ctd}\left(\frac{\varepsilon_{ctu1}}{\aleph} - \frac{\varepsilon_{ct1}}{2\aleph}\right)\right] + E_s(A_{sc}\varepsilon_{sc} - A_{st}\varepsilon_{st}) = 0 \quad (3)$$

$$\sum m = 0: b\left[f_{cd}\sum_{k=1}^{5}\frac{a_k}{k+2}\frac{\varepsilon_c^{k+2}}{\aleph^2\varepsilon_{c1}^{k}} - \frac{f_{ctd}}{2}\left(\frac{\varepsilon_{ctu1}^2}{\aleph^2} - \frac{\varepsilon_{ct1}^2}{3\aleph^2}\right)\right] +$$
$$+E_s\left[A_{sc}\varepsilon_{sc}\left(\frac{\varepsilon_c}{\aleph} - a_{sc}\right) - A_{st}\varepsilon_{st}\left(d - \frac{\varepsilon_c}{\aleph}\right)\right] - M = 0 \quad (4)$$

where $\aleph$ – a beam curvature; *b* – a cross-section width; *d* – effective depth of a cross-section; a_{sc} – distance from the most compressed face to the center of gravity of the compressed reinforcement; ε_c, ε_{sc}, ε_{st} – strain, respectively, of the most compressed concrete fiber, compression reinforcement layer and tension reinforcement layer; A_{sc}, A_{st} – area of the compression and tension reinforcement layer, respectively.

3. CONSTRUCTION OF "BENDING MOMENT – CURVATURE" DIAGRAMS BY STEP ITERATION METHOD

The authors propose the following algorithm for determining the stress-strain state of rectangular cross-sections of reinforced concrete bending elements with increasing load up to the limit state with the construction of the "bending moment – curvature" diagram:

1 The initial data for the construction of the "bending moment-curvature" diagram for the rectangular section of reinforced concrete bending elements are:
  - design values of compressive f_{cd} and tensile f_{ct} strength of concrete;
  - design value of modulus of elasticity of concrete E_{cd};
  - ultimate compressive ε_{c1}, ε_{cu1} and tensile ε_{ct1}, ε_{ctu1} strain of concrete;
  - design value of reinforcement strength f_y;
  - design value of modulus of elasticity of reinforcement E_s;
  - ultimate strain of reinforcement f_y/E_s and ε_{ud};
  - dimensions of cross-section *h* and *b*;
  - area of compression and tension reinforcement A_{sc} and A_{st};
  - values of concrete covers for tension and compression reinforcement a_{sc} and a_{st};

2 Strain of the extreme tensile fiber $\varepsilon_{ct} = \Delta\varepsilon_{ct}$ and curvature $\aleph$ of the bending element is set in the first stage of work of the cross-section of the reinforced concrete bending element, in accordance with the proposals of L. Mailyan [3]. It is assumed that $\Delta\varepsilon_{ct} = 0.05\varepsilon_{ctu}$ and curvature of bending elements is proposed $\aleph = 2\varepsilon_{ct}$.

3 Strain of the extreme compressed fiber ε_c, strain of the compressive ε_{sc} and the tensile reinforcement ε_{st} are determined from the accepted values of strain of the extreme tensile fiber and the curvature of the element based on the similarity of the triangles on the strain diagram of the cross section and are substituted into equation (3).

4 If the equation of equilibrium (3) is not satisfied, then it is necessary to clarify the curvature and repeat the calculation on points 3 and 4 until the specified accuracy is reached. In this case, if the left side of equation (3) is greater than zero, then the curvature at the subsequent iteration is assumed $\aleph_{i+1} = 0.9999\aleph_i$. If the left side of the equation is less than zero, then the height of the compressed zone at the subsequent iteration is assumed $\aleph_{i+1} = 1.0001\aleph_i$.
5 The value of the bending moment perceived by the cross section for a given strain of the extreme tensile fiber of concrete is determined by formula (4).
6 At the next step, strain of the extreme tensile fiber of concrete are increased. The calculation of points 2...6 is repeated until the strain of the extreme tensile fiber of concrete reaches the ultimate value.
7 The crack is formed in the section after the deformations of the extreme tensile fiber of concrete have reached the ultimate value. Strain of the extreme compressed fiber is increased for further construction of the diagram, in accordance with the proposals of L. Mailyan [3].
8 Strain of the compressive ε_{sc} and the tensile reinforcement ε_{st} are determined from the accepted values of strain of the extreme compressed fiber and the curvature of the element based on the similarity of the triangles on the strain diagram of the cross section and are substituted into equation (3).
9 If the equation of equilibrium (3) is not satisfied, then it is necessary to clarify the curvature and repeat the calculation on points 8 and 9 until the specified accuracy is reached. In this case, if the left side of equation (3) is greater than zero, then the curvature at the subsequent iteration is assumed $\aleph_{i+1} = 0.9999\aleph_i$. If the left side of the equation is less than zero, then the height of the compressed zone at the subsequent iteration is assumed $\aleph_{i+1} = 1.0001\aleph_i$.
10 The value of the bending moment perceived by the cross section for a given strain of the extreme compressed fiber of concrete is determined by formula (4).
11 The calculation of points 8...10 is repeated until the strain of the extreme compressed fiber of concrete or tensile reinforcement reaches the ultimate value.

The program for determining the stress-strain state of rectangular cross sections of reinforced concrete bending elements using the constructed "bending moment – curvature" diagrams was developed in the computer mathematics system MATLAB in accordance with the above algorithm.

Let us compare the "bending moment – curvature" diagrams, constructed from experimental data, to the formulas SNiP 2.03.01-84* "Concrete and reinforced concrete structures" [8], to the practical method based on I. Prokopovich's proposals, and the proposed method.

In the experiments of R. Asaad [9], studies were carried out of a beam having the following characteristics: dimensions of cross section $b \times h = 12 \times 20$ sm, strength of concrete $f_c = 18.5$ MPa, tension reinforcement 2Ø28 of class A-400 with area $A_{st} = 9{,}852$ sm², compression reinforcement 1Ø6 of class A-400 with area $A_{sc} = 0{,}338$ sm², reinforcement ratio μ = 4,83%. "Bending moment – curvature" diagrams are shown on Fig. 1a.

In the experiments of Chin Kim Dam [10], studies were carried out of a beam having the following characteristics: dimensions of cross-section $b \times h = 10 \times 16$ sm, strength of concrete $f_c = 21{,}2$ MPa, tension reinforcement 2Ø12 of class A-400 with modulus of elasticity $E_s = 2{,}05 \cdot 10^5$ MPa and yield strength $f_y = 490$ MPa, area $A_{st} = 2{,}26$ sm², reinforcement ratio μ = 1,67%. "Bending moment – curvature" diagrams are shown on Fig. 1b.

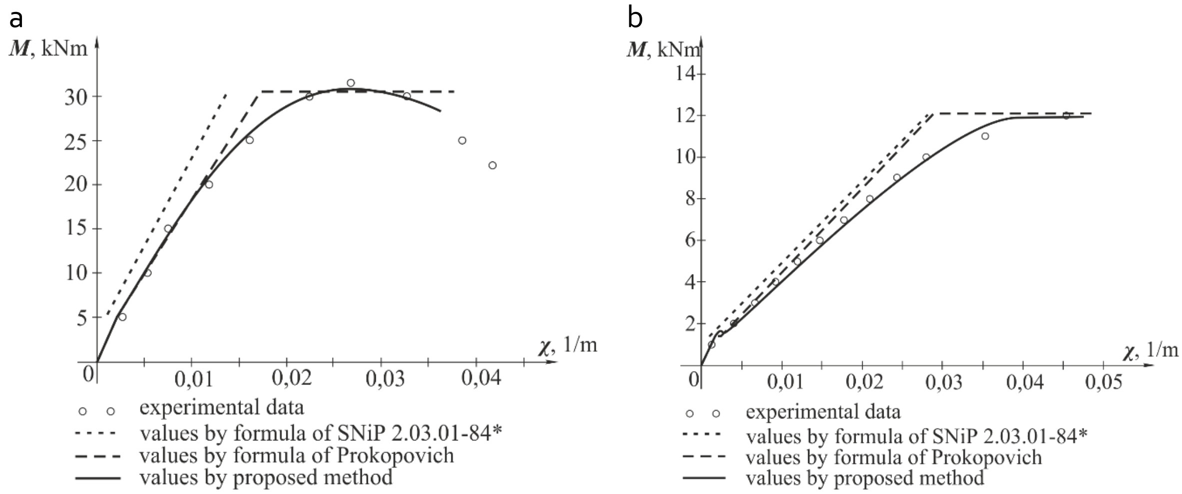


Fig. 1: "Bending moment – curvature" diagrams

(a - experimental beam of R. Asaad [9], b - experimental beam of Chin Kim Dam [10])

A statistical estimate of the distribution of the ratio of theoretical and experimental curvatures is given in Tab. 1.

Tab. 1: Statistical estimate of the distribution of the ratio of theoretical and experimental curvatures

	Experiment of R. Asaad	**Experiment of Chin Kim Dam**
Sample mean M_x	0,9502	0,9942
Sample variance S_x	0,0944	0,1136
Selective coefficient of variation v_x	0,0994	0,1142
Confidence interval (P=0,95)	0,8847	0,9299
	1,0156	1,0585

Let us study the type of diagrams for different sizes of cross sections, strength of concrete and reinforcement of reinforced concrete elements using the proposed algorithm for constructing the "bending moment – curvature" diagrams for cross sections of reinforced concrete bending elements.

A family of "bending moment – curvature" diagrams for a rectangular section with dimensions 200 × 400 mm from concrete with strength of f_c = 15 MPa reinforced by reinforcement of class A-400 with yield strength of f_y = 390 MPa and the modulus of elasticity E_s = 200000 MPa with a change of reinforcement ratio in the range from 0.315% to 2.58% is shown on Figure 2a.

A family of "bending moment – curvature" diagrams for a rectangular section with dimensions 200 × 400 mm from concrete with strength of f_c = 20 MPa constructed with the help of a program compiled in the computer mathematics system MATLAB is shown on Figure 2b.

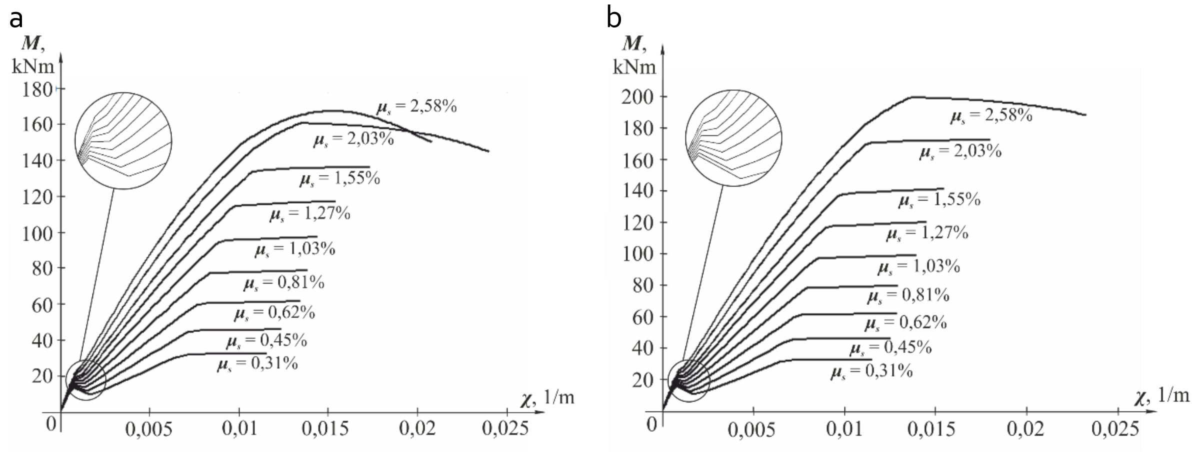


Fig. 2: "Bending moment – curvature" diagrams with a change of reinforcement ratio

(a - f_c = 15 MPa, b - f_c = 20 MPa)

L. Mayilian in [3] pointed out that at the moment of crack formation the work of the element is characterized by a sharp increase in curvature with a simultaneous decrease in the perceived bending moment. The dimensions of obtained in this saddle-shaped groove in the "bending moment-curvature" diagram depend on the type of reinforcement (prestressed or non prestressed) and the reinforcement ratio of the element.

It can be seen from the analysis of the diagrams shown in Fig. 2, that the saddle-shaped groove is observed only in elements with reinforcement ratio up to 0.81% for concrete with strength of 15 MPa and up to 1.27% for concrete with strength of 20 MPa. The "bending moment - curvature" diagram for cross section of reinforced concrete elements with higher reinforcement ratio does not have a horizontal section corresponding to the moment of crack formation.

4. CONCLUSIONS

The "bending moment – curvature" diagrams, constructed according to the step-iteration method based on the complete material strain diagrams, describe the work of reinforced concrete bending elements with sufficient accuracy. The sample mean of the ratio of the theoretical values of the curvatures to the experimental values is from 0.95 to 1.01.

The type of "bending moment – curvature" diagrams constructed for cross sections of reinforced concrete bending elements depends on the ratio of reinforcement and strength of concrete.

The further research of influence of different factors on type of "bending moment – curvature" diagram is required as well as developmet of practical method of their construction.

REFERENCES

[1] EN 1992, Eurocode 2: Design of concrete structures. Part 1: General rules and rules for buildings. December 2004.

[2] DSTU B V.2.6-156: 2010: Concrete and reinforced concrete structures of heavy concrete. Design rules, Ministry for Regional Development and Building of Ukraine, Kyiv:, 2011. (in Ukrainian)

[3] Maillian, L.: Resistance of reinforced concrete statically indeterminate beams to force impacts, Publishing house of Rostov University, Rostov-On-Don, 1989. (in Russian)

[4] Prokopovich, I.; Yaremenko, A.; Balduk, P.: About the construction of dependencies between stresses and strains of the nonlinear creep theory, News of universities: Civil engineering and architecture, No. 1 (1985) 8-9. (in Russian)

[5] Kovrov, A.; Chaikovsky, R.; Siniukina, T.: To the analysis of regularities of deformation of cross-sections of continuous reinforced concrete beams, Newsletter of OSACEA, No. 27 (2007) 178-183. (in Russian)

[6] Bambura, A.: Experimental foundations of applied deformation theory of reinforced concrete, The dissertation of the ScD, Kyiv, 2005. (in Ukrainian)

[7] Yaremenko, A.; Kovrov, A.: Siniukina, T.: About the practical way to determine the stiffness of reinforced concrete beams, Newsletter of OSACEA, No. 20 (2005) 389-394. (in Russian)

[8] SNiP 2.03.01-84* "Concrete and reinforced concrete structures", Gosstroy of the USSR (in Russian)

[9] Asaad, R.: Development of methods for analysis of statically indeterminate reinforced concrete beams, taking into account the descending branch of deformation, Abstract of the dissertation of the PhD, Tashkent, 1984. (in Russian)

[10] Chin Kim Dam: Influence of a long-term high-level load on the deformability and bearing capacity of reinforced concrete beams, The dissertation of the PhD, Odessa, 1985. (in Russian)

PRIMJENA PARALAKS EFEKTA U FOTOGRAFIJI

USE OF PARALAX EFFECT IN PHOTOGRAPHY

Anna Maria Hackenberger Kutuzović[1], Iva Komesar[1], Miroslav Mikota[1], Krunoslav Hajdek[2], Ante Rončević[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska
[2]Sveučilište Sjever, Ul. 104. brigade 3, Varaždin, Hrvatska
[1] University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldiceva 2, Zagreb, Croatia
[2]University North, 104. brigade 3, Varaždin, Croatia

Conference abstract / Kongresno priopćenje

Sažetak

Digitalni multimedijski sustavi svojim tehničkim razvojem pridonose novu primjenu grafičkih medija i elemenata, te unose nove promjene u samom grafičkom oblikovanju. Grafički elementi poput ilustracija, tipografije i fotografije danas proživljavaju ekstremni porast u grafičkom oblikovanju i vizualnoj komunikaciji. Grafički mediji poput ilustriranih animacija, 3D animacija i pokretne grafike prenose poruke koje korisnici ovisno o njihovom predznanju, zapažaju ili ne zapažaju određeni pokretni efekt, odnosno animiranu poruku. Fotografija kao grafički medij ima mogućnost privući korisnika ne samo kroz statičan prikaz, već i kroz određeni efekt pomaka. Fotografija izlazeći iz svog statičnog oblika pridonosi veću intrigu kod konzumenta, te se sam konzument pogledom duže zadržava prema ne statičnom obliku fotografije. Pokretna fotografija pridodaje svoju važnost gifu koji može prikazivati određenu pokretnu poruku pomoću niza zapisa koji se uzastopno ponavljaju. Pojava paralaks efekta kao i cinemagrapha pridonosi novom pogledu u statičnoj fotografiji. Paralaks efekt kao novi trend pokretne fotografije ima novi pristup problematici kvalitete zapisa i same obrade. Fotografija paralaks efekta ne samo da prikazuje blagi pomak fotografije već i ima privid trodimenzionalnog prostora, ovisno o samoj prikazanoj sceni. Paralaks efekt u fotografiji može biti izvor medijske propagande, te ima važnu ulogu u vizualnoj komunikaciji.

Ključne riječi: *digitlni multimedija, fotografija, paralaksa*

Abstract

Digital multimedia systems with their technical development contribute to the new appliance of graphic media and elements, and entries to new changes in graphic design itself. Graphic elements such as illustrations, typography and photography are experiencing an extreme rise in graphic design and visual communication today. Graphic media such as illustrated animations, 3D animations, and

Corresponding author: Miroslav Mikota, Miroslav.mikota@grf.hr

moving graphics convey messages that depend on their user prediction, observe or not notice a certain moving effect or animated message. Photography as a media has the ability to attract users not only through static display, but also through a certain shift effect. Photography without a static shape contributes to greater intrigue at the consumer, and the consumer view itself longer retains a non-static form of photography. A moving photo adds its importance to a gif that can display a specific moving message with a series of tracks repeated in succession. The appearance of paralax effects as well as cinemagraphs contributes to a new look in static photography. The parallax effect as a new trend of moving photography has a new approach to writing quality issues and processing itself. The parallax effect photo not only shows a slight shift of the photo, but it also has an appearance of three-dimensional space, depending on the scene being displayed. Parallax effect in photography can be a source of media propaganda, and plays an important role in visual communication.

Keywords: *digital multimedia*, *photography*, *parallax effect*

SVJETLOSNA POSTOJANOST WRAP OTISAKA OTISNUTIH SA CMYK ECO SOLVENTNIM INKJET BOJAMA

LIGHT PERMANENCE WRAP PRINTS PRODUCED WITH CMYK ECO SOLVENT INKJET INKS

Ana Lešić, Igor Majnarić, Damir Modrić, Marko Morić, Ivana Bolanča Mirković

Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet , Getaldićeva 2, Zagreb, Republika Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Inkjet tehnologija trenutno je jedna od najprimjenjivanijih tehnika digitalnog oslikavanja. Razlog tomu je i mogućnost oslikavanja u automobilskoj industriji posredstvom višeslojnih omatajućih tiskovnih podloga (car wrapping = otiskivanje i lijepljenje cijelog ili dijela vozila s prethodno otisnutom folijom). Otisnute wrap folije imaju i zaštitnu funkciju te su nakon postupka obljepljivanja podložne istim uvjetima kao i originalno obojeno vozilo: jakom suncu, visokim i niskim temperaturama, oborinama kao što su kiša, snijeg, tuča, česticama ili kukcima na koje vozilo nailazi pri vožnji i slično. U ovom radu će se ispitati kako različiti proizvođaći wrap folija (Orajet, 3M Scotchcal i 3M Controltac) i solventna Inkjet boje utječu na sposobnost realnog reproduciranja kolora, te kakva je postojanost u dužem vremenskom periodu. Inkjet otisci su ubrzano ostareni (primjenom UV svjetlosti oslobođene iz ksenonske lampa u SolarBox komori) u svim vremenskim periodima (od 0, 6, 12, 24, 48, 96, 144 i 240 sati). Rezultati pokazuju da će najbolju CMYK postojanost imati 3M Scotchcal folija.

Ključne riječi: *oblaganje vozila, wrap folija, Inkjet, ekosolventna boja*

Abstract

In nowaday Inkjet technology has also became one of the most widespread printing technologies in car industry (car wrapping = printing and wrapping whole or a part of a wehicle in printed foil). Printed wrap foils are, after the wrapping process, exposed to the same conditions as lacquered vehicle: intensive sun, high an low temperatures, rainfall, snow, ice, particles or bugs that wehicle encounters while driving etc. In this paper different types of wrapping foils (Orajet, 3M Scotchcal and 3M Controltac) and solvent Inkjet inks are going to be tested. This investigation show how different type wrap foils influence the real reproduction solvent Inkjet colored imprint and how their stability changes during large amount of time. The Inkjet prints are accelerated aged by influence of UV light (xenon lamp in SolarBox) in time period of 240 hours. The results show that the best CMYK stability has 3M Scotchcal foil.

Keywords: *car wrap, foil, Inkjet, UV, ecosolvent*

Corresponding author: Igor Majnarić, majnaric@grf.hr

1. TEORIJSKI DIO

O odabiru materijala i njihovih primjena niz procesa i faktora odlučuje o kvaliteti i izvedbi konačnog proizvoda. U proces su uključene dvije strane, one koje postavljaju zahtjeve i one koji odgovaraju na zahtjeve. Oni koji postavljaju uvjete su vlasnici brendova koji u želji prodaje i realizacije angažiraju široki krug suradnika. To su: marketinške agencije, dizajneri, savjetnici i stručnjaci koji odrađuju idejni dio posla (određuju kakav proizvod je potreban tržištu u određenom trenutku). Drugi dio sustava su proizvođači materijala i tehnologije koja će osigurati kvalitetnu izvedbu ideja u finalan fizički proizvod. Kada se radi o folijama za oblaganje vozila, tu su uključeni: proizvođači folija, vozila, tiskare, distributeri svih pratećih tehnologija koji su dodirna točka između proizvođača i vlasnika brenda. [1,2,3]

Grafički proizvodi odnosno folije koje se plasiraju na tržište moraju zadovoljiti razne postavljene zahtjeve. Zbog toga je razvijeno više vrsta folija. Pri manipulaciji folijama vrlo je bitno njihovo izrezivanje, tako da za današnje korištenje nemoguće je zamisliti bez strojeva za rezanje. Za takve strojeve posebno je razvijena e-cut folija (termin e-cut se odnosi na „elektroničko" rezanje folije – nožem kojim upravlja računalo, u svrhu dobivanja precizno izrezanih različitih oblika). E-cut folije mogu se svrstati u **netransparentne (opaque)** i **transparentne (translucent)** folije. Za e-cut je namijenjena većina lijevanih transparentnih i netransparentnih folija premium kvalitete. Momentalno se za potrebe oblaganja koriste I druge folije. Ovisno o njihovoj primjeni trenutno razlikujemo: filmove za otiskivanje,folije za dekoraciju stakla, Di-Noc filmove, zaštitne filmove. [4]

Tijekom devedesetih godina prošlog stoljeća dogodila se revolucija u upotrebi folija. Razlog tome su mogućnost personaliziranog ispisa po prihvatljivoj cijeni, razvoj visoko produktivnih rezača folija i Inkjet pisača koji koriste Inkjet boje otporne na vanjske utjecaje te razvoj funkcionalnih samoljepljivih folija. Na tržištu najpopularniji proizvođači Wrap folija trenutno su: 3M, Grafityp, APA, Avery Dennison i Arlon. Osim standardnih sjajnih folija (bijela i u boji) moguće je tiskati i na mat i kromirane folije. Mat folije se ističu svojim vanjskim slojem bez sjaja koje se primjenjuju uglavnom na automobile, dok su chrome folije su izrazito sjajne i zrcalne, najčešće aplicirane na sportskim automobilima i brzim plovilima. Popularna podjela je po kvaliteti izvedbe. U tu skupinu spadaju: **premium folije** (najbolje kvalitete), **intermediate folije** (srednje kvalitete) te **folije za promotivnu upotrebu** (promotional). Za otiskivanje Inkjet tehnologijom koriste se za premium neprozirne folije (visoka kvaliteta otiska), a za srednju kvalitetu koriste se valjane folije. U tehnici sitotiska također je moguće izvoditi otiskivanje. Pritom se također koriste folije najbolje kvalitete (neprozirne opaque folije), te valjane folije koje su namjenjene za srednje kvalitetne promotivne aplikacije. [5]

Posebna kategorija su folije za dekoraciju interijera i specijalne folije za staklene površine. Tipičan predstavnik takvih folija su Di-Noc folije, najčešće primjenjivanje u arhitekturi, na zidove.Svi slojevi takve folije za dekoriranje slične su debljine (nanos ljepila slične je debljine kao podložni liner i vršni finalni zaštitni sloj). Vršni sloj obično se koriste u slučaju otiskivanja kako bi se fiksirala otisnuta boja (slika 1).

Ovisno o karakteristikama koje se u konačnici zahtijevaju najvažnija podjela Wrap folije je prema sastavu, odnosno, broju materijala od kojih je folija napravljena. Tako postoje dvije kategorije: **lijevane (cast) folije** najčešće izrađene od vinila te **valjane (calendered) folije** najčešće izrađene od PVC-a.

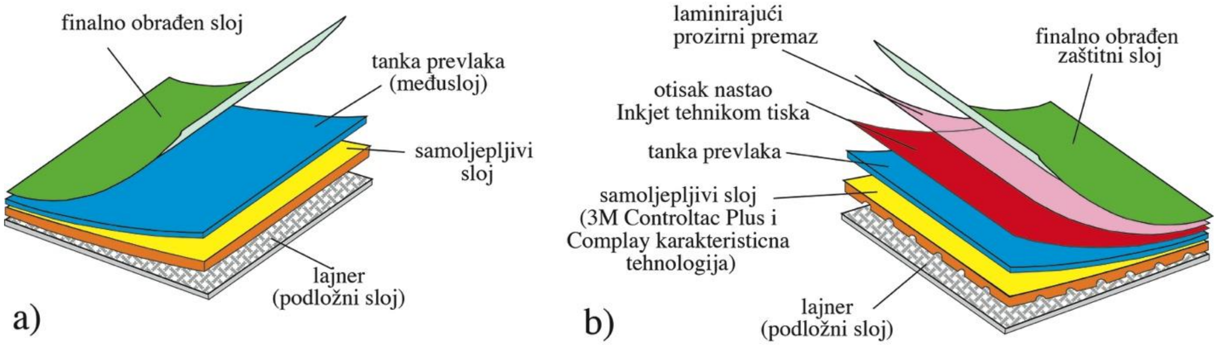


Fig. 1: Osnovna konstrukcija folija za oblaganje [2,3]

Osim cast i calendered folija, postoji i specijalna kategorija opaque (pokrivna) folija. One nisu definirane načinom proizvodnje nego prozirnošću u dva stupnja: a) netransparentne folije (najčešće namijenjene za nanošenje tiskarske boje) i b) translucent folije (polutransparentne folije za posebne primjene). Opaque (neprozirne) folije mogu biti proizvedene I procesom lijevanja (estrudiranje) i valjanjem (kalandriranjem). [6,7]

1.1. Proizvodnja folija za oblaganje

Lijevane (cast) folije se smatraju industrijskim premium proizvodom. Ovakve folije se proizvode tako da se svi sastojci izmiješaju zajedno te u tekućem agregatnom stanju izliju na noseću podlogu (papir). Ovim procesom proizvodi se film debljine 1-2 mm. Lijevanjem na podlogu, film ostaje u mekom, opuštenom stanju čime se dobiva izdržljiv, fleksibilan, prilagodljiv i dimenzionalno stabilan film, koji dobro zadržava Inkjet boju. Ovakve folije su idealne za omatanje kompleksnih površina kao što su one na vozilima, gdje se očekuje gladak završni izgled.

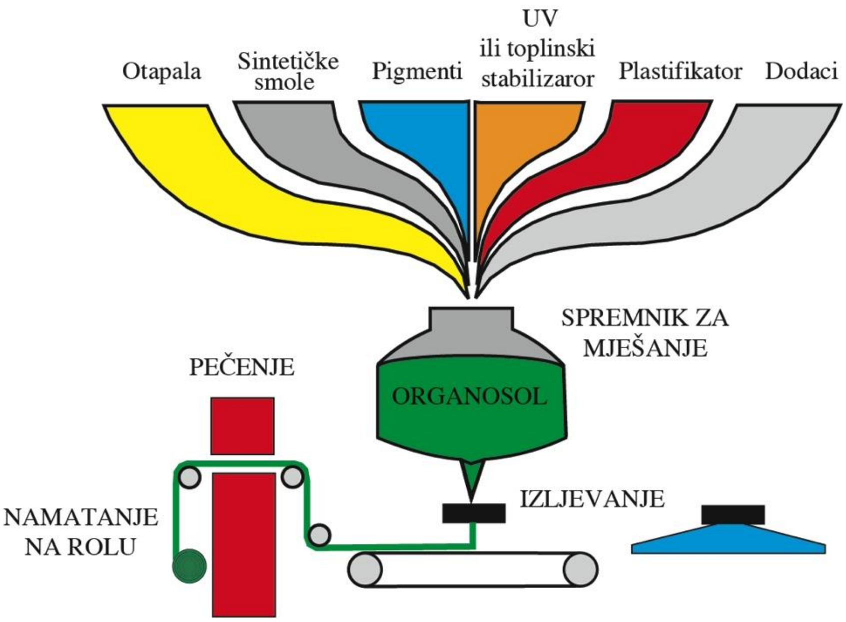


Fig. 2: Proces proizvodnje vinilne folije za oblaganje

Valjane folije za oblaganje često se nazivaju folijama srednje do kratke trajnosti. Proces proizvodnje počinje nanašanjem rastaljene smjese kroz kalup nakon čega se smjesa provlači kroz niz valjaka za kalandriranje. Valjanjem i istezanjem proizvode se deblji slojevi folije (uglavnom 3-4 mm debljine) ujednačenih svojstava. Time se postiže nešto manje dimenzionalno stabilna i manje prilagodljiva folija za oblaganje koja će prilikom izlaganja toplini, imati tendenciju skupljanja. Međutim, ovakve folije za oblaganje su jeftinije ali i više otporne na grebanje. Njihova veća masa omogućuje im lakše rukovanje od lijevanih folija, te su ove folije pogodnije za obljepljivanje ravnih i manje zakrivljenih podloga. [8]

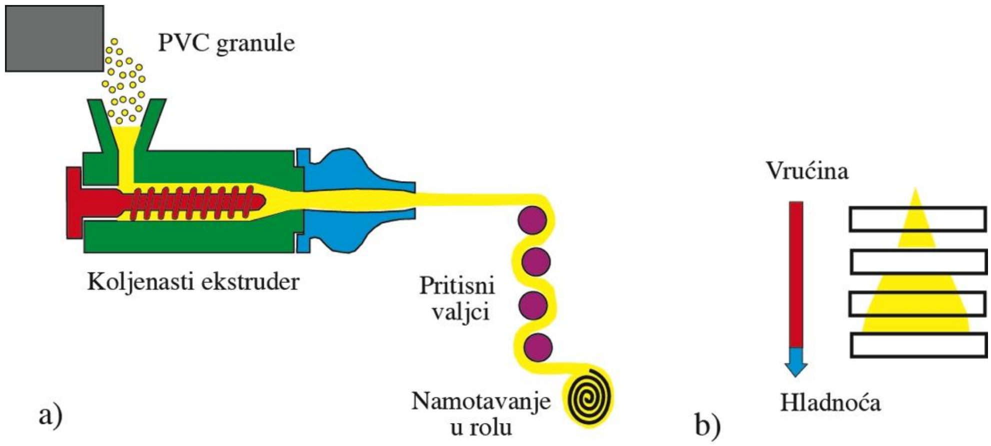


Fig. 3: Proces proizvodnje PVC valjane folije: a)koljenasti ekstruder s dodatkom kalendera; b) formiranje finalnog sloja prolaskom kroz kalenderske valjke

1.2. Ljepilo kod folija za oblaganje

Tipična Wrap folija za oblaganje je presvučena slojem ljepila na bazi otapala (ljepljivo osjetljivo na pritisak koje se aktivira jačim kontaktom rakela). Ljepila korištena na Wrap folijama su formulirana tako da pri radu ostanu privremeno zalijepljena na zaobljenim mjestima čime se ostavlja mogućnost manipulacije do konačnog fiksiranja (lagana instalacija). Na trenutnom tržištu ljepila osjetljivog na pritisak ljepila su različito obojena. Siva i bijela ljepila blokiraju vidljivost lijepljene podloge, a folije s prozirnim ljepilom se preporučuje za rad samo na bijelo obojenim podlogama. [9]

Tehnički gledano danas postoje različite vrste ljepila. Najčešće su to: **PA** (Pressure-Activated Adhesive) ljepilo aktivirano jačim pritiskom i toplinom, **SP** (Strong pressure Adhesive) ljepilo aktivirano jakim pritiskom i **PSA** (Pressure Sensitive Adhesive) ljepilo aktivirano malim pritiskom. Ljepilo aktivirano jačim pritiskom i toplinom (PA) je sloj ljepila koji omogućuje foliji nesmetano klizanje po površini vozila, premještanje i pozicioniranje sve do momenta jačeg pritiska ruke ili rakela. Pritom se aktivira ljepilo i folija se fiksira za podlogu. Konačno prijanjanje folije se ostvaruje zagrijavanjem folije na temperaturi većoj od 38°C, nakon čega se folija trajno fiksira. Ljepilo aktivirano jakim pritiskom (SP) omogućuje foliji da klizi po podlozi do jačeg pritiska, nakon čega je čvrsto vezana za podlogu i ne može se repozicionirati bez oštećenja. Ljepilo aktivirano malim pritiskom (PSA) omogućuje da se folija najslabijim pritiskom čvrsto veže za podlogu i nakon toga se ne može ponovno pozicionirati bez deformacije folije.

U nekim od ovih adhezivnih slojeva moguće je pronaći i tehnologiju sa zračnim kanalima (Comply Adhesive). To su zapravo folije sa zračnim kanalima kroz koje se istiskuje zrak tijekom oblaganja (kako bi se uklonili i najmanji mjehurići zraka). Ovakva tehnologija riješila je problem koji bi inače zahtijevao odljepljivanje dijela folije i ponovno lijepljenje, što bi u nekim slučajevima uzrokovalo deformaciju folije, nakon čega bi ona postala neupotrebljiva. [9,10]

1.3. Noseći sloj folija za oblaganje

Noseći sloj folija za oblaganje izrađen je od papira. Ponekad je noseći papirni sloj premazan dodatnim slojem polietilena (s jedne ili obje strane) te dodatno oslojen silikonom sa strane kojom ljepilo prianja na foliju. Tijekom postupka oblaganja noseći papir se s folije skida dio po dio kako se veće površine folije ne bi lijepile bez kontrole za površinu vozila. Ako folije imaju adhezivne slojeve koji onemogućuju snažnije prianjanje folije bez dodatnog pritiska, u takvim slučajevima noseći papir se skida u potpunosti što omogućuje lakše pozicioniranje. Noseći slojevi mogu biti i folije. To su transparentne, elastične „ostakljene" folije otporne na prodiranje zraka i masti. Međutim, one također posjeduju sloj silikona nanesenog s jedne strane. [11,12]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za potrebe eksperimenta izrađena je CMYK testna formu s klinovima od 0-100% RTV (s korakom od 10% RTV između svakog polja). Takavo izrađeni PDF poslan je na Rolandov RIP Versa Works. Izrađena tiskovna forma je otisnuta je na stroju Roland Versa CAMM VS 540i (s Eko solventnim bojilom). Pritom su korištene 3 eksperimentalne Wrap folije: 3M Scotchcal, 3M Controltac i Orajet.

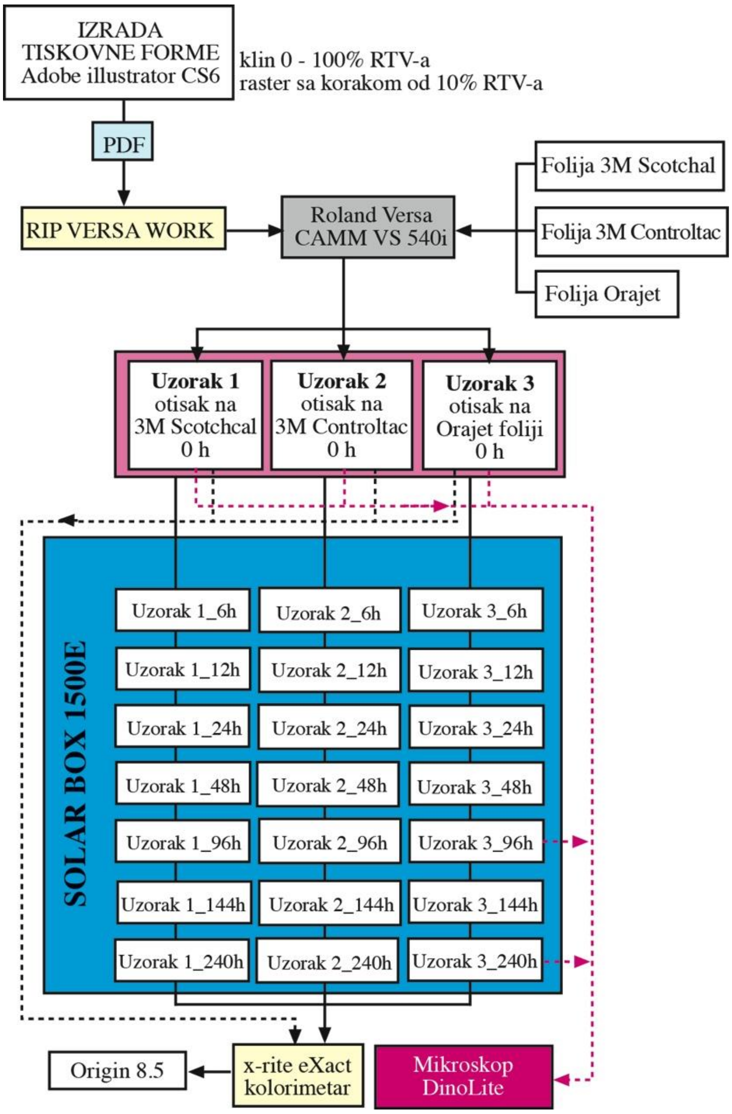
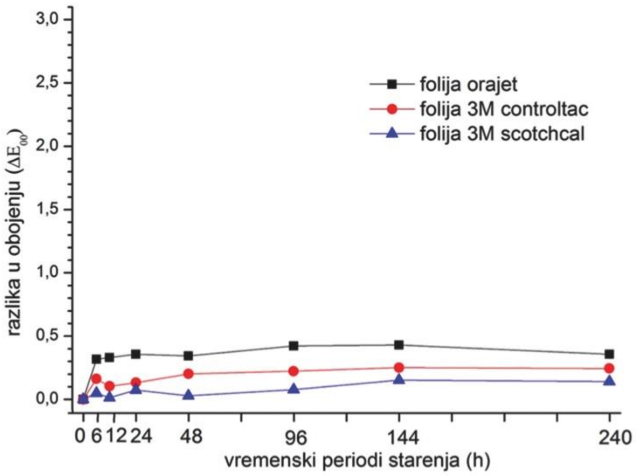


Fig. 4: Shematski prikaz izvršenog eksperimenta

Nakon otiskivanja slijedilo je nulto mjerenje koje je uključivalo mjerenje kolorimetrijskih vrijednosti karakterističnih polja od 20%, i 100% RTV-a. Pritom se je koristio spektrofotometar X-Rite eXact. Nakon toga sljedila je montaža 3 prethodno izmjerenih uzoraka na nosač dimenzija 280 x 200 mm koji je prilagođen dimenzijama komore za starenje SolarBox 1500E. Uvjeti starenja u komori bili su: temperatura od 50°C, zračenje ksenonske lampe od 550 W/m2 uz vremenske termini kolorimetrijskog mjerenja od 6h, 12 h, 24 h, 48 h, 96 h, 144 h te 240 h. Mjereni rezultati su analizirani u programu Origin 8.5 gdje su prikazani u grafikonima s prikazom vrijednosti promjene u obojenju (ΔE00) ovisno o vremenu starenja (polja od 20% i 100% RTV vrijednosti). [13,14]

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Starenje otiska je proces djelovanja atmosferskih prilika (temperature, relativne vlažnosti zraka, zračenja itd.) u dužem vremenskom periodu. Kako promjene u obojenju prilikom starenja otisaka mogu biti uzrokovane i promjenama same podloge, bilo je nužno utvrditi koliko se same tiskovne podloge mijenjaju (slika 5).



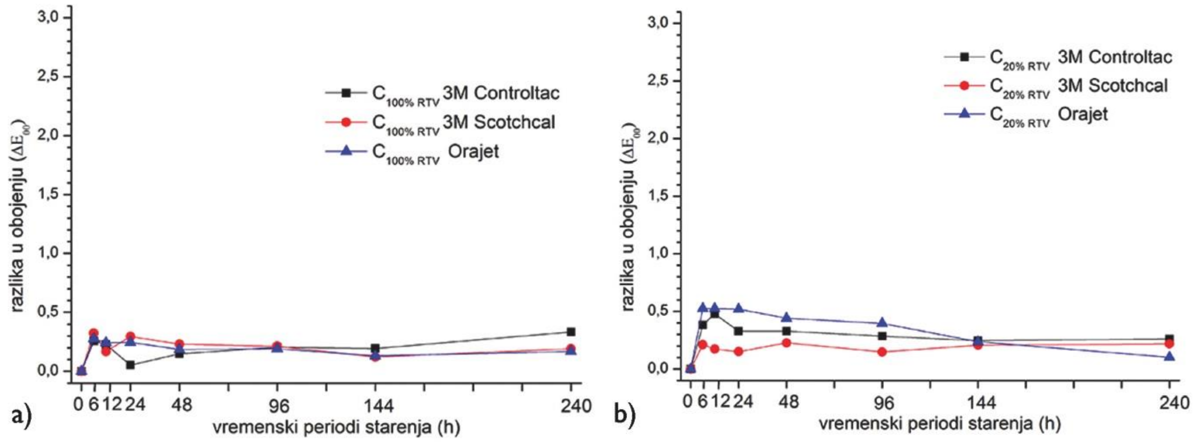
Slika 5. Razlike u obojenju bijelih Wrap folija unutar 240 sati

Za sve tri testirane folije može se reći da su vrlo stabilne te da tijekom starenja (240h) nisu ostvarene oku vidljive promjene. S grafikona na slici 5. ipak je vidljivo da su najveće promjene nastale na foliji Orajet, a najmanje na 3M Scotchcal. Najveće promjene dogodile su se na početku eksperimentalnog starenja (nakon 6 h u komori), i iznose ΔE_{Orajet}=0,31, $\Delta E_{Controltac}$=0,16 i $\Delta E_{Scotchcal}$=0,05. Tijekom perioda od 240 sati nisu se ostvarile kolorne promjene jer sun a kraju iznosile: ΔE_{Orajet}=0,35, $\Delta E_{Controltac}$=0,24 i $\Delta E_{Scotchcal}$=0,14.

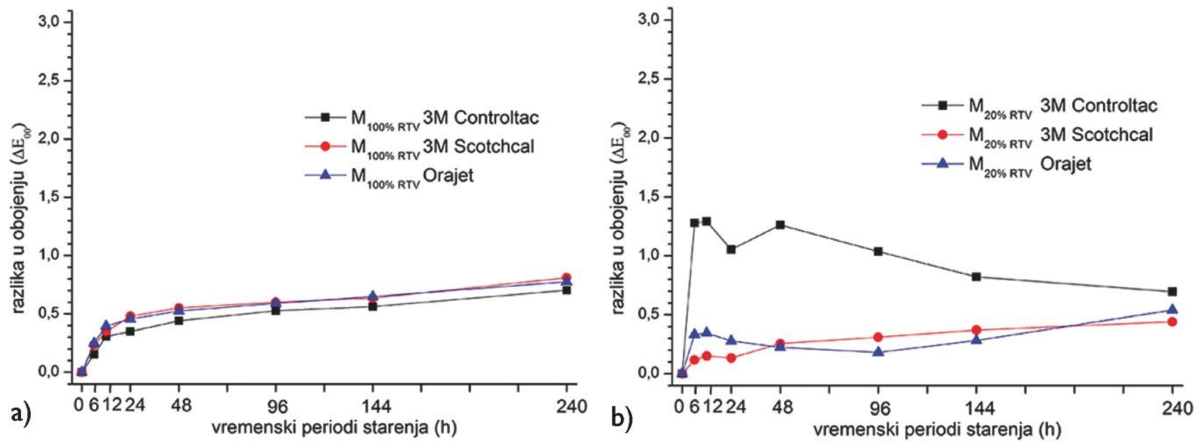
Korištena ekosolventna Inkjet boja suše mehanikom isparavanja otapala. To se događa nakon procesa otiskivanja (udarom kapljice boje o tiskovnu podlogu). Pritom se obavezno smanjuje debljina ostvarenog sloja boje. Kolorimetrijskom analizom utvrđeno je kako su se tonovi procesnih boja različito mijenjali (ovisnosti o pokrivenost površine). Na slikama 6, 7, 8, I 9 prikazani su rezultati CMYK mjerenja na površinama otisnutim s 20% rastrom (svjetli tonovi) I punim tonovima (100% RTV-a). [15,16]

U period 240 sati cijan rastersko polje od 20% ostvaruje najveće promjene na početku eksperimenta (nakon prvih 6 sati). Pritom se postižu sljedeće kolorne promjene: ΔE_{Orajet}=0,27, $\Delta E_{Controltac}$=0,25 i $\Delta E_{Scotchcal}$=0,32. Nakon toga sljedi stabilizacija vrijednosti ΔE00. Izuzetak je period od 144 h i 240 h, gdje se vidi porast razlika u obojenju za 3M Controltac foliju

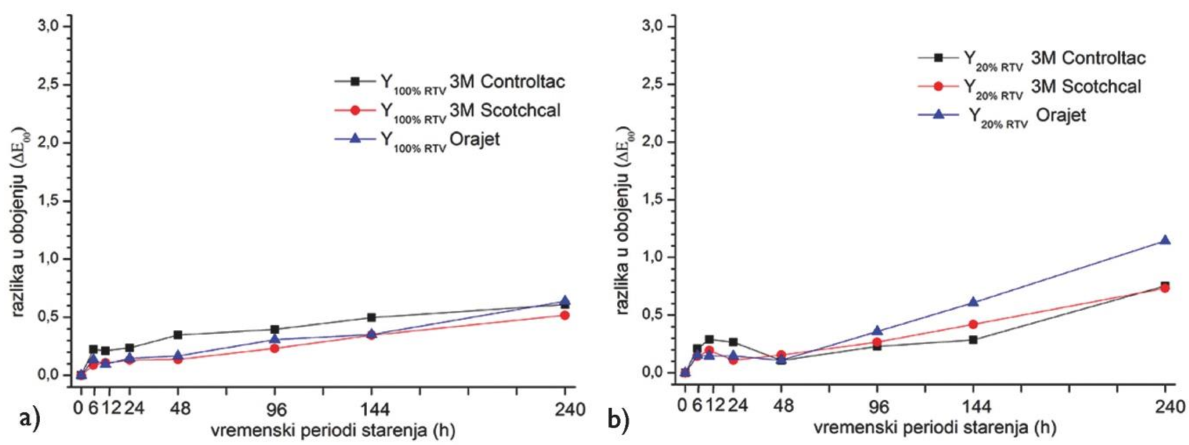
($\Delta E_{t=240h}$=0,33). Za najtamnija polja (od 100% RTV-a), trend je isti, tj. najveće promjene ostvarene su nakon 6 h (slika 6a). Međutim u tom trenutku razlike su u obojenju iznosile su : ΔE_{Orajet}=0,52, $\Delta E_{Controltac}$=0,38 i $\Delta E_{Scotchcal}$=0,21. Također je zamijećeno i smanjenje ΔE00 vrijednosti za foliju Orajet ($\Delta E_{t=240h}$=0,10).



Slika 6. Promjene cijan solventne Inkjet boje nakon 0 i 240h; a) ΔE00 za polja od 20% RTV; b) ΔE00 za polja od 100% RTV



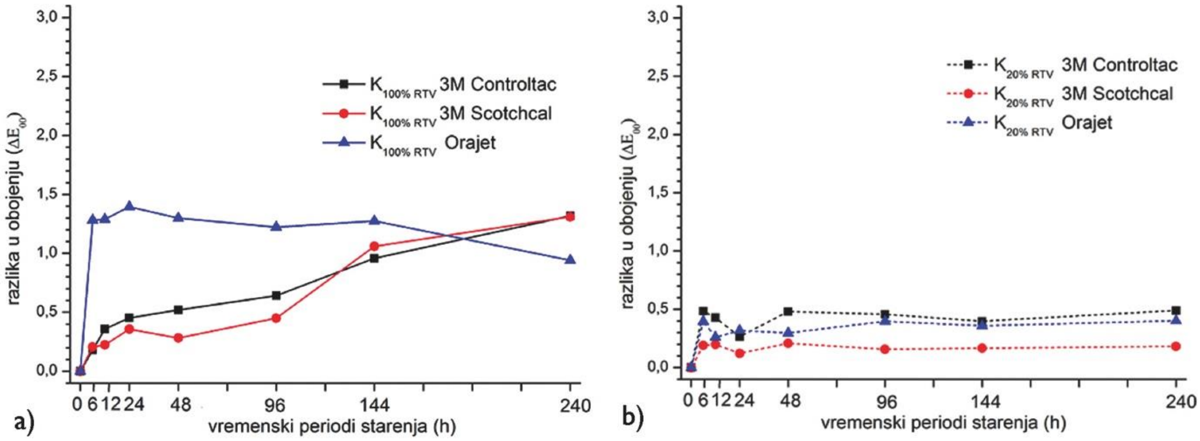
Slika 7. Promjene magenta solventne Inkjet boje nakon 0 i 240h; a) ΔE00 za polja od 20% RTV; b) ΔE00 za polja od 100% RTV



Slika 8. Promjene žute solventne Inkjet boje nakon 0 i 240h; a) ΔE00 za polja od 20% RTV; b) ΔE00 za polja od 100% RTV

Magenta se pri starenju ujednačenije promijenila u rasterskom polju (slika 7.a). Na vinilnim folijama 3M Scotchcal i Controltac kolorne promjene ΔE00 su gotovo identične (Scotchcal ΔE_{240h}= 0,81, Controltac ΔE_{240h}= 0,70). Stoga prema dobivenim krivuljama bi se dalo predvidjeti da bi nakon dužeg vremena ove promjene mogle dostići vrijednosti razlika vidljivih golim okom (ΔE>1). Folije Scotchcal i Orajet (slika 7b) će na poljima od 100% RTV imati istu tendenciju kolornih promjena (Scotchcal ΔE_{240h}=0,44, Orajet ΔE_{240h}=0,54). Kod magenta otiska na foliji Controltac (s obostrano premazanim polietilenskim linerom) najveća promjena u obojenju dogodila se nakon 12 h starenja (ΔE_{12h}=1,29). Daljnje opadanje krivulje se može protumačiti kao mogućnosti promjene obojenja tiskovne podloge koja može utjecati na ostvarene rezultate.

Prikaz kolornih promjena Wrap žutih otisaka može se vidjeti na slici 8. Žuta boja je posebno karakteristična zbog izrazitog udjela svjetline u obojenju. Zbog toga je i osjetljivija pri izloženosti svjetlu i visokoj temperaturi. Općenito, za žutu boju se uvijek očekuju najveće kolorne promjene (u usporedbi CMYK boja) što je dokazano u brojnim znanstvenim radovima. [28] Područje od 20% RTV (8.b) će tijekom starenja imati linearni rast vrijednosti razlika u obojenju ($\Delta E_{Scotchcal}$=0,51, $\Delta E_{Controltac}$=0,60 i ΔE_{Orajet}=0,63). Isti trend se vidi i u područjima s maksimalnom pokrivenošću ($\Delta E_{Scotchcal}$=0,73, $\Delta E_{Controltac}$=0,75 i ΔE_{Orajet}=1,14). Ovakvi rezultati se mogu pripisati prirodi žutog azo pigmenta i već spomenutom svojstvu bijele Wrap folije. Stoga je za očekivati da će se zbog djelovanja UV zračenja najprije izgubiti obojenost kolornih nijansi žute, zelene i crvene.



Slika 9. Promjene crne solventne Inkjet boje nakon 0 i 240h; a) ΔE00 za polja od 20% RTV; b) ΔE00 za polja od 100% RTV

Starenja crnih ecosolventnih Inkjet otisaka pokazuje različite devijacije ΔE vrijednosti. Na površinama s manjom pokrivenošću (sl. 9a) ostvarena je najveća promjena na Orajet foliji. Ona se dogodila na početku eksperimentalnog starenja (ΔE_{6h}=1,28). Nakon toga dolazi do stabilizacije i vrijednosti ostaju približno istog iznosa kroz narednih 240 sati (ΔE_{240h}=0,94). Međutim, mjerenja s otisaka na 3M Controltac i Scotchcal folijama pokazuju linearan trend rast razlika u obojenju (Sctchcal ΔE_{240h}=1,31, Controltac ΔE_{240h}=1,32). Na poljima od 20% RTV (slika 9a) vidi se potpuno drugačiji trend promjena crnih otisaka. Nakon 6 sati starenja, sve tri krivulje približno su jednakih vrijednosti (Scotchcal ΔE_{6h}=0,19, Controltac ΔE_{6h}=0,48 i Orajet ΔE_{6h}=0,39). Nakon 240 h ne događaju se nikakve značajne promjene i one iznose: Scotchcal ΔE_{240h}=0,18, Controltac ΔE_{240h}=0,49 i Orajet ΔE_{24h}=0,40. Iz ovoga vidljiv je trend da su najmanje promjene ostvarene na 3M Scotchcal foliji, dok se rezultati za folije 3M Controltac i Orajet izmjenjuju (neujednačenost pri isparavanju Inkjet boje s Wrap folija).

4. ZAKLJUČAK

Pri analizi eksperimentalno ostarenih Wrap tiskovnih podloga došlo se je do rezultata da u razdoblju od 240 h nisu nastale značajne promjene u kolorimetrijskim vrijednostima. Takve promjene nisu vidljive ljudskim okom. Kolorimetrijski je ustanovljeno da najveće promjene ima folija Orajet ($\Delta E_{Orajet-240h}$=0,35), a najmanje na folija 3M Scotchcal ($\Delta E_{Scotchcal-240h}$=0,14). Također, krivulje razlika u obojenjima ne pokazuju tendenciju rasta kroz vrijeme te su sve tri folije zadržale zadovoljavajuća kolorimetrijska svojstva i nakon dužeg perioda starenja.

Solventni Inkjet otisci pokazali su minorne kolorne promjene (niti jedna vrijednost nije prešla granicu vidljivosti golim okom). Međutim, preciznošću kolorimetrijske metode zamjećena je tendencija rasta krivulje starenja. Najveće kolorne promjene dogodile su se na foliji Orajet, dok je folija 3M Controltac često pokazivala veće oscilacije od očekivanih (samo neke tonske vrijednosti).

Cijan Inkjet otisci su na sve tri folije ostvarili gotovo identične promijene (ne prelaze vrijednost $\Delta E_{100\%\ RTV}$=0,6). Polja s manjom I većom pokrivenošču pokazala su slične rezultate najveće promjene očekuju na foliji Orajet ($\Delta E_{20\%\ RTV}$=0,5). Otisci magenta boje na poljima punog tona pokazuju slične razlike za folije Orajet i 3M Controltac. U odnosu na cijan one su značajno veće te za manju pokrivenost iznose ΔE_{240h}=0,7. Polja na punom tonu pokazuju puno veće razlike (3M Controltac foliji ($\Delta E_{100\%RTV}$=1,3).

Žuti otisci pokazuju da starenjem ostvaruju slična odstupanje u obojenju (u svjelim tonovima slike ΔE=0,6 (3M Controltac), dok u tamnijim djelovima slike na foliji Orajet (ΔE=1,44). Žutu krivulje ovisnosti vremena o promjeni obojenja pokazuju konstantni rast s koji bi nakon produljenja eksperimenta trebao dati rezultate vidljive golim okom. Na crnim Inkjet otiscima rastriranog tona može primijetiti velika promjena u obojenju samo Orajet folije. Ona nastaje pri vremenu t=6 h. dok su vrijednosti kolornih promjena istu doživjele po završetku eksperimenta ($\Delta E_{Scotchcal\ 240h}$=1,31, $\Delta E_{Controltac\ 240h}$=1,32, dok je $\Delta E_{Orajet\ 240h}$=1,28). Za puni ton to ne vrijedi I otisci su stabilni (ne prelaze ΔE>0,6).

Ispitana folija 3M Scotchcal je u većini slučajeva pokazala najbolje i najstabilnije rezultate u mjerenjima, stoga je za očekivati da će se i u duljem vremenskom period slično ponašati.

REFERENCE

[1] https://kpmfusa.com/history-of-vehicle-wrap/ - History of vehicle wrap 20.4.2016.

[2] Majnarić I., Osnove digitalnog tiska, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet Zagreb, str. 21-25, (2015)

[3] Wrap magazin 1/1, (1.2016.), str. 42.-45.

[4] Print – magazin 6/2, Obljepljivanje vozila (6.2015.), str. 44.

[5] 3M Commercial Graphics, Product portfolio, dostupno na http://multimedia.3m.com/mws/media/451422O/sell-sheet-for-7725-and-7125.pdf

[6] 3M Scotchcal Opaque Graphic Film, Product Bulletin 80, Effective July-2014, dosstupno na http://multimedia.3m.com/mws/media/664607O/product-bulletin-80.pdf

[7] 3M Wrap Film, Series 1080, Product Bulletin 1080, Effective October-2015, dostupno na http://multimedia.3m.com/mws/media/731671O/product-bulletin-1080-series.pdf

[8] http://www.tekra.com/resources/tek-tip-white-paper/tek-tip-cast-vs-calendered-vinyl, Tek tip - cast vs calendered vinyl 16.7.2016.

[9] Wrap Magazin, Folije – osnova kvalitetnog wrap-a, 1/1, (1.2016), str. 20.

[10] 3M Special Applications and Vehicles. Instruction Bulletin 5.4, Release J, Effective June 2009. dostupno na http://multimedia.3m.com/mws/media/253349O/instruction-bulletin-and-application-guide.pdf

[11] 3M Application; General Procedures for Interior and Exterior Dry Application, Instruction Bulletin 5.5, Release H, Effective July 2014., dostupno na http://multimedia.3m.com/mws/media/1002230O/instruction-bulletin-5-5.pdf
[12] Vehicle Wrap Removal Guide, Arlon Technical Information Bulletin, May 2014., dostupno na http://arlon.com/Objects/Documents/Tech%20Manuals_Guides/Vehicle%20Wrap%20Removal%20Guide-2014.pdf
[13] Bolanča, I., Bolanča Z., Lozo B., Influence of digital prints ageing on process recycling of waste paper, REWAS'04, Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology, vol. II. (2004.)
[14] Možina K., Medved T., Rat, B., Bračko S., Influence of Light on Typographic and Colorimetric Properties of Ink Jet Prints, Journal of Imaging Science and Technology 54(6), 2010. str. 060403-1
[15] Vanini, C. Solvent based inkjet ink formulation, patent US 11/569,671 (2011),
[16] Svanholm, E. Printability and Ink coating Interactions in Inkjet Printing, Karlstad University Studies Disertation, Karlstad, ISBN: 91-706 310 4, (2007).

MULTIPLE INFLUENCE OF SILICA-CONTAINING COMPONENT OF THE CHEMO-BIOGENIC ORIGIN ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITES ON SILICATE MATRIX

Yevgen Lutskin[1], **Olena Shynkevych**[1], **Aleksey Aniskin**[2]

[1] Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture , Didrikhson 4, Odessa, Ukraine
[2] University North, Department of Civil Engineering, 104. brigade 3, Varaždin, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

A distinctive feature of the silicate matrix composites unlike silicate autoclaved concrete is that they are made on the basis of the ternary complex activated silicate concrete mixture modified by alkali and mineral additives, and harden at 85°C and standard atmospheric pressure. Due to the implementation of a complete activation of highly mobile silicate concrete mixture, that is one of the technological features to obtain this type of composites, energy-saving modes of preparation were provided. The composites and products based on them are characterized by low density at high values of strength, water and crack resistance and heat capacity. Now there is clear idea about the functional role and impact on the structure and properties of silica-containing components chemo-biogenic genesis, which were previously used either as active mineral additives or fillers. The comparative analysis of the influence of the tripoli specific surface to the restructuring and silicate matrix properties and porous composites modified of alkali containing additives other additives were carried out. Based on this analysis the mechanism of formation of silicate matrix structure and properties was grounded and proposed. It is shown that the tripoli particles promoted "physical" seal structure of silicate matrix and the formation of capillaries' discontinuous structure, by means of their own micro-porosity.

***Keywords**: silica-containing component, silicate matrix, complex activation.*

Corresponding author: Yevgen Lutskin, lutskin@ukr.net

1. INTRODUCTION

Conservation of the Earth's ecosystem is one of the main mankind tasks. Now the development strategy of many countries is impossible without environmental technologies or so-called "green" technologies. Their goal is blowout controls, resource-saving, waste management, increasing of productional energy efficiency, etc. The development and adaptation of new resource-saving technologies is one of the most advanced versions for always urgent issue solving of competitive enterprises. The cost of building materials depends on the raw materials they are made of and how their production technology is energy-consuming. Cut cost of building materials and construction totally will allow the production of building materials at the site of their using from the local raw materials and with using of non-autoclave [1, 2, 3, 4, 5, 6] and non-fire technologies. So in order to the conservation of the Earth's ecosystem as a planet, it is necessary the optimization – it is the optimization of the system "man – eco- and energy-saving technologies – composite materials – environmental conditions". This approach will have a beneficial effect on the conservation of planet's energy and material resources.

As progressive technological methods, it should be noted the possibility of using different types of activation, which contribute to a reduction of energy costs and allow to control the structure formation process in such a way as to provide the required and predicted physical and mechanical properties of materials, products and structures.

The development of new generation materials based on a complex activated silicate mixture, which are produced under casted technology with using of modern nanotechnological methods [1, 2, 3, 4, 5, 6].

These materials are characterized by reduced density with sufficiently high strength, high water-, frost-, crack-resistance and heat capacity.

2. NANOTECHNOLOGY RECEPTIONS OF PRODUCING THE COMPLEX ACTIVATED COMPOSITES ON SILICATE MATRIX

One of the research tasks is the identification of general mechanisms of structure and properties formation of the non-autoclaved hardening silicate composites.

Developed by the authors the complex activation includes the continuous loop of the different types and methods of activation: mechanical, chemical and thermal [1, 2].

Each type of activation is accompanied by effects which create the conditions for the possibility of subsequent type of activation.

The result of the complex activation is the formation of linear defects, dislocations and point positions and substitutions. Furthermore, there may be angle change between the bonds and the appearance of dangling bonds, which leads to the formation of free radicals in the crystals with covalent bonds and the amorphization for molecular crystals.

Each type of activation will be caused by the prevalence of any type of deformations of the solid phase structure. The differences will be responsible for the nature and kind of dislocations with allowance for the extent and duration of external and internal influences.

2.1. Mechanical activation.

Mechanical effects in the dispersion medium speed mixer activator provide mechanochemical activation of crystalline quartz surface. The term "mechanochemical reaction" was introduced by W.Ostwald in 1891.

Mechanochemical activation is carried out to the special properties of the newly formed surfaces, especially changing the local chemical and phase content of solids, as well as their aggregate state of under the influence of mechanical effects of high intensity [7].

As nanotechnology reception the mechanochemical activation reduces the viscosity of 3 or more dispersed system containing lime [1, 2, 3]. This effect of viscosity reducing was used to compensate the increased water demand of the mixture introducing the composite porous opal-cristobalite rocks and using the activation of the binder together with the fine aggregate.

2.2. Thermal activation.

Using as a binder quick lime promotes the "inner activation" of dispersed system under an elevated temperature T= 40÷60°C, the formation of multiple point contacts in the dislocation fields are appeared and the conditions for the hydration hardening unrelated in hydrous calcium lime are created.

External thermal activation occurs in conditions of thermal-moisture treatment. In such conditions at T=85°C contradiction is canceled, which is connected with the increasing the quartz solubility and decreasing lime solubility with increasing its dissolution [8, 9]. In addition, the increase of pH system causes to create favorable conditions for longevity growths GSK during the operational phase when $11.5 \leq pH \leq 12.5$.

2.3. Chemical activation.

According to E. Avvakumov's works [10] with the presence of water in the inorganic solid-phase system "method of soft mechanochemical synthesis" is happened. To obtain composite oxides from the simple oxide hydroxides are used as the starting components one of which is characterized by acidic, the other one is characterized by basic properties. By means of the neutralization reaction the intensification of the processes takes place. In addition, in such system the conditions for the hydrothermal processes are created.

The acid activation occurs by introducing the amorphous-crystalline silica, alkaline activation – the introduction of increased amounts of lime; it raises pH. The replacement of ground quartz sand in the binder by opal-cristobalite rocks enhances to increase frost and water resistance of the silicate matrix while reducing its density matrix to 20-25%.

Moreover, the presence of opal-cristobalite rock in the dispersion causes formation of nanoscale in the GSK pores of these rocks; in this case they are "nanoreactor"; which walls restrict the growth of neoplasm [11]. Also, the presence of particles of porous rocks with different dispersion binder allows adjusting the speed and reaction kinetics of hydration [3].

The use of quick lime determines the possibility of using high modulus liquid glass as one of the alkali addition, so the temperature rise on the forming stage allows regulating rapid setting of such mixture.

Alkali and alkali-containing additives increase the thermodynamic instability of systems by shifting the equilibrium caused by the formation of additional defects on the surface of silica-containing components. Alkali-containing additives are capable to aeration of mixtures under the certain conditions [12].

In this work, the low-temperature aeration of concrete during introduction of the activation to the mixture for the silicate matrix by liquid glass additives $Na_2O{\cdot}nSiO_2{+}mH_2O$ and sodium hydroxide NaOH was provided.

3. EXPERIMENTAL

In this study, one of the objectives is to identify local laws of formation of structure and properties of the aerated complex activated composites on the silicate matrix of thermal-moisture hardening in order to establish and use in practice the most effective and cost-effective methods of nanotechnology in the production process.

The forming of informative base for the optimization of technological decisions is provided by the use of the methods of the experimentally-statistical modeling. The multifactor experiment was carried out with the use of the mathematical theory of planning of the experiment [13, 14, 15]. Two comparable complexes of six factor experimentally-statistical models are calculated. ES-models by type (1) describe the dependence "mixture-properties" and "mixture-structure". It allows to study the dependence "content-structure-properties".

To analyze the possibilities of the regulation of the structure and properties of the aerated composites on the silicate matrix six factorial field experiments according to the 24-point plan, such as "triangles on the cube" by type "mixture-technology-quality" was carried out [13, 14, 15]. In the plan three mixed factors and three independent ones of the content vary simultaneously. As three mixed factors the surface area of tripoli as the component of lime-silica binder at levels was fixed: $\upsilon_1 - S_{sp1}$=400 m²/kg, $\upsilon_2 - S_{sp2}$=500 m²/kg, $\upsilon_3 - S_{sp3}$=600 m²/kg. As three independent factors in the experiments the content of alkali-containing additives were varied: x_4 – NaOH – (0.5÷1)%, x_5 –$Na_2O{\cdot}nSiO_2{+}mH_2O$ – (1÷5)% and gypsum additives x_6 – $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ – (2÷4)%.

The data on the properties and characteristics of the structure of full-scale experiments carried out in each of the 24 points of the plan were the basis for ES models calculations.

According to the experiment results ES model is calculated, which allowed to estimate the effect of alkali-containing additives and the specific surface area of tripoli on the properties and characteristics of the structure of aerated composites on silicate matrix.

The computation experiment has showed that the factor which has the greatest influence to the properties is the specific surface area of tripoli. Due to the synergistic action of alkali additives and liquid glass, taken in optimal ratios for each property and given Ssp of tripoli, the aeration of the mixture is achieved, which lowers the density and high values of the properties: compressive strength R_b [MPa], bending strength R_{btb} [MPa], water resistance (coefficient of softening) k_s, crack resistance (critical coefficient of stress intensity) k_{Ic} [$MPa{\cdot}m^{-0.5}$], heat conductivity (coefficient of heat conductivity) λ [Wt/m·K], frost resistance F [cycles]. The introduction of additives of alkali and liquid glass increases the volume of the mixture to 1.2÷1.4 times. The density of the composite varies from 1300 to 1500 kg/m³, which is 17÷23% lower than the density of the matrix material and 25÷30% lower than the density of autoclaved silicate brick.

4. RESULTS AND DISCUSSION

According to the experimental results the experimental-statistical (ES) models were calculated. By ES models of optimal values of quality criteria and compositions of mixtures have been installed. Compressive strength Rb varies from 12 to 18.5 MPa, i.e. 1.5 times, and it is in the range of changing of the matrix material strength. Maximum strength is greater than 18 MPa, it is obtained for compositions which are contain 5% of liquid glass, 0.5% alkali, and 4% gypsum, S_{sp}=400 m²/kg of tripoli, the same strength of the silicate matrix is obtained on tripoli with S_{sp} = 500 m²/kg.

According to the ES model (1) the coefficient of heat conductivity λ of aerated composites under the influence of all six factors varies, 1.9 times, from 0.28 to 0.54 Wt/m·K. The minimum value of the t heat conductivity coefficient λ = 0.28 Wt/m·K is obtained on the contents which contain 0.5% NaOH and 1% liquid glass, a mixture of tripoli particles with a specific surface S_{sp}=400 and S_{sp}=600 m²/kg in equal ratio and gypsum additive 4% (Figure 1a).

a) b)

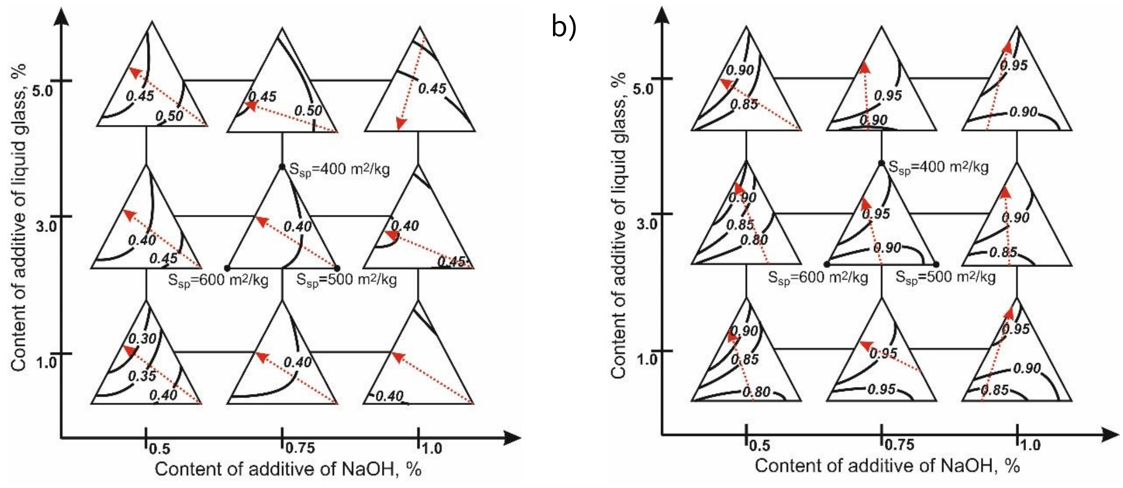


Fig. 1: The influence of additives NaOH and liquid glass on coefficient of heat conductivity λ (a) and softening coefficient k_s (b) an for a fixed value additive of gypsum 4%

Softening coefficient is varied by k_s 0.81÷1. The softening factor has another impact of additives. The values k_s≥0.95 were obtained with the content 0.75% NaOH and 5% liquid glass on specific surface of tripoli S_{sp}=400 m²/kg and the gypsum additive content of 4% (Figure 1b).

Frost resistance of aerated materials is 25-30 cycles that is lay within the changes frost resistance of matrix material – F25-50. The maximum value of the frost resistance of aerated composites were obtained on S_{sp}=400 m2/kg, and the content of additives gypsum is 4%. The similar values of frost resistance of silicate matrix were obtained in the mixture of tripoli particles S_{sp}=400 and S_{sp}=600 m²/kg in equal proportions and gypsum content 2.5%.

The critical coefficient of stress intensity k_{Ic} under the influence of all factors varies by 1.8 times, from 0.91 to 1.64 MPa·m$^{-0.5}$ (Figure 2a, b). According to the ES models, taking into account the quantities of S_{sp} tripoli, which provide maximum and minimum values kIc, the ratio $\delta k_{Ic} = k_{Ic}^{max}/k_{Ic}^{min}$=1.1÷1.47 time was calculated (Figure 2c).

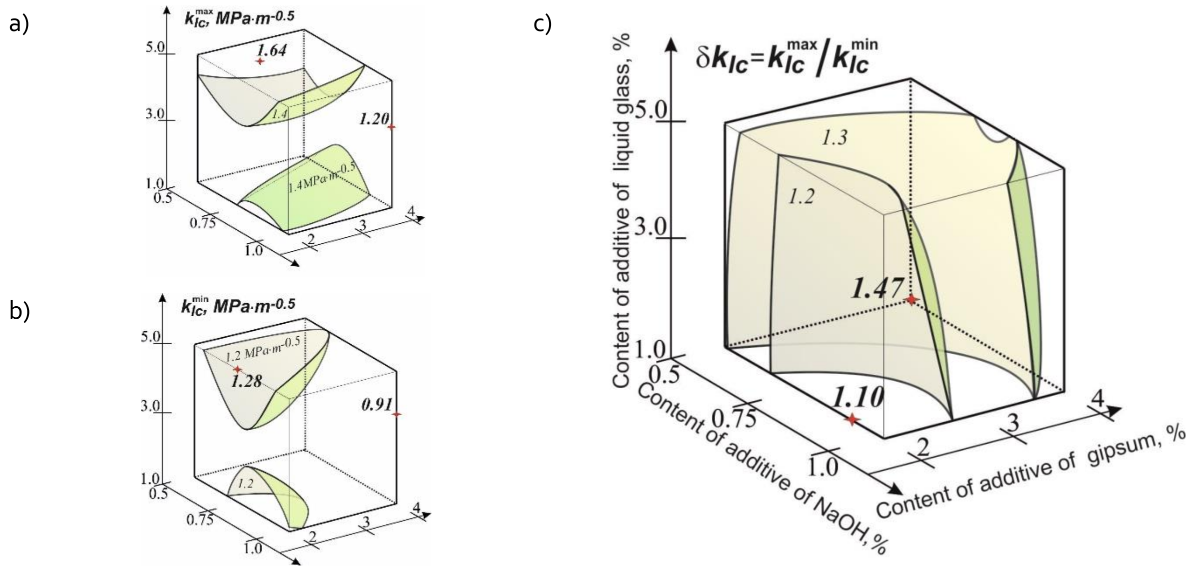


Fig. 2: The changing the maximum (a) and minimum (b) values k_{Ic} under the influence of content's and technological factors, taking into account the values of S_{sp} of tripoli determining the maximum and minimum values k_{Ic} respectively. Relative change ratio $\delta k_{Ic} = k_{Ic}^{max}/k_{Ic}^{min}$ (c) due to changes of S_{sp} of tripoli.

The maximum values of the critical stress intensity factor k_{Ic}=1.64 MPa·m$^{-0.5}$ of aerated composites are equal to kIc of matrix material and the minimum value k_{Ic} = 0.91 MPa·m$^{-0.5}$ of aerated composites are twice as kIc of the matrix material (Shinkevich E., Zaytsev Yu., 2012). In this case, the maximum and minimum values k_{Ic} for porous composite and the matrix material were obtained at the different values of tripoli S_{sp}. Thus, maximum kIc for aerated composites was obtained on S_{sp}=600 m²/kg, and for the matrix material – on the mixture S_{sp}=400 and S_{sp}=600 m²/kg with an equal ratio, that may be associated with different particles density in the volume and cramped conditions of aerated.

The visualization of ranges of property changes under the influence alkali-containing additives and the specific surface area of tripoli is shown in Figure 3.

Thus, changed conditions of structure formation by introducing alkali-containing additives promoting aerated, predetermine the introduction of tripoli with a specific surface area, which may be connected, in this case, with the formation of the matrix structure in "straitened circumstances" of interporous partitions. For obtaining optimal compositions of porous composites, introducing alkali-containing additives they condition the necessitate of changes Ssp of tripoli and adjustment of the content of gypsum additives compared with the optimal composition of the silicate matrix at constant quantitative content of other components for the mixture and the conditions of their hardening.

This change of the properties is associated with the change of structural parameters of porous composites under the influence of alkali-containing additives and S_{sp} of tripoli.

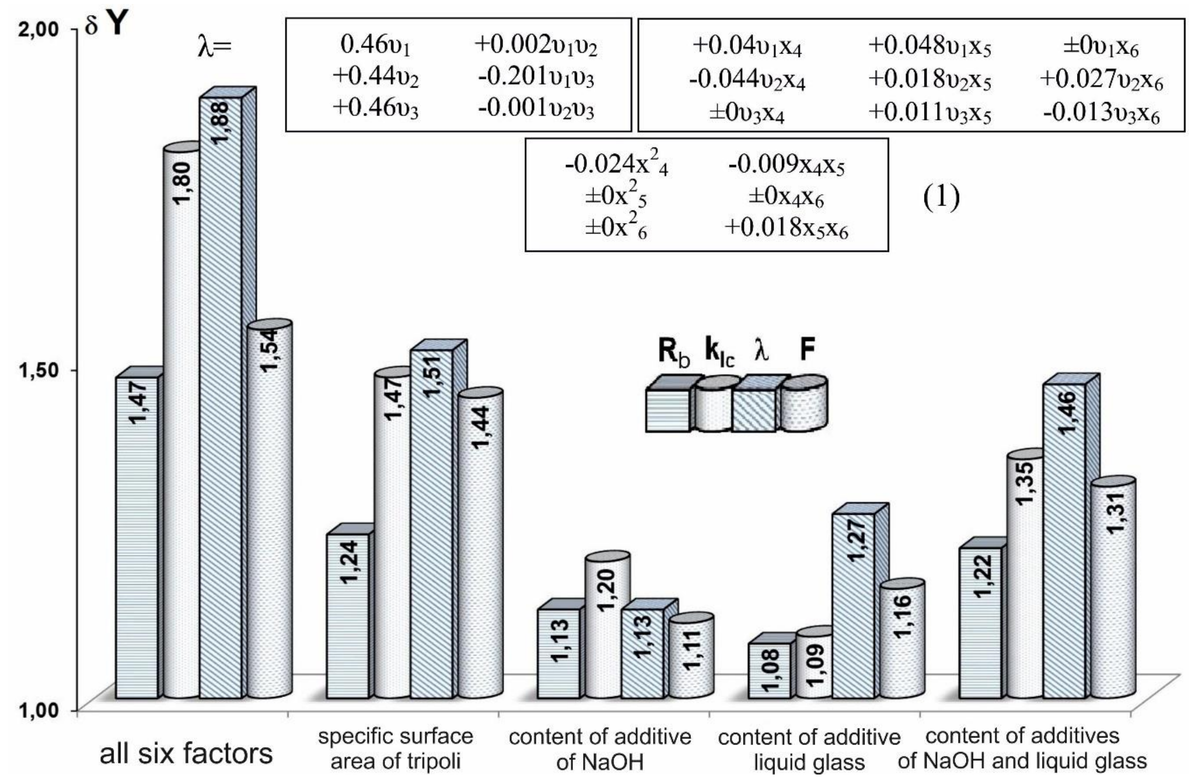


Fig.3: The relative influence of the studied factors and their interactions on the change of properties

To analyze the impact of the structure characteristics on the properties the ES models of change of total, open and closed porosity and parameters of capillary porosity: d_k and α_k were calculated. The content of closed pores can be increased by reducing the content of open pores 1.7 times.

The total porosity can be increased to 30%. The average size of the capillaries dk is changed in 4.3 times, the coefficient of distribution uniformity according to their size α_k – in 2.3 times.

In the next phase of research using the computational experiments (Lutskin E., 2011) according to ES models, the comparative analysis of property changes and the structure characteristics of the silicate matrix and aerated composites based on the isoparametric conditions at the constant total porosity P_{tot}=const=40% was carried out.

It was found that at the constant total porosity P_{tot}=const=40% the aerated composites are characterized by k_{Ic}=1.2÷1.35 MPa·m$^{-0.5}$, that 1.5÷1.7 times higher and the coefficient of heat conductivity is 1.8÷2.8 times lower than at the matrix material, the softening coefficient is k_s≥0.95 (Figure 4a).

This improvement is connected with change of the structure parameters. Thus, at the aerated composites comparing with the silicate matrix the ratio of the open and closed pores is reduced 3.5 times, the average size of the capillaries relative dk from 1.2 to 0.35 is reduced more than 3 times.

A similar comparative analysis of property changes and structure characteristics of the silicate matrix and aerated composites based on isoparametric conditions was carried out at R_b=const =15.0 MPa.

