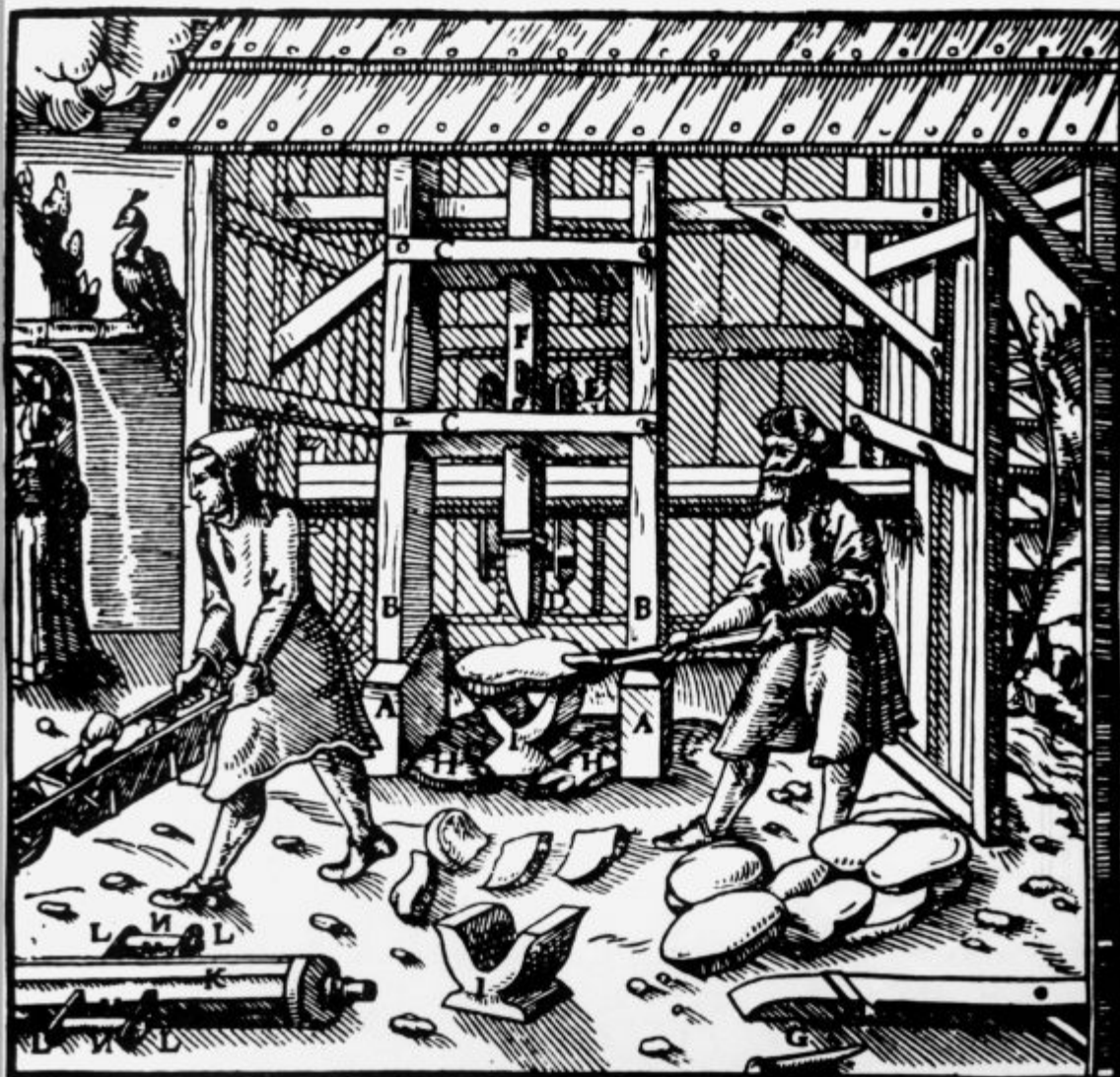


# KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

LETO 28 št. 1-2 1994

Zbornik predavanj  
44. POSVETOVANJE O METALURGIJI IN KOVINSKIH GRADIVIH  
1. POSVETOVANJE O MATERIALIH  
6.-8. oktober 1993 - Portorož