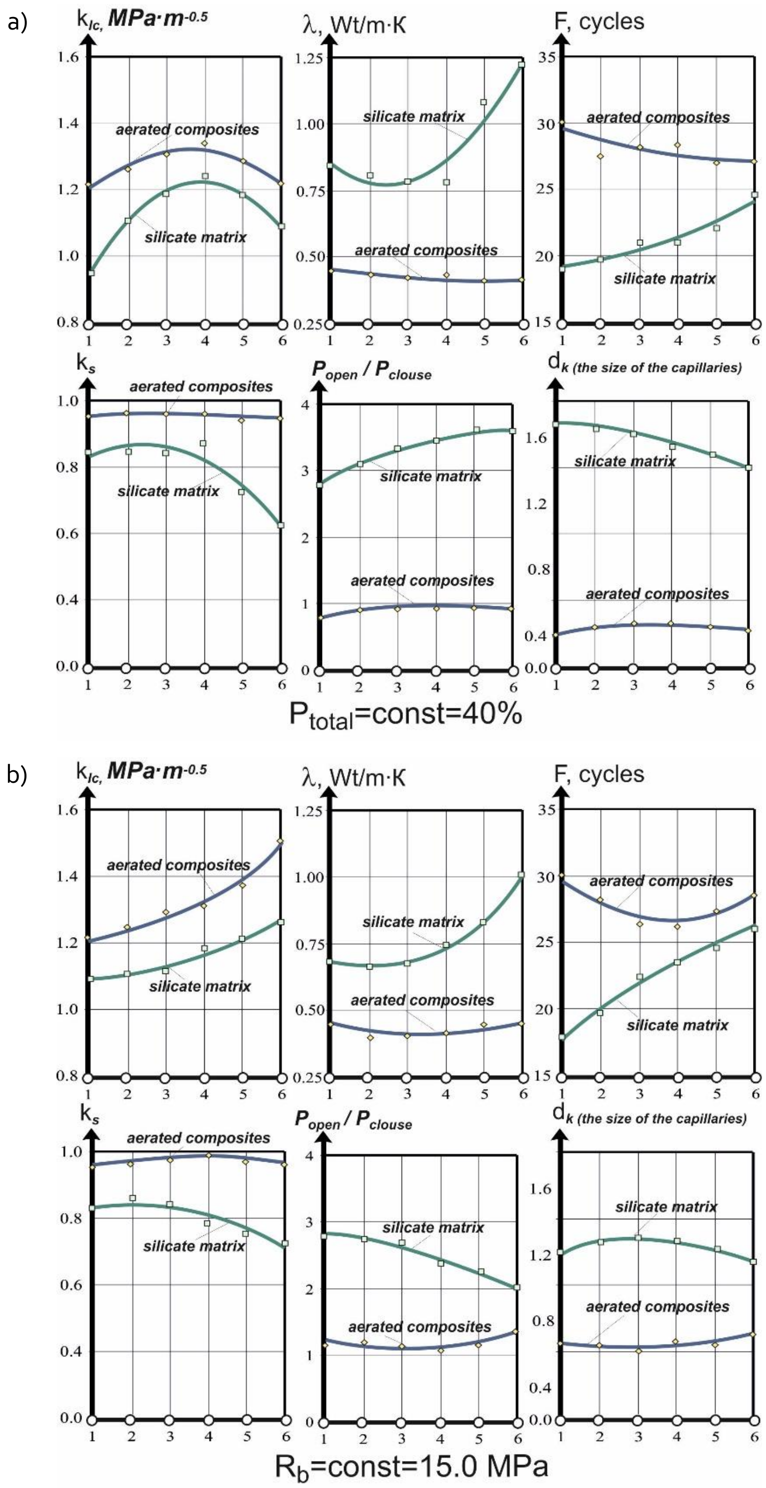


Fig. 4: The comparative analysis of the changes in the properties and characteristics of the structure of the silicate matrix and of aerated composites on based it under isoparametric conditions: P_{tot}=const=40% (a) and R_b=const=15.0 MPa (b).

Under these conditions, the levels of the properties and their variation intervals vary: λ is decreased 1.5÷2 times, k_s=1.0, k_{Ic}=1.1÷1.45 MPa·m$^{-0.5}$, it confirms the ambiguous influence P_{tot} on R_b; R_b is determined not only by the total porosity, but also a variety of other characteristics of the structure.

The optimization problem was to obtain the aerated composites on the silicate matrix, which physic-mechanical properties were above the properties of the silicate matrix.

The isoparametric analysis while retaining R_b=const=15 MPa and P_{tot}=const=40% showed that the ranges of other properties and structure parameters are significantly reduced: $\delta\lambda$=20%, δR_{btb}=18%, δk_s=6%, δk_{Ic}=7%, δP_{tot} – 10%, $\delta\alpha_k$ – 5% with aerated composites simultaneously with two properties of specified level (R_b и P_{tot}) (Table 1).

Tab. 1: The changing of the properties and structure parameters of aerated composites in isoparametric conditions P_{tot}=const=40% and R_b=const=15.0 MPa

	Main properties and structure parameters of aerated composites	Specific surface area of tripoli S_{sp} [m²/kg]		
		S_{sp}=400	S_{sp}=500	S_{sp}=600
1	Compressive strength R_b [MPa]	constant 15 MPa		
2	Total porosity P_{tot} [%]	constant 40 %		
3	Bending strength R_{btb} [MPa]	2.45	2.75	2.98
4	Coefficient of softening k_s	1.00	0.94	0.94
5	Critical coefficient of stress intensity k_{Ic} [MPa·m$^{-0.5}$]	1.31	1.28	1.37
6	Coefficient of heat conductivity λ [Wt/m·K]	0.42	0.43	0.43
7	Frost resistance F [cycles]	28	27	29
8	Ration open and closed porosity P_{open}/P_{close}	1.47	1.24	1.48
9	Average size of the capillaries α_k	0.55	0.53	0.56
10	Coefficient of uniformity of distribution of capillaries size d_k	0.58	0.72	0.60

Changes of $\delta\lambda$, δR_{btb}, δk_s, δk_{Ic} associated with the presence of a mixture of different specific surface of tripoli, which confirms its significant influence on the formation of the structure as a silicate matrix as aerated composites based on it. It allows regulating the properties and structure characteristics of the materials at the constant compressive strength and porosity by varying the specific surface of tripoli.

5. CONCLUSIONS

The mechanism of formation structure and properties of complex activated lime-silica mixture, modified by the filler in the form of tripoli on quick lime was proposed.

It is shown that the particles of tripoli contribute to seal structure of silicate matrix and the formation of discontinuous structure of capillaries, including its own microporosity. Furthermore, due to the high sorption capacity the tripoli pores can be the matrix from ultrafine size hydrosilicates, which properties differ from the properties of the calcium hydrosilicates formed in the mixture free space. It contributes to obtain the aerated composites with high physical and mechanical properties.

Thus, the structure modification of the silicate matrix by using quicklime, alkali-containing additives, and tripoli predetermined specific surface area, allows adjusting the levels of the properties and structure parameters of the aerated composites on silicate matrix in a wide range.

According to the results of optimization the contents are recommended which allow to get aerated composites on the silicate matrix given grades of strength, heat conductivity and frost resistance: compressive strength R_b – 10 MPa, 12.5 MPa, density ρ=1300÷1400 kg/m³, frost resistance F25, heat conductivity λ=0.30÷0.40 Wt/m·K, critical coefficient of stress intensity k_{Ic}≥1 MPa·$m^{-0.5}$, coefficient of softening k_s≥0.9.

REFERENCES

[1] Shinkevich E., Lutskin E., Gnyp O., Koichev A., Dotsenko J.: The Influence of Modification of the Structure of Silicate Materials on Their Properties After Non-autoclaved Hardening = Proceeding of the 8th Int. Symp. Brittle Matrix Composites 8, Warsaw, pp. 517-525, (2006).

[2] Shinkevich E., Sidorova N., Lutskin E., Sidorov V., Politkin S. Raw Mix for Obtain Modified Silicate Materials and Method of Its Prepare. Declared patent # 64603 A, 7 C04B28/20, Ukraine (2004).

[3] Shinkevich E. Kinetic-mathematical model of hydration of lime-silica binder, which activated together with a fine-grained filler = Proceeding of 13th Int. Congress on the Chemistry of Cement. – Madrid, Spain, pp.351-358 (2011).

[4] Lutskin Y., Shinkevich E. Aerated Complex Activated Composites on Silicate Matrix of Thermal-moisture Hardening = Proceeding of 14th Int. Congress on the Chemistry of Cement / Abstract Book, Beijing, China, Volume 2., pp.632, (2015).

[5] Shinkevich E., Zaytsev Y., Lutskin E., Bondarenko G., Tymnyak A. Structural durability, deformation properties and fracture mechanics parameters of advanced silicate materials = Proceeding of 2nd International conference on Microstructural-related Durability of Cementitious Composites, pp. 1462-1468 (2013).

[6] Vinnichenko V., Krot A., Vitsenko N. Theoretical and experimental research into manufacturing of silicate products without thermal treatment. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technology organic and inorganic substances, Vol 5, No 6 (83), pp. 29-36 (2016).

[7] Butt Y.M., Sychev M.M., Timashev V.V.. Chemical technology of binders. Moscow: Higher School (1980).

[8] Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosyan O.P.. Thermodynamics of silicates. Moskow: Stroyizdat (1986).

[9] Shtark J., Viht B., 2004 Durability of Concrete. Transl. from German ed. Krivenko, P.V. Kiev (2004).

[10] Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N., Soft W. Mechanochemical Synthesis a Basis for New Chemical Technologies. Netherlands: Kluwer Academic Publishers (2001).

[11] Poole C., Owens F. Nanotechnology / translation from English. ed. Golovey, Y.I. Moscow: Technosphere (2005).

[12] Gluhovskij V.D., Runova R.F., Maksunov S.E. Binders and composite materials of contact hardening. Kiev: Budivelnik (1991).

[13] Voznesenskiy V., Lyashenko T. at al. Computer and optimization of composite materials. Kiev: Budyvelnik (1989).

[14] Lutskin E., Shinkevich E. Relationship between microstructure and properties of silicate composites on the basis of activated lime-silica binder = Proceeding of 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid 3-8 July 2011. Madrid: Los Autores, pp. 359 (2011).

[15] Lutskin E., Shinkevich E. Analysis of the relationship between microstructure and properties of activated lime-silica composites on the basis of experimentally-statistical modelling. Tehnički glasnik / Technical Journal. Varazdin, Croatia, Volume 9 (1-2015), pp.27-33 (2015).

INFLUENCE OF SILICA TO ALUMINA RATIO ON CHEMICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF NANOSIZED COPPER BEARING ZEOLITES OF VARIOOUS FRAMEWORK TYPE AND THEIR CATALYTIC POTENTIAL FOR WASTEWATER TREATMENT

Karolina Maduna[1,2], Narendra Kumar[2], Dmitry Yu. Murzin[2]

[1] Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Reaction Engineering and Catalysis, Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia
[2] Åbo Akademi University, Department of Industrial Catalysis and Recation Engineering, Biskopsgatan 8, Turku, Finland

Abstract

Several copper containing zeolite based catalysts with different initial Si/Al and different zeolite support (types MCM-22, FAU, BETA) were synthesized or prepared from commercial precursors in powdered and pelleted form via direct hydrothermal synthesis and ion exchange metod, and then subsequently characterized for evaluation of their chemical and surface as well as catalytic properties. Characterization of the zeolites, that included analysis of their morphological and acid-base properties, was performed using various techniques such as N2 physisorption, Pyridine-FTIR, XRD, SEM-EDAX and TEM. The activity and stability of prepared catalysts was tested in the catalytic screening in catalytic wet peroxide oxidation of model polyphenolic wastewater. The obtained results provided an insight into cause-and-effect relationship between silica to alumina ratio and its direct effect on the acidity and basicity of the prepared zeolites as well as the indirect one on their morphology, textural and surface propertiesof both parent zeolite and active metal component. The use of active catalysts resulted in successfully operating the process under mild conditions with low energy consumption. It was found that copper and iron containing catalysts showed promising activity, while the stability of the active metal component still is and remains a challenge to obtain.

Keywords: *zeolites, acidity, transition metals, morphology, surface properties*

Corresponding author: Name Surname, e-mail address

1. INTRODUCTION

Zeolitic metal(aluminosilicate solids are successfully used as catalysts in many industrial fine and bulk chemicals processes, such as pharmaceuticals manufacture, petroleum refining and basic petrochemistry due to their microporous three-dimensional framework structures and high activity coupled with good stability [1,2]. Aside to their proven applicability ina manufacturing and processing, zeolites have shown a potential for use in a variety of other fileds as well. One such area, wastewater treatment, gains strongly in importance due to the contemporary environmental concerns and growing need for high quality freshwater supply. The potential application of metal modified zeolites as catalysts in wastewater treatment processes such as advanced oxidation (AOP) and catalytic wet oxidation (CWO) has been vastly studied in the past decades. Such studies are only intensifying with the discovery of new zeolitic structures [3-6].

Among them, large pore zeolites such as FAU, BETA or MCM-22 have peeked interest for the use in the processes that deal with large organic molecules that can be found in environmental catalysis and applications.

such as CWPO of organic compounds. Although the reports on catalytic properties of zeolite and zeolite based catalysts in CWPO of the industrial olive oil mill effluents are scarce [7-9], there are numerous studies of the model OOMW wastewater or single compounds aqueous solutions. As it was reported by Liotta et al. [5] transition metal exchanged (mostly iron and copper) zeolites of FAU or MFI morphology exhibit promising results. However, there are still some open issues in connection to their stability such as resistance to leaching of the active metal during the reaction. Leaching of the active metal components from redox molecular sieves catalysts in liquid phase oxidation catalysis is considered to be the consequence of the strong complexing and solvolytic properties of oxidants (e.g. H_2O_2) and/or products (e.g. H_2O, ROH, RCO_2H). This leads to deactivation and secondary contamination of the effluent both undesirable from the economic and ecological point of view. To have a utility on an industrial scale the heterogeneous catalyst should be very robust with no or negligible leaching of the active components, therefore turning the focus in the catalyst development for the use in CWPO on not only active but also stable catalysts, is a necessity.

Additionally, apart from few recent reports [10,11] most of the studies in the field are concentrating on the investigation of the catalytic properties of powdered catalysts for which mass transfer limitations can be neglected. However, in order to move from laboratory scale to the development of a commercial CWPO process, more detailed studies with the pelletized or beaded catalysts should be conducted. In this case mass transfer and diffusion processes in the boundary layer surrounding the catalyst pellet and in the pores of the catalyst, with the latter being more probable, should be considered.

Therefore in the current research study, several zeolite based catalysts with different initial Si/Al ratios containing copper as an active metal component and different zeolite support (types MCM-22, FAU, BETA) were synthesized or prepared from commercial precoursors in powdered and pelleted form via direct hydrothermal synthesis and ion exchange method, and then subsequently characterized for evaluation of their chemical and surface as well as catalytic properties.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Zeolite preparation

In the first two cases a series of proton forms of Na-BETA and Na-MCM-22 zeolites with varying Si/Al ratios were prepared by means of thermal treatment of ammonium form of commercial zeolite (BETA, Si/Al of 25, 150 and 300) and direct hydrothermal synthesis (MCM-22, Si/Al of 30, 50 and 100) according to previously described procedures [12,13]. The copper bearing zeolite based catalysts were prepared by means of ion exchange from metal salt aqueous solutions in order to obtain low loading/high dispersion of copper over parent zeolite.In the third case, a commercial pelleted zeolite catalyst of FAU type (13X, pellet size ~0.63 mm) with high aluminium content (Si/Al ratio of 2.6) was used as a support during the preparation of copper bearing 13X catalyst using the same method of incorporation of active metal cation incorporation: ion exchange.

2.2. Characterization methods

Textural characterization of the catalysts was performed by nitrogen physisorption at 77 K using Sorptomatic 1900 Carlo Erba instrument. Prior to measurements the samples were outgassed at 423 K for 3 h at reduced pressure below 0.1 mbar. The specific surface area and pore volume calculations were performed using Dubinin´s equation for microporous and B.E.T. equation for mesoporous samples. Pore size distributions were acquired using the Horvath-Kawazoe method.

The strength of Brønsted and Lewis acid sites of the catalysts was measured with infrared spectroscopy (ATI Mattson FTIR) using the pellet technique working in the range of wavenumbers of 4000–400 cm-1 with pyridine as a probe molecule [14]. Temperature programed desorption of pyridine was conducted by evacuation at three different temperatures (523, 623 and 723 K) to obtain a distribution of acid site strength. Spectral bands at 1545 and 1540 cm-1 were used for the identification and quantification of Brønsted (BAS) and Lewis (LAS) acid sites using the corresponding bands intensities and molar extinction coefficients proposed in [15,16].

Morphology of the prepared material was studied using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). SEM analysis was performed on a carbon coated samples using a LEO Gemini 1530 instrument equipped with a Thermo Scientific UltraDry Silicon Drift Detector (SDD). The transmission electron microphotographs were taken by JEM-1400 Plus transmission electron microscope (TEM) operated at 120 kV acceleration voltage. The powdered samples were suspended in 100 % ethanol under ultrasonic treatment for 10 min. For each sample, a drop of ethanol suspension was deposited on a Cu fiber carbon grid (200 Mesh) and evaporated, thereafter the images were recorded.

Copper content in the catalysts was determined by UV/VIS (UV1600PC, Shimadzu) at 270 nm from the copper acetate solutions used during ion exchange and by SEM-EDAX analysis during SEM morphological studies of the powdered samples analysing multiple section areas of the spread sample across the sample holder cell.

2.3. Catalytic screenings

Catalytic screening of the synthesized zeolites was evaluated in a model test reaction: catalytic oxidation of model polyphenol (tyrosol or phenol) with hydrogen peroxide in aqueous solutions.The catalytic experiments were carried out in a 200 cm^3 glass batch reactor equipped with a pH electrode and a temperature sensor at atmospheric pressure at 363 K with the catalyst loading of 0.5 g/L and the initial concentrations of hydrogen peroxide and model phenolic coumpounds of up to 0.1 mol dm^{-3} and 1000 ppm, respectively according to the reactor setup presented on Figure 1.

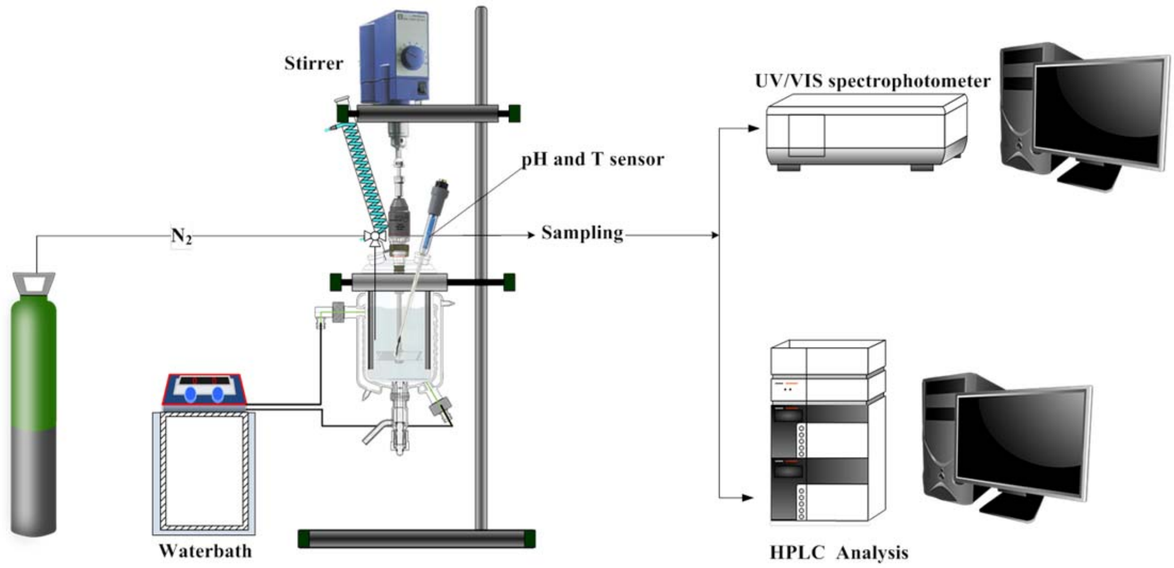


Fig. 1:Process scheme of the reactor setup for catalytic screenings

To avoid influence of interphase mass transfer limitations on observed kinetics, a high stirring speed (N= 800 rpm) was employed and powder catalysts with particles sizes <125 µm were used during the runs. At regular time intervals liquid samples were taken out of the reactor and analysed for monitoring the concentrations of tyrosol and hydrogen peroxide. For the quantification of tyrosol content, Agilent Technologies Series 1100 HPLC was used equipped with an Ultra Techsphere ODS 5u analytical column (250x4.6 mm) connected to diode array (DAD) detector. A mixture of 0.5 wt. % of H_3PO_4 in water and methanol (70:30=v:v) was used as a mobile phase for isocratic analysis at flow rate of 0.8 ml min^{-1} and temperature of 308 K at λ=280 nm. Ammonium metavanadate UV-VIS spectrophotometric method at 450 nm adopted from Nogueira et al. [16] was used for measurement of hydrogen peroxide concentrations. Copper content in the reaction mixture was measured by ICP-OES from diluted reaction mixture solutions on a PerkinElmer, Optima 5300 DV instrument.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The textural properties and respective active metal loadings of the prepared catalysts are presented in table 1. All the catalysts exhibited similar textural properties, with high surface areas and large pore volumes. Active metal content of the catalysts was kept low except in the case of 13X zeolite which was several times higher due to significantly higher acidity of FAU zeolite type.

Tab. 1: Textural properties and respective active metal loadings of synthesized zeolites

Zeolite	Si/Al	Specific surface area $m^2\ g^{-1}$	Pore volume max $cm^3\ g^{-1}$	Copper content wt. %
Cu-H-BETA-25	25	705	0.59	1.1
Cu-H-BETA-150	150	649	0.68	1.3
Cu-H-BETA-300	300	783	0.40	0.9
Cu-H-MCM-22-30	30	612	0.41	1.03
Cu-H-MCM-22-50	50	522	0.30	0.90
Cu-H-MCM-22-100	100	270	0.17	0.25
Cu-13X pellet	2.6	618	0.34	8.0

Silica to alumina ratio significantly influenced textural properties, showing that both pore volume and specific surface area decrease as the aluminium content in the parent zeolite gets lower due to the decrease in the presence of large opening cavities in the zeolites, and this can be observed both for BETA and MCM-22 zeolites. Similarly, the copper content decreased with the lower aluminium content in the zeolites indicating strongly that active metal cation centres are directly dependant on the occurrence of aluminium 3+ sites in the zeolite framework.

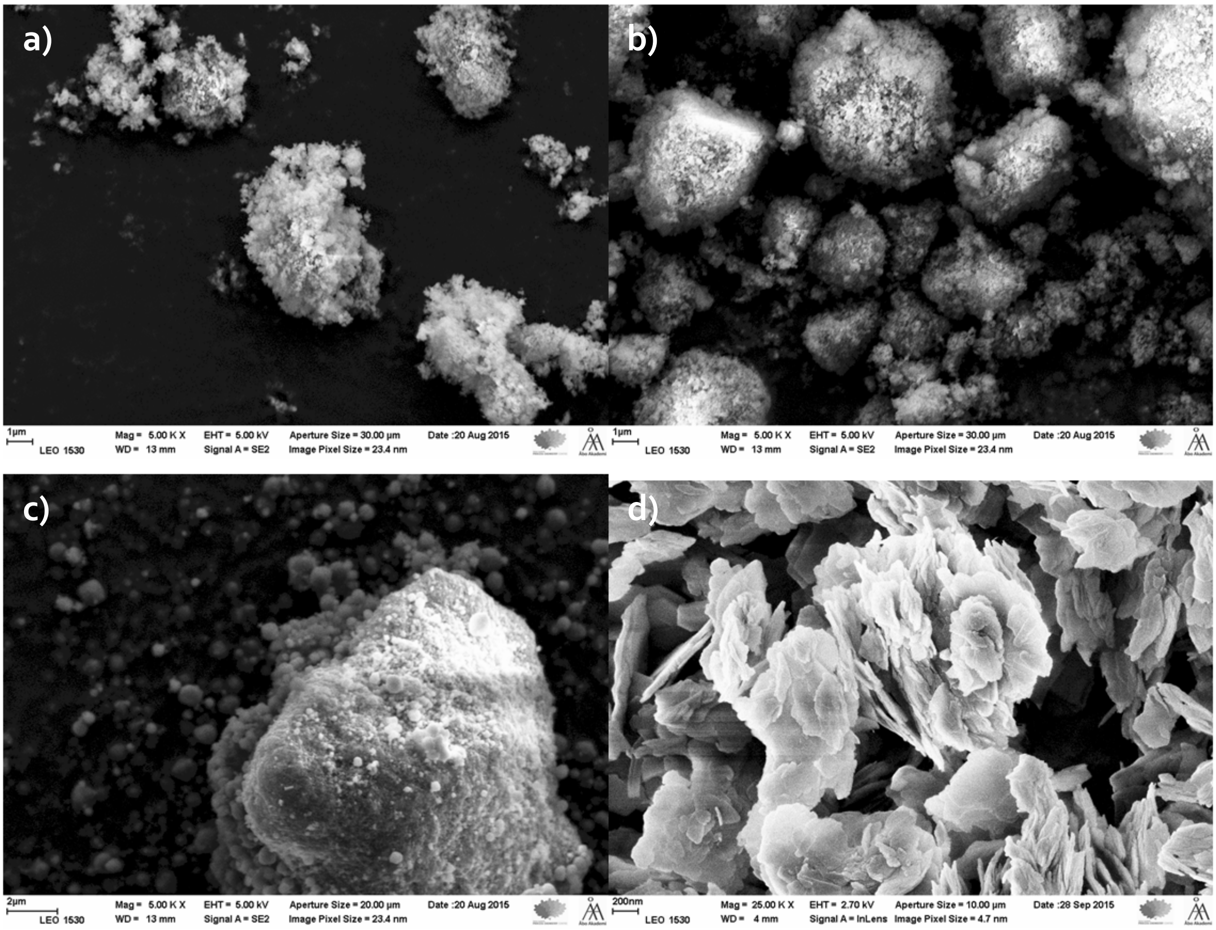


Fig. 2: SEM images of Cu-BETA-25, Cu-BETA-150, Cu-BETA-300 (a-c) and Cu-MCM-22-30, Cu-CM-22-50, Cu-MCM-22-100 (d-f)

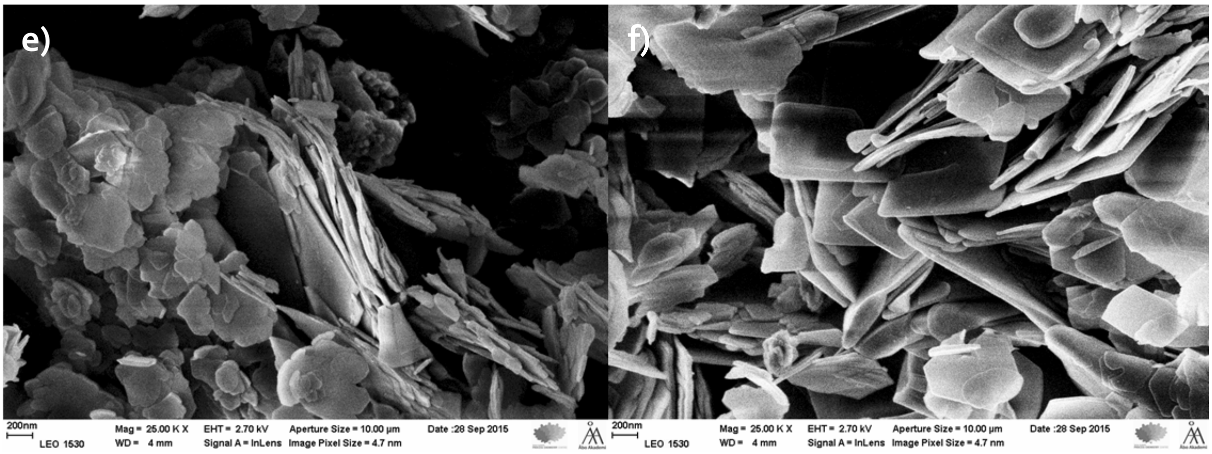


Fig. 2 (continued): SEM images of Cu-BETA-25, Cu-BETA-150, Cu-BETA-300 (a-c) and Cu-MCM-22-30, Cu-CM-22-50, Cu-MCM-22-100 (d-f)

Morphological studies of selected catalysts presented on Figure 2 revealed typical crystallites structures for BETA (round shaped), MCM-22 (layered leaflets) and FAU (needle shaped, not presented here) zeolite types.It can be observed that a slight decrease in the crystallite size occurs with the decrease of aluminium content in the zeolite of the specific framework type, which is specially pronounced for MCM-22 zeolite whose particles decrease in average size from 0.9 µm for Si/Al=30 to 0.5 µm for Si/Al=100. Similarly the copper particle size analysis using TEM images (not presented here) that was preformed on Cu-MCM-22 zeolites showed that the active metal particles decrease in size with increasing Si/Al ratios. The Cu particle size distributions are decreasing in the range and size with the decrease in aluminium content having the average particle size of 6.3, 3.6 and 2.7 nm, respectively.

Brønsted and Lewis acidities of the synthesized Cu-BETA and Cu-MCM-22 zeolites, as determined by pyridine adsorption (FTIR) are presented in Table 2. As expected, the zeolite with the highest amount of aluminium showed to be the most acidic in terms of weak (523 K), medium (623 K) and strong (723 K) Brønsted acid sites. The total and Brønsted acidity drops with the decrease in the aluminium content in the zeolites, while Lewis acidity remains less pronounced and less affected by the change in the Si/Al ratios. The zeolites with the lowest aluminium content (Cu-H-BETA-300 and Cu-MCM-22-100) displayed the lowest total and Brønsted acidity while the amount of Lewis acid sites slightly increased when compared to other samples.

Tab. 2: Acidity of the prepared zeolite catalysts as measured TPD pyridine desorption

Zeolite	Si/Al	Brønsted acidity, µmol/g			Lewis acidity, µmol/g		
		250 °C	350 °C	450 °C	250 °C	350 °C	450 °C
Cu-H-BETA-25	25	136	211	64	180	35	3
Cu-H-BETA-150	150	153	170	113	179	46	2
Cu-H-BETA-300	300	37	41	2	74	27	2
Cu-H-MCM-22-30	30	157	163	123	126	44	1
Cu-H-MCM-22-50	50	102	113	20	124	47	0
Cu-H-MCM-22-100	100	43	41	10	78	32	2

The catalytic screening results are shortly summarized in the table 3. As can be seen the extent of polyphenolic compound removal, as well as the decomposition of hydrogen peroxide over the catalyst surface during which hydroxyl radicals are formed strongly depend on the copper content of the catalyst, but also the zeolite framework type, acidity and particle sizes of both zeolites and active metal compound.

Tab. 3: Catalytic activity and copper leaching in CWPO reactions with Cu-MCM-22 and Cu-MCM-36 catalysts (T=60 °C, $c_{PPh,0}$= 500 mg/L, $c_{HP,0}$= 0.07 mol/L, m_{cat}=100 mg, N=800 rpm)

Zeolite	Si/Al	X_{PPh}, %	X_{HP}, %	γ_{Cu}, mg dm^{-3}
Cu-H-BETA-25	25	95	45	3
Cu-H-BETA-150	150	100	50	4
Cu-H-BETA-300	300	84	21	2
Cu-H-MCM-22-30	30	23	4	1
Cu-H-MCM-22-50	50	93	28	2
Cu-H-MCM-22-100	100	70	10	1
Cu-13X pellet	2.6	90	60	16

Stability of the catalysts showed to strongly depend on the yield of the reaction in terms of conversion of polyphenol compounds. The more reaction progressed the more of polyphenol was converted to lowmolecular carboxylic acids that caused the decrease of pH of the reaction mixtures what is considered to be the main cause of leaching of the active metal component of the catalyst, i.e. copper particles. The leaching extent was also dependednt on the acidity of the parent zeolite showing that the catalysts that were more acidic in nature were also proved to be less stable.

4. CONCLUSION

The obtained results provided an insight into cause-and-effect relationship between silica to alumina ratio and its direct effect on the acidity and basicity of the prepared zeolites as well as the indirect one on their morphology, textural and surface properties of both parent zeolite and active metal component. As expected the increase of the alumina content in the zeolite results with higher acidities of the material, which in turn affects the morphology and size of both zeolite and active metal particles.
The use of active catalysts resulted in successfully operating the process under mild conditions with low energy consumption. It was found that copper and iron containing catalysts showed promising activity, while the stability of the active metal component still is and remains a challenge to obtain and further studies are required in order to understand the mechanisms of the deactivation process, as well as the development of the applicable stabilization techniques such as postyinthesis chemical or thermal treatment. Catalyst pellet/particles size plays an important role in the activity in CWPO showing that a decreasing of it occurs with the increase of pellet size.

Acknowledgement(s):
The work of Karolina Maduna Valkaj is supported under the European Commission and the Croatian Ministry of Science, Education and Sports Co-Financing Agreement No. 291823. In particular Karolina Maduna Valkaj acknowledges project financed from The Marie Curie FP7-PEOPLE-2011-COFUND program NEWFELPRO:

REFERENCES

[1] J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W.J. Roth, Catal. Today 179 (2012) 2–15.

[2] J. Weitkamp, Solid State Ionics 131 (2000) 175–188.

[3] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, P. Wang, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2015) 762–787.

[4] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, Appl. Catal. B Environ. 99 (2010) 1–26.

[5] L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 588–606.

[6] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, J. Hazard. Mater. 160 (2008) 265–88.

[7] G. Giordano, S. Perathoner, G. Centi, S. De Rosa, T. Granato, A. Katovic, A. Tagarelli, F. Tripicchio, Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cu-pillared clay catalysts, Catal. Today. 124 (2007) 240–246.

[8] W. Najjar, S. Azabou, S. Sayadi, A. Ghorbel, Screening of Fe–BEA catalysts for wet hydrogen peroxide oxidation of crude olive mill wastewater under mild conditions, Appl. Catal. B Environ. 88 (2009) 299–304.

[9] S. Perathoner, G. Centi, Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams, Top. Catal. 33 (2005) 207–224.

[10] O.P. Taran, A.N. Zagoruiko, A.B. Ayusheev, S.A. Yashnik, R. V. Prihod'ko, Z.R. Ismagilov, V.V. Goncharuk, N. Valentin, Wet peroxide oxidation of phenol over Cu-ZSM-5 catalyst in a flow reactor. Kinetics and diffusion study, Chem. Eng. J. (2015), in press.

[11] Y. Yan, S. Jiang, H. Zhang, Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-ZSM-5 catalyst in a fixed bed reactor, Sep. Purif. Technol. 133 (2014) 365–374.

[12] N. Kumar, E. Leino, P. Mäki-Arvela, A. Aho, M. Käldström, M. Tuominen, P. Laukkanen, K. Eränen, J.-P. Mikkola, T. Salmi, D.Y. Murzin, Microporous Mesoporous Mater. 152 (2012) 71–77.

[13] M. Käldström, N. Kumar, T. Heikkil??, D.Y. Murzin, Appl. Catal. A Gen. 397 (2011) 13–21.

[14] A. Aho, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, M. Hupa, D.Y. Murzin, Process Saf. Environ. Prot. 85 (2007) 473–480.

[15] C.A. Emeis, J. Catal. 141 (1993) 347–354.

[16] R. Nogueira, M. Oliveira, W. Paterlini, Talanta 66 (2005) 86–91.

UTJECAJ BROJA UZORAKA NA KVALITETU POVRŠINE PRI 3D SKENIRANJU STRUKTURIRANIM SVJETLOM

SAMPLE NUMBER INFLUENCE ON SURFACE QUALITY IN STRUCTURED LIGHT 3D SCANNING

Marko Maričević, Alan Divjak, Ivan Pučić

University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldiceva 2, Zagreb, Croatia

Conference abstract / Kongresno priopćenje

Sažetak

3D skeniranje ljudskog lica je izazovan i osjetljiv proces, posebice kada se ne radi sa profesionalnom opremom. Korištenje 3D skenera temeljenog na strukturiranom svjetlu predstavlja zanimljivu mogućnost za kvalitetno i cijenom pristupačno skeniranje lica. Nažalost, zbog načina rada ova tehnologija je ekstremno osjetljiva na kretanje lica za vrijeme skeniranja koje se pojavljuje čak i kada je glava subjekta djelomično fiksirana. Vrijeme skeniranja ovisi o broju uzoraka strukturiranog svjetla koje se projecira i snima. Manji broj uzoraka znači brže skeniranje, ali i grublje definirani poligonalni 3D model. Napravljeno je istraživanje odnosa broja uzoraka i poligonalne kvalitete modela kako bi se utvrdilo koliko dodatni uzorci utječu na kvalitetu rezultata. Cilj istraživanja je utvditi koliki je gubitak detalja sa smanjenim vremenom skeniranja, te da li se isplati korisiti manje uzoraka kako bi se što brže skeniralo ljudsko lice.

Ključne riječi: 3D skeniranje, strukturirano svjetlo, uzorci

Abstract

3D scanning of a human face is a challenging and sensitive process, even when done with professional equipment.Using a structured light based 3D scanner is an interesting proposal for high-quality and affordable face scanning. Unfortunately, due to its working principle this technology is extremely sensitive to face movement during scanning that occurs even when the subject's head is partially fixed. The scan time depends on the number of structured light patterns that are projected and recorded. A smaller number of samples means faster scanning, but also a more roughly-defined polygonal 3D model. Research on relationship between the number of samples and the polygonal quality of the model is performed to determine how much additional samples affect the quality of the results. The aim of the research is to determine the loss of details with a reduced scan time, and whether it is worthwhile to use smaller samples to scan the human face as quickly as possible.

Keywords: 3D scanning, structured light, samples

Corresponding author: Alan Divjak, alan.divjak@grf.hr

EFFECT OF HEAT TREATMENT PARAMETERS ON MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF ALUMINIUM BRONZE

Božidar Matijević[1], Thota Surya Krishna Sushma[2], Prathvi B.K.[2]

[1]Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, Croatia,

[2]National Institute of Technology Karnataka, Surathkal, India

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Aluminium bronzes are used for their combination of high strength, excellent corrosion and wear resistance. This paper presents the investigation of heat treatment parameters of two different chemical compositions of aluminium bronze (Cu-Al-Fe- Ni alloy) on microstructure and mechanical properties. The heat treatment employed in this investigation were solutionizing and tempering. The solution treatment was carried out at a temperature of 950 °C and duration in the range of two hours. Similarly, tempering was carried out at 300 °C and 400 °C wherein the duration was maintained at 2 hours. The heat treated samples were subjected to cold water quenching in order to bring them to ambient temperature. Metallographic studies were performed on samples In order to determine the changes in the microstructure of the hardened bronze, on the metallographic microscope OLYMPUS GX51 with digital image analysis, scanning electron microscope TESCAN VEGA 5136MM with EDX along with the digital recording on the computer. Also Glow Discharge Spectroscopy-GDS were done to determine the chemical composition of the samples. Results of chemical composition for aluminium bronze AK2 were: Cu- 78,37 %; Al- 10,52 %; Fe- 4,44 %; Ni- 5,16 % and for AK3 alloy: Cu- 78,95 %, Al- 10,97 %; Fe- 4,16 %; Ni- 4,83 %. The behavior of the alloy has been assessed in terms of the influence of temperature and duration of the heat treatment on the microstructural and mechanical properties of the samples. Hardness of the samples was measured using a Vickers hardness tester at an applied load of 1 kg. The samples were polished metallographically prior to their hardness measurement and an average of 3 observations has been considered. Hardness of AK2 alloy increased from 320 HV1 to 425 HV1 after quenching and to 500 HV1 after tempering on 300°C or 540 on 400 °C.

Hardness of AK3 alloy increased from 300 HV1 to 400 HV1 after quenching and to 475 HV1 after tempering on 300 °C or 470 on 400 °C.

Keywords: *Aluminium Bronze, Heat Treatment, Microstructure, Mechanical Properties, GDS*

bozidar.matijevic@fsb.hr

1. INTRODUCTION

Aluminium bronze is a type of bronze in which aluminium is the main alloying metal added to copper, in contrast to standard bronze (copper and tin) or brass (copper and zinc). A variety of aluminium bronzes of differing compositions have found industrial use, with most ranging from 5% to 11% aluminium by weight, the remaining mass being copper; other alloying agents such as iron, nickel, manganese, and silicon are also sometimes added to aluminium bronzes [1]. Aluminium bronzes are used for their combination of high strength, excellent corrosion and wear resistance. Aluminium bronze alloys typically contain 9-12% aluminium and up to 6% iron and nickel. Alloys in these composition limits are hardened by a combination of solid solution strengthening, cold work and precipitation of an iron rich phase. Vertical section through Cu-Al-5%Ni-5%Fe phase diagram is shown in Fig. 1 [2].

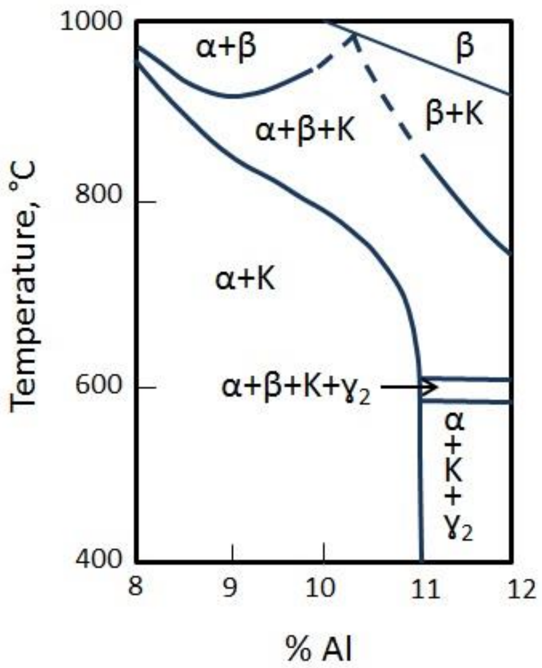


Figure 1. Vertical section through Cu-Al-5%Ni-5%Fe phase diagram

High aluminium alloys are quenched and tempered. Aluminium bronzes are used in marine hardware, shafts, pump and valve components for handling sea water, sour mine waters, non-oxidizing acids and industrial process fluids. They are also used in applications such as heavy duty sleeve bearings, and machine tool ways. They are designated by UNS C60800 through C64210 [3]. Aluminium bronzes containing Al above 8.4 % respond to heat treatment in a manner similar to steels. Heat-treating processes such as solution treating and tempering are useful for property improvement and has been applied to many Aluminium bronzes in practice. An appraisal of the above suggests that heat treatment plays an important role in controlling the end properties and resulting microstructural features of Aluminium bronzes [4,5]. In view of the above, an attempt has been made in this investigation to optimize the solutionizing and tempering parameters like the duration and temperature of the treatments and characterize their microstructural features and mechanical properties with an objective to establish microstructure-property correlations and develop desired combinations of microstructural features and properties.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The methodology adopted to carry out the present study essentially involved heat treatment (solutionizing and tempering) over a range of temperatures and durations, optimization of heat treatment parameters (temperature and duration), characterization of microstructural features and mechanical properties. The type of heat treatments employed in this investigation consisted of solutionizing and tempering. The solution treatment was carried out at a temperature of 950 °C and duration in the range of two hours. Similarly, tempering was carried out at 300 °C and 400 °C maintaining the duration at 2 hours. The heat treated samples were subjected to cold water quenching in order to bring them to ambient temperature after the solutionizing. Glow Discharge Spectroscopy-GDS were done to determine the chemical composition of the samples. Metallographic studies were performed on samples in order to determine the changes in the microstructure of the hardened bronze, on the metallographic microscope OLYMPUS GX51 with digital image analysis, scanning electron microscope TESCAN VEGA 5136MM with EDX along with the digital recording on the computer. Hardness of the samples was measured using a Vickers hardness tester at an applied load of 1 kg. The samples were polished metallographically prior to their hardness measurement. An average of 3 observations has been considered in this study.

3. RESULTS

The study deals with the observations made with regard to the characteristics of the samples as influenced by the type of heat treatment (solutionizing and tempering) parameters (duration and temperature). . Results of chemical composition for aluminium bronze AK2 were: Cu- 78,37 %; Al- 10,52 %; Fe- 4,44 %; Ni- 5,16 % and for AK3 alloy: Cu- 78,95 %, Al- 10,97 %; Fe- 4,16 %; Ni- 4,83 %. Response of the samples was assessed in terms of their microstructural features and mechanical properties. The figure shows microstructural characteristics of the as cast Aluminium bronze. It shows granular structure (50x and 200x).Different microconstituents like primary α, eutectoid $\alpha+\gamma_2$ along with Fe-rich phase are shown.

a) b)

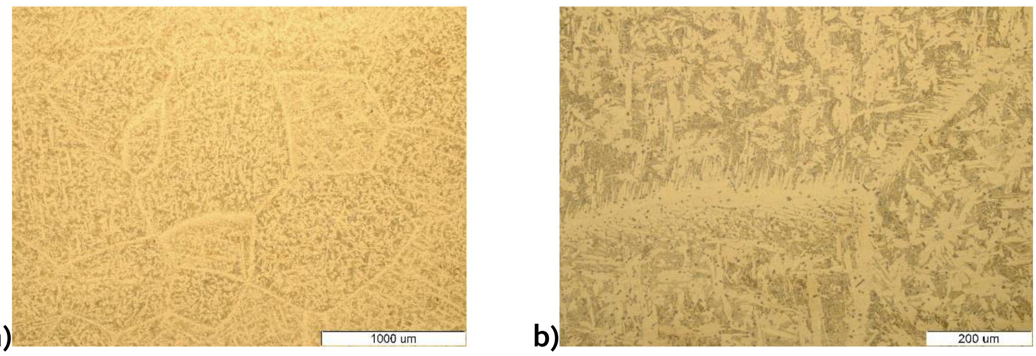


Figure 2. Microstructural Features of the as Cast Aluminum Bronze Samples Showing Dendrite Structure and Different Microconstituents (a): Primary α(b): Eutectoid $\alpha+\gamma_2$

Figure 2 shows microstructure of the samples solutionized at 950 °C. Solutionizing at this temperature for 2 hours led to the breaking of the as cast structure and dissolution of the eutectoid and primary precipitates in the matrix forming coarser β.

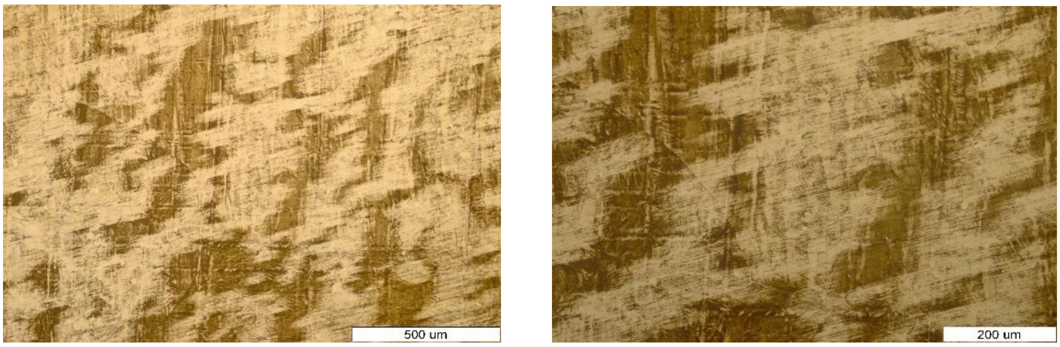


Figure 3. Microstructural Features of the Aluminum Bronze Samples Solution Treated at 950°C for 2 hrs (100x and 200x)

Microstructures of the samples tempered at 300 °C for 2 hours are shown in Fig. 3. Tempering at 300 °C for 2 hrs caused the precipitation of the γ_2 phase in a uniform manner along with some (undissolved) grain boundary precipitates. Increasing the tempering temperature to 4000C caused more effective formation of the eutectoid phase along with better defined lamellae of the γ_2 phase compared to that at 300 °C.

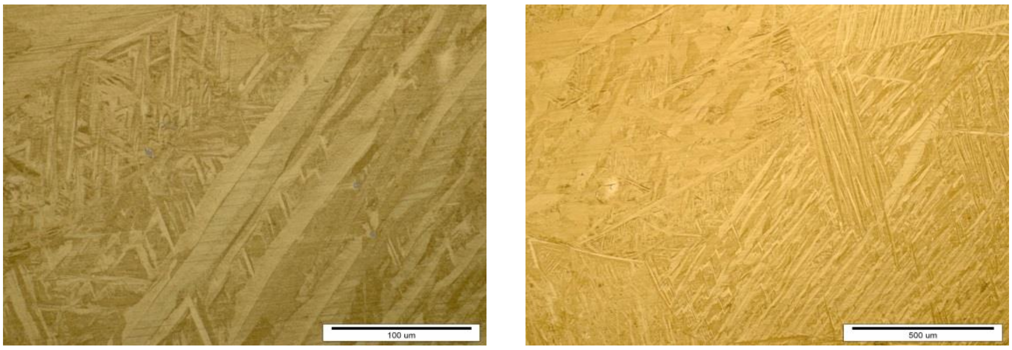


Figure 4. Microstructural Features of the Aluminum Bronze Samples tempered at 3000C for 2 hrs (100x and 500x)

The heat treated (solutionized and tempered) samples attained significantly higher hardness than that of their as cast counterpart. The hardness of the solutionized samples tended to increase at the higher temperature (950 °C) while the tempered samples attained the highest hardness amongst all (as cast, solution treated and tempered). Increasing tempering temperature up to 400 °C led to decreased hardness. Solutionizing caused the elimination of the as cast structure and microstructural homogeneity along with the formation of mainly martensite. Increasing solutionizing temperature of solution treatment brought about more effective dissolution of the as cast microconstituents initially and coarsening of the resulting microconstituents at the latter stages. Similarly, tempering brought about the formation of the eutectoid phase at the cost of the previously formed martensite. Rise in the temperature of tempering led the eutectoid transformation to take place more effectively along with the formation of better defined lamellae of the (eutectoid) phase and dissolution of grain boundary precipitates. Solutionizing at 950 °C for 2 hrs led the alloy to attain the highest hardness in the category of solutionized samples while tempering at 300 °C for 2 hrs offered maximum hardness amongst the tempered samples. Results of scanning electron microscope with EDX analyse is shown in Fig. 5.

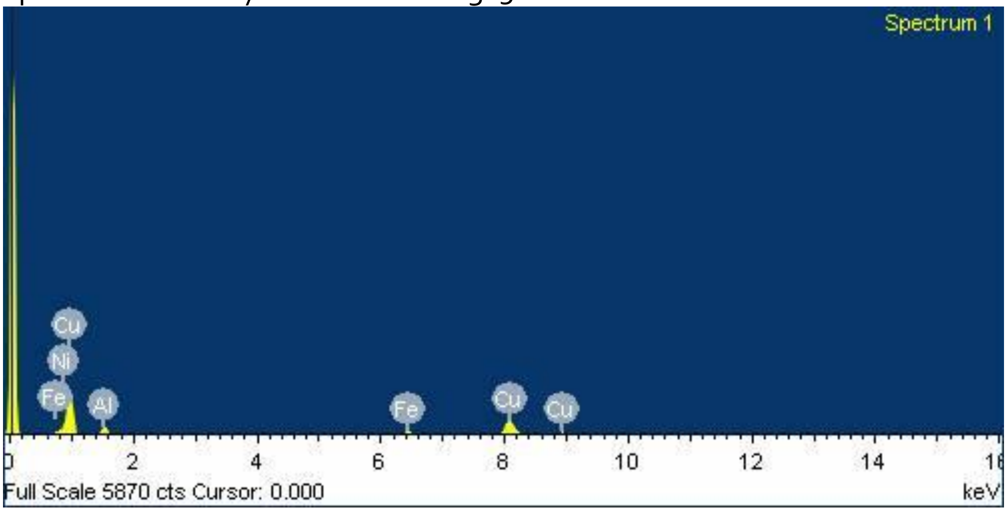


Figure 5. EDX analyse of an examinated alloy

4. DISCUSSIONS

Microstructural features of the as cast Aluminium bronzes are controlled by the solidification behaviour of the alloy system and cooling conditions employed during alloy preparation. Interestingly, equilibrium phases (according to Cu-Al phas ediagram) are formed at slow cooling rates like 500 °C per hour (sand casting of thick sections). Accordingly, the equilibrium of as cast structure comprises of primary α phase, eutectoid $\alpha+\gamma_2$ and Fe-rich phases (Fig.2). However, cooling rates much higher than that of the equilibrium one are generally experienced in practice. This leads to the generation of martensite or bainite depending on the rate of cooling. The presence of Fe leads to microstructural refinement, improved thermal stability, superior mechanical properties through precipitation hardening, restricted growth of grains at high temperatures [6] and suppressed formation of the unwanted $\alpha+\gamma_2$ phase; the γ_2 phase is hard and brittle and produces embrittlement in the alloy system [7]. Fe-rich particles (Fig.3) are formed in the temperature range of 350-400°C [8]. Further, it is not possible to obtain a fully martensitic structure in the alloys even at very high quenching rates [8] since Fe is enriched in the α - phase .This enables Fe to stabilize α phase and hence suppress the martensitic transformation and favour the formation of bainitic structures [7]. During solutionizing, heating to above 950 °C leads to the generation of 100 % β. Most of the β phase is built up after a few minutes (Fig. 3) at the solution temperature. Prolonged soaking at this temperature leads only to minor changes in the direction of the equilibrium state [8]. The diffusion rate of Al in the β phase is much higher than in α phase [8]. Accordingly, if there is any α-phase in the structure, there will be no grain growth. Only after complete dissolution of the α phase, does a rapid growth in grain size occur (Fig. 2) producing grain sizes in the region of a few millimetres [8]. In complex alloys containing Fe, the solution-treatment temperature has been found to have a significant influence. Increasing the solutionizing temperature leads to the dissolution of more particles, hence higher strength and lower ductility are achieved after subsequent cooling [8]. Holding below ~950 °C results in increasing amount of β co-existing with α and, hence the quenched alloy has an increasing amount of soft α present. Characteristics of Aluminium bronzes are sensitive to their microstructural features and chemical compositions. The type and parameters employed during heat treatment also greatly control their microstructural features. Higher hardness of the solutionized alloy samples than that of the as cast specimens could be attributed to structural homogenization and solid solution hardening and strengthening as also agreed by the formation of martensite or bainite as a result of quenching after solutionizing. Further, higher hardness of the tempered alloy compared to that of the solutionized samples could have resulted from the precipitation of the eutectoid α+γ2 which is harder than that of the martensite or bainite formed after solutionizing (Fig. 4). It has been observed that martensite in the case of Cu- Al alloys is slightly softer than that of the corresponding eutectoid ($\alpha+\gamma_2$) phase, the latter in view of the high hardness of the γ2 phase. Moreover, a reduction in hardness at increasing tempering temperature was a result of coarsening of the eutectoid phase. It has been suggested that even though the eutectoid phase is harder than that of the β (martensite), the large amount of primary α may make the alloy softer even after the formation of the eutectoid phase. Properties of Cu-Al alloys containing primary α depend on the grain size and shape of the primary α phase. Also, coarser primary α grains reduce the strength and ductility significantly despite identical hardness values. Rapid cooling from a temperature below the eutectoid one causes the formed structure to offer minimum strength and a low ductility. The highest strength at a low ductility in quenched alloy is caused by the formation of martensite phase. Higher hardness is observed with increasing tempering temperatures from 300 °C to 400 °C in Cu-Al-Fe alloys due to a precipitation hardening. Aluminum bronze attains excellent hardness, tensile and compressive strength at room temperature .From the above discussion, it emerges that the microstructural features of Aluminium bronzes are very much sensitive to their processing steps and associated parameters like temperature, cooling rate and duration of processing/treatments. Moreover, the response of the bronzes very much depends on the nature of various microconstituents and their volume fraction and morphology (shape and size). Accordingly, it becomes imperative to exercise due care in optimizing the processing parameters and analyzing the results.

5. CONCLUSIONS

This study presents conclusions arrived based on the results obtained and observations made in this investigation. The conclusions relate to the microstructural alterations brought about by heat treatment involving solutionizing and tempering and corresponding changes in mechanical properties such as hardness. The conclusions drawn from the investigation are as follows :

a) The alloy displayed primary α, eutectoid α+γ2 as well as retained β and martensite β'. Heat treatment led to microstructural alterations significantly depending on the type and parameters employed. For example, solutionizing brought about microstructural homogenization through the disappearance of the as cast structure. The degree of (microstructural) homogeneity increased with the increasing duration and temperature of solutionizing. Coarsening of phases was also observed especially at higher temperatures and durations of the treatment. Tempering caused the formation of the eutectoid phase along with the retained/untransformed martensite and microconstituents displayed were α. Tempering at 400 °C led to the transformation of martensite into the stable eutectoid structure with better defined lamellae while the lamellae were not so well defined at 300 °C.

b) Hardness of the samples improved after heat treatment compared to the one in as cast condition. Solutionizing temperature showed an increase in hardness. Tempered samples attained the highest hardness amongst all. Also, the hardness tended to decrease with increasing tempering temperature up to 400 °C.

The study suggests that the microstructural features and mechanical properties of the samples get affected by heat treatment significantly. The type (solutionizing and tempering) and parameters (temperature and duration) of heat treatment also affected the characteristics of the sample to a considerable extent. Accordingly, it emerges from the study that it is possible to obtain desired combinations of properties through optimizing the heat treatment type and parameters.

REFERENCES

[1]. https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_bronze

[2]. Brezina P. : "*Gefügeumwandlungen und mechanische Eigenschaften der Mehrstoff-Aluminiumbronzen vom Typ CuAl10 Fe5 Ni5*", *Giesserei-Forschung, 25*(3), 1973. , 1-10.

[3]. https://www.copper.org/resources/properties/microstructure/al_bronzes.html

[4]. Abdul Hameed K., Pravin K.: "*Singh effect of Heat Treatment parameters on Mechanical Properties of Cu-Al-Fe Alloy*", International Journal of Metallurgical & Materials Science and Engineering (IJMMSE), Vol. 5, (2015)6, 19-30.

[5]. B. P. Pisarek: *"Effect of Annealing Time for Quenching CuAl7Fe5Ni5W2Si2 Bronze on the Microstructure and Mechanical Properties"*, Archives o f Foundry Engineering, Vol 12, (2012)2, 187-204.

[6]. R. K. Gupta, B. R. Ghosh, and P. P. Sinha, "Choice of heat treatment mode for increasing the hardness of Cu – 9% Al – 6% Ni – 5% Fe alloy", Metal Science and Heat Treatment, Vol. 47(2005) pp 526-528.

[7]. S. Alam, R.I. Marshallt and S. Sasaki, "Metallurgical and tribological investigations of aluminum bronze bushes made by a novel centrifugal casting technique", Tribology International, 29(6)(1996) pp 487-492.

[8]. P. Brezina, "Heat treatment of complex aluminum bronzes", Int. Met. Rev., 27(1982) (2) pp 77-120.

MODIFIED EXPANDED CLAY LIGHTWEIGHT CONCRETES FOR THIN-WALLED REINFORCED CONCRETE FLOATING STRUCTURES

Andrey Mishutn[1], **Sergii Kroviakov**[1], **Oleg Pishev**[1], **Božo Soldo**[2]

[1] Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Department of design, construction and operation of road , 4 Didrihsona st., Odessa, Ukraine
[2] University North, Department Civil Engineering, 104. brigade 3, Varaždin, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Reinforced concrete floating structures have much more durable metal structures and do not require frequent repairs. Heavy and lightweight shipbuilding concrete is used for these structures. Floating structures are operated in difficult climatic conditions. Properties of modified expanded clay concrete for thin-walled reinforced floating structures were investigated. The experiment was carried out according to the 3-factor optimal plan. Concretes with the strength of up to 43 Mpa, w water resistance up to W12 and the average density of up to 1750 kg/m^3 were obtained. Due to the use of expanded clay lightweight concrete, the carrying capacity of a ship, in particular, the floating dock, is increasing, and the comfort of people and technological equipment is increasing. . Regulations for the technology of manufacturing modified shipbuilding expanded clay lightweight concrete for the construction of thin-walled floating structures and floating docks were developed and approved. The results of the research were used in the development of the national standard of Ukraine "Shipbuilding Concrete".

Keywords*: floating structures, lightweight concrete, expanded clay, silica fume, plasticizer, water resistance.*

Corresponding author: Sergii Kroviakov, skrovyakov@ukr.net

1. INTRODUCTION

Reinforced concrete is used to build ships for more than a hundred years. Now from reinforced concrete parking floating structures are mainly built: docks, wharves, pontoons, houses, hotels and oil platforms. Floating structures are operated in difficult climatic conditions. It are exposed to water, freezing and thawing, sulfate corrosion, and dynamic impacts. Concrete floating structures have much more durable then metal structures and do not require frequent repairs [1].

Heavy and lightweight shipbuilding concrete is used for reinforced concrete floating structures. The main type of lightweight ship-building concrete is high-strength expanded clay concrete. Through the use of expanded clay reduced weight construction. Reducing the weight of structures increases the carrying capacity of the floating structure. Also, the use of lightweight concrete improves the working conditions of equipment and people on a reinforced concrete vessel. In particular, light concrete class LC-60 constructed "Heidun" floating oil platform. This platform operates in the Norwegian sector of the North Sea [2]. Concrete with porous aggregates have shown excellent durability in the harsh operating conditions in waters with sulfates and chlorides. Also concrete with porous aggregates have a high frost resistance [3]. The first arctic floating structure made of concrete on porous aggregates is the caisson Tarsiut island in the Beaufort Sea (Canada). It was built for extraction of sand in 1982 and is still in operation [4]. Positive experience was gained in the construction of lightweight aggregate concrete floating docks in Ukraine at the reinforced concrete shipbuilding Kherson state plant "Palada" (Kherson) [5]. Fig. 1 shows a floating dock and hotel with reinforced concrete pontoons. These structures were built at Kherson state plant "Palada".

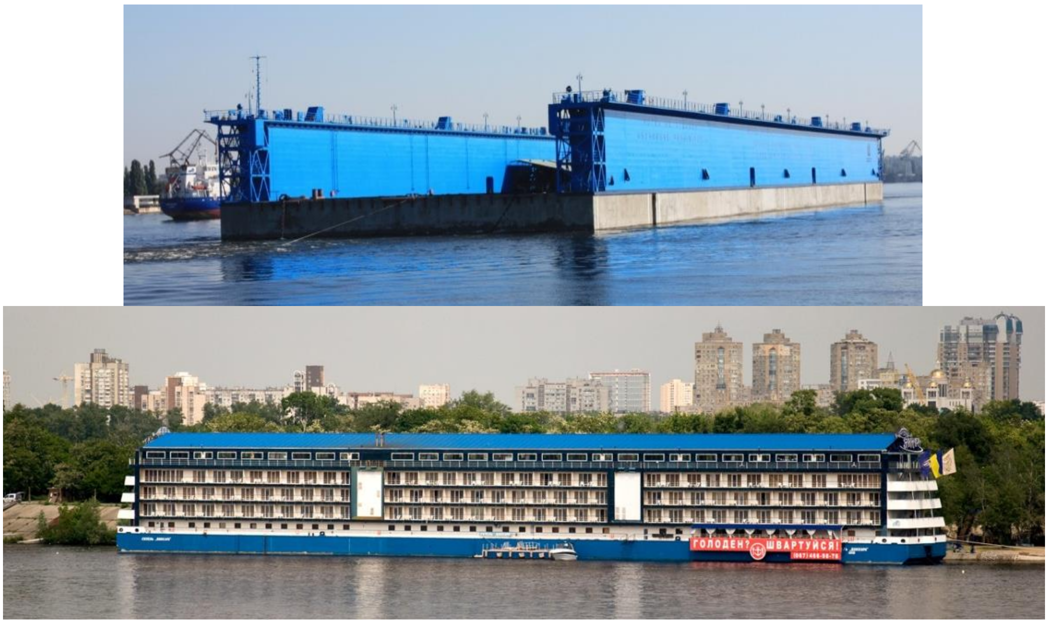


Fig. 1: Floating dock and hotel with reinforced concrete pontoons.

These structures were built at Kherson state plant "Palada".

Different types of modifiers are used to improve the durability of shipbuilding concretes. Most often, plasticizers, colmatizing additives and active fillers are used. Silica fume is one of the most commonly used modifiers of shipbuilding concretes. It is also important than the silica fume produced in Ukraine. Accordingly, the study of the properties and durability of modified expanded clay lightweight concrete for thin-walled reinforced concrete floating structures is relevant.

2. MATERIALS AND METHODS

Studies of the shipbuilding expanded clay concrete properties were conducted using the methods of planning the experiment [6]. The experiment was carried out according to the 3-factor 15-point optimal plan.

Following materials were used: sulfate-resistant Portland cement M400, expanded clay gravel fractions 5-10 mm, quartz sand with fineness modulus 2.7, additive superplasticizer S-3 and silica fume. The following factors had varied compositions: X1 – sulphate-resistant Portland cement, from 500 to 600 kg/m^3; X2 – silica fume, from 0 to 50 kg/m^3; X3 – additive S-3, from 0.5 to 1% of cement weight. All expanded clay lightweight concrete mixes have mobility equal 3 ± 1 cm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

As noted above, all the mixtures had an equal mobility of 4 to 6 cm. Therefore, W/C ratio of mixtures depended on the composition of expanded clay concrete. According to data obtained at 15 experimental points, an experimental statistical model of the influence of composition factors on the W / C was constructed:

$$W/C = 0.318 - 0.025x_1 + 0.012x_2 - 0.032x_3 + 0.022x_1^2 + 0.021x_2^2 + 0.009x_3^2 + 0.007x_1x_3 \quad (1)$$

According to the model (1), a diagram in the form of a cube was constructed, which is shown in Fig.2. The analysis of the diagram shows that an increase in the amount of Portland cement and the addition of S-3 reduces the W/C mixture. With the introduction of silica fume in an amount of up to 30 kg/m^3, the concrete mixture W/C varies insignificantly. Increasing the amount of silica fume to 50 kg / m^3 necessitates an increase in the W/C or an increase in the amount of the additive S-3 to stabilize the mobility of the mixture.

Fig. 3 shows a diagram that shows the effect of the composition on the compression strength of concrete. This diagram is constructed from a similar (1) experimental-statistical model. The analysis of the diagram shows that the compressive strength of concrete is in the range of 32 to 43 MPa. By increasing the amount of Portland cement expanded clay lightweight concrete strength increases. Addition of 30-35 kg/m^3 of silica fume increase the compressive strength of concrete at average of 2 MPa. This effect is not significant, but the main goal was the addition of silica fume increase water resistance and durability of concrete. With the increasing amount of additive S-3 to 0.8-1% by reducing the mixture W/C concrete compressive strength is increased by 2-2.5 MPa.

Importantly, expanded clay lightweight concrete has high tensile strength compared with the heavy concrete compressive strength equal. The tested concretes were tensile strength at flexure in the range from 5.6 to 7.0 MPa. This expanded clay lightweight concrete is effective for thin-walled structures.

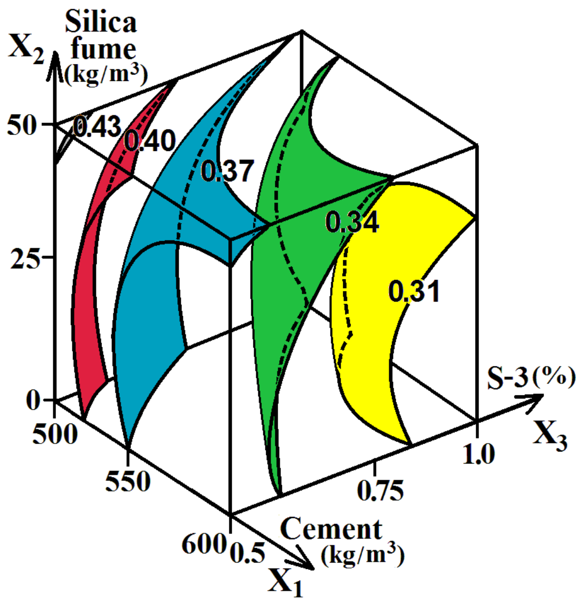


Fig. 2: Effect expanded clay concrete composition on the W/C mixture.

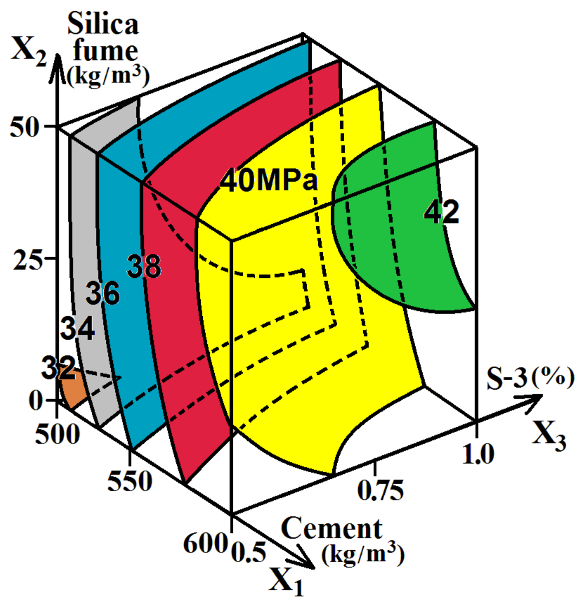


Fig.3: Effect composition on the compression strength of expanded clay concrete.

Also, the water resistance of concrete was investigated. This quality score is very important for concrete floating structures. Water resistance determines the durability of reinforced concrete structures in water. The diagram in Fig. 4 shows the effect of composition factors on the water resistance of concrete.

As it can be seen from the diagram, the amount of Portland cement most significantly affects the level of water resistance concrete. In addition 30-35 kg/m^3 silica fume concrete increases the water resistance of more than 2 atmosphere. By increasing the amount of superplasticizer S-3 with 0.5 to 0.9% increases the resistance of concrete almost 2 atmosphere. Maximum water resistance was W12. This level of water resistance ensures the durability of concrete.

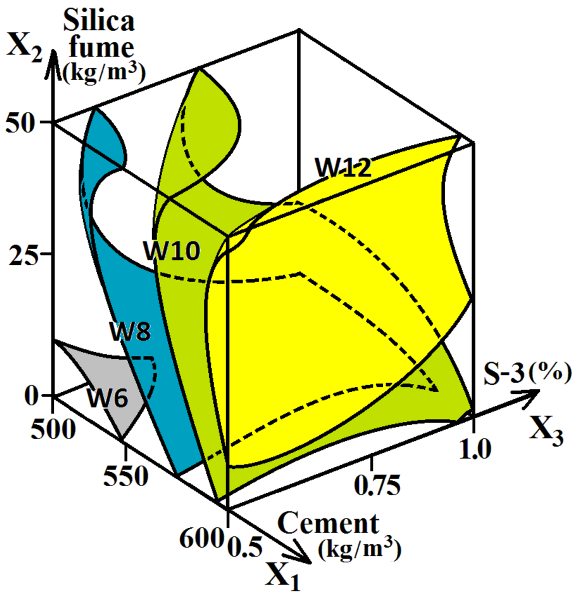


Fig. 4: Effect composition on the water resistance of expanded clay concrete.

Due to the use of lightweight concrete, the weight of the structures is reduced. This increases the carrying capacity of reinforced concrete floating structures, including floating docks. Fig. 5 is a diagram which shows the effect of the composition on the average density of the concrete in the dry state. As can be seen in the diagram, the density of expanded clay concrete in the dry state was from 1640 to 1750 kg/m³. On the density of concrete most significantly affects the amount of cement and superplasticizer S-3. Also, the density increases with the addition of silica fume in an amount of 30-35 kg/m³. It can be concluded that denser concrete had higher strength. After saturation with water, the average density was from 1750 to 1900 kg/m³. This density corresponds to industrial shipbuilding standards. It was also found that modified shipbuilding concretes had frost resistance of F500 or more.

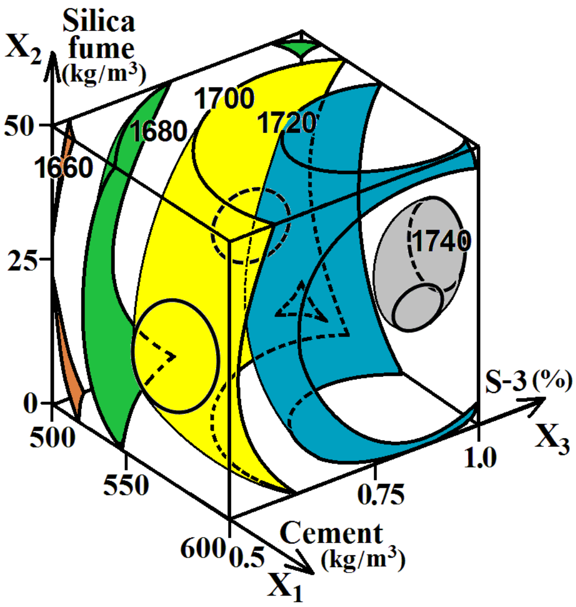


Fig. 5: Effect composition on the average densityof expanded clay concrete.

Therefore, modified expanded clay lightweight concrete complies with Maritime Register and can be used for the thin-walled floating structures. Optimal compositions of shipbuilding expanded clay lightweight concrete have been selected [7]. Technological methods of the production and the use of expanded clay lightweight concrete were developed for thin-walled floating hydraulic engineering structures. The regulations for the technology of manufacturing modified shipbuilding expanded clay lightweight concrete for the construction of thin-walled floating structures and floating docks were developed and approved at State shipbuilding plant "Pallada". Also, the results of the research were used in the development of the national standard of Ukraine "Shipbuilding Concrete".

4. CONCLUSION

The compressive strength of shipbuilding expanded clay lightweight concrete is in the range of 32 to 43 MPa. The tensile strength of concrete was in the range of 5.6 to 7.0 MPa. The water resistance of the modified concrete was in the range of W6 to W12, and the average density was from 1640 to 1750 kg/m3. So, modified expanded clay lightweight concrete complies with Maritime Register and can be used for the construction of floating docks, hotels, houses, marinas, oil platforms and other floating structures. By replacing heavy shipbuilding concrete to expanded clay lightweight concrete, increases load-carrying capacity of a ship, in particular a floating dock, and increase people's comfort and technological equipment. Also lightweight shipbuilding concrete has high durability.

REFERENCES

[1] Mishutin A.V., Mishutin N.V. Increased durability of concrete of marine reinforced concrete floating and stationary structures. - Odessa: Ewen, 2011. - 292 p. [in Russian]

[2] Helland S. Aarstein R., Maage M. In-field performance of North Sea offshore platforms with regard to chloride resistance – Structural Concrete (J. of fib). 2010, Vol. 11, no. 1 – pp. 15-24.

[3] Aïtcin P.-C. High performance concrete (Modern concrete technology) – E & FN Spon:2011 – 624 p.

[4] Fitzpatrick J., Stenning D.G. Design and construction of Tarsiut island in the Canadian Beaufort Sea. - 15th Annual offshore technology conference, Houston, United States; Journal Volume: 2; 2-5 May, 1983, Paper No. OTC 4517 – pp. 51-60.

[5] http://www.pallada-doc.com - Official site of Kherson State Plant "Palada", consulted on 5 May 2017.

[6] Voznesensky V.A. Lyashenko T.V. Ogarkov B.L. Numerical methods for solving construction and technological problems on a computer - Kyiv: High School, 1989. - 327 p. [in Russian]

[7] Increasing the durability of expanded clay lightweight concretes for thin-walled hydraulic engineering structures / V. Mishutin, S. Kroviakov, M. Zavoloka, V. Bogutsky, I. Stanchyk / Meridian Ingineresc, Journal of technical university of Moldova and Moldavian engineering association, 2016, №4 – pp.42-45.

ANALYSIS OF POROUS AND CHEMICAL ADDITIVES EFFECTS ON THE CEMENT-LIME MORTAR PROPERTIES

Khrystyna Moskalova[1], **Marin Milković**[2], **Goran Kozina**[2]

[1]Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Department of Processes and apparatuses in the technology of building materials, 4 Didrihsona St., Odessa, Ukraine
[2]University North, 104. brigade 3, Varaždin, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Abstract. Cement-lime (CL) mortar has a number of properties and most important property of this mortar type is dependent on the admixtures and aggregates. By varying the ratio of ingredients, the characteristics of CL mortar can be adapted to specific mortar applications. This paper discusses those mortar properties that EU standarts and engineers consider important. For each of these properties, the influence of admixtures and aggregates in the mortar is explored. Properties detailed in the paper include bond strength, compressive strength and workability.

***Keywords**: hydrated lime, mortar, cement, admixtures, workability*

Corresponding author: Khrystyna Moskalova, krisogasa@gmail.com

1. INTRODUCTION

The main components that form a strong structure of solid plasters based on the dry building mixes (DBM) are binders and fillers. Cement of various brands and lime in hydroxyl form are predominantly used as a binders for coating materials. Fillers with rationally selected grading, dispersion and the optimum ratio in the texture composition contribute to the improvement of the quality of the plaster. And they also contribute to minimization of added chemical additives, which are the most expensive component. In the case if the material is a complex system consisting not only of binders and fillers, but also of high molecular substances, its structure will be unique due to the structure and properties of polymer modifiers. This system will not obey the generally accepted idealized laws of recoverability, plasticity, which proceed from the theory of an ideal model of a body possessing the properties of continuity, homogeneity and isotropy.

2. RESEARCH AND RESULTS

The ability to quantitatively describe and analyse the multidimensional relationships between the parameters of mixtures, operating conditions, ratio and technological factors and the properties of materials - the properties of the mixture, characteristics of the structure, operational properties with the purpose of controlling the structure and properties of the material it is expedient to use computer material science tools based on the concept of property plains [1, 2].

The cement-lime light plaster on the basis of perlite was adopted as a baseline mixture, which is developed by the company "Henkel-Bautechnik (Ukraine)".The composition consists of a polymer-cement mixture containing perlite sand, redispersible powders Vinnapas, as well as water-retaining and air-entraining additives.

The experiment was carried out according to the optimal 18-points plan [3]. Four factors of the composition were varied (relative to 1000weight parts (w.p.) of a premised plaster):
X_1 - powdered to S_{ss} = 400 m² / kg limestone rock, 80 ± 20w.p.;
X_2 - expanded perlite sand of mark 100, 40 ± 10 w.p.;
X_3 - methylhydroxyethyl cellulose Tylose 60010 (water-soluble, non-ionic cellulose ethers), 1.15 ± 0.15 w.p.;
X_4 - polymer redispersible powder Vinnapas RE 5034N (copolymer of vinyl chloride, ethylene and vinyl laurate), 1.5 ± 0.5 w.p.

Based on the results obtained in the experiment, four-factor experimental-statistical (ES) models were constructed describing the explored quality criteria (1-3).For the construction of ES models, the COMPEX system [4] created in the Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture is quite effective, which is used to process experimental-statistical models data, optimize and make engineering decisions. The COMPEX program provides interaction with Windows, and also allows the construction of models with a generated experimental error [5], calculation of generalized indices of the material properties fields [6], etc. The fields which were described by these models can be characterized by generalizing indicators that facilitate their comparative analysis, Table 1.The basic generalizing exponents of the property Y in the boundaries of the field under study are the minimum Y_{min} and the maximum Y_{max} levels, as well as their coordinates x_{min} and x_{max}.

Tab. 1: Generalized parameters of plaster mortar

Parameter Y		W/C		W_{OUT}, %		R_A, MPa	
		min	max	min	max	min	max
Y_{exp}		0.92	1.2	99.7	99.9	0.08	0.49
Coordinates Y_{exp}	x_1	-1	0.99	0.37	1	-1	-1
	x_2	1	0.99	1	1	1	1
	x_3	1	1	-1	1	-1	-1
	x_4	0.41	-1	-1	-1	-1	-1
ΔY		0.28		0.2		0.41	
δY		1.3		1		6.1	
S		0.03		0.03		0.03	

3. PROPERTIES OF CEMENT-LIME MORTARS

3.1. Workability

One of the most important properties of plastic mortar is its workability. Lime is the primary contributor to workability of cement-lime mortars. The lack of workability of mortar mix makes it difficult to align the surface of the plaster coatings, reduces the adhesion properties, reduces the degree of hydration of the binder in the mortar and leads to the shedding of the surfaces of the plaster coating.

Water requirement of dry mortars was attributed to the cement as a water-cement ratio and was determined at different water-cement relations chosen so that all proportions had the same workability.

The workability of the mortar mixture was determined by the European standard DIN 18555 on a jolt-table. According to the standard all plasters mortar mixes are divided by diameter of flow into: rigid <14 cm; plastic - 14-20 cm and soft> 20 cm. To ensure equal workability all the examined plasters should have the same workable consistency, as a result, the flow diameter of all mixtures was corresponded to 16-17 cm and this classifies all mixtures as plastic. This condition is chosen based on the results of the analysis of the behavior of produced dry mixtures and equipment parameters. Equal workability of all mixtures was ensured by the selection of mixing water.

The diagram (Fig.1) in the form of squares on a square is shown that represents the influence of composition factors on the water demand of the mixture. Factors - methylhydroxyethyl cellulose (X_3) and polymeric redispersible powder (X_4) were chosen as square-bearing. The fields that show the effect of limestone (X_1) and perlite (X_2) are constructed at nine points. In the squares on the square, the isolines of the maximum values of water demand W/C_{max}, water-cement ratio are shown, which can be achieved with a fixed ratio of methylhydroxyethyl cellulose and polymer redispersible Vinnapas powder, with varying amounts of limestone and perlite. Analysis of the diagram allows to say that the water requirement of a plaster mixture of equal mobility slightly increases as the amount of porous components - limestone (X_1) and expanded perlite (X_2) in the formulation increase.

Varying the dosage of methylhydroxyethyl cellulose within the factor space of the experiment does not give significant effect on water requirement, and the minimum of water-cement ratio shows compositions with an average (about 1.5 w.p.) amount of redispersible powder Vinnapas. In general, it is possible to establish a slight (up to 16%) change in water requirement and, respectively, water-cement ratio (W/C) mixes of equal mobility with varying composition factors, which is explained by a rather "narrow" range of factors, approximating to the baseline composition.

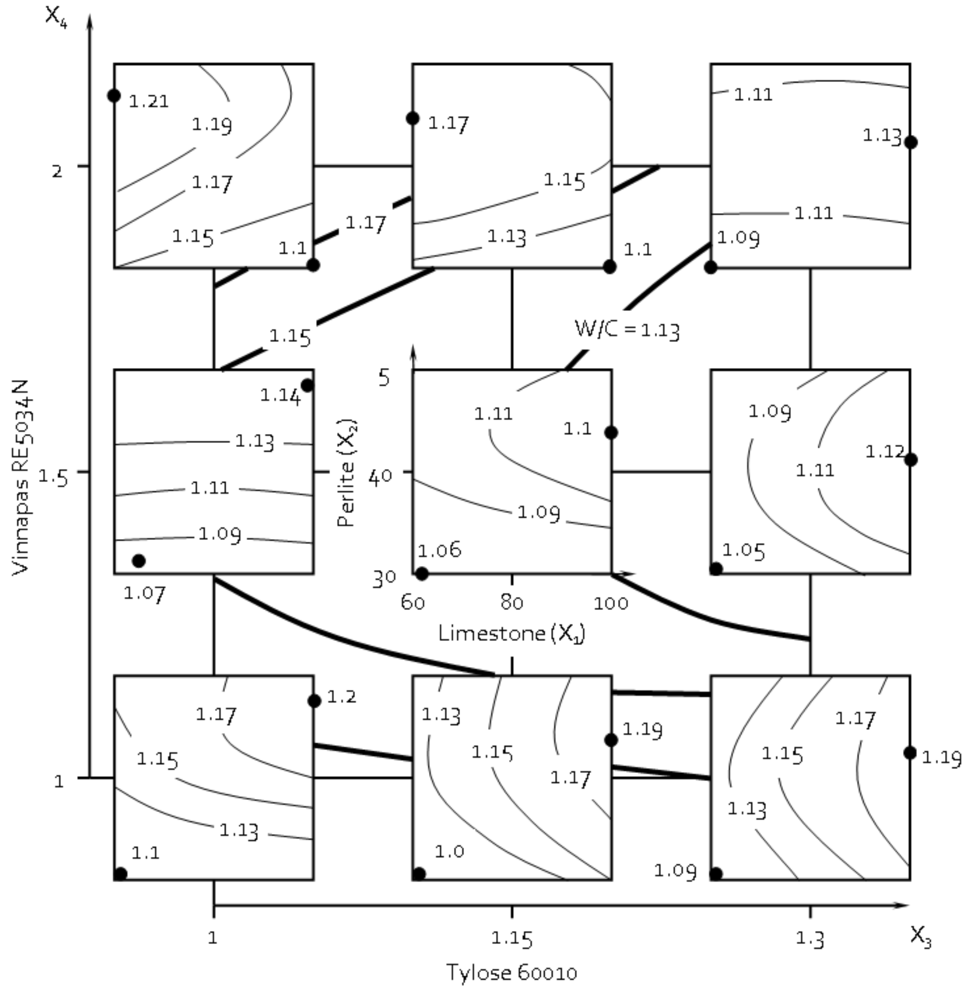


Fig. 1:The diagram of change in the water requirement of the W/C plaster compositions of the same workability under the influence of factors composition

3.2. Water Retention

The water retention ability plays an important role in the formation of a strong adhesion of the mortar to the base. With insufficient water retention capacity in the contact area with a base, the liquid phase is formed, which leads to a complete disruption of the adhesion. The water-retaining capacity of the compositions was estimated by water loss in%, as a result, an ES model was obtained (1).

$$
\begin{aligned}
W_{out} = 99.8 &\pm 0x_1 + 0.06x_1^2 + 0.03x_1x_2 + 0.04x_1x_3 + 0.03x_1x_4 \\
&\pm 0x_2 \pm 0x_2^2 + 0.02x_2x_3 + 0.01x_2x_4 \\
&\pm 0x_3 - 0.04x_3^2 - 0.08x_3x_4 \\
&\pm 0x_4 + 0.3x_4^2 \qquad (1)
\end{aligned}
$$

The water-retaining capacity of all 18 composition proved to be higher than the regulatory requirements and it is within W_{out} = 99.65 ÷ 99.9%, which is achieved by addition high-molecular compounds into the mixture, but as expected the greatest positive effect on the mixture is provided by the water-retaining additive Tylose, with growth of which the water-retention is increased.

3.2. Hardened mortar property

3.2.1. Adhesion

One of the most important quality indicators for all types of plaster mixture, including lightweight ones, is adhesion to the base [7]. The adhesion was measured on DYNA Z16 instrument, and based on the results of its determination, the following experimental statistical model (ES) was constructed for 18 experimental compositions (S_e =0.0307):

$$\begin{aligned} R_A\ (\text{MPa}) = 0.304 &\pm 0x_1 - 0.06x_1^2 - 0.04x_1x_2 - 0.02x_1x_3 - 0.02x_1x_4 \\ &+ 0.04x_2 \pm 0x_2^2 \qquad + 0.04x_2x_3 + 0.07x_2x_4 \\ &\pm 0x_3 - 0.04x_3^2 \qquad \pm 0x_3x_4 \\ &+ 0.05x_4 \pm 0x_4^2 \end{aligned} \qquad (2)$$

According to the model (2), the diagram shown in Fig. 2 was constructed in the form "Squares on a square", reflecting the influence of variable factors on the adhesion of light-weight plaster composition. In this case, in the field of each small square, as in Fig. 1, showed the effect of the amount of ground limestone and perlite, and depending on the coordinate of the small square on the carrier square, the amount of methylhydroxyethyl cellulose and Vinnapas changes.

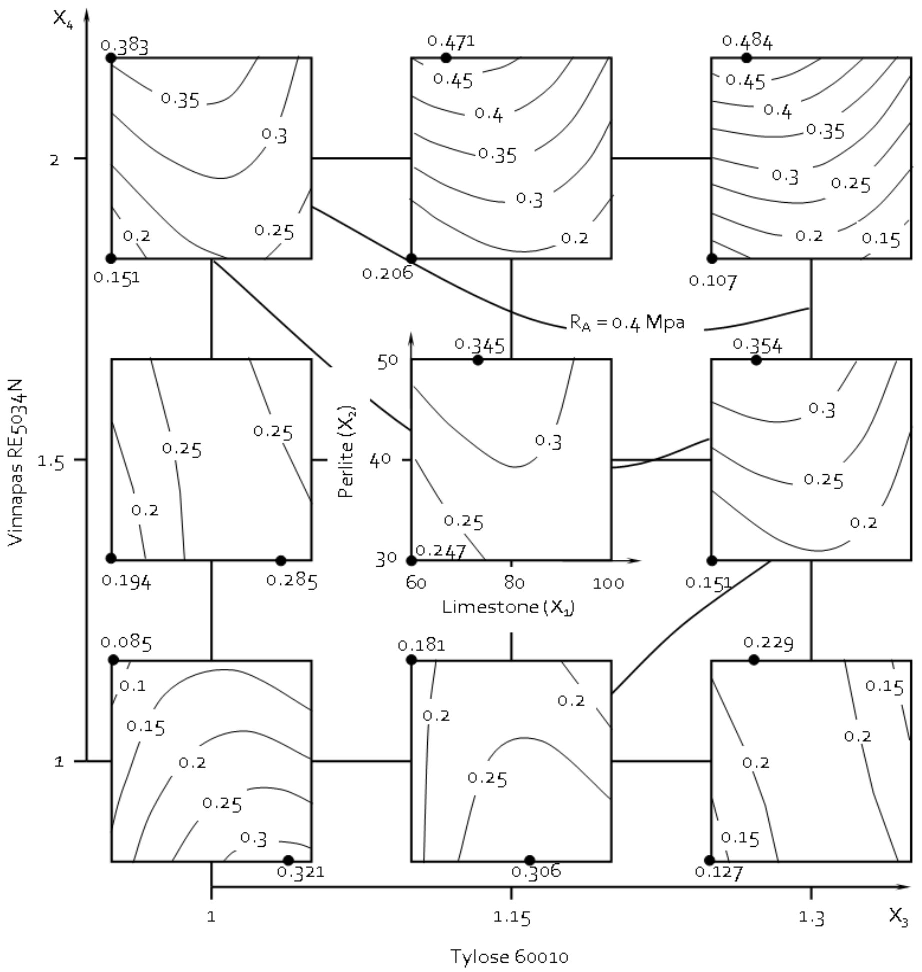


Fig.2: Influence of the factors of the composition on the adhesion of the light-weight plaster mixture

Analysis of the diagram

allows to say that the adhesion of the plaster mixture to the base significantly increases with the increase of the amount of redispersible powder Vinnapas, which is quite expected effect. At the maximum dosage of Vinnapas, an adhesion level above 0.4 MPa is achieved, which can be considered desirable for the durable work of the solution in real conditions. The change in the amount of methylhydroxyethyl cellulose affects the adhesion less significantly. This increase of the amount of this component increases the level of adhesion for the compositions with the maximum dosage of Vinnapas and slightly reduces for formulations with a small amount of redispersible powder.

It is important to note that almost for all of the examined compositions, with the exception of the zone with $x_3 = x_4 = -1$, the adhesion was increased with increasing of perlite amount and reached a maximum at a dosage of limestone close to 70 w.p.

4.CONCLUSION

From the presented materials it can be noted that water requirement of mortar was maximize reduced and slightly increases with increasing of porous components, water requirement can also be reduced by rational dosage of redispersible additive Vinnapas.

Water retention ability of compositions is increased to almost 100% (due methylhydroxyethyl cellulose and redispersible powder with optimal amount content of fillers), which reduces the risk of shrinkage and peeling of plaster layer during the migration of water in the porous base from the lower layers and evaporation from the upper layers at higher temperatures.

Adhesion of plaster to the base is significantly increased by increasing the ratio of redispersible powder Vinnapas, which purposefully affects on this property. At the maximum dosage of Vinnapas the level of adhesion is achieved above 0.4 MPa, which can be considered like satisfactory marks for such building materials.

REFERENCES

[1] LyashenkoT. Fields of properties of building materials (concept, analysis, optimization), Abstract of the thesis for degree Doctor of technical sciences, 2003.

[2] LyasheknoT. The concept of the fields of properties is the methodological basis for extracting information from ES models in computer material science, Bulletin OSACEA, 12 Edition, pp. 171 – 179, (2003).

[3] Kazarnovskyy Z., Omelchenko L., Saville G.,Warming of enclosing structures, sanitation and waterproofing with the use of dry mixes, Building materials,№ 3. pp.24–25, (1999).

[4] Voznesenskiy V. Modern methods of optimization of composite materials,1989, Budivelnik.

[5] VoznesenskiyV. Models with a generated experimental error for special quality criteria of composites. A collection of scientific articles.Odesa: Building materials, structures and engineering systems, pp. 144–155, (1996).

[6] LyasheknoT.The Generalizing properties of fields for the development of effective composites,A collection of scientific articles=Odesa: Building materials, structures and engineering systems, pp. 172–186, (1996).

[7] Popov O., Moskalova K,. Technology influence of the mineral and polymer additives on adhesion of plaster solutions, Tehnički glasnik, №9, V. 1, pp. 33–34, (2015)

RECIKLIRANJE CFL RASVJETNIH TIJELA

RECYCLING OF CFL LIGHT BULBS

Tomislav Mrčela[1], **Zvonimir Mrčela**[2], **Tomislav Malijurek**[2]

[1] Sveučilište J.J. Strossmayer, Trg Sv. Trojstva 3, 31000 Osijek, Hrvatska
[2] Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija Osijek, Trpimirova 2b, 31000 Osijek, HR

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak
Uredbama Europske Unije korištenje klasičnih žarulja sa žarnom je zabranjeno, te se sugerira njihova zamjena sa tz. štednim žaruljama ili kompaktnim fluorescentnim žaruljama CFL. Odabir spomenutih žarulja izvršen je isključivo po kriteriju potrošnje električne energije i vijeka trajanja. Kriteriji potrošnja električne energije apsolutno je prihvatljiv kao i životni vijek, ali CFL žarulje postaju veliki problem za okoliš. Naime one u sebi sadrže različite komponente teških metala osobito / žive H_g / koja je izrazito opasna i rizična po zdravlje čovjeka, kao i same prirode. Iako su udjeli žive u rasvjetnim tijelima znatno manji nego u drugim EE uređajima EU je propisala 2012. godine maksimalnu količinu žive na 3,5 mg po žarulji, s tendencijom stalnog pada količine Hg u žaruljama, stoga se kod kvalitetnijih rasvjetnih proizvoda danas mogu pronaći količine i od 1 mg po žarulji. Zbrinjavanje i recikliranje CFL žarulja od izuzetne je važnosti za eko-sustav. Cjelovito rješenje moguće je samo u sistemskom pristupu recikliranja CFL žarulja, bez obzira na bitno smanjenje emisije toplinske energije koje postižemo uporabom CFL rasvjetnih tijela, najveći problem njihove uporabe je zbrinjavanje teških metala i zaštita okoliša. U radu je definiran cjelovit zatvoreni sustav zbrinjavanja CFL žarulja koji je proizašao iz zakonske regulative, kao i iz podzakonskih akata.

Ključne riječi: *recikliranje, rasvjetno tijelo, CFL*

Abstract
The European Union prohibits the use of classic incandescent light bulbs and suggests their replacement with energy saving electric light, such as compact fluorescent lamps - CFL. The selection of these bulbs was made solely on the basis of their energy consumption and life span. Criteria of energy consumption and life span are absolutely acceptable, however, CFL bulbs have become a major environmental problem, as they contain various heavy metal components, especially mercury H_g, which is extremely dangerous for human health, as well as for the nature itself. Although the portion of mercury in light bulbs is considerably lower than in other electric devices, in 2012 the EU defined the maximum mercury content of 3.5 mg per bulb, with the tendency of its constant decreasing. Nowadays, lighting products of higher quality contain app. 1 mg of Hg per bulb. Disposal and recycling of CFL is important for the ecological system. A complete solution is possible only by a systematic approach to CFL recycling. Regardless of the substantial reduction in the amount of thermal energy emission that we achieve by using CFL, the biggest problem with their use refers to the heavy metal disposal and environmental protection. This paper elaborates a complete system of CFL disposal based on legal regulations and acts.

Corresponding author: Tomislav Mrčela, mrcela@unios.hr

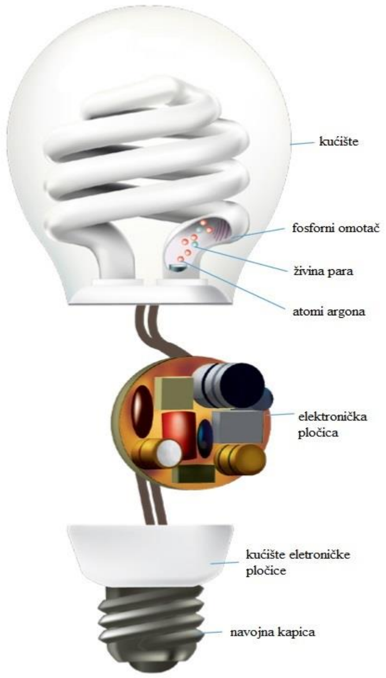
Key words: *recycling, light bulb, CFL*

1. UVOD

Današnja rasvjetna tijela koriste za svoj rad razne komponente i tvari, od kojih su neke posebno opasne, poput žive, fosfora i tiskanih elektroničkih pločica. Isto tako koriste i vrijedne materijale poput plemenitih plinova, stakla, plastike i metala. Potpunom obradom rasvjetnih tijela u procesu recikliranja može se odvojiti i do 98 % sirovine koja se može koristiti u daljnjoj proizvodnji. Za recikliranje rasvjetnih tijela moguće je koristiti različite postupke poput; toplinskog, vodenog, zračnog, kemijskog i mehaničkog recikliranja. CFL žarulje su zapravo fluorescentne cijevi savinute u različite oblike, čime se postižu manje ukupne dimenzije izvora svjetlosti, dok se zadržavaju sve karakteristike rada fluorescentnih cijevi. Njihov je naziv na engleskom jeziku *Compact Fluorescent Lamps* pa se često koristi i skraćenica CFL žarulje. CFL žarulje pripadaju grupi niskotlačnih žarulja na izboj, pri čemu se svjetlost generira principom fotoluminiscencije. Izboj se događa između elektroda u živinim parama, pri tlaku od oko 1,07 Pa (tlak pare tekuće žive je pri temperaturi od 40° C). Osim žive, u punjenju se obično nalazi i neki inertni plin (argon, kripton, neon, ksenon), kao pomoć prilikom paljenja žarulje.

2. STRUKTURA CFL RASVJETNOG TIJELA

Kao i većina žarulja na izboj, CFL žarulje moraju imati pred-spojnu napravu koja se naziva prigušnica, a služi za ograničavanje pogonske struje na vrijednost za koju je žarulja napravljena, te osigurava potreban startni i pogonski napon. Temperaturu boje svjetla koju daju CFL žarulje moguće je kontrolirati fosfornim omotačem, kao i kod fluorescentnih cijevi. Standardno se koriste trokomponentni fosfor. Materijalna struktura CFL žarulje prikazana je slikom 2.1



Slika 2.1. Materijalna struktura CFL žarulje [1]

Osim što ima svoja pozitivna svojstva, štedna žarulja CFL ima puno konstrukcijskih problema, od kojih su: regulacija jačine svjetlosti, sporo postizanje punog osvjetljenja, zujanje, rad na niskim temperaturama, slabljenje intenziteta, iridiscencija (prelijevanje boja) i ultraljubičasto zračenje. CFL žarulje proizvode se u snagama od 3 do 70 W. Postoje izvedbe s integriranom elektroničkom prigušnicom i standardnim grlom E27 i E14, koje mogu zamijeniti gotovo svaku standardnu žarulju, ostvarujući pri tome uštedu energije od gotovo 80 % [2].

3. ŠTETNOST ODBAČENIH RASVJETNIH TIJELA

Osim što rasvjetna tijela sadrže opasne tvari i komponente potrebne za rad, a štetne za okoliš i ljudsko zdravlje, kod nekih žarulja plinovi uzrokuju emisije stakleničkih plinova i svjetlosna oštećenja što je danas jedan od glavnih problema u zaštiti okoliša. Kako sadrže određenu količinu štetnih tvari tako sadrže i vrijedne, rijetke sirovine i elektroničke komponente zbog čega se ne smiju odlagati u običan komunalni otpad, nego se trebaju odvojeno prikupljati i reciklirati u skladu s pravilnikom o gospodarenju otpadnih električnih i elektroničkih uređaja Republike Hrvatske, kao i zakonskim direktivama Europske unije koje je Republika Hrvatska prihvatila ulaskom u istu.[3]

3.1. Štetne tvari i komponente rasvjetnih tijela

Štetne tvari (teški metali) djeluju posebno na ljudsko zdravlje, pa se kod čovjeka javljaju zdravstvene tegobe od problema s živčanim sustavom do najčešće problema s bubrezima i mokraćnim kanalima. U prirodi neke štetne tvari se razgrađuju dok kod živih organizama one se akumuliraju i njhova redukcija je gotovo nemoguća.

Štetne tvari i komponente koje su prisutne kod CLF žarulja su:

I. živa (Hg),
II. fosfor (P),
III. plinovi i
IV. tiskane pločice.

Živa (Hg) je tekući i otrovni teški metal, kod ljudi živa djeluje na živčani sustav i na filtere krvi. Kod trudnica se živini metali mogu placentom prenijeti u embrij čime se dijete može roditi s raznim oštećenjima. Svjetska zdravstvena organizacija ustanovila je tjedni podnošljivi unos žive od 5 μg/kg tjelesne težine [4].

3.2. Gospodarenje odbačenim rasvjetnim tijelima u Republici Hrvatskoj

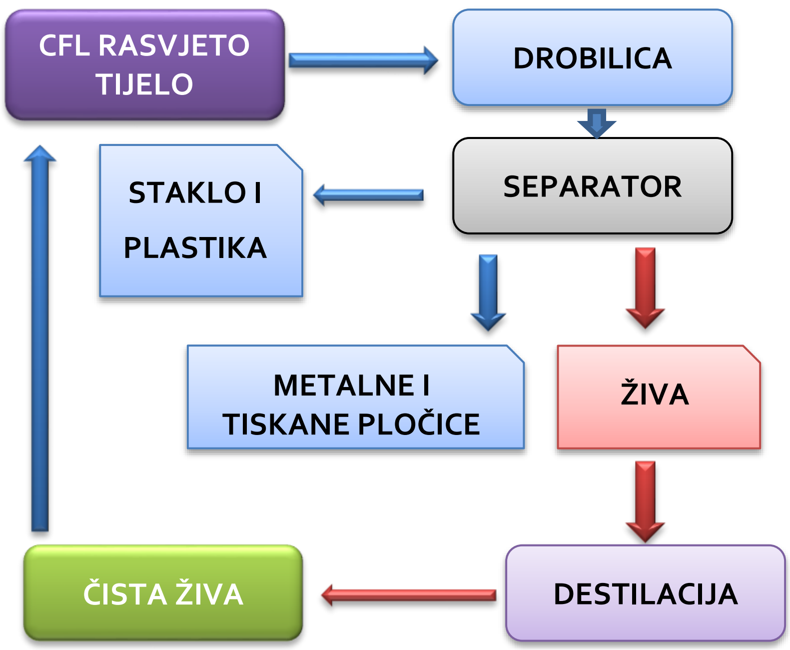
Temeljem članka 104. Zakona o otpadu (NN 178/04) donesen je Pravilnik o gospodarenju otpadnim električnim i elektroničkim uređajima i opremom (NN 74/07) odnosno njegove izmjene i dopune (NN 133/08, NN 31/09 , NN 156/09, NN 143/12, NN 86/13). Temeljem Zakona o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13) donesen je Pravilnik o gospodarenju otpadnim električnim i elektroničkim uređajima i opremom (NN 42/14, NN 48/14, NN 107/14). Pravilnikom su propisane obveze i odgovornost proizvođača električne i elektroničke opreme i uređaja (u daljnjem tekstu: EE oprema), način obilježavanja, način gospodarenja električnim i elektroničkim otpadom (u daljnjem tekstu: EE otpad. Prema Pravilniku EE oprema predstavlja sve proizvode koji su za svoje pravilno djelovanje ovisni o električnoj energiji ili elektromagnetskim poljima, kao i oprema za proizvodnju, prijenos i mjerenje struje ili jakosti elektromagnetskoga polja i namijenjena je korištenju pri naponu koji ne prelazi 1.000 V za izmjeničnu i 1.500 V za istosmjernu struju i ne uključuje ambalažu. Rasvjetna oprema zauzima udio od 0,86 % sakupljenog EE otpada, a u tonama iznosi oko 127 tona što nije puno uzmemo li u obzir da je iste godine na tržištu Republike Hrvatske bilo oko 2115 tona rasvjetne opreme.

Tablica3.1. Obrađeni EE otpad u 2013. Godini prema vrsti EE opreme[3]

EE OTPAD PREMA VRSTI EE OPREME		UKUPNO, t	UDIO, %
1.	Veliki kućanski uređaji	6214,14	40,86
2.	Mali kućanski uređaji	271,84	1,78
3.	IT oprema i oprema za telekomunikacije	2746,03	18,06
4.	Oprema široke potrošnje za razonodu	5252,29	34,54
5.	**Rasvjetna oprema**	**123,40**	**0,81**
6.	Električni i elektronički aparati	378,74	2,50
7.	Igračke, oprema za razonodu i športska oprema	27,98	0,18
8.	Medicinski uređaji	48,15	0,32
9.	Instrumenti za nadzor i upravljanje	86,59	0,57
10.	Samoposlužni aparati	57,57	0,38
UKUPNO, t		**15206,73**	**100,00**

4. RECIKLIRANJE CFL RASVJETNIH TIJELA

Recikliranje CFL rasvjetnih tijela spada u recikliranje EE otpada i sličnih je karakteristika uz neke važne izmjene, kao što je sakupljanje opasnih tvari poput žive i fosfora. Recikliranje CFL rasvjetnih tijela nema više postupaka recikliranja, postoji jedan postupak kojeg koriste gotovo sve tvrtke u svijetu. Za vrijeme procesa recikliranja CFL rasvjetnih tjela, tijela se drobe, a materijal dobiven drobljenjem se odvaja pod kontinuiranim procesom vakuumskog filtriranja (separator), slika 4.1. sve komponete iz separatora idu u posebne sustave recikliranja.



Slika 4.1. Prikaz procesa recikliranja CFL rasvjetnih tijela [izvor autor]

Nakon što se kruti materijali ohlade u procesu drobljenja i separacije oni odlaze na dodatno vodeno ispiranje unutar svoje centralne jedinice kako bi se očistili, nakon toga se odlažu u svoje posebne kontejnere, dok ostali materijali (živa, fosfor) odlaze na preradu u postupku destlacija koja se odvija u posebnom režimu.

5. ZAKLJUČAK

Gospodarenje rasvjetnim sustavima u Republici Hrvatskoj definirano je Zakonom o otpadu i Zakonom o održivom gospodarenju otpadom kao i Pravilnikom o gospodarenju otpadnim električnim i elektroničkim uređajima i opremom kojim su rasvjetna tijela CFL svrstana unutar kategorije rasvjetne opreme

Štetnost odbačenih CFL rasvjetnih tijela je na visokoj razini zbog toga što su sačinjene od izuzetno štetnih tvari i komponenata, glavna tvar za rad CFL rasvjetnih tijela je živa, a ona je za ljudski organizam i eko-sustav pogubna jer se bioakumulira u isti.

Recikliranje rasvjetnih tijela nema više postupaka recikliranja, postoji samo jedan postupak kojeg koriste tvrtke u svijetu, ali se zapravo razlikuje u načinu izvedbe pogona. Bitna razlika u postupku recikliranja rasvjetnih tijela je tzv. centralna jedinica koja služi za odvajanje opasnih tvari iz rasvjetnih tijela. Najbolje rezultate daju pogoni za cjelovitu obradu recikliranja rasvjetnih tijela koji daju i do 98 % sirovine za daljnju proizvodnju.

6. LITERATURA

[1.] Compact Fluorscent Light (CFL) Bulb recycling Program, Solid waste agency of Northern Cook County, Glenview-Illinois, Pristupljeno 26. ožujak 2014.,

[2.] Philips (2016), *Halogene žarulje*, < http://www.philips.hr/c-m-li/halogene-zarulje>. Pristupljeno: 7. lipnja 2016.

[3.] Agencija za zaštitu okoliša (2014), *Pregled podataka o električnom i elektroničkom otpadu za 2012. i 2013. godinu*, <http://www.azo.hr/Izvjesca25>. Pristupljeno: 19. lipnja 2016.

[4.] Recikliraj.hr (2016), *Recikliranje fluorescentnih cijevi i žarulja*, <http://recikliraj.hr/recikliranje-fluorescentnih-cijevi-i-zarulja/>. Pristupljeno: 7. lipnja 2016.

[5.] Science online (2014), *Uses of fluorescent lamps and their structure*, http://hebasoffar.blogspot.hr/2014/06/uses-of-fluorescent-lamps-and-their.html>. Pristupljeno: 14. lipnja 2016.

[6.] EE Times (2013), *Increasing LED bulb lifespan improves solid-state lighting*,<http://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1280899>. Pristupljeno: 14. lipnja 2016.

[7.] Reciklianje elektrotehničkih proizvoda (2015), *Opasni otpad*, <https://loomen.carnet.hr/mod/folder/view.php?id=158494>. Pristupljeno: 18. lipnja 2016.

[8.] *Fluorescent light bulb recycling*, <http://www.swancc.org/resources/supportive-documentation/programs/283-fluorescent-light-bulb-recycling-brochure/file>. Pristupljeno: 19. lipnja 2016.

[9.] MRT System (2013), *Lamp processing*, <http://www.mrtsystem.com/products/lamp-recycling/>. Pristupljeno: 19. lipnja 2016.

[10.] PureWay total compliance (2015), *Benefits of lamp recycling*, <http://blog.pureway.com/2015/09/08/benefits-of-lamp-recycling/>. Pristupljeno: 19. lipnja 2016.

ANALYSIS OF .OBJ FILE FORMAT IN ADDITIVE MANUFACTURING PROCESS

ANALIZA .OBJ FORMATA ZAPISA U PROCESU ADITIVNE PROIZVODNJE

Josip Nef , Marko Maričević, Mile Matijević

University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldiceva 2, Zagreb, Croatia

Conference abstract / Kongresno priopćenje

Abstract
With growing popularity of additive technologies, primarily FFF (Fused filament fabrication)technology, community of users and enthusiasts is rapidly expanding. With growing demand for models and blueprints, digital repositories appeared, where users are free to share and publish their work. Although, there are a large number of formats in which the models are written, shared and used, the most commonly used one is .stl (standard tessellation language) file format. Second widest adopted file format is considered to be .obj file format. In this paper, .obj file format will be analyzed in context of additive manufacturing with emphasis on FFF additive process. It strengths and weaknesses will be compared to .stl file format.

***Keywords**: .obj file format, aditive manufacturing, 3D print, slicers*

Sažetak
Razvojem popularnosti aditivnih tehnologija, primarno FFF (Fused filament fabrication) tehnologija, dolazi do razvoja sve veće zajednice korisnika i entuzijasta. Samim time dolazi do pojave digitalnih repozitorija gdje su korisnici slobodni dijeliti i objavljivati svoje modele i radove. Iako postoji veliki broj formata u kojima se modeli zapisuju i koriste u raznim programima za rezanje, najčešće korišteni oblik zapisa je .stl (Standard tessellation language). Drugi format po popularnosti je .obj zapis. U ovome radu će se analizirati .obj format zapisa prilikom uporabe u aditivnoj proizvodnji, s naglaskom na FFF tehnologiju i koje su potencijalne prednosti i mane korištenja ovog formata zapisa u usporedbi sa .stl formatom zapisa modela.

***Ključne riječi:** .obj format zapisa, aditivna proizvodnja, 3D tisak, programi za rezanje*

Corresponding author: Josip Nef, josip.nef@outlook.com

UTJECAJ BOJE NA KVALITATIVNI DOŽIVLJAJ LOGOTIPA

THE INFLUENCE OF COLOUR ON QUALITATIVE EXPERIENCE OF A LOGOTYPE

Martina Novosel[1], **Nikola Mrvac**[1], **Ivan Pučić**[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet , Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska

Expert paper / Stručnirad

Sažetak

Logotip je grafički element namijenjen označavanju proizvoda, poduzeća ili ideje sa namjenom trenutačnog prepoznavanja željene poruke ili elementa. Logotip kao element predstavlja poveznicu između potrošača i robne marke koju predstavlja. U radu je istražen utjecaj promjene boje logotipa na vizualni identitet pojedinih proizvoda. Istraživanje je izvršeno promjenom boja na postojećim logotipima te je utjecaj promjene ispitan putem ankete. Pretpostavka je da će logotip promjenom boja ostati prepoznatljiv iako se potrošač s vremenom navikne na logotip u kombinaciji sa samom bojom. Sama boja je isto tako odabrana radi bolje prepoznatljivosti i prodaje te utjecaja na potrošača.

Ključne riječi: *logo/logotip, boja, psihologija boja, društvene mreže*

Abstract

Logotype is a graphical element intended for product, company or idea branding with the intention of imediate identification of desired message or element. As an element, logotype represents a link between the consumer and the brand logotype presents. This paper examines the influence of colour change in existing logotypes on the visual identity of the product. The colour was changed on existing logotypes and the influence of that change determined with a questionaire. The assumption is that the the logotype will remain identifaible even though the consumer adapts to the logotype in thee combination with the specific colour. The colour itself is also selected for better recognizability, sele and the influence on the consumer.

Keywords: *logo/logotype, color, color psychology, social networks*

Corresponding author: Ivan Pučić, ivan.pucic@grf.hr

1. UVOD

Logotip je grafički element namijenjen označavanju proizvoda, poduzeća ili ideje sa namjenom trenutačnog prepoznavanja željene poruke ili elementa. Logotip kao element predstavlja poveznicu između potrošača i robne marke koju predstavlja te kao takav mora biti trenutačno prepoznatljiv i jasan na što bitan utjecaj ima boja logotipa [1].

U radu je istražen utjecaj promjene boje logotipa na vizualni identitet. Istraživanje je izvršeno promjenom boja na logotipima te je utjecaj promjene percepcije elementa ispitan putem ankete.

Pretpostavka je da će logotip promjenom boja ostati prepoznatljiv iako se potrošač s vremenom navikne na logotip u kombinaciji sa samom bojom. Sama boja je isto tako odabrana s razlogom utjecaja na prodaju, privlačenja pažnje ili davanja dojma o nekom proizvodu ili usluzi.

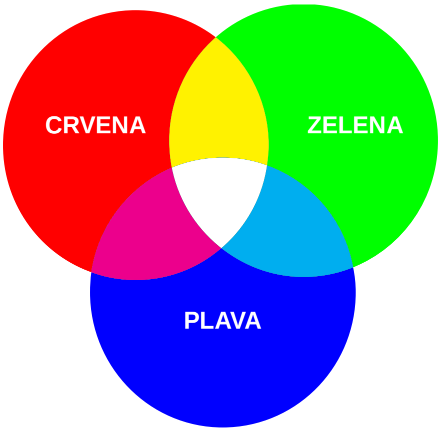
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Aditivno i suptraktivno miješanje boja

Ovisno o načinu "miješanja" boje govorimo o aditivnom i suptraktivnom miješanju boja.

Aditivno miješanje boja

Aditivno miješanje boja temelji se na zbrajanju svjetline pojedinih boja. Osnovne ili primarne boje aditivnog miješanja boja su crvena, plava i zelena i onew čine RGB sustav boja (Red, Green, Blue. RGB sustav boja osnova je za stvaranje slike u svim vrstama ekrana. Zbrajanjem osnovnih boja nastaju nove boje (slika 1).

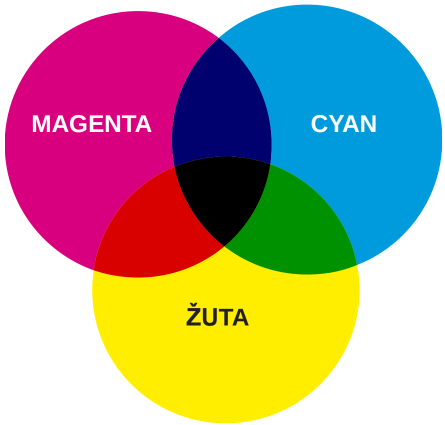


Slika 1. RGB miješanje boja

Miješanjem crvene i zelene dobivamo žutu boju, plave i crvene magentu, a zelene i plave cyan, dok miješanje sve tri boje daje bijelu boju. Aditivnim miješanjem dviju boja nastaju osnovne boje suptraktivnog miješanja boja (Cyan, Magenta i Žuta) [2].

Suptraktivno miješanje boja

Suptraktivno miješanje boja temelji se na oduzimanju jednog dijela spektra. Ovaj sustav koristi se u tiskanim medijima i ujedno naziva i CMYK sustav boja (slika 2).



Slika 2. CMYK miješanje boja

Osnovne boje suptraktivnog miješanja boja su C - cyan, M - magenta, Y – žuta (yellow) i K – key color (crna). Miješanjem magente i žute nastaje crvena, žute i cyana zelena, magente i cijana plava. Miješenjem sve tri boje nastaje crna boja [2].

2.2. Boja u marketingu

Čak 80% informacija koje dolaze do ljudskog mozga su vizualne, pri čemu boja ima veliki utjecaj na percepciju informacije što je izrazito bitno u marketingu. Kupac odluku o kupovini donosi u roku od 90 sekundi, a ambalaža i vizualni dojam imaju 20 sekundi da zaiteresiraju kupca. Boja na tu odluku utječe oko 60%. Na samu kupnju proizvoda utječe sličnost sa proizvodom koji kupac već koristi ili ako proizvod daje svjež i pozitivan dojam u trenutku kupnje. Jedan od načina za povećanje prodaje je dobar vizualni dojam koji uključuje i uporabu boje kao elementa za izdvajanje od svih ostalih proizvoda iste namjene. S obzirom na psihološki efekt boje dijelimo na aktivne i pasivne. Aktivne boje povećavaju interes, a pasivne naglašavaju smirenost i harmoniju [3].

Upotreba boje kao elementa za privlačenje korisnika naglašena je u reklamiranju. U usporedbi sa crno bijelim reklamama reklame u boji su 42% čitanije. Boja pojednostavljuje prijenos informacije i razumijevanje poruke. Kao dio logotipa i ambaleže ona utječe na isticanje proizvoda u masi proizvoda iste ili slične namjene. Dizajneri koriste boje različitih osobina poput sjajnih, mat i specijalnih boja. Proizvođači stavljaju na tržište proizvode iste ili slične namjene u različitim bojama kao način širenja baze kupaca. Uspješan marketing daje kupcu mogućnost izbora [4].

Boja u marketnigu stvara vezu sa proizvodom koji predstavlja, te u kombinaciji sa oblikom može biti izuzetno uspješna u izdvajanju proizvoda. Određene boje mogu biti toliko usko vezane uz određeni proizvod da su i zaštićene. U tu svrhu koriste se Pantone boje [4].

2.3. Vizualni identitet

Grafički dizajn i marketing su dva alata pomoću kojih se definira vizualni identitet tvrtke ili proizvoda. Definicija se provodi u svim segmentima tvrtke i najčešće definira pomoću knjige standarda. Vizualni identitet je zbir svih elemenata koji definiraju tvrtku na prepoznatljiv i konzistentan način u svim odabranim medijima. Čini ga nekoliko elemenata – simbola koji predstavljaju zaštitne znakove i standarde komunikacije, poput logotipa, boje, tipografije i slogana.

Pojam logotipa dolazi od grčke riječi logotipos. Pojam predstavlja grafički oblikovan naziv organizacije, proizvoda ili ideje. Kao skraćeni naziv koristimo logo, što predstavlja grafički simbol. Logotip predstavlja naziv. Često logotip preuzima ulogu loga, ili se koriste u cijelini. Stoga oba izraza možemo smatrati sinonimima.

Nekada je fokus u oblikovanju logotipa bio usmjeren na simboliku, dok je danas veći naglasak na prepoznatljivosti. Logotipmora biti lako pamtljiv i povezan sa objektom koji predstavlja. Nije ga dobro često mijenjati pa je bitno dobro razraditi cijelu ideju i isplanirati njegov nastanak [5].

Kvalitetan logotip mora biti jedinstven i ne smije podsjećati na neki drugi logotip. Kao element mora biti primjenjiv u različitim medijima i varijacijama poput akromatskog oblika ili negativa. Često se naziva i korporativnim potpisom. Logotip kao predstavnik brenda predstavlja kvalitete proizvoda vezane uz tvrtku, a kao potpis djeluje kao obećanje. Vlasnik brenda logotipom daje dvoje odobrenje i potvrđuje vlasništvo i obavezu koju sam brend predstavlja. Promjena vizualnog identiteta s vremenom je normalan zbog prilagodbe promjenama unutar tvrtke i vremenu u kome se posluje. Isto tako nije dobro potpuno odbaciti stari vizualni identitet, nego zbog prepoznatljivosti modificirati postojeći vizualni identitet i prilagoditi ga vremenu poslovanja [5].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Smišljanje novog logotipa

Sa ciljem istraživanja koja boja u vizualnom identitetu najviše privlači korisnike društvenih mreža testni logotip je definiran jednostavni i priagođen je obliku korištenom u aplikacijama IOS 6 sustava (kvadrat sa zaobljenim rubovima). Oznaka unutar kvadrata je gotovo nebitna pa je predstavlja slovo „m". Time se pažnja promatrača usmjerava na samu boju, a ne na tekstualno ime unutar logotipa. Logotip je napravljen u 6 boja: crvenoj, plavoj, žutoj, zelenoj, narančastoj i ljubičastoj (slika 3.).

Slika 3. Vizualni identiteti imaginarne aplikacije

3.2. Rezultati i rasprava

Istraživanje je provedeno anketom u kojoj je sudjelovao 51 ispitanik, mlađe životne dobi. Anketiranje je provedeno sa namjerom istraživanja reakcija ispitanika na promjenu logotipa i istražila sklonost prema boji za logotip društvane mreže.

U anketi su postavljena slijedeća pitanja i dobiveni slijedeći rezultati:

1. Na pitanje o spolu ispitanika od 51 ispitanika sudjelovalo je 56,9% žena i 43,1% muškarca.
2. Po dobi je sudjelovalo 34,2% 21-godišnjaka, 23,53% 22-godišnjaka, 8% 20-godišnjaka, 8% 25-godišnjaka, 8% 28-godišnjaka, 6,4% 24-godišnjaka, 6,4% 23-godišnjaka, 2,1% 19-godišnjaka i 2,1% 26- godišnjaka.
3. Sklonost prijašnjem rješenju odmah nakon promjene iskazalo je 82,4% . Njih 13,7% nije se složilo s tom tvrdnjom, a 3,9 % ispitanika nije obratilo pažnju na vizualni identitet.

4. Nakon nekog vremena 58,8% ispitanika se složilo s tvrdnjom da s vremenom promjene vizualnog identiteta prihvate novi vizualni identitet kao bolji. 35,3% ispitanika se nije složilo s tom tvrdnjom, dok niti jedan ispitanik nije odmah izjavio da je novi vizual bolji. 5,9% ispitanika potvrdilo je kako im vizualni identitet nije bitan. Rezultati potvrđuju hipotezu o težoj prilagodbi novom dizajnu logotipa i potrebi da se korisnici protekom vremena naviknu na novi identitet.

5. – Pri odabiru željene boje za logotip društvenih mreža od 6 boja 41,2% ispitanika odabralo je plavu boju, 17,6% ljubičastu , crvenu 15,7%, zelenu 11,8%, narančastu 7,8% i žutu 5,9%. 82,4% ispitanika se složilo da nakon promjene vizualnog identiteta nekog brenda imaju veću simpatiju prema starom vizualnom identitetu, njih 13,7% nije se složilo s tom tvrdnjom, dok 3,9 % njih ne obraća pažnju na vizualni identitet. Rezultati se slažu sa pretpostavkom da ljudi teško prihvaćaju novi vizualni identitet.

4. Zaključak

Rad je dokazao da boja logotipa utječe na korisnika koji u početku teško prihvaća promjene vizualnog identiteta, ali se s vremenom navikne na njih. Ispitivanje je ujedno pokazalo korisnici za dizajn društvenih mreža preferiraju hladne boje poput plave, zelene i ljubičaste. One daju dojam sigurnosti, povjerenja i želje za kreativnosću i novim. Pri stvaranju novog vizualnog identiteta potrebna je dobra komunikacija sa korisnicima, pri čemu bi trebalo uzeti u obzir preference korisnika u kombinaciji sa dizajnerskim i tehnološkim mogućnostima samog medija.

5. Reference

1. Girisken Y, Bulut D. How do consumers perceive a/an logotype/emblem in the advertisements: An eye tracking study. Int J Strateg Innov Mark. 2014;1(04):002.

2. Klein G. Industrial color physics. English ed. New York: Springer; 2010.

3. Zjakić I, Milković M. Psychology of Colours. 2010;

4. Holtzschue L. Understanding color: an introduction for designers. John Wiley & Sons; 2012.

5. Tomiša M, Milković M. Grafički dizajn i komunikacija. Veleučilište U Varažd Varažd. 2013;44–9.

UTJECAJ NAČINA PROJEKTIRANJA ALATA NA SILU SPECIJALNOG SUŽAVANJA

INFLUENCE OF DESIGNING METHODS TO THE SPECIAL NECKING FORCE

Mirna Nožić[1],Himzo Đukić[2]

[1]Univerzitet „Džemal Bijedić" u Mostaru, Mašinski fakultet, Univerzitetski Kampus, 88104 Mostar, Bosna i Hercegovina
[2]Sveučilište u Mostaru, Fakultet strojarstva i računarstva, Matice hrvatske bb, 88000 Mostar, Bosna i Hercegovina

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Specijalno sužavanje cilindričnih elemenata se vrši u više operacija. Alat za sužavanje može biti s istom matricom u svim operacijama, ili s promjenljivim dimenzijama matrice u svakoj operaciji.
U radu su eksperimentalnim putem snimljeni dijagrami sile sužavanja za oba načina projektiranja alata za pripremke iz dva različita materijala. Specijalno sužavanje se koristi u vojnoj industriji.

Ključne riječi: *specijalno sužavanje, sila sužavanja, projektiranje alata.*

Abstract

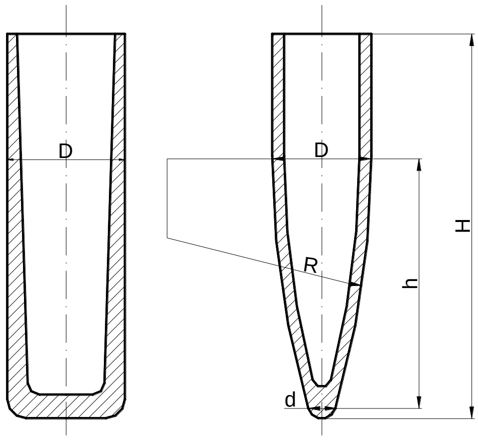
Special necking of cylindrical elements is performed in multiple operations. The construction tool can be with the same matrix in all operations or with variable dimensional matrices in each operation. We have got diagrams of nacking force for both design tools experimentally and two different materials. Special necking is used in the military industry.

Keywords*: special necking, necking force, designing of tools.*

Corresponding author: Mirna Nožić, mirna.nozic@unmo.ba

1. UVOD

Specijalno sužavanje je tehnološki postupak pomoću koga se sužava cilindrični rotacijsko-simetrični komad, koji je dobiven dubokim vučenjem. Sužavanje radnog predmeta se vrši od njegovog dna i predstavlja jednu od najkompleksnijih operacija u tehnološkom postupku izrade stožastih radnih predmeta. Pored konačnog oblika i dimenzija proizvoda, ovim tehnološkim postupkom se ostvaruju i zahtjevana mehanička svojstva. Proces sužavanja izvodi se u više operacija kroz koje radni predmet postepeno mijenja svoj oblik, od početnog cilindričnog do konačnog stožastog oblika. Na Slici 1. prikazan je cilindrični pripremak i radni predmet nakon specijalnog sužavanja.



Slika 1: Cilindrični pripremak i radni predmet nakon sužavanja

Osnovni izvršni dijelovi alata za specijalno sužavanje su: tiskač i matrica. Geometrija i dimenzije tiskača odgovaraju unutarnjim dimenzijama radnog predmeta, dok vanjsku konturu radnog predmeta definira matrica. 3D prikaz alata za operaciju specijalnog sužavanja dan je na Slici 2.

Slika 2: 3D prikaz alata za operaciju specijalnog sužavanja

2. PROJEKTIRANJE ALATA ZA SPECIJALNO SUŽAVANJE

Alati za specijalno sužavanje se mogu projektirati na dva načina. Prvi način projektiranja alata podrazumjeva uporabu jedne matrice u svim operacijama sužavanja. Drugi način projektiranja predviđa promjenjive dimenzije matrica po operacijama sužavanja. Dimenzije matrica za svaku operaciju sužavanja se proračunavaju. Postepenim oblikovanjem radnog predmeta od cilindra do konačnog stožastog oblika izbjegavaju se velika naprezanja pri oblikovanju, smanjuje se zagrijavanje alata i produžava njegov vijek trajanja.

Podaci koji se koriste za proračun dimenzija matrica specijalnog sužavanja su: dimenzije gotovog radnog predmeta, dimenzije cilindričnog pripremka, vrsta materijala radnog predmeta i njegova mehanička svojstva nakon vučenja.

Najmanji promjer radnog predmeta nakon zadnje operacije sužavanja računa se prema [2]:

$$\mathrm{d} = \mathrm{D} - 2\left(R - \sqrt{R^2 - h^2}\right) \qquad (1)$$

gdje su:

D – promjer pripremka, R – polumjer dijela stožastog oblika, H – rastojanje cilindričnog dijela do najmanjeg promjera stošca (Slika 1).

Deformacije pri sužavanju mogu se izraziti preko ukupnog odnosa sužavanja:

$$m_u = d/D \qquad (2)$$

ili preko ukupne logaritamske deformacije:

$$\varphi_u = \log\frac{D}{d} \qquad (3)$$

Broj operacija sužavanja računa se prema izrazu:

$$\mathrm{n} = \frac{\varphi_u}{\varphi_{sr}} (4)$$

gdje su:

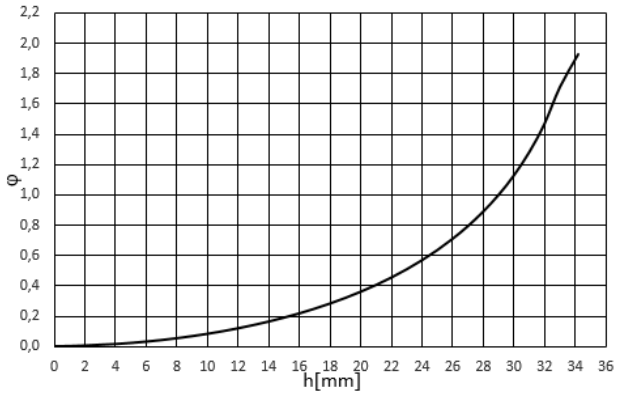
φ_u – ukupna logaritamska deformacija, φ_{sr}- srednja logaritamska deformacija, koja za mjed iznosi $\varphi_{sr} = 0{,}22 \div 0{,}12$, a za čelik $\varphi_{sr} = 0{,}20 \div 0{,}18$

Promjeri po operacijama sužavanja računaju se prema izrazu:

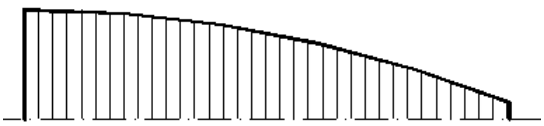
$$\begin{aligned} d_1 &= m_1 \cdot D \\ d_2 &= m_2 \cdot d_1 \qquad (5) \\ &\vdots \\ d_n &= m_n \cdot d_{n-1} \end{aligned}$$

3. DEFORMACIJSKA ANALIZA SPECIJALNOG SUŽAVANJA

Deformacijska analiza procesa specijalnog sužavanja urađena je za pripremke iz čelika Č.0148 i mjedi CuZn10 za sve operacije specijalnog sužavanja. Analiza je dana preko dijagrama ovisnosti logaritamske deformacije koja se izračunava za sve presjeke stožastog dijela radnog predmeta po izrazu (3), Slika 3.

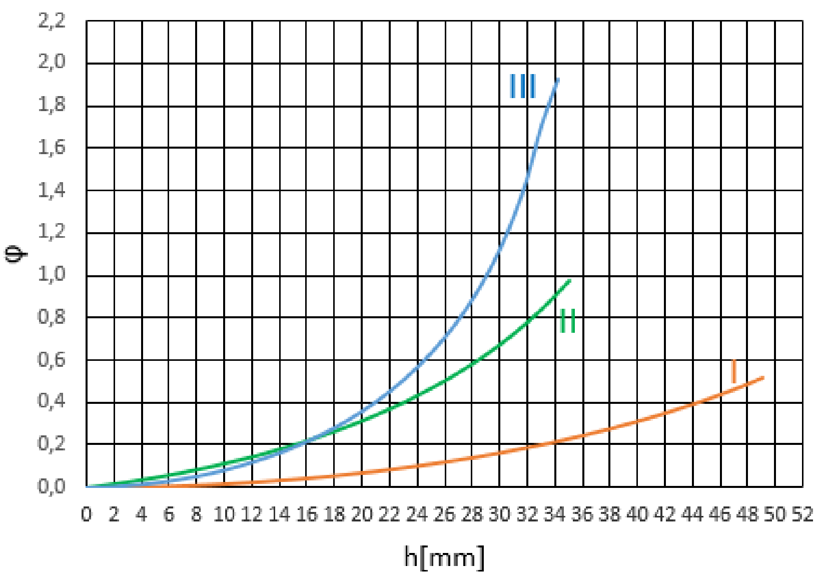


Slika3: Dijagram logaritamske deformacije za III. operaciju specijalnog sužavanja za pripremke iz Č.0148

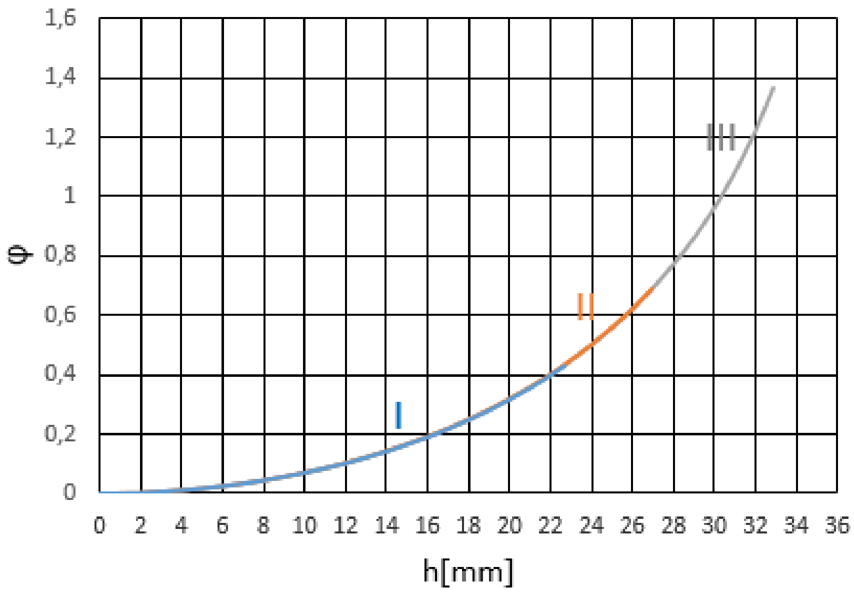


Slika4: Oblik konusnog dijela radnog predmeta za III. operaciju specijalnog sužavanja za pripremke iz Č.0148

Zajednički dijagrami logaritamskih deformacija za prvu, drugu i treću operaciju specijalnog sužavanja za alat konstruiran s tri različite matrice s različitim polumjerima prikazan je na Slici 5. Na Slici 6. je prikazan dijagram logaritamskih deformacija za prvu, drugu i treću operaciju specijalnog sužavanja za alat konstruiran s jednom matricom, koja se rabi za sve tri operacije sužavanja.



Slika 5: Zajednički dijagrami logaritamskih deformacija za prvu, drugu i treću operaciju specijalnog sužavanja za alat konstruiran s tri različite matrice s različitim polumjerima za pripremke iz čelika Č.0148



Slika 6: Dijagram logaritamskih deformacija za prvu, drugu i treću operaciju specijalnog sužavanja za alat konstruiran s jednom matricom za sve tri operacije sužavanja za pripremke iz mjedi CuZn10

S dijagrama prikazanih na Slikama 5. i 6. jasno se uočava razlika između deformacije prve, druge i treće operacije prema dva različita pristupa konstruiranju alata.
Kod alata konstruiranog s tri različite matrice ukupna logaritamska deformacija iznosi f_u=1,92, raspoređena po operacijama na sljedeći način: na prvoj matrici f_1=0,51, na drugoj matrici f_2=0,46, a na trećoj matrici f_3=0,94 (Slika 5.).

Kod alata gdje je u svim operacijama rabljena jedna matrica ukupna logaritamska deformacija je f_u=1,36, raspoređena po operacijama iznosi: f_1=0,43, f_2=0,26 i f_3=0,67.
Pored razlike u deformacijama dva načina projektiranja alata se razlikuju i po pređenom putu tiskača u svakoj operaciji sužavanja. Maksimalne deformacije u sve tri operacije sužavanja su znatno veće po prvom načinu projektiranja alata [1].

4. EKSPERIMENTALNO ISTRAŽIVANJE SILE SPECIJALNOG SUŽAVANJA

Eksperimentalno istraživanje sile sužavanja provedeno je u laboratorijskim uvjetima na hidrauličnoj kidalici nazivne sile do 400 kN, s mogućnošću automatskog registriranja sile na pisaču. Za sužavanje je rabljen alat, koji se uporabljuje u proizvodnim uvjetima, Slika 7.

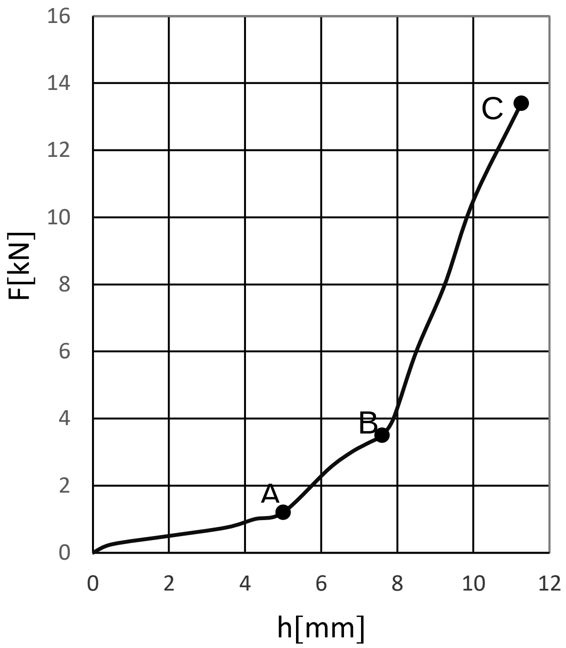
Slika 7: Alat za sužavanje

Za istraživanje su rabljeni cilindrični pripremci dobiveni dubokim vučenjem iz čelika Č.0148 i mjedi CuZn10. Mehanička svojstva navedenih materijala dane su u Tablici 1.

Tablica 1: Mehanička svojstva CuZn10 i Č.0148

Mehanička svojstva materijala			
Materijal	σ_m[N/mm^2]	δ_{10}[%]	HB
CuZn10	Min.245	Min.45	~50
Č.0148	294-362	Min.27	85-110

Prikaz jednog dijagrama sile sužavanja s karakterističnim točkama dan je na Slici 8.
Na svim snimljenim dijagramima se mogu uočiti tri karakteristične točke, koje dijagram sile dijele na tri područja. Prvo područje predstavlja početak oblikovanja iz cilindričnog dijela (od 0 do točke A) s laganim rastom sile, tako da alat nije izložen većim naprezanjima. U drugom području (od točke A do točke B), primjećuje se veći porast sile.

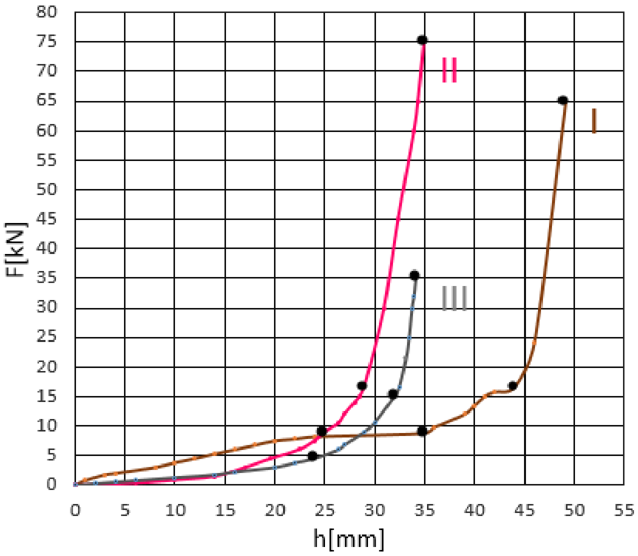


Slika 8: Dijagram ovisnosti sile sužavanja o hodu

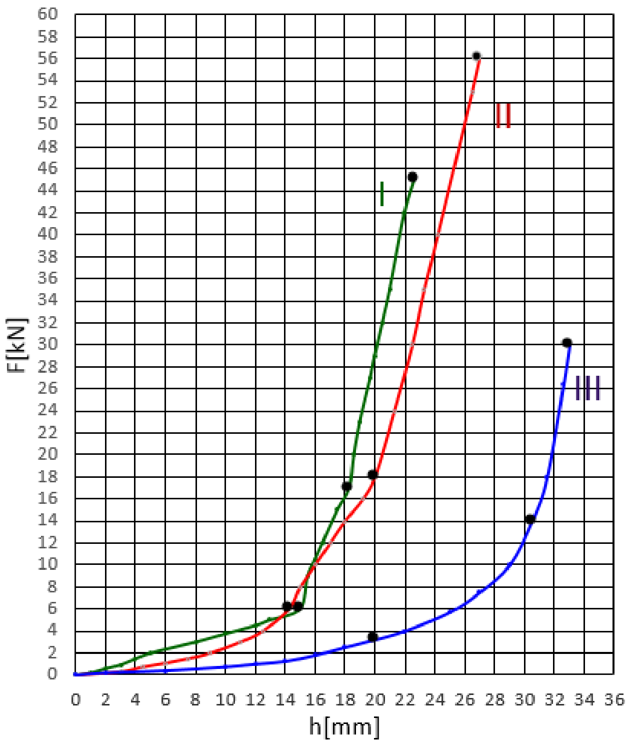
Naprezanja u ovom dijelu su veća, zbog formiranja stožastog oblika radnog predmeta. Treće područje, od točke B do točke C, u kojoj je sila maksimalna, je karakteristično po naglom porastu inenziteta sile. U ovom području je oblikovanje stošca potpuno, a istovremeno se vrši i kalibriranje vrha radnog predmeta.

5. REZULTATI EKSPERIMENTALNOG ISTRAŽIVANJA SILE SPECIJALNOG SUŽAVANJA

Eksperimentalnim putem su dobiveni dijagrami sile sužavanja za cilindrične pripremke iz čelika Č.0148 i mjedi CuZn10. Pripremci su prethodno dobiveni dubokim vučenjem. Oblikovanje je obuhvatalo tri operacije specijalnog sužavanja. Na Slici 9. je dan zajednički dijagram sile sužavanja za sve tri operacije za pripremke iz čelika Č.0148, urađen na alatu koji se sastoji od tri različite matrice, čija je deformacijska analiza prikazana na Slici 5.
Na Slici 10. dan je zajednički dijagram sile sužavanja po operacijama za pripremke iz CuZn10, urađen za alat kod koga je u sve tri operacije rabljena ista matrica.



Slika 9: Dijagram ovisnosti sile sužavanja o hodu u sve tri operacije za pripremke iz Č.0148 [3]



Slika 10: Dijagram ovisnosti sile sužavanja o hodu u sve tri operacije za pripremke iz CuZn10 [3]

6. ZAKLJUČAK

Eksperimentalna istraživanja su pokazala kako način projektiranja alata za specijalno sužavanje bitno utječe na silu u svim operacijama sužavanja.

Kod alata s tri različite matrice, maksimalna sila se javlja u drugoj operaciji sužavanja, a maksimalni deformacijski rad u prvoj operaciji sužavanja. U trećoj operaciji sužavanja i sila i deformacijski rad su najmanji.

Kod alata s jednom matricom maksimalna sila i maksimalni deformacijski rad su u drugoj operaciji sužavanja.
Kod sužavanja pripremaka iz čelika maksimalne sile sužavanja su bile veće od sila sužavanja pripremaka iz mjedi za 46% u prvoj , za 34% u drugoj i za 17% u trećoj operaciji sužavanja. Ovi odnosi se slažu s odnosom vlačnih čvrstoća čelika i mjedi, koji se kreću u granicama 1,2 - 1,48.
Ukupni deformacijski rad kod alata s tri matrice je veći od ukupnog deformacijskog rada alata s jednom matricom, što navodi na zaključak kako je zagrijavanje i trošenje alata veće kod prvog načina projektiranja alata. Ako se uzme u obzir da se specijalno sužavanje koristi u uvjetima masovne proizvodnje, dolazi se do zaključka kako je bolje koristiti drugi način projektiranja alata za specijalno sužavanje.

REFERENCES

[1] Đukić H., Nožić. M., Limit values of maximal logarithmics strain in multi-stage cold forming operations, Journal for Technology of Plasticity, Vol. 40, Number 1, 2015, Novi Sad, pp 23-32, YU ISSN: 0354-3870, (2015).
[2] Đukić H., Nožić. M., Obrada deformisanjem, ISBN: 978-9958-604-75-1, Univerzitet "Džemal Bijedić" Mašinski fakultet, (2013).
[3] Gagula E, Istraživanje uticajnih parametara izrade košuljice zrna različitih kalibara, magistarski rad, Mašinski fakultet Mostar, (2017).
[4] Đukić H., Nožić M., Determining maximal deformation level for multi-stage tools, 9th International Research/Expert Conference"Trends in the Development of Machinery And Associated Technology" TMT 2005, Antalya, Turkey , (2005).

INFLUENCE KINDS OF MATERIALS ON THE POISSON'S RATIO OF WOVEN FABRICS

Željko Penava[1], **Diana Šimić Penava**[2], **Željko Knezić**[1]

[1] University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Prilaz b. Filipovića 28a, 10000 Zagreb, Croatia
[2] University of Zagreb, Faculty of Civil Engineering, Kačićeva 26, 10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Poisson's ratio is one of the fundamental properties of any structural material including woven fabrics and textile materials. This coefficient determines important mechanical characteristics of fabrics in many applications, including a variety of composite systems containing textiles as a structural element. Due to the anisotropy of woven fabrics, Poisson's ratio changes over the fabric sample stretching. In this paper the practical application of uniaxial testing of woven fabrics for determining its breaking properties and Poisson's ratio is presented. Experimental testing were carried out on two different fabrics of different raw material composition (cotton, wool) and of the same weave (plain weave). Samples are stretched with tensile force in the weft and warp direction, and based on different measured values of fabric stretching, warp and weft Poisson's ratio is calculated. The influence of raw material composition on the values of the Poisson's ratio was investigated.

***Keywords**: woven fabric, Poisson's ratio, warp, weft, anisotropy, elongation at break.*

Corresponding author: Diana Šimić Penava, dianas@grad.hr

1. INTRODUCTION

Nowadays the use of textile materials in different industrial branches is on the rise. Anisotropy is a characteristic of most materials, especially woven fabrics. The impact of the direction of action of external load (tensile force) on the properties of the fabric is enormous, and is frequently examined [1]. The mechanical properties of fabrics under the influence of tensile load began to be studied from 1937 [2]. Kilby defined the Poisson's ratio and measured the tensile properties of fabrics in an arbitrary direction of the tensile force. He noted that there is a connection between the Poisson's ratio, shear modulus and modulus of elasticity of the fabric [3]. Poisson's ratio effect on certain mechanical properties of the fabric such as draping and shear. The researchers determined the Poisson's ratio in the warp and weft based on geometric model of fabric and without the impact of the Poisson's ratio of the yarn. The Poisson's ratio in fabrics comes out of the interaction between the warp and weft, and can be expressed in terms of structural and mechanical system parameters [4]. Due to the woven fabric anisotropy analysis of the impact of physical parameters of fabric on the value of the Poisson's ratio is useful and provides a better explanation for certain woven fabric behaviors. Because of the inherent nature of textile, accurate and reliable measurement of Poisson's ratio is a difficult task. This engineering property is studied by many scientists.

Bao and colleagues [5] were investigating why in the measurements of Poisson's ratio, when on the fabric acts uniaxial tensile load, occurring errors. Previously measured experimental values are compared with the theoretical results. He also studied the influence of yarn and fabric structural parameters of the Poisson's ratio. Accurate measurement of the Poisson's ratio of woven fabric is quite difficult due to the lack of reliable experimental techniques [6]. Uniaxial testing is most commonly performed in woven fabrics using either commercial or custom- designed instruments [7] and analyzing physical and mechanical properties of textile products [8]. Poisson's ratio of textile materials used in non-woven geotextile analyzed Giroud [9]. He has set the theoretical equation to calculate the Poisson coefficient, as a function of strain.

Experiments on the extension of the woven fabric sample under static load will be performed in this paper. The influence of raw material composition on the values of the Poisson's ratio has been researched, too.

2. THEORETICAL OVERVIEW

Poisson's ratio, which expresses the change in the volume of a solid undergoing deformation, is an important characteristic, along with the initial modulus of elasticity and shear, of the behavior of a material under a tension load and can be used in calculations of the true stresses (from the actual cross-sectional area) coming into being in textile fibers and yarns subjected to extension and can serve, moreover, as an indirect characteristic of the structure of the material and of the mechanism of its deformation. It is well known that when a solid having the shape of a rectangular parallelepiped, Fig. 1a, is subjected to tension forces in the direction of its axes x, y and z, the change in its volume will equal:

$$\frac{dV}{V} = \frac{y \cdot z \cdot d_x + x \cdot z \cdot d_y + x \cdot y \cdot d_z}{x \cdot y \cdot z} = \frac{d_x}{x} + \frac{d_y}{y} + \frac{d_z}{z} = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \quad (1)$$

where ε_x, ε_y and ε_z are the relative tensile deformations in the direction of the x, y and z axes of the parallelepiped.

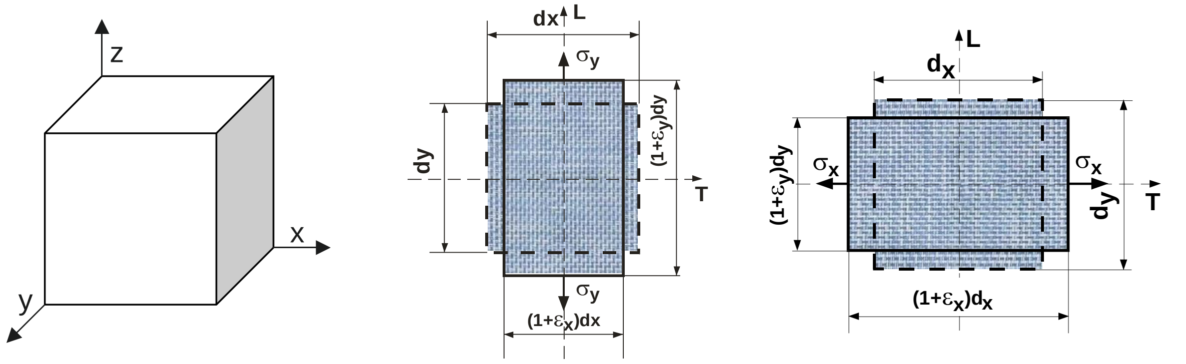


Fig. 1: Schematic presentation of: a) solid volume element, b) Poisson's ratio ν_{xy}, c) Poisson's ratio ν_{yx}

In tensile deformation in the direction of the x axis the solid will be subjected to compression in the direction of the y and z axes (i.e, laterally to the x axis):

$$\frac{dV}{V} = \varepsilon_x - 2\cdot\varepsilon = \varepsilon_x \cdot \left(1 - 2\cdot\frac{\varepsilon}{\varepsilon_x}\right) = \varepsilon_x \cdot (1 - 2\cdot\nu) \tag{2}$$

where ε is the relative compressive deformation and ν is the Poisson's ratio.

It is obvious that for ν = 0.5 the volume of a material subjected to tensile forces will not change (dV = 0), for ν< 0.5 the volume will increase (dV > 0) while for ν > 0.5 it will decrease (dV < 0).

When a fabric is stretched in one direction, it tends to contract in the direction perpendicular to the direction of stretch, Fig. 1b, 1c. The yarns in the direction of tensile force are flattened out (extended), and in the orthogonal or non-loading direction the yarns have a longer geometrical path to 'curve around'. Because there is no limiting force, waviness (amplitude) of the yarn in the vertical direction of the force increases. The consequence to this is dimension reduction of the fabric width. This phenomenon is called Poisson effect. Poisson's ratio, a measure of the Poisson effect, is the ratio of the relative contraction strain s to the related extension strain ε in the direction of the applied load. To determine the Poisson's ratio of fabrics, devices for measuring tensile strength are used, and the coefficient is determined in the linear part of the diagram of Hooke's law [10]. During testing the fabric to stretch, the initial length of the tested sample l_0 is increased for Δl, and a final sample length of fabric is l. The initial width of the fabric sample b_0 is decreased for Δb and the final sample width is b. The physical meaning of Poisson's ratio ν is shown by Eq. (3). Relative contraction and extension strains have an opposite sign.

$$\nu = \left|\frac{s}{\varepsilon}\right| = \left|\frac{l_0}{b_0}\cdot\frac{b-b_0}{l-l_0}\right| \quad , \quad s = -\nu\cdot\varepsilon \tag{3}$$

The relative longitudinal strain (relative extension strain) ε and transverse strain (relative contraction strain) s is defined in Eq. (4).

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100\% = \left(\frac{l}{l_0} - 1 \right) \cdot 100\% \quad , \quad s = \frac{\Delta b}{b_0} \cdot 100\% = \left(\frac{b}{b_0} - 1 \right) \cdot 100\% \tag{4}$$

Due to anisotropy of the fabric the Poisson's ratio is being changed in the process of extension of the fabric sample.

3. EXPERIMENTAL TESTING

The experimental study was carried out by measuring extension of woven fabrics samples under the action of tensile force till rupture [11]. Tensile force acts on the samples that are cut at warp and weft direction. The values of the tensile force in relation with relative extension were measured. For the extensions and tensile forces which act in the warp and weft direction, corresponding contraction strains of woven fabrics were scanned. The Poisson's ratio of woven fabrics was calculated by using the testing results. Two different fabrics of different raw material composition (cotton, wool) and of the same weave (plain weave) were available. Raw material and structural properties of the tested fabrics are shown in Tab. 1.

Tab. 1: Structural characteristics of the tested samples

	Warp direction			Weft direction				
Fabric structure	**Fiber compo-sition**	**Yarn count (tex)**	**Linear density (cm^{-1})**	**Fiber compo -sition**	**Yarn count (tex)**	**Linear density (cm^{-1})**	**Mass per unit area (g/m^2)**	**Thicknes s, t (mm)**
Plain	Cotton	32	22	Cotton	30	22	150.34	0.318
Plain	Wool	50.6	26	Wool	47	18	234.75	0.568

Yarn count was determined by the gravimetric method according to standard ISO 2060:1994. Number of threads per unit length was tested according to the standard ISO 7211-2:1984. Standard ISO 5084:1996 describes a method for the determination of the thickness of fabric. Before testing all samples were conditioned under the conditions of standard atmosphere (relative air humidity 65 ± 2%, at a temperature of 20 ± 2°C). Standard samples with dimensions 300 x 50 mm were cut and clamped in clamps of the tensile tester at a distance of l_0=200 mm and subjected to uniaxial tensile load till rupture. The pulling speed of clamps is 100 mm/min. The samples were cut in weft direction (φ =0°) and warp direction (φ =90°). Three tests were done on tensile tester for each mentioned cutting direction of the sample. Tensile properties of all samples were tested in accordance with standard ISO ISO13934-1:2008 using the strip method for measuring fabric strength on a tensile strength tester Textechno Statimat M. This tensile tester is an automatic, microprocessor-controlled instrument operating on the principle of constant deformation speed, Fig. 2.

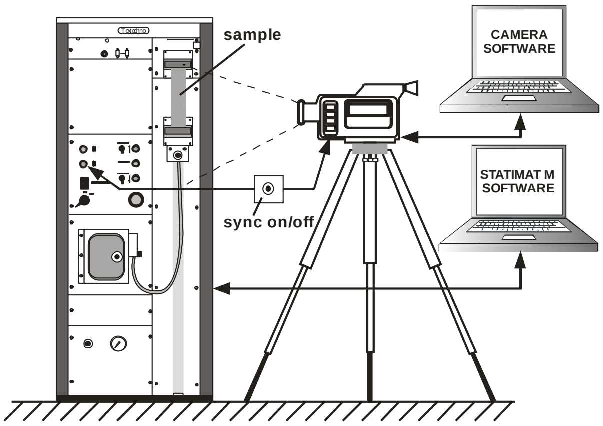


Fig. 2: Schematic view of the experiment

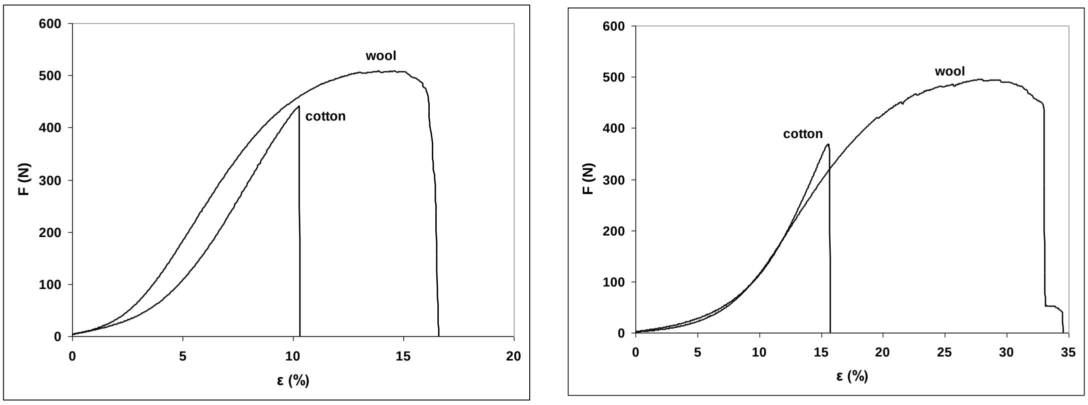
For accurate recording and measurement of spatial deformation of fabric a 1x1 grid pattern was mounted on the tensile tester immediately behind the test specimen; the whole process of drawing the specimen till rupture was recorded by the Panasonic NV-GS500 Digital Video Camera placed on the tripod in front of the device. A digital video camera with a resolution of 720 x 576 pixels, and with a recording speed of N_{sl}=25 frames/s, and is connected to the computer via an IEEE 1394 (FireWire) interface. The horizontal distance between camera and the sample is such that 1 mm on the grid amounted to 10 pixels on the picture. Two sources of white light which mutually close the angle of 90° were used for measuring. The number of images N at a certain extension is:

$$N = \frac{\varepsilon \cdot l_0}{100} \cdot \frac{60}{\mathrm{v}} \cdot N_{sl} \tag{5}$$

The tensile tester and the camera are connected to a special assembly with simultaneous on/off which fully ensures the exactness of video recording of the entire process of stretching the fabric to rupture. The width of each sample was measured in three spots (1/4, 2/4 and 3/4 of the length and width of the sample). The transverse strain is obtained after all samples were recorded by camera, and the mentioned grid pattern enables fast and accurate editing of the footage processed by the software package Adobe Premiere created for this purpose which specifies the spatial deformation of samples on the basis of shifting in the direction of the x- and y-axis.

3.1. Overview of testing results

Diagrams (F-ε) of mean values of test results of action of tensile force F and the corresponding longitudinal strain (extension) ε for samples that are cut in weft and warp direction are shown in Fig. 3.

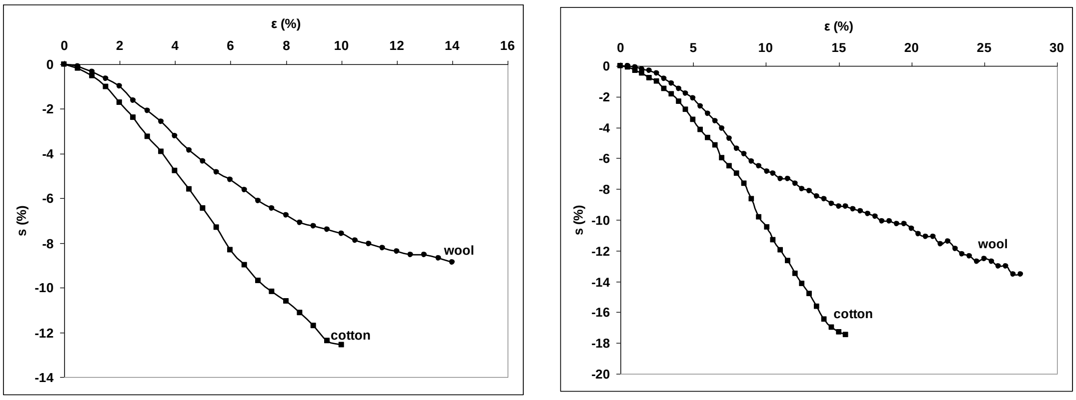


a. **b.**

Fig. 3: Tensile force- elongation diagram (F- ε) till rupture: a) when the force acts in the weft direction, b) when the force acts in the warp direction

3.2 Determination of Poisson's Ratio

The fabric sample width is b_0=500 pixels, which is equivalent to b_0=50 mm. Reading the value of the fabric width, after the effect of force, the relative transverse strain is calculated using the Eq. (4). The contraction of fabric in transverse direction, i.e. in the direction which is perpendicular to the direction of stretching occurs. Due to this phenomenon, there is loss of rectangular shape of the sample, i.e. there is contraction of the fabric sample. Relation between continuous change of relative contraction s (%) of the sample and its relative extension ε (%) when a force acts on samples that are cut in the weft direction is shown in Fig. 4a by characteristic curve. Fig. 4b shows a characteristic curve of relative contraction of the sample in relation to its relative extension when the force acts on samples that are cut in the warp direction. When a force acts on samples that are cut in the weft and warp direction, at the same of relative extension ε, cotton fabric has higher relative contraction s than wool fabric, Fig. 4. When force acts in the weft direction, at relative extension ε=10% the lateral contraction for cotton fabric is s= 12.56% and for wool fabric is s=7.57%. Lateral contraction of cotton fabric is 66% higher than contraction of wool fabrics for ε=10%. When force acts in the warp direction, at relative extension ε=15.5% the lateral contraction for cotton fabric is s= 17.47% and for wool fabric is s=9.12%. Lateral contraction of cotton fabric is 92% higher than contraction of wool fabrics for ε=15.5%. Both fabrics have a bigger extension and contraction when a force acts in warp direction.

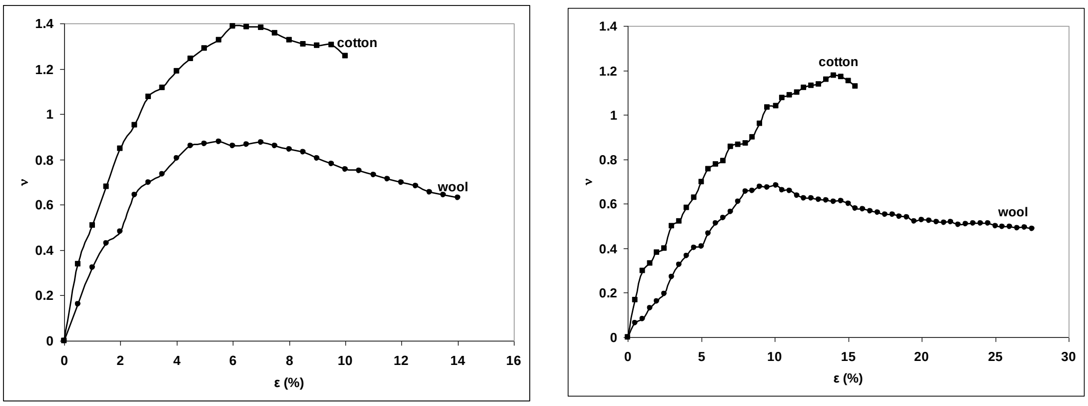


a. **b.**

Fig. 4: Diagram of relative contraction of fabric s (%): a) when the force acts in the weft direction, b) when the force acts in the warp direction

From diagrams in Fig. 4 it is evident that fabric contractions are small at the beginning of stretching. After that, with the increase of stretching, the values of fabric contraction also increase.