IZDAJAJO SŽ ACRONI JESENICE, METAL RAVNE, JEKLO ŠTORE IN  
INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE IN TEHNOLOGIJE LJUBLJANA

ISSN 1318-0010

## Navodila avtorjem za pripravo člankov za objavo v reviji Kovine, zlitine, tehnologije

V letu 1992 uvajamo nov način tehničnega urejanja in priprave za tisk revije *Kovine, zlitine, tehnologije*. Da bi pocenili tiskarske stroške, skrajšali čas od prejema članka do njegove objave in prepustili avtorju končno odgovornost za morebitne neodkrite tipografske napake, smo se v uredništvu odločili, da izkoristimo možnosti, ki jih danes nudi namizno *založništvo*.

Avtor lahko pošlje članek napisan klasično – s pisalnim strojem. Zaželeno je, da avtor odda uredništvu članek oz. besedilo napisano na računalnik z urejevalniki besedil:

- WORDSTAR, verzija 4, 5, 6, 7 za DOS
- WORD za DOS ali WINDOWS
- WORDPERFECT.

Če je besedilo napisano z urejevalnikom besedil: CHI WRITER, naj ga avtor prekonvertira v WORDSTAR DOCUMENT.

Naprošamo avtorje, da pošljejo uredništvu disketo z oznako datoteke in računalniškim izpisom te datoteke na papirju.

Formule naj bodo v datoteki samo naznačene, na papirju pa ročno izpisane.

### Vsebina članka

Kako naj članek izgleda vsebinsko, naj si avtorji ogledajo v starih izdajah *Železarskega zbornika*. Vsak članek pa mora vsebovati:

- slovenski in angleški naslovi članka,
- imena ter naslove avtorjev,
- povzetka v angleščini in slovenščini,
- reference, ki naj bodo v besedilu članka označene z zaporednimi številkami, primer<sup>1-5</sup>. Način citiranja članka: avtor, inicialkam naj sledi priimek, naslov članka, ime revije, letnik, strani, leto. Način citiranja knjige: avtor, naslov, založnik in kraj izdaje, leto, po potrebi poglavje ali strani.

Besedilo članka naj bo razdeljeno na razdelke (označene z zaporednimi številkami) in po potrebi še na podrazdelke (označene z decimalno številko, kjer celi del označuje razdelek).

### Slike

Vse slike naj bodo na posebnih listih papirja, z jasno označeno številko slike. Slike naj bodo označene z zaporednimi številkami povsod v članku. Originali za vse vrste slik naj bodo ostri in brez šuma. *Risbe* naj bodo narisane s črnim na belem ozadju. Vse oznake in besedila na risbah naj bodo v istem jeziku kot besedilo članka in dovolj velike, da omogočajo pomanjšanje slike na 8 cm. Le izjemoma lahko slika sega čez obe koloni besedila (16,5 cm). *Fotografije* so lahko katerekoli običaj-

ne dimenzije, na svetlečem papirju in z dobrim kontrastom. Mikroskopska in makroskopska povečevanja označite v podpisu na sliki, še bolj pa z vrisanjem ustrezne skale na fotografiji.

Za vsako sliko naj avtor predvidi, kam naj se slika v besedilu članka uvrsti, kjer naj se nahaja ustrezen podnapis z zaporedno številko slike (na primer: "Slika 3 prikazuje...", nikakor pa ne: "Na spodnji sliki vidimo...").

### Tabele

Avtor naj se izogiba zapletenih tabel z mnogo podatki, ki bralca ne zanimajo, posebej še, če so isti podatki tudi grafično ponazorjeni. Nad vsako tabelo naj se nahaja zaporedna številka tabele s pojasnilom. Tabele naj bodo povsod v članku označene z zaporednimi številkami.