According to Eq. (3) and based on the experimental values of relative contraction s and relative extension ε from Fig. 4, the values of Poisson's ratio ν are calculated when the force acts on samples that are cut in the weft and warp direction. Fig. 5a shows a curve of the values of the Poisson's ratio ν in relation to its relative extension when the force acts on samples that are cut in the weft direction and Fig. 5b shows the values in the warp direction.



a. **b.**

Fig. 5: Poisson's ratio ν of the fabric: a) when the force acts in the weft direction, b) when the force acts in the warp direction

The shape of Poisson's ratio curve of woven fabric is the result of internal interactions in the fabric. The shape of the Poisson ratio, Fig. 5, affected by changes in value of relative contraction of fabric that are shown in Fig. 4. The Poisson's ratio curve consists of two zones. The first zone includes an area from the beginning to the highest peak of the curve. When a force acts in the weft direction, the highest value of the Poisson's ratio for cotton fabric ν=1.39 is where the relative extension ε is between 6 and 6.5%, and for wool fabric ν=0.88 is where ε is between 5.5 and 6%, Fig. 5a. When a force acts in the warp direction, the highest value of the Poisson's ratio for cotton fabric ν=1.18 is where the relative extension ε is between 14 and 14.5%, and for wool fabric ν=0.68 is where ε is between 9.5 and 10%, Fig. 5b. Both fabrics have a higher value of Poisson's ratio when a force acts in weft direction.

Cotton fabric has a higher value of the Poisson's ratio than wool fabric for each value of extension. When force acts in the weft direction, at relative extension ε=6% the value of Poisson's ratio for cotton fabric is 62% higher than Poisson's ratio of wool fabrics. When force acts in the warp direction, at relative extension ε=6% the value of Poisson's ratio for cotton fabric is 52% higher than Poisson's ratio of wool fabrics.

The second zone is from the highest peak of the curve to end of stretching, ie interrupted. In this zone, the curve Poisson's ratio decreases and it represents the end of the lateral contraction despite stretching of fabric sample.

After considering equation of Poisson's ratio, relative contraction becomes constant when lateral contraction of woven fabric is completed. Furthermore, the sample is still stretching for the value ε. Therefore, equation of Poisson's ratio takes on a new form, which is the general form of the reciprocal function. Mathematically, the limit of this equation is zero. In practice, due to the break of the sample, this condition never occurs. However, taking into account the significance of the Poisson's ratio that represents the ratio between the transverse and longitudinal deformation of the material, if transverse deformation does not take place in this ratio, Poisson's ratio has no practical significance.

Ending of lateral contraction of woven fabric can occur for two reasons. First, due to the termination of flattening crimp of yarn in the direction of stretching fabric and the other because of the structure of the fabric. If there is a possibility of further contraction of fabric, it can not continue to take place because there is no continued existence of space between neighboring threads in the fabric, so there can be no contraction of the fabric.

4. CONCLUSION

Due to the anisotropy of woven fabrics, Poisson's ratio is not constant, but varies with each fabric extension. Behavior and shape of Poisson's ratio curve of the coated fabric that is subjected to tensile force, mostly depends on its behavior in a direction perpendicular to extension. Poisson's ratio values depend on the number of coatings applied to the raw fabric. The shape of the Poisson's ratio curve for woven fabrics is a result of internal interactions in the coated and raw fabrics. Change in the values of relative contraction of coated fabrics affects on the shape of the Poisson's ratio curve. When the force acts on samples that are cut in the weft direction, Poisson's ratio assumes maximum value at relative extension of cotton fabrics between 6 and 6.5%, and for wool fabrics between 5 and 5.5%. When the force acts on samples that are cut in the warp direction, Poisson's ratio assumes maximum value at relative extension of cotton fabrics between 14 and 14.5 %, and for wool fabrics between 9.5 and 10%. In weft and warp direction, the values of Poisson's ratio of cotton fabrics are higher than Poisson's ratio of wool fabrics at the same relative extension.

Because of the anisotropy of fabrics, Poisson's ratio is not constant. It is changing with each elongation of woven fabric. Behavior and form of the curve of the Poisson's ratio of the woven fabric which is exposed to tensile force, ie. elongation, mainly depends on the behavior of the fabric in a direction perpendicular to the elongation. First, Poisson's ratio increases nonlinearly and after having reached the peak value decreases. These two zones represent two different processes in the deformation of the fabric. The first zone represents the way of lateral contraction because of longitudinal stretching. The second zone shows the termination of lateral contraction of the woven fabric and the fabric is stretching without further contraction.

REFERENCES

[1] Kovar R., Gupta B. S., Study of the Anisotropic Nature of the Rupture Properties of a Plain Woven Fabric, Textile Research Journal, 79 – 6, pp. 506-516, (2009).

[2] Peirce F. T., The geometry of cloth structure, Journal of the Textile Institute, 28, T45-T96, (1937).

[3] Kilby W. F., Planar Stress-strain Relationship in Woven Fabrics, Journal of the Textile Institute, 54, pp. 9-27, (1963).

[4] Lloyd D. W. et al., An Examination of a "Wide jaw" Test for the Determination of Fabric Poisson Ratio, Journal of the Textile Institute, 68 - 9, pp. 299–302, (1977).

[5] Bao L. et al., Error Evaluation in Measuring the Apparent Possion's Ratios of Textile Fabrics by Uniaxial Tensile Test, Sen'i Gakkaishi, 53 - 1, pp. 20–26, (1997).

[6] Basset R. J. et al., Experiment Methods for Measuring Fabric Mechanical Properties: a Review and Analysis, Textile Research Journal, 69 - 11, pp. 866–875, (1999).

[7] Sun H., On the Poisson's ratios of a woven fabric, Composite Structures, 68 - 4, pp. 505-510, (2005).

[8] Zheng J., Measuring Technology of the Anisotropic Tensile Properties of Woven Fabrics, Textile Research Journal, 78 - 12, pp. 1116–1123, (2008).

[9] Giroud J.P., Poisson's Ratio of Unreinforced Geomembranes and Nonwoven Geotextiles Subjected to Large Strains, Geotextiles and Membrane, 22, pp. 297-305, (2004).

[10] Nazanin E. S.et al., Effect of Fabric Structure and Weft Density on the Poisson's Ratio of Worsted Fabric, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 8 - 2, 63-71, pp. (2013).

[11] Penava Ž. et al., Investigation of warp and weft take-up influence on Poisson's ratio of woven fabric, Tekstil, 63 -7-8, pp. 217-227, (2014).

ANALIZA REZULTATA RANGIRANJA FOTOGRAFIJA NA FOTOGRAFSKIM NATJEČAJIMA

RESULTS ANALYSIS RANKING PHOTOGRAPHY ON PHOTOGRAPHIC COMPETITION

Mario Periša[1],Sanja Zlatić[1] , Miroslav Mikota[2]

[1] Sveučilište Sjever , Trg dr Žarka Dolinara 1, Koprivnica, Hrvatska
[2] Grafički fakultet Zagreb, Getaldićeva 2, Hrvatska

Conference abstract / Kongresno priopćenje

Sažetak

Nastavno na prethodna istraživanja kojima se autori bave na temu evaluacije fotografske slike, u ovom radu analiziraju se rezultati rangiranja fotografija na promatranim fotografskim natječajima, ovisno o iskustvu promatrača, spolu i mediju koji se koristi za prikaz slike. Deskriptivnom analizom i statističkom obradom podataka utvrđuju se korelacije u usuglašavanju mišljenja ispitivane grupe, ovisno o percepciji promatrača i žanrovskoj kategorizaciji, odnosno tematici natječaja.

Ključne riječi: *Fotografija, percepcija, fotografski natječaj, rangiranje.*

Abstract

Following the previous research on evaluation of photographic images, this paper analyzes the results of photo ranking in observed photographic competitions, taking into consideration the experience of the observer, gender and the media used to represent the image in question. Descriptive analysis and statistical data analysis have determined the correlations in matching the opinions of the examined groups, depending on the perception of the observer and genre categorization and the topic of the competition.

Keywords: *Photograph, perception, photo contest, ranking*

Mario Periša mario.perisa@unin.hr, Sanja Zlatić, sanja.zlatic@unin.hr

THERMAL, SURFACE AND MECHANICAL PROPERTIES OF PCL/PLA COMPOSITES WITH COCONUT FIBERS AS AN ALTERNATIVE MATERIAL TO PHOTOPOLYMER PRINTING PLATES

Dino Priselac[1], **Tamara Tomašegović**[1], **Sanja Mahović Poljaček**[1], **Tomislav Cigula**[1], **Mirela Leskovac**[2]

[1] University of Zagreb Faculty of Graphic Arts, Department for Graphic Materials and Printing Plates, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb, Croatia
[2] University of Zagreb Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

In this paper, methods of thermal, mechanical and surface analyses of biodegradable PCL/PLA composites with the addition of different cncentrations of coconut fibers were performed. The aim was to assess the potential of these composite materials for the relief-printing plates as an alternative to classical photopolymer materials. Differential scanning calorimetry, surface free energy calculations and hardness measurements were performed on the samples. Results have shown that most thermal transitions that are characteristic for PLA and PCL do not take place in the area of temperatures applicable in the printing process. Most thermal transitions were not affected by the addition of coconut fibers. Coconut fibers in the composite structure contributed to the increased hardness of the material. Moreover, the hardness range of the prepared PCL/PLA composites was within the range of some classic photopolymer printing plates. By adding coconut fibers in higher concentrations, surface free energy of the materials decreased, which enables a wider application of the material for the production of printing plates. From the obtained results it can be concluded that there is a potential for the use of PCL/PLA biodegradable composite materials in the manufacture of various relief-printing plates for different printing techniques (letterpress, embossing, label printing).

***Keywords**: Relief printing, PCL, PLA, coconut fibers, biodegradable material.*

Corresponding author: Dino Priselac, dino.priselac@grf.hr

1. INTRODUCTION

The application of biodegradable materials in the past years has increased in various industries, from the medical, automotive and agricultural applications to graphic technology which uses a large proportion of biodegradable materials, primarily in the development of packaging and 3D printing. In the production of printing plates, biodegradable materials were used in the beginning of the development of relief, specifically flexographic printing, when the printing plates were made of rubber. In the middle of 20th century, synthetic polymers have been introduced to graphic technology and quickly replaced natural materials. Until today, most printing plates for various types of relief printing are produced using synthetic photopolymer materials. Printing plates made of photopolymer materials differ in composition, hardness and thickness depending on the printing substrate, the image to be printed and used printed ink. There are three main types of printing inks: solvent-based, water-based and UV-curable, so it is important to choose the printing plate material that will be compatible with the printing ink.

Biodegradable materials are subject to conversion process to water, biomass, carbon dioxide or methane, affected by micro-organisms. They can be of natural or synthetic origin. The process of biodegradation of materials consists of two phases. The first stage is the reduction of the polymer chain by breaking carbon bonds in the conditions of heat, humidity and the presence of microorganisms. The second phase of biodegradation begins when low-molecular carbon chains become energy sources for microorganisms.

Polycaprolactone (PCL) (Fig. 1) is a biodegradable polymer of synthetic origin. It was synthesized in the early 1930s. It is a hydrophobic and a semi-crystalline polymer. Its crystallinity is reduced by the increase in molecular mass. It has a low melting point, at 60 °C, and the glass transition temperature of -60 ° C. It is suitable for mixing with other polymers, such as cellulose propionate, cellulose acetate, butyrate and polylactic acid, in order to increase the resistance to cracking.

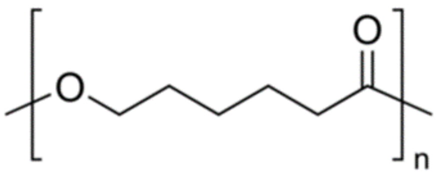


Fig.1: Structural formula of PCL [1]

Because of its properties, it has great potential for use in medical purposes where it is most explored in the field of artificial tissue creation. PCL is biodegradable in nature by bacteria and fungi, but is not degradable within a human or animal organism because of the lack of certain enzymes. Pure PCL requires two to four years to completely disintegrate, depending on the molecular weight of the polymer [2].

Polylactic acid (PLA) (Fig. 2) is one of the most widely used biodegradable aliphatic polymers today. It was discovered in the 19th century. It is classified as a thermoplastic polyester. It can be obtained from lactic acid by the fermentation of agricultural crops such as maize. The melting temperature of PLA is 170 ° C, while the glass transition temperature is about 60 °C. It is thermally unstable, and above the melting temperature, its thermal degradation begins [3].

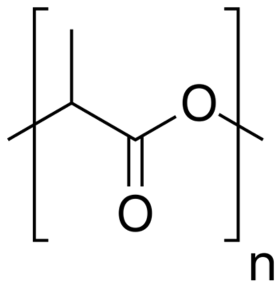


Fig.2: Structural formula of PLA [4]

PLA is soluble in chlorinated solvents, benzene, tetrahydrofuran and dioxane [5]. The time of biodegradation of polylactic acid in commercial composting plants is from 3 to 6 months [6]. Share of PLA is growing in the production of environmentally friendly packaging materials. It is also used in medicine to make bolts that are embedded in the joints, knees, arms, and rods for ligaments [7]. In 2012., about 180 thousand tons of PLA were produced, and by 2020. this figure would reach up to one million tons in one year [8].

The aim of this paper is to assess the applicability of the environmentally friendly printing plate made of PCL/PLA composite as an alternative to conventional photopolymer materials.

Specifically, the new approach to the printing plate production primarily intended for embossing will be achieved through the adjustment of the composition of mixture of biodegradable polylactic acid (PLA) and polycaprolactone (PCL) to meet the necessary qualitative properties. In addition, natural coconut fibers will be added to the produced material in order to improve the mechanical properties of the polymer composite needed for the usage as a printing plate material.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparation of samples

For this research, 16 PCL/PLA composite samples were prepared (Tab. 1). They were mixed in the Brabender kneader. Weight of all the samples was 40 grams because that is the volume which kneader can take in. The kneader consists of two connected chambers in which the rollers rotate in the opposite direction with narrow interspace along the wall. Walls and rollers are heated by heater.

The samples were placed in the kneader at a temperature of 190 °C because at that temperature the complete melting of PLA will occur. The kneader speed was 60 rpm. The samples were mixed for 5 minutes after which they were taken away and cut into pieces (Fig. 3). Afterward, the tiles were made of cut samples in press at a temperature of 190 °C and a pressure of 16 MPa. The dimensions of tiles were 10 x 10 cm. The pressing procedure lasted for 7 minutes - 2 minutes of preheating and 5 minutes of pressing. Obtained tiles were ready for further tests after cooling. From the tiles, the samples of weight of cca. 10 miligrams were cut for the differential scanning calorimetry (DSC). For measuring the contact angle and hardness, 1 x 10 cm samples were cut.

Fig. 3: Cut samples for press

Tab. 1: List of the samples

Sample number	Sample name	Sample number	Sample name
1.	PCL-0	9.	PCL/PLA 80%/20%
2.	PCL + 0,5% of fibers	10.	PCL/PLA 80%/20% + 0,5% of fibers
3.	PCL + 1,5% of fibers	11.	PCL/PLA 80%/20% + 1,5% of fibers
4.	PCL + 3% of fibers	12.	PCL/PLA 80%/20% + 3% of fibers
5.	PCL/PLA 90%/10%	13.	PCL/PLA 70%/30%
6.	PCL/PLA 90%/10% + 0,5% of fibers	14.	PCL/PLA 70%/30% + 0,5% of fibers
7.	PCL/PLA 90%/10% + 1,5% of fibers	15.	PCL/PLA 70%/30% + 1,5% of fibers
8.	PCL/PLA 90%/10% + 3% of fibers	16.	PCL/PLA 70%/30% + 3% of fibers

2.2. Methods of measurement and analysis

Methods of measurement and analysis used in this paper were differential scanning calorimetry (DSC), material hardness measurement and determination of surface free energy. List and characteristics of the devices used in this paper are shown in the Tab. 2.

Tab. 2: List of used devices

Name of the device	Technical characteristics of the device
DSC Mettler Toledo 823e	Temperature data: temperature range with internal refrigerator from -90 to 450°C, temperature accuracy from ±0,2 K , heating speed from 0,01 to 300 K/min; cooling speed from 0,01 to 50K/min; calorimetric data: sensor type – ceramic, number of thermocouples – 56,resolution – 0,04μW, measuring speed – max. 50 values per second.
Goniometer Dataphysics OCA 30	Contact angle: 0 – 180 °; ± 0.1 °Surface tension: 10^{-2}– $2 \cdot 10^{3}$mN/m resolution: ± 0.01mN/m USB-CCIR camera: 768 x 576 pixels FOV: 1,32 x 0,99 – 8,50 x 6,38 mm Integrated thermometer: -60 – 700 °C
Durometer Zwick Roell	Shore A and Shore D scale

Differential scanning calorimetry (DSC) is one of the thermal analysis methods. It is used for measuring thermal flow difference between the sample and the reference material during the exposure of the sample to a controlled temperature and atmosphere.

The material used as the reference sample is aluminium oxide (Al_2O_3). DSC analysis has ability to monitor the transfromations in the solid state, phase changes and to determine the thermodynamic parameters during the controlled heating and cooling of the sample. The parameters that can be determined by DSC analysis are glass transition temperature, crystallization temperature, melting temperature, polymer crystallinity percentage, specific heat capacity, transformation enthalpy and many others [9].

The device used in this paper was Mettler Toledo 823e. The samples of the weight of cca. 10 mg were put in aluminium bowl, hermetically sealed by a press and then placed in device where glass transition temperature, melting temperature, crystallization temperature and possible changes caused by coconut fiber were determined. The tests were conducted in a stream of nitrogen at the flow rate of 50 cm^3/min with refrigerator cooling with heating/cooling rate of 10 °C/min. Measurements were performed in two heating cycles and one cooling cycle in a temperature range of -90 to 200 °C. First heating cycle was performed to erase the thermal history of the sample preparation [10-11].

Hardness of the material is defined as the ease with which the material can be cut, punctured or subject to abrasion. The process is carried out by placing few layers of polymer (minimal height is 4 mm) at top of one another and placing them beneath the needle. The hardness value is being read on the digital screen on the Shore A scale [12]. The device used in this measurement was durometer Zwick Roell. Eight measurements were performed for each of 16 samples and average value of the Shore A hardness has been calculated.

To determine the surface free energy of biodegradable printing plates, it was first necessary to determine the contact angles for the three reference liquids: water, diiodomethane and glycerol. Contact angle measurements were performed by means of goniometer Dataphysics OCA 30.

The contact angle was measured using Sessile drop method. Eight drops of every liquid were applied at the different places on the sample. The drop volume was 1 µm. Average value of the contact angle was calculated for each of the three liquids and then surface free energy of biodegradable printing plates was calculated by OWRK method which is suitable for this type of the material [13-14].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Differential scanning calorimetry

The results of DSC measurements for all samples are presented in Tab. 3. They were obtained from the DSC diagrams. As an example, Fig. 4 presents the DSC diagram of the 16. sample (PCL/PLA 70%/30% + 3% of fibers). DSC diagram of 16. sample shows three thermograms. Red thermogram represents first heating cycle, green thermogram represents second heating cycle and blue thermogram represents cooling cycle. First and second heating cycles have 4 transitions.

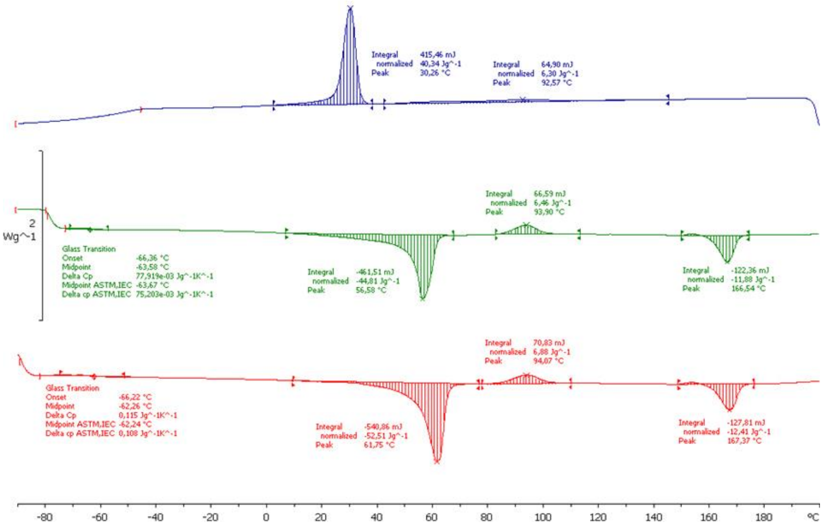


Fig. 4: DSC thermograms of 1st i 2nd heating cycles and cooling cycle for sample PCL/PLA 70%/30% + 3% of fobers

Tab. 3: DSC data for PCL/PLA mixtures, 2nd heating cycle

Share of PCL/PLA	Share of fibers	PCL T_g / °C	PCL T_m / °C	PCL ΔH_m / J g^{-1}	PLA T_g / °C	PLA T_{cc} / °C	PLA ΔH_{cc} / J g^{-1}	PLA T_m / °C	PLA ΔH_m / J g^{-1}
PCL	0%	-63.21	57.06	-74.43	/	/	/	/	/
	0.5%	-62.66	56.92	-71.42	/	/	/	/	/
	1.5%	-63.70	57.90	-69.87	/	/	/	/	/
	3%	-63.41	56.94	-70.46	/	/	/	/	/
PCL/PLA 90/10	0%	-62.72	58.03	-67.66	*	96.84	2.10	167.79	-3.72
	0.5%	-62.96	57.07	-63.88	*	91.71	1.86	166.68	-3.61
	1.5%	-63.70	56.77	-57.64	*	90.43	1.26	166.41	-4.08
	3%	-62.20	56.80	-55.29	*	90.13	2.29	166.28	-3.75
PCL/PLA 80/20	0%	-57.33	57.62	-52.82	*	98.28	4.80	168.26	-7.38
	0.5%	-63.20	57.10	-53.13	*	94.42	3.81	167.22	-7.87
	1.5%	-61.10	57.38	-52.49	*	94.36	4.21	167.65	-8.49
	3%	-62.62	56.93	-53.10	*	91.91	4.57	166.72	-7.84
PCL/PLA 70/30	0%	-63.95	56.61	-43.83	*	99.43	8.29	167.75	-11.97
	0.5%	-62.84	56.76	-47.88	*	99.75	6.04	167.39	-11.56
	1.5%	-63.50	56.81	-43.55	*	95.47	7.41	167.12	-11.48
	3%	-63.67	56.58	-44.81	*	93.30	6.46	166.54	-11.88

It can be seen in Fig. 4. that first transion is at -63.37 °C and it represents the glass transion temperature. Next transion is in the interval from 0 to 70 °C and it represents PCL melting.

Endothermic peak of melting is at 56.58 °C. Third transition is cold crystallization of PLA in the interval from 80 to 110 °C. Exothermic peak of cold crystallization is at 93.90 °C. The last transion is PLA melting. It begins at 150 °C and ends at 180 °C. Endothermic peak of PLA melting is at 166.54 °C. Thermogram of cooling cycle shows two transitions. The first is PCL crystallization in the interval from 0 to 40 °C with exothermic peak at 30.26 °C and the second one is PLA crystallization which begins at 50 °C and ends at 130 °C with exothermic peak at 92.57 °C.

Tab. 3 shows results of the second heating cycle from DSC analysis for all the samples. In the table one can find values of PCL glass transition temperature (T_g), PCL melting temperature (T_m), PCL melting enthalpy (ΔH_m), PLA cold crystallization temperature (T_{cc}), PLA cold crystallization enthalphy (ΔH_{cc}), PLA melting temperature (T_m), and PLA melting enthalpy (ΔH_m). PLA glass transition temperature (T_g) is marked with the stars, which means it could not be determined because it overlaps with PCL melting interval.

Tab. 4 shows results of cooling cycle from DSC analysis for all samples. In the table one can find values of PCL crystallization temperature (T_c), PCL crystallization enthalpy (ΔH_c), PLA crystallization temperature (T_c) and PLA crystallization enthalphy (ΔH_c). It is possible to conclude that the addition of coconut fibers causes changes in some of the thermal properties of the prepared composites. Specifically, the fiber addition does not significantly affect the glass temperature, as well as the melting temperature, as expected.

Tab. 4: DSC data for PCL/PLA mixtures, cooling cycle

Share of PCL/PLA	Share of fibers	PCL T_c / °C	PCL ΔH_c / J g^{-1}	PLA T_c / °C	PLA ΔH_c / J g^{-1}
PCL	**0%**	27.25	66.49	/	/
	0.5%	27.76	62.93	/	/
	1.5%	30.25	60.52	/	/
	3%	28.78	60.47	/	/
PCL/PLA 90/10	**0%**	32.05	59.63	59.20	0.07653
	0.5%	31.41	54.69	/	/
	1.5%	31.78	52.97	/	/
	3%	31.97	48.70	60.46	0.36
PCL/PLA 80/20	**0%**	31.79	50.68	61.45	1.34
	0.5%	30.94	45.34	95.42	3.07
	1.5%	30.90	48.19	94.36	6.92
	3%	30.77	44.14	92.74	3.18
PCL/PLA 70/30	**0%**	30.62	42.10	60.78	4.06
	0.5%	30.77	41.44	91.42	5.79
	1.5%	30.48	37.43	59.14	3.86
	3%	30.26	40.34	92.57	6.30

This result suggests that the addition of coconut fibers to the polymeric mixture does not significantly affect the mobility of the polymer in the polymer network. Visible changes are present in the cold crystallization temperature and enthalpy of crystallization for all measured samples, and in the melting enthalpy for the PCL/PLA 90%/10% sample. The values are shifted to lower points after addition of higher fiber concentration, which is common for composite materials.

3.2. Measurement of hardness

Shore A method of hardness measurement showed the highest hardness of sample PCL/PLA 70%/30% + 0.5% of fibers, 92.7 (Fig. 5). Lowest hardness was measured on sample PCL/PLA 90%/10% + 3% of fibers - 86.98. However, a decrease in hardness of the sample PCL/PLA 90%/10% + 3% of fibers can be attributed to measuring method due to high concentration of fibers in tough polymer material. Because of the surface structure which is created by fibers in higher concentration in material, measurement of hardness can be difficult and give imprecise result.

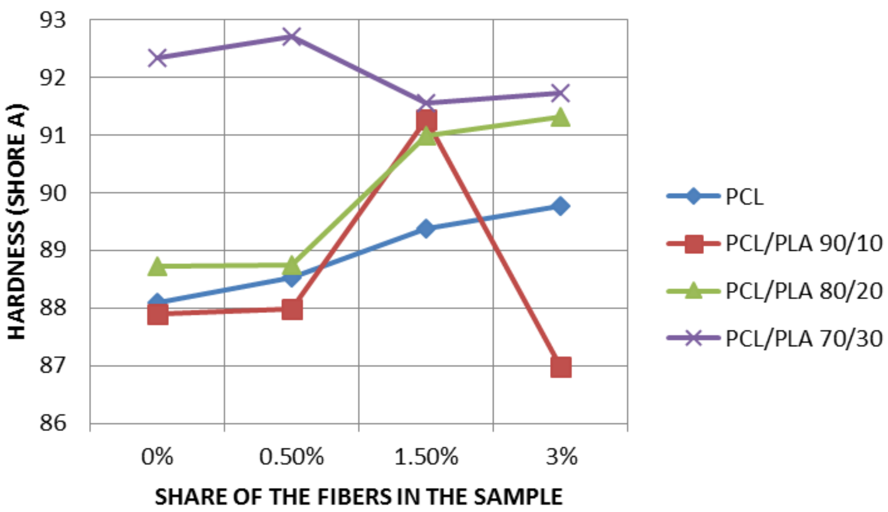


Fig. 5: Material hardness (Shore A)

Except for the sample that deviates from the trend, it is possible to conclude that coconut fibers in polymer structure contribute to the increased hardness of the material. The highest general hardness of the material, regardless of the amount of added fibers, is present for the sample with the highest share of PLA. Also, the hardness range of tested polymer materials is within the range of some classical photopolymer printing plates. Therefore, it is possible to conclude that by a combination of ratios of PCL and PLA and the amount of added fibers it is possible to adjust the hardness of material to the needs of the printing plate.

3.3. Calculation of surface free energy

The highest surface free energy was calculated for the sample PCL/PLA 80%/20% + 1.5% of fibers, and its value is 41.92 mN/m. The lowest surface free energy was calculated for the sample PCL + 3% of fibers and its value is 33.1 mN/m (Fig. 6).

It is possible to conclude that the addition of coconut fibers in higher concentrations causes the decrease in free surface energy. The possible cause of that is shortening of the chains in the polymer network, and the properties of the fibers. This change of the surface properties of tested material is actually positive in the therms of applicability for the production of the relief printing plate.

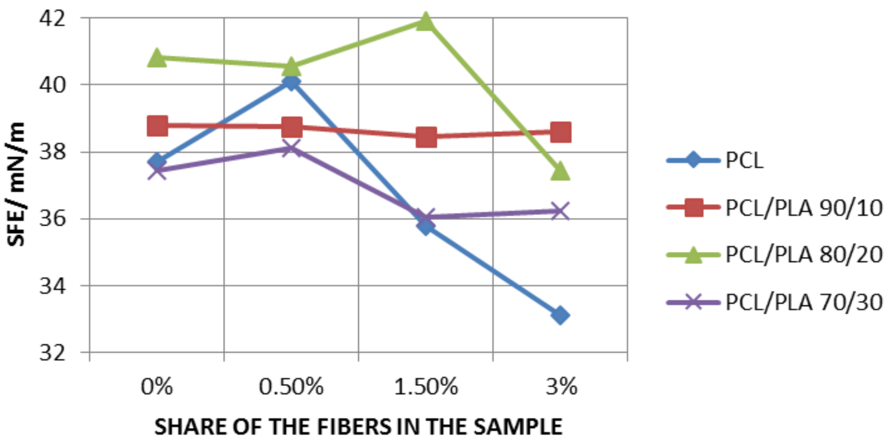


Fig. 6: Surface free energy of samples

Namely, the surface free energy range of photopolymer printing plates for some reief printing techniques is in the range of measured surface free energy of PCL/PLA mixtures with fibers. Needed surface free energy of the photopolymer printing plate depends on the type of printing ink which will be used (solvent-based, water-based or UV-curable ink). Consequently, the results show that by choosing the right ratio of used biodegradable polymers in mixture and amount of coconut fibers it is possible to obtain the desired surface free energy of material and ensure its application in form of relief printing plate.

4. CONCLUSION

In this paper, thermal, mechanical and surface analyses of biodegradable PCL/PLA composites with the addition of different coconut fibers weight shares were carried out. The aim was to use different methods of measurement and analysis to determine potential applicability of used materials for production of the relief printing plate as an alternative to conventional photopolymer materials. From the research results of this paper, following can be concluded:

- Most thermal changes characteristic for PLA and PCL do not take place in the applicable temperature range for relief printing. Exceptions are: PCL melting temperature at 60 °C which is not affected by the addition of fibers - this prevents the application of the obtained material for the foil stamping; second is PCL crystallization temperature during the cooling cycle at 30 °C. The influence of crystal transition on surface properties of the polymer mixtures should be examined in the following research;
- Coconut fibers in the composite structure contribute to the increased material hardness. The hardness range of the tested polymers is within the range of some classical photopolymer printing plates, so it can be concluded that combination of PCL and PLA ratios and specific amount of added fibers enable adjustment of the material hardness;

- Addition of coconut fibers in higher concentrations causes the decrease in free surface energy which is positive change in terms of application for the production of relief printing plate. Surface free energy range of photopolymer printing plates is within the range of the measured surface free energy of PCL/PLA mixtures with fibers. Furthermore, calculated surface free energy is in the range applicable for the relief printing application;
- Materials produced and tested in this research have the potential for the application for various types of relief printing plates (letterset, embossing, printing plates for label printing).

REFERENCES

[1] http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440744?lang=en&region=US, consulted on 2 Jun 2017.

[2] Woodruff M.A.; Hutmacher D. W., The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century, Progress in Polymer Science, 35-10, pp. 1217-1256 (2011).

[3] Ebnesajjad S., "Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics", 1st edition, 2012, Elsevier.

[4] https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid, consulted on 29 May 2017.

[5] Garlotta, D., A Literature Review of Poly(Lactic Acid), Journal of Polymers and the Environment, 9-2, pp. 63-84 (2001).

[6] https://www.biogreenchoice.com/category_s/1866.htm, consulted on 29 May 2017.

[7] Hamad K.; Kaseem M.; Yang H.W.; Deri F.; Ko Y.G., Properties and medical applications of polylactic acid, eXPRESS Polymer Letters, 9-5, pp. 435-455 (2015).

[8] http://www.bakeryandsnacks.com/Processing-Packaging/PLA-bioplastics-production-could-hit-1m-tonnes-by-2020-nova-Institut, consulted on 30 May 2017.

[9] Kodre K.V.; Attarde S.R.; Yendhe P.R.; Patil R.Y.; and Barge V.U., Differential Scanning Calorimetry: A Review, Journal of Pharmaceutical Analysis, 3-3, pp. 11-22 (2014).

[10] http://hr.mt.com/dam/LabDiv/Campaigns/gp/gtap/thermal_analysis_of_polymers _en.pdf, consulted on 2 Jun 2017.

[11] Day, M.; Nawaby, A.V.; & Liao, X. J., A DSC study of the crystallization behaviour of polylactic acid and its nanocomposites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 86-3, pp. 623-629 (2006).

[12] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Struktura_i_svojstva_materijala-nastavni_materijal.pdf, consulted on 2 Jun 2017.

[13] Żenkiewicz M., Methods for the calculation of surface free energy of solids, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 24-1, pp. 137-145 (2007).

[14] Tomašegović T. Functional model of photopolymer printing plate production process. Doctoral thesis, 2016.

USING OF WELDING VIRTUAL NUMERICAL SIMULATION AS TECHNICAL SUPPORT FOR THE INDUSTRY

UPORABA VIRTUALNE NUMERIČKE SIMULACIJE ZAVARIVANJA KAO TEHNIČKE PODRŠKE INDUSTRIJI

Marek Slovaček[1], Ivica Garašić[2], Jadranka Eržišnik[2], Ivan Jurić[2]

[1] MECAS ESI, Brojova 16, 326 00 Plzeň, Češka
[2] Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Review paper / Pregledni rad

Abstract

Great demand on the quality of the welded joints results with increased number of experiments and prototypes. These experiments and prototypes aim at defining the appropriate welding technology, material, preheating, welding parameters, clamping condition and optimizing the welding process. Of course, it makes production more expensive. Numerical simulation of welding, supported by experimental measurements, can simulate the actual welding process very close to reality. The paper covers some typical welding cases from energy industrial sector. Weld joints from energy Cr-Mo-Ni-V steels were done as prototype welding. The numerical simulation of these weld joints including post weld heat treatment process were done and welding technologies were optimised based on the numerical simulation results. Calculated hardness was compared with real measurements. Also, simplified numerical lifetime prediction of weld joints were done too.

Keywords: *Numerical simulation of welding, SYSWELD, Distortions, Residual Stresses*

Sažetak

Veliki zahtjevi za kvalitetom zavarenih spojeva rezultiraju povećanim brojem pokusa i prototipa. Pokusi i prototipi služe za određivanje prikladne tehnologije zavarivanja, određivanje materijala, predgrijavanja, parametara zavarivanja, rasporeda stezanja te za optimizaciju procesa zavarivanja. Naravno, oni poskupljuju proizvodnju. Numeričke simulacije zavarivanja, potpomognute ekperimentalnim podacima, mogu simulirati proces zavarivanja tako da je vrlo sličan stvarnome. Rad obuhvaća neke uobičajene slučajeve iz industrije. Za zavarivanje prototipa korišteni su zavareni spojevi energetskog Cr-Mo-Ni-V čelika. Izvršena je numerička simulacija zavarenih spojeva uključujući i proces toplinske obrade nakon zavarivanja te je, na temelju rezultata simulacije, optimirana tehnologija zavarivanja. Izračunata tvrdoća uspoređena je s izmjerenim vrijednostima. Također, izvršena je i pojednostavljena numerička procjena vijeka trajanja zavarenih spojeva.

Ključne riječi: *numerička simulacija zavarivanja, SYSWELD, deformacije, zaostala naprezanja*

Corresponding author: Ivan Jurić, ivan.juric@fsb.hr

1. UVOD

Zavarivanje je najrašireniji postupak spajanja metala. Primijenjeni unos topline tijekom zavarivanja uzrokuje zaostala naprezanja i deformacije zavarenih dijelova. Vrsta i veličina deformacija i zaostalih naprezanja ovise o brojnim čimbenicima kao što su, na primjer, način stezanja, mehanička i toplinska svojstva osnovnog i dodatnog materijala, primijenjena tehnologija zavarivanja, parametri zavarivanja, temperatura predgrijavanja, oblik zavarenog spoja, temperatura okoliša itd. Zaostala vlačna naprezanja također imaju i nepovoljan utjecaj na vijek trajanja konstrukcije i njenu otpornost prema krhkom lomu. Zaostala naprezanja stvaraju uravnotežen sustav unutarnjih sila koje postoje čak i kada nema vanjskih opterećenja. Deformacije tijekom i nakon zavarivanja također imaju nepovoljan utjecaj na održavanje proizvodnih tolerancija. U slučaju kada se pojave nepoželjne deformacije nakon zavarivanja, potrebno je provesti dodatni postupak popravljanja kao, na primjer, postupak toplinskog ravnanja.

Numerička simulacija postupaka zavarivanja jedan je od načina određivanja razine zaostalih naprezanja i deformacija. Izračunata zaostala naprezanja koriste se za predviđanje vijeka trajanja konstrukcije uključujući utjecaj postupka zavarivanja ili za određivanje mogućnosti pojave i rasta grešaka pod utjecajem pogonskih uvjeta. Kontrola deformacija vrlo je važna zbog proizvodnih tolerancija kod daljnjih postupaka obrade i sklapanja. Očigledno je da se mora naći kompromis između potpuno uklještene i potpuno slobodne konstrukcije.

Numerička simulacija postupka zavarivanja može se provoditi tijekom pripreme tehnologije zavarivanja za novi proizvod, pri unaprjeđenju postojećih proizvoda, za optimizaciju tehnologije zavarivanja ili za procjenu vijeka trajanja dijela uzimajući u obzir razinu zaostalih naprezanja nakon zavarivanja ili popravaka koji su nastali tijekom primjene određene tehnologije. Uporaba numeričke simulacije zavarivanja može smanjiti broj stvarnih pokusa ili prototipova tijekom razvoja tehnologije, a može se smanjiti i vrijeme potrebno za pripremu, odnosno smanjiti vezane troškove. Različite varijante oblikovanja i tehnologija zavarivanja mogu se numerički simulirati i potom se mogu razmotriti dobivena saznanja o ponašanju konstrukcije tijekom i nakon zavarivanja. Temeljem tako dobivenih rezultata moguće je odabrati najpovoljnije oblikovanje i tehnologiju zavarivanja. Optimizacija ulaznih parametara zavarivanja, redoslijeda zavarivanja, uvjeta stezanja i krutosti naprava provodi se u cilju postizanja tražene kvalitete izrade.

Velika prednost kod uporabe numeričkih simulacije u slučaju zavarivanja, eventualnog predgrijavanja i naknadne toplinske obrade je bolje razumijevanje procesa. Pri stvarnom zavarivanju poznati su ulazni parametri, a što se dogodilo vidljivo je tek nakon zavarivanja. Prilikom kvantificiranja kvalitete izvedenih zavara koriste se razne metode kontrole kao što su, nerazorna ispitivanja, ispitivanje tvrdoće, mjerenje deformacija, ispitivanje makrostrukture i mikrostrukture, mehaničko ispitivanje materijala itd. Temeljem dobivenih rezultata moguće je načiniti konačnu ocjenu izabrane tehnologije zavarivanja. Međutim, u slučaju kada se pojavi problem, potrebno je naći uzrok samo na temelju ulaznih i izlaznih parametara, ali ne postoji informacija o cjelovitosti procesa. Primjenom numeričke simulacije zavarivanja i toplinske obrade, moguće je provjeravati proces u svakom vremenskom koraku (na primjer, svake sekunde) i dobiti cjelovitu povijest izabranih parametara kao što su deformacije, raspodjela mikrostrukturnih faza, zaostalih naprezanja, kumulativnu plastičnu deformaciju itd. Temeljem procjene "izračunate povijesti" može se naći uzrok problema te je moguće pronaći alternativnu tehnologiju.

Temeljem iskustva, pretežito u području izrade teških konstrukcija gdje su komponente vrlo velike, uočene su vrlo velike razlike u probnom zavarivanju malih ispitnih maketa (uzoraka) i zavarivanju stvarnih dijelova. U nekim slučajevima zahtijevani rezultati su ostvareni pri zavarivanja umanjenog modela, ali tijekom zavarivanja stvarne komponente javljaju se problemi. To je uzrokovano razlikom između oblikovanja (rebra, otvori, razlike u dimenzijama, heterogenost materijala) smanjenog modela i stvarne komponente. To može dovesti do pojave pukotina u zavaru ili ZUT-u ili do manje kvalitete izratka od zahtijevane. Naravno, opasnost od pojave mogućih problema može se umanjiti primjenom numeričke simulacije zavarivanja i naknadne toplinske obrade sakupljanjem više informacija o procesu.

Numeričke simulacije zavarivanja koriste se u izradi teških konstrukcija, strojogradnji, automobilskoj industriji te zrakoplovnoj i brodograđevnoj industriji.

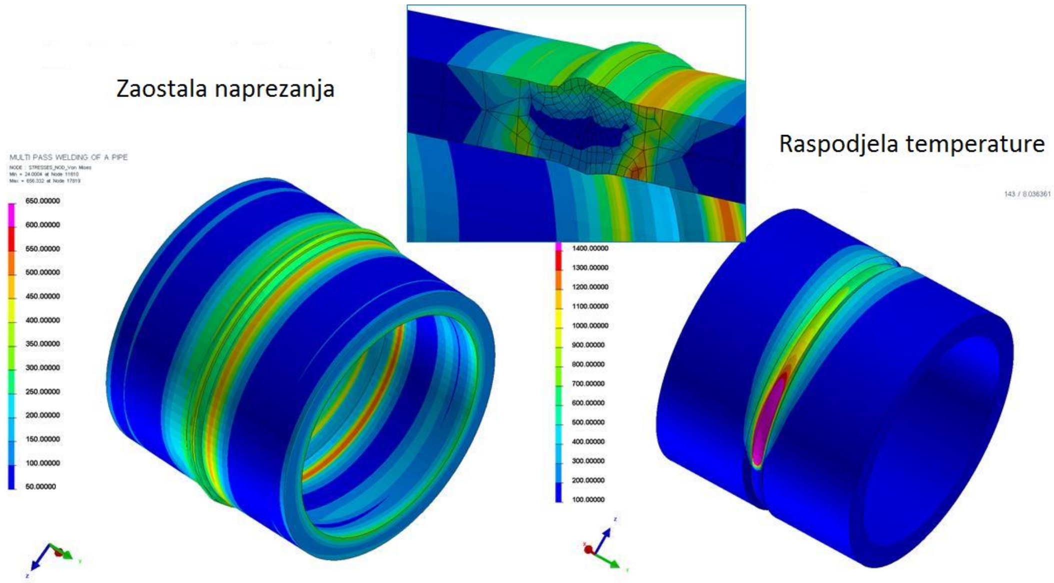
Zbog svega navedenog, namjera je autora pripremiti nekoliko članaka koji objašnjavaju mogućnosti primjene simulacijskih rješenja kao uvod u numeričku simulaciju, objasniti osnovne zadaće i metode validacije te prikazati benefite na primjerima stvarnih industrijskih projekata (jedan primjer iz energetskog sektora, a drugi iz kopnenog transporta).

Temelj navedenih članaka rezultati su zajedničkog projekta ESI Grupe predstavljene tvrtkom MECAS ESI iz Brna, Katedre za zavarene konstrukcije Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, centrom izvrsnosti Odjela za zavarivanje Politechnike Slaska i Institutom Spawalnictwa iz Gljivica na području primjene numeričke simulacije zavarivanja.

2. NUMERIČKA SIMULACIJA ZAVARIVANJA

Numerička simulacija zavarivanja široko se koristi za predlaganje novih tehnologija zavarivanja te optimizaciju i validaciju postojećih. Predviđanje zaostalih naprezanja i deformacija kod zavarivanja ima dugu povijest. Godine 1938. objavljen je prvi rad o predviđanju zaostalih naprezanja i deformacija autora Rodger i Fletsher koji koriste analitičke jednadžbe. Godine 1970. načinjena je prva numerička simulacija zavarivanja primjenom metode konačnih elemenata kao znanstveni projekt (autori Brust, Barber i Masubutchi). Prva industrijska primjena numeričkih simulacija započela je devedesetih godina prošlog stoljeća, uglavnom u SAD-u, Japanu, Francuskoj i Njemačkoj. Tijekom posljednjih 20 godina učinjen je golem napredak u primjeni numeričke simulacije zavarivanja kao podršci industriji, a prvenstveno zahvaljujući velikom razvoju računala te metoda koje su omogućile izračun i za velike konstrukcije. Danas na tržištu postoji više tvrtki koje se bave izradom softvera i njihovom primjenom za numeričku simulaciju zavarivanja. Ovdje su navedeni i komentirani softverski programski paketi tvrtke ESI grupe (bivši FRAMASOFT) koja razvija programe za numeričku simulaciju zavarivanja i toplinske obrade od sedamdesetih godina prošlog stoljeća. Trenutno postoje tri različita proizvoda za numeričke simulacije za zavarivanje i toplinsku obradu:

- WELDING SOLUTION (prijašnji SYSWELD) - trenutna simulacija zavarivanja i toplinske obrade uključujući „potpunu" fiziku materijala. Slika 1. prikazuje tipične rezultate dobivene primjenom programskog paketa Welding Solution.



Slika 1. Tipični rezultati programa Welding Solution

- WELD PLANNER - novi proizvod za predviđanje deformacija namijenjen za primjenu u kopnenom transportu. Slika 2. prikazuje tipične rezultate dobivene primjenom Weld Planner programskog paketa.

Slika 2. Tipični rezultati dobiveni primjenom programskog paketa Weld Planner.

- PAM ASSEMBLY - predviđanje deformacija temeljeno na suvremenoj lokalno/globalnoj programskoj metodi.

2.1. Ulazni i izlazni podaci

Temeljem primjene numeričke simulacije zavarivanja moguće je dobiti slijedeće rezultate:

- temperaturna polja
- strukturu materijala (čelik, Al i Ti legure)
- tvrdoću
- veličinu austenitnog zrna
- deformacije
- zaostala naprezanja
- degradaciju materijala (ukupnu plastičnu deformaciju)
- indirektnu procjenu svojstava materijala kao što su, na primjer, granica razvlačenja i vlačna čvrstoća.

Ulazni podaci za numeričku simulaciju zavarivanja stvarni su parametri procesa zavarivanja kao, na primjer:

- informacije o konstrukciji (3D CAD)
- vrsta i kemijski sastav osnovnog i dodatnog materijala
- informacije o tehnologiji zavarivanja
- unos topline (struja, napon, brzina zavarivanja)
- redoslijed zavarivanja
- broj prolaza u slučaju višeslojnog zavarivanja
- predgrijavanje i međuslojna temperatura
- naknadna toplinska obrada
- uvjeti stezanja (alati) itd.

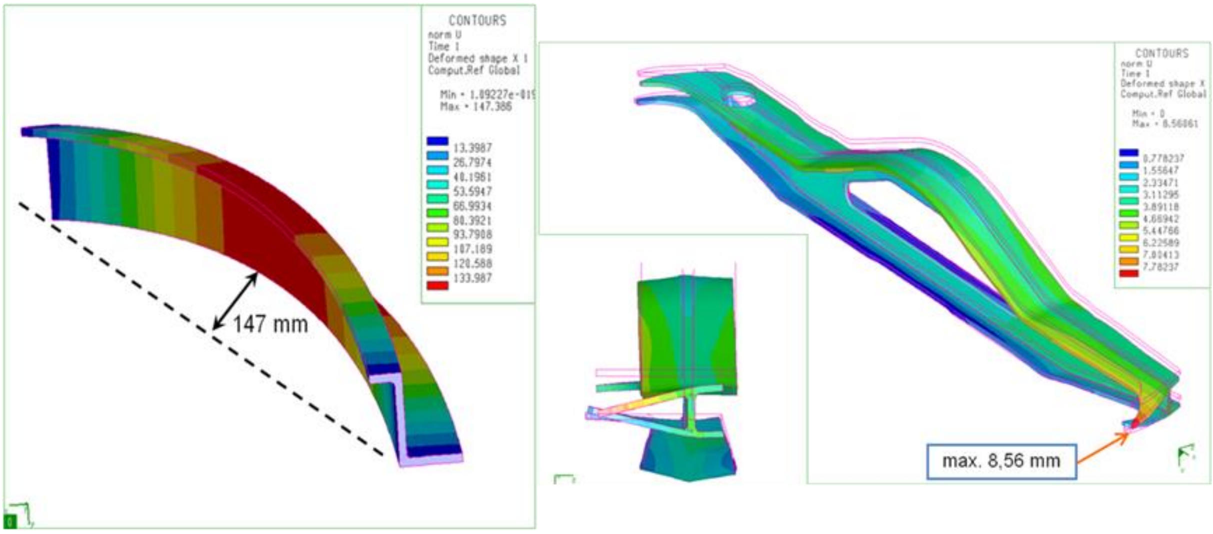
Numerički se mogu simulirati slijedeći postupci zavarivanja:

- ručno elektrolučno zavarivanje obloženim elektrodama (REL)
- elektrolučno zavarivanje taljivom kontinuiranom žicom pod zaštitom plina (MIG/MAG)
- elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom pod zaštitom inertnog plina (TIG)
- elektrolučno zavarivanje pod zaštitom praška (EPP)
- zavarivanje pod troskom (EPT)
- zavarivanje elektronskim snopom
- zavarivanje laserom
- elektrootporno točkasto zavarivanje
- zavarivanje trenjem.

2.2. Vrste zavarivačkih projekata

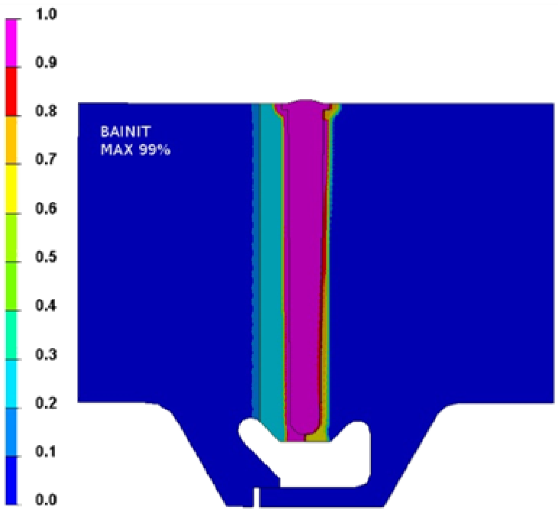
Numeričke simulacije zavarivanja imaju različite ciljeve. Prema iskustvima, projekti numeričke simulacije zavarivanja mogu se podijeliti prema ciljevima :

- Predviđanje deformacija - glavni cilj je samo predviđanje deformacija, bez informacija o strukturama materijala, zaostalim naprezanjima, itd. Zbog djelomičnog zanemarivanja fizičkih svojstava materijala i primjenom pojednostavljene metode skupljanja, moguće je predvidjeti deformacije velikih zavarenih konstrukcija s velikim brojem zavarenih spojeva u realnom vremenu. Slika 3. prikazuje primjer zavarene konstrukcije s predviđenim deformacijama.

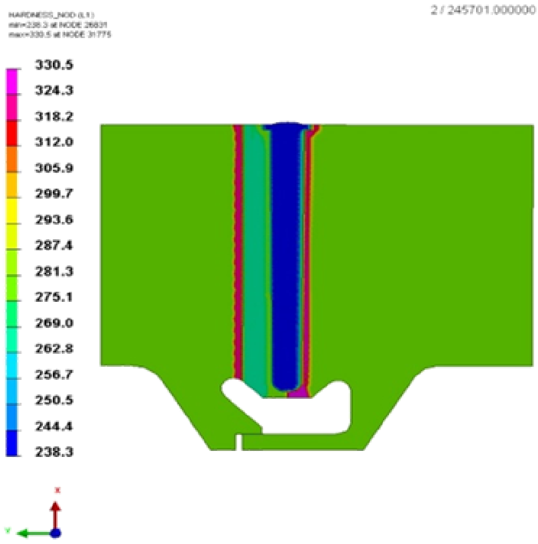


Slika 3. Predviđanje deformacija – primjeri zavarenih konstrukcija

- Predviđanje strukture materijala i tvrdoće - temeljem predviđanja strukture materijala i tvrdoće moguće je na osnovi indirektnih empirijskih jednadžbi ocijeniti granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću. Slika 4. prikazuje primjer predviđanja strukture materijala, a slika 5. prikazuje primjer predviđanja tvrdoće.

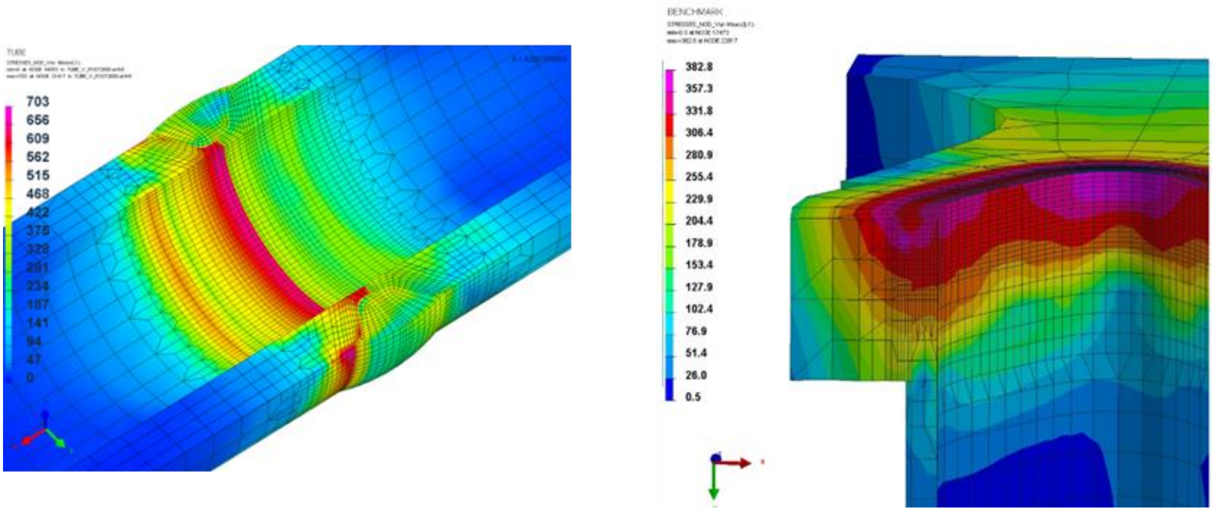


Slika 4: Raspodjela bainita



Slika 5: Raspodjela tvrdoće

- Predviđanje zaostalih naprezanja - predviđanje zaostalih naprezanja i usporedba s vrijednostima dobivenih vlačnim pokusima za pojedine vrste materijala. Slika 6. prikazuje predviđanje zaostalih naprezanja u zavarenoj konstrukciji.



Slika 6. Predviđanje zaostalih naprezanja - primjeri zavarenih konstrukcija

- Predviđanje kritičnih područja za razvoj pukotina - procjena se izvodi pomoću indirektne inženjerske metode temeljene na izračunatim parametrima i mehanizmima rasta pukotina za svaki posebni oblik pukotine:
    - hladne pukotine
    - vruće pukotine
    - pukotine nastale nakon toplinske obrade ili uslijed višeslojnog zavarivanja.
- Predviđanje vijeka trajanja zavarenog spoja - sada postoji mogućnost uvođenja naknadnih dodatnih vanjskih opterećenja kao, na primjer, tlaka ili temperature nakon zavarivanja u računalni model, uključujući svojstva nehomogenog materijala, zaostala naprezanja i ukupnu plastičnu deformaciju. Na osnovi Van Dang-ovog kriterija, moguće je izvršiti procjenu otpornosti na zamor zavarenih konstrukcija.
- Oblikovanje steznih naprava za zavarivanje - za velike konstrukcije kompliciranih oblika postoji potreba konstruiranja steznih naprava. Cjelovito konstruiranje može se učiniti na temelju proračuna zavarivačke simulacije uzimajući u obzir konačne deformacije.
- Simulacija popravka zavarivanjem (reparaturno zavarivanje) - numerička simulacija popravka zavarivanjem jedna je od najraširenijih primjena simulacija zavarivanja u energetskom sektoru. U slučaju kada je pregledom ustanovljeno postojanje pukotina u komponentama energetske opreme, one se moraju popraviti. Naravno, vrijeme obustave rada treba se minimizirati zbog novčanih gubitaka. Popravak se mora učiniti uz najveću kvalitetu i bez ikakve moguće pogreške. Potpuna optimizacija postupka popravaka i konačna validacija može se učiniti na temelju numeričke simulacije zavarivanja. Za neke popravke mora se pronaći alternativna tehnologija jer se ona „najbolja" ne može primijeniti zbog ograničenja samog postrojenja.
- Relativna usporedba rezultata optimizacije zavarivačkih postupaka - to su najvažnije i najviše korištene numeričke simulacije zavarivanja. Moguće je načiniti mnogo varijanata tehnologije zavarivanja bez stvarnog zavarivanja na modelima. Moguće je simulirati faktorsku analizu koja pokazuje kako pojedina ulazna veličina utječe na izlazne parametre.

3. ZAKLJUČAK

Glavni cilj u današnjoj industrijskoj proizvodnji je smanjenje troškova uz povećanje kvalitete proizvoda. Potrebno je vrlo detaljno poznavanje procesa i proizvoda kako bi se zadovoljili zahtjevi naručioca. Smanjenje troškova i vremena za razradu konstrukcije i pripremu tehnologije može se postići smanjenjem broja pokusa prije finalizacije proizvoda i tehnologije. Numerička simulacija zavarivanja suvremen je i učinkovit alat. Sadašnji brzi napredak u tehnikama modeliranja daje inženjerima više podataka koji im omogućuju bolje razumijevanje zaostalih naprezanja i deformacija u zavarenim konstrukcijama. Rad pokazuje kako numeričke simulacije mogu dati vrlo važne informacije o postupku zavarivanja i ponašanju zavarene konstrukcije. Rezultati se mogu koristiti i kao osnova za razvoj novih proizvoda, za validaciju novih tehnologija te za ocjenu vijeka trajanja zavarenih komponenti.

LITERATURA

[1] Slováček M., Numerical simulation of welding, calculation and evaluation of distortions and residual stresses, Ph.D. thesis, Brno Military Academy, 2005.

[2] Slováček M., Diviš V., Ochodek V., Numerical simulation of the welding process, distortion and residual stresses prediction, heat source model determination, 58th Annual Assembly Meeting, Prague, Document X – 1586 (2005).

[3] Moravec J., Experimental welding mock-up, material S355, Technical report, TU Liberec, 2013

[4] Moravec J., Experimental welding mock-up, material 10GN2MFA, Technical report, TU Liberec, 2013.

[5] Moravec J., Experimental welding mock-up, material P92, Technical report, TU Liberec, 2013.

[6] Moravec J., Experimental welding mock-up, material X22CrMoV12-1, Technical report, TU Liberec, 2013.

[7] Tejc J., Kovařík J., Vaněk M., Welding numerical simulation of welded plate, material S355, Technical report, 2013.

[8] Slovacek M., Kik T., Welding numerical simulation of welded plate, material P92, Technical report, 2013.

[9] Slovacek M., Kik T., Welding numerical simulation of welded plate, material 10GN2MFA, Technical report, 2013.

[10] Ochodek V., Residual stress measurements by magnetoelastic method, material 10GN2NMFAaSA-336F22V, 2013.

NUMERICAL MODEL AND COMPUTER SIMULATION OF CONTROLLED COOLING OF HOT ROLLED STEEL BARS

Božo Smoljan[1], Dario Iljkić[1], Sunčana Smokvina Hanza[1], Lovro Štic[1], Andrej Borić[1], Bojan Senčić[2], Robert Vertnik[2]

[1] Faculty of Engineering in Rijeka, Department of Materials Science and Engineering, Vukovarska 58, Rijeka, Croatia
[2] Štore Steel d.o.o., Železarska cesta 3, Štore, Slovenia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Numerical model of controlled cooling of steel hot rolled bars was developed. Numerical model of controlled cooling describes a transient temperature field, microstructure evolution and hardness of steel bars during their cooling in cooling beds.

The numerical model of transient temperature field is based on control volume method. The algorithm for prediction of hardness and microstructure distribution in steel bars is based on real chemical composition. The controlled cooling is performed by special placement of hot rolled bars on cooling beds.

Numerical model and computer program was experimentally verified in real industrial manufacturing of low-alloyed steel bars. The verification of developed numerical model was performed by comparison of simulated hardness with experimentally evaluated results.

***Keywords**: Controlled cooling, Numerical modelling, Rolling, Steel, Transient temperature field, Microstructure evolution, Hardness.*

Corresponding author: Božo Smoljan, smoljan@riteh.hr

1. INTRODUCTION

Research of numerical simulation cooling of steel specimens is one of the priority researches in simulation of phenomena of heat treating of steel [1, 2]. Results of steel specimen cooling depends on workpiece geometry, characteristic physical properties of cooled steel and way of cooling. Significant physical properties that are involved in process of cooling are specific heat capacity of steel, heat conductivity coefficient of steel, steel density and heat transfer coefficient of steel specimen surroundings. These variables can be predicted by inversion method based on achieved cooling results and qualitative analysis of cooling curve [2, 3, 4, 5].

In the established computer program of simulation, the hardness at different workpiece points is estimated by using both, the CCT diagram and thermo-kinetic equations for evaluation of kinetic microstructure transformations.

2. MATHEMATICAL MODELLING OF HEAT TRANSFER

The transient temperature field can be described by Fourier's law of heat conduction:

$$\frac{\delta(c\rho T)}{\delta t} = div\lambda \; gradT \tag{1}$$

where λ/Wm^{-1}K^{-1} is coefficient of heat conductivity, ρ/kgm^{-3} is density, and c/Jkg^{-1}K^{-1} is specific heat capacity.

Characteristic boundary condition is:

$$-\lambda \left.\frac{\delta T}{\delta n}\right|_{\mathrm{s}} = \alpha\left(T_{\mathrm{s}} - T_{\mathrm{f}}\right) \tag{2}$$

where α/Wm^{-2}K^{-1} is heat transfer coefficient of body surroundings, T_s/K is surface temperature, T_f/K is temperature of body surroundings.

For creation of model of temperature field change, physical properties involved in the model must be consistent with the achieved results. The input physical data should be estimated according to experimental results [6, 7].

The Eq 1 can be solved by using the finite volume method [8-10]. For example, 2-D finite volume formulation of the transient temperature field in an isotropic rigid body can be defined by [8]:

$$T_{ij}^{1}\left(\sum_{m=1}^{2} b_{\mathrm{I}(i+n)j} + \sum_{m=1}^{2} b_{\mathrm{J}i(j+n)} + b_{ij}\right) = \sum_{m=1}^{2}\left(b_{\mathrm{I}(i+n)j} T_{(i+k)j}^{1} + b_{\mathrm{J}i(j+n)} T_{i(j+k)}^{1}\right) + b_{ij} T_{ij}^{0}$$
$$i = 1,2,..., i_{\max}, \quad j = 1,2,..., j_{\max}, \quad n = 2-m, \quad k = 3-2m \tag{3}$$

where T_{ij}^{0} /K is the temperature in the beginning of time step; Δt/s, T_{ij}^{1} /K is the temperature in the end of time step; Δt/s, $b_{ij} = (\rho_{ij} c_{ij} \Delta V_{ij})/\Delta t$, ΔV_{ij}/m^3 is the volume of the control volume; $b_{\mathrm{I}(i+n)j} = W_{\mathrm{I}(i+n)j}^{-1}$ and $b_{\mathrm{J}i(j+n)} = W_{\mathrm{J}i(j+n)}^{-1}$, where variables $W_{\mathrm{I}(i+n)j}$ and $W_{\mathrm{J}i(j+n)}$ are the thermal resistances for *x* axis. For example, $W_{\mathrm{I}(i+n)j}$ is thermal resistance between *ij* and *(i*-1*)j* volume for $n = 0$, and for $n = 1$, $W_{\mathrm{I}(i+n)j}$ is equal to thermal resistance between *ij* and (*i*+1)*j*. The same nomenclature exists for y axis.

Time of cooling from T_{start} to specific temperature in particular volume of cooled specimen is determined as a sum of time steps:

$$t_M = \sum_{m=1}^{M} \Delta t_m \qquad (4)$$

where *M* is the number of time steps to the specific temperature.

3. MATHEMATICAL MODELLING OF HARDNESS AND MICROSTRUCTURE COMPOSITION

According to the additivity rule, the non-isothermal transformation kinetics during continues cooling can be described as the sum of series of the small increments of isothermal transformations.

Figure 1 shows the scheme for microstructure prediction based on cooling curve and IT diagram. In Fig. 1, the temperature range is divided into a series of small finite steps. Maintaining the time interval, Δt_i, to sufficiently short times permits the assumption that the conditions are isothermal over each time step. It was assumed that each time step produces such a transformation as occurs in the IT diagram at the same temperature and microstructure composition.

Isothermal transformation (IT) diagram for steel EN 42CrMo4 is shown on Fig. 2a.

When using CCT diagrams, hardness can be estimated by drawing the cooling curve in the CCT diagram [11]. This is a very simple method which is often used. Also, hardness at different specimen points can be estimated by the conversion of the calculated cooling time $t_{8/5}$ to the hardness by using CCT diagram. Differences between the actual chemical composition of steel and chemical composition of standard steel for which CCT diagram was prepared should be taken in account. In this work, it was done by using Eq. 5 to Eq. 9. CCT-diagram for steel EN 42CrMo4 is shown on Fig. 2b.

Transformed part of microstructure, *X* at some temperature, *T* for time, *t*, can be calculated by Avrami's isothermal equation:

$$X = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \qquad (5)$$

For purpose of numerical analysis by computer, it is convenient to study the kinetic of austenite decomposition by Avrami's isothermal equation defined in an incremental form. By differentiating the Avrami's equation it follows that:

$$\frac{dX}{dt} = \exp(-k \cdot t^{n}) \cdot n \cdot k \cdot t^{n-1} \tag{6}$$

and by extracting the time component from Eq. 6 it follows that:

$$\frac{dX}{dt} = n \cdot k^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\ln \frac{1}{1-X} \right)^{1-\frac{1}{n}} \cdot (1-X). \tag{7}$$

Eq. 7 can be written in an incremental form and the volume fraction ΔX of austenite transformed in the time interval Δt_i at temperature T_i can be calculated as follows:

$$\Delta X_{(\mathrm{N})} = n \cdot k^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\ln \frac{1}{1-X_{(\mathrm{N}-1)}} \right)^{1-\frac{1}{n}} \cdot \left(1-X_{(\mathrm{N}-1)}\right) \cdot \Delta t_{(\mathrm{N})}. \tag{8}$$

Kinetic parameters *k* and *n* from Eq. 8 can be determined inversely by using a data from IT diagrams.

If IT diagrams is using, in accordance to the Scheil's additivity rule, characteristic microstructure transformation is completed when transformed part of microstructure, *X* is equal to one [11, 12]:

$$\int_0^t \frac{dt}{\tau\left(X_0, T\right)} = 1 \tag{9}$$

where $\tau(X_0, T)$ represent the isothermal transformation time for $X = X_0$ at a temperature T, and t is the total transformation time. Time of isothermal transformation, τ could be calculated by thermo-kinetic equations or could be found out by using IT diagram [12].

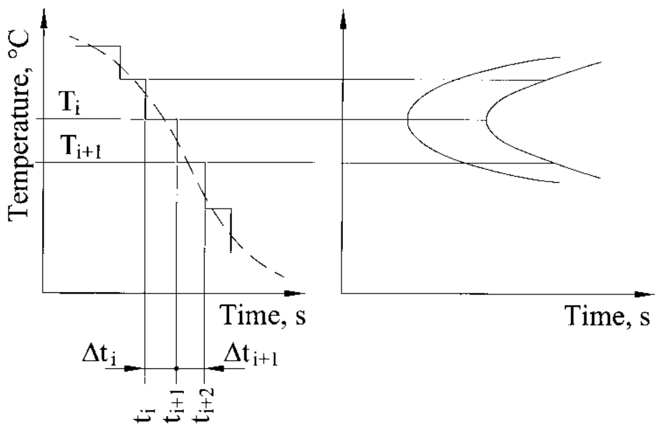


Fig. 1: Prediction of microstructure composition and mechanical properties from cooling curve and IT diagram

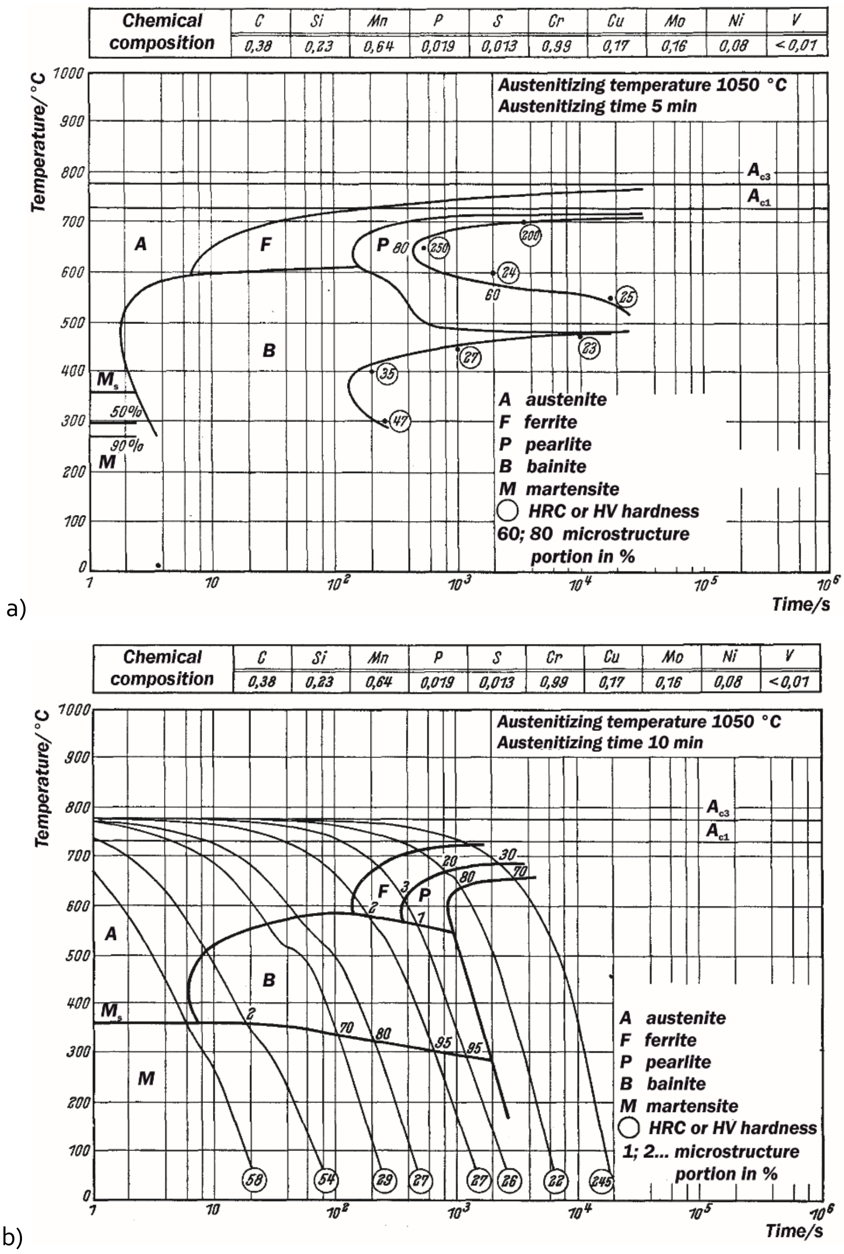


Fig. 2: a) IT diagram for steel EN 42CrMo4. b) CCT diagram for steel EN 42CrMo4 [13].

4. EXPERIMENTAL WORK

The experiment was performed on steel bar with diameter of 60 mm and 6000 mm long made of steel EN 42CrMo4. The chemical composition of steel EN 42CrMo4 is: 0.42 %C, 0.26 %Si, 0.84 %Mn, 0.013 %P, 0.034 %S, 1.07 %Cr, 0.22 %Mo, 0.19 %Ni, 0.01 %V.

Table 1 shows the results of the measured cooling curves for studied bar with dimension of 60 mm diameter and 6000 mm length. First column (1) in Table 1 is referred to the case when one, separated bar was cooled alone and next two columns (2 and 3) are referred to cases when two bars were cooled together.

Tab. 1: Cooling curves of steel bar with dimension of 60 mm diameter and 6000 mm length

1		2		3	
Temperature/°C	Time/s	Temperature/°C	Time/s	Temperature/°C	Time/s
920	0	924	0	926	0
892	34	913	26	890	52
841	110	880	57	847	87
797	136	849	86	820	121
758	190	805	150	780	167
733	224	736	245	751	206
				726	241
Hardness = 298 HB		Time lag = 76 s		Time lag = 115 s	

Measuring of temperature was performed by the M90R-1 pyrometer. The pyrometer can be applied from 700 °C up to 2000 °C, its response time is 0.5 s.

5. APPLICATION

Established model was applied in computer simulation of cooling of bar made of steel EN 42CrMo4 with same chemical composition and dimension of steel bars as was used in experimental work. Numerical simulation was done for case when one, separated bar was cooled alone and for cases when two bars were cooled together. Starting temperature, T_{start} of the steel bars in cooling bed was equal to 920 °C. For packed bars time lag t_{lag} was equal to 76 s. Temperature of air, T_{air} was equal to 30 °C. The hardness distributions and microstructure compositions in the steel bars were predicted by numerical simulations by using the computer software BS-QUENCHING [8].

The hardness and microstructure distributions of the steel bars packed in different ways are shown in Fig. 3-12.

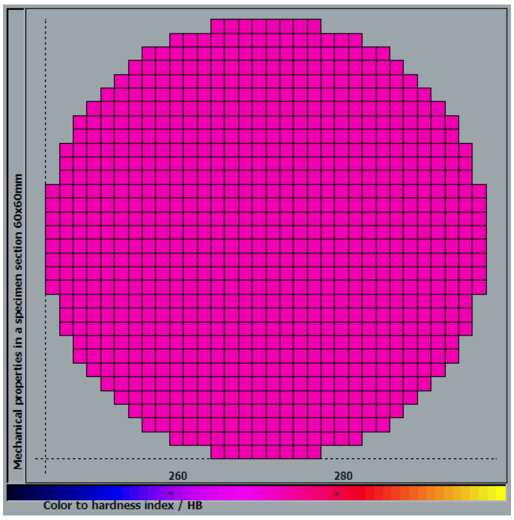


Fig. 3: Distribution of hardness of steel bar after cooling

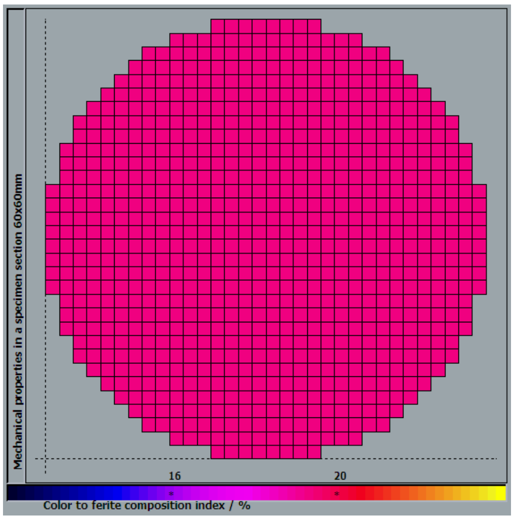


Fig. 4: Distribution of ferrite of steel bar after cooling

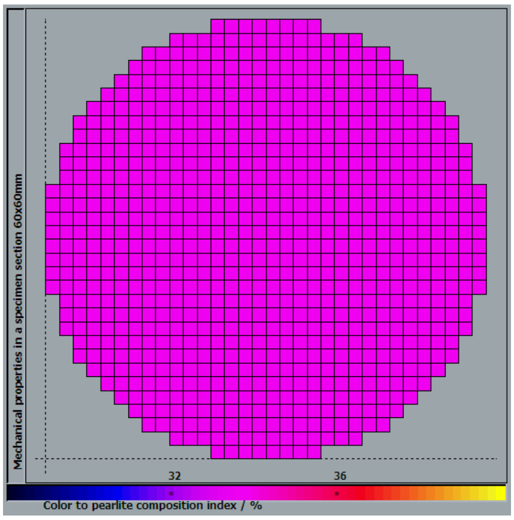


Fig. 5: Distribution of pearlite of steel bar after cooling

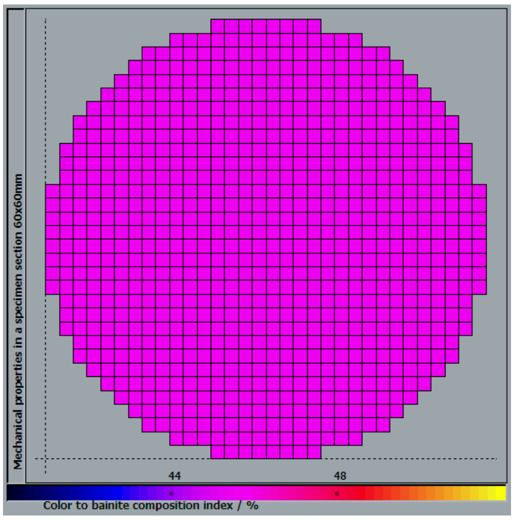


Fig. 6: Distribution of bainite of steel bar after cooling

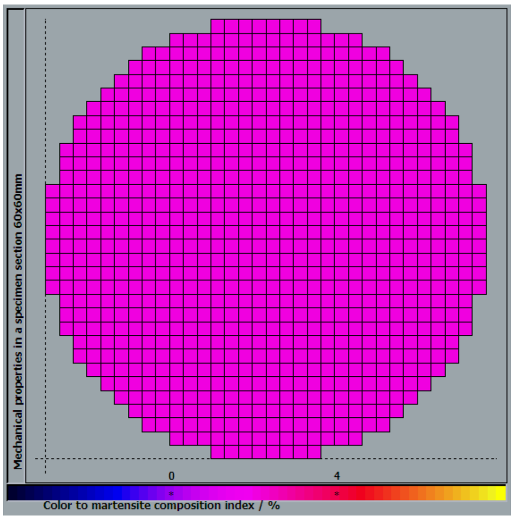


Fig. 7: Distribution of martensite of steel bar after cooling

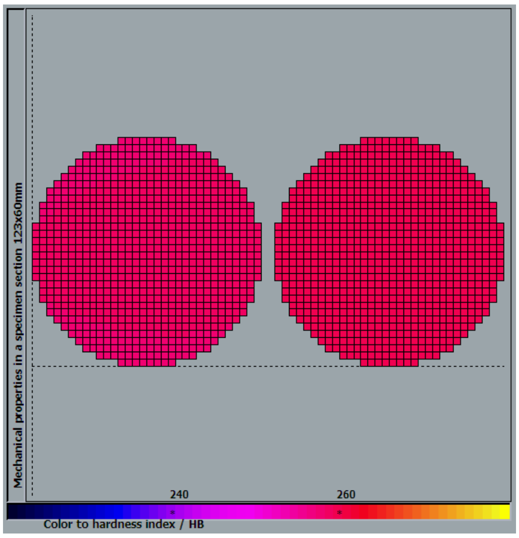


Fig. 8: Distribution of hardness of two packed steel bar after cooling

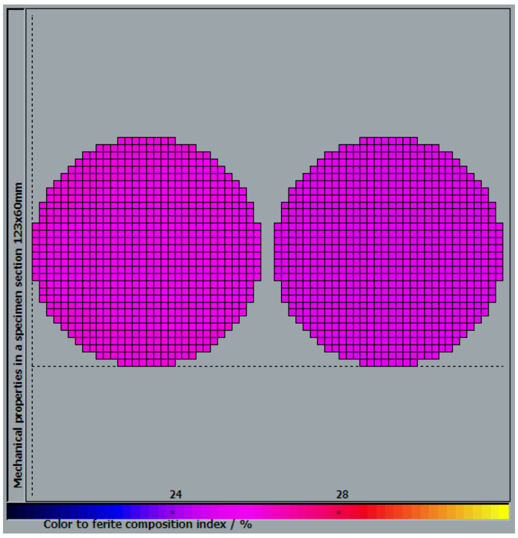


Fig. 9: Distribution of ferrite of two packed steel bar after cooling

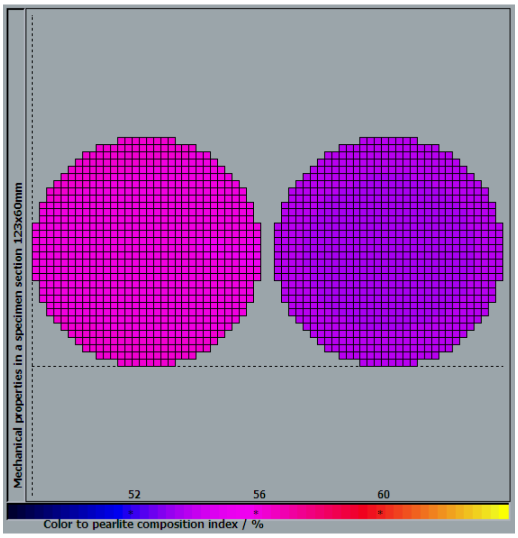


Fig. 10: Distribution of pearlite of two packed steel bar after cooling

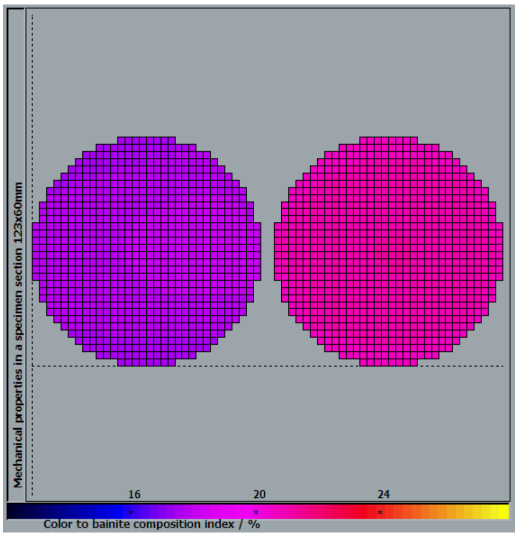


Fig. 11: Distribution of bainite of two packed steel bar after cooling

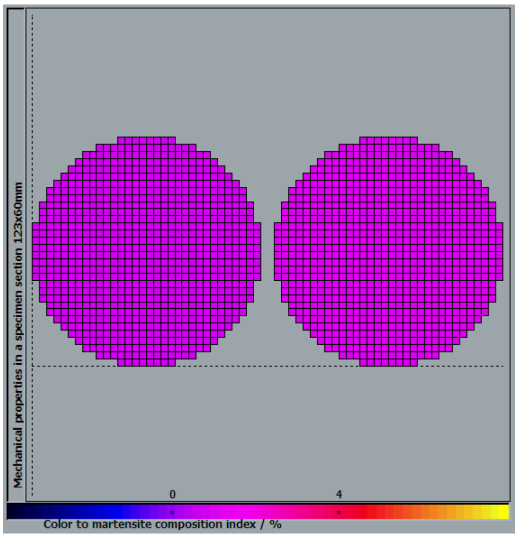


Fig. 12: Distribution of martensite of two packed steel bar after cooling

6. CONCLUSIONS

The developed 2-D numerical model of controlled cooling of steel bars in cooling beds is consisted of prediction of a transient temperature field, microstructure evolution and hardness of steel bars during their cooling in cooling beds.

The numerical model of heat transfer is based on finite volume method. The algorithm for prediction of hardness and microstructure distribution in steel bars are based on continues cooling transformation (CCT) diagrams of steel taking in account a real chemical composition of steel.

The verification of developed numerical model was performed by comparison of simulated hardness with experimentally evaluated results of hardness.

Established model was applied in 2 cases of controlled cooling of different packed rolling bars in cooling beds. More convenient hardness with minimum content of bainite and martensite was achieved in case when two bars were packed together.

Based on achieved results it can be concluded that developed computer software could be good way of prediction a transient temperature field, microstructure composition and hardness distribution in optimization of manufacturing of steel bars.

Acknowledgement(s):
This work has been supported in part by Croatian Science Foundation under the project 5371.
This work has been supported in part by University of Rijeka, Support No 13.09.1.1.02.

REFERENCES

[1] Just E., "Verguten—Werkstoffbeenflussung durch Harten und Anlassen", VDI, Bericht, Vol. 256, (1976), pp. 124-140.

[2] Smoljan B., Iljkić D., Senčić B., Vertnik R., Numerical model of controlled cooling of steel hot rolled bars. Proceedings of the HEAT TREAT 2017, (2017) in print.

[3] Liščić B., System for Process Analysis and Hardness Prediction When Quenching Axially-Symmetrical Workpieces of Any Shape in Liquid Quenchants, Materials Science Forum, Vol. 638-642, (2010), pp. 3966-3974.

[4] Felde I., Réti T., Evaluation of Cooling Characteristics of Quenchants by Using Inverse Heat Conduction Methods and Property Prediction, Materials Science Forum, Vol. 659, (2010), pp. 153-158.

[5] Smoljan B., The Calibration of the Mathematical Model of Steel Quenching. Proceedings of the 5th World Seminar on Heat Treatment and Surface Engineering IFHT'95, in: M. Salehi (Ed.), Isfahan, Iran, pp. 709-715, (1995).

[6] Bhadeshia H., Material Factors, in Handbook of "Residual Stress and Deformation of Steel", G. Totten, M. Howes, T. Inoue (eds.), ASM International, (2002).

[7] Smoljan B., Iljkić D., Computer Modeling of Mechanical Properties and Microsructure of Quenched Steel Specimen. Proceedings of the 5th International Conference on Thermal Process Modeling and Computer Simulation, 16-18 June 2014, Orlando, USA.

[8] Smoljan B., Numerical simulation of as-quenched hardness in a steel specimen of complex form, Communications in Numerical Methods in Engineering, 14/1, pp. 277-285, (1998).

[9] Patankar S., "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow", McGraw Hill Book Company, (New York, 1980).

[10] Holman J.P., "Heat transfer", McGraw Hill Book Company, (1986).

[11] ..., "Heat Treating", Vol. 4, ASM Handbook, ASM International, 1991.

[12] Smokvina Hanza S., "Mathematical modeling and computer simulation of microstructure transformations and mechanical properties during steel quenching", Doctoral Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Rijeka, (2011) (in Croatian).

[13] Rose A., et al. "Atlas zur Wärmebehandlung der Stahle". Teil II. Max-Planck-Institut für Eisenforschung und Werkstoffausschuss des Vereins Deutscher Eisenhüettenleute, (Düsseldorf, 1954).

INVESTIGATION ON THE EFFECTS OF PROCESS VARIABLES ON COPPER EXCHANGE ON NaX IN A BATCH STIRRED REACTOR

Sandra Svilović, Ivona Horvat, Marija Ćosić, Renato Stipišić

[1] University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Department of Chemical Engineering, Ruđera Boškovića 35, 21000 Split, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

The aim of this work was to determine the effects of anion type (A), time (*t*), impeller off-bottom clearance (C/H) and solute concentration (*c*) on copper exchange on zeolite NaX in a batch stirred reactor. The experiments were carried out at constant temperature (300 K) and at the same impeller speed (250 rpm). The amount of exchanged copper at examined conditions was measured by UV/Vis spectrofotometer. In order to find the optimal process conditions for copper exchange on the basis of experimental data, Taguchi's method for experimental design were used, appling larger-the-better approach. Beside the optimum experimental conditions this method allowed to define the influence of each process variable on process conducted. Applied method has shown that the optimal copper exchange is achieved at increased solute concentration, when sulphate anion was used and impeller is positioned at standard position (C/H =0.33). It was also found that solute concentration and anion type have more pronounced impact on process investigated than impeller position and process duration (c > A > c/H > t). For the optimum experimental condition, kinetic data for copper exchange were obtained and tested using Elovich and Ritchie kinetic models.

Keywords: zeolite, stirred reactor, optimisation, ion exchange kinetics

Sandra Svilović, sandra@ktf-split.hr

1. INTRODUCTION

Zeolites are a very promising support for design and preparation of environmentally friendly catalysts. Among others, copper exchanged zeolites are also used as catalysts and could be used for selective ammonia oxidation, carbon monoxide oxidation at low temperatures, toluene removal, wet peroxide oxidation of phenol, etc [1-4]. Zeolite NaX is a microporous, crystalline solid with a well defined three-dimensional silica-alumina structure and extra-framework exchangeable sodium cation. It is the synthetic form of naturally occurring aluminosilicate mineral faujasite.

The Taguchi method uses a specifically fashioned orthogonal array consisting of controllable parameters and their variation levels in order to optimise process conditions. For quality assessment this method could use three types of signal to noise *(*S/N) ratio: smaller-the-better, nominal-the-best and larger-the-better [5]. The advantage of Taguchi method is assessment of optimal experimental conditions with the least number of experiments. Already, this method has been used for process optimization for heavy metal sorption [5-9].

The stirred tank batch reactor is still the most widely used reactor type in the laboratory. It is used for variety of objectives including for homogenizing single or multiple phase in terms of concentration of components, physical properties and temperature. In the solid-liquid system mixing need to ensure suspension of solid particle and appropriate conditions for mass and heat rate transfer in the solid-liquid interface. Fluid flow pattern in stirred vessel may have considerable effect on mentioned process outcomes. Flow patterns in the reactor manly depend upon impeller geometry. When impeller with flat blades is used than radial flow inside the vessel is generated. In that case, fluid stream is discharged towards vessel wall and divides; one portion flows downward along wall and back to the centre of impeller from below, while another portion flows upward toward liquid surface and back to impeller from above. Fluid flow pattern in stired reactor, beside impeller type depends on impeller off-bottom clearance and impeller size as well [10, 11].

The aim of this work was to investgate the influence of anion type, time, impeller off-bottom clearance and solute concentration on copper exchange on zeolite NaX in order to find optimal process conditions. Process kinetics, at optimal process conditions, is investigated as well.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Zeolite NaX (Sigma-Aldrich) was crushed and sieved to obtain particles between 0.071 and 0.090 mm. Solutions containing Cu^{2+} were prepared using the appropriate weight of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ and $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. The initial concentrations of copper solutions were checked by Perkin Elmer Lambda 25 UV/Vis spectrophotometer.

2.2. Taguchi method

In this study, experiments were planed according to Taguchi's L9 orthogonal array, which has nine rows corresponding to the number of experiments and four columns corresponding to the controllable factors, Table 1. In this study, anion type (A), time (t), impeller off-bottom clearance (C/H) and concentration of copper solution (*c*) were chosen as controllable factors and their effect on the amount of copper retained on zeolite were investigated. All selected factors, Table 2, had three testing values, represented as level 1, 2 and 3.

Tab. 1: Design of experiments

Test	Factor			
	Anion	Time	Impeller off-bottom clearance	Concentration
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Tab. 2: Controllable factors and associated levels

Factor	Level 1	Level 2	Level 3
Anion type	Sulphate	Chloride	Nitrate
Time t (min)	10	30	50
Impeller off- bottom clearance (/)	0.2	0.33	0.46
Solution concentration (mmol/dm^3)	5	10	15

In this work lager-the better characteristic was used:

$$\mathrm{S/N}_{LB} = -10\log\frac{\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{y_i}}{n} \qquad (1)$$

where S/N represent signal-to noise ratio, subscript LB is larger the better, *n* is the number of repetition (three) under the same experimental conditions and *y* is a measurement result i.e. amount of copper retained on the zeolite NaX.

The amount of copper retained on the zeolite, $q_{t,}$ was calculated as:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \qquad (2)$$

where c_0 is the initial concentration of copper solution (mmol/l), c_t is the concentration of copper solution at time *t* (mmol/l), *V* is the volume of solution (l) and *m* is the mass of zeolite (g).

The next step in Taguchi method is calculation of average S/N_{LB} ratio of each controllable factor at level *i*, denoted as S/N_{FL}, in order to determine the optimal conditions:

$$\mathrm{S/N}_{FL} = \frac{\sum_{j=1}^{n_{Fi}}[(\mathrm{S/N}_{LB})_i^F]_j}{n_{Fi}} \qquad (3)$$

where $\left(S / N_{LB}\right)_j^F$ represents S/N_{LB} ratio for factor *F* on the level *i*, the superscript *j* is the *j-th* appearance of the *i-th* level [5]. For the 9 tests, each level for every factor appears 3 times.

2.3. Kinetic models

The Ritchie model is expressed as [12]:

$$q_t = q_e \left\{1 - \left[\frac{1}{1+k_2\, t}\right]\right\} \tag{4}$$

where q_e is the amount of copper exchanged in equilibrium – maximum capacity (mmol/g), *t* is time (min) and k_2 is the rate constant of the Ritchie second-order kinetic model (g/mmol min).

The Elovich model is presented as [13]:

$$q_t = \frac{1}{b}\ln(1 + a\, b\, t) \tag{5}$$

where *a* and *b* are the constants.

2.4. Experimental procedure

Experiments for Taguchi method were carried out in a stirred batch reactor. The glass reactor with the internal diameter of $T = 12$ cm and was equipped with four baffles placed at 90° around the vessel periphery. The solution height, *H*, was equal to internal vessel diameter ($T = H$). The suspension, 1.3 l of copper solution and 5 g of zeolite, was stirred using straight blade turbine, SBT (Fig 1.). Impeller diameter was $d = 6.5$ cm, and its position i.e. impeller off-bottom clearance (C/H) was varied in range from 0.20 to 0.46 (Table 2). As a source of copper three diferent solutions with three initial concentrations (Table 2) were used. In order to enable comparison of experiments data all studies were performed at the same temperature ($T = 300$ K), zeolite particle size ($d_P = 0.071$-0.090 mm) and at the same impeller speed ($N = 250$ rpm). At defined time (Table 2) samples were taken from the reactor. Prior the analysis, with UV/Vis spectrophotometer, samples were centrifuged and filtrated.

Fig. 1: Straight blade turbine, SBT

Experiment for kinetic investigation was carried out in the same reactor at optimum process conditions defined using Taguchi method. Sampling intervals for this study were choosen according to the ion exchange rate. In the beginning of the process the ion exchange rate is quite high so the sampling was done more often, later as the exchange rate decrease frequency of sampling is decreased as well.

3. RESULTS AND DISCUSSION

One of the goals of this investigation was to find the optimum experimental conditions which provide the highest copper exchange using lager-the-better quality characteristic. The results for S/N_{LB} ratios, calculated by Eq. (1), along with the amount of copper retained on zeolite (Eq. (2)), are shown in the Table 3.

Tab. 3: Results of experimental part of Taguchi design and S/N_{LB} ratios

Experiment	q_t (mmol/g)	S/N_{LB}
1	1.227	1.777
2	1.603	4.099
3	1.592	4.039
4	1.514	3.603
5	0.688	-3.248
6	0.980	-0.175
7	1.341	2.549
8	1.615	4.163
9	1.027	0.231

The results show that amount retained is in the range from 0.688 to 1.615 mmol/g and S/N_{LB} ratio in the range from -3.248 to 4.163 depending on the controllable factors. From these S/N_{LB} ratios related S/N_{FL} ratios and ranges for each controllable factor were calculated and shown in Table 4. Range was used to determine the impact of the controllable factors on the amount of copper retained on zeolite. It was calculated as the difference between highest and lowest S/N_{FL} value for each factor. The largest range implied the most effective factor. In this study concentration was found to be the most effective factor and it is followed by anion type, impeller position and finaly the time. It could be seen that with in increase of the initial concentration there are increase in the amount of copper raitained on zeolite. This is the result of increase in the driving force which is concentration of the solution [14]. The impact of impeller position could be explained by flow patterns generated by the impeller. Generally, the overall fluid flow pattern in the vessel with an SBT impeller consists of two circulation loops and is characterized by a high shear level. [15,16] As was first observed by Nienow [17] when impeller is set close to the vessel bottom this "double-loop" flow pattern transforms to "single-loop", i.e. axial flow pattern. This transition occurred at C/H=0.2 where low impeller off-bottom clearance led to flow compression and ultimately to transformation of radial to axial flow pattern. On the other hand, when impeller was set to the highest investigated clearance (C/H=0.46), due to the relative vicinity of the surface, fully developed radial flow caused a slight air intake. This obviously decreased the zeolite surface available for ion exchange and resulted in the lowest S/N_{LB} value. The effect of anion might be explained by the change in Si/Al ratio of zeolite NaX during the exchange [18-20].

Also, the evaluation of factor importance was made statistically using percentage of contribution (pC) (Table 4). Comparing these results with the range results it could be seen that previously obtained order of significance is confirmed. So, every controllable factor, considering the obtained range and pC, was associated with the rank. Factor which has a rank 1 should be utilized first and so on.

Tab. 4: *S/N*$_{FL}$ ratios and contribution of each controllable factor

	Factor			
	A	*t*	C/H	*c*
Level 1	**3.305**	**2.643**	1.921	-0.413
Level 2	0.059	1.671	**2.644**	2.157
Level 3	2.314	1.365	1.113	**3.935**
Range	3.246	1.278	1.531	4.348
pC (%)	29.98	4.53	5.28	60.21
Rank	2	4	3	1

From Table 4 optimum operating conditions (higest *S/N*$_{FL}$ value) could be evaluated and for present study these conditions are: A1, t1, C/H2, c3 that is solution of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 30 min for contact time, of-bottom clearance of 0.33 and concentration 15 mmol dm^{-3}.

These process properties, and the same temperature, zeolite particle size and impeller speed, as for Taguchi design, were used for kinetic study. Results obtained in this experiment were fit to Elovich and Ritchie kinetic model (Fig. 2).

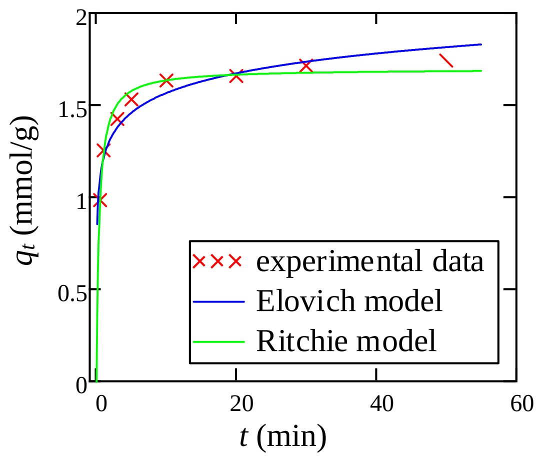


Fig. 2: Kinetic data

As it can be seen from the Fig 2., the copper exchange on zeolite NaX better fits with Ritchie model than Elovich indicating that tested process is a second-order reaction.

4. CONCLUSION

The effect of anion type (A), time (*t*), impeller off-bottom clearance (C/H) and solute concentration (*c*) on copper exchange on zeolite NaX in a batch stirred reactor was studied. According to Taguchi design analysis, optimal copper exchange is achieved when sulphate anion was used (A1), after 30 minutes (t1), when impeller is positioned at standard position (C/H2), and at the highest copper concentration (c1). Also, the effect of investigated variables was found and in this investigation solute concentration and anion type have more pronounced impact on copper exchange on zeolite NaX than impeller position and process duration (c > A > C/H > t). For the optimum experimental conditions, kinetic data for copper exchange were obtained and it is found that the Ritchie model describes this data the best.

Acknowledgement(s):
This work has been fully suportet by Croatian Science Foundation under the project HETMIX (IP-11-2013-8959)

List of symbols and abbreviations

A - anion type
a - Elovich constant
b - Elovich constant
C/H - impeller off-bottom clearance
c - concentration of copper solution (mmol/l)
c_0 - initial concentration of copper solution (mmol/l)
c_t - the concentration of copper solution at time *t* (mmol/l)
k_2 - the rate constant of the Ritchie second-order kinetic model (g/mmol min)
m - mass of zeolite (g)
n - number of repetition under the same experimental conditions
q_t - amount of copper exchanged in time *t* (mmol/g)
q_e - amount of copper exchanged in equilibrium – maximum capacity (mmol/g)
S/N_{LB} - signal-to noise ratio (larger is better)
S/N_{FL} - represents S/N_{LB} ratio for factor *F* on the level
t – time (min)
V - volume of solution (l)
y - measurement result

REFERENCES

[1] Jabłońska M., Palkovits R., Copper based catalysts for the selective ammonia oxidation into nitrogen and water vapour – Recent trends and open challenges, Appl. Catal. B Environ. 181, pp. 332-351, (2016).
[2] Tkachenko O. P., Greish A. A., Kucherov A. V., Weston K. C., Tsybulevski A. M., Kustov L. M., Low-temperature CO oxidation by transition metal polycation exchanged low-silica faujasites, Appl. Catal. B Environ. 179, pp. 521-529, (2015).
[3] Romero D., Chlala D., Labaki M., Royer S., Bellat J-P., Bezverkhyy I., Giraudon J-M., Lamonier J-F., Removal of Toluene over NaX Zeolite Exchanged with Cu^{2+}, Catal. 5, pp. 1479-1497, (2015).
[4] Maduna Valkaj K., Katović A., Zrnčević S., Catalytic Properties of Cu/13X Zeolite Based Catalyst in Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol, Industrial & Eng.Chem. Res. 50, pp 4390-4397, (2011).
[5] Yen H. Y., Li J. Y., Process optimization for Ni(II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method, J. Environ. Menage. 161, pp. 344-349, (2015).
[6] Yen H. Y., Lin C. P., Adsorption of Cd(II) from wastewater using spent coffee grounds by Taguchi optimization, Desalin. Water Treat. 57, pp. 11154-11161, (2016).

[7] Özdemir U., Özbay B., Özbay I., Veli S., Application of Taguchi L_{32} ortogonal array design to optimize copper biosorption by using *Spaghnum moss*, Ecotoxicol. Environ. Saf. 107, pp. 229-235, (2014).
[8] Nagpal G., Bhattacharya A., Singh N. B., Taguchi's Optimizing Technology for Removal of As(III) from Aqueous Solution by Khangar, Asian J. Chem. 28, pp. 814-818, (2016).
[9] Salahandish R., Ghaffarinejad A., Norouzbeigi R., Rapid and efficient lead (II) ion removal from aqueous solutions using Malva sylvestris flower as a green biosorbent, Anal. Methods 8, pp. 2515-2525, (2016).
[10] Kaćunić A., Akrap M., Kuzmanić N., Effect of impeller type and position in a batch cooling crystallizer on the growth of borax decahydrate crystals, Chem. Eng. Res. Des. 91 (2), pp. 274-285, (2013).
[11] Kresta S.M., Wood P.E., The mean flow field produced by a 45 ◦ pitched-blade turbine: changes in the circulation pattern due to bottom clearance, Can. J. Chem. Eng. 71, pp.42-53, (1993)
[12] Ritchie A. G., Alternative to Elovich equation for the kinetics of adsorption of gasses on solids, Chem. Soc. Faraday Trans. 73, pp. 1650-1653, (1977).
[13] Dávilla-Rangel J. I., Solache-Ríos M., Sorption of cobalt by two Mexican clinoptilolite rich tuff zeolitic rocks and kaolinite, J. Radioanal. Nucl. Chem. 270, pp. 465-471, (2006).
[14] Kardag D., Koc Y., Turan M., Armagan B., Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite, J. Hazard. Mater. B 136, pp. 604-609, (2006).
[15] Kuzmanić N., Akrap M., Kovačević A., An experimental investigation into the complete drawdown of floating solids in dual-impeller stirred vessels, J. Chem. Eng. Japan 39, pp. 932-939, (2006)
[16] Rewatkar V.B., Joshi J.B., Effect of impeller design on liquid phase mixing in mechanically agitated reactors. Chem. Eng. Comm. 102, pp. 1-33, (1991).
[17] Nienow, A.W., 1968. Suspension of solid particles in turbine agitated baffled vessels. Chem. Eng. Sci. 23, 1453-1459.

[18] Abu-Zied, B. M., Cu^{2+}- acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N_2O decomposition activity, Micropor. Mesopor. Mater., 139, pp. 59-66, (2011).
[19] Benaliouche, F., Boucheffa, Y., Ayrault, P., Mignard, S., Magnoux, P., NH_3-TPD and FTIR spectroscopy pf pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X zeolites, Micropor.Mesopor. Mater., 111, pp. 80-88, (2008).
[20] Hammoudi, H., Bendenia, S., Marouf-Khelifa, K., Marouf, R., Schott, J., Khelifa, A., Effect of the binary and ternary exchanges on crystallinity and textural properties of X zeolites, Micropor. Mesopor. Mater., 113, pp. 343-351, (2008).

International Conference
MATRIB 2017
MATERIALS, TRIBOLOGY, RECYCLING
June 29th - July 1st 2017
Vela Luka, Korčula

MICROSTRUCTURAL CHANGES IN HEAT TREATMENT OF PM HIGH SPEED STEELS

MIKROSTRUKTURNE PROMJENE PRI TOPLINSKOJ OBRADI BRZOREZNIH ČELIKA DOBIVENIH METALURGIJOM PRAHA

Sanja Šolić[1], Zdravko Schauperl[2], Matjaž Godec[3], Vlado Tropša[1]

[1] University North, Department of Mechanical Engineering, 104. brigade 3, Varaždin, Croatia
[2] Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, UniZg, I. Lučića 5, Zagreb, Croatia
[3] Institute of Metals and Technology, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Properly performed heat treatment can significantly affect final properties of high speed steel, so the heat treatment parameters are chosen depending on the specific properties of the particular tool. Deep cryogenic treatment is carried out at a temperature of -196 ° C (liquid nitrogen). By combining deep cryogenic treatments and various austenitization temperatures, which affects the volume of retained austenite, it is possible to affect the hardness and fracture toughness of tools and other steel parts, but it may also affect the increase in wear resistance regardless of the increase in hardness. In addition, dimensional stability is achieved by transformation of residual austenite into the martensite, eliminating the change in volume by 4%. This paper investigated the effect of deep cryogenic treatment on microstructures in high speed steel produced by powder metallurgy produced in comparison to vacuum heat treatment.

***Keywords**: high speed steel, deep cryogenic treatment, microstructure*

Sažetak

Pravilno provedenom toplinskom obradom moguće je značajno utjecati na konačna svojstva brzoreznog čelika pa se parametri toplinske obrade odabiru ovisno o traženim svojstvima konkretnog alata. Duboko hlađenje provodi se na temperaturi -196 °C (tekući dušik). Kombiniranjem dubokog hlađenja i različitih temperatura austenitizacije, čime se utječe na volumen zaostalog austenita, moguće je utjecati na tvrdoću i lomnu žilavost određenih komponenti, ali je moguće utjecati i na povećanje otpornosti na trošenje neovisno o povećanju tvrdoće. Kod visokolegiranih alatnih čelika primjenom dubokog hlađenja dodatno se postiže i dimenzijska stabilnost zbog pretvorbe zaostalog austenita u martenzit čime se eliminira promjena volumena za 4 %. U radu je ispitan utjecaj dubokog hlađenja na razvoj mikrostrukture kod brzoreznog čelika proizvedenog metalurgijom praha u odnosu na klasičnu toplinsku obradu.

***Ključne riječi:** brzorezni čelik, duboko hlađenje, mikrostruktura*

Corresponding author: Sanja Šolić, e-mail: ssolic@unin.hr

1. UVOD

Pravilno provedenom toplinskom obradom moguće je značajno utjecati na konačna svojstva brzoreznog čelika pa se parametri toplinske obrade odabiru ovisno o traženim svojstvima konkretnog alata. Toplinska obrada brzoreznih čelika sastoji se od austenitizacije u zaštitnoj atmosferi, gašenja i tri visokotemperaturna popuštanja. Visokotemperaturna popuštanja se provode između ostalog i u cilju eliminacije zaostalog austenita kojeg nakon kaljenja u mikrostrukturi brzoreznog čelika ima i do 40% (ovisno o visini temperature austenitizacije). Visina temperature austenitizacije, koja je obično oko 50° C ispod solidus temperature vrlo je važan faktor u toplinskoj obradi brzoreznih čelika. U meko žarenom stanju feritna matrica brzoreznog čelika gotovo je bez ugljika, a sastoji se uglavnom od željeza i kroma. Ugljik je vezan u eutektičke, eutektoidne i sekundarne karbide. Iako se kod brzoreznih čelika u austenitno područje ulazi pri temperaturi nešto manjoj od 900 °C udio ugljika u matrici je nizak i gotovo svi karbidi su izvan čvrste otopine. Vrlo visoke temperature austenitizacije omogućuju otapanje dovoljne količine karbida sa ciljem dobivanja dovoljne količine ugljika i legirnih elemenata u austenitu. Pri temperaturama od 900° - 1100°C dolazi do otapanja $M_{23}C_6$ karbida . Karbidi tipa M_6C otapaju se u intervalu od 1150 °C do solidus temperature, a manji dio će se otopiti tek na likvidus temperaturi. MC karbidi otapaju se vrlo slabo te su u velikoj mjeri prisutni i na likvidus temperaturi. Djelomično otapanje M_6C karbida rezultira djelomičnim ulaskom vanadija u čvrstu otopinu što rezultira jače izraženim sekundarnim otvrdnuće pri popuštanju [1-3]. Kinetika otapanja karbida ovisi o trajanju i visini temperature austenitizacije te o tehnologiji kaljenja tj. trajanju zagrijavanja do temperature austenitizacije.

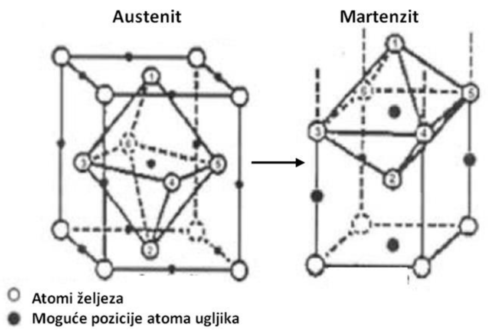
Uspješno kaljenje brzoreznih čelika svodi se na pravilno odabranu temperaturu i trajanje austenitizacije. U industrijskoj primjeni obično se odabiru niže vrijednosti temperature austenitizacije radi prevencije pregrijavanja, lokalnog rastaljivanja krajeva alata te deformiranja alata. Uobičajeno vrijeme držanja na temperaturi austenitizacije je od 80 s do 150 s [3] što je sasvim dovoljno za otapanje dovoljne količine karbida i na to vrijeme ne utječu dimenzije i masa obradaka. Visina temperature austenitizacije odabire se i prema svojstvima alata. Više temperature austenitizacije se odabiru kod alata koji će raditi na povišenim temperaturama i kod kojih je potrebna prvenstveno visoka tvrdoća, a niže temperature austenitizacije kod reznih alata koji će raditi u hladnom stanju, a kod kojih je najvažnija žilavost.

Nakon provedenog kaljenja pored martenzita (M^c) u mikrostrukturi brzoreznog čelika nalazi se i 20 % – 40 % zaostalog austenita (A_z). Prisutni su još i sekundarni i eutektički karbidi. Prisutan zaostali austenit može se transformirati u martenzit dubokim hlađenjem na -196 °C ili destabilizacijom pri popuštanju nakon kojeg slijedi dovoljno brzo ohlađivanje do sobne temperature. Popuštanje se provodi dva ili tri puta u temperaturnom području 500 °C – 600 °C. Na temperaturi popuštanja iz martenzita i zaostalog austenita izdvaja se ugljik i legirni elementi pri čemu nastaju karbidi popuštanja (K^p) uslijed čega se smanjuje tetragonalnost martenzita, a time i tvrdoća. Uslijed izdvajanja ugljika u zaostalom austenitu dolazi do pada udjela ugljika što za posljedicu ima povišenje temperatura M_s i M_f. Daljnjim ohlađivanjem do sobne temperature iz zaostalog austenita nastaje sekundarni (ne popušteni) martenzit ($M^{c''}$). Višestrukim popuštanjem iz martenzita nastaju karbidi popuštanja, a iz zaostalog austenita nastaje sekundarni martenzit. Time se značajno smanjuje udio zaostalog austenita. Posljedica ovih pretvorbi je porast tvrdoće, tzv. sekundarno otvrdnuće i porast otpornosti na trošenje.

Karbidi popuštanja koji se izlučuju u martenzitu tijekom popuštanja ispod i na temperaturi 500 °C su tipa M_3C u brzoreznom čeliku HS 6-5-2 ili tipa $M_{23}C_6$ u brzoreznom čeliku HS 18-0-1 [4]. Do temperature popuštanja 400 °C nastaju samo M_3C precipitati. Kod temperature popuštanja 500 °C izlučena je trećina vanadija, a kod temperature 600 °C izlučeno je manje od 35 % volframa u obliku karbida. Nastajanje cementita utvrđeno je u istom temperaturnom intervalu. Pri 600 °C ugljik je gotovo u cjelini vezan u obliku karbida [2].
Na višim temperaturama popuštanja nema novog izlučivanja karbida, već samo pretvorba jednog u drugi tip karbida ili ponovno otapanje jednog karbida i izlučivanje drugog. Kod prisutnog vanadija kod sekundarnog očvrsnuća na 550 °C dominantni tip karbida je tipa MC (VC, V_4C_3). On ima povećani parametar kristalne rešetke, a u mikrostrukturi se može primijetiti po granicama martenzitnih iglica [3].
Nakon jednog popuštanja čelik može sadržavati do 20 % sekundarnog martenzita. Zato se preporučuje drugo popuštanje radi smanjenja unutrašnjih naprezanja i popuštanja sekundarnog martenzita. Poslije drugog popuštanja mikrostruktura se sastoji od popuštenog primarnog i sekundarnog martenzita te karbida. Ukoliko je nakon prvog popuštanja bilo još zaostalog austenita u drugom popuštanju nastat će ponovo sekundarni martenzit sličnim mehanizmom. U tom slučaju potrebno je i treće popuštanje. Treba naglasiti da sekundarni martenzit nastaje u fazi ohlađivanja nakon popuštanja te da njegova količina ovisi o visini konačne temperature ohlađivanja nakon svakog popuštanja. Ukoliko ta temperatura nije dovoljno niska neće doći do pretvorbe zaostalog austenita. Također vrlo je važno prvo popuštanje provesti odmah nakon kaljenja jer kašnjenje uzrokuje stabilizaciju zaostalog austenita te otežava njegovu transformaciju nakon popuštanja [5].

1.1 Duboko hlađenje

U svrhu eliminacije zaostalog austenita početkom 20. stoljeća počelo se eksperimentirati s pothlađivanjem. No zbog loše opreme i nemogućnosti postizanja temperatura manjih od -80 °C rezultati nisu bili zadovoljavajući. Razvojem opreme i niskotemperaturne tehnike 70-tih godina prošlog stoljeća omogućeno je postizanje vrlo niskih temperatura, do -196 °C, što je omogućilo intenziviranje istraživanja na području utjecaja dubokog hlađenja na svojstva čelika.
Pothlađivanje (eng. cold treatment), na temperaturama od cca -80 °C („suhi led") do -120 °C dovoljno je za transformaciju zaostalog austenita iz kaljenog čelika u martenzit (slika 1) i u širokoj je komercijalnoj primjeni, posebno za uklanjanje zaostalog austenita u pougljičenim i površinski kaljenim slojevima. Kod visokolegiranih alatnih čelika primjenom dubokog hlađenja dodatno se postiže i dimenzijska stabilnost zbog pretvorbe zaostalog austenita u martenzit čime se eliminira promjena volumena za 4 % [6 - 11].

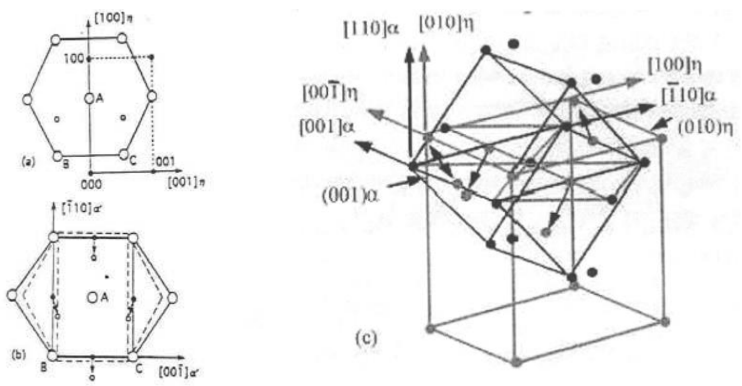


Slika 1: Transformacija zaostalog austenita u martenzit [6]

Duboko hlađenje (eng. deep cryogenic treatment) provodi se na temperaturi -196°C (tekući dušik). Kombiniranjem dubokog hlađenja i različitih temperatura austenitizacije, čime se utječe na volumen zaostalog austenita, moguće je utjecati na tvrdoću i lomnu žilavost [12, 13] određenih komponenata, ali je moguće utjecati i na povećanje otpornosti na trošenje neovisno o povećanju tvrdoće. [11, 14]

Pri dubokom hlađenju pojavljuju se dva metalurška fenomena: pretvorba zaostalog (pothlađenog) austenita u martenzit uz istovremeni raspad martenzita te početak nukleacije za naknadnu precipitaciju vrlo finih karbida. Pokazalo se da se efekt dubokog hlađenja odvija u nekoliko stadija. U prvom stadiju do -130 °C dolazi do transformacije zaostalog austenita u martenzit, čime dolazi do povećanja tvrdoće. Meng i sur. [10] navode da martenzit dobiven na ovaj način nije jednak martenzitu dobivenom klasičnim obradama tj. popuštanjem. Ova transformacija kao ni kod klasične toplinske obrade nije vremenski ovisna.

U drugom stadiju, na temperaturi oko -196 °C, započinje vremenski ovisno raspadanje primarnog martenzita. To raspadanje uzrokuje omekšavanje čelika, ali dolazi do nukleacije velikog broja fino raspršenih karbida nanometarskih dimenzija. Tijekom naknadnog popuštanja dolazi do formiranja i precipitacije vrlo finih nanometarskih η-karbida (slika 2) [10, 11]. Prema Hirotsu i Nagakura (1972) [15, 16] η-karbidi su tipa M_2C s ortorombskom kristalnom rešetkom parametara a = 4,525 Å, b = 4,318 Å, c = 2,830 Å, sa slijedećim prazninama između ravnina d_{101} = 0,242 nm, d_{020} = 0,215 nm, d_{121} = 0,161 nm. Pokazalo se da se broj ovih karbida povećava što je dulje trajanje dubokog hlađenja (minimalno 24h) [15], što je niža temperatura (optimalno -196 °C) te što je niža temperatura austenitizacije (sa ciljem postizanja što više primarnog martenzita). Meng i sur. [10] su utvrdili da je dominantni mehanizam povećanja otpornosti na trošenje kod alatnih čelika upravo formiranje tih vrlo sitnih η-karbida.



Slika 2: Formiranje η-karbida iz martenzita [10]

Prema [11] do formiranja precipitata dolazi samo raspadanjem primarnog martenzita (nastalog kaljenjem), a ne i martenzita nastalog u prvom stadiju dubokog hlađenja s većim stupnjem tetragonalnosti, *c/a*. Time su donekle objašnjene velike nedosljednosti u različitim istraživanjima. Naime, mnoga istraživanja su pokazala značajno povećanje tvrdoće dubokim hlađenjem, ali ne i povećanje otpornosti na trošenje dok je kod drugih uz minimalne promjene u tvrdoći došlo do značajnih promjena u otpornosti na trošenje.

Ukoliko se kaljenje provodi s viših temperatura austenitizacije dobiti će se više zaostalog austenita koji će u prvom stadiju dubokog hlađenja završiti pretvorbu u martenzit što će uzrokovati značajno povećanje tvrdoće. Međutim neće doći do velikih promjena u otpornosti na trošenje u odnosu na klasičnu toplinsku obradu. Ako se kali s nižih temperatura austenitizacije, sa ciljem postizanja što više primarnog martenzita i što manjeg udjela zaostalog austenita, formiranjem fino raspršenih η-karbida iz primarnog martenzita, značajno će se utjecati na povećanje otpornosti na trošenje, uz minimalne promjene u tvrdoći. [1]

U radu je ispitan utjecaj dubokog hlađenja na razvoj mikrostrukture kod brzoreznog čelika proizvedenog metalurgijom praha u odnosu na klasičnu toplinsku obradu.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U radu je korišten brzorezni čelik proizveden metalurgijom praha oznake PM S390 MC. Kemijski sastav čelika prikazan je u tablici 1.

Tablica 1: Kemijski sastav ispitivanog čelika PM S390 MC

% C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% V	% W	% Co	% Fe
1,64	0,60	0,30	4,80	2,00	4,80	10,40	8,00	ostalo

Toplinska obrada provedena je u vakuumskoj peći Ipsen. Uzorci su do temperature austenitizacije prošli tri predgrijavanja: 650 °C / 30 min, 850 °C / 20 min, 1050 °C / 15 min. Brzina ugrijavanja do temperature austenitizacije bila je 5 °C/ min. Nakon austenitizacije u trajanju od 6 min uzorci su gašeni u struji dušika, p = 1050 mbar. Parametri toplinske obrade prikazani su u tablici 2.

Tablica 2: Parametri provedene toplinske obrade

Austenitizacija, °C / min	Duboko hlađenje, °C / h	Popuštanje, °C / h
1130 / 6 min	-	520 / 520 / 490 / 2h
1130 / 6 min	- 196 / 24 h	520 / 2h

Nakon gašenja ispitni uzorci su kontroliranom brzinom uronjeni u tekući dušik te ostavljeni 24 h. Ostali uzorci su popušteni tri puta. Nakon popuštanja i dubokog hlađenja na uzorcima je mjerena tvrdoća metodom Rockwell i HV 1. Na svakom uzorku tvrdoća je mjerena deset puta. Rezultati prikazuju srednju vrijednost deset mjerenja. Ispitni uzorci izuzeti su iza svake pojedine faze toplinske obrade te su analizirani na FE (*field-emission*) skenirajućem elektronskom mikroskopu. Za ispitivanje mikrostrukture uzorci su pripremljeni standardnim metalografskim postupkom pripreme uzorka. Mikrostruktura je ispitana na FE skenirajućem elektronskom mikroskopu FE SEM JEOL JSM6500F. Za ispitivanje mikrostrukture uzorci su nagrizeni 3 % otopinom Nital.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

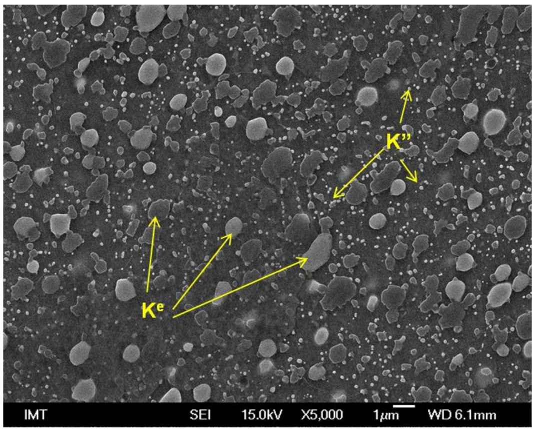
U tablici 3. prikazani su rezultati ispitivanja tvrdoće. U ovom radu ciljana je temperatura austenitizacije i temperature popuštanja koje će u obje varijante provedene toplinske obrade dati visoku tvrdoću i otpornost na trošenje. Obzirom da se kod dubokog hlađenja preporuča odabir što niže temperature austenitizacije radi dobivanja što više primarnog martenzita i što manje zaostalog austenita nakon kaljenja rezultati ispitivanja tvrdoće pokazuju da je kod klasične toplinske obrade najveća tvrdoća postignuta nakon gašenja.

Tablica 3. Tvrdoća uzoraka nakon provedenih toplinskih obrada

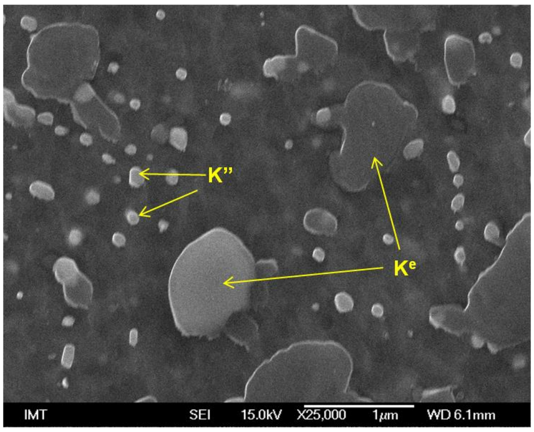
VAKUUMSKA TOPLINSKA OBRADA (VTO), faze	HRC	HV 1	VTO + DUBOKO HLAĐENO, faze	HRC	HV 1
Austenitizacija + gašenje	**67,5**	-	Austenitizacija + gašenje	**67,5**	**-**
1. popuštanje (520 °C / 2 h)	**67**	-	DH (-196 °C / 24 h)	**68**	**-**
2. popuštanje (520 °C / 2 h)	**66**	-	1. popuštanje (520 °C / 2 h)	**66,5**	**945**
3. popuštanje (490 °C / 2 h)	**66**	**917**	-	-	

Odabrane niže vrijednosti temperatura popuštanja 520°/520°/490°C/2h su oko područja sekundarnog očvrsnuća za odabranu nisku temperaturu austenitizacije. Obzirom da je nižom temperaturom austenitizacije postignut veći udio primarnog martenzita pri popuštanju nije došlo do povećanja tvrdoće. Nakon provedenih toplinskih obrada izmjerene vrijednosti tvrdoće su za samo popuštene uzorke 66 HRC (917 HV1), za duboko hlađene uzorke 66,5 HRC (945 HV1) što je u skladu s očekivanim jer je dubokim hlađenjem ostvarena gotovo potpuna pretvorba zaostalog austenita u martenzit i ima ga manje nego nakon tri visokotemperaturna popuštanja. Prema literaturi [17] bez obzira na temperaturu i trajanje dubokog hlađenja zaostali austenit se nikada u potpunosti ne može eliminirati te je u odnosu na odabranu temperaturu austenitizacije i provedeno duboko hlađenje i popuštanja procijenjeni udio zaostalog austenita u uzorcima u provedenom ispitivanju na manje od 5%. [1].

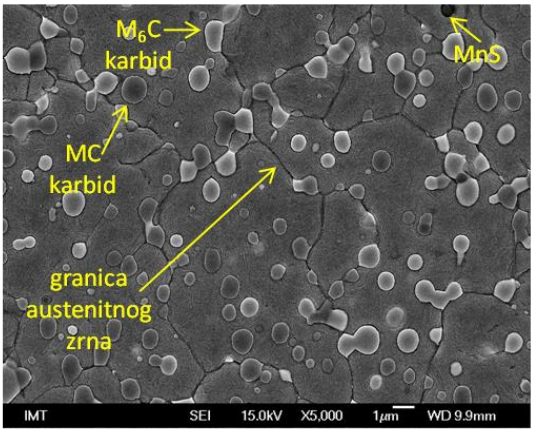
Na slikama 3 i 4 prikazana je mikrostruktura brzoreznog čelika PM S390 MC u osnovnom žarenom stanju te mikrostrukturne promjene koje su nastale tijekom austenitizacije i gašenja. Na slikama 5 i 6 prikazana je usporedba mikrostrukturnih promjena koje su nastale kaljenjem i jednim popuštanjem te kaljenjem i dubokim hlađenjem.



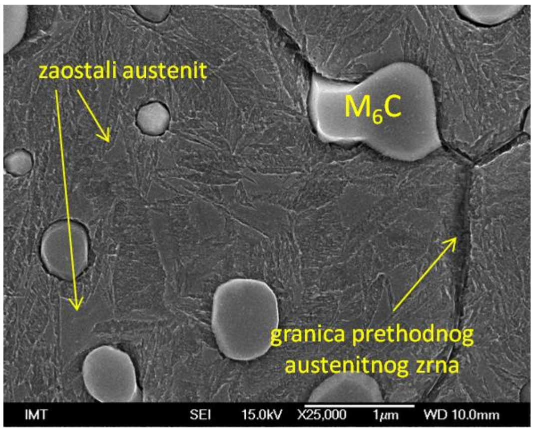
a)



b)

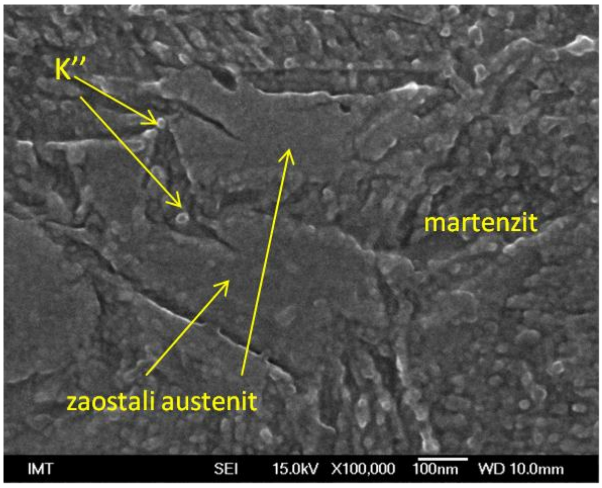


c)



d)

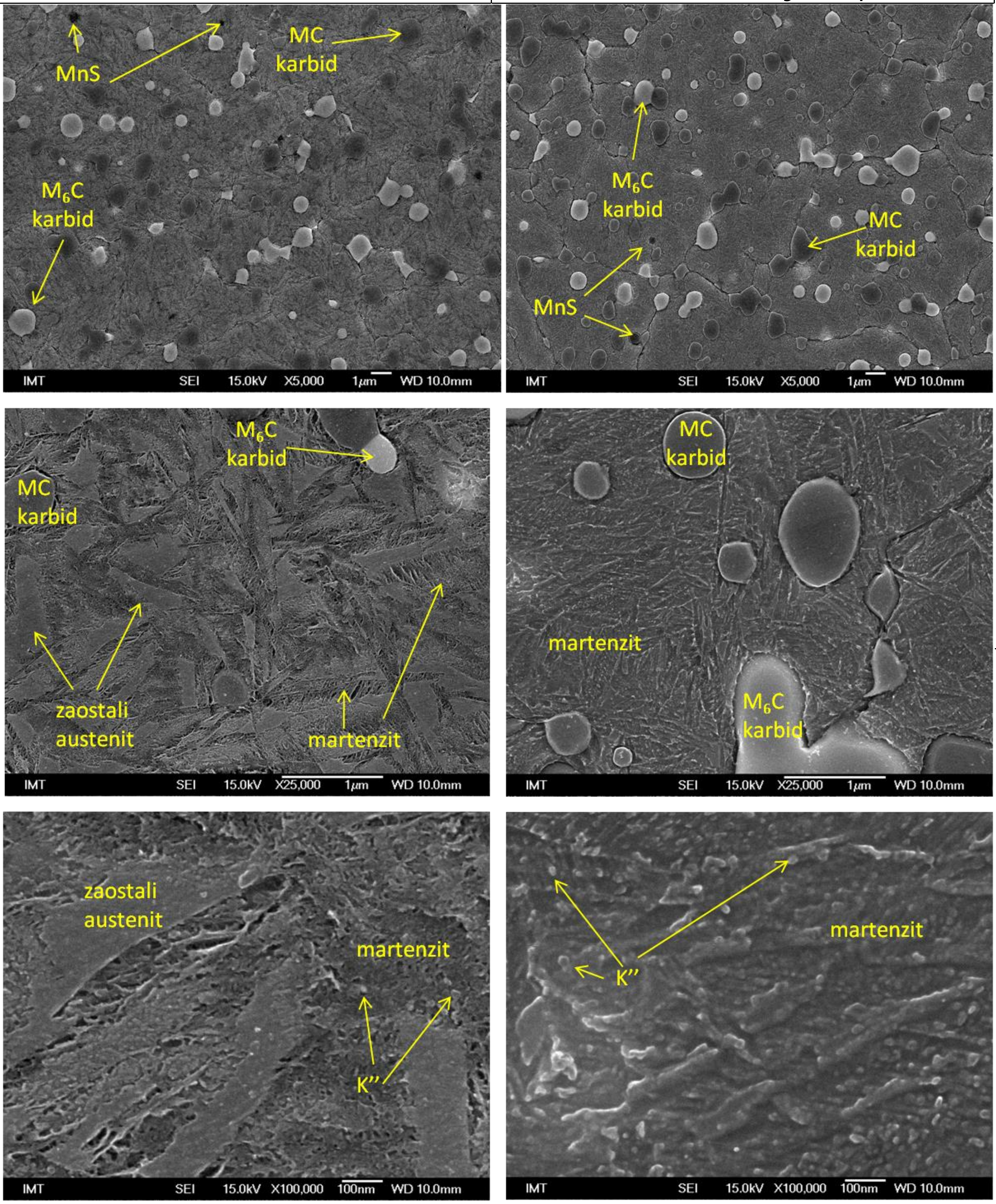
Slika 3: Mikrostruktura PM S390 MC brzoreznog čelika:
a) u žarenom stanju manje povećanje
b) u žarenom stanju veće povećanje
c) nakon kaljenja (austenitizacija na 1130°C/6 min i gašenje u struji N_2) manje povećanje
d) nakon kaljenja (austenitizacija na 1130°C/6 min i gašenje u struji N_2) veće povećanje [1]



Slika 4: Mikrostruktura brzoreznog čelika PM S390 MC nakon kaljenje (austenitizacija na 1130 °C/6 min i gašenje u struji N_2), veliko povećanje [1]

Analiza mikrostrukture pokazala je karakterističnu mikrostrukturu brzoreznih čelika dobivenih metalurgijom praha. Kuglasti eutektički karbidi, promjera manjeg od 1 µm, ravnomjerno su distribuirani po martenzitnoj matrici. EBSD i EDS analizom [1] utvrđene su dvije vrste karbida, M_6C (Fe_3W_3C) i MC (VC) karbida. Na većim povećanjima mikrostrukture prikazanim na slikama 3, 4 i 5 vidljivi su i sekundarni karbidi tipa M_3C. Uočene su i kuglice MnS ili vjerojatnije sustav kompleksnih sulfida $(Mn, Cr, Fe)_xS_y$ koje su, pretpostavlja se, prisutne radi poboljšanja obradivosti odvajanjem čestica promatranog brzoreznog čelika.

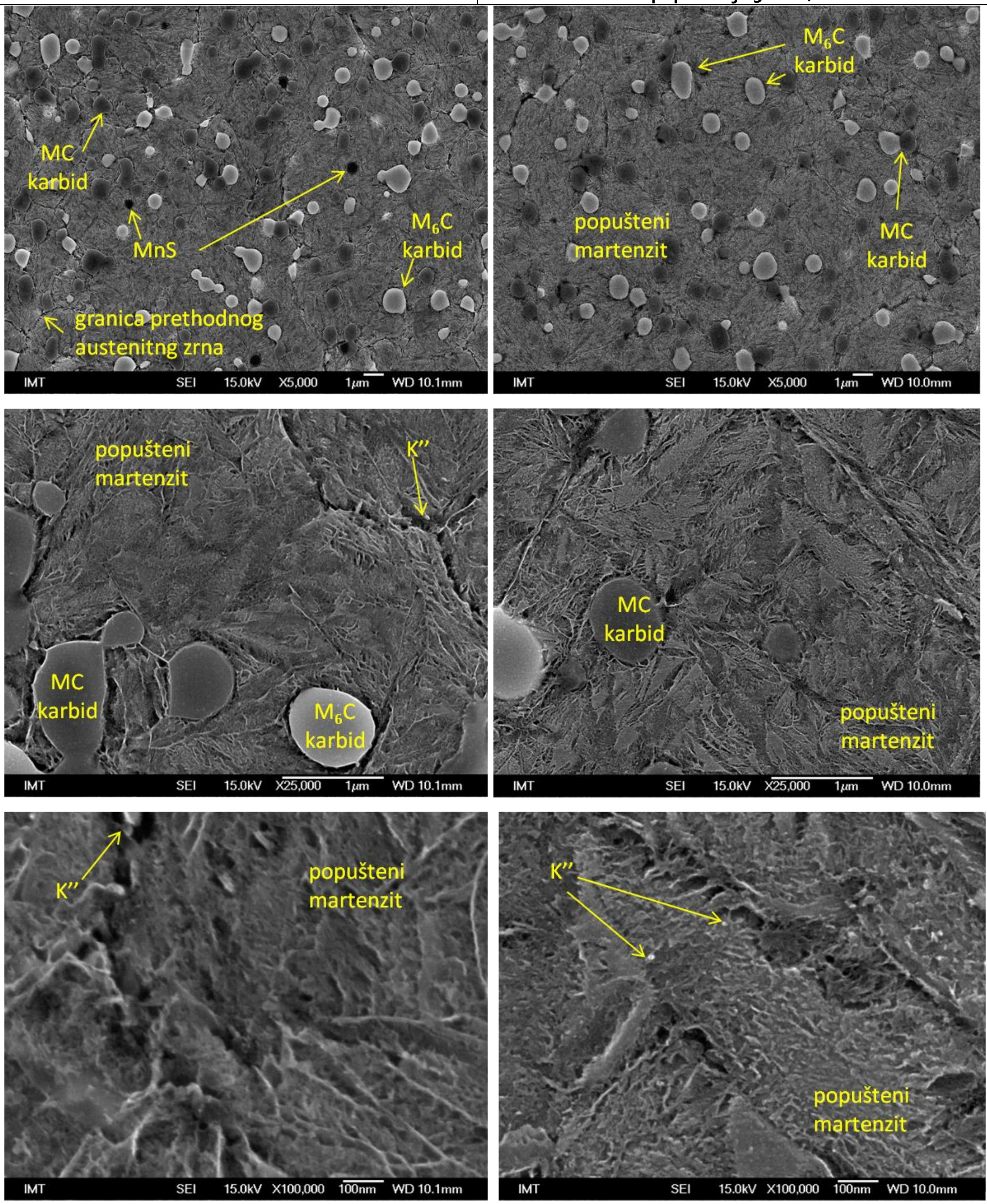
PROVEDENA TOPLINSKA OBRADA	
kaljeno + 1 popuštanje 520 °C / 2h	kaljeno + duboko hlađeno -196 °C / 24 h



Slika 5: Mikrostruktura brzoreznog čelika PM S390 MC nakon provedenih toplinskih obrada

- **kaljeno + 1 popuštanje 520 °C /2h**
- **kaljeno + duboko hlađeno -196 °C/24h** [1]

PROVEDENA TOPLINSKA OBRADA	
- kaljeno + 3 popuštanja 520/520/490 °C/2h	kaljeno + duboko hlađeno -196 °C/24 h + popuštanje 520 °C/2h



Slika 6: Mikrostruktura brzoreznog čelika PM S390 MC nakon provedenih toplinskih obrada

- **kaljeno + 3 popuštanja 520/520/490 °C/2h**
- **kaljeno + duboko hlađeno -196 °C/24 h + popuštanje 520 °C/2h** [1]

Na slikama 6 pri velikom povećanju može se vidjeti martenzitna matrica koje se kod duboko hlađenog stanja čini finija tj. iglice martenzita se čine sitnije u odnosu na klasično popušteno stanje prikazano na slici 5. Također vidljiva je razlika između martenzita dobivenog kaljenjem i martenzita dobivenog pri visoko temperaturnom popuštanju, a koji je u mikrostrukturi vidljiv kao svjetliji.

4. ZAKLJUČAK

Pravilno provedenom toplinskom obradom moguće je značajno utjecati na konačna svojstva brzoreznog čelika pa se parametri toplinske obrade odabiru ovisno o traženim svojstvima konkretnog alata. Kombiniranjem dubokog hlađenja i različitih temperatura austenitizacije, čime se utječe na volumen zaostalog austenita, moguće je utjecati na tvrdoću i lomnu žilavost određenih komponenti, ali je moguće utjecati i na povećanje otpornosti na trošenje neovisno o povećanju tvrdoće. U ovom radu je ispitan utjecaj dubokog hlađenja na razvoj mikrostrukture kod brzoreznog čelika proizvedenog metalurgijom praha u odnosu na klasičnu toplinsku obradu. Metalografska analiza uzoraka pokazala je karakterističnu mikrostrukturu brzoreznih čelika dobivenih metalurgijom praha. Analiza mikrostrukture pri većim povećanjima pokazala je razlike u morfologiji martenzitne matrice između klasično toplinski obrađenih i dubokohlađenih uzoraka. Na temelju dobivenih rezultata moguće je zaključiti da je mehanizam dubokog hlađenja utječe na razlike u mikrostrukturi brzoreznog čelika koje nije moguće razjasniti konvencionalnim metalografskim metodama, već zahtjeva temeljitije i preciznije postupke.

5. LITERATURA

[1] S. Šolić: Utjecaj mikrostrukture brzoreznog čelika na tribološka svojstva reznih alata, doktorska disertacija, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2011.

[2] V. Leskovšek: Optimiranje postupka toplinske obrade brzoreznih čelika u vakuumu, doktorska disertacija, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 1999.

[3] L. A. Dobrzanski: Structure and properties of high – speed steels with wear resistant cases or coatings, Journal of Materials Processing Technology 109, 2001, 44 – 51

[4] E. Horn, High-speed steels, Atlas of Precipitate sin Steels, Verlag Stahleisen mbH Dusseldorf, 1983, 143 – 159

[5] L. Colombier: Les aciers na coupe rapide, Traitement Thermique, 51, 1970., 33 – 42

[6] D. J. Kamody: Using deep cryogenics to advantage, Advanced Materials & Properties, 10, 1998, 215 – 218

[7] Wurzbach R. N., DeFelice W.: «Improving component wear performance through cryogenic treatment» Maintenance Reliability group, Brogue, Pennsylvania

[8] Akbarizadeh A, Shafyei A, Golozar M.A.: «Effect of cryogenic treatment on wear behavior of D6 tool steel», Materials and Design, 2008.

[9] Lasky R.C: «The effect of cryogenic tempering on tool steels», The cryogenic institute of New England

[10] Meng F., Tagashira k., Azuma R., Sohma H.: «Role o eta-carbide precipitacion's in the wear resistance improvements Fe-12Cr-Mo-V-1,4C tool steel by cryogenic treatment», ISIJ International Vol. 34 (1994), No2,p.p.205-210

[11] Stratton P.F.: «Process optimisation for deep cold treatment of tool steels», 1st International conference on heat treatment and surface engineering of tools and dies, IFHTSE 2005. Pula, str.11-19

[12] Leskovšek, V., Kalin, M., Vižintin, J.: „Influence of deep-cryogenic treatment on wear resistance of vacuum heat-treated HSS", Vacuum, 2006., 80, 507-518

[13] Leskovšek V., Ule B.:" Improved vacuum heat-treatment for fine-blanking tools from high speed steel M2" Jorunal of Material Processing Technology 82 (1998), 89-94

[14] Cajner F., Landek D., Šolić S., Cajner H., Leskovšek V.: «Effect of deep cryogenic treatment on tribological properties of PM S390 MC high speed steel», New challenges in heat treatment and surface engineering, Cavtat 2009

[15] Hirotsu, Nagakura, Acta Metallurgica 20, 1972, p. 645

[16] K. Han, M. J. van Genderen, A. Böttger, H. W. Zandbergen, E. J. Mittemeijer: Phil. Mag. A, Vol. 81, N. 3, 2001, pp. 741 – 757

[17] A. I. Tyshchenko, W. Theisen, A. Oppenkowski, S. Siebert, O. N. RAzumov, A. P. Skoblik, V. A. Sirosh, Yu. N. Petrov, V. G. Gavriljuk: „Low-temperature martensitic transformation and deep cryogenic treatment of a tool steel", Materials Science and Engioneering A 527, 2010., 7027 – 7039

TERMOELEKTRIČNI MODULI I MOGUĆNOSTI NJIVOVE PRIMJENE

THERMOELECTRIC MODULES AND POSSIBILITIES OF THEIR APPLICATIONS

Ivan Šumiga[1], Veljko Kondić[1], Marko Horvat[1], Vinko Višnjić[1], Živko Kondić[1]

[1] Sveučilište Sjever - Sveučilišni centar Varaždin, Odjel za strojarstvo, 104. brigade 3, 42 000 Varaždin, Hrvatska

Review paper / Pregledni rad

Sažetak

U radu se ukratko prikazuju fizikalne osnove rada poluvodičkih termoelektričnih modula te njihova primjena za generiranje električne energije u funkciji termoelektričnih generatora. Primjena se svodi na to da se jedna strana modula grije, a druga hladi i na taj način se ostvaruje razlika potencijala koja može generirati struju kroz zatvoreni strujni krug. Kroz nekoliko dostupnih modula termoelektričnih generatora napravljena su eksperimentalna mjerenja i analiza dobivenih rezultata u svrhu donošenja zaključaka o mogućnosti njihove primjene kao izvora električne energije. Nadalje se u radu autori kritički osvrću na učinkovitost navedenih modula i na najnovija istraživanja u primjeni materijala za izradu Peltierovih članaka te navode i obrazlažu glavne značajke modula u smislu pouzdanosti, jednostavnog korištenja i održavanja.

Ključne riječi: *materijali, Peltierov članak, termoelektrični modul, pouzdanost*

Abstract

Thermoelectric modules are used for heating or cooling if an electric current flows through them. If one side of such a module is heated and the other side is cooled, the outputs show a potential difference that can drive the current through an enclosed circuit. The paper describes briefly the physical basis of the operation of semiconductor thermoelectric modules and their application for generating electricity in the function of thermoelectric generators. Through several available modules of thermoelectric generators, experimental measurements and analysis of the obtained results were made in order to make conclusions about the possibility of their application as sources of electricity.Though the efficiency of the thermoelectric modules is still quite low, the latest research results in materials from which the modules are becoming increasingly efficient. Since they do not contain moving parts, they are characterized by reliable, long-lasting operation and easy operation and maintenance.

Keywords: Materials, Peltier's article, thermoelectric module, reliability

Corresponding author: Ivan Šumiga, ivan.sumiga@unin.hr

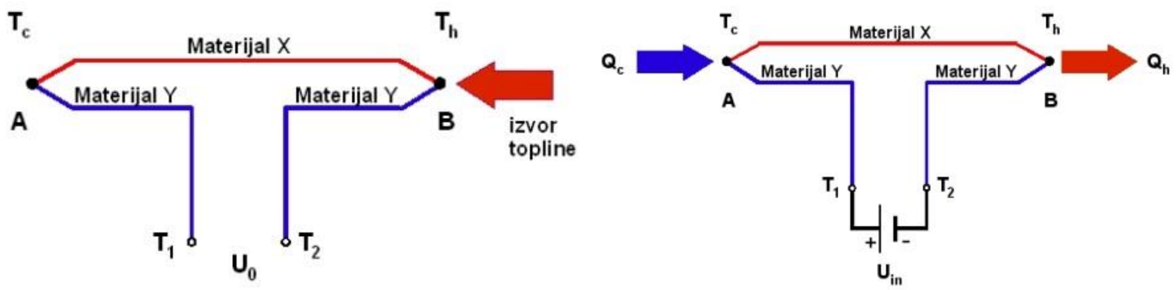
1.UVOD

Termoelektrični moduli se koriste za grijanje ili hlađenje, ako se kroz njih potjera struja. Ako se jedna strana takovog modula grije, a druga hladi, na izvodima se pojavljuje razlika potencijala koja može potjerati struju kroz zatvoreni strujni krug. U radu su ukratko opisane fizikalne osnove rada poluvodičkih termoelektričnih modula i mogućnost njihove primjene za generiranje električne energije, odnosno termogeneratore. Kroz nekoliko dostupnih modula termogeneratora napravljena su eksperimentalna mjerenja i analiza dobivenih rezultata.

Iako je učinkovitost termoelektričnih modula još uvijek dosta niska, najnovija istraživanja rezultiraju materijalima iz kojih se izrađuju moduli sve veće efikasnosti koji konkuriraju obnovljivim izvorima električne energije poput solarnih elektrana i vjetroelektrana. Najveće prednosti termoelektričnih generatora su: male dimenzije, kompaktnost, dugotrajan, tih i pouzdan rad jer nemaju pokretnih dijelova, mali zahtjevi na održavanje te velike mogućnosti izbora toplinskih izvora.

2.TERMOELEKTRIČNI MODULI

Ako se električni vodljivi materijal, žica grije na jednom kraju, elektroni na toplijem dijelu žice imaju veću kinetičku energiju od onih na hladnijem, pa dolazi do difuzije elektrona iz toplijeg na hladniji kraj, na stanje niže energije. Zbog nejednolike raspodjele elektrona nastaje električno polje s pozitivnim polom na toplijem, a negativnim na hladnijem dijelu žice. Na krajevima žice se javlja razlika potencijala koja predstavlja izvor elektromotorne sile.



a) Seebeckov efekt b) Peltierov efekt

Slika 1: Seebeckov i Peltierov efekt [5]

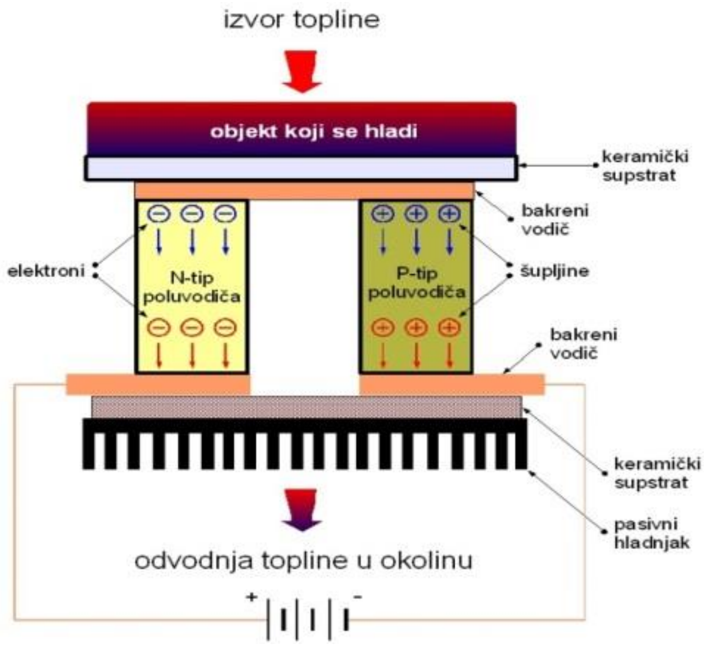
Ako se u strujnom krugu sastavljenom od dva različita metala prema slici 1.a zagrijava njihov spoj u točki B, između točaka T_1 i T_2 pojavit će se napon U_0, poznat kao Seebeckova elektromotorna sila. Ako se između točaka T_1 i T_2 spoji otpor, kroz njega će poteći električna struja. Spoj djeluje kao termoelektrični generator napona.

Ako se u istom spoju između točaka T_1 i T_2 spoji napon U_{in}, unutar zatvorene petlje će poteći struja. U točki A na spojištu dvaju metala, kao rezultat toka struje javlja se efekt hlađenja, a u točki B efekt zagrijavanja (slika 1.b). Promjenom polariteta napona mijenja se i tok struje. Posljedica je hlađenje u točki B i zagrijavanje u točki A. Pri tome je količina topline apsorbirana na hladnom kraju jednaka oslobođenoj toplini na toplom kraju.

Ovu pojavu prvi je opisao francuski fizičar Jean Peltier, pa se po njemu zove Peltierov efekt.

Primjenom opisanih pojava može se realizirati termoelektrični generator električne energije ili sklop za grijanje, odnosno hlađenje. Bitan napredak u realizaciji termoelektričnih modula donosi upotreba poluvodiča umjesto metala.

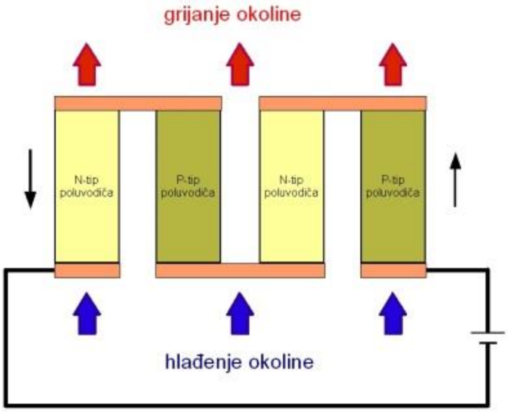
Realizacija termoelektričnog modula pomoću poluvodiča prikazana je na slici 2.



Slika 2: Termoelektrični modul za grijanje/hlađenje [5]

Slobodni elektroni su u bakrenom vodiču na višem energetskom nivou od šupljina u p-tipu poluvodiča. Zato pri prijelazu iz vodiča u poluvodič gube energiju u obliku topline. U p-tipu poluvodiča elektroni se rekombiniraju sa šupljinama koje se u valentnom energetskom pojasu poluvodiča gibaju u smjeru suprotnom od smjera gibanja elektrona. Kako je p-tip poluvodiča na nižem energetskom nivou od vodiča, na slijedećem prijelazu, iz p-tipa poluvodiča u bakreni vodič, elektroni moraju apsorbirati potrebnu energiju pa je taj spoj hladniji. Slijedi spoj hladnog vodiča s poluvodičem n-tipa koji ima dno vodljivog pojasa na višem energetskom nivou od Fermijevog energetskog nivoa vodiča. Elektroni trebaju opet apsorbirati toplinsku energiju dovoljnu da prijeđu u vodljivi pojas poluvodiča n-tipa, pa je i taj spoj hladniji. Kroz poluvodič n-tipa elektroni se gibaju u vodljivom energetskom pojasu do slijedećeg spoja metala i poluvodiča. Budući da su slobodni elektroni u vodljivom energetskom pojasu poluvodiča na višem energetskom nivou od Fermijevog nivoa metala, pri prijelazu u metal gube energiju pa je taj spoj topliji od okoline.

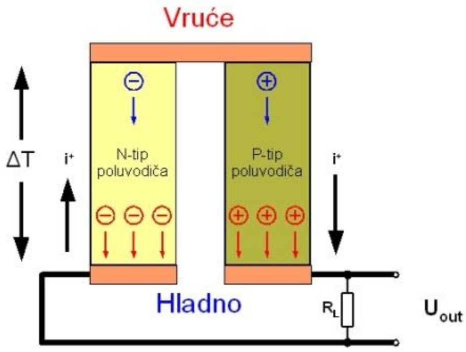
Kako niti jedan spoj metala i poluvodiča nije ispravljački, zamjenom polariteta vanjskog napona, strana modula koja se koristi za hlađenje može poslužiti i za grijanje.



Slika 3: Serijski spoj modula[5]

Za veće snage grijanja ili hlađenja više osnovnih modula se spaja u seriju.Tako se dobije Peltierova toplinska pumpa – uređaj sastavljen od velikog broja naizmjenično poredanih osnovnih elemenata između dva sloja keramike (slika 3). Kapacitet grijanja ili hlađenja ovakve toplinske pumpe ovisi o geometrijskim dimenzijama, broju parova elemenata p-tipa i n-tipa poluvodiča, svojstvima korištenih materijala. Za razliku od Jouleove topline koja je proporcionalna kvadratu struje, ovdje je toplina proporcionalan struji.

Osnovni modul za termoelektrični generator prikazan je na slici 4.



Slika 4: Termoelektrični generator[5]

Ako se uz pomoć metala spoje zajedno topliji krajevi p i n-tipa poluvodiča, a između hladnijih krajeva se spoji električni otpor, napon uzrokovan Seebeckovim efektom će potjerati struju kroz strujni krug. Takav spoj generira snagu na električnom potrošaču. Serijskom vezom više modula mogu se dobiti viši naponi.

3. MATERIJALI ZA TERMOELEKTRIČNE MODULE

Do kraja prošlog stoljeća interes za termoelektrične module nije bio prevelik zbog premale učinkovitosti u većini primjena. Teorijske analize koje su dale naznake da bi određene strukture materijala mogle poboljšati učinkovitost termoelektričnih modula potaknule su eksperimentalna istraživanja različitih struktura materijala s ciljem realizacije modula koji bi imali prihvatljivu učinkovitost u određenim primjenama.

Kod realizacije termoelektričnih modula važna je što efikasnija pretvorba električne energije u toplinsku ili obratno. Najvažniji zahtjevi na materijale modula odnose se na električnu i toplinsku vodljivost. Električna vodljivost im treba biti što veća. Kako na jednom kraju modula moraju biti hladni, a na drugom topli, toplinska vodljivost im treba biti što manja kako bi se mogla održavati temperaturna razlika, odnosno što veći gradijent temperature.

Materijali od kojih se izrađuju termoelektrični moduli zovu se termoelektrici. Kvaliteta termoelektrika se vrednuje parametrom koji se zove se faktor izvrsnosti (thermoelectric figure of merit) i označava se sa ZT, a definira se izrazom:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T$$

gdje je:

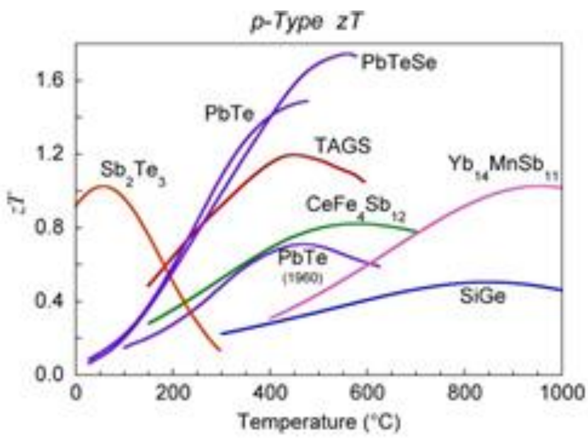
ZT – faktor izvrsnosti

α – Seebeckov koeficijent

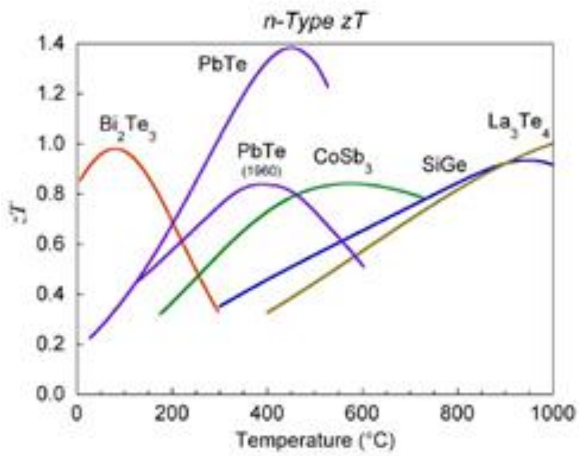
σ – specifična vodljivost materijala

κ – koeficijent toplinske vodljivosti

T - temperatura



Slika 5: Faktor izvrsnosti za termoelektrike p-tipa [6]



Slika 6: Faktor izvrsnosti za termoelektrike n-tipa [6]

Što je faktor izvrsnosti veći, to je materijal bolji termoelektrik. Danas većina materijala ima ZT manji od 1. Za određeni materijal ZT će biti veći ako mu je specifična električna vodljivost što veća, a koeficijent toplinske vodljivosti što manji. Za određeni dielektrik područje u kojem je ZT najviši dobije se kod jako dopiranih (visoko vodljivih) p-tipa i n-tipa poluvodiča (koncentraciju slobodnih elektrona ili šupljina između 10^{19} i 10^{20} po kubnom centimetru).

Problem je u tome što materijali koji imaju dobru električnu vodljivost imaju i dobru toplinsku vodljivost. Zato se za termoelektrične materijale istražuju one poluvodičke strukture koje pokazuju visoku vodljivost slobodnih nosilaca elektriciteta, a istovremeno otežavaju gibanje kvanta toplinske energije, fonona. Do danas su se najboljim pokazali spojevi iz obitelji telurita.

Na slici 5. su prikazane ovisnost ZT faktora danas najčešće korištenih termoelektrika o promjeni temperature. Za PbTe je prikazano kolika je bila vrijednost ZT faktora 1960 i kolika je danas. Može se primjetiti znatno poboljšanje zahvaljujući tehnološkom napretku. Također je vidljivo da za različita temperaturna područja maksimalni ZT imaju različiti materijali: olovo-telurid (PbTe), silicij-germanij (SiGe), bizmut-antimon legure (Bi-Sb) i dr.

Danas se korištenjem najnovijih dostignuća u području nanotehnologije intenzivno traga za materijalima koji će imati ZT veći od 1. Pri tome su od naročitog interesa kompleksne kristalne strukture u kojima se nastoji raspršiti fonone unutar jediničnih čelija strukture smanjujući tako toplinsku vodljivost, a da se ne poremeti protok elektrona, odnosno da se ne smanjuje električna vodljivost. Prema dostupnim informacijama dosegnut je ZT=2.4, a u bliskoj budućnosti se očekuje ZT=3[6]. Iako su to novi materijali čiju efikasnost tek treba testirati, obećavajući ZT doprinosi intenziviranju istraživanja i eksperimentiranja s novim termoelektricima. Za velik broj primjena materijali s koeficijentom izvrsnosti između 2 i 3 bit će konkurentni ostalim obnovljivim izvorima energije.

4. HLAĐENJE

Termoelektrični moduli se koriste za grijanje ili hlađenje ako se kroz njih protjera struja ili za generiranje električne energije ako se jedna strana grije, a druga hladi. U obje primjene najvažnija je dobra toplinska povezanost tople i hladne strane modula s okolinom i što manja toplinska vodljivost unutar samog modula kako bi se mogla održavati temperaturna razlika tople i hladne strane. Površine modula koje oko vidi glatke i ravne pod povećalom izgledaju kao na slici 7.

a) povećana glatka površina

b) spoj dviju površina

Slika 7. Dodir naizgled glatkih površina

Kada se na takvu površinu stavi hladnjak toplina prelazi samo na mjestima gdje se površine dodiruju, a to je samo oko 5% površine. Najveći dio, 95% površine se zapravo ne dodiruje. Da bi se povećala dodirna površina, za ispunjenje 95% šupljine treba koristiti termalnu pastu.

Ako se modul koristi za hlađenje, druga strana modula disipira toplinu pa je na nju potrebno montirati hladnjak koji će disipirati Jouleovu toplinu generiranu zbog električnog otpora modula i toplinu toplinske pumpe. Hladnjak treba imati što manji porast temperature tijekom rada modula, prihvatljiv je porast temperature pasivnog hladnjaka 5 do 10°C iznad temperature okoline. Za toplinske pumpe manjih snaga koriste se pasivni hladnjaci s prirodnom konvekcijom toplinskog otpora od 0.5°C/W, a često i preko 10°C/W. Hladnjaci u kombinaciji s ventilatorom koji tjera zrak za hlađenje (s prisilnom konvekcijom) s toplinskim otporom od 0.02 do 0.5°C/W su učinkovitiji. Još veću toplinsku učinkovitost po jedinici volumena imaju tekućinom hlađeni pasivni hladnjaci od 0.01 do 0.1°C/W.

5. PRIMJENA TERMOELEKTRIČNIH MODULA

Najveća prednost termoelektričnih modula je da rade bez pokretnih dijelova, što značajno pojednostavljuje održavanje i korištenje uz pouzdan i dugotrajan rad koji ne ovisi o položaju modula i okolini. Ne stvaraju buku ni električni šum tijekom rada, pa se mogu koristiti zajedno s osjetljivim elektroničkim senzorima. U usporedbi s mehaničkim sustavima za istu funkciju mnogo su manji i lakši za iste snage, a u radu ne koriste nikakve kemikalije ili plinove koji mogu biti štetni za okolinu.

Termoelektrični moduli se koriste u djelatnostima s različitim tehničkim zahtjevima: vojska, medicina, industrija, telekomunikacije, znanost i potrošačka tehnika.

Uz prikladni regulacijski krug preciznost podešavanja temperature može biti i ispod ±0.001°C.

Termoelektrični hladnjaci mogu odstranjivati toplinu od mW do nekoliko tisuća W. Najviše se koriste moduli reda veličine 100W.

Termoelektrični moduli se koriste kao hladnjaci za laserske diode, laboratorijske instrumente, elektronička kućišta i komponente i dr., Uz prikladni regulacijski krug preciznih sustava kontrole temperature točnost podešavanja temperature može biti i ispod ±0.001°C. Funkcija grijanja ili hlađenja ovisi samo o polaritetu priključenog napona.

Funkcija proizvodnje električne energije ovisi o temperaturnoj razlici tople i hladne strane modula.

Trenutno se može naći puno firmi koje proizvode termoelektrične generatore koji pretvaraju otpadnu toplinu u električnu energiju Pri tome koriste različite izvore topline (vruća ploča grijalice pećnica, plinski štednjak, štednjak na drva, itd.) koji mogu generirati snagu od desetak W do reda veličine nekoliko stotina W. Za hlađenje koriste temperaturu okoline, ventilator ili vodu. Termoelektrični generatori se najviše koriste za rasvjetu, napajanje elektroničkih uređaja i punjenje baterija.Malih su dimenzija, lagani, robusni i praktični za prenašanje.