### Pisanje besedil na računalniku

Avtorje naprošamo, da pri pisanju besedil na računalniku upoštevajo naslednja navodila, saj le-ta precej olajšajo naše nadaljnje delo pri pripravi za tisk:

- ne puščajte praznega prostora pred ločili (pikami, vejicami, dvopičji) in za predklepaji oziroma pred zaklepaji,
- puščajte prazen prostor za vsemi ločili (pikami, vejicami, dvopičji) – razen decimalno piko,
- pišite vse naslove in besede z majhnimi črkami (razen velikih začetnic in kratic),
- besedilo naj ne vsebuje deljenih besed na koncu vrstice.

Če avtor pripravlja ilustracije na računalniku, ga naprošamo, da priloži datoteke s slikami na disketo z besedilom članka, s pojasnilom, s katerim programom so narejene.

### Krtačni odtis

Krtačni odtis – končna podoba članka – bo poslan avtorju v končno revizijo. Avtorja naprošamo, da čim hitreje opravi korekture in ga pošlje nazaj na uredništvo. Hkrati naprošamo avtorje, da popravljajo samo napake, ki so nastale med stavljenjem članka. Če avtor popravljenega članka ne vrne pravočasno, bo objavljen nepopravljen, kar bo tudi označeno.

*Uredništvo*

# KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

II 229280

## KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

Izdajajo (Published by): SŽ ACRONI Jesenice, METAL Ravne, JEKLO Štore in Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

Izdavanje KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE delno sofinancira:  
Ministrstvo za znanost in tehnologijo

## UREDNIŠTVO (EDITORIAL STAFF)

**Glavni in odgovorni urednik (Editor):** mag. Aleš Lagoja, dipl. ing.

**Uredniški odbor (Associate Editors):** dr. Jože Rodič, dipl. ing., prof. dr. Andrej Paulin, dipl. ing.,  
dr. Monika Jenko, dipl. ing., dr. Ferdo Grešovnik, dipl. ing., Franc Mlakar, dipl. ing.,  
dr. Karel Kuzman, dipl. ing., Jana Jamar

**Tehnični urednik (Production Editor):** Jana Jamar

**Lektorji (Lectors):** Cvetka Martinčič, Jana Jamar

**Prevodi (Translations):** prof. dr. Andrej Paulin, dipl. ing., dr. Nijaz Smajić, dipl. ing. (angleški jezik),  
Jožef Arh, dipl. ing. (nemški jezik)

## NASLOV UREDNIŠTVA (EDITORIAL ADDRESS): KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE,

ACRONI Jesenice d.o.o., 64270 Jesenice, Slovenija

**Telefon: (064) 861-441**

**Telex: 37219**

**Telefax: (064) 861-412**

**Žiro račun: 51530-601-25734**

**Tisk:** Gorenjski tisk, Kranj, **Oblikovanje ovitka:** Ignac Kofol

**Stavek in prelom:** Gregor Irt, **Admin. dela:** Cvetka Irt

## IZDAJATELJSKI SVET (EDITORIAL ADVISORY BOARD):

**Predsednik:** prof. dr. Marin Gabrovšek, dipl. ing.; **člani:** dr. Božidar Brudar, dipl. ing.,

prof. dr. Vincenc Čižman, dipl. ing., prof. dr. D. Drobňjak, dipl. ing., prof. dr. Blaženko Koroušič, dipl. ing.,

prof. dr. Ladislav Kosec, dipl. ing., prof. dr. Josip Krajcar, dipl. ing., prof. dr. Alojz Križman, dipl. ing.,

prof. dr. Karel Kuzman, dipl. ing., dr. Aleksander Kveder, dipl. ing., prof. dr. Andrej Paulin, dipl. ing.,

prof. dr. Boris Sicherl, dipl. ing., prof. dr. Nijaz Smajić, dipl. ing., prof. dr. J. Sušnik, dr. Leopold Vehovar, dipl. ing.,

prof. dr. Franc Vodopivec, dipl. ing.

Po mnenju Ministrstva za znanost in tehnologijo Republike Slovenije št. 23-335-92 z dne 09. 06. 1992 šteje  
KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE med proizvode, za katere se plačuje 5-odstotni davek od prometa proizvodov.



88607173



## Ob odhodu glavnega urednika Joža Arha v pokoj

Ob koncu leta 1993 se je upokojil in zapustil mesto glavnega urednika strokovne revije *Železarski zbornik*, (nov naslov revije: *Kovine, zlitine, tehnologije*) Jožef Arh, dipl. inž. metalurgije in eden najboljših slovenskih jeklarjev.

Rodil se je v Mošnjah pri Radovljici, se šolal v Radovljici in v Celovcu, se izučil za strojnega ključavničarja, končal srednjo tehnično šolo v Ljubljani in v letu 1957 postal na Univerzi v Ljubljani dipl. inž. metalurgije. Vse svoje strokovno znanje in prizadevanje je posvetil jeklarstvu in reviji, ki jo je pomagal ustanoviti in jo dolgo let urejal.

Z delom je pričel kot dninski asistent v SM jeklarni. Z vsakodneвно rutino kmalu ni bil zadovoljen, zato je prešel v raziskovalni oddelek. Na njegovo ime je vezan celoten napredek jeklarske tehnologije v SM jeklarni, vse od proizvodnje kakovostnih nepomirjenih jekel, vpeljave metod sekundarne metalurgije z vpihavanjem CaSi do uvedbe proizvodnje avtomatnih jekel. Še z večjo vnemo se je poglobil v strokovno delo, ko je bila zgrajena prva elektroobložna peč leta 1965 in je zaslutil, da je le v tej tehnologiji bodočnost Železarne Jesenice kot proizvajalca jekla. Uvajanje in izboljševanje tehnologije izdelave jekla v elektroobložnih pečeh, intenzivna dezoksidacija, odfosforenje, odžveplanje, pospeševanje postopkov, izboljšanje lastnosti homogenosti in čistosti jekel, so bili gonilo njegovega strokovnega dela. Pri tem je enako uspešno izkoriščal lastno inventivnost in tuje izkušnje, ki jih je pridobival iz strokovne literature in iz obiskov v tujih jeklarnah. Pomemben mejnik pri njegovem delu je bila izgradnja vroče valjarne bluming štekel in prehod na vlivanje velikih blokov in bram do teže nad 9 ton. Tu so se pojavili problemi, ki jih pri manjših blokkih ni bilo, npr. krhkost elektro jekel, ki so bila pomirjena z aluminijem in so imela ogljik v karitektičnem območju. Tudi ta problem je rešil na eleganten in enostaven način. Ime J. Arha je vpeto naprej v mejnike tehnološkega in proizvodnega napredka Železarne Jesenice, npr. proizvodnja svinčevih avtomatnih jekel v letu 1972, proizvodnja dinamo in nerjavnih jekel v novo zgrajeni hladni valjarni, izgradnja in zagon kontiliva v letu 1980, izgradnja in uvedba proizvodnje na vakuumski napravi leta 1983, ki predstavlja začetek moderne proizvodnje dinamo in nerjavnih jekel ter jekel za posebne namene ter izgradnja in zagon nove elektrojeklarne na Beli leta 1988, ki je temelj današnje in bodoče proizvodnje jekla v ACRONI-ju, nasledniku Železarne Jesenice. Njegovo strokovno znanje so znali ceniti tudi v tujini, zato je za firmo Mannesman-Demag uvajal proizvodnjo jekla v elektroobložnih pečeh tudi v drugih državah, npr. v Turčiji in Braziliji. Dolga leta je bil tudi predavatelj jeklarstva na srednji tehnični šoli in tako pomagal vzgojiti mnoge inženirje, ki danes nadaljujejo njegovo delo v Železarni Jesenice in drugod.