Najsuvremeniji termoelektrici omogućuju realizaciju termoelektričnih generatora koji su po volumenu konkurentni baterijama, a po ekonomičnosti solarnim ćelijama i vjetroelektranama.

Zbog robusnosti (životni vijek modula često veći od životnog vijeka ostale opreme) zanimljivi su vojnoj industriji i svemirskim programima (svemirske letjelice, sateliti) te za primjene u nedostupnim i ekstremnim uvjetima (svjetionici, izolirani otoci).

Na udaljenim, izoliranim lokacijama robusni termoelektrični generatori koji koriste otpadnu toplinu mogu se kombinirati sa solarnom elektranom u pouzdan sustav opskrbe električnom energijom svih potrošača (senzora, aktuatora, bežičnih komunikacijskih uređaja, sustava za održavanje i praćenje procesa i dr).

U području malih dimenzija , malih snaga i malih razlika temperatura termoelektrični generatori su naročito zanimljivi u pretvorbi topline ljudskog tijela u električnu energiju. Primjer je ručni sat koji napaja termoelektrični generator snage 22µW kod temperaturne razlike od 1.5K[1].

Termoelektrični generatori zbog robusnosti i dugovječnosti mogu osigurati napajanja medicinskih pomagala poput pacemakera kojima mogu produžiti životni vijek na tridesetak godina, što je peterostruko povećanje u odnosu na današnju tehnologiju.

6.TESTIRANJE

Testiranje je provedeno u svrhu utvrđivanja mogućnosti primjene komercijalno dostupnih modula za korištenje otpadnih toplina strojeva za dobivanje električne energije.

Da bi se donijeli zaključci o mogućnosti primjene termoelektričnih generatora, nabavljena su tri različita modula M1, M2 i M3. Dimenzije modula:

- M1:duljina 40mm, širina 40mm, visina 3,6mm,
- M2:duljina 40mm, širina 40mm, visina 3,8mm,
- M3:duljina 57mm, širina 54.4mm, visina 3,4mm.

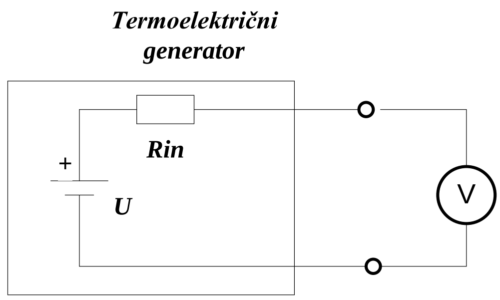
Cijene modula su također različite. Modul M1 je najjeftiniji, M2 znatno skuplji, a M3 još skuplji. Za sva tri modula provedeni su jednaki testovi uz iste uvjete. Cilj nije bio postići idealne uvjete i izvući maksimum snage iz modula, već uz realne, jednake uvjete vidjeti koja se snaga može dobiti iz pojedinih modula i kako otpor potrošača utječe na iskoristivost generirane snage.

Na termoelektrični modul je s obje strane prislonjena aluminijska pločica debljine 10mm. Da bi se smanjio toplinski otpor između aluminijskih pločica i modula, na obje strane modula nanesen je tanak sloj termalne paste. Aluminijska pločica je na toploj strani modula grijana pomoću električne grijalice, a na hladnoj strani hlađena pomoću posude s ledom. U aluminijske pločice na mjestu dodira s modulom su izbušeni utori u koje su umetnuti senzori za mjerenje temperature. Tijekom postupka mjerenja primjećeno je da na generirani napon najviše utječe kvaliteta prianjanja posude s ledom na hladnoj strani modula.

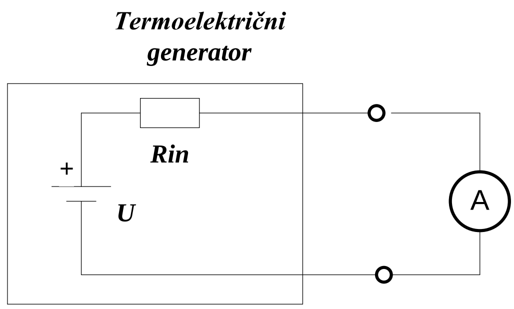
Za svaki modul izvršena su slijedeća mjerenja:

1.napona praznog hoda kod različitih razlika temperatura,
2.struje kratkog spoja kod različitih razlika temperatura,
3.struje i napona za različito opterećenje modula kod različitih razlika temperatura.

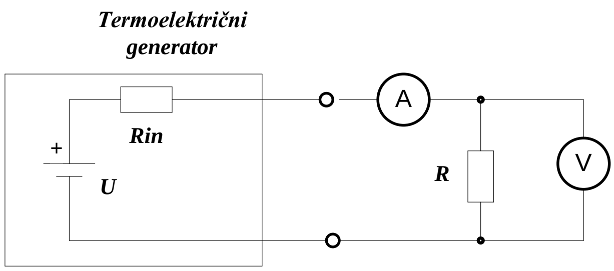
Sheme spojeva za sva tri mjerenja prikazane su na slici 8.



a) mjerenje napona praznog hoda



b) mjerenje struje kratkog spoja

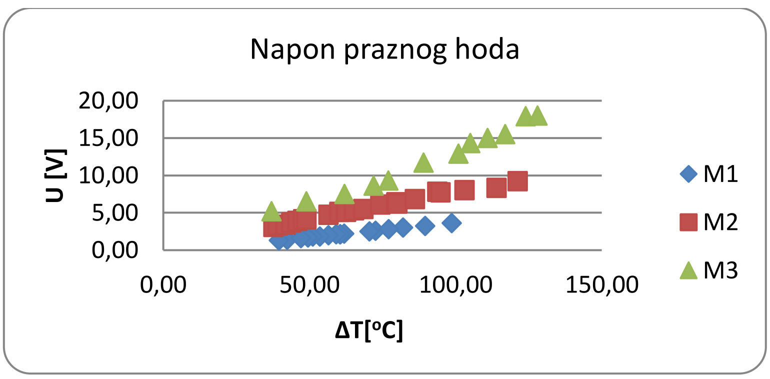


c) mjerenje struje i napona za različito opterećenje R

Slika 8: Shene spojeva za tri mjerenja

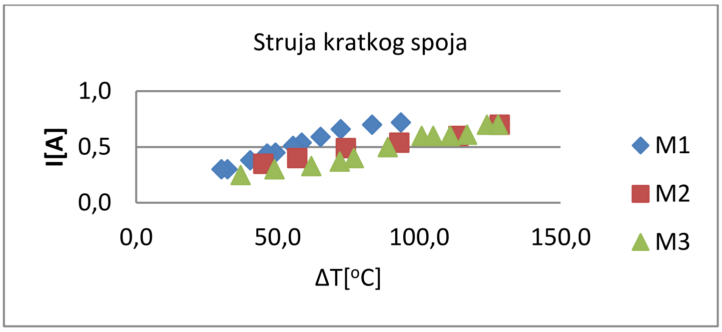
Napon praznog hoda mjeren je pomoću voltmetra spojenog na vanjske izvode termogeneratora. Topla strana modula M1 grijana je do 120°C, a modula M2 i M3 do 180°C uz istovremeno hlađenje druge strane pomoću leda. Temperatura hladne strane Tc kod najviših temperature tople strane Th nije prelazila 30°C, kod M1, 40°C kod M2 i 50°C kod M3. Za modul M1 Th nije prelazila 120°C , a za M2 i M3 190°C kako bi se ostalo u granicama dozvoljenih temperature za module. Potrebno je napomenuti da isti ΔT =Th-Tc može biti ostvaren sa npr. Tc=20°C i Tc=80°C. Viši Tc rezultira smanjenjem snage za isti teret.

Sa slike 9. se primjetiti da je modul M1 postigao maksimalni napon praznog hoda oko 4V, M2 oko 10V i M3 oko 18V.



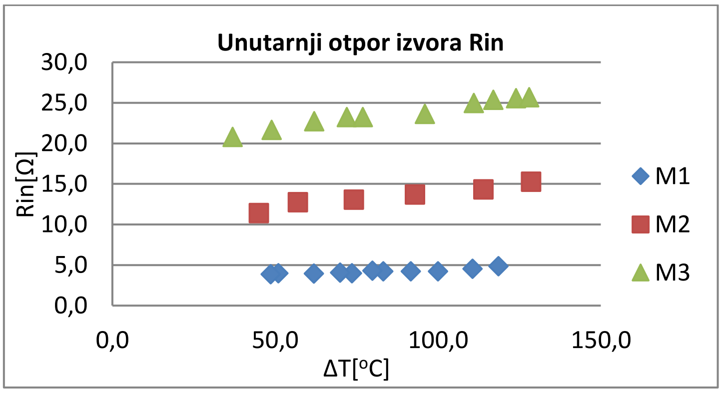
Slika 9: Ovisnost napona praznog hoda U o razlici temperature ΔT

Struja kratkog spoja mjerena je pomoću ampermetra spojenog na vanjske izvode termogeneratora. Postupak mjerenja za različite temperature je obavljen uz iste uvjete kao i prethodni. Slika 10. Prikazuje dobivene rezultate. Može se primjetiti da je maksimalna struja kratkog spoja približno jednaka za sve module unatoč različitim naponima praznog hoda. To je zbog većeg unutrašnjeg otpora modula M2 i M3.



Slika 10: Ovisnost struje kratkog spoja I o razlici temperature ΔT

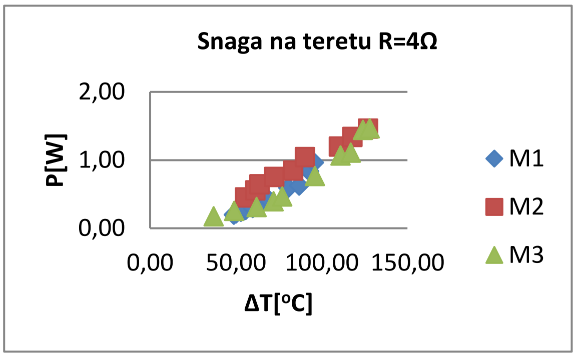
Na temelju izmjerene struje kratkog spoja prema slici 8b i napona praznog hoda prema slici 8.a može se dobiti unutarnji otpor termogeneratora kao izvora: Rin=U/I Kako se Rin mijenja s promjenom razlike temperature, prikazano je na slici 11..

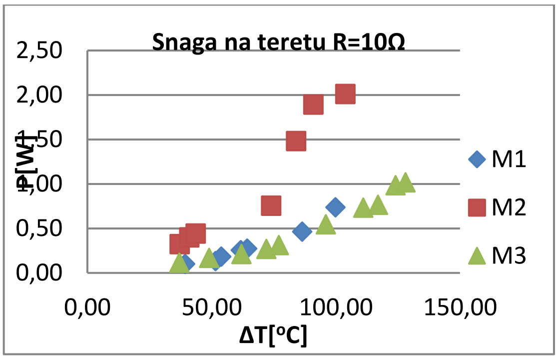


Slika 11: Ovisnost unutarnjeg otpora termogeneratora Rin o razlici temperature ΔT

Termogenerator M1 ima unutarnji otpor oko 5 Ω, M2 oko 15 Ω i M3 od 20 do 30 Ω. Vidi se da unutarnji otpor termogeneratora blago raste s porastom ΔT.

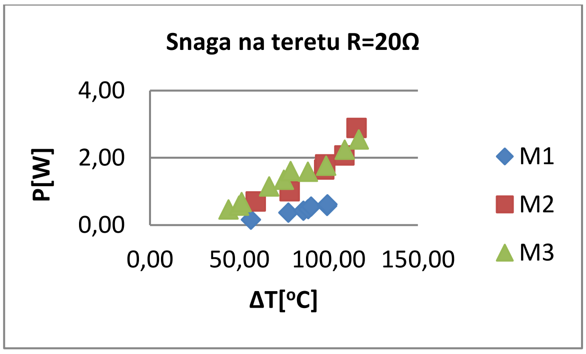
Mjerenje snage P kao umnoška struje I napona (P=U·I) je provedeno na otpornicima od 4Ω, 10Ω, 20Ω i 40Ω prema slici 8c. Slika 12 prikazuje postignute snage za sva tri modula

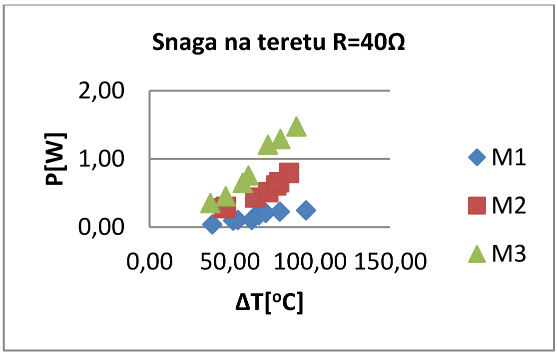




a) Snaga na teretu R=4Ω

b) Snaga na teretu R=10Ω





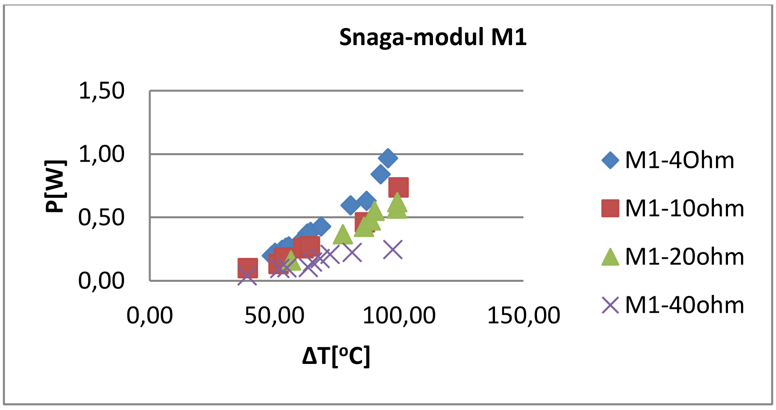
c) Snaga na teretu R=20Ω

d) Snaga na teretu R=40Ω

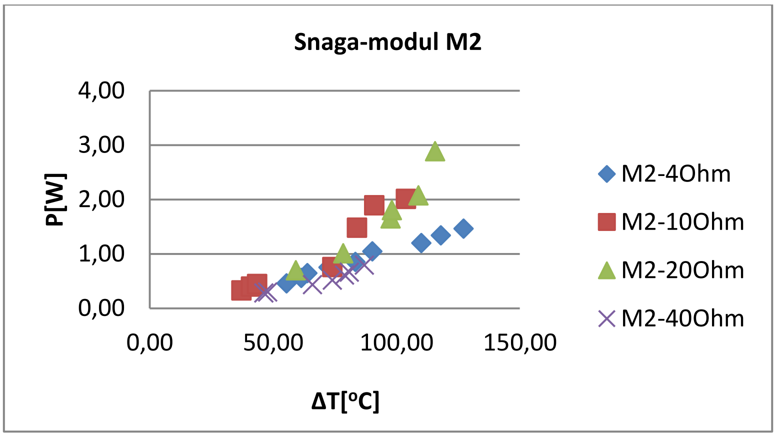
Slika 12: Prikaz postignutih snaga za sva tri modula

Na temelju dijagrama slike 12. može se zaključiti koji modul će i uz koji otpor za određenu razliku temperature dati potrošaču maksimalnu snagu. Vidi se da modul M1najveću snagu daje otporu od 4 Ω, modul M2 od 10 do 20 Ω, a modul M3 oko 20 Ω.

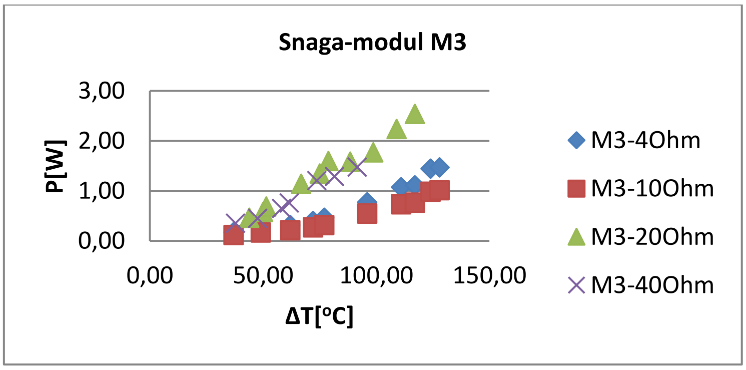
Slika 13 prikazuje za svaki modul posebno koju snagu daje za različite terete. Na temelju dijagrama se može za određenu razliku temperature vidjeti očekivana korisna snaga na otpornicima.



Slika 13a; Prikaz postignute snage modula M1 za svaki otpornik



Slika 13b: Prikaz postignute snage modula M2 za svaki otpornik



Slika 13c: Prikaz postignute snage modula M3 za svaki otpornik

7.ZAKLJUČAK

Iako je iskoristivost topline u električnu energiju mala, zbog činjenice da se koriste otpadne topline i da se faktor izvrsnosti termoelektrika povećava, interes za termoelektrične module neprekidno raste. Zbog toga su termoelektrični moduli i termoelektrični generatori sve zastupljeniji na tržištu. Pri tome se koriste generatori u rasponu snaga od μW do kW. Testirani moduli upućuju na zaključak da skuplji moduli daju veću gustoću energije po jedinici volumena na višim temperaturama, međutim financijski su isplativiji jeftiniji moduli koji će s većim brojem jeftinih modula nadoknaditi nedostatak manje snage. Budući da su moduli malih dimenzija, realizacija termogeneratora snaga reda veličine kW može biti konkurentna vjetroelektranama i solarnim elektranama.

REFERENCE

[1] G. Jeffrey Snyder ; Small thermoelectric generators Electrochemical Society Interface,vol.17,page 54-56 Sep 2008

[2] Saniya LeBlanc; Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications, Sustainable Materials and Technologies 1–2 (2014) 26–35

[3] Changwei Liu, Pingyun Chen, Kewen Li: A 1 KW Thermoelectric Generator for Low-temperature Geothermal Resources, PROCEEDINGS, Thirty-Ninth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, February 24-26, 2014

[4] Dr. HoSung Lee: Optimal Design of Thermoelectric Generators for Low Grade Heat Recovery, 2014 http://homepages.wmich.edu/~leehs/ME695/Optimum%20Design%20of%20Thermoelectric%20Devices%20for%20class.pdf, dostupno svibanj 2017.

[5]I. Šumiga, M. Grđan, J. Huđek: Termoelektrični moduli – fizikalne osnove i smjernice za uporabu, dvobroj 1-2, Tehnički glasnik Veleučilišta Varaždin, Listopad,2007.

[6]http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/, dostupno svibanj 2017.

[7] http://educypedia.karadimov.info/library/2006_deer_fairbanks.pdf, dostupno svibanj 2017.

[8] http://ect2008.icmpe.cnrs.fr/Contributions/0-PL-00-Fairbanks.pdf, dostupno svibanj 2017.

ANALYSING COMPLIANCE OF A PROJECTS SET WITH STRATEGIC OBJECTIVES OF A CONSTRUCTION COMPANY

Ivan Trifonov[1], Kostiantyn Dikarev[1], Oleksandra Kuzmenko[1], Matija Orešković[2]

[1] State Academy of Civil Engineering and Architecture Dnipro, Ukraine, 24-A Chernishevskogo str.
[2] University North, Department of Civil Engineering, 104. brigade 3, Varaždin, Croatia

Review paper / Pregledni rad

Abstract

We offered the methods of the analysis of projects portfolio to strategic purposes of organization facing the analysis of market position of an enterprise.

***Keywords**: projects portfolio, strategy of organization, formation of projects portfolio.*

Corresponding author: Ivan Trifonov, Vo_ron@ukr.net,

1. INTRODUCTION (PROBLEM SETTING IN GENERAL AND ITS CONNECTION WITH THE LATEST RESEARCH AND PUBLICATIONS)

In increasing frequency construction organizations suffer from inadequacy between their aims and investments, the facts show that only in the USA about 40% of investments into projects and programs (project portfolios) does not give expected profits, analogically in other branches [1].

The majority of organizations where our authors had to work with, could not even exactly formulate what is included into their projects portfolio [2, 3].

In absentia of formalized stages of projects management permitting to evaluate which resources the organization has to implement projects, its authority often tries to start more projects than it is able to realize. As a result, there is a delay of execution and various organization subdivisions forced to fight to possess necessary resources.

The majority of organizations use the formal approach to form a projects portfolio in order to understand which new initiatives will be included to projects portfolio of organization or which projects will be prolonged later. The initiatives (future projects) it is a business offer, definitely sufficient to understand which profit can be gained from this offer and how much they correspond to strategic aims of organization. By the way, there are many questions:

- Which initiatives should be included into projects portfolio?
- Which projects should be prolonged and which ones to complete hard?
- How to define the risks in the large according to projects management and work out the methods of their response?
- How much will it have to spend resources (budget and labour resources) to implement your ideas?
- The end how to balance the portfolio taking into consideration strategic aims of the organization excluding not necessary initiatives from the portfolio.

The more important criterion of using such an approach is that the majority of projects closely connected and to consider each project is no to purpose, such actions may lead to the wrong evaluation of projects and further to the improper managerial solution which can entail big time and resources.

It is necessary to remember that it is not only financial constituent of the project i.e. as the result of estimation non-profitable but strategically important object on which we spend the most part of our budget of organization will affect in future. Development of such project only from financial point of view (profitability of the project in short and long term prospects) will give the proper understanding at whole according to the organization, in the end it happens one-sided understanding of project results.

2. TASK SETTING (FORMULATION OF AIMS AND METHODS OF RESEARCH)

There are four main problems with portfolio projects [3, 4]:

1. Unnecessary quantity of simultaneously performed projects, which duplicate each other often.
2. Improper choice of projects, implementation of projects not valuing for the organization.
3. Lack of coordination of performed projects with strategic aims of organization.
4. Imbalance of portfolio projects

The purpose of the article is the development of the methods of formation of projects portfolio of organization, which allow avoiding improper choice of projects not valuable for organization and maximally tie up executing projects with strategic aims of the organization.

3. RESULTS (SUMMARY OF THE MAIN MATERIAL WITH RESEARCH OF THE SUBSTANTIATION OF GAINED SCIENTIFIC RESULTS)

Strategic purposes of organization can be different. The most typical are: profitability increasing of organizations, expanding of share of market, correspondence of its activity to legislation demands, improving of clients service and implementation of new markets.

The notion of «portfolio of strategic aims" to the same extent is used either for non-commercial organizations which aims are to find new sources of financing, security enhancement, defects decreasing etc. The constituent of "portfolio of strategic aims» of organization permits everyone to see how their work directly influences the achievement of certain aims. [2].

The stages of formation of projects portfolio begin with the creation of general view of organization, which implements it. View concludes sufficiently high level of uncertainty in three aspects – business aspects (opportunities connected with environment), technical aspects (directly innovation potential of an enterprise), managerial (competence level of organization) [3, 4].

The given aspects are the main directions of organization development: business solutions (new markets entry etc.); technical solutions (organization development directed at improvement of technological processes of manufacturing products); managerial solutions (development of corporate culture and organization staff).

The model of uncertainty aspects in formation of projects portfolio may be represented as a triangle with coordinate system where the organization is being developed and the data of axis are unorthogonal i.e. interdependent.

With the help of the given model on the base of three main aspects project manager can make decisions not only concerning the choice of the project into portfolio but the degree of correspondence of the project directing at the development of the organization (strategic aims of organization).

From the above stated there are three variants of the formation of portfolio of the organization considering that strategy of organization is directed at one aspect and all the projects should be directed at the implementation of concrete aspect; organization has chosen two development directions (the third aspect in this case has «floating» meanings);

organization tries to hold in sight all the three aspects of organizational policy, respectively for the choice of the project it is necessary not only to know accurate coordinates of the project but to determine the coordinates of organization.

Besides, above-mentioned strategies we should emphasize three types of policies in strategy implementation. They are policy of achievement, conservation and avoidance.

The given model can be represented as a game where each aspect is a separate member. At that, it is expedient to emphasize that aspect which in given situation is key. It is determined depending on the direction of organization development and chosen policy.

We will introduce denominations. Let $f_1\ f_2, f_3$ – business criteria reflecting the degree of the achievement of above-mentioned aspects. Supposing that there is a vector x=(x1,x2,x3), where its elements $x_1 \in X_1$, $x_2 \in X_2$, $x_3 \in X_3$ reflect applied strategies (business decisions, technical solutions, managerial solutions); X_1, X_2, X_3 – acceptable multitude from which the meanings of the aspects are chosen (operating part).

We will consider the given game from the position i-th aspect ($i = 1,2,3$). In each case, it is natural that $f_i(x) = f_i(x_1, x_2, x_3) \rightarrow \max\limits_{x_i \in X_i}$ at that operating part cannot influence the rest parts.

Using the above-mentioned policies of organization, we can gain three variants of magnitude. From the theory of games to determine the meaning of optimal vector of organization development, we can use three variants of choice (maximin, minimax and superposition) [5], which in their turn provide the correspondence of vector with three possible organization policies: achievement, conservation and avoidance i.e. for i-th operating part the policy of avoidance will be represented as following:

$$\min_{x_i \in X_i (j \neq i)} f_i(x_1, x_2, x_3) \rightarrow \max_{x_i \in X_i} \qquad (1)$$

The peculiarity of maximin criterion is that it orients to choose safer variant. It is mainly used when the actions are directed at satisfying vital needs and it is necessary to provide success at any possibilities (policy of avoidance).

Minimax criterion (optimism criterion) is directed at guaranteed gain achievement (if it is minimal) and it reflects the policy of achievement:

$$\max_{x_j \in X_j (j \neq i)} f_i(x_1, x_2, x_3) \rightarrow \min_{x_i \in X_i} \qquad (2)$$

The policy of conservation in this case is not reflected by any methods as much as in this policy the meaning of vector is given from outside in each of the aspects.

4. CONCLUSIONS AND PROSPECTS OF FURTHER RESEARCH IN THE GIVEN FIELD

We have elaborated the methods of the analysis of the correspondence of projects portfolio with strategic aims of organization permitting to coordinate executing projects with strategic aims of construction organization.

The further research will deal with tasks solution, general for the majority of organizations in projects portfolio formation: ranking and coordination of simultaneously performed projects; implementation of projects not valuable for construction organization; imbalance of the structure of projects portfolio.

REFERENCES

[1] Кендалл, И. Современные методы управления портфелями проектов и офис управления проектами [Текст] / И. Кендалл, К. Роллинз. – М. : ЗАО „ПМСОФТ", 2004. – 576 с.

[2] Бенко, К. Управление портфелями проектов [Текст] / К. Бенко, Мак-Фарлан, Ф. Уоррен. – М. : ООО «И.Д. Вильямс», 2007. – 204 с.

[3] Белоконь, А. И. Формирование портфеля проектов организации с учетом стратегии реструктуризации [Текст] / А. И. Белоконь, И. В. Трифонов, С. В. Антоненко, А. И. Мазуркевич // Строительство, материаловедение, машиностроение : сб. научн. тр. ПГАСА. – Днепропетровск, 2009. – Вып. 48. – Ч.3. – С. 39–43.

[4] 4Тріфонов, І. В. Ціннісно-орієнтоване управління програмами в умовах невизначеності внутрішнього середовища [Текст] : монографія / І. В. Тріфонов. – Дніпропетровськ : Вид. ПП «Свідлер А. Л.», 2013. – 230 с.

[5] Мазуркевич, А. И. Модель оценки качества в проектах реструктуризации [Текст] / А. И. Мазуркевич // Теорія і практика металургії : зб. наук. пр. НМетАУ. – Дніпропетровськ, 2011. – Вип. 5-6 (82-83). – Ч. 1. – С. 109–114.

UTJECAJ SVOJSTAVA TISKOVNE PODLOGE NA KARAKTERIZACIJU BOJA U FLEKSOTISKU U SKLADU S ISO SPECIFIKACIJAMA

THE INFLUENCE OF PRINTING SUBSTRATE PROPERTIES ON COLOR CHARACTERIZATION IN FLEXOGRAPHY ACCORDING TO ISO SPECIFICATIONS

Dean Valdec[1], **Petar Miljković**[1], **Sanja Zlatić**[1], **Martina Friščić**[2]

[1] Sveučilište Sjever, Odjel za medijski dizajn, Trg Žarka Dolinara 1, Koprivnica, Hrvatska
[2] Rotoplast d.o.o., Poduzetnička 7, Sv. Nedjelja, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Fleksotisak se naširoko koristi u industriji ambalaže zbog sposobnosti tiska na različite tiskovne podloge čije površinske karakteristike znatno utječu na kvalitetu reprodukcije. Stoga ovo istraživanje uspoređuje najvažnije parametre kvalitete grafičke reprodukcije u skladu sa standardom ISO 12647-6 za tri razreda tiskovne podloge: nepremazani i premazani papir te OPP foliju. Primarni je cilj istražiti kako tiskovni proces u kombinaciji s različitom tiskovnom podlogom utječe na karakteristike boje na otisku. Nakon tiska kolor-testne forme izvršena je karakterizacija otisaka, a dobiveni rezultati služe kao smjernice i preporuke za jednostavniju i lakšu kontrolu reprodukcije. Zaključeno je da postojeći standard daje samo okvirne preporuke te da je karakterizaciju procesa potrebno uskladiti s očekivanjima kupaca.
Ključne riječi: *tiskovna podloga, kvaliteta otiska, ISO specifikacije, fleksotisak*

Abstract

Flexoprint is widely used in the packaging industry due to the fact that the print can be adapted to various printing substrates, whose surface characteristics substantially affect the reproduction quality. Accordingly, this research comprises the comparison of the most important quality parameters of graphic reproduction in accordance with the ISO 12647-6 Standard for three types of printing substrates: uncoated and coated paper and OPP foil. The main goal is to investigate the effect of the printing process in combination with various printing substrates on the color characteristics on the print. After printing color-test form, the characterization of prints was carried out. The obtained results serve as the guidelines and recommendations for an easier and simpler control of reproduction. It has been concluded that the existing standard provides only basic recommendations. Accordingly, the characterization of the process should be adjusted to customers' expectations.
Keywords: *printing substrate, print quality, ISO specifications, flexography*

Dean Valdec, dean.valdec@unin.hr

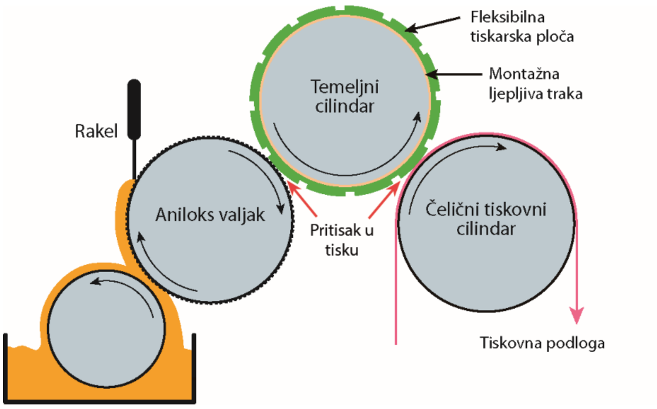
1. UVOD

Fleksotisak je tehnika tiska koja rabi savitljive fotopolimerne ploče s uzdignutim tiskovnim elementima s izravnim tiskom na podlogu. Vrlo je osjetljiva tehnika tiska, a tiskovna se forma lako prilagođava svim tiskovnim podlogama. Upravo radi svoje podatnosti i mekoće, ploča pod utjecajem tlaka i bojila niske viskoznosti može proizvesti ekstremno visok prirast rastertonske vrijednosti. Tiskovna je forma značajan segment cjelokupnog procesa koji fleksotisku daje određene prednosti. Zahvaljujući elastičnim tiskovnim elementima, ovom je tehnikom tiska moguće tiskati na najrazličitijim upojnim i neupojnim tiskovnim podlogama, kao što su: tanki filmovi, fleksibilne i čvrste folije, gotovo svi papiri, kartoni različitih debljina i gramatura, pakirni materijali hrapave površine i sl. [1].

Površinska svojstva tiskovne podloge imaju veliki utjecaj na kvalitetu otiska. Kod papira se površina dodatno oplemenjuje doradnim procesima (premazivanjem, impregniranjem, pergamentiranjem i laminiranjem). Najčešći je postupak papirne dorade premazivanje, stoga papire dijelimo na nepremazane (naravne) i premazane papire [2].

Fleksotiskarski proces omogućuje visoku kvalitetu grafičke reprodukcije, gotovo fotografsku. Prilikom tiska moraju postojati ciljne vrijednosti i tolerancije za cjelokupni proces, uključujući sastav i viskoznost bojila, debljinu ploče i konzistentnost rasterskog elementa, samoljepivu montažnu traku te uvjete tiska (postavke pritiska i brzine tiska) za dosljedno postizanje ciljeva proizvodnje. [3]

Cjelokupni proces fleksotiska sastoji se od velikog broja utjecajnih parametara koje je potrebno standardizirati za pojedine uvjete tiska (slika 1). Koncepcija standardizacije reprodukcijskog procesa uključuje sve faktore koji su prisutni u proizvodnom procesu, a utječu na kvalitetu finalnoga tiskanog proizvoda. Grafička priprema, izrada tiskovnih formi, tisak i tiskovne podloge kojima se koristi u procesu, moraju se međusobno uskladiti i optimizirati s ciljem ostvarenja što kvalitetnije reprodukcije u fleksotisku. Stoga sve faze tehnološkog procesa unutar jedinstvenoga radnog slijeda moraju biti karakterizirane, što je osnovni preduvjet za standardizaciju cjelokupnog procesa.



Slika 1: Značajniji utjecajni parametri u procesu otiskivanja fleksotiskom

Najčešći, ali i najučinkovitiji način postizanja vrhunske kvalitete tiska je usklađivanje s ciljnim vrijednostima standarda ISO 12647-6. Međutim, mnoge tiskare postavljaju svoje vlastite standarde kombinirajući različite linijature i volumene anilox valjka s pomoću kojih karakteriziraju pojedine tiskovne procese u skladu s pojedinim razredom tiskovne podloge.[4]

2. METODOLOGIJA

Sljedeće poglavlje opisuje metodologiju istraživanja utjecaja tiskovne podloge na karakteristike kolorne reprodukcije kod tri vrste tiskovnih podloga s ciljem usporedbe kvalitete reprodukcije i optimizacije proizvodnog procesa. Okvir za istraživanje koji opisuje svrhu i proces istraživanja prikazan je na slici 2.

Slika 2: Okvir za istraživanje

2.1. Izrada fotopolimerne ploče

Eksperimentalni dio ovog rada započinje izradom testne forme koncipirane tako da omogući evaluaciju kvalitete rasterske reprodukcije, primjenom prihvatljivih i potvrđenih metoda i tehnika istraživanja. Testna forma kojom se koristi u eksperimentu prikazana je na slici 3.

Slika 3: Izgled testne forme za tisak

Testna je forma u boji i sastoji se od sljedećih elemenata:

- mjernih polja sa stepenastim prijelazom u rasponu od 0 – 100 %
- testnog klina Ugra / Fogra za evaluaciju svih bitnih karakteristika kolor-reprodukcije
- *flexo iO chartom* za određivanje ukupnog raspona boja na otisku
- elemenata za evaluaciju veličine teksta (od 2 – 12 pt) i debljine linija (od 0,05 – 0,50 mm)
- kolor-slika za potrebe vizualne evaluacije otiska.

Fotopolimerna ploča izrađena je s pomoću digitalne tehnologije LAMS s definiranim sljedećim postavkama: linijatura 150 lpi, konvencionalni AM raster s okruglim oblikom rasterskog elementa, kutovi rastera (7,5°; 37,5°; 67,5° i 82,5°) i razlučivost 2540 dpi.

2.2. Tisak

Polimerna se ploča montira na temeljni cilindar komercijalnog, šesterobojnog fleksotiskarskog stroja Nilpeter FB4200, a otiskivanje se izvodi načelom „iz role u rolu" brzinom tiska od 60 m/min. Za vrijeme tiskovnog procesa tiskovna podloga prolazi između temeljnog i tiskovnog cilindra. Da bi pritisak u tisku bio odgovarajući, razmak između njih mora biti optimalan. Lagani pritisak vrlo je bitan za kvalitetnu reprodukciju jer sprječava halo-efekt i optimizira prirast RTV-a [5]. Često nije lako tiskati s laganim pritiskom, prvenstveno zbog karakteristika površine tiskovne podloge, neujednačene visine tiskovnih elemenata ili vrste posla koji se tiska (tisak punih tonova, kombinirani tisak ili procesni tisak). Lagani pritisak je najmanji potrebni pritisak da se bojilo prenese s aniloks valjka na tiskarsku ploču i s ploče na tiskovnu podlogu [6].

Specifikacija tiska:

- Fleksotiskarski stroj: Nilpeter FB4200
- Flekso bojilo: PULSE SLM UV Process CMYK
- Tiskovna širina: 330 mm
- Tiskovna dužina: 490,00 mm
- Linijatura aniloks valjka: 405lpi
- Volumen aniloks valljka: 3,1BCM
- Tiskovna podloga: nepremazani i premazani papir, folija.

Tiskovni je eksperiment zamišljen tako da se testna forma otiskuje s pomoću procesnih CMYK UV bojila na tri različite tiskovne podloge, dok se drugi parametri drže konstantnima, uključujući brzinu i pritisak u tisku te karakteristike samoljepive montažne trake i aniloks valjka. Odabrane tiskovne podloge iz različitih su kvalitativnih razreda s različitim fizičkim i optičkim svojstvima (poroznost, sjaj, površinska energija, opacitet, gramatura).

Specifikacija triju odabranih tiskovnih podloga:

- nepremazani, bijeli, strojno glatki papir za samoljepive etikete, HERMAwhite (601), gramature 72 g/m2, opaciteta 83 %;
- polusjajni jednostrano premazani, bijeli papir za samoljepive etikete, HERMAextracoat (242) gramature 80g/m2, opaciteta 86 %, sjaja 30 %;
- bijeli, visokosjajni, neprozirna OPP folija za samoljepive etikete, Treofan DECOR – LWD, debljine 38 µm, gramature 23,5 g/m2, opaciteta 82 %, sjaja 65 %.

Folije i filmovi obično se definiraju kao tanki sloj sintetičkog polimera. Stoga je nužna predobrada folija i filmova koja znatno utječe na njihovu površinsku napetost i omogućuje da se bojilo veže na površinu tiskovne podloge i time smanjuje poteškoće prilikom tiska.

2.3. Evaluacija otisaka

Kako bi se mogli uspoređivati rezultati istraživanja, bitno je da se tiskovni eksperiment odvija u kontroliranim uvjetima. Svaka od odabranih pojedinih vrsta tiskovne podloge pripada zasebnoj kvalitativnoj skupini. Izmjerene CIELCH vrijednosti procesnih boja na otiscima moraju biti usklađene s ciljnim vrijednostima prema standardu ISO 12647-6, odnosno unutar granica dopuštenog odstupanja.

Denzitometrijske i kolorimetrijske vrijednosti na otiscima mjerene su s pomoću spektrometra X-Rite Exact (geometrija 45°/0°, standardna vrsta rasvjete D50, neutralni filtar (No), kut mjerenja 2°, veličina otvora 2 mm). Kao rezultat mjerenja uzeta je srednja vrijednost triju mjerenja svakoga pojedinog polja za svaku osnovnu boju tiska.

Prirast rastertonske vrijednosti (engl. *Dot Gain*, *Tonal Value Increase*) kao prvi ispitivani pokazatelj kvalitete reprodukcije razlika je između stvarne pokrivenosti u odnosu na nominalnu pokrivenost polja koje mjerimo. Prirast RTV-a u tisku nikad se u potpunosti ne kompenzira jer će rezultirati presvijetlom reprodukcijom. Kontrolirani prirast RTV-a u skladu sa standardom u potpunosti je prihvatljiva pojava.

Relativni tiskovni kontrast (eng. *Print Contrast*) kao drugi ispitivani pokazatelj kvalitete reprodukcije mjeri sposobnost tiskovnog procesa da reproducira tamne tonove. Cilj je postizanje što većeg raspona tonskih vrijednosti uz optimalno obojenje za određeni tiskarski proces [7].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Kolorimetrijska razlika

Na temelju izmjerenih CIELCH vrijednosti za puni ton primarnih CMY i sekundarnih RGB boja za tri vrste tiskovnih podloga i ciljne vrijednosti definirane prema standardu ISO 12647-6:2012(E) [8], proračunava se razlika u tonu boje i uspoređuje s dopuštenim odstupanjima u tonu boje (Tablica 1). Dopušteno odstupanje za puni ton za procesne boje prema navedenom standardu iznosi Δh_{ab} < 6°.

Tablica 1: Razlika u tonu (Δh_{ab}) za CMY i RGB boje u skladu sa standardom ISO 12647-6:2012(E)

DeltaH / Lch													
	h (ISO 12647-6)	Nepremazani papir				Premazani papir				OPP folija			
		L (%)	C_{ab} (%)	h_{ab} (°)	Δh_{ab}	L(%)	C_{ab} (%)	h_{ab} (°)	Δh_{ab}	L (%)	C_{ab} (%)	h_{ab} (°)	Δh_{ab}
C	233,00	58,43	46,12	234,51	**1,51**	53,77	61,37	231,36	**1,64**	56,46	62,06	233,16	**0,16**
M	357,00	51,74	60,69	359,47	**2,47**	46,18	75,63	0,17	**3,17**	48,47	70,28	350,44	**6,56**
Y	93,00	87,11	74,64	91,20	**1,80**	88,03	96,04	91,46	**1,54**	87,38	84,19	94,46	**1,46**
R	36,00	50,19	69,78	31,92	**4,08**	45,25	89,35	36,37	**0,37**	45,91	80,69	33,47	**2,53**
G	160,00	54,14	49,06	150,47	**9,53**	47,67	72,14	157,01	**2,99**	50,24	71,49	155,68	**4,32**
B	296,00	32,19	36,01	296,60	**0,60**	18,84	50,51	298,49	**2,49**	22,97	55,62	294,56	**1,44**
		avg_{CMY} =1,93°				avg_{CMY} =2,12°				avg_{CMY} =2,73°			

Rezultati pokazuju da su razlike u tonu za sve procesne boje kod sve tri vrste tiskovnih podloga unutar dopuštenih tolerancija, osim za *magentu* kod OPP folija gdje je vrijednost razlike u tonu nešto iznad gornje granice i iznosi $\Delta h_{ab,\,M}$ = 6,56°. Srednja vrijednost razlike u tonu za procesne boje za sve tri vrste tiskovnih podloga znatno je ispod gornjih dopuštenih granica (Δh_{ab} < 6°) i za nepremazani papir iznosi 1,93°, za premazani papir 2,12° i za OPP foliju 2,73°. Takve vrijednosti pokazuju upravo suprotno od pretpostavki da će najveća odstupanja biti upravo kod nepremazanog papira zbog njegovih relativno slabih površinskih svojstava u odnosu na ostale tiskovne podloge. Općenito gledajući, minimalne vrijednosti razlike u tonu zabilježene su kod *cyana*, a maksimalne vrijednosti kod *magente*. Vrijednosti razlike u tonu za sekundarne boje nisu uvrštene u izračun srednje vrijednosti i namijenjene su samo za informativne svrhe.

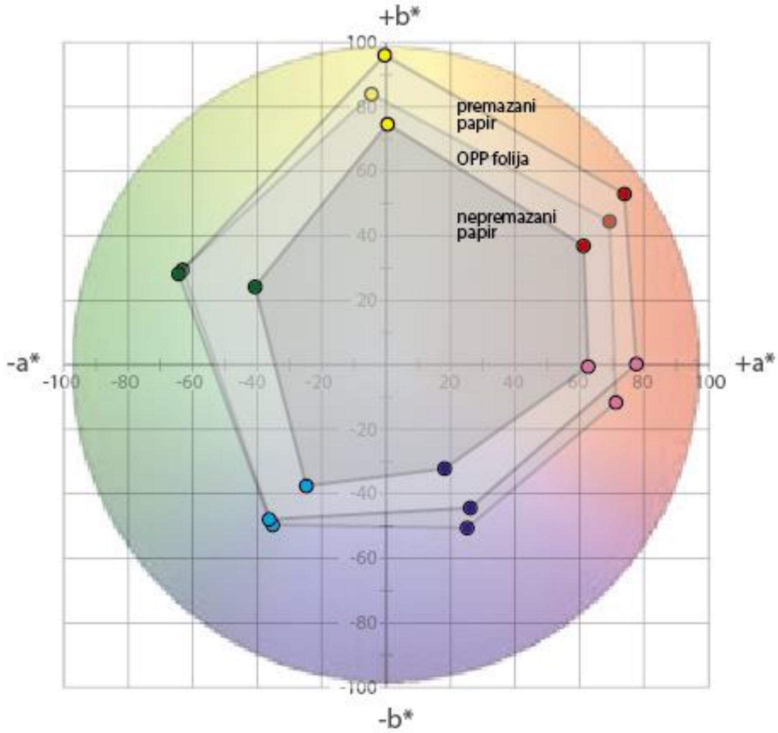
Tablica 2: CIE LAB vrijednosti ispitivanih tiskovnih podloga te preporučene vrijednosti prema standardu

Tiskovna podloga	L* (%)	a*	b*
Nepremazani papir	91,55	1,48	2,80
Premazani papir	93,55	0,76	3,25
OPP folija	91,01	0,21	-4,44
ISO 12647-6	>88	–3 to +3	–5 to +5

Prema navedenom standardu preporučene CIE L*a*b* vrijednosti za tiskovnu podlogu definirane su u sljedećem rasponu: za L* (>88), za a* (od –3 do +3) i za b* (od –5 do +5). Iz tablice 2 može se uočiti da sve ispitivane tiskovne podloge zadovoljavaju navedene kriterije. Vrijednost svjetline kod svih tiskovnih podloga veća je od 91 %. Prema tome, bilo je za očekivati da će i reprodukcija procesnih boja biti u granicama tolerancije.

3.2. Raspon boja na otisku

Usporedba reprodukcije boja kod tri ispitivane tiskovne podloge prezentirana je s pomoću raspona boja na otisku. Na temelju izmjerenih CIELAB vrijednosti primarnih i sekundarnih boja konstruirana su tri šesterokuta unutar ab dijagramu koji prikazuju raspon reproduciranih boja za pojedinu vrstu tiskovnih podloga (slika 4).



Slika 4: Prikaz raspona boja u ab dijagramu za tri odabrane tiskovne podloge

Najmanji raspon boja očekivano je zabilježen kod nepremazanog papira i znatno je manji od preostalih dviju vrsta tiskovnih podloga. Nadalje, raspon boja premazanog papira neznatno je veći nego kod OPP folije, što je posve suprotno od postavljenih pretpostavki. Širi gamut kod premazanog papira u odnosu na OPP foliju zabilježen je u crvenom i žutom području ab dijagrama, dok u zelenom i plavom području nema značajnih odstupanja. Takve rezultate gamuta kod premazanog papira i OPP folije možemo djelomično iščitati iz LAB vrijednosti za tiskovne podloge. Razlika u koordinati b (Δb) između navedenih tiskovnih podloga iznosi 7,69 što znači pomak iz plavog prema žutom području ab dijagrama (slika 4).

3.3. Prirast rastertonske vrijednosti

Kvaliteta otiska u suvremenoj grafičkoj tehnologiji vezana je uz kvalitetno reproduciranje rasterskih elemenata, a primjenom denzitometrijske metode mogu se odrediti sve bitne karakteristike rasterskog otiska.

Jedan od ključnih faktora koji utječu na kvalitetu i vjernost rasterske reprodukcije je promjena veličine rasterskog elementa koja može rezultirati pomacima u tonu i obojenju. Stoga je definiranje prirasta RTV-a značajan parametar u karakterizaciji proizvodnih procesa. Tablica 3 prikazuje vrijednosti prirasta RTV procesnih boja izmjerenih na dva karakteristična mjerna polja (40 % i 80 %) za tri vrste tiskovnih podloga. U tablici se također nalaze i preporučene vrijednosti u skladu s ISO-vim specifikacijama koje služe za usporedbu.

Tablica 3: Prirast RTV procesnih boja za tri odabrane tiskovne podloge

ToneValueIncrease CMYK@40 % / 80 %						
	Nepremazani		**Premazani**		**OPP folija**	
	40 %	80 %	40 %	80 %	40 %	80 %
C	22,50	10,20	21,00	11,30	20,30	13,10
M	23,30	10,40	22,20	13,10	21,60	12,10
Y	23,60	12,60	19,40	12,00	19,20	12,90
K	24,70	10,70	21,50	11,90	22,50	13,00
ISO 12647-6	18,2	11,0	18,2	11,0	18,2	11,0

Dobiveni rezultati prirasta RTV-a kod svih ispitivanih tiskovnih podloga pokazuju nešto veće vrijednosti od preporučenih. Prirast RTV-a u srednjim tonovima za procesne boje (kod 40 % RTV-) je najveći kod nepremazanih papira (4-6 % RTV-a veći od ISO-ove preporuke) dok je kod premazanih papira i OPP folije očekivano manji (1-2 % RTV-a veći od ISO-ove preporuke). U tamnim tonovima (kod 80 % RTV-a) vrijednosti prirasta RTV-a su kod svih tiskovnih podloga veće od ISO-ovih preporuka za 1-2 % RTV-a.

3.4. Relativni tiskovni kontrast

Otisak bi, u pravilu, trebao imati što veći tiskovni kontrast. Da bi se to postiglo, puni tonovi moraju imati što veću gustoću obojenja, a da raster još uvijek bude otvoren. Povećanjem obojenja tiskovni se kontrast povećava samo do određene granice. Daljnim povećanjem obojenja rasterski elementi se zapunjavaju te tiskovni kontrast ponovno pada. Optimalno obojenje za određeni tiskarski proces može se odrediti s pomoću relativnoga tiskarskog kontrasta na osnovi mjerenja tričetvrtinskoga rasterskog polja. Kod procesnih CMY boja mjeri se na 70 % RTV-a, dok se za crnu boju mjeri na 80 % RTV-a.

Tablica 4: Tiskovni kontrast procesnih boja za tri odabrane tiskovne podloge

PrintContrast CMY@70 %, K@80 %			
	Nepremazani	**Premazani**	**OPP folija**
C	34,50	46,20	36,10
M	35,7	41,40	36,10
Y	26,70	40,20	30,90
K	23,60	32,80	24,20

Dobiveni rezultati za tiskovni kontrast nesporno pokazuju da tiskovne podloge sa slabijim površinskim svojstvima rezultiraju manjim tiskovnim kontrastom. Iako neočekivano, najveći tiskovni kontrast zabilježen je na otisku kod premazanog papira (kod *cyana* iznosi 46,20 %). Znatno manji tiskovni kontrast u odnosu na premazani papir za 9-13 % izmjeren je kod nepremazanog papira dok je kod OPP folije manji za 5-10 %. To pokazuje da unatoč boljim površinskim svojstvima kao ključnom parametru za kvalitetu reprodukcije, kvalitativni parametri kod OPP folije pokazuju manje vrijednosti u odnosu na premazani papir, što je vidljivo iz tablice 4. Takvi se rezultati kod OPP folije mogu pripisati utjecaju površinske napetosti između bojila i tiskovne podloge.

4. ZAKLJUČAK

Svrha karakterizacije cjelokupnog procesa reprodukcije programirani je način tiska, odnosno upravljanje procesom s jednog mjesta s predvidljivom i ponovljivom razinom kvalitete proizvoda. To je mjesto grafička priprema koja je primjenom sustava upravljanja bojom povezana s cjelokupnim procesom. U grafičkoj se pripremi rade korekcije u pojedinim fazama rada u skladu s dobivenim rezultatima pojedinih mjerljivih parametara kvalitete reprodukcije. Te su prilagodbe ovisne o različitim karakteristikama fotopolimernih ploča, različitim svojstvima tiskovnih podloga, različitim vrstama bojila te različitim specifikacijama anilox valjaka. Proces izrade mora se uskladiti sa standardom, odnosno provoditi se u okviru propisanih tolerancija. Stoga je vrlo bitno razumijevanje cjelokupnog procesa proizvodnje.

Standard ISO 12647-6 u svojim specifikacijama sadržava samo određene vrijednosti kvalitativnih parametara rasterske reprodukcije koji služe samo kao polazna referencija. Razlog je taj što karakterizacija proizvodnog procesa ovisi o određenoj kombinaciji bojila, anilox valjaka, tiskovnih formi, tiskovnih podloga i tiskarskog stroja. Stoga ne postoje odgovarajući način provedbe karakterizacije koji bi sve te parametre uzeo u obzir i definirao specifične vrijednosti za sve moguće kombinacije. Zato je bitno da se skup kvalitativnih podataka, odnosno karakterizacija procesa, uskladi s očekivanjima kupaca. Drugi razlog nemogućnosti izrade odgovarajućeg standarda jest brzi razvoj fleksotiskarske industrije i primjena naprednih tehnoloških rješenja u svim područjima proizvodnog procesa.

Razlika u tonu (Δh_{ab}) osnovni je parametar procesnih boja definiran ISO-vim specifikacijama, a vrijednosti razlike u tonu u ovom istraživanju u potpunosti su usklađene sa standardom, što je osnovni preduvjet za detaljniju karakterizaciju. Stoga se vrijednosti kvalitativnih parametara kod tri vrste tiskovnih podloga, nastale na temelju ovog istraživanja, mogu se uzeti kao okvirne vrijednosti u svrhu daljnjeg specificiranja navedenih proizvodnih procesa.

Evaluacija kvalitativnih parametara reprodukcije, pod utjecajem različitih svojstava tiskovnih podloga, iznjedrila je značajne pokazatelje koji mogu bitno unaprijediti proizvodni proces i rezultirati povećanjem kvalitete. Definiranjem ponovljivih i točnih parametara unutar procesa postiže se konstantnost u kvaliteti reprodukcije, što predstavlja prvi korak prema standardizaciji.

REFERENCES

[1] Kipphan H., Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods, New York: Springer, (2001).

[2] Bolčević N., Modrić D., Ivančić Valenko S., Keček D., Analiza otisaka kod pojave toniranja na različitim tiskovnim podlogama, International conference on materials, tribology, recycling, MATRIB 2014, Vela Luka, pp. 60-67, (2014).

[3] James A., Correlating anilox-roll specifications to flexographic print targets and tolerances, Converting Quarterly, svez. 2, br. 3, pp. 52-57, (2011).

[4] Teachout P., Process Standardization, Flexo, pp. 28-32, (2009).

[5] Flexographic Technical Association (FTA). Flexographic Image Reproduction Specifications and Tolerances (FIRST) Book (3rd ed.). Ronkonkoma, NY: FTA., (2003).

[6] Valdec, D.; Zjakić, I.; Milković, M., The influence of variable parameters of flexographic printing on dot geometry of pre-printed printing substrate, Tehnički vjesnik 20 (2013), 4, pp. 659-667.

[7] Flexographic Technical Association (FTA), Flexography: Principles & Practices, New York: Foundation of Flexographic Technical Association, Inc., (1999).

[8] ISO 2012, International standard ISO 12647-6, Graphic technology — Process control for the production of half-tone colour separations, proofs and production prints — Part 6: Flexographic printing, ISO, Geneva, (2012).

KRUTIŠTA ČISTIH METALA KAO DEFINICIJSKE TOČKE MEĐUNARODNE TEMPERATURNE LJESTVICE

FREEZING POINTS OF PURE METALS AS DEFINING POINTS OF INTERNATIONAL TEMPERATURE SCALE

Tomislav Veliki

University North, 104. Brigade 3, 42000 Varaždin, Croatia

Invited lecture / Scientific paper

Sažetak

Temperatura krutišta ili tališta jedan je od najvažnijih parametara za opis svojstava metala u proizvodnji i primjeni. Kod izuzetno čistih metala gdje je maseni udio osnovnog metala veći od 99,9999% razlika temperature tališta i krutišta manja je od 1 mK (1/1000 °C). Ta pojava koristi se više od 100 godina za ostvarivanje preciznih ponovljivih temperaturnih fiksnih točaka na kojim se zasniva Praktična temperaturna ljestvica, a njihove temperature su određuju na temelju termodinamičkih zakona. U takvim temperaturnim fiksnim točkama umjeravaju se termometri koji služe za interpolaciju vrijednosti temperature između fiksnih točaka. Svaka realizacija primarnog etalona temperature u nekom temperaturnom području između fiksnih točaka neovisan je eksperiment, a u radu je detaljno predstavljen matematički model i oprema korištena za realizacija temperaturne ljestvice u Republici Hrvatskoj u području od -40˙°C do 971˙°C sa pripadajućim nesigurnostima.

Ključne riječi: *tališta i krutišta čistih metala, Međunarodna temperaturna ljestvica.*

Abstract

Melting and freezing temperatures are one of most important features of metals, both in production and application. For the extremely pure metals where purity higher than 99.9999% is reached, difference between the melting and the freezing temperature is less than 1 mK (1/1000 ˙C). For more than 100 years this virtue has been used for establishment of the temperature fixed points on which the Practical temperature scale is laid upon and temperatures of the fixed points are determined on the basis of thermodynamics. The temperature fixed points are used for the calibration of the thermometers, which are then in turn used for interpolation between the fixed points. Furthermore, any realization of the Practical temperature scale is an independent experiment. In this sense, this paper describes mathematical modelling and equipment used for the realization of the temperature scale in the Republic of Croatia in the range from -40˙C to 971˙C, accompanied with the measurement uncertainties.

Keywords*: Melting and Freezing Temperatures, Pure Petals, International Temperature Scale.*

Corresponding author: Tomislav Veliki, tveliki@unin.hr

1. RAZLIKA IZMEĐU TERMODINAMIČKE TEMPERATURNE LJESTVICE I MEĐUNARODNE TEMPERTAURNE LJESTVICE ITS-90

U literaturi je zabilježeno da je prvi termometar s svrhom napravio Galileo Galilei između 1592. g. i 1603. g, [1] , [2]. Najveću praktičnu primjenu imali su termometri danskog astronoma Ole Roemera koji je modificirao postojeće ljestvice zamijenivši laneno ulje sa rakijom komovačom koristeći kao bojilo šafranov cvijet, te produžio ljestvicu ispod ledišta vode, tako da je ledištu pripisao vrijednost 6.5 Roe, a ledištu 60 Roe [3], [4]. Roemerovu ljestvicu je modificirao Daniel Gabriel Fahrenheit, koji je 1708.g. podijelio je svaki stupanj Roemera na četiri dijela, te podesio numeričke vrijednosti fiksnih točaka tako da je ledište vode na 32 stupnja, a temperatura u ustima ili potpazušju zdravog čovjeka na 96 stupnjeva. U to vrijeme to su bili praktični brojevi jer dekadski sustav još nije bio dominantan, [5]. Dodao je još dvije fiksne točke, 0 stupnjeva za tada najnižu umjetno postizivu temperaturu (mješavina leda i soli) te 600 stupnjeva za vrelište žive te je taj oblik poznat i danas.

Wiliam Thompson, poznatiji kao Lord Kelvin u svom članku „O apsolutnoj temperaturnoj ljestvici“ iz 1848. g. predlaže temperaturnu ljestvicu koja bi imala nultutočku na „beskonačnoj hladnoći“ i eksperimentom zaključuje da bi toj točki odgovarala temperatura od -273 °C (tada centigrada). Da bi se odredila metrika temperaturne ljestvice, potrebna je još jedna fiksna temperatura, a Kelvin je predložio da to bude ledište vode (uz zadržavanje centigradnog sustava).

Mjerenje temperature u drugoj polovici 19. stoljeća razvilo se u dva različita aspekta koji su i danas prisutni. U prvom su se korištenjem preciznih i praktičnih termometara realizirale relativne temperaturne ljestvice (najčešće u centigradima, što odgovara stupnjevima Celzijusa, stupnjevima Fahrenheita, Reamura i dr.) oslanjanjem na proizvoljne ponovljive točke (najčešće ledište i vrelište vode) kojim se pripisuje proizvoljna vrijednost. Drugi koncept pojavio s razvojem plinske termometrije (Amontons, Kelvin, Gay-Lussac, Regnault, Chappuis, i dr.) i omogućuje ostvarivanje apsolutne temperaturne ljestvice zasnovane na zakonima termodinamike, no nauštrb praktičnosti.

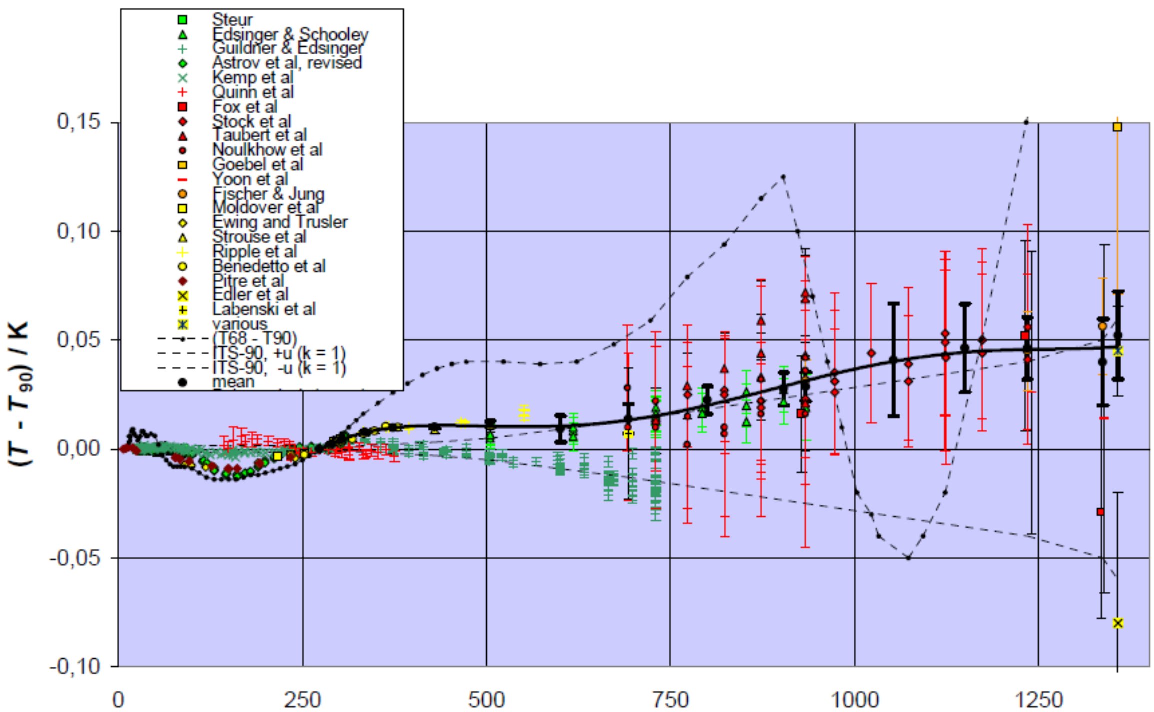
S razvojem industrijske proizvodnje i pojačanom razmjenom industrijskih dobara prepoznata je i potreba za uvođenjem jedinstvenog metričkog sustava. Osnovan je Međunarodni ureda za utege i mjere (*Bureau international des poids et mesures*, BIPM), trajna znanstvena i istraživačka ustanova za ostvarivanje Dogovora. Mjerenje temperature postaje tada od ključne važnosti za prijenos sljedivosti mjerila duljine pomoću prototipova metra i kilograma. Uz svaki od nacionalnih prototipova metra koji su dostavljeni zemljama potpisnicama Ugovora načinjenih od slitine platine i iridija isporučena su dva vrlo precizna staklena termometra (rezolucije 1/100 °C) punjena živom zbog kompenzacije toplinskih dilatacija [1]. Na temelju iskustva s umjeravanjem tih termometara, početkom 20. stoljeća stvoreni su temelji za praktičnu temperaturnu ljestvicu koja bi se mogla jednostavno i točno primjenjivati.

Na 7. Općoj konferenciji za utege i mjere održanoj 1927. g. privremeno je prihvaćena prva „Međunarodnu praktična temperaturna ljestvica iz 1927. godine“ (*International Practical Temperature S*cale, IPTS-27), te je prihvaćena jedinica stoti stupanj odnosno centigrad (*degree centigrade*). Ljestvica je modificirana 1948.g. (IPTS-48), 1968.g. (IPTS-68) i zadnji put 1990.g. (ITS-90).

Kelvinov originalni prijedlog termodinamičkoj temperaturnoj ljestvici je prihvaćen 1954. g. na 10. Općoj konferenciji za utege i mjere, tako što je trojna točka vode određena kao druga (uz apsolutnu nulu) definicijska točka Termodinamičke temperaturne ljestvice te joj je pripisana vrijednost 273,16 K. Jedinica Termodinamičke temperaturne ljestvice definirana je kao 1/273,16 termodinamičke temperature trojne točke vode. Razlog za odabir baš te numeričke vrijednosti je da razlika između ledišta i vrelišta vode pri normalnom tlaku okoliša bude isti broj stupnjeva Kelvina i stupnjeva Celzijusa, t.j. da se ostvari podudarnost između Međunarodne temperaturne ljestvice i Termodinamičke temperaturne ljestvice.

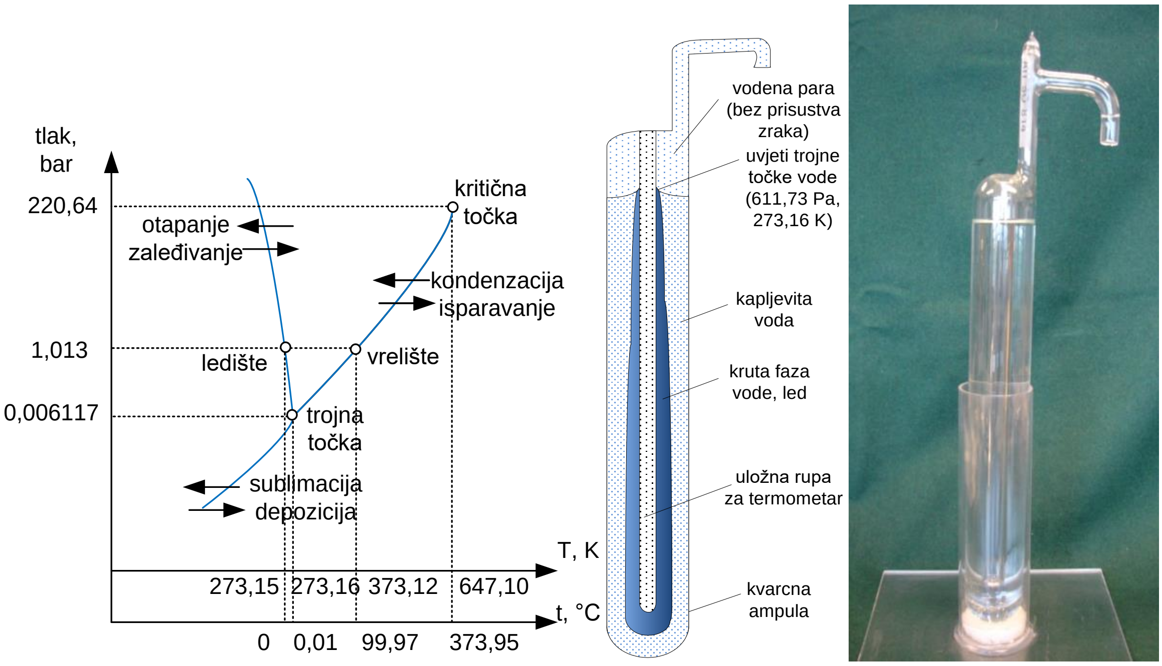
2. DEFINICIJA MEĐUNARODNE TEMPERATURNE LJESTVICE ITS-90

Međunarodna temperaturna ljestvica ITS-90 [6], definirana je od 0,65 K do najvećih praktično mjerljivih temperatura pomoću Planckovog zakona zračenja. Zasniva se na 17 ponovljivih temperaturnih fiksnih točaka, zapravo termodinamičkih ravnotežnih stanja. Numerička vrijednost temperature tih točaka T_{90} najbliže su aproksimacije numeričkoj vrijednosti temperature T u vrijeme donošenja skale. Temperature između fiksnih točaka definiraju se pomoću interpolacijskog termometra umjerenog u fiksnim točkama. Iz očitanja mjerene veličine (tlaka, otpora, napona) termometra, računa se temperatura T_{90} koristeći jednadžbe propisane definicijom ITS-90. Definicijom je propisano više područja i pod područja u kojima su propisane različite numerički Izrazi i interpolacijski termometri, pri čemu se neka područja i preklapaju. Uslijed toga u nekim dijelovima definicije ljestvice postoje numeričke razlike ovisno o odabiru definicije i interpolacijskog sredstva (tzv. ne jednoznačnost definicije ITS-90), no te razlike su reda veličine nesigurnosti praktične realizacije ITS-90, [7].



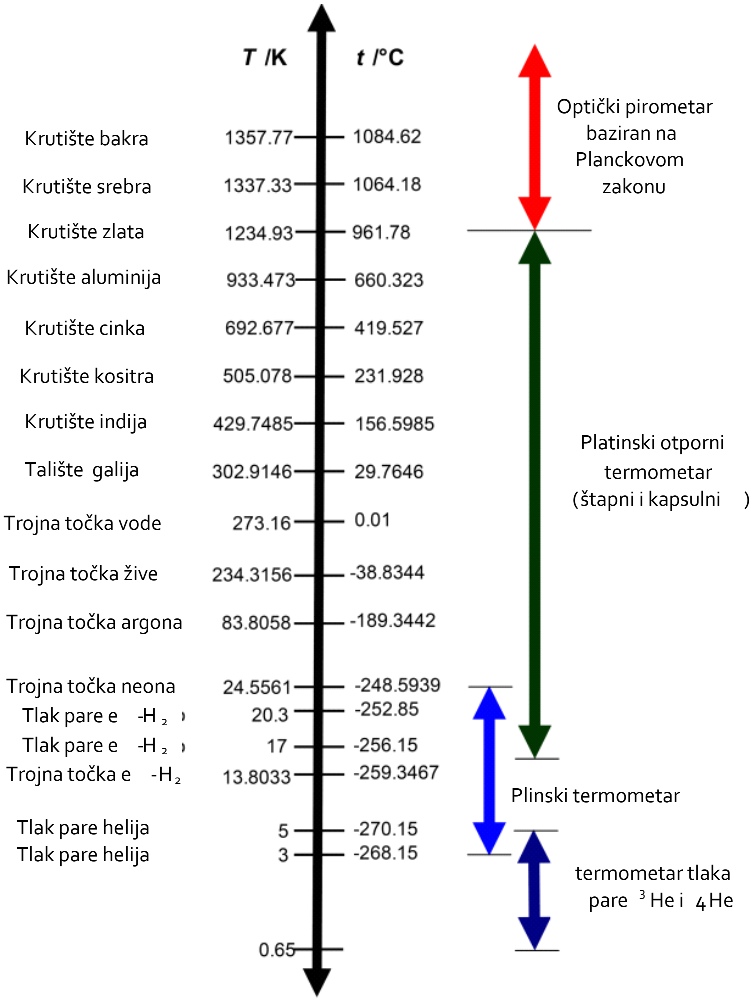
Slika 1 Rezultati mjerenja termodinamičke temperature i njene aproksimacije pomoću Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90, [8].

Definicijske točke ITS-90 su ravnotežna stanja između faza čistih tvari, kao što su trojne točke, krutišta ili tališta. Slika prikazuje p-T dijagram za čistu tvar, u ovom slučaju vodu, i fizičku realizaciju trojne točke vode za definiranje temperature T_{90}=273,16 K.



Slika 2: Dijagram stanja za trojnu točke vode, presjek trojne točke vode za termometriju i fotografija Nacionalnog etalona trojne točke vode.

Područja krutine, kapljevine i plina odvojena su linijama napetosti. Kapljevito i plinovito stanje nalaze se na liniji isparavanja (kondenzacije), kruto i tekuće na liniji otapanja (skrućivanja), a kruto i plinovito na liniji sublimacije. Tijekom pretvorbe su tlak i temperatura konstantni, tako da je jednom tlaku pridružena samo jedna temperatura na kojoj se odvija transformacija. Temperatura isparavanja ima veliku ovisnost o tlaku, dok je temperatura otapanja ovisna o tlaku samo u manjoj mjeri. Kod fizičke realizacije fiksnih točaka čistih metala, kapljevito i kruto stanje metala te plin (najčešće vrlo čisti argon) su u termodinamičkoj ravnoteži. Referentni tlak pri kojem je određena termodinamička temperatura skrućivanja ili taljenja fiksnih točaka (ako se ne radi o trojnim točkama) propisan je definicijom ITS-90 na 101325 Pa.



Slika 3: Popis temperaturnih fiksnih točaka sa pripadajućim vrijednostima fazne promjene, te popis područja interpolacijskih instrumenata za definiciju temperaturne ljestvice.

U području od 0 °C do 961,78 °C temperatura T_{90} definira se pomoću tališta i krutišta čistih metala i to redom galija, indija, kositra, cinka aluminija i srebra. Temperatura u fiksnim točkama izražava kroz omjer otpora gdje je $R(T_{90})$ otpor termometra na temperaturi T_{90}, a $R(273{,}16)$ otpor termometra na temperaturi trojne točke vode.

$$W(T_{90}) = R(T_{90}) / R(273{,}16) \qquad (1)$$

Referentna funkcija ITS-90 za to područje definirana je prema [6]:

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^{9} C_i \left[\frac{T_{90} / K - 754{,}15}{481} \right]^i \qquad (2)$$

a vrijednosti koeficijenata polinoma od c_0 do c_9 dostupne su u [6] .

Devijacijska funkcija koja nakon umjeravanja opisuje etalonski termometar i služi za interpolaciju između fiksnih točaka je oblika:

$$W(T_{90})-W_r(T_{90})=a\left[W(T_{90})-1\right]+b\left[W(T_{90})-1\right]^2+c\left[W(T_{90})-1\right]^3 \\ +d\left[W(T_{90})-W(660{,}323°C)\right]^2 \qquad (3)$$

U području 0,01 °C do 660,323 °C termometar se umjerava u krutištima aluminija, cinka i kositra, te se iz rezultata mjerenja računaju koeficijenti *a, b* i *c* jednadžbe **Pogreška! Izvor reference nije pronađen.**, uz uvjet *d*=0.

Prema definiciji ITS-90 [25] u području od 13,8 K do 971 °C definirana je vrijednostima funkcije $W(T_{90})$ za etalonski termometar u fiksnim točkama, te se između fiksnih točaka vrši interpolacija korištenjem formula **Pogreška! Izvor reference nije pronađen.** i **Pogreška! Izvor reference nije pronađen.**.

3. RAZVOJ ETALONSKOG SUSTAVA REPUBLICI HRVATSKOJ

Realizacija Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90 ostvarena je u Laboratoriju za procesna mjerenja Fakulteta strojarstva I brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu u periodu od 2005.g. do 2011.g. Budući da se definicija ITS-90 izložena u prethodnom poglavlju ne bavi tehničkim detaljima osim općim preporukama [7], [9], svakom je laboratoriju prepušteno vlastito biranje opreme i metode kojom će se izvršiti realizacija. Istraživanje se stoga sastojalo od projektiranje elemenata mjerne linije, nabavke mjernih otpornih mostova, termometara i fiksnih točaka, probnih mjerenja za karakterizaciju mjernog sustava, te mjerenja u sklopu međunarodnih laboratorijskih usporedbe kojim su se rezultati neovisne realizacije ITS-90 potvrdili. Za fiksne točke krutišta kositra, cinka i aluminija koje su tema ovog rada odabran je otvoreni tip fiksnih točaka, proizvođač grafitnih dijelova i kvarcne ovojnice je tvrtka Isotech, dok je materijal u kojem se odvija fazna promjena od proizvođača Johnson Matthey. Detalji su prikazani u Tabela 1.

Tabela 1 Specifikacije temperaturnih fiksnih točaka korištenih za realizaciju ITS-90 U Republici Hrvatskoj

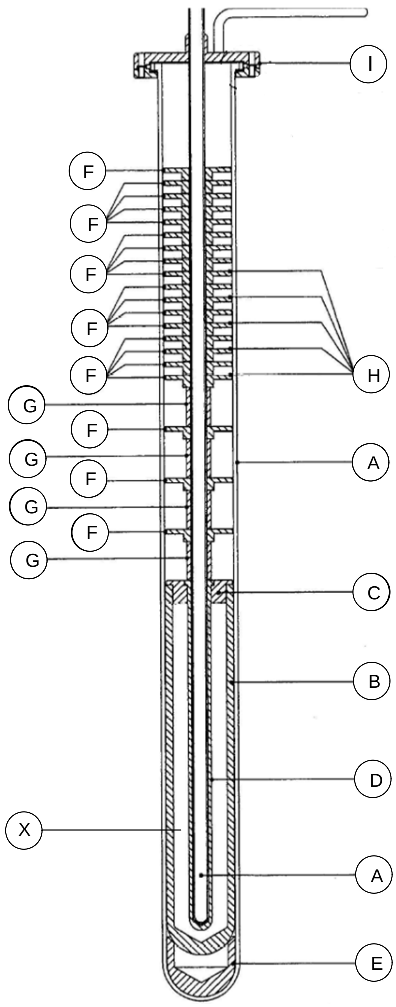
Tip	ITL-M-17669	ITL-M-17671	ITL-M-17672
Materijal punjenja	Sn	Zn	Al
Proizvođač	Isotech	Isotech	Isotech
Vanjski promjer	50 mm	50 mm	50 mm
Unutarnji promjer za termometar	8 mm	8 mm	8 mm
Ukupna visina	520 mm	520 mm	610 mm
Visina stupca materijala	200 mm	200 mm	200 mm
Proizvođač materijala	Johnson Matthey	Johnson Matthey	Johnson Matthey

Nominalna čistoća	99,9999 %	99,9999 %	99,9999 %

Prednost otvorenog tipa u odnosu na zatvoreni je mogućnost kontroliranja tlaka argona tijekom realizacije što omogućuje smanjenje nesigurnost. Bitan faktor je i mogućnost da se spriječi havarija fiksne točke do koje može doći ako se razbije vanjska kvarcna ovojnica tijekom realizacije fazne fronte unutar materijala. U tom slučaju se koristi ispiranje argonom i tako sprječava ulaz zraka s nečistoćama u unutrašnjost fiksne točke. Kontakt zraka i grafitne kokile sa rastaljenim materijalom fiksne točke izazvao bi burnu oksidaciju materijala i grafita.

Svi materijali fiksnih točaka su nominalne čistoće 6N što je potvrđeno spekrometrijskom analizom i garancijom od strane proizvođača. Materijal je nabavljen u obliku sačme akirane u atmosferi argona te je njime napunjena fiksna točka prije upotrebe. Visine stupca rastaljenog materijala je minimalno 200 mm prilikom fazne promjene.

Slika 4: Fotografija otvorenog tip fiksne točke koji se koristi u LPM-u



Slika 5 Presjek otvorenog tipa fiksne točke. Objašnjenja oznaka u tekstu.

Slika 5 prikazuje u presjeku osnovne dijelove koji sačinjavaju otvoreni tip fiksne točke. Kvarcna ovojnica (A) služi da unutrašnjost fiksne točke napunjenu argonom odvoji od okolišne atmosfere, i tako spriječi oksidacija materijala fiksne točke i grafita. Grafitna kokila (B) sadrži materijal fiksne točke (X), zatvorena je sa grafitnim čepom (C) i grafitnim uloškom ulazne rupe za termometar (D). Ispod grafitne kokile je grafitno postolje (E). Prijenos topline konvekcijom sprječavaju grafitni prstenovi (E), između kojih su odvojne puškice-distanceri (G). U području najvećih gradijenata temperature smještaju se i platinski listići (H), koji smanjuju gubitke zračenjem. Vrh kvarcne ovojnice zatvoren je prirubnicom (I) sa dvije brtve koje osiguravaju spoj vanjske ovojnice i kvarcne uložne cijevi za termometar.

Slika 6 Sastavljanje temperaturnih fiksnih točaka u LPM-u i termometrijski otpornički mostovi s kojima se mjeri otpor termometara.

Termometrijske peći koriste se za realizaciju fazne promjene otvorenih fiksnih točaka.

Za pokrivanje područja realizacije do 660°C (i za buduće proširenje do 1083 °C) korištene su četiri različite termometrijske peći, pri čemu se najbolja regulacija postiže trozonskim pećima.

Odabrana metoda mjerenja sastoji se od pregrijavanja rastopljenog metala u termometrijskoj peći na temperature 2-5 K većoj od temperature fazne promjene, nakon toga se temperatura regulatora peći spusti 1-5 K ispod temperature fazne promjene, te kad se temperatura fiksne točke spusti na temperature regulatora (čisti metali imaju efekt pothlađenja bez početka kristalizacije do 5 K), termometar se izvadi i rupe i umetne se ohlađena kvarcna cijev koja započinje stvaranje krute faze oko rupe za termometar, detaljno je opisano [10]. Vraćanjem termometra nakon faze stabilizacije može se započeti mjerenje temperature skrućivanja, [11] .

4. MATEMATIČKI MODEL MJERENJA

Vrijednosti otpora termometra $R(T_{90})$ i $R(0{,}01)$ dobivena su uzastopnim očitanjima pokazivanja otporničkog mosta, X_t i $X_{0.01}$. Očitanje na mostu X_t je omjer nepoznatog otpora termometra $R_i(T_{90})$ i otpora etalonskog otpornika R_{S1},

$$R(T_{90}) = X_t \bullet R_{S1} \tag{4}$$

dok je prilikom mjerenja u trojnoj točki vode očitanje na mostu $X_{0.01}$ omjer otpora termometra R(0,01) i otpora etalonskog otpornika $R_{s2:}$

$$R(0{,}01) = X_{0{,}01} \bullet R_{s2} \tag{5}$$

Vrijednosti otpora fiksnih otpornika određuju su umjeravanjem u laboratorijima koji održavaju etalon otpora, dugotrajnim mjerenjima u temperaturno stabiliziranim kupkama, te u trenutku umjeravanja imaju vrijednost R_{0s1} odnosno R_{0s1}.

Nakon umjeravanja fiksni otpori pokazuju promjenu otpora tijekom vremena (reda veličine 2ppm/godini) i ovisnost otpora o promjeni temperature (2ppm/°C) te je u matematički model potrebno uključiti sve poznate ispravke tih vrijednosti. One se mogu grupirati u dvije kategorije:

- ispravak vezan uz promjenu vrijednosti otpora između dva umjeravanja (drift), $C_{RS1/1}$, $C_{RS2/1}$,
- ispravak uslijed promjene temperature fiksnog otpora, $C_{RS1/2}$, $C_{RS2/2}$

pa ispravljene vrijednosti otpora imaju oblik:

$$\begin{aligned} R_{s1} &= R_{0s1} + C_{RS1/1} + C_{RS1/2}, \\ R_{s2} &= R_{0s2} + C_{RS2/1} + C_{RS2/2} \end{aligned} \tag{6}$$

Vrijednosti otpora termometra izračunati u formulama **Pogreška! Izvor reference nije pronađen.** i **Pogreška! Izvor reference nije pronađen.** proporcionalni su temperaturi fiksne točke i temperaturi trojne točke vode, ali kako se za njihovo računanje koriste direktna očitanja s mosta potrebno je uključiti sve poznate ispravke.

Ispravci se dijele u dvije grupe:

- ispravke temperature fiksne točke i trojne točke vode (utjecaj nečistoća na temperaturu tališta, krutišta ili trojne točke te na temperaturu trojne točke vode, korekcija zbog hidrostatskog stupca, samozagrijanja termometra, parazitskih toplinskih tokova, tlaka zraka ili argona tijekom realizacije)
- ispravke efekata mjernog sustava (utjecaj mjernog mosta, elektromagnetskih smetnji, proboja izolacije termometra)

Uvođenjem ispravaka vrijednosti otpora termometra na temperaturi T_{90} i u trojnoj točki vode imaju oblik:

$$R(T_{90}) = R_{s1} \cdot \left(X_t + \sum_{l=1}^{l} C_{xt/l} \right) \tag{7}$$

$$R(0{,}01) = R_{s2} \cdot \left(X_{0{,}01} + \sum_{k=1}^{k} C_{x0.01/k} \right) \tag{8}$$

Gdje su $\sum_{l=1}^{l} C_{xt/l}$ i $\sum_{k=1}^{k} C_{x0.01/k}$ poznati ispravci fizičke realizacije fiksne točke a koje su pojedinačno pobrojane gore u tekstu.

Objedinjavanjem poznatih ispravaka model umjeravanja u ima oblik:

$$W(T_{90}) = \frac{(R_{0s1} + C_{RS1/1} + C_{RS1/2}) \left(X_t + \sum_{l=1}^{l} C_{x0.01/l} \right)}{(R_{0s2} + C_{RS2/1} + C_{RS2/2}) \left(X_{0,01} + \sum_{k=1}^{k} C_{x0.01/k} \right)} \tag{9}$$

Dio ispravaka je procijenjen na temelju podataka dostupnih u literaturi [12], eksperimentalnim provjerama [13], numeričkim modeliranjem [14], modificiranjem uvjeta mjerenja [11], a najveći doprinos imaju međulaboratorijske usporedbe [15], [16].

5. REZULTATI MJERENJA NEOVISNE REALIZACIJE ITS-90 U REPUBLICI HRVATSKOJ

Mjerenja neovisne realizacije ITS-90 sastoje od dva dijela: mjerenje neophodna za karakterizaciju mjerne linije i njenu potvrdu kroz usporedbu sa drugim jednakovrijednim etalonima i kasnije umjeravanje termometara za interpolaciju između fiksnih točaka.

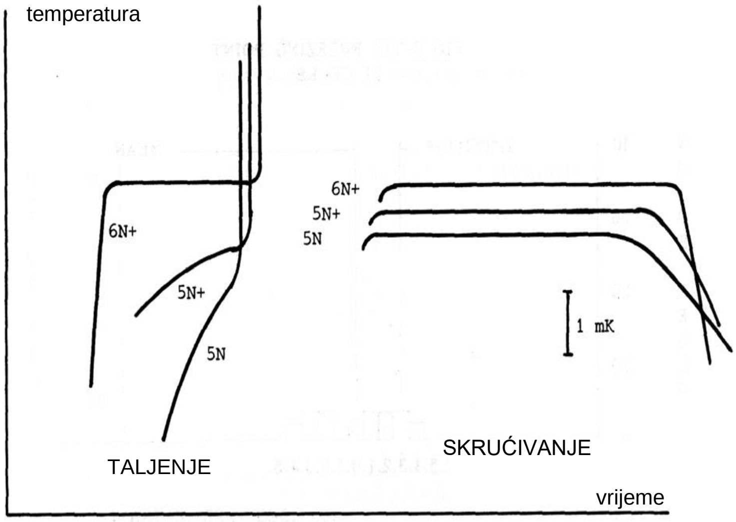
5.1. Mjerenja za karakterizaciju realizacije ITS-90

Iako su metali koji se koriste za izradu fiksnih točaka najčišći komercijalno dobavljivi (>99,9999 % masenog udjela) utjecaj otopljenih nečistoća ne može se zanemariti.

Za materijal kojim su napunjene fiksne točke korištene za realizaciju temperaturne ljestvice dostavljena je kemijska analiza nečistoća kojom se pokušalo analitički odrediti ispravak u prema literature [17], [18], [19] , no postoje tri ograničenja:

- gotovo sve nečistoće u materijalima fiksne točke su na granici detekcije, pa su i njihove relativne nesigurnosti velike
- većina nečistoća mijenja energiju vezanja pa pretpostavke za formulu nisu zadovoljene
- kemijska analiza izrađena je za cijelu šaržu materijala od kojeg je napravljeno veći broj temperaturnih fiksnih točaka, a proces izrade i punjenja fiksne točke materijalom je značajan izvor nečistoća .

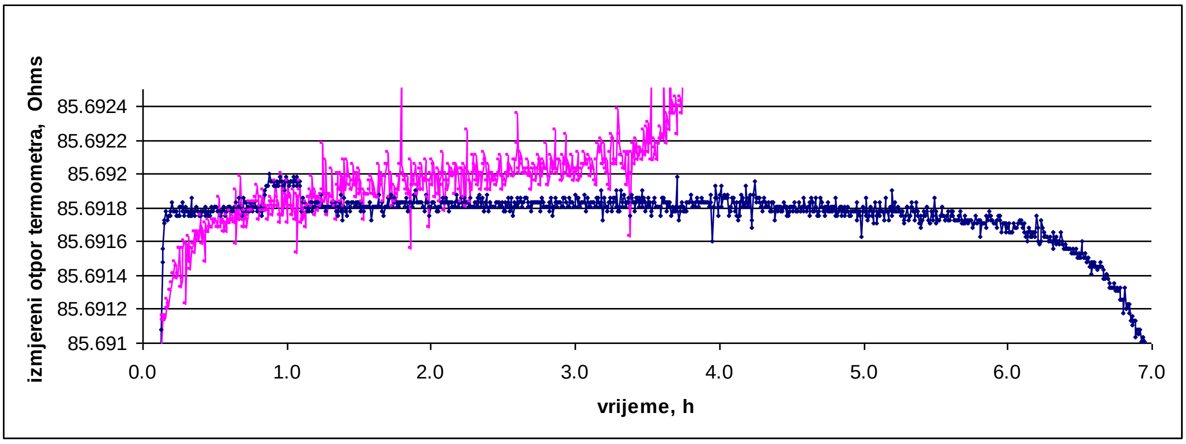
Utjecaj nečistoća može se analizirati i eksperimentalno, što je i čest slučaj kad nisu poznati udjeli nečistoća. Najširu primjenu ima kontinuirano taljenje i skrućivanje materijala fiksne točke uz praćenje promjene temperature u vremenu etalonskim termometrom, prema [20], Slika 7.



Slika 7 Prikaz ovisnosti temperature taljenje i skrućivanja o udjelu nečistoća, [20]

U idealnim uvjetima poklapanje temperature taljenja i skrućivanja značilo bi da je materijal idealno čist, a povećanje nečistoća mijenja oblik zabilježene temperature u vremenu. Rezultati mjerenja prikazani su za Al fiksnu točku, Slika 8.

U okviru istraživanja u sklopu realizacije ITS-90 za određivanje ispravka korištena je kombinirana metoda.



Slika 8 Rezultati usporedbe temperature taljenja i skrućivanja fiksne točke aluminija za procjenu standardne nesigurnosti ispravka $C_{Xt/1}$

U prvoj fazi je ispravak procijenjen da ima vrijednost nula, uz nesigurnost jednaku rasponu temperature δT_f u kome se odvija 80% fazne promjene koja se koristi za realizaciju temperaturne ljestvice,[21]. Rezultate mjerenja prikazuje Slika 8.

Nakon izvođenja niza međulaboratorijskih usporedbi fiksnih točaka pomoću prijenosnih etalona, određena su vrijednosti ulazne veličine $C_{Xt/1}$ za svaku fiksnu točku.

$$u_{C_{Xt/1}} = \frac{\delta T_f}{\sqrt{3}}, \text{ mK} \tag{10}$$

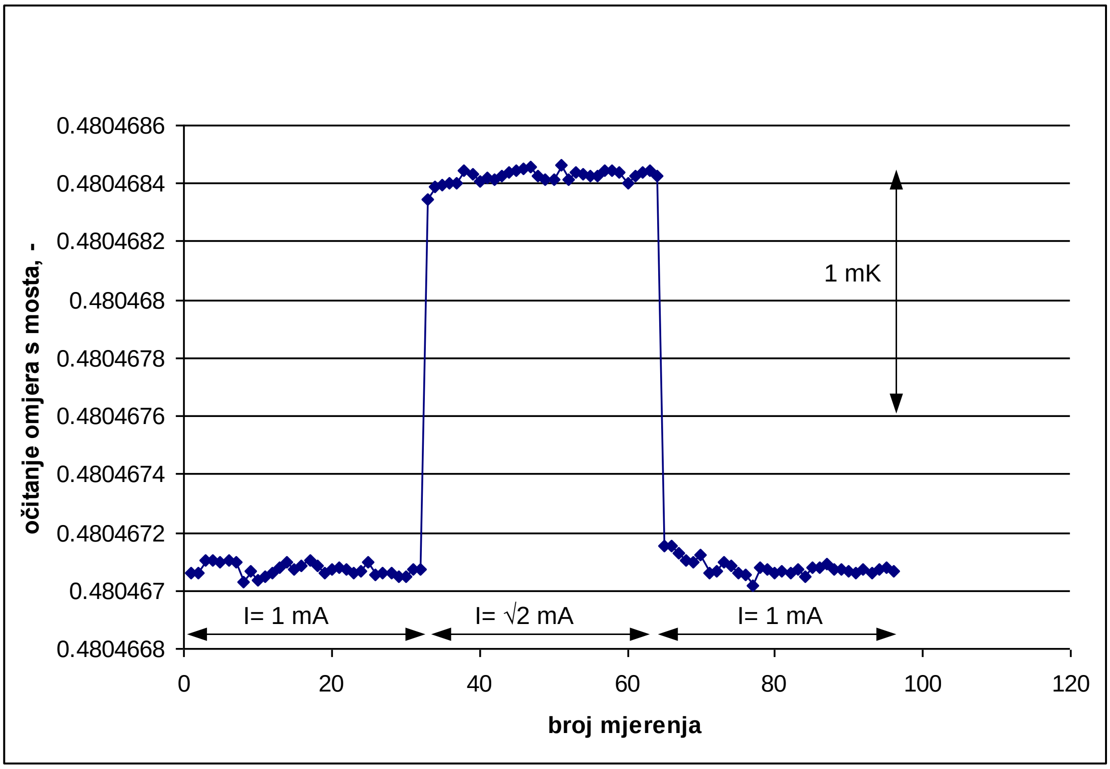
Tabela 2 predočuje aktualnu procjenu Ispravka temperature $C_{Xt/1}$.

Tabela 3 Vrijednosti ispravka temperature metalnih fiksnih točaka zbog nečistoća

Fiksna točka	Ispravak $C_{Xt/1}$, mk	Standardna nesigurnost, mk	Međulaboratorijska usporedba
Sn	0,0	0,5	EURAMET 1144, EURAMET 1167
Zn	-1,2	0,9	EURAMET 1144, EURAMET 1167
Al	-4,08	1,5	EURAMET 820 [15], LPM-PTB 2009

5.2. Umjeravanje etalonskih termometara u fiksnim točkama

Nakon završetka karakterizacije svih dijelova etalonskog sustava i potvrde puno vrijednosti kroz međulaboratorijske usporedbe, može se pristupiti umjeravanju etalonskih termometara u fiksnim točkama. Kao što je opisano u Matematičkom modelu, termometar se umjerava prvo u fiksnim točkama, a zatim u trojnoj točki vode. Prilikoga svakog umjeravanja mjeri se otpor termometra s dvije struje zbog procjene samozagrijavanja termometra, Slika 9. Otpora se mjeri svakih 45 sekundi 32 puta, zatim se mijenja struja mjerenja, tako da ukupno mjerenje traje oko sat vremena.



Slika 9 Rezultati mjerenja otpora termometra u temperaturnoj fiksnoj točki. Otpor se mjeri s dvije struje kako bi se procijenio utjecaj samozagrijavanja.

Na temelju svih poznatih ispravaka koje treba uključiti u mjerni proces sa mjernim nesigurnostima te na temelju rezultata mjerenja sastavlja se budžet nesigurnosti za svako mjerenje. Proširivanjem nesigurnosti uslijed nejednoznačnosti interpolacije između fiksnih točaka može se izračunati ukupna nesigurnost umjeravanja korištenjem krutišta čistih metala. Trenutno stanje prikazano je u Tabeli 4.

Tabela 4 Ukupna nesigurnost umjeravanja termometara u fiksnim točkama u Republici Hrvatskoj

Fiksna točka	Temperatura, °C	Nesigurnost umjeravanja, mK
Al FP	660.323	12.2
Zn FP	419.527	5.0
Sn FP	231.928	2.6
Ga MP	29.765	0.8

6. ZAKLJUČAK

U radu je predstavljen koncept termometrijske fiksne točke punjenih čistim metalima kao definicijske točke Međunarodne temperaturne ljestvice ITS-90. Umjeravanjem termometara u fiksnim točkama u kojima je inicirana fazna promjena mogu se ostvariti izuzetno ponovljive temperature, te na taj način umjeriti veći broj termometara. Ograničavajući faktor za smanjenje nesigurnosti umjeravanja je količine nečistoća sadržanih u metalu, koje se procjenjuju analitički i eksperimentalno kao što je predstavljeno u radu.

LITERATURA

1. T. Quinn, *Temperature Scales from Early Days of Thermometry to 21st century*, Internation Symposium on Temperature and Thermal Meaurements in Industry and Science Tempmeko 2004, LPM-FSB, 2005, str. 1-9.
2. W. E. K. Middleton, *A history of the thermometer and its use in meteorology*, Johns Hopkins Press, 1966.
3. T. Eibe i K. Meyer (Editors), *Ole Rømers Adversaria*, Bianco Lunos Bogtrykkeri, Copenhagen 1910.
4. E. Poulsen, "Early Danish thermometers: The thermometers of Ole Rømer.," Opservatorij Copenhagen, Copenhagen, 2010.
5. J. McGhee, "Characteristics of Temperature Measuremets," *Handbook of Measuring System Design*, P. Sydenham i R. Thorn (Editors), vol. 1, John Wiley and Sons, 2005.
6. H. Preston-Thomas, *The International temperature scale of 1990 (ITS-90)*, Metrologia **27** (1990), no. 1, 3-10.
7. "Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990," BIPM, Sevres, 1990.
8. J. Fischer, M. DePodesta, K. Hill, M. Moldover, L. Pitre, P. Steur, O. Tamura, R. White, I. Yang, R. Rusby i M. Durieux, "WORKING GROUP 4 REPORT TO CCT," BIPM, 2008.
9. B. Fellmuth, E. Tegeler i J. Fischer, *Uncertainty of the characteristics of SPRTs calibrated according to the ITS-90*, TEMPMEKO 2004, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, 2005, str. 1135-1140.
10. D. Zvizdić, L. Grgec-Bermanec, T. Veliki, J. Zelko i A. Jurišinac, "Realization of Temperature Scale ITS-90 in Republic of Croatia," *CROLAB-Kompetentnost laboratorija*, CROLAB, Dubrovnik, 2007.
11. D. Zvizdic, T. Veliki i L. Grgec Bermanec, *Realization of the temperature scale in the range from 234.3 K (Hg triple point) to 1084.62Â°C (Cu freezing point) in Croatia*, International Journal of Thermophysics **29** (2008), no. 3, 984-990.
12. E. Renaot, Y. Hermier, M. H. Valin, G. Bonnier, F. Adunka, A. Van Der Linden, M. Dobre, M. Ĺ mĂ-d, A. Bronnum, T. Weckstrom, E. Tegeler, U. Noatsch, M. Anagnostou, E. Turzo-Andras, S. Nemeth, M.

White, P. Marcarino, P. Steur, A. Pauzha, V. Augevicius, M. De Groot, J. Nielsen, F. Helgesen, W. Roszkowski, E. Grudniewicz, R. Kuna, E. Filipe, I. Lobo, S. Gaita, V. Chimenti, J. Ivarsson, S. Duris, J. Ranostaj, J. Bojkovski, A. Steiner, S. Ugur, J. Gray, S. Bruce, R. Rusby i D. Head, *Intercomparison of the realizations of the ITS-90 from 83.8058 K to 692.677 K among European NMIs*, International Journal of Thermophysics **29** (2008), no. 3, 991-1000.

13. D. Head, J. Gray i M. de Podesta, *Current Work on Furnaces and Data Analysis to Improve the Uniformity and Noise Levels for Metal Fixed Points*, International Journal of Thermophysics **30** (2009), no. 1, 296-305.
14. S. Krizmanić, T. Veliki i D. Zvizdić, *Modeling of Transient Heat Transfer in Zinc Fixed-Point Cell*, International Journal of Thermophysics **32** (2011), no. 1, 326-336.
15. D. Heyer, U. Noatsch, E. Tegeler, M. Anagnostou, E. Turzo-Andras, I. Antonsen, V. Augevicius, J. Bojkovski, A. Bronnum, V. Chimenti, S. Duris, E. Filipe, S. Gaita, J. Gray, D. Head, E. Grudniewicz, J. Ivarsson, M. Kalemci, O. Kerkhof, I. Lobo, S. Nemeth, A. Pokhodun, J. Ranostaj, E. Renaot, P. Rosenkranz, M. Smid, P. Steur, A. Steiner, M. Valin, T. Veliki i T. Weckstroem, *Intercomparison of the realization of the ITS-90 at the freezing points of Al and Ag among european NMIs*, International Journal of Thermophysics **28** (2007), no. 6, 1964-1975.
16. J. Bojkovski, T. Veliki, J. Drnovsek i D. Zvizdic, *Bilateral comparison of Mercury and Gallium Fixed-points Cells Using Standard Platinum Resistance Thermometer*, International Journal of Thermophysics **32** (2011), no. 7-8, 1544 - 1552.
17. B. Fellmuth i K. Hill, *Estimating the influence of impurities on the freezing point of tin*, Metrologia **43** (2006), no. 1, 71-83.
18. B. W. Mangum, P. Bloembergen, M. V. Chattle, B. Fellmuth, P. Marcarino i A. I. Pokhodun, "On the influence of impurities on fixed point temperatures," *working document of BIPM Consultative Committee on Thermometry, CCT/99-11*, Sevres, 1999.
19. G. F. Strouse, "NIST methods of estimating the impurity uncertainty component for ITS-90 fixed-point cells from the Ar TP to the Ag FP," *working document of BIPM Consultative Committee on Thermometry*, BIPM, Sevres, 2003.
20. E. H. McLaren, *The freezing points of high-purity metals as precision temperaure standards*, Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry **3** (1962), 185-198.
21. B. Fellmuth, J. Fischer i E. Tegeler, "Uncertainty budgets for characteristics of SPRTs calibrated according to the ITS-90," *working document of BIPM Consultative Committee on Thermometry, CCT/2001-02.*, BIPM, Sevres, 2001.

ZAŠTITA METALA I METALNIH KONSTRUKCIJA CINKOVOM PREVLAKOM

PROTECTION OF METAL AND METAL STRUCTURES WITH ZINC COATING

Vinko Višnjić, Marko Stojić, Veljko Kondić, Marko Horvat

Sveučilište Sjever, Sveučilišni centar Varaždin, 104. brigade 3, Varaždin, Hrvatska

Expert paper / Stručni rad

Sažetak

U radu je obrađen način zaštite metala, metalnih konstrukcija uporabom elementa cinka. Najzastupljenija metoda zaštite čeličnih konstrukcija, metala, sklopova i drugih elemenata od korozije je primjenom premaza. Tehnologija zaštite premazom cinka vrlo je zahtjevna i bitan je čimbenik u osiguranju kvalitete metalnih konstrukcija u cijelosti. Zaštita metala i strojarskih konstrukcija je proces, koji zahtjeva različite metode zaštite od korozije. Korozija kod metala prouzrokuje velike materijalne štete. Upravo je i svrha ovoga rada zaštita metala i metalnih konstrukcija cinkom.

Ključne riječi: *zaštita metala, metode zaštite, metalne konstrukcije, korozija i cink*

Abstract

The paper describes the protection of metal, metal structures using different zinc protection methods. The most common method of protecting steel structures, metals, assemblies and other elements from corrosion is by applying coatings. The protection of metal and metal structures is a process that requires different methods of corrosion protection. Metal corrosion causes large material damage. The purpose of this paper is to describe the methods of protection of metal and metal structures with zinc.

Keywords: *metal protection, protection methods, metal construction, corrosion and zinc*

Corresponding author: Vinko Višnjić, vinko.visnjic@unin.hr

1. UVOD

Metalni materijali imaju čitav niz karakteristika po kojima se bitno razlikuju od ostalih materijala. Te karakteristike proizlaze iz specifičnog načina vezivanja metalnih atoma u metalnoj vezi. Metali su sazdani od kristalita, a granice među njima su zapravo nepravilnosti kristalne građe rubnog tipa. Znanost koja se bavi proučavanjem unutarnje građe je metalografija.

Svojstva materijala, ili pak materijalnih predmeta, dijele se u eksploatacijska ili uporabna i tehnološka ili proizvodna. Uporabnim svojstvima pripadaju fizikalna, kemijska i tribološka svojstva i otpornost složenim utjecajima.

Kemijski na materijale utječe vlažna atmosfera, vlažno tlo, morska i slatka voda, razne kiseline, lužine, soli, vrući plinovi, neodgovarajuća maziva i drugo. Pri tome se materijal od površine prema unutrašnjosti kemijski mijenja, a to se očituje u nepoželjnom trošenju čvrstih materijala.

Ta pojava trošenja čvrstih materijala, kemijskim djelovanjem okoline, općenito se naziva korozijom. Zaštita metala od korozije temelji se na teoriji korozijskih procesa.

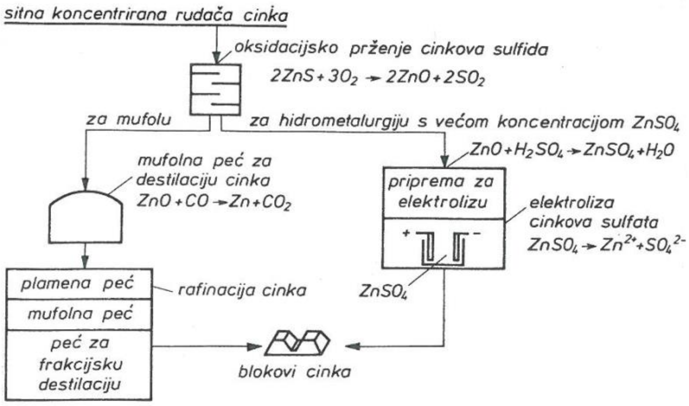
2. CINK I CINKOVA PREVLAKA

Cink (Zn) u prirodi se nalazi samo u obliku sulfalnih ruda, a u Zemljinoj kori oko 0,003%. Najvažnije su rude: sfalerit (ZnS), ili cinkov blistavac, jedina je primarna ruda cinka, a sve ostale nastaju njegovim raspadom. Čisti mineral sadrži 67,1% Zn [1,2]. Obično sadrži malo željeza te ima žutu, smeđesivu, pa sve do crne boje. Inače je čist, bijele boje. Cink se proizvodi suhim ili pirometalurškim i mokrim ili hidrometalurškim postupkom. Na suhom zraku cink je nepromjenjiv. Ako je izložen vlažnom zraku cink se prekriva patinom pepeljaste boje koja štiti materijal od svake dalje oksidacije, a to znači korozije. Fizikalna svojstva cinka prikazana su u tablici 1.

Tablica.1 Fiziklna svojstva cinka [1]

Gustoća	6900 – 7150 kg/m^3
Talište	419 ^oC
Vreliše	907 ^oC

Cink ima veliku primjenu kao zaštitni element željeza. Pregled proizvodnje cinka prikazan je na slici 1.



Slika 1. Pregled proizvodnje cinka [1]

2.1 Vruće pocinčavanje

Vruće pocinčavanje je postupak kod kojega se materijal nakon odgovarajuće kemijske pripreme potapa u talini cinka. U pogonu cinčaonice za diskontinuirano cinčanje omogućuje se cinčanje raznih čelično-rešetkastih konstrukcija, cijevnih i poligonalnih stupova, zaštitnih, sigurnosnih i ukrasnih ograda kontejnera, aramatura, bojlera i drugih proizvoda od čelika duljine do 12,5 m.

Sustav grijanjaje prirodni plin. Maksimalna temperature cinka je 450 °C. Standardi: ISO EN1461, ASTM-123, ASTM-A385 [1].

2.1.1 Vruće pocinčavanje potapanjem

Primjer kod vrućeg pocinčavanja potapanjem je prikakazan na slici 2. Kemijska predobrada sastoji se od nekoliko faza:

1. Odmaščivanjem se uklanjaju ostaci ulja i masnoća,
2. Dekapiranjem se uklanjaju oksidi,
3. Ispiranje,
4. Fluksiranjem se sprječava korodiranje površine materijala do potapanja u talini cinka i omogućava reakciju čelika i cinka (slika 3)

Slika 2. Vješanje-šarširanje materijala [3]

Slika 3. Fluksiranje [3]

Nakon toga se vrši sušenje (slika 4), pocinčavanje (slika 5), hlađenje (slika 6) i skidanje, mehanička obrada i kontrola (slika 7).

Slika 4. Sušenje [3]

Slika 5. Pocinčavanje [3]

Slika 6. Hlađenje [3]

Slika 7. Skidanje, mehanička obrada i kontrola [3]

2.1.2 Vruće pocinčavanje sustavom centrifuge

Vruće pocinčavanje sustavom centrifuge sadrži sve faze kao klasični sustav, uz dodatno centrifugiranje kojima se uklanja višak cinka s površine materijala. Tako se dobiva prevlaka manje debljine, bez nakupina cinka i prilično ujednačena. Ovom tehnologijom pocinčavaju se dijelovi manjih dimenzija. Primjer je pocinčavanje vijčane robe, gdje bi u slučaju klasičnog pocinčavanja u zoni navoja zaostajale velike nakupine cinka i navoj bi time izgubio funkciju. Prva faza je punjenje bubnjeva za kemijsku predobradu – šarširanje materijala (slika 8). Kemijska predobrada sastoji se od jednakih faza kao kod klasičnog pocinčavanja. Bubnjevi u svakoj kadi imaju mogućnost okretanja (slika 9) [3,4,5].

Slika 8. Punjenje bubnjeva za kemijsku predobradu [3]

Slika 9. Kemijska predobrada [3]

Najprije se vrši:

1. Odmaščivanje
2. Dekapiranje
3. Ispiranje
4. Fluksiranje

Nakon toga se odvija sušenje u za to posebno prilagođenom trakastom transporteru (slika 10). Postupak pocinčavanja se obavlja u perforiranim košarama i završava centrifugiranjem neposredno nakon izvlačenja iz taline cinka (slika 11).

Slika 10. Sušenje u trakastom transporteru [3]

Slika 11. Pocinčavanje u perforiranim košarama [3]

Slijedeći korak je hlađenje (slika 12) i na kraju mehanička obrada i kontrola (slika 13).

Slika 12. Hlađenje [3]

Slika 13. Mehanička obrada i kontrola [3]

2.2 Cinkova prevlaka

Kada čelik dođe u dodir s rastaljenim cinkom, dolazi do reakcije i stvara se željezo-cink legura na površini čelika. Prevlaka se sastoji od više slojeva u kojim se udjel željeza u pojedinom sloju smanjuje prema vanjskoj površini. Na vanjskoj površini je završni sloj čistog cinka.

Završni sloj može ponekad izostati te se cijela prevlaka sastoji od legure željezo-cink. Ovakva prevlaka ima jednaka antikorozijska svojstva poput uobičajene prevlake.

Dođu li dva metala ili legure okružene elektrolitom u dodir, tvore galvanski spoj. Elektrolit može biti voda od kondenzacije ili kiše. Koji će metal u spoju biti anoda, a koji katoda, ovisi o njegovim elektrokemijskom potencijalu. U slučaju cinkove prevlake, na mjestu oštećenja, nastaje korozijska tvorba koja štiti osnovni materijal od daljnjeg napredovanja korozije. Ako se te cinkove soli isperu, materijal i dalje ostaje galvanski zaštićen, jer prevlaka korodira prije osnovnog materijala (galvanska zaštita). To se događa samo kada oštećenje nije preveliko [5,6].

2.3 Premaz

Osnovni materijal korodira ako nastanu oštećenja. Volumen korozijskog spoja veći je od volumena osnovnog materijala što sudjeluje u spoju (bubrenje) te se premaz diže od površine osnovnog materijala. Korozija napreduje sve dok se oštećenje ne ukloni.

2.4 Prevlake od materijala višeg galvanskog potencijala u odnosu na čelik

Prevlake od nikla (Ni), kroma (Cr) ili bakra (Cu) uzrokuju intenzivniju koroziju na mjestu oštećenja, u usporedbi s korozijom kakvu bi čelik imao da nije u galvanskom dodiru s prevlakom. Ovakva korozija može napredovati kroz cijeli presjek materijala [3].

Pocinčani materijal nije pogodan za naknadno hladno ili toplo oblikovanje jer postoji mogućnost trajnog oštećenja cinkove prevlake.

2.5 Prednosti vrućeg cinčanja

Željezo, odnosno čelik, stateški je metal koji se, bez sumnje, najviše upotrebljava u današnje vrijeme. Korozija bilo kojeg metala definirana je kao elektrokemijska reakcija metala i njegovog okoliša.

Vruće cinčanje je do sada najefikasnija i ekološki najprihvatljivija zaštita čelika u cijelom svijetu, kako s tehničkog, tako i s ekonomskog gledišta.

Vruće cinčanje, za razliku od zaštite površina čelika drugim metodama, predstavlja cjelovitu višegodišnju zaštitu. U kombinaciji s bojanjem, kvaliteta zaštite može trajati i više od pedeset godina.

Pocinčani elementi (različite konstrukcije, rasvjetni stupovi, ograde, klupe za parkove i rešetke različitih izvedbi) dodatno obojeni odgovarajućim bojama važan su sadržaj današnje urbane cjeline [4].

3. IZBOR MATERIJALA

Izbor materijala ovisi o nizu faktora pri njihovoj uporabi. U skupini uporabnih svojstava metala i pri izboru materijala i dimenzioniranju strojnih dijelova i konstrukcja posebnu pozornost treba obratiti na njihovu zaštitu.

Kao skupina elemenata metali imaju niz zajedničkih svojstava, koja se bitno razlikuju od svojstava nemetalnih elemenata. Većina tih svojstava čini ih podesnih za tehničku primjenu. Svojstava materijala su sređena i napisana normama.

Upotrebljivost i vrijeme kod materijala ima temperatura tališta materijala kao i umor materijala.

Danas se posvećuje velika pozornost otkrivanju grešaka u materijalima važnijih strojnih elemenata i konstrukcija kako bi im se vijek uporabe produžio.

Tehnički materijali, osim mehaničkih, toplinskim i biološkim mogu biti izloženi i različitim kemijskim utjecajima.

Osobine prevlake, kao što su debljina, izgleda ili mehaničkih svojstava, ovise o raznim čimbenicima.

3.1 Kemijski sastav

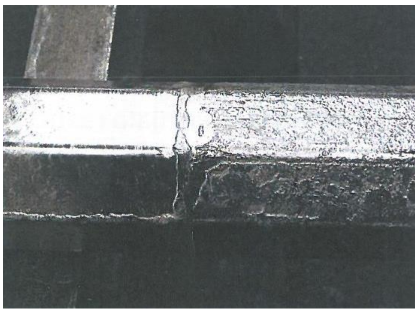
Kemijski sastav čelika od presudne je važnosti za kvalitetu vrućeg pocinčavanja. Legirani kemijski element, koji ima najizraženiji utjecaj je silicij. Ovaj utjecaj izražen je u rasponu od 0,003% do 0,13% silicija (Sandelin područje) i pri udjelu silicija većem od 0,20% [1,5,6].

Ovakav sastav materijala može prouzročiti:

- prošaran ili ujednačen mat-sivi izgled (slika 14)
- izraženu hrapavost (slika 15)
- pojavu grudičavosti (slika 16) i
- smanjenu prionjivost prevlake (slika 17).

Prošaran ili ujednačen mat-sivi, umjesto uobičajenog sjajnog izgleda posljedica je stvaranja sloja legure željezo-cink sve do vanjske površine prevlake. Tada izostaje sloj čistog cinka u prevlaci. Antikorozijsko svojstvo željezo-cink legure slično je svojstvu čistog cinka, uz povećanu otpornost na abraziju.

Slika 14 Prošaran ili ujednačen mat-sivi izgled [3]



Slika 15 Izražena hrapavost [3]

Slika 16 Pojava grudičavosti [3]

Slika 17 Smanjena prionjivost prevlake [3]

Preporučeni udio silicija iznad "sandelin" područja (>0,13% Si) [3]:

$$0{,}13\% < Si\% < 0{,}20\%$$

Ako je postotak udjela silicija ispod "sandelin" područja (>0,03% Si), važno je uzeti u obzir i udjel fosfora prema formuli [3]:

$$Si\% + 2{,}5\ P\% \leq 0{,}09\%$$

Ostali legirani elementi imaju malen utjecaj ili se pojavljuju u malim udjelima u čeliku. Preporučeni udjeli trebali bi se kretati u ovim granicama [3]:

$$C \leq 0{,}25\%$$

$$P \leq 0{,}05\%$$

$$S \leq 0{,}05\%$$

$$Cu \leq 0{,}05\%$$

$$Mn \leq 0{,}05\%$$

Lokalne koncentracije elemenata mogu biti znatno veće od deklariranih prosječnih vrijednosti. Ako je povećana koncentracija blizu površine materijala, utjecaj može biti izražen, pa to može utjecati na lokalna svojstva prevlake.

3.2 Lijevano željzo i obojeni metali

Lijevovi na bazi željeza jesu: čelični lijev (ČL), sivi lijev (SL), kovkasti ili temper (TeL), tvrdi lijev (TL) i žilavi lijev ili nodularni (ŽL ili NL).

Podjela lijevova na bazi željeza može se provesti na temelju kemijskog sastava, tehnološkog postupka proizvodnje i upotrebljivosti.

Metali se dijele na legure na bazi željeza i obojene metale. Prvoj skupini pripadaju čelik i lijevovi na bazi željeza, kao i sve druge legure sa željezom te mangan, koji se često dodaje legurama na bazi željeza. Sve ostale metale nazivaju se obojeni. Obojene metale u pravilu se ne pocinčava.

Lijevano željezo na površini ima zaostali lijevački pijesak, grafit i razne nečistoće te je prije pocinčavanja nužno provesti pjeskarenje. Sivi lijev se teško pocinčava zbog visokog udjela ugljka [5,6].

3.3 Kombinacija materijala različitih debljina stjenki i površina

Ovakva primjena može otežati, a ponekad i onemogućiti dobivanje ujednačene i standardom propisane prevlake. Katkad dijelovi skolpa mogu imati debljinu stijenke manju od standardom minimalno propisane, dok se na ostalim dijelovima prevlaka ljušti zbog prevelike debljine. Gotovo uvijek nastaje vizualna neujednačenost površine prevlake. Variranjem parametara procesa ne može se utjecati na dobiveni rezultat.

Pri izboru materijala i sklopova treba izbjegavati [1]:

- Ugradnju materijala različitog kemijskog sasatava u jedinstveni sklop
- Materijale različitog stupnja korodiranosti
- Veći stupanj korozije zahtjeva dulje vrijeme dekapiranja
- Kombinacija vučenog, kovanog i lijevanog materijala
- Materijale različite površine hrapavosti – veća hrapavost rezultira većom debljinom prevlake

Kada je nemoguće izbjeći opisane primjere, površine treba pjeskariti prije cinčanja. Abrazivna priprema povećava dodirnu površinu osnovnog materijala i prevlake te ujednačuje debljinu i povećava prionjivost prevlake.

Primjer pokazuje veliko odstupanje u debljini cinkove prevlake, zbog uporabe različitih materijala u istom sklopu. Ako je moguće, različite materijale treba spajati poslije pocinčavanja.

Ukupna nepocinčana površina može biti najviše 0,5% od cijele površine jednog elementa. Pojedina nepocinčana ploha može biti najviše 10 cm^2. Nepocinčane plohe popravljaju se premazom s visokim udjelom cinka debljine 30% većoj od okoline prevlake [3].

4. ČISTOČA POVRŠINE

Ostatke boje, lakova, katrana, zavarivačke troske i sprejeva, debele slojeve masti i ulja te okujina ne može se ukloniti uobičajenim procesom kemijske predobrade. Na takvim površinama izostaje stvaranje prevlake nakon provedenog postupka vrućeg pocinčavanja.

Materijal treba obrusiti ili pjeskariti ako je obojan ili lakiran. Kod katrana, masti i ulja treba uporabiti odgovarajuća organska otapala za uklanjanje zaostataka ili pjeskariti površinu. Pri obradi materijala primjeniti masti i ulja topiva u kiselim ili lužnatim otopinama što ih se rabi u procesu vrućeg pocinčavanja. Ostaci strugotine nastale pri strojnoj obradi, ostatke materijala rabljena za pjeskarenje ili naljepnice treba ukloniti. Zavarivačku trosku i sprejeve mora se otući ili pjeskariti nakon zavarivanja.

Ukoliko je izražen visoki stupanj korozije kod metala tada se kemijskom predobradom ne mogu ukloniti neki oblici korozije (slika 18). Uvaljane nečistoće kod materijala, tj. uvaljana nečistoća emulzija, oksidi i prašina uzrokuju greške u prevlaci (slika 19). Također brazde kod materijala nastale kao poslijedica hladnog valjanja uzrokuju neujednačenu prevlaku (slika 20). Kod ljuskavosti i dvoplosnosti postoji mogućnost pojave nepocinčanih ploha i ljuskanja (slika 21) [2,3,5,6].

Slika 18. Visok stupanj korozije [3]

Slika 19. Uvaljane nečistoće [3]

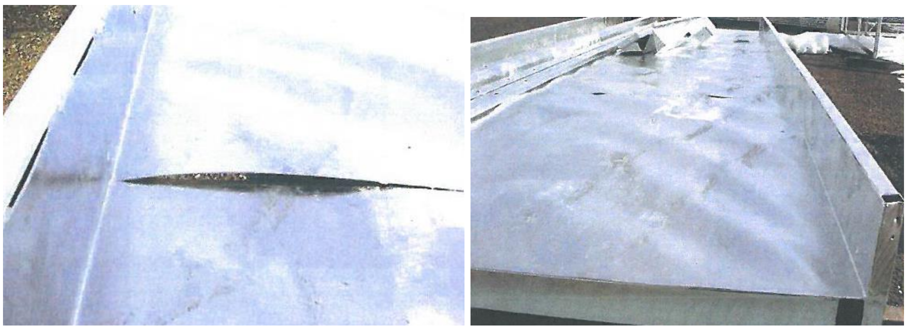
Slika 20. Brazde [3]

Slika 21. Ljuskavost i dvopolnost [3]

5. TOPLINSKE DEFORMACIJE

5.1 Zaostala naprezanja

Pri proizvodnji standardnih čeličnih profila u materijalu zaostaje unutarnje naprezanje i napetost. Ova pojava prisutna je u samome materijalu ili kao poslijedice naknadne obrade (hladno oblikovanje). Može se pojaviti i kao naprezanje u sklop složenih zavarenih konstrukcija. Kod vrućeg pocinčavanja materijal je izložen visokoj temperature te zbog oslobađanja naprezanja može doći do deformcije ili loma izrađevine (slika 22).



Slika 22. Zaostala naprezanja [3]

5.2 Nejednoliko zagrijavanje i hlađenje

Kod nejednolokog zagrijavanja i hlađenja razlog pojave deformacije može biti nejednolika brzina zagrijavanja ili hlađenja pojedinih dijelova sklopa.

Pri potapanju izrađevina se postupno uranja u talinu cinka, te zagrijava, a time i toplinsko produljenje djeluje lokalno. Razlike u dimenzijama mogu prouzročiti lom.

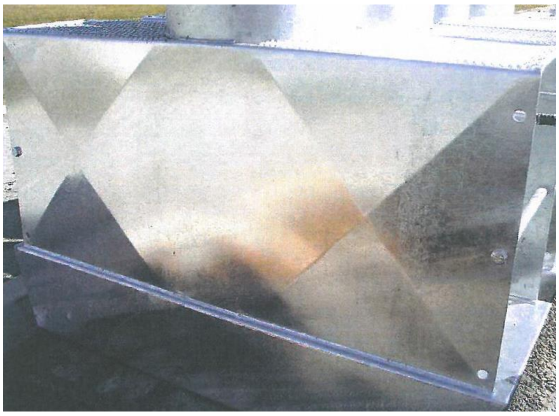
Nakon izvlačenja iz taline cinka, dijelovi tanjih presjeka brže se hlade, dok dijelovi debelih presjeka, zbog sporijeg hlađenjadulje zadržavaju toplinsko produljenje. Skupljanjem dijelovi tanjeg presjeka ulaze u zonu plastične deformacije te zadržavaju produljenje nakon hlađenja cijelog skolpa. Tako na primjer asimetrični sklopovi često su podložni deformacijama [1,5,6].

5.3 Smanjivanje toplinskih deformacija

Toplinske deformacije mogu se znatno smanjiti i to [1,3]:

- Ugradnjom materijala ujednačene debljine stijenke
- Odvojenim pocinčavanjem i naknadnim spajanjem dijelova različite debljine stijenke
- Prednaprezanjem sklopa
- Pravilnim slijedom zavarivanja i dimenzioniranjem zavara
- Simetričnim dizajnom sklopa
- Uvođenjem sustava ojačanja i
- Omogućavanjem nesmetanog toplinskog produljenja

Primjer smanjenja toplinskih deformacija utiskivanjem križnih oblika ili savijanjem lima – bombiranjem prikazan je na slici 23.



Slika 23. Križni oblici [3]

6. KOROZIJA I ZAŠTITA

Korozija je pojava trošenja čvrstih materijala, kemijskim djelovanjem okoline. Korozijski procesi su povezani s mehaničkim, toplinskim i biološkim utjecajima.

Korozijski procesi mogu se znatno usporiti ili spriječiti izborom konstrukcijskih materijala, konstrukcijom proizvoda, tehnološkim postupkom, zaštitnim prevlakama, smanjenom agresivnosti okoline i katodnom zaštitom.

Postoji više podjela korozije, a to su [2,5,6]:

1. Prema mehanizmu djelovanja:

- Kemijska i
- Elektrokemijska

2. Prema geometrijskom obliku korozijskog djelovanja:

- opća korozija
- lokalna korozija
- selektivna korozija i
- interkristalna korozija

3. Prema korozivnim sredinama:

- korozija u tlu i
- korozija u elektrolitima i neelektrolitima

Metali, sklopovi i strojarske konstrukcije mogu se zaštiti od korozije različitim metodama. Najčešći načini zaštite su:

- elektrokemijska metoda zaštite
- zaštita od korozije obradom korozivne sredine,
- oblikovanjem i konstrukcijskim mjerama,
- zaštita odabirom korozijskih materijala i
- zaštita prevlakama

6.1 Korozija cinkove prevlake

6.1.1 Mat-sivi izgled

Nakon izvlačenja pocinčanih dijelova iz taline cinka, površina cinkove prevlake reagira s kisikom iz zraka i tvori oksidni sloj vrlo lošeg antikorozijskog svojstva. Vlaga i ugljični dioksid brzo mijenjaju oksid u sloj bazičnog cink karbonata. Ovaj sloj uz dobru prionjivost, ima i vrlo nisku topivost u vodi te tvori izvrsnu zaštitu cinkove prevlake. Vremenom, sjajna površina prevlake poprima mat-sivi izgled [2,3].

6.1.2 Bijela hrđa

Ponekad se na površini cinkove prevlake stvara bijela praškasta tvorevina, bijela hrđa. U uvjetima velike vlage i smanjene mogućnosti ventilacije, nedostatna količina ugljičnog dioksida dolazi u dodir s površinom, što onemogućuje stvaranje potrebnog sloja bazičnog karbonata. Nakon sušenja površine, ova pojava nestaje, a praškasti sloj, koji im lošu prionjivost, lako se ispire.

Ovu pojavu moguće je izbjeći, tako da pocinčana površina ne bude dugo u dodiru s vlagom, odnosno da se osigura pravilna ventilacija i sušenje svih površina materijala [2,3].

6.1.3 Crveno smeđi izgled

Prevlaka s vremenom može poprimiti crveno-smeđi izgled. Razlog promjene je korozija željezo-cink završnog sloja prevlake u prisutnosti vlage. Razmjerno malena količina oksida može prouzročiti znatnu promjenu izgleda površine. Pogrešan je zaključak da je prevlaka uništena ili da se njezina antikorozijska svojstva umanjena [2,3].

U slučaju posebnog zahtjeva na izgled prevlake, materijal treba obojiti.

7. ZAKLJUČAK

Vruće pocinčavanje je postupak kojim se provodi antikorozijska zaštita, metala, čeličnih dijelova i sklopova. Primjenjuje se već gotovo 150 godina i jedan je od najviše primjenjivanijih oblika zaštite danas. Razlog je tako raširenoj primjeni u jedinstvenosti i ekonomičnosti samog postupka te dobrim antikorozijskim svojstvima bez troškova održavanja tijekom gotovo cijelog životnog vijeka proizvoda.

Tehnološki process vrućeg pocinčavanja podrazumijeva određene tehničke zahtjeve. U radu su opisani postupci cinčanja, prevlake, premazi, korozija i zaštita metalnih dijelova i čeličnih konstrukcija. Kombinacija materijala različitih debljina stijenki površina i postupaka vrućeg pocinčavanja djelotvorno se ostvaruje čistoćom pocinčanih površina.

Kod vrućeg pocinčavanja materijal je izložen visokoj temperaturi i zbog oslobađanja naprezanja može doći do deformacije ili loma izrađevine. Najveći utjecaj na pocinčavanje ima silicij, kao i njegova kombinacija s fosforom.

Različite debljine prevlaka cinkom propisane su HRN i EN.

LITERATURA

[1] Roberge, P. R.: Handbook of Corrosion Engineerung, Mcgraw-Hill, 1999.

[2] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, V.: Korozija i metode zaštite od korozije, skripta, FSB, 2003

[3] Vruće pocinčavanje, Tehničke preporuke – Cinčaonica Dalekovod, Zagreb, 2006.

[4] Cinčaonica Dalekovod, Reklamni materijali

[5] Esih I. , Dugi Z.: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.

[6] Aračić S. : Tehnologija površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.

STUDIES ON THE INFLUENCE OF CHLORIDE ION CONCENTRATION ON THE CORROSION BEHAVIOROF CuAlNi ALLOY

Ladislav Vrsalović[1],Diana Čudina[1], Lea Lokas[2], Ivana Ivanić[3], Stjepan Kožuh[3], Mirko Gojić[3]

[1]University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Department of electrochemistry and materials protection, Ruđera Boškovića 35, 21 000 Split, Croatia
[2]Development-Innovation Center AluTech, Velimira Škorpika 6, 22000 Šibenik, Croatia
[3] University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

This paper presents the results of corrosion investigation of cast CuAlNi, in 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % and 1.5 % NaCl solution (pH = 7.4 and T = 37 °C). Electrochemical investigations were performed by open circuit potential measurements, linear and potentiodynamic polarization measurements. After polarization measurements, electrode surfaces were investigated by optical microscope and with SEM/EDS analysis. The results of electrochemical investigations has shown that increasing the concentration of chloride ions leads to increase of the corrosion current density values and decrease of the polarization resistance values which indicated the higher corrosion attack on alloy. Investigation of alloy surface by optical microscope has shown that there is no indication of pitting corrosion in 0.1 % NaCl solution. SEM/EDS analyses have confirmed results of optical microscopy analysis. The largest numbers of pits were found on CuAlNi electrode surface after investigations in 0.9 % NaCl solution, while the largest pits diameters were found in investigations in 1.5% NaCl solution. EDS analysis have shown the dominant percentage of copper and oxygen on CuAlNi surface, which indicated the existence of copper oxide on electrode surface. The presence of a small percentage of aluminium indicates its distribution in the form of aluminium oxide in the surface layer.

***Keywords**: shape memory alloy, CuAlNi alloy, corrosion, electrochemical methods, SEM/EDS analysis*

Corresponding author: Ladislav Vrsalović, ladislav@ktf-split.hr

1. INTRODUCTION

Copper–nickel alloy has great practical application as condenser tubes for ships, heat exchangers of power plant, pipeline networks and other structures engineered for industry and for marine use, due to its good mechanical workability, excellent electrical and thermal conductivity, and good resistance to corrosion [1-3]. The addition of aluminium to these binary alloys improves the light weight of the alloy and increases its corrosion resistance in seawater, sulphuric acid and salt solutions [3]. Besides, CuAlNi alloy present shape memory effect in alloys with aluminium content close to 14 wt.% [4]. A shape memory alloy (SMA) is alloy that remembers its original shape returning the pre-deformed shape upon heating [5]. Such effect is based on crystallographic reversible thermo-elastic martensitic transformation. At high temperatures, the SMA exists as an austenite phase while cooling down below the transformation temperature the austenite transforms to a thermoelastic marthensite. Nitinol (NiTi) is the most popular and the most commonly used SMA due to its superior thermomechanical and thermoelectrical properties, greater shape memory strain and better corrosion resistance compared to Cu – based alloys. CuAlNi alloys have some considerable advantages over Ni-Ti such as less difficult melting, casting and composition control, higher Young´s modulus, better work/cost ration, better machinability and transformation temperature in a range of -200 and 200 °C depending on Al and Ni content [6-8].Today, Cu-shape memory alloys are used extensively in actuator and sensor applications, electronics, computer industry, automotive and aircraft industry [9,10]. Given its wide applications, these materials are exposed to a variety of corrosive media, which can threaten their mechanical integrity. This paper deals with the investigations of corrosion behaviour changes of the CuAlNi alloy as a result of different chloride concentration in electrolyte.

2. EXPERIMENTAL

CuAlNi alloy with composition in wt.% 83.1% Cu, 12.8% Al, and 4.1% Ni was produced by vertical continuous casting method in the shape of cylindrical rod with 8 mm diameter.The working electrodes were prepared by machining the CuAlNi samples into cylinders and soldered with insulated copper wire to ensure good electrical contact. After that, cylindrical samples were embedded in Polirepar S acrylate leaving only a circular disk exposed to the electrolyte (area = 0.5 cm^2). Before each experiment, the electrode surface was mechanically treated with different grit emery papers (from 400 to 1500), polished with Al_2O_3polishing paste (particle size 0.5 μm), ultrasonically degreased in ethanol, rinsed with deionised water, and immersed in electrolyte solution.

Corrosion investigations were performed in double-jacketed glass corrosion cell, equipped with graphite counter electrode and saturated calomel electrode as reference electrode. Electrochemical cell was connected to a Huber Pilot One CC-212B thermostatic circulating water bath to ensure temperature stabilisation. Electrolyte was 0.1, 0.5, 0.9 and 1.5% NaCl solution pH = 7.4 and T = 37 °C. The pH values of solutions were adjusted to 7.4 with 0.1 mol dm^{-3} HCl and 0.1 mol dm^{-3} NaOH solutions. Prior to each measurements NaCl solution were deaerated with nitrogen for 20 minutes.

All electrochemical measurements were performed with a Bio-Logic SP-200 potentiostat/galvanostat connetcted to a PC with EC-Lab software for corrosion measurements. Electrochemical measuring equipment that was used for these investigations is shown on Figure 1.

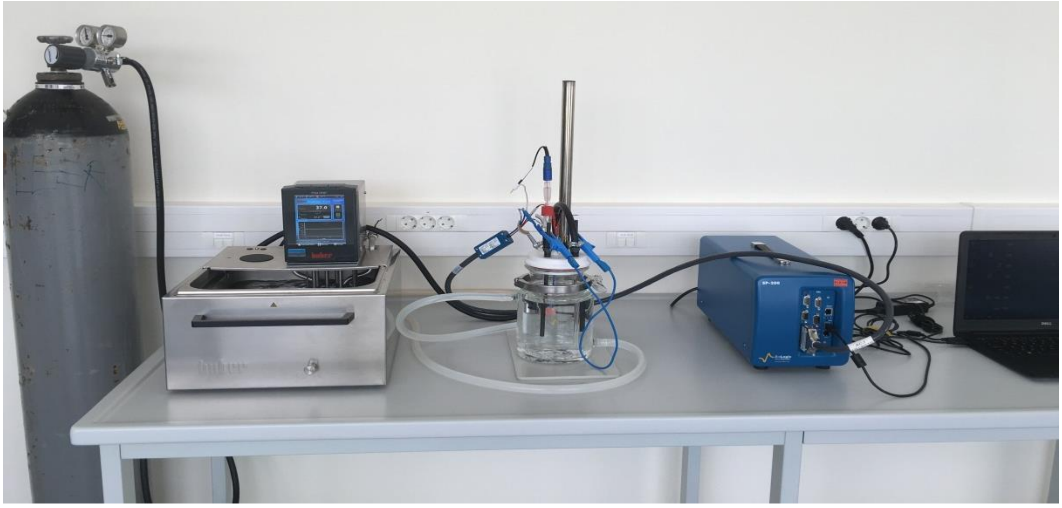


Fig. 1. Electrochemical measuring equipment

The evaluations of corrosion behaviour of CuAlNi alloy in 0.1, 0.5, 0.9 and 1.5% NaClsolutions were performed by open circuit potential measurements (E_{OCP}), linear polarization method and potentiodynamic polarization method. Open circuit potential was measured for 60 minutesprior to polarization. Linear polarization was carried out in the potential region of ±20 mV around corrosion potential with the scanning rate of 0.2 mV s^{-1}. Potentiodynamic polarization was performed in the potential region of −0.250 V from open circuit potential to 1.100 V with the scanning rate of 0.5 mV s^{-1}.

The surface morphology of the samples after potentiodynamic measurements was examined in detail by optical microscope Olympus GX 51, and with scanning electron microscope Tescan Vega TS 5136 MM. The quantitative analysis of the elements on the electrode surface was determined by energy dispersive spectroscopy (EDS).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The open circuit potential (E_{OCP}) of the CuAlNi alloy was traced over 60 minutes of the electrode immersion in electrolyte and the results are presented on Figure 2.

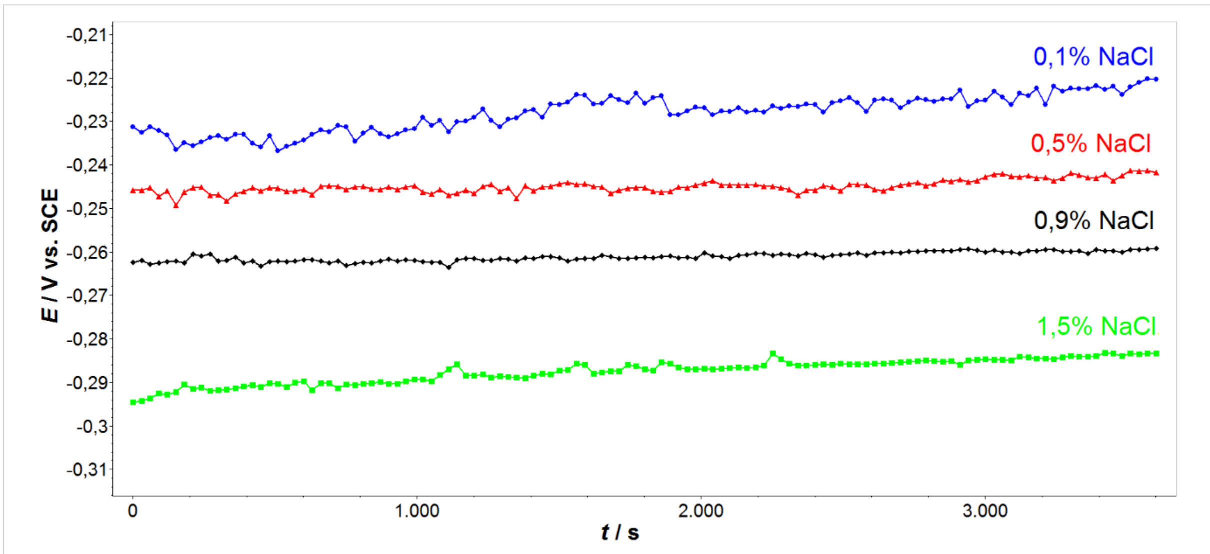


Fig. 2. Open circuit potential vs. time curves for CuAlNi alloy in chloride solutions

From the Figure 2 it can be seen small changes of potential of the CuAlNi alloy in 60 min period of time. The open circuit potentials of the CuAlNi electrodes have a tendency to shift towards more negative values with increasing sodium chloride concentrations.
Increasing chloride concentration lead to decrease of E_{ocp}, so the highest difference between E_{ocp} values for CuAlNi alloy in 0.1% NaCl solution and for 1.5% NaCl solution was around 70 mV.
After open circuit potential measurements the linear polarization measurements were performed, in the potential region of ±20 mV around E_{ocp}, and the results were shown on Figure 3.

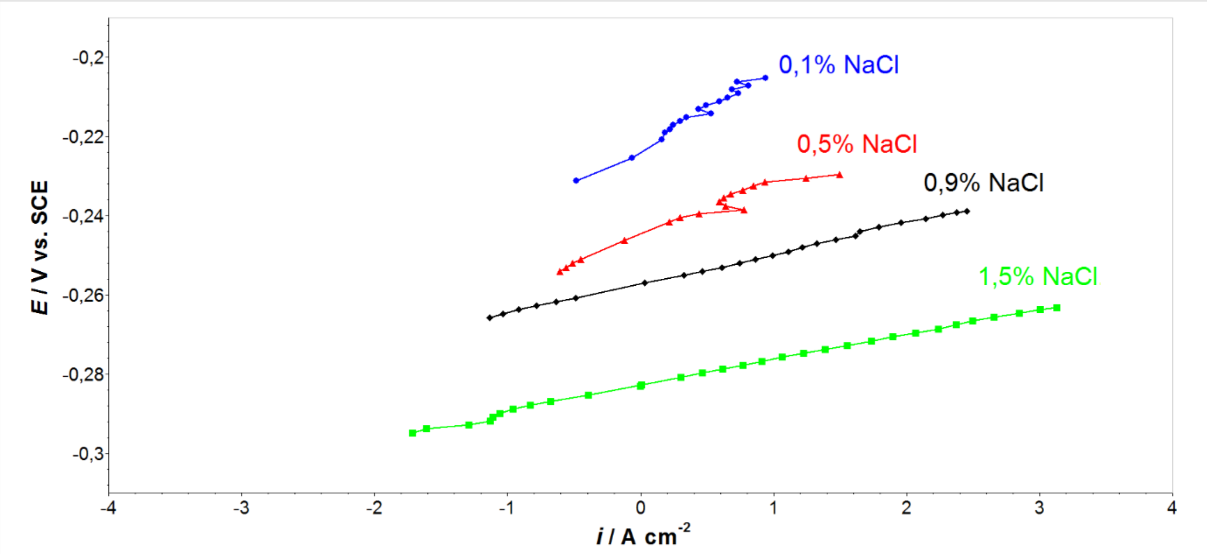


Fig. 3. Linear polarization curves for CuAlNi alloy in NaCl solutions

Polarization resistance (R_p) represents the resistance of metal to corrosion, and is defined by the slope of the polarization curve near the corrosion potential, by the equation (1):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}\ (\Omega\ \mathrm{cm}^2) \qquad (1)$$

The values of corrosion resistance for the CuAlNi samples were shown in Table 1.

From Figure 3 it can be seen that increase in chloride concentration leads to decrease the slopes of the polarization curves, resulting in lower values of R_p, which means lower resistance of CuAlNi alloy to corrosion.

After linear polarization measurements in the narrow range of potential close to E_{ocp}, potentiodynamic measurements were carried out in a wide range of potentials started at −0.250 V from open circuit potential and finished at 1.100 V. Results of potentiodynamic polarization investigations were presented on Figure 4.

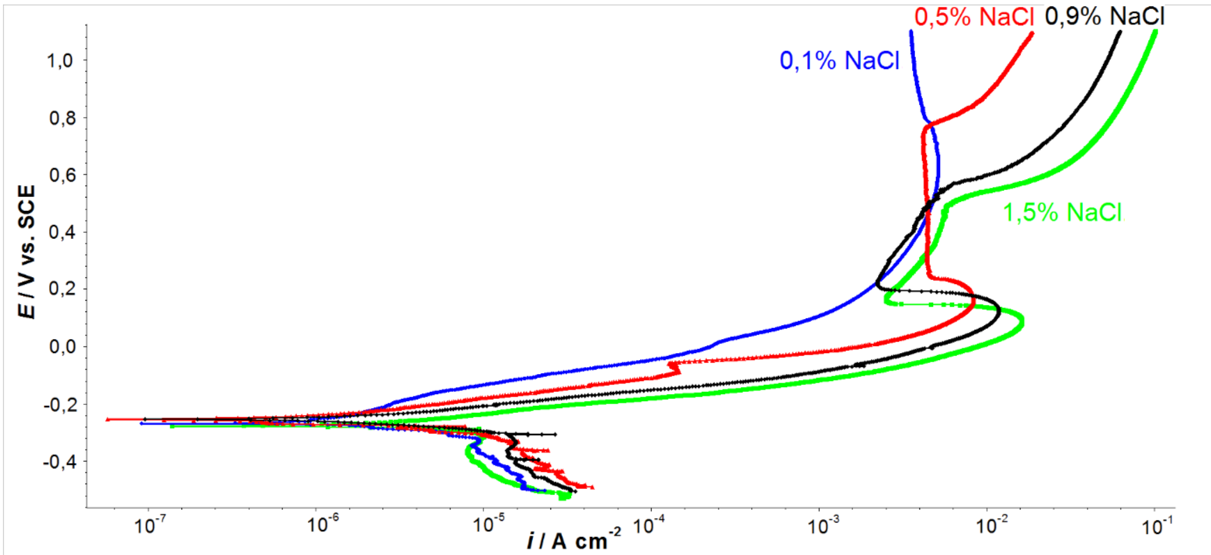


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves for CuAlNi alloy in NaCl solutions

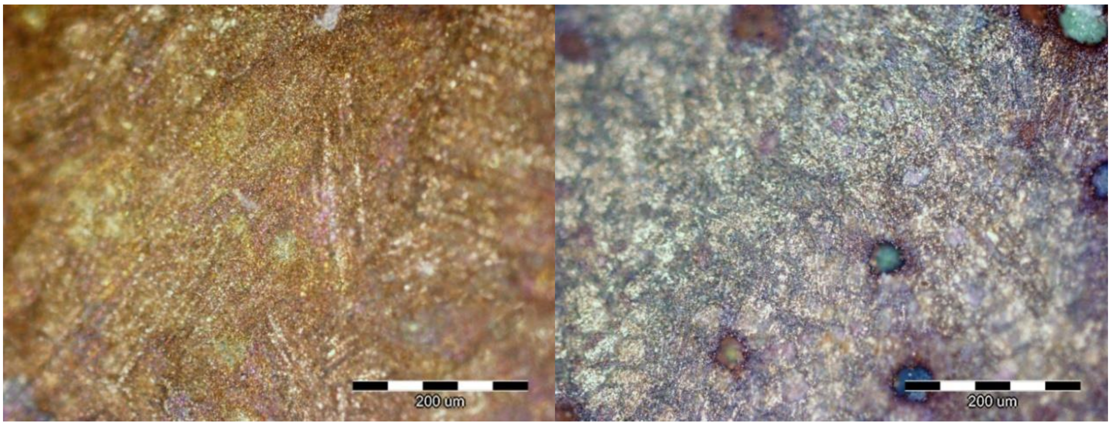
Potentiodynamic polarization curve is composed of two branches: cathodic branch, which is the result of occurring cathodic reaction and the anode part, which is the result of occurring the anodic reaction, in this case alloy dissolution. Cathodic parts of polarization curves should reflect hydrogen evolution reaction due to deaeration of the solution with nitrogen, 20 minutes before immersion of electrode in electrolyte, as well as slow deaeration during investigation. Changes in the cathodic part of polarization curvesforCuAlNi alloy in NaCl solutions indicate probably the existence of small concentration of oxygen in the solution, and therefore both cathodic reactions are possible: oxygen reduction and hydrogen evolution reaction. Anodic parts of the curve describe corrosion of CuAlNi alloy. The anodic part of the polarization curve for CuAlNi alloy in 0.1% NaCl solution differs from the anodic parts of the polarization curves obtained by CuAlNi alloy investigations in higher concentrations of NaCl solutions. This is probably due to the low concentration of chloride ions, which is why the anodic current density is significantly lower, indicating weaker dissolution of CuAlNi alloy. Anodic part of polarization curves for CuAlNi alloy in 0.5, 0.9 and 1.5% NaCl solutions have three distinctive visible area: the active dissolution region (apparent Tafel region), the active-pasive transition region, and third region in which the current density rises again with the positive potential changes due to the formation of Cu(II) species [10,11]. It is also clear that the values of anode currents increase with the increase of chloride ions concentration. The largest width of the pseudo-pasive area was observed for investigations of CuAlNi alloys in 0.5% NaCl solution and the lowest width of the pseudo-pasive area was noticed in a 1.5% NaCl solution. Also, after the dissolution of corrosion products from the surface, anodic current density increasesin order: 0.5% <0.9% <1.5% (area III in anodic polarization curve).

The values of corrosion parameters obtained from potentiodynamic polarization measurements and the values of R_p (polarization resistance) obtained from linear polarization measurement were shown in Table 1.

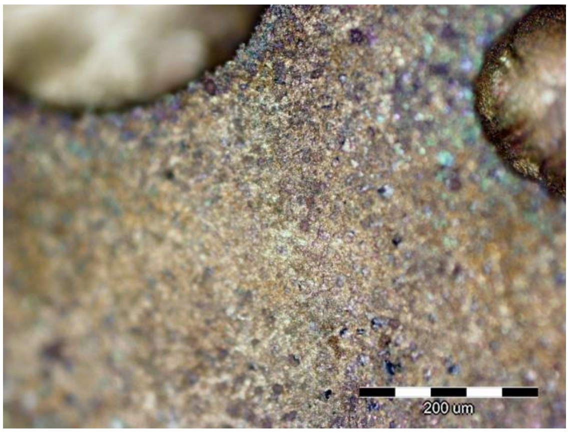
Table 1. Corrosion parameters obtained from the polarization measurements

NaCl (%)	***R*$_p$** (kΩ cm^2)	***I*$_{corr}$** (μA cm^{-2})	***E*$_{corr}$** (V)
0.1	39.318	0.317	-0.220
0.5	29.000	0.551	-0.242
0.9	14.756	1.211	-0.259
1.5	12.886	2.041	-0.283

After polarization measurements, corroded CuAlNi alloy surfaces were examined by optical microscope with the magnification of 200×. Results of investigations were shown on Figure 5 for CuAlNi measurements in 0.1, 0.9 and 1.5% NaCl solution.



a) b)

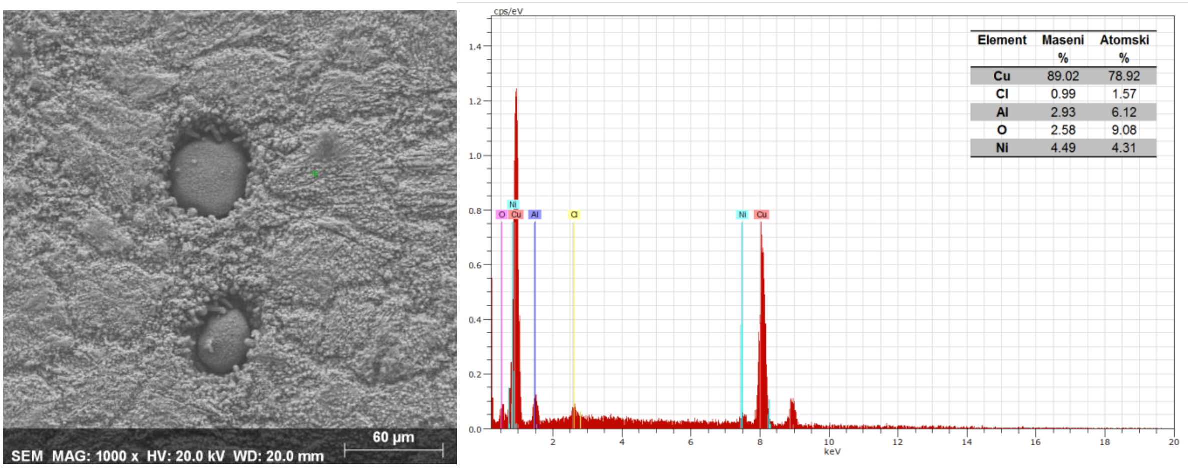


c)

Fig. 5.Optical micrographs of CuAlNi alloy surfaces after potentiodynamic polarization in 0.1% a), 0.9% b) and 1.5% NaCl solution c)

It is interesting to note that at the lowest concentration of NaCl solution, the presence of pitting corrosion on the surface of the electrode was not observed, while in investigations at 0.9% and 1.5% NaCl solution pits were clearly visible on the surface of the CuAlNi electrodes. After the potentiodynamic polarization measurement in 0.9% NaCl solution, a large number of smaller pits (Fig. 5.b)) were observed on the CuAlNi alloy surface, while in the 1.5% solution lower number of pits much larger diameter were noticed (Fig. 5 c)).

The surface morphology of the samples before and after the potentiodynamic measurements was examined in detail by scanning electron microscope (SEM). The quantitative analysis of the elements on the electrode surface was determined by energy dispersive spectroscopy (EDS). Results of SEM/EDS analysis of CuAlNi surface after potentiodynamic polarization in 0.9% NaCl solution were shown in Figure 6.



a) b)

Fig. 6. SEM micrograph a) and EDS results b) of CuAlNi surface after potentiodynamic polarization

In SEM micrographs the surface morphology of the corroded CuAlNi can be observed (Fig.6a). Small pits are clear visible as well as the rough surface of corrosion products around them. EDS analysis of surface outside the pits revealed elementary composition of the corrosion products on the surface of CuAlNi electrodes. In the corrosion surface layer, dominant elements are Cu and Cl, with small amounts of O, Al, and Ni.

4. CONCLUSIONS

- Open circuit potential for the CuAlNi alloy shifts to a negative direction with increasing the concentration of chloride ions in the solution.
- Higher concentration of chloride ions leads to a lowering polarization resistance values and increasing the corrosion current values, which indicates a more intense corrosion process.
- Optical microscopy analysis of the electrode surfaces has shown the appearance of pitting corrosionon the CuAlNi alloy after polarization investigations in 0.5%, 0.9 % and 1.5% NaCl solution.
- SEM surface analysis has confirmed the observations obtained by examining the electrode surfaces with an optical microscope. The largest number of pitsis visible on the CuAlNi alloy surface after corrosion investigation in a 0.9% NaCl solution, while the largest diameter pits were recorded after polarization in 1.5%NaCl solution
- EDS surface analysis have shown the dominant percentage of copper and oxygen on the CuAlNi surface indicating the existence of copper oxide on the surface. The presence of a small percentage of aluminium indicates its distribution in the form of aluminium oxide in the surface layer.

Acknowledgement(s):

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

REFERENCES

[1] Abouswa K., Elshawesh F., Elragei O., Elhood A., Corrosion investigation of Cu-Ni tube desalination plant, Desalination, 205, 140-146, (2007).

[2] Vrsalović L., Oguzie, E. E., Kliškić M., Gudić S., Corrosion inhibition of CuNi10Fe alloy with phenolic acids, Chemical Engineering Communications, 198, pp. 1380-1393, (2011).

[3] Nady H., Helal N. H., El-Rabiee M. M., Badawy W. A., The role of Ni content on the stability of Cu-Al-Ni ternary alloy in neutral chloride solutions, Materials Chemistry and Physics, 134, pp. 945-950, (2012).

[4] Husain S. W., Clapp P. C., The effect of aging on the fracture behavior of Cu-Al-Ni β phase alloys, Metallurgical and Materials Transactions A, 19A, pp. 1761-1766, (1988).

[5] Sathish S, Mallik U. S., Raju T. N., Microstructure and shape memory effect of Cu-Zn-Ni shape memory alloys, Journal of Minearls and Materials Characterization and Engineering, 2, pp. 71-77, (2014).

[6] Čolić M., Rudolf R., Stamenković D., Anžel I., Vučević D., Jenko, M., Lazić, V., Lojen, G., Relationship between microstructure, cytotoxicity and corrosion properties of Cu-Al-Ni shape memory alloy, Acta Biomaterialia, 6, pp. 308-317, (2010).

[7] Ivanić I., Gojić M., Kožuh S., Shape memory alloys (Part II): Clasification, Production and Application, Chemistry in industry, 63, pp. 331-344, (2014).

[8] Zare M., Ketabchi M., Effect of chromium element on transformation, mechanical and corrosion behavior of thermomechanically induced Cu–Al–Ni shape-memory alloys, The Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 127, pp. 2113–2123, (2017).

[9] Sreekumar M., Nagarajan T., Singaperumal, Critical review of current trends in shape memory alloy actuators for intelligent robots M., Industrial Robot: An International Journal, 34, pp. 285-294, (2007)

[10] Dasgupta R., A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, Journal of Materials Research, 29, pp. 1681-1698, (2014).

[11] Benedetti A.V., Sumodjo P.T.A., Nobe K., Cabot P.L., Proud W.G., Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5M NaCl, Electrochimica Acta, 40, pp. 2657-2668, (1995).

[12] Gojić M., Vrsalović L., Kožuh S., Kneissl A., Anžel I., Gudić S., Kosec B., Kliškić M., Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy, Journal of Alloys and Compounds, 509, pp. 9782-9790, (2011).

International Conference MATRIB 2017
MATERIALS, TRIBOLOGY, RECYCLING
June 29th - July 1st 2017
Vela Luka, Korčula

UTJECAJ ODNOSA BOJE TEKSTA I POZADINE NA ISKUSTVO ČITANJA S EKRANA

THE IMPACT OF THE TEXT AND BACKGROUND COLOR ON THE SCREEN READING EXPERIENCE

Anja Zorko, Snježana Ivančić Valenko, Damira Keček, Darijo Čerepinko

Sveučilište Sjever, Sveučilišni centar Varaždin, 104. brigade 3, Varaždin, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Svakodnevno korištenje novih tehnologija nameće potrebu za optimizacijom parametara čitkosti teksta na ekranu. Područje čitkosti teksta istraživano je na tiskanim materijalima, a i u digitalnim medijima. Uočeno je da ista pravila za optimalnu čitkost teksta ne vrijede za oba medija. Najveću ulogu u čitkosti teksta imaju odabir vrste i veličine fonta, odnos boje teksta i pozadine, duljina retka, prored, a isto tako sama težina teksta. U našem govornom području postoji navika čitanja crnog teksta na bijeloj pozadini koji je standardan u tiskanim materijalima i prema istraživanjima je jedna od najboljih kombinacija za optimalnu čitkost istog. U ovom radu provedeno je istraživanje utjecaja različitih kombinacija boje teksta i boje pozadine na čitkost teksta na ekranu. Prethodno nabrojeni parametri uzeti su u obzir prilikom pripreme uzoraka za istraživanje. Za svaki od pet uzoraka korištena je drugačija kombinacija boje teksta i boje pozadine, dok su ostali parametri i sadržaj zadanog teksta bili nepromijenjeni.

Ključne riječi: *eye tracking, boja, tekst, čitkost, brzina čitanja*

Abstract

Everyday use of modern technologies implies the need for optimization of readability and legibility parameters used for reading text on screen. Much research on readability and legibility in printed materials and digital media has been conducted. It has been noted that the rules for the optimal readability and legibility do not apply equally to both mediums. The choice of proper typeface and font size, foreground and background colour, line spacing, sentence length, and text difficulty have the biggest role in text legibility. There is a tendency in our speaking area to read black text on white background, which is a standard colour combination in printed materials. Furthermore, many studies have concluded that the above mentioned colour combination is one of the best when it comes to achieving optimal text readability and legibility. The purpose of this study was to test readability and legibility of text on computer screen taking into consideration different colour combinations of text and background. The factors listed above were used to define the text sample. In this research, for each of the five groups tested, the colour of the text and background were varied while the content and other parameters of the text sample were constant.

Keywords: *eye tracking, colour, text, readability, legibility, reading speed*

Corresponding author: Anja Zorko, azorko@unin.hr

1 UVOD

Boja se godinama proučava iz mnogih aspekata, poput fizike, psihologije, umjetnosti i grafičkog dizajna. Pojam boje se odnosi na fizikalno mjerljiv stimulus koji definira boju kao određenu dominantnu valnu duljinu svjetlosti vidljivog dijela spektra koji uzrokuje percepciju boje. Boja također može biti i apstraktne naravi, osjetilni doživljaj koji nastaje poticajem vidnog sustava čovjeka određenim elektromagnetskim zračenjem. [1]

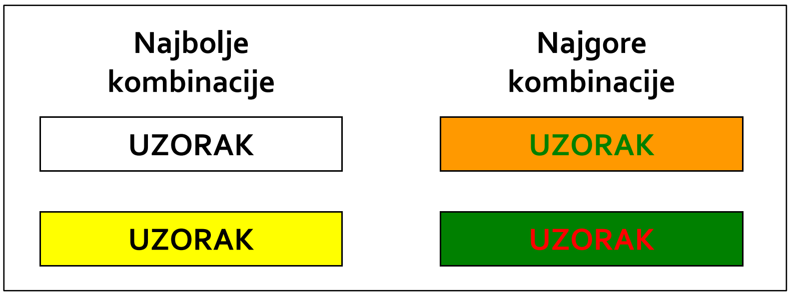
Ljudska percepcija boje započinje kada elektromagnetsko zračenje stimulira čunjiće u oku. Kombinacija stimulusa, crvenih, zelenih i plavih čunjića, daje nam doživljaj i percepciju različitih tonova boja. Digitalan, ekranski prikaz, koristi aditivni način miješanja boja, a kolorni prostor koji se koristi je RGB. RGB kolorni prostor blizak je ljudskoj percepciji i također koristi tri komponente za gradnju boje. Boja u RGB kolornom prostoru definirana je pomoću crvene, zelene i plave komponente, pri čemu svaka od njih može imati stanje u rasponu od 0 do 255, odnosno, 256 različitih vrijednosti. RGB boja se također može zapisati i u heksadecimalnom zapisu gdje prve dvije znamenke definiraju vrijednost crvene, sljedeće dvije zelene, a posljednje dvije vrijednost plave komponente. [2]

Neovisno o aspektu prema kojem se definira boja, ona je sveprisutna i neizostavna u svakodnevnom životu. Trenutni način života, sve veća pristupačnost tehnologije te naročito prisustvo Interneta utječu na provođenje velike količine vremena pred ekranom, ekranom računala, mobitela, tableta. Stoga je bitno znati kakav utjecaj boja može imati na čitkost teksta, a i zamor očiju, kako bi se održalo sveukupno zdravlje.

Prethodna istraživanja ukazuju da određene kombinacije boje teksta i podloge, mogu utjecati na čitkost teksta. Područje čitkosti na papiru opširno je proučeno i dokumentirano, te kazuje da je crni tekst na bijeloj podlozi (pozitivan tekst) čitljiviji od bijelog teksta na crnoj podlozi (negativan tekst), lagano obojen papir ne utječe na čitkost teksta i što je veći svjetlosni kontrast između boje teksta i podloge to će čitkost teksta također biti veća. [3]

Osim općenitih smjernica prema raznim istraživanjima dobivene su određene kombinacije boja koje se danas smatraju optimalnima za povećanje čitkosti (crni tekst na bijeloj podlozi i crni tekst na žutoj podlozi). Također definirane su i kombinacije boja koje se ne preporučuju za korištenje, zbog vrlo lošeg utjecaja na čitkost teksta (

Slika 1, zeleni tekst na narančastoj podlozi i crveni tekst na zelenoj podlozi). **Pogreška! Izvor reference nije pronađen.**[3]



Slika 1 Prikaz kombinacija najboljih i najgorih boja teksta i podloge za čitanje sa tiskanih materijala

2 ČITKOST I ČITLJIVOST

Čerepinko [4] čitkost definira kao optičku i vizualnu karakteristiku samog znaka (eng. legibility) ili optičku i vizualnu čitkost teksta (eng. readability) koja govori koliko je znak ili tekst vizualno zahtjevan za čitanje. Čitljivost teksta odnosi se na njegov sadržajni aspekt i predstavlja objektivnu težinu teksta, koja se može mjeriti nizom različitih formula, a ovisi i o kompetencijama i sposobnostima čitatelja.

Dillon [5], analizirajući istraživanja čitkosti, nalazi da se istraživati mogu brzina čitanja, točnost čitanja, umor, razumijevanje pročitanog teksta i osobne preference. Prema Dillonu, mjerenje brzine čitanja jedna je od najčešćih metoda mjerenja čitkosti nekog teksta, a može biti provedena na dva načina: a) tako da se odredi ukupna dužina teksta koji se čita i mjeri se vrijeme potrebno za čitanje svakom ispitaniku i b) tako da se ograniči vrijeme čitanja i mjeri se dužina pročitanog teksta u ograničenom vremenu. Proces čitanja ovisi o nizu faktora, od kojih su najznačajnije sadržajna primjerenost teksta te dob i obrazovanje čitatelja [6], prosječan čitatelj u tekstu koji je sadržajno primjeren njegovoj ili njezinoj dobi i obrazovanju čitajući fiksira 1.2 riječi jednim pogledom, a što je tekst kompleksniji i poznavanje tematike manje, broj fiksiranih riječi pri jednom pogledu pada i ispod 1 i obratno, što je tekst jednostavniji, to je broj fiksiranih riječi veći. [7]

Niz istraživanja pokazao je da čitkost teksta ovisi o nizu faktora: od izgleda i veličine fonta, preko pravila kombiniranja slovnih znakova do medija na kojem i načina kojim je tekst otisnut. Pri tome, već je ranije definirana optimalna količina slovnih znakova u retku (60 – 70 znakova u tisku odnosno do 40 na digitalnom zaslonu) [8], a istražen je i utjecaj kontrasta na čitkost slovnih znakova i teksta [9]. Serifni fontovi pokazali su se čitkijim u tehnologiji tiska, dok se u tehnologijama koje tekst prikazuju na zaslonima uređaja (tableta i osobnih računala) pokazalo [10] da su sanserifni fontovi čitljiviji i preferira ih više čitatelja.