Za strokovno delo je dobil številna priznanja: nagrado sklada Borisa Kidriča za inovacije, diplomu zaslužnega člana ZITS in nagrado Lamberta Pantza za dosežke na področju metalurške tehnologije.

Enako, ali še bolj prizadevno kot jeklar, je delal kot urednik revije *Železarski zbornik*, sedaj preimenovane v *Kovine, zlitine, tehnologije*. Pisal je zanjo članke iz področij svojega dela in animiral mnoge avtorje, da so v njej pisali o uspehih svojega raziskovalnega in razvojnega dela. Predvsem njegovi neutrudni vztrajnosti gre zasluga, da je revija redno izhajala v začetnih letih, ko objava strokovnih člankov še ni veljala kot dokaz za kakovost in izvirnost raziskovalnega in razvojnega dela; zato tedaj tudi pri mnogih potencialnih avtorjih ni bilo pravega interesa za sodelovanje. Njegovi vztrajnosti in optimizmu tudi v najbolj kritičnih trenutkih gre zasluga, da je danes revija *Kovine, zlitine, tehnologije* med najboljšimi slovenskimi strokovnimi glasili.

Joža, pogrešali Te bomo, ne samo kot odličnega metalurškega inženirja in odličnega urednika revije Kovine, zlitine, tehnologije, temveč tudi kot prijatelja in prijetnega družabnika ob trenutkih sprostitve, ko stroka ni bila naša prva skrb.

Prof. dr. Franc Vodopivec

# 44. POSVETOVANJE O METALURGIJI IN KOVINSKIH GRADIVIH

## 1. POSVETOVANJE O MATERIALIH

6. - 8. oktober 1993, Portorož

### Zbornik

Posvetovanje so organizirali:

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana  
Slovensko društvo za materiale  
Slovensko kemijsko društvo: sekciji za keramiko in polimere  
Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

Programski odbor posvetovanja:

A. Križman, TF Univerza v Mariboru; F. Vodopivec, IMT Ljubljana;  
L. Kosec, FNT Univerza v Ljubljani; S. Ažman, Acroni Jesenice;  
J. Šegel, Metal Ravne; M. Jenko, IMT Ljubljana; D. Kolar, FNT  
Univerza v Ljubljani; T. Malavašič, Kemijski inštitut Ljubljana;  
J. Gasperič, IJS Ljubljana

Posvetovanje je finančno podprlo  
Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije

Uredila:

M. Jenko, F. Vodopivec, IMT Ljubljana





## Zakaj posvetovanje o raziskovanju materialov

Z nekaj letnim zamikom za dogajanje v razvitih državah je bilo letos ustanovljeno Slovensko društvo za materiale. Ustanovljeno je bilo iz enakih razlogov, kot v državah, ki so nam razvojni vzgled. Najprej je tu zavest, da je moč ne le v kvaliteti, temveč tudi v slogi in številu. V razvitih državah je v raziskovalni in nič manj v industrijski sferi trdno zasidrano prepričanje, da so materiali eno ključnih področij in predpogoj za industrijski skok, ki ga bodo omogočile nove, na mednarodnem trgu kompetitivne tehnologije in proizvodi. Uveljavilo se je tudi spoznanje, da imajo vsa temeljna področja materialov: kovinsko, keramično in polimerno še zadosten razvojni potencial. Fizikalno-kemijska narava omejuje vsakemu od materialov neko področje uporabe, znotraj katerega mora iskati svoj prostor, in če najde pravo kombinacijo lastnosti pri uporabi, ob pogoju, da izpolnjuje tudi druge kriterije, npr. prijaznost do okolja, popolno reciklažo, energetska racionalnost in še kaj, lahko poseže tudi na nekatera področja, ki so bila do tedaj rezervirana za druge materiale. To vzpodbuja tekmovalnost in napredek, zato materiali danes niso več taki kot pred 25 leti, npr. polovica jekel, ki jih danes uporabljajo v ZR Nemčiji je mlajša od 5 let. Verjamem, da je ta delež še mnogo večji pri keramiki in polimerih, ki so razvojno bolj živi materiali.