3 W3C KONZORCIJ I SMJERNICE ZA UREĐIVANJE SADRŽAJA

Prilikom pripreme materijala za digitalne uređaje često se upotrebljavaju smjernice The World Wide Web Consortiuma (W3C), internacionalne zajednice koja razvija otvorene standarde kako bi se osigurao dugoročni razvoj weba. [11]

W3C definirao je smjernice za pristupačnost web sadržaja (engl. Web Content Accessibility Guidelines (WCAG) 2.0) koje sadrže širok raspon preporuka za uređivanje web sadržaja kako bi on bio pristupačan i jednak što većem broju korisnika. Postoji više kategorija smjernica (vidljivost, uporabljivost, razumljivost, robusnost), a pod kategorijom vidljivosti nalaze se i smjernice za povećavanje pristupačnosti sadržaja jasnim razdvajanjem boja prednjeg (tekst) i stražnjeg plana (pozadina na kojoj se tekst nalazi). Za bolju pristupačnost sadržaja, što podrazumijeva čim bolju čitkost, preporučuje se što veći odnos kontrasta među bojama.

Minimalni kontrast definiran je u dvije kategorije:

- Level AA - odnos kontrasta minimalno 4,5:1
- Level AAA - odnos kontrasta minimalno 7:1 [12]

Za određivanje boje teksta i pozadine koriste se i vrijednosti kolornog i svjetlosnog kontrasta. Svjetlosni kontrast ili refleksija može se definirati kao odnos količine svjetla reflektiranog s podloge spram svjetla koje pada na podlogu.[13] Svjetlosni kontrast prema W3C je vrijednost razlike između svjetlosne vrijednosti teksta i svjetlosne vrijednosti pozadine. W3C konzorcij svjetlosni kontrast vrijednosti 125 i veće definira kao pozitivan i prihvatljiv za povećanje pristupačnosti, a samim time i čitkosti sadržaja. Kolorni kontrast definira fizička vrijednost tona boje, udaljenost između boja u određenom kolornom prostoru. Prema W3C smjernicama razlika u tonu boja trebala bi biti 500 ili više. [3] [12]

4 METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

Ideja provedenog istraživanja u ovom radu bila je utjecaj različitih kombinacija boje teksta i boje pozadine na čitkost teksta na ekranu. U prvoj fazi pripreme istraživanja bilo je potrebno odabrati tekst, vrstu fonta, te kombinacije boja samog teksta i podloge. U istraživanju je sudjelovalo 100 studenata Sveučilišta Sjever, odjela Multimedija, oblikovanje i primjena.

4.1 Definiranje uzoraka za mjerenje

Za potrebe istraživanja korišten je tekst osrednje težine čitanja prema preporukama koje daje Brangan na temelju svojih istraživanja formula čitkosti teksta. Odabrana je formula LIX prilagođena hrvatskom jeziku; LIX = A/B + (Cx100)/ A+2, gdje je A = broj riječi, B = broj rečenica, C = broj dugih riječi (osam i više znakova). Prema formuli Lix čitkost teksta izražava se sljedećom skalom: < 24 vrlo lagano, 25-34 lagano, 35-44 osrednje, 45-54 teško, > 55 vrlo teško.[14]

Prema Sheedy et all koji su istraživali utjecaj dizajna fonta na čitkost slovnih znakova i riječi na zaslonu računala, optimalni fontovi za čitanje na ekranu su Arial i Verdana, a najmanje čitki Times New Roman i Franklin. [15] Iz tog razloga za definiranje uzorka korišteno je sans serifno pismo Verdana, a tekst je prelomljen u pismovnoj veličini 27 pt s prijelomom u jednom stupcu.

Na slici 2 prikazan je uzorak teksta korišten za mjerenje čitkosti preuzet iz knjige „Grafički dizajn i komunikacija" autora Maria Tomiše i Marina Milkovića, a segment je poglavlja o sustavu boja.[16]

> Pri radu s bojama na ekranu važno je pravilno izabrati pozadinsku boju jer je to uglavnom najveća površina gdje je prisutna jedna boja. Treba uzeti u obzir kriterije poput karaktera boje, svjetline i ostalih elemenata boje. Važno je znati unaprijed koji se efekti žele postići. Pozadinska boja rijetko je jedina boja na ekranu. Obično se kombinira sa slovnim znacima, simbolima, slikama i logotipima. Takvi različiti elementi međusobno djeluju i omogućuju jedni drugima kontraste u kvaliteti i kvantiteti.

Slika 2 Prikaz teksta korištenog za mjerenje čitkosti

Za mjerenje su odabrane dvije kombinacije boja definirane kao najbolje i dvije definirane kao najgore prema istraživanjima čitkosti na tiskanim materijalima (

Slika 1**Pogreška! Izvor reference nije pronađen.**). Za najbolje kombinacije odabrani su crni tekst na bijeloj podlozi i crni tekst na žutoj podlozi. Za najlošije kombinacije boja odabrani su zeleni tekst na narančastoj podlozi i crveni tekst na zelenoj podlozi. Za petu grupu odabran je crni tekst na krem podlozi, kombinacija boja koja imitira boje tiskane knjige.[3] **Pogreška! Izvor reference nije pronađen.** [17]

Budući da su boje okvirno definirane i preuzete iz CMYK sustava (istraživanja rađena za tiskane materijale), za potrebe mjerenja precizni tonovi boja odabrani su iz palete boja sigurnih za web (engl. *Web safe pallete*). Web safe paleta boja definira boje sigurne za korištenje na webu. Boje iz ove palete trebale bi se jednako prikazivati na većini digitalnih uređaja neovisno o karakteristikama uređaja i korištenim aplikacijama.**Pogreška! Izvor reference nije pronađen.**

U priloženoj tabeli (

Tabela 1) prikazan je pregled odabranih boja sa njihovim RGB i heksadecimalnim vrijednostima.

Tabela 1 Definicija boja odabranih za mjerenje

Boja	RGB kod boje			Heksadecimalni kod boje
	Crvena	Zelena	Plava	
bijela	255	255	255	FFFFFF
krem	255	255	204	FFFFCC
žuta	255	255	0	FFFF00
narančasta	255	153	0	FF9900
crvena	255	0	0	FF0000
zelena	0	128	0	008000
crna	0	0	0	000000

Tabela 2 prikazuje uzorke korištene za eksperiment te vrijednosti međusobnog kontrasta boja, razlike u svjetlini i kolorne razlike. Vrijednosti su dobivene korištenjem aplikacije za provjeru kontrasta među zadanim bojama, dostupne na web stranici snook.ca[1]. Stranica koristi WCAG 2.0 formulu za izračunavanje odnosa kontrasta. Moguće je precizno definiranje željene boje teksta i boje podloge na temelju čega se dobivaju vrijednosti kontrasta i određuje se da li je između odabranih boja kontrast unutar vrijednosti koje je definirao W3C konzorcij.[12]

Tabela 2 Vrijednosti kontrasta i razlike boja za korištene uzorke

Grupa	Boja teksta	Boja podloge	Uzorak	Kolorni kontrast	Svjetlosna razlika: (>= 125)	Razlika tona: (>= 500)
1	crna	bijela	UZORAK	21	255	765
2	crna	krem	UZORAK	20,43	249,18	714
3	crna	žuta	UZORAK	19,56	225,93	510
4	zelena	narančasta	UZORAK	2,4	90,92	280
5	crvena	zelena	UZORAK	1,28	1,11	383

Nakon čitanja uzorka, anketom su ispitane navike čitanja na ekranu te subjektivna težina čitanja uzorka Likertovom skalom (1-5, gdje je 1 - teško za čitanje, a 5 - potpuno jednostavno).

4.2 Korišteni uređaji

Uzorci su prikazivani na LCD monitoru serije Samsung, model S22A350H. Ekran monitora bio je veličine 21,5 inča, omjer prikaza 16:9. Udaljenost ispitanika od monitora bila je u rasponu

[1] https://snook.ca/technical/colour_contrast/colour.html#fg=000000,bg=FFFFFF

od 50-80 cm, udaljenost preporučena kao najpovoljnija za duže gledanje i čitanje s ekrana. Navedena udaljenost odgovarala je i zbog optimalnog rada uređaja za mjerenje pogleda, i vidnog kuta monitora koji iznosi 170°/160°.[18] [19]

Mjerenje je također popraćeno eyetracking tehnologijom, koja omogućuje praćenje toka pogleda i točaka fiksacija prilikom promatranja ekrana. Korišten je uređaj tvrtke Gazepoint, model GP3 Desktop i pripadajući software Gazepoint Analysis 3.5.0.

5 REZULTATI ISTRAŽIVANJA I ANALIZA

Empirijski dio ovog rada temeljen je na analizi mjerenja provedenog među studentima Sveučilišta Sjever, preddiplomskog stručnog studija Multimedija, oblikovanje i primjena. U analizi podataka korištene su metode deskriptivne i inferencijalne statistike. U okviru opisa uzorka, analizirani su anketirani studenti prema obilježjima spola, dobne skupine i upisane godine studija.

Od ukupno 100 ispitanika, 52 ispitanika je bilo muškog, a 48 ženskog spola. S obzirom na dob, ispitanicu su bili podijeljeni u tri dobne skupine. Prvu dobnu skupinu činili su studenti mlađi od 21 godine. Drugu skupinu činili su studenti stari 21 godinu pa do 25 godina, dok su treću skupinu činili studenti stari 26 ili više godina. Prva skupina bila je značajno brojnija od drugih dviju (58% ispitanika), dok je treću skupinu činilo samo 7% ispitanika. Nešto više od polovice anketiranih studenata bilo je upisano u 1. godinu studija (52%), dok su u treću godinu bila upisana samo 2 studenta.

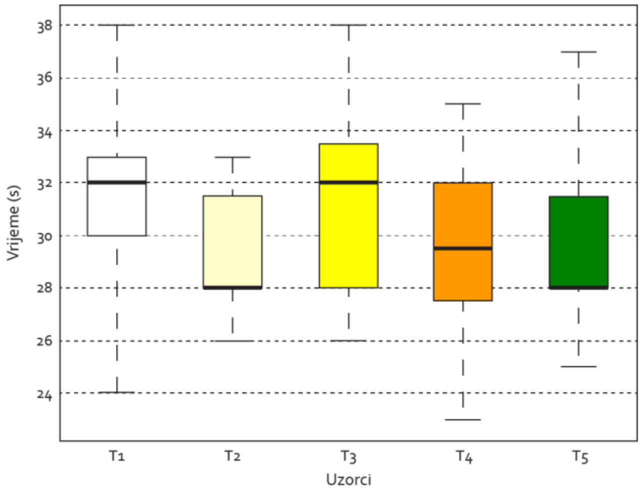
U okviru inferencijalne statistike ispitana je distribucija podataka o trajanju čitanja dobivenih istraživanjem. Kolmogorov-Smirnovljevim testom testirana je distribucija podataka o trajanju čitanja te je utvrđeno da ista statistički značajno odstupa od normalne razdiobe. Stoga je sa svrhom ispitivanja statističkih značajnosti razlika između uzoraka korišten neparametarski Kruskal-Wallisov test. U slučaju postojanja statistički značajne razlike između uzoraka, testom za višestruko uspoređivanje provjereno je koji se uzorci statistički značajno razlikuju. Razlike potvrđene na razini $p<0,05$ smatrane su statistički značajnima. Pravokutnim dijagramima (engl. Box and Whisker Plot) dan je grafički prikaz distribucija podataka o trajanju čitanja. Statistička obrada provedena je pomoću matematičkog software-a Matlab 7.0.

Pogreška! Izvor reference nije pronađen. sadrži izabrane pokazatelje deskriptivne statistike koji se odnose na vrijeme potrebno za čitanje teksta te rezultate Kruskal-Wallis testa.

Tabela 3 Izabrani deskriptivni statistički pokazatelji i rezultati Kruskal-Wallisovog testa koji se odnose na vrijeme potrebno za čitanje teksta

UZORAK	Aritmetička sredina	Medijan	Kruskal-Wallis test	
			H	*p*
G1	31,60	32		
G2	29,35	28		
G3	31,40	32		
G4	29,55	29,50		
G5	29,20	28	11,53	0,02

Najkraće prosječno vrijeme čitanja teksta izračunato je za uzorak G5 i to 29,20 sekundi. Za uzorak G1 izračunato je najduže prosječno vrijeme čitanja od 31,60 sekundi. Najveća vrijednost medijana, vrijednost 32 sekunde, utvrđena je u slučaju uzoraka G1 i G3, dok je najmanja vrijednost medijana determinirana u slučaju uzoraka G2 i G5. Iz **Pogreška! Izvor reference nije pronađen.** razvidno je da postoji statistički značajna razlika u vremenu čitanja obzirom na tekst (p=0,02). Testom za višestruko uspoređivanje utvrđeno je da se statistički značajno razlikuju uzorci G1 i G5. Na Slika 3 dan je grafički prikaz distribucije podataka o trajanju čitanja.



Slika 3 Vrijeme potrebno za čitanje teksta

U nastavku je ispitan odnos broja grešaka u svih pet uzoraka. Od ukupno 100 studenata koji su bili uključeni u provođenje istraživanja njih 43 pročitalo je tekst bez greške. U grupi 4 zabilježen je najveći postotak studenata koji su pročitali tekst bez greške, njih 55%, dok je neznatna razlika u grupi 1 gdje je tekst bez greške pročitalo 50% ispitanika. Najmanje ispitanika je tekst točno pročitalo u grupi 3, njih 30%. Jedna greška prilikom čitanja pojavila se u 37% slučajeva, dvije greške u 33%, tri greške u 12%, četiri greške u 11%, a pet grešaka u 7% slučajeva. Najveći broj studenata s jednom greškom prilikom čitanja determiniran je u grupi 3 (njih 6-ero), a najmanji u grupi 4 (dvoje studenata).

Tabela 4 prikazani su rezultati mjerenja, pregled najdužeg, najkraćeg i prosječnog vremena čitanja te ukupni broj grešaka za svaku grupu ispitanika. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da bi najbolja kombinacija za čitkost teksta bila kombinacija crnog teksta i bijele pozadine. Navedena kombinacija boja bila je prikazana prvoj grupi ispitanika (G1), u kojoj je zabilježen najmanji broj ukupnih grešaka.

Kao najgora kombinacija za čitkost teksta boja izdvaja se uzorak iz grupe 3 (crni tekst – žuta podloga). Navedena grupa imala je najveću vrijednost medijana za trajanje čitanja (Tabela 3) i najveći ukupni broj grešaka (Tabela 4), te se također vidi odstupanje izgleda toplinske mape u odnosu na ostale četiri (Slika 4).

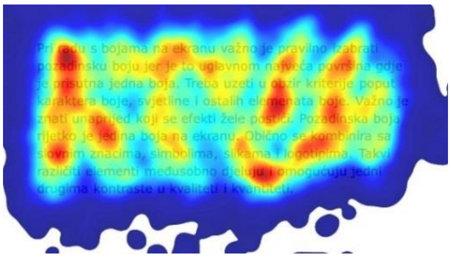
Rezultati ovog istraživanja pokazali su neočekivane vrijednosti za uzorke G4 i G5 u kojima su prikazane dvije kombinacije boja definirane kao najgore za čitanje s tiskanih materijala [17]. Ukupni broj grešaka u navedenim grupama bio je manji (Tabela 4) nego za uzorke G2 i G3 gdje su korištene najbolje kombinacije boja teksta i pozadine za tiskane materijale. Uzorak G5 je imao i najkraće prosječno vrijeme čitanja teksta.

Tabela 4 Prikaz rezultata mjerenja, pregled vremena čitanja i ukupnog broja grešaka

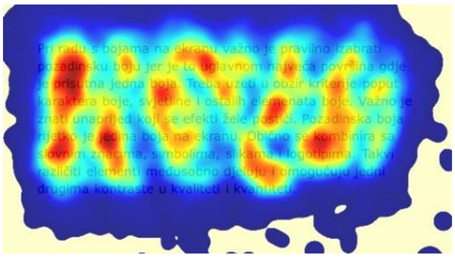
	G1 crni tekst bijela pozadina	**G2** crni tekst krem pozadina	**G3** crni tekst žuta pozadina	**G4** zeleni tekst narančasta pozadina	**G5** crveni tekst zelena pozadina
najduže vrijeme čitanja (sec)	38	33	38	35	37
najkraće vrijeme čitanja (sec)	24	26	26	23	25
prosječno trajanje čitanja (sec)	31,5	29,6	31,2	29,6	29,2
ukupni broj grešaka	18	28	31	23	24

Obzirom da su mjerenja popraćena i eye tracking kamerom, rezultati istraživanja prikazani su i uz pomoć toplinskih mapa (heat maps) u kojima su definirana područja interesa ispitanika. Hladni tonovi na mapi prikazuju područja koja su ispitanici manje pratili, dok toplije boje prikazuju pozicije na ekranu kojima su ispitanici dali najviše pozornosti.

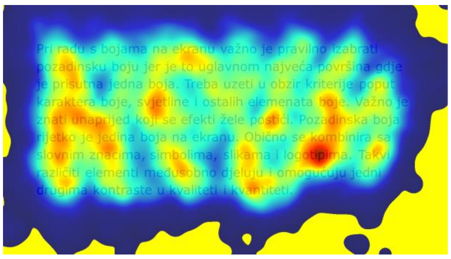
Kao što je vidljivo na primjerima na Slika 4, toplinske mape svih pet uzoraka bile su podjednake, ali je vidljivo odstupanje u uzorku G3. Radi se o uzorku u kojem je bio prikazan crni tekst na žutoj podlozi. Rezultati mjerenja ukazuju da je ta grupa imala najveći broj ukupnih grešaka i pretpostavka je da je takva kombinacija bila zamorna za oči te ne postoji tendencija dugog zadržavanja pogleda na pojedinim pozicijama ekrana kao na ostale četiri mape.



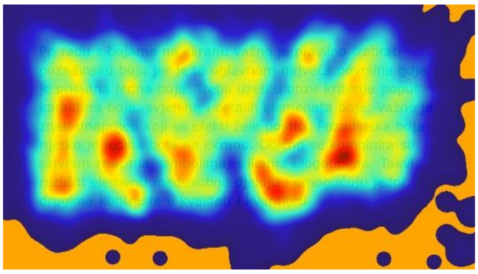
uzorak 1



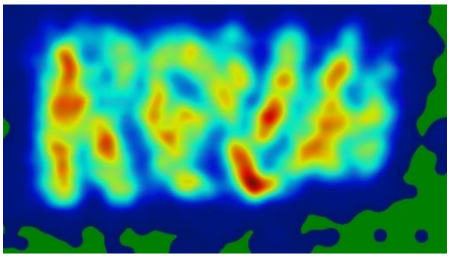
uzorak 2



uzorak 3



uzorak 4



uzorak 5

Slika 4 Usporedba toplinskih mapa

6 ZAKLJUČAK

Prema prethodnim istraživanjima interakcije boje teksta i boje pozadine na tiskanim materijalima kombinacija crnog teksta na bijeloj podlozi potvrđena je kao jedna od najboljih, a crvenog teksta na zelenoj podlozi, te zelenog na narančastoj kao najgore [17].

Ovo istraživanje bilo je provedeno za čitkost teksta na ekranu, ali nam daje slične rezultate kao istraživanja na tiskanim materijalima što se tiče odnosa boje teksta i boje pozadine. Kao najbolja kombinacija za čitkost teksta u kojoj je bio zabilježen najmanji broj ukupnih grešaka pokazao se crni tekst na bijeloj pozadini. Iako je prosječno trajanje čitanja u toj kombinaciji boja bilo najduže u trajanju 31,5 sekundi, to ne znači da ovo nije dobra kombinacija boja jer je raspon trajanja čitanja u svim grupama bio sličan, 29,2 – 31,5 sekundi. U anketi koja je provedena neposredno nakon mjerenja, ispitanici su se također izjasnili da je crni tekst na bijeloj pozadini jedna od kombinacija koja je najmanje zamorna za oči.

Kao najlošija kombinacija u ovim mjerenjima pokazao se crni tekst na žutoj pozadini čiji rezultati pokazuju da je kod čitanja tog teksta bio najveći ukupni broj grešaka, a i najmanji postotak studenata (30%) je tekst pročitalo bez greške.

Neočekivani rezultati dobiveni su na četvrtom i petom uzorku gdje su korištene kombinacije zelenog teksta na narančastoj podlozi i crvenog na zelenoj podlozi. Iako su na tiskanim materijalima navedene kombinacije definirane kao najlošije, pokazale su se kao dobre za čitanje na ekranu. Zanimljivo je da je ukupni broj grešaka bio manji u ovim uzorcima nego u drugom i trećem uzorku (crno-krem, crno-žuto). Pretpostavka je da su rezultati takvi zbog činjenice da su ta dva uzorka imala najmanji kolorni kontrast što se vidi iz tabele 2.

Ovim istraživanjem daju se smjernice za odabir kombinacija boja teksta i pozadine za čitanje na ekranu kako bi čitkost istih bila bolja. Vodeći računa o vrijednostima kolornog kontrasta, preporuka za daljnja istraživanja je povećati broj kombinacija boja i broj ispitanika.

7 REFERENCE

[1] Žufić, J., Kalpić, D., Boja i efikasnije e-poučavanje, Metodički obzori: časopis za odgojno-obrazovnu teoriju i praksu, 4(2009)1-2(7-8), 57-72. Preuzeto s http://hrcak.srce.hr/45740

[2] Kodner J., Nonaka A., Wilson J., Brajnard D., Ungar L., Determining the Readability of Colored Text, Univ. of Pennsylvania Philadelphia

[3] Tinker M. A., Experimental Studies on the Legibility of Print: An Annotated Bibliography, source: Reading Research Quarterly, Vol. 1, No. 4 (Summer, 1966), pp. 67-118, published by: Wiley on behalf of the International Literacy Association

[4] Čerepinko D., Optimizacija grafičkih parametara korisničkoga sučelja za 'tablet novine' , Doktorska disertacija, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2014.

[5] Dillon A., Reading from paper versus screens: a critical review of the empirical literature Ergonomics, svez. 35, br. 10, pp. 1297-1326, 1992.

[6] Just M. A., Carpenter P. A., A theory of reading: From eye fixations to comprehension, Psychological Review, svez. 87, p. 329–355, 1980.

[7] Furlan I., Čitanje u svjetlosti teorije informacije, Pedagogija, svez. 4, pp. 596-612, 1963.

[8] Rabinowitz T., Exploring Typography, Clifton Park, NY: Thomson/Delmar Learning, 2006.

[9] Legge G., Psychophysics of Reading, Mahwah, NJ: Lawrence Erlbaum Associates, 2006.

[10] Čerepinko D., Keček D., Periša M., Text Readability and Legibility on iPad with comparison to Paper and Computer Screen, Tehnički vjesnik 24 (2017), 4

[11] https://www.w3.org/, pristupljeno 4 travnja 2017.

[12] https://www.w3.org/TR/WCAG/#visual-audio-contrast, pristupljeno 4 travnja 2017.

[13] York J., Legibility and Large-Scale Digitization, Hathi Trust Digital Library

[14] Brangan S., Razvoj formula čitkosti za zdravstvenu komunikaciju na hrvatskom jeziku, doktorska disertacija, Zagreb, Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2011.

[15] Sheedy J. E., Subbaram M. V., Zimmerman A. B., Hayes J. R., Text legibility and the letter superiority effect. Human Factors: The Journal of the Human Factors and Ergonomics Society, svez. 47, br. 4, pp. 797-815., 2005

[16] Tomiša M., Milković M., Grafički dizajn i komunikacija, Veleučilište u Varaždinu, 2013., ISBN 978-953-7809-19-5

[17] Zjakić I., Milković M., Psihologija boja, Veleučilište u Varaždinu, 2010., ISBN 978-953-95000-1-4

[18] http://www.samsung.com/us/computer/monitors/LS22A350HS/ZA-specs, pristupljeno 27 travnja 2017.

[19] http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_06_69_1354.html, pristupljeno 6 travnja 2017.

CURRENT STATE OF THE PLASTIC WASTE RECYCLING SYSTEM IN THE EUROPEAN UNION AND IN GERMANY

Irena Žmak[1], **Carina Hartmann**[2]

[1] University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Croatia
[2] Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg, Technical Faculty, Paul-Gordan-Strasse 3/5, D-91052 Erlangen, Germany

Review paper / Pregledni rad

Abstract

The paper presents the results of the analysis of the current state in waste management of plastic bottles in Germany. A data overview of the differences in recycling policies between different countries in the European Union is presented. The application of twelve different polymeric materials by five different application sectors in Europe shows the predominated usage areas of selected polymeric materials. A detailed insight into the German Dual System (DSD) for plastic recycling is presented, with the reference to the famous label the "Green Dot". The evolution of the recovery rates of packaging in Germany from 1991 to 2014 is presented for glass, aluminium, tinplate, polymers, paper and cardboard and liquid packaging board, and it was observed that the plastics recycling rate has risen from ~ 15 % to almost 100 %, i.e. nowadays almost the whole plastic waste is either incinerated or recycled. Current data for PET-bottles return is determined as well, and detailed current information regarding the deposit system is presented. The actual applications and specific data showing the industry sectors that use the PET from recovered bottles is presented.

Keywords: *Plastics, PET, Waste, Recycling, Germany.*

Corresponding author: Irena Žmak, irena.zmak@fsb.hr

1. INTRODUCTION

The Earth's population is ever-increasing and with this development comes the increase in waste. In Europe, a single person is currently producing half a ton of waste per year. If industrial waste is taken into account as well, it becomes clear that the overall amount of waste is enormous. In 2010, for example, the total waste production in the EU amounted to around 2.5 bn tons. [1] However, the increasing population is not the only reason for this development. Rather, each person is producing more waste. Consumers now have more choices and products are designed to have shorter lifespans. Apart from that, more single-use and disposable products are produced. Generally, it can be stated that people earn, relatively, more money, consume more products and, thus, generate more waste. If all of it were put onto the landfills, the Earth could soon be entirely covered with waste. If all waste were incinerated, the resulting air pollution could destroy the planet's climate. The only reasonable answer to this issue is recycling.

Since plastic has become one of the most common materials, plastic waste has, in this respect, become one of the most pressing issues. Unfortunately, the properties which make plastic so useful, such as durability, light-weight and low-cost, often cause problems when it comes to the end of life options. Processes of degradation, incineration and recycling are not as easy for plastics as they are for other materials. This paper discussed the issue of recycling of plastics and depicts the practical example of the plastic recycling in Germany.

2. CURRENT EUROPEAN RECYCLING RATES

This infographic on Figure 1 shows a significant difference in recycling between different countries in the European Union. [2] Germany, the Netherlands and Belgium recycle 62 %, 61 % and 56 % of their waste, respectively, while Croatia, Malta, Romania and Bulgaria are the listed at the end of the list. Croatia is the fourth country from the bottom, with only 8 % of the waste recycled, while the remaining of 92 % ends up on landfills. Bulgaria recycles only 6 % and Romania 1 % of its waste. In 2013, according to the European Environment Agency, an analysis of the recycling vs. landfill vs. incineration rate has shown that Northern and Western Europe differ strongly compared to Eastern European countries. The case of Estonia is an exception, since the recycling-rate there is relatively high, while there is no incineration at all, which leads to a high the landfill-rate.

The EU has introduced policies forcing its member states to reach certain recycling quotas until 2020. This recycling rate for example for the building sector will be 70% of its waste. In order to fulfil the criteria, a lot of states have to change their deposal systems completely. [4]

The "Zero plastics to landfills by 2020" concept is a challenging, although not an unrealistic goal, as suggested by the European Association of Plastics Recycling and Recovery Organisation. [1] Other European Commission policies which will be due until 2030 are: common EU target for recycling 65 % of municipal waste, common EU target for recycling 75 % of packaging waste, a binding landfill target to reduce landfill to a maximum of 10 % of municipal waste, and a ban on landfilling of separately collected waste. [1]

If these goals set by the EU Commission will be met, it would be a major step forward in the fight against waste.

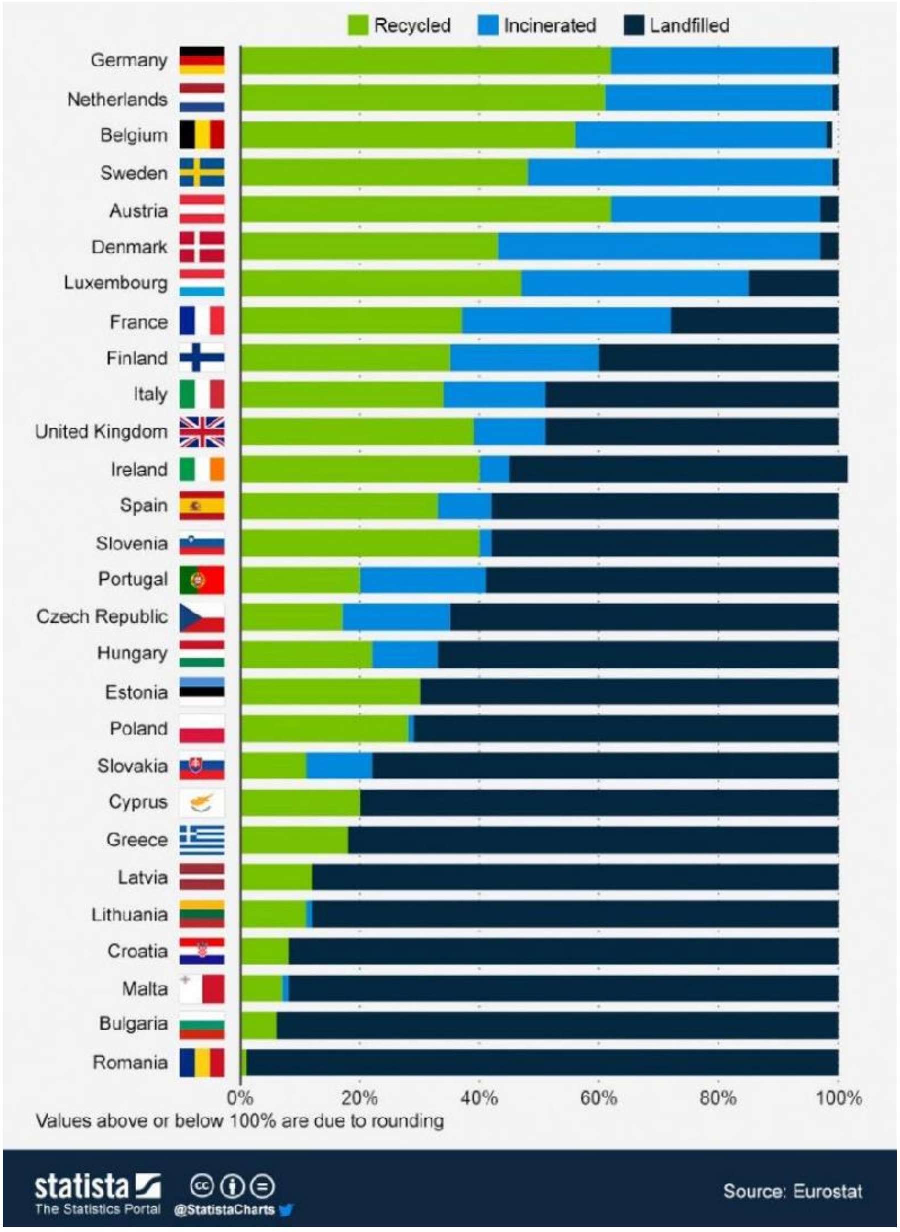


Fig. 1: Recycling rates in Europe in 2011 [2]

3. POLYMERIC MATERIALS APPLICATIONS

The first association which comes to one's minds when talking about plastics are probably plastic bags or food packaging since it constitutes a major fraction in the applications. Nevertheless, there are more fields of applications - for example the building and construction sector. With 20 % of the total European plastic consumption it is the second largest group after packaging. Plastic is used for equipment like insulation, pipes or window frames. Another branch is the transportation, including the car and aircraft industries. By lowering the weight of vehicles, which can be achieved through the use of plastic components, emissions can be decreased. Other sectors are agriculture, electronic devices or leisure. The medical sector uses plastic for different devices, prostheses and pill capsules made of special polymers. [5] Different demands of several plastic types, sorted by the different application sectors are shown on Figure 2.

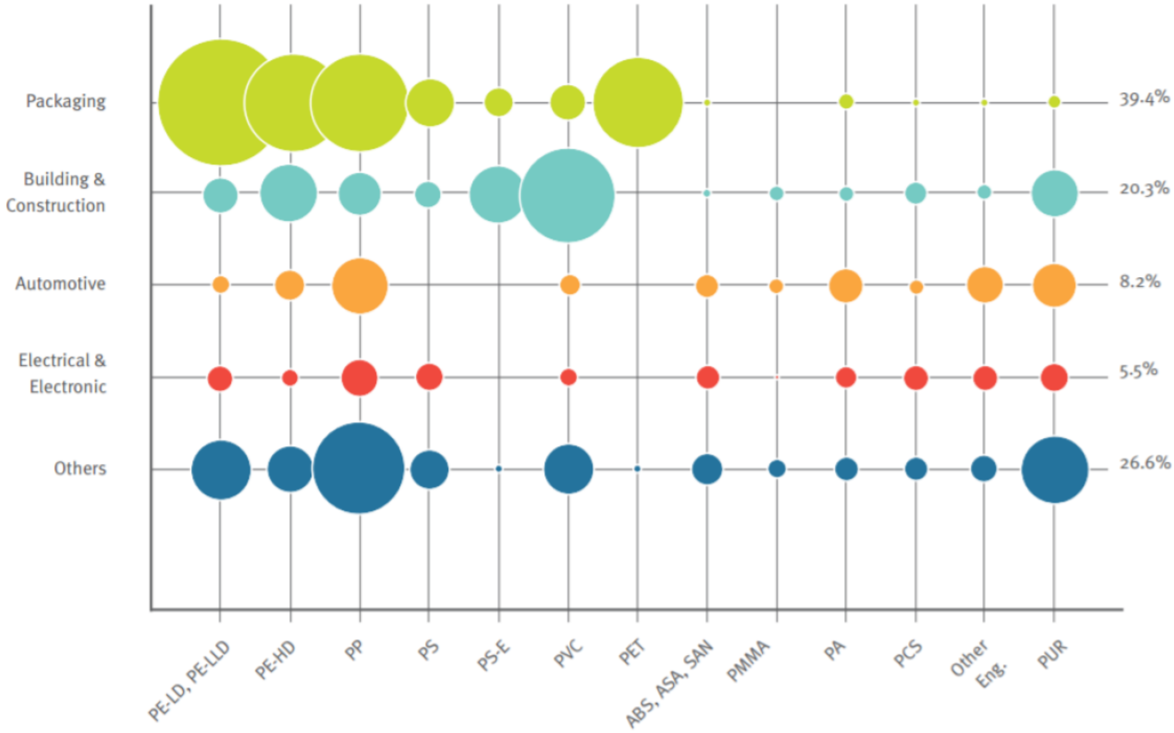


Fig. 2: European plastics demand by segment and resin type in 2012 [3]

4. ANALYSIS OF PLASTIC RECYCLING IN GERMANY

As mentioned before, the rate of Germany landfill waste is the lowest in EU. Also, Germany is producing the largest part of the European plastic waste. In 2015 the European plastic demand was 49 megatons and 24.6 % of that came from Germany. [3] Since the early 1990s, a considerable effort has been made to recycle plastics in Germany. As a result, Germany is the largest market for recycled plastics in Europe today, followed by Spain. [7]

4.1. German Dual System (DSD)

In 1991 a rapid entry into plastic recycling occurred in Germany with the implementation of the German Ordinance on Packaging Waste ("Verpackungsverordnung"). As a result of that law the privately operated German Dual System (DSD), also known as "Green Dot" (in German: "Der grüne Punkt"), was established. [8] In order to liberate industrial firms and retailers from their individual take-back and recovery obligations under the German Packaging Ordinance, DSD established on the basis of this ordinance a second (dual) disposal system besides the public-sector waste disposal service. As the first system of this kind worldwide, it has since 1991 been providing a nationwide collection of used sales packages. [9]

In Germany, private households are receiving a yellow barrel or a yellow bag ("Gelber Sack"), what is part of the Dual System. In that they can put every packaging, which is labelled with the "Green Dot". The companies have to pay for the deposal of the packaging beforehand, if they want to participate in the German Dual System. DSD only collects packaging material from manufacturers who pay a license fee to DSD. These license fee payers can then add the Green Dot logo to their package labelling to indicate that this package should be placed into the separate yellow bags bins that will then be collected and emptied by DSD-operated waste collection vehicles and sorted in DSD facilities. German license fees are calculated using the weight of packs, each material type used and the volumes of product produced per annum. [9]

Since the population is relieved from the charge of the plastic waste in the yellow bags, but has to pay fees for the municipal waste, the motivation for separating the waste is huge. The system for the waste fees differs in different federal states, but in general, people only pay for the municipal waste. The separated waste in the paper bins, organic and plastic waste is not charged. If a household is not separating the trash correctly, the garbage collection will not take it away. Furthermore the household may be forced to pay a penalty.

The dual system is one of the largest purchasers for waste management services too. Not only in Germany but in many countries in Europe, the DSD delegate the collection and processing of used sales packaging to waste deposal companies. [7]

4.2. Recycling and incinerating rates for plastic waste

Figure 3 shows the evolution of the recovery rates of packaging in Germany from 1991 until 2014. The blue line constitutes the plastics and is very close to the 100 %-mark since 2013. This means that nowadays nearly the whole plastic waste is either incinerated (energetic recovery) or recycled (material recycling).

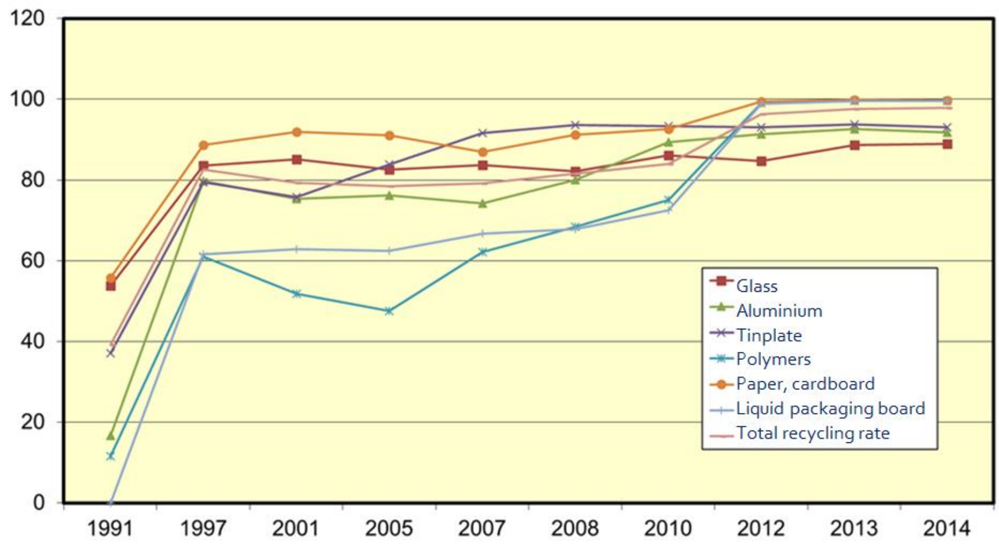


Fig. 3: Evolution of recovery rates in Germany from 1991 to 2014 [6]

In 2001 only 51.8 % of the amount of plastic packaging waste was recovered or recycled. In 2013 it was already 99.6 %. [10]

Currently there are 68 waste incinerating plants in operation in Germany, which have a capacity of 20 million tons. The plants have to follow strict restrictions of emission control [11] to avoid water and air pollution. [12]

Since the 80s the waste management in Germany is privatized, so there are no specifics about the number of recycling plants in Germany. Furthermore many companies are recycling their waste themselves. Because of their usual economic inefficiency, the plastic recycling plants are typically subsidized by the German state.

One large plastic recycling company in Germany is Multipet in Bernburg, which produces recyclates of PP, PET and HDPE in form of flakes or granulates. Moreover they sell drainage channels and cable ducts, which are 100 % recycled products made by the injection moulding. [13]

4.3. Plastic bottle deposit system

The huge demand of PET, mostly caused by the PET-bottles produces greenhouse gas emissions of 1.5 tonnes of CO_2-e per ton of recycled PET as well as a reduction in landfill and in energy consumption. An average net reduction of 1.45 tonnes of CO_2-e per ton of recycled plastic has been estimated. Most of the net energy and emission benefits arise from the substitution of the virgin polymer production. [14]

In order to avoid PET-bottles contaminations for easier recycling, the system of deposit is introduced. A lot of countries have a deposit system for plastic bottles, but the deposit in Germany is the largest: 25 cents for each plastic bottle. A side effect of that are people collecting these bottles from trashcans, streets or parks. The system in Germany is very strict - except for a few bottles with juice, most plastic bottle without are included in the deposit system. Since the system was introduced in 2006, now, i.e. than 10 years later, it's possible to take a review of the deposit system.

4.4. Recollection of PET-bottles

In 2005 the DPG (Deutsche Pfandsystem GmbH), the German Deposit-system company, was founded. Since then every shop with more than 200 m^2 shop area are obliged to take back every drink packages of the same kind of material which they are selling. Nowadays the recycling-rate of PET-bottles with the deposit in Germany is 97.2 %. For the PET-bottles without a deposit the recycling-rate is 93.6 %. The deposit of 25 cent has to be on every plastic bottle which has a volume between 0.1 and 3 litres and have a one-way-use. They are labelled with the logo of the DPG, which is shown on Figure 4.

Fig. 4: DPG – logo [15]

This high PET-return is due to the consumers, which are bringing back 96 % of the plastic bottles. Also, bottles thrown-away in the waste are filtered out, and brought back to the recycling route.

4.5. Recycled PET-bottles usage

New PET-bottles were made from more than 26 % recycled PET-material in Germany in 2013. In this example of the recycled PET-bottles usage the lifecycle of PET-bottles is closed. Other sectors too are increasingly using the recovered material of plastic bottles. Recycled PET is used in the textile industry, in the foil industry or for other applications, such as ribbons or detergent packaging, with the exact values shown in Table 1.

Tab. 1: Sectors using the PET from recovered bottles [16]

Recovered PET used for:	PET-bottles	Textile industry	Foil industry	Other
	32.1 %	29.4 %	27.3 %	11.2 %

According to the increased usage of the recycled PET the deposit system on PET-bottles in Germany has proved to be a huge gain in conserving resources.

5. CONCLUSION

Recycling is a promising strategy for the end-of-life management of plastic products. Slowly, but it does make increasing economic sense, as well as an undoubtful positive environmental impact. Recent trends demonstrate a substantial increase in the rate of recovery and recycling of plastic wastes. These trends are likely to continue, but some significant challenges still exist from both technological factors and from economic or social behaviour.

The recycling of plastics is a very important issue in the modern society, with aims to the reduction of waste on the landfills and saving the environment. Material recycling is the most efficient way of recycling, with less energy or feedstock lost as compared to incineration.

Finally, the common people thinking should evolve, from a throwing-away to an exchange-community.

REFERENCES

[1] European Commission (2017) http://ec.europa.eu/environment/waste/index.htm, consulted on 20 Jan 2017.

[2] Recycling Remains a Rarity in Eastern Europe. OneEurope. http://one-europe.net/eurographics/recycling-remains-a-rarity-in-eastern-europe, consulted on 20 Jan 2017.

[3] PlasticsEurope (2017).http://www.plasticseurope.org/plastics-sustainability-14017/zero-plastics-to-landfill.aspx, consulted on 20 Jan 2017.

[4] European Environment Agency. (2013). http://www.eea.europa.eu/about-us/competitions/waste-smart-competition/recycling-rates-in-europe/view, consulted on 20 Jan 2017.

[5] Sevenster. Use of plastics. http://www.plasticseurope.org/use-of-plastics/building-construction.aspx, consulted on 20 Jan 2017.

[6] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Bilder_Infografiken/verpackungen_verwertungsquote_linien.png, consulted on 20 Jan 2017.

[7] Martin Patel (1999). Recycling of plastics in Germany. http://aceee.org/files/proceedings/1999/data/papers/SS99_Panel1_Paper37.pdf, consulted on 20 Jan 2017.

[8] Wollny V., Dehoust G., Fritsche U. R., Weinem P., Comparison of Plastic Packaging Waste Management Options: Feedstock Recycling versus Energy Recovery in Germany, Journal of Industrial Ecology, 5, pp. 49–63, (2001).

[9] Duales System Deutschland. Der Grüne Punkt. https://www.gruener-punkt.de, consulted on 20 Jan 2017.

[10] Abfallwirtschaft in Deutschland – Fakten, Daten, Grafiken. http:/www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Pools/Broschueren/abfallwirtschaft_2016.pdf, consulted on 20 Jan 2017.

[11] 17. BImSchV-Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, https://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_17_2013/BJNR104400013.html, consulted on 20 Jan 2017.

[12] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Bilder_Infografiken/verpackungen_verwertungsquote_linien.png, consulted on 20 Jan 2017.

[13] Multiport GmbH und MultiPet GmbH. https://www.mp-bbg.eu/de/, consulted on 20 Jan 2017.

[14] Plastics recycling: challenges and opportunities: http://rstb.royalsocietypublishing.org/content/364/1526/2115#sec-20, consulted on 20 Jan 2017.

[15] DPG Deutsche Pfandsystem GmbH. http://www.dpg-pfandsystem.de/index.php/de/die-pfandpflicht-fuer-einweggetraenkeverpackungen.html, consulted on 20 Jan 2017.

[16] IK Industrievereinigung Kunststoffverpackungen. http://www.kunststoffverpackungen.de/getraenkeflaschen_aus_pet___meister_des_recyclings_5657.html, consulted on 20 Jan 2017.

DINAMIČKI MEHANIZAM REVERZIBILNOSTI TERMOKROMNE TISKARSKE BOJE NA RECIKLIRANOJ TISKOVNOJ PODLOZI

DYNAMIC REVERSIBILITY MECHANISM OF THERMOCHROMIC PRINTING INK ON RECYCLED PAPER SUBSTRATE

Ana Žužić [1], Mirela Rožić, Marina Vukoje, Lucia Klarin [1], Ella Gracin [1]
[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva ul. 2, 10000, Zagreb, Republika Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Tema znanstvenog rada ima za cilj analitičkom metodom kolorimetrije ispitati dinamički mehanizam reverzibilnosti termokromne (TK) tiskarske boje na recikliranoj tiskovnoj podlozi. Kolorimetrijski parametri dobiveni provedenim eksperimentom interpretacija su rezultata prikupljenih spektrofotometrijskim mjerenjem atributa difuzne refleksije svjetlosti sa površine ispitivanog uzorka. Uzorak papira korišten u istraživanju je 100% reciklirani papir sa apliciranom reverzibilnom termokromnom tiskarskom bojom poznatih fizikalnih svojstava. Otiskivanje reverzibilne TK boje na tiskovnu podlogu izvršilo se ofsetnom tehnikom tiska. Tijekom provođenja eksperimenta uzorak se ponajprije izlagao kontinuiranom povećanju toplinske energije unutar temperaturnog ranga od 15 ˚C do 60˚C. Netom nakon postizanja najviše eksperimentom određene temperature kojoj se ispitivani uzorak izlagao, započela je druga faza procesa u kojemu se uzorak podvrgnuo hlađenjem sustava sa dostignutih 60˚C do 15˚C. Preciznost regulirane i distribuirane temperature definirana je u 1˚C. Boja TK otiska ovisi o temperaturi kao i o termalnoj povijesti uzorka, što ima za posljedicu histerezu boje. Iz L*(T) histereze određene su četiri karakteristične temperature za TK otisak. Površina histereze L*(T) ukazuje na razlike u svjetlini (ΔL*) koje se dešavaju u TK otisku za vrijeme procesa zagrijavanja i hlađenja pri istoj temperaturi. U idealnim bi uvjetima površina histereze bila jednaka nuli što bi ukazivalo na potpuno jednaka zabilježena svojstva svjetlosti u procesu zagrijavanja i hlađenja na jednakim temperaturama. U ovome eksperimentu histereza je opisana razlikom svjetlina između dvije boje, na jednakim temperaturama međusobno različitih procesa.

Ključne riječi: *termokromna boja, papiri, karakteristične temperature, svjetlina*

Abstract

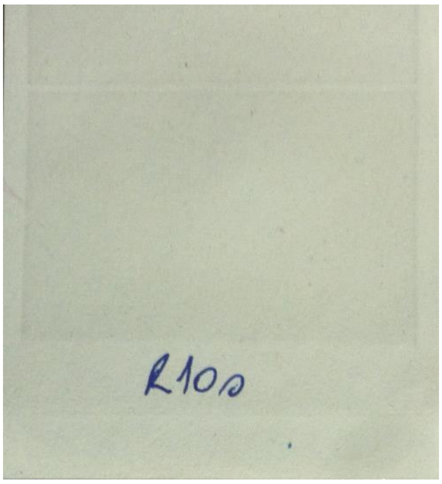
The aim of this research is to investigate the dynamic mechanism of reversibility based on the measurement of diffused reflection from the surface of 100% recycled paper, on which thermochromic printing ink was applied. The colorimetric parameters are found using the colorimetric method and are an interpretation of the results gathered through spectrophotometric metering and quantitative data analysis. The studied paper sample is 100% recycled paper with reversibile thermochromic printing ink with known phisical properties. The reversibile thermochromic ink was delivered via offset printing technique. During experiment execution studied paper had been treated with constantly increased temperature according to thermal energy distributed to the system. The sample was heated from the 15 oC to 60oC and then cooled back to 15oC. Regulated and distributed temperature is defined in 1˚C. The colour of the ink was dependent on temperature as well as the thermal history of the sample, which gives rise to colour hysteresis. Four characteristic temperatures were determined from L*(T) hysteresis. The differences in light intensity (ΔL*) that occur on the TC print during the process of heating and cooling at the same temperature, indicate the surface of thermal hysteresis. In ideal conditions the surface of thermal hysteresis would be equal to zero, which would indicate same collected parameters of light in the process of heating as well as in the process of cooling. This research describes thermal hysteresis as a difference in light brightness between two recorded colors, measured on equal temperatures but different processes.

Key words: *Thermochromic ink, paper substrates, colour hysteresis*

Ana Žužić, ana.zuzic2@gmail.com

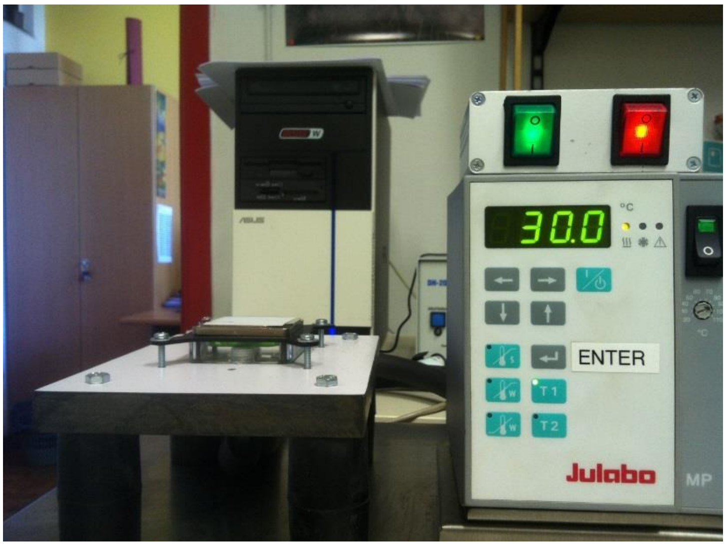
1. UVOD

Boja kao elementarni fenomen u osnovi je rezultat aktivne i pasivne komponente svijetlosti, fizikalnih karakteristika površine objekta s kojim svijetlost međudjeluje, individualnog senzornog sistema, spektralne vrijednosti (opisana brojčanom vrijednosti energije zračenja), ili može potjecati od svijetlosti koju tijelo samo emitira (zbog povišene temperature, elektronske ekscitacije). Boja u pojavnom svijetu ne postoji kao samostalni fizički objekt, već je to pojava koja objedinjuje mnoga fizikalna svojstva mjerljiva adekvatnim uređajima definiranih normativa, standardnog izvora svjetla, standardnog promatrača kako bi se dobili objektivni podaci o ispitivanoj tvari, materijalu ili objektu. Svijetlost na kojoj se temelji cijeli koncept boja, predstavlja vidljivi opažajni dio elektromagnetskog spektra u rasponu frekvencije aproksimativno od 400 do 800 10^9 Hz. Ovim radom ispituju se kolorimetrijska svojstva termokromne tiskarske boje aplicirane na recikliranoj papirnoj tiskovnoj podlozi (Slika 1). Eksperiment se izvodi u laboratoriju ispitivanjem uzorka osvjetljavanjem integracijskom sferom. Promatranje i zapažanje uzorka je ravnomjerno iz svih smjerova. Ulazni parametri istraživanja su reciklirani papir, jedna reverzibilna termokromna tiskarska boja, standardni promatrač prema CIE kolorimetrijskom sistemu, standardni iluminant s pripadnom spektralnom raspodjelom S(λ), faktor spektralne refleksije svjetla od promatranog objekta R(λ). Mjerenjem difuzne refleksije određuju se jednoznačne mjerljive fizikalne veličine u CIELAB prostoru boja, ispitivanog uzorka pri temperaturama u rasponu od 15ºC do 60ºC za vrijeme zagrijavanja te na istim temperaturama hlađenjem do 15ºC.



Slika 1. Uzorak 100% recikliranog papira sa apliciranom TK bojom na 30ºC

Termokromne tiskarske boje s mehanizmom reverzibilnosti omogućuju široku primjenu u grafičkoj i tehnološkoj industriji. Sukladno s modernizacijom na širokom spektru stručnih područja kao i novim znanstvenim postignućima, implementacijom novih tehnologija složenim proizvodnim procesima nastaju materijali sa svojstvima poboljšanja kvalitete finalnog proizvoda u vidu pružanja informacija o finalnom proizvodu u realnom vremenu. Inovativna tehnologija kojom se proizvod u konačnici ističe na prenapućenom tržištu jest još jedna od specifičnih karakteristika koju takvi materijali pružaju [4]. Kolorimetrijskom analitičkom metodom postignuta je obrada svih relevantnih podataka za izradbu krivulja refleksije u ovisnosti o faktorima temperature, tiskovne podloge ispitivanog uzorka, i termalnoj povijesti. Daljnjom obradom podataka iz grafičkih prikaza krivulja pronalazimo četri karakteristične temperature aktivacije na pozicijama točaka infleksije za jedinstveni uzorak.



Slika 2. Postignuta temperatura prilikom procesa zagrijavanja ispitivanog uzorka

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Kromogenost

Kromogene tiskarske boje se odlikuju distinktivnim svojstvom promjenjivosti obojenja u ovisnosti o podražajima iz okoline. Kromogeni materijali su stoga u izravnoj interakciji s vanjskim čimbenicima koji svojim djelovanjem na kromogeni materijal izazivaju reakciju promjene obojenja što uvelike doprinosi prijenosu informacije. Poznavajući karakteristike kromogenog materijala i njegovog specifičnog odgovora na stimulus, u mogućnosti smo u realnom vremenu odrediti neke od fizikalnih svojstava tvari koja je s kromogenim materijalom došla u doticaj. Podjela kromogenih boja prema kriteriju uzroka različitih vanjskih podražaja [2].
Osim prema kriteriju uzroka fizikalne promjene obojenja prema vanjskom podražaju, vrši se podjela prema kriteriju trajanja same promjene, pa se prema njoj kromogene boje dijele na reverzibilne i ireverzibilne boje. Obzirom da bilo kakva promjena ili odmak neke od tristimulusnih vrijednosti boje opisuje promjenu u nijansi, reverzibilne boje tijekom procesa obojenja i obezbojenja mijenjaju nijansu boje, dok ireverzibilne boje zadržavaju promijenjenu nijansu boje i po prestanku djelovanja uzroka promjene boje [2].

2.2 Termokromni materijali

Termokromnost je specifična sposobnost tvari, atomske skupine ili materijala na promjenu svog optičkog stanja. Termokromne mehanizme djelimo prema kriteriju trajanja na reverzibilne (višekratna i temporalna promjena u boji) i ireverzibilne (jednokratna i permanentna promjena u boji). Tiskarske boje s inkapsuliranim termokromnim kompleksnim sustavima mogu imati različite karakteristične temperature aktivacije, temperaturni raspon u kojem termokromne komponente aktivno reflektiraju vidljivu svijetlost određene valne duljine.

S fizikalnog stanovišta porijeklo termokromnog efekta može biti raznoliko. Može se pojaviti kao karakteristika promjene u refleksiji svjetlosti, apsorpciji i/ili raspršenju s temperaturom. Termokromni sustav ima memoriju, odnosno nije moguće predvidjeti izlaz bez poznavanja puta kojim se došlo prije postizanja trenutnog stanja. Takav fenomen naziva se histereza [4]. Termokromni materijali pripadaju nekolicini fizikalnih sustava s histerezom (Slika 4).

Kvalifikacijom boje dobivaju se relevantne brojčane vrijednosti koje definiraju ispitivani uzorak i omogućuju podudaranje boja upotrebom raznih mjernih uređaja. Primjenjena kolorimetrija brojčano izražava razliku dviju boja, što služi za izradbu normi i dopuštenih odstupanja pri proračunavanju smjese bojila ili pigmenata koja u proizvodnji u određenim uvjetima reproducira željenu boju. Ulazni parametri definirani prije početka izvođenja mjerenja su: izvor svjetlosti i pripadajući iluminant (vrsta svijetlosti), standardni promatrač, geometrija promatranja. Kolorimetrijsko mjerenje se temelji na fotoelektričnom mjerenju intenziteta upadne i prolazne svjetlosti kroz ispitivani uzorak. Utjecaj svjetlosti na ispitivani uzorak podvrgava se načelima Lambert - Beerovog zakon.

Standardni promatrač je statistički podatak dobiven nizom mjerenja u kojima su sudjelovali ljudi dobrog vida i bez deformacija viđenja boja. Standardi se definiraju kako bi se osigurao univerzalni sustav uvjeta koji trebaju biti zadovoljeni prilikom promatranja i analiziranja boja. Na taj način omogućeno je valoriziranje boja razrađenom poznatom metodom čiji su ulazni parametri standardizirani i jednaki širom svijeta.

2.3 Izvor i vrste svjetlosti

Razlike između izvora i vrste svjetlosti definirane su CIE definicijama.
Pojam izvora svjetlosti (*eng. Light source*) predstavlja fizički izvor za realizirano zračenje (svijeća, Sunce itd.) koje može biti izraženo i brojčano sa spektralnom energijom zračenja ovisno o valnoj duljini.
Vrsta svjetlosti (*eng. Illuminant*) interpretirana je nizom brojeva (ovisnost relativne energije zračenja o valnoj duljini) koji predstavljaju određenu vrstu bijelog svjetla i koristi se u software-u uređaja za mjerenje boja [11].

2.4 Reciklirani papir

Za proizvodnju recikliranog papira koriste se sekundarne sirovine (stari papir). Stari se papir može uspješno reciklirati 3 do 5 puta zahvaljujući deinking postupku (djelomičnom odstranjivanju boje s već otisnutih vlakanaca). Proizvodnja recikliranog papira sve više raste. Svojstva recikliranog papira ovise o gotovo svakom dijelu postupka prerade. Zato se tijekom čitavog postupka kontroliraju uzorci kako bi se dobila zadovoljavajuća kvaliteta papira. Višekratna upotreba starog papira štedi druge sirovine (drvo, vodu, energiju) što pojeftinjuje proizvodnju novog papira. Reciklirani papir koristi se za tiskovine bez trajne vrijednosti (knjige za jednokratnu upotrebu, jednobojni tisak [10].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Termokromna tiskarska boja

Prilikom izvođenja istraživanja koristila se termokromna tiskarska boja za ofsetnu tehniku tiska (proizvođač CHAMELEON). Prema proizvođaču termokromnu tiskarsku boju opisuje karakteristična temperatura aktivacije (T_A) 27°C.

3.2 Tiskovna podloga

U istraživanju se koristio reciklirani papir kao tiskovna podloga. Reciklirani papir se sastoji od 100% recikliranih vlakanaca.

3.3 Tehnika tiska

Prije otiskivanja termokromne tiskarske boje na uzorak papira, svojstva termokromne boje testirala su se na instrumentu IGT A2 za određivanje kvalitete obojenja otisnutog materijala, gustoće obojenja, određivanje kvalitete tiska i penetracije tiskarske boje. Tijekom apliciranja boje na uzorak koristilo se 3 cm^3 termokromne tiskarske boje. Debljina nanosa TK boje iznosi oko 24 μm. Sila pritiska čijim djelovanjem se vršilo otiskivanje iznosi 550 N/cm^2 (Slika 3).

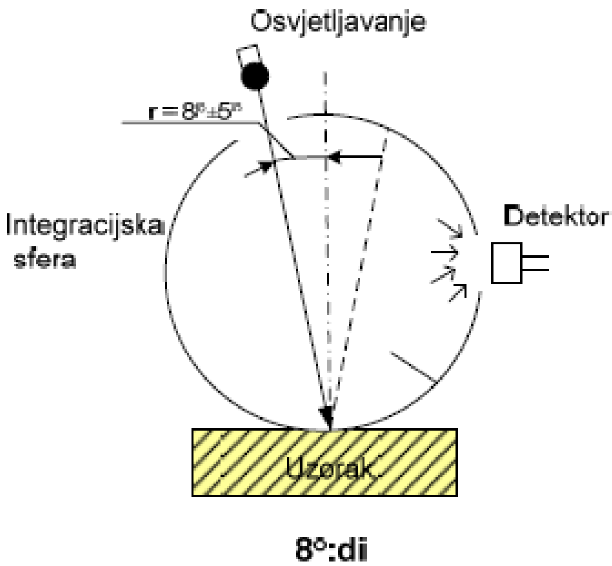
Slika 3. Instrument za određivanje kvalitete obojenja otisnutog materijala brzine otiskivanja 1,35 / 3,5 m/s i sile otiskivanja 100 – 800 N

3.4 Geometrija pri mjerenju vrijednosti boje

Godine 1931. CIE je definirala standardizirane geometrije mjerenje pri kojima se vrše instrumentalna kolorimetrijska mjerenja. Reflektirana svjetlost s površine uzorka, iz koje se generiraju podaci o vrijednostima boje ovise o uvjetima gledanja, tj. ovise o kutu promatranja i kutu osvjetljavanja. Kut pod kojim promatrana svjetlost dolazi u interakciju s objektom i kut pod kojim se bilježi reflektirano svjetlo s objekta, naziva se optičkom geometrijom.

Slika 4:. USB2000+ spektrometar raspona od 200 - 1100 nm, optičke rezolucije od 0,3 - 10 nm i vremenom integracije 1ms – 65s

Kolorimetrijska svojstva termokromne boje mjerile su se Ocean Optics USB2000+ spektrofotometrom (Slika 4) s kompatibilnim kompjuterskim programom Optics SpectraSuite za generiranje numeričkih L*, a*, b* i C* vrijednosti iz detektiranih spektralnih refleksija u rasponu od 400 – 700 nm. Vrsta iluminanta definirana prema CIE standardu je D50 kojeg određuje kut od 2° (usko vidno polje) idealnog standardnog promatrača. Integracijska sfera dijametra 50 mm korištena je za osvijetljavanje uzoraka ravnomjerno iz svih smjerova i detekciju difuzno reflektiranog svjetla s uzoraka. Sfera je premazana s tvari koja visoko difuzno reflektira svjetlo (npr. barijev sulfat – $BaSO_4$). Tijekom mjerenja refleksije integracijska sfera skuplja i detektira ulazno zračenje. Pregrade koje se nalaze u sferi sprečavaju da direktne zrake s izvora zračenja stignu do otvora na kojem se vrši mjerenje. Kod ovakvih uređaja pri mjerenju boje zrcalna refleksija može biti isključena ili uključena. U slučaju da želimo uključiti spektralnu komponentu reflektiranog svjetla u mjerenju, tada reflektirajuća površina s istom refleksijom kao i stjenka sfere moraju biti smještene u zrcalnoj slici mjernog otvora. Ako želimo isključiti komponentu sjaja, crna zamka se treba smjestiti na otvor umjesto na reflektirajuću površinu. Ako nas zanima stvarna boja, tada mjerimo s uključenim sjajem. U ovom istraživanju koristila se integracijska sfera sa uključenim sjajem (8°/di) (Slika 5) [4].



Slika 5. Shematski prikaz korištenog sustava sa integracijskom sferom opisne specifikacije n:D (8°/di)

3.5 Sustav zagrijavanja i hlađenja

Ispitivani uzorak TK otiska izlagao se toplinskoj energiji kako bi u termokromnoj tiskarskoj boji bio aktiviran mehanizam vizualno zapažljiv promjenom obojenja tiskarske boje. Uzorak se zagrijavao pomoću *Full Cover water block (EK Water Blocks; Slovenia).* Temperatura površine bakrene pločice je varirala kao posljedica cirkulacije zagrijavane vode u cijevima podno površine pločice. Temperatura cirkulirajuće vode kontrolirala se i regulirala pomoću termostata i komandne jedinice. Preciznost regulirane i distribuirane temperature definirana je u 1˚C. Prilikom procesa zagrijavanja uzorak se izlagao temperaturnom nizu od 15˚C – 60 ˚C u intervalima od po 2˚C prilikom zagrijavanja uzorka od 15˚C do 19˚C, zatim u intervalima od 1˚C sve do postignute temperature u iznosu od 35˚C, nakon čega se vršilo kolorimetrijsko mjerenje za svakih 5˚C temperaturne razlike dok se nije postigla najviša hipotezom određena temperatura od 60˚C. Uzorak je prilikom procesa hlađenja prolazio kroz jednake temperaturne vrijednosti istih intervala izmjene temperature do dostignutih 15˚C. Brzina zagrijavanja/hlađenja je bila aproksimativno 0,5˚C/min. Ispitivana termokromna boja na nižim je temperaturama opisana nijansom plave boje dok pri izloženosti višim temperaturama (> T_A) dolazi do otapanja otapala i popratnih manifestacija u pogledu nastupanja obezbojenja uzorka. Ispitivana se termokromna boja zagrijavanjem (> T_A) na svim uzorcima papira obezbojila, a ponovnim hlađenjem zadobila nijansu plave.

4. REZULTATI

CIELAB vrijednosti i krivulje spektralne refleksije termokromne tiskarske boje na recikliranom papiru

Kako bi se prikazalo kako termokromna tiskarska boja mijenja svoje stanje, odnosno boju, na različitim temperaturama korišteni su prikazi krivulja spektralne refleksije kao i CIELAB sustav boja.

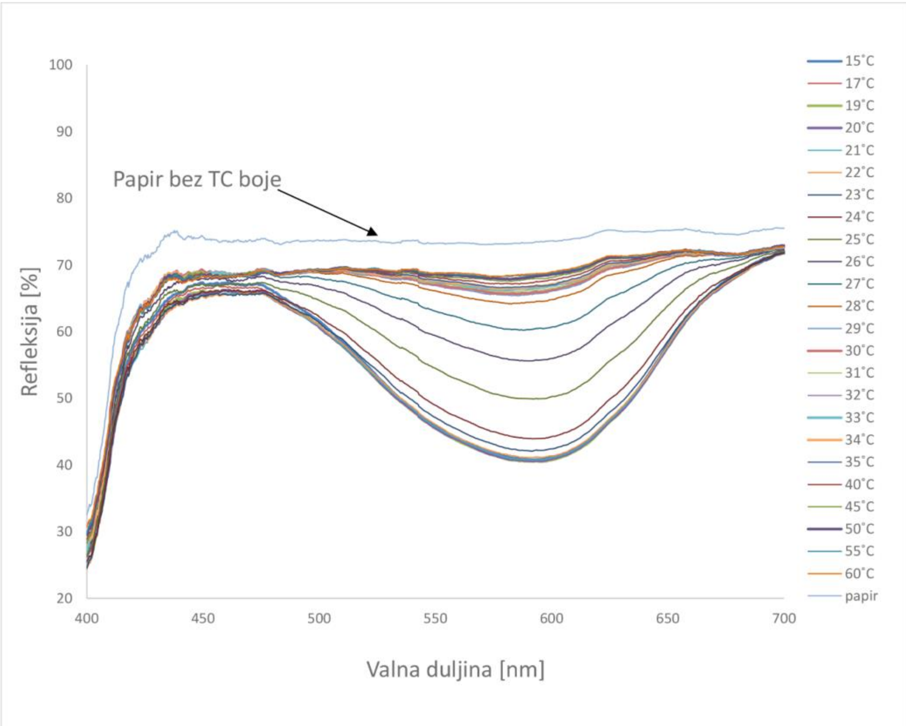
Tablica 1:. CIELAB vrijednosti recikliranog papira bez aplicirane TK boje (23°C)

23˚C	L	a	b	c
100 R papir	88.7	0.4	0.4	0.5

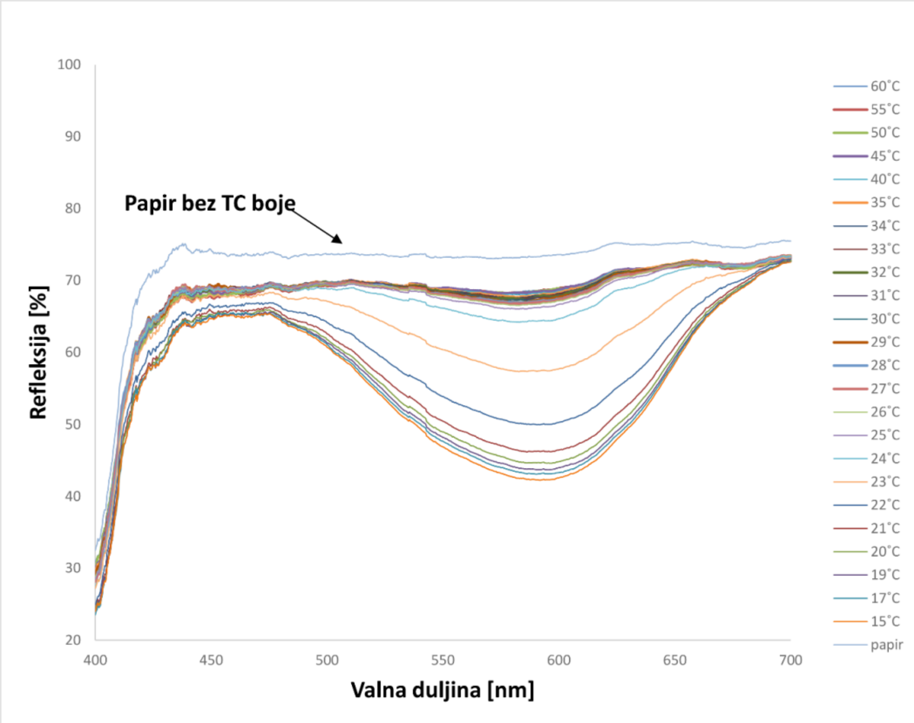
Tablica 2.: CIELAB vrijednosti pri zagrijavanju i hlađenju uzorka recikliranog papira s TK otiskom

Temp	L	a	b	c
15	74.9	0	-16.5	16.5
17	74.6	0	-16.4	16.4
19	74.6	-0.1	-16	16
20	74.6	-0.1	-15.7	15.7
21	74.7	-0.3	-15.3	15.3
22	74.9	-0.4	-14.9	14.9
23	75.5	-0.5	-14.1	14.1
24	**76.5**	**-0.6**	**-12.9**	**12.9**
25	79.4	-0.8	-9.1	9.1
26	81.9	-0.6	-5.7	5.7
27	83.8	-0.4	-3.1	3.1
28	85.3	-0.1	-1	1
29	85.6	0	-0.3	0.3
30	85.7	0	-0.3	0.3
31	85.8	0	0	0
32	85.9	0.1	0.1	0.1
33	86	0	0.2	0.2
34	86	0.1	0.3	0.3
35	86	0	0.4	0.4
40	86.2	0	0.7	0.7
45	86.3	0.2	0.9	0.9
50	86.5	0.1	1.3	1.3
55	86.5	0.1	1.4	1.4
60	86.6	0.1	1.6	1.6

Temp	L	a	b	c
15	75.3	-0.2	-13.8	13.8
17	75.7	-0.2	-13.3	13.3
19	76.1	-0.4	-12.7	12.7
20	76.5	-0.4	-12.3	12.3
21	77.3	-0.4	-11.3	11.3
22	79.2	-0.5	-8.9	8.9
23	82.5	-0.4	-4.7	4.7
24	**85.3**	**-0.1**	**-1**	**1**
25	86	0	-0.1	0.1
26	86.1	0	0.3	0.3
27	86.2	0	0.3	0.3
28	86.2	0	0.4	0.4
29	86.3	0.1	0.4	0.4
30	86.3	0	0.6	0.6
31	86.4	0	0.6	0.6
32	86.4	0	0.7	0.7
33	86.4	0.1	0.7	0.7
34	86.5	0	0.8	0.8
35	86.5	0.1	0.8	0.8
40	86.6	0.1	1.1	1.1
45	86.6	0.1	1.3	1.3
50	86.6	0.1	1.5	1.5
55	86.5	0.1	1.6	1.6
60	86.6	0.1	1.6	1.6



Slika 6. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju TK otiska na recikliranom papiru postepenom povećanju temperature ($15^{\circ}C \rightarrow \ 60^{\circ}C$)



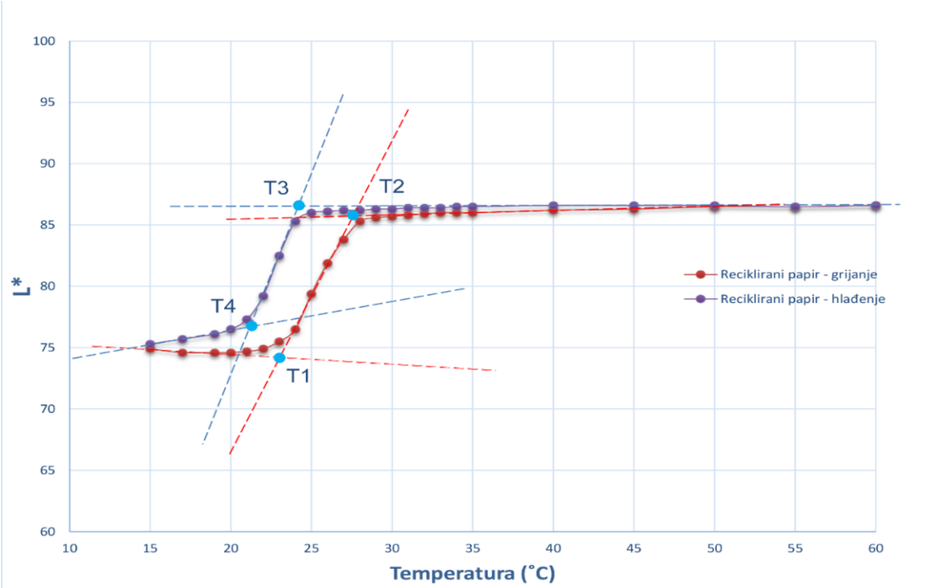
Slika 7. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju TK otiska na recikliranom papiru postepenom smanjenju temperature ($60^{\circ}C \rightarrow \ 15^{\circ}C$)

Kao što je vidljivo iz krivulja spektralnih refleksija, termokromni uzorak izgubio je svoju boju tijekom zagrijavanja i ponovno ju zadobio tijekom hlađenja. Tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja nisu zamijećene isprekidane i nagle promjene već su oba procesa kontinuirana. Također, važno je istaknuti da refleksije spektrofotometrijskih krivulja nisu iste na istoj temperaturi tijekom zagrijavanja i hlađenja. Rezultati pokazuju da obezbojenje termokromnih uzorka nije potpuno niti na najvišim temperaturama koje su primijenjene u eksperimentu, a koje su daleko iznad temperature aktivacije. Na krivuljama spektralnih refleksija može se zapaziti da uzorak TK boje ne doseže spektralnu refleksiju papira na koji je otisnut (*Yelowness).*

Karakteristične temperature

Slike prikazuju L* vrijednosti TK uzorka dobivenih zagrijavanjem od 15°C do 60°C i hlađenjem do 15 °C. Proces obezbojenja prikazan je pomoću *T1* i *T2*, početnom akromatskom i završnom akromatskom temperaturom, odnosno reverzibilnom reakcijom pomoću *T3* i *T4*, početnom kromatskom i završnom kromatskom temperaturom. Karakteristične temperature predstavljaju točke u koordinatnom sustavu grafičkog prikaza koje opisuju nastupanje procesa obezbojenja i obojenja [10].

Proces zagrijavanja označavaju elementi crvene boje i linija koja ih povezuje jednake boje. Proces hlađenja prikazan je elementima ljubičaste boje i linijom jednake boje koja ih povezuje.



Slika 8. Karakteristične temperature TK otiska na recikliranom papiru

T1 (23,1°C), T2 (27,5 °C), T3 (24,5 °C), T4 (20,4 °C)

Reverzibilni termokromni proces ovisi o temperaturi koja se može prikazati kao funkcija promjene u svjetlini *L** u ovisnosti o temperaturi. Obezbojenje uzorka postiže se ubrzo iznad aktivacijske temperature (TA) pri čemu vrijednost *L** ostaje otprilike ista s većim porastom temperature. Obrnuti proces dešava se tijekom hlađenja, ali na nešto nižim temperaturama. Cijela *L**(T) krivulja ima oblik petlje. Takvi rezultati pokazuju da boja termokromnog uzorka ne ovisi samo o temperaturi, već i o termalnoj povijesti, tj. da li je određena boja postignuta tijekom zagrijavanja ili tijekom hlađenja uzorka. Područje površine definirane s dvije putanje pokazuje koliko je boja slična dok uzorak prolazi kroz ciklus zagrijavanja i hlađenja. Kada bi putanje bile identične, površina bi bila jednaka nuli. Veće površine dobivenih histereza pokazuju da je došlo do veće razlike u boji koje se dešavaju na uzorku za vrijeme procesa zagrijavanja i hlađenja.

Karakteristične temperature moguće je odrediti iz bilo kojeg dvodimenzionalnog grafa koji prikazuje histerezu boje, a*(T), b*(T), L*(T) ili C*(T). Svi ovi grafovi daju praktički iste karakteristične temperature.

5. ZAKLJUČAK

Polazeći od hipoteze, provedbom kolorimetrijskog mjerenja adekvatnim mehaničkim instrumentima u laboratoriju Grafičkog fakulteta, dobiveni rezultati obrađivani su u za to kompatibilnoj programskoj jedinici čime će se moći nastaviti s daljnjim istraživanjima. Instrumentalnim istraživanjem, analiziranjem i obradom podataka utvrđeno je da se na različitim tiskovnim podlogama TK boja ponaša slično. Boje koje su detektirane prilikom zagrijavanja sustava nisu jednake onima detektiranima prilikom hlađenja, pri jednakoj temperaturi kojoj su se ispitivani uzorci podvrgavali. Provedenim istraživanjem dinamičkih karakteristika termokromne tiskarske boje nastojala se utvrditi mogućnost promjene karakteristika termokromne tiskarske boje uslijed interakcije s različitim komponentama sastavnica papira kao tiskovne podloge. Oblik histereze boje opisuje se sa četiri karakteristične temperature, koje su slične na različitim tiskovnim podlogama. Ovo istraživanje pokazuje da postoji izraziti potencijal ovakvog pristupa određivanju ponašanja TK boje i njene inetrakcije s podlogom, te će biti nastavljeno s više različitih podloga uz kompleksniji matematički opis.

LITERATURA

[1] Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Hrvatska enciklopedija, Mrežno izdanje, 2012. http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=48572 (17.08.2016.)

[2] Katedra za fotografske procese, 2014., Kvalitativne metode ispitivanja reprodukcije boja, dostupno na: http://fotoprocesi.grf.unizg.hr/pages/kolegiji/kvalitativne-metode-ispitivanja-rep.-boja/nastavni-materijali.php (07.08.2016.)

[3] National Aeronautics and Space Administration, Science Mission Directorate. (2010). Wave Behaviors http://missionscience.nasa.gov/ems/03_behaviors.html (11.08.2016.)

[4] Rahela Kulčar, Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV - termokromnih boja, doktorska disertacija, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2010., dostupno na: http://eprints.grf.unizg.hr/1428/1/Doktorski%20rad%-20Kulcar%20Rahela.pdf

[5] Hrvatski jezični portal, 2015., nakladnička kuća Znanje, dostupno na: http://hjp.znanje.hr/ (02.08.2016.)

[6] Rahela Kulčar, Mojca Friškovec, Nina Hauptman, Alenka Vesel, Marta Klanjšek Gunde, Dyes and Pigments, Volume 86, Issue 3, August 2010, 271–277

[7] Standard Iluminant, https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_illuminant (17.08,2016.)

[8] CIEL*a*b* color space predictive models for colorimetry devices, Analysis of perfume quality, https://www.researchgate.net/publication/236227099_CIELab_color_space_predictive_models_for_colorimetry_devices_-_Analysis_of_perfume_quality (17.08.2016.)

[9] Delta E 101, Color Difference Algorithms, https://zschuessler.github.io/DeltaE/learn/ (20.08.2016)

[10] Tea Šušić, Istraživanje utjecaja različitih vrsta i gramatura papira na kvalitetu forme bešavnog uveza, diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2014., dostupno na: http://eprints.grf.unizg.hr/2217/1/DB407_Susic_Tea.pdf

[11] Johann Wolfgang von Goethe, Theory of colours, 1840. Part I - III