Predpogoj za obstanek je pri materialih zavest o lastnih prednostih in slabostih in znanje o prednostih in slabostih konkurenta za istega kupca in za isto uporabo. To je eden od predpogojev za racionalno usmerjenost raziskovanja: ne iskati na poteh, za katere nam fizika in kemija povesta, da nasprotnika ne moremo premagati, ali pa ga lahko premagamo samo za nesprejemljivo ceno. To dalje pomeni, da bo lahko inženir tem bolj uspešen, čim večje bo njegovo znanje o materialih. Le zadostno znanje omogoča optimalno uporabo v strojih in konstrukcijah. Razvoj je hiter in kdor ni sproti seznanjen o tem, kaj je najboljše po stroškovni in po uporabni plati, bo hitro zaostal.

Moje znanje o materialih seveda ni tolikšno, da bi lahko suvereno govoril o vseh materialih. Pogosto se vprašujem, ali imam zadostno znanje o kovinskih materialih, ne samo o lastnostih, temveč tudi o drugih vprašanih, ki so pomembna za njihovo proizvodnjo in uporabo. Naj mi bo oproščeno, če bom v kratkem pregledu nekaterih področij, kjer v razvitih državah veliko vlagajo v raziskovanje in razvoj materialov na podjetniški in na državni ravni, kakšno pomembno stvar izpustil.

Kovinske zlitine, vključno z jekli, danes niso več tiste, ki smo jih poznali pred 25 leti. Podjetniško in državno financirano raziskovanje in razvoj jim omogočata, da uspešno branijo svoje pozicije. Ponekod izgubljajo, drugod pridobivajo. Za nove kovinske materiale velja pravilo, da morajo nuditi za enako ceno več, ali pa enake lastnosti za nižjo ceno. Državni projekti podpirajo predvsem raziskave usmerjene v ustvarjanje nano struktur. Za vse kovine in zlitine velja, da jim trdnost in žilavost rasteta približno obratno sorazmerno velikosti osnovnih agregatov, ki jih imenujemo kristalna zrna. Druga razvojno-intenzivna področja so zlitine, ki omogočajo uporabo pri čim višji temperaturi in imajo majhno specifično težo. Na tem področju se srečujemo s pravo eksplozijo raziskav usmerjenih v uporabo intermetalnih spojin, ki smo jih v preteklosti smatrali kot zgago v faznih diagramih. Veliko dela vlagajo tudi v razvoj lahkih zlitin. Gonilna sila je v tem primeru tekma za lažja in boljše vozila. Razvojno intenzivno področje je tudi metalurgija prahov, ker omogoča velike izkoristke materiala tudi pri kompliciranih oblikah, omogoča izdelavo popolnoma novih vrst zlitin vključno z psevdozlitinami. To so materiali, v katerih so lastnosti kovin izboljšane s primesjo keramičnih delcev. Konsolidacija zlitin iz prahov omogoča doseganje največje

kemijske homogenosti, izotropnosti, drobno zrnatosti in prenasičenost zlitin z različnimi legirnimi elementi, zato tudi nove in boljše lastnosti.

Keramični materiali so, podobno kot kovinski, soustvarjalci tehnične civilizacije. Inženirska keramika se odlikuje po trdnosti pri visokih temperaturah, odpornosti proti obrabi in koroziji in majhni specifični teži. Njena osnovna slabost je krhkost pri temperaturi ambienta in iz nje izvirajoča nesigurnost pri uporabi, ki ni samo ali pretežno statična. Vendar obetajo keramike na osnovi  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in  $\text{SiC}$  tudi tu napredek. V avtomobilski industriji že nekaj časa preizkušajo keramične sestavne dele za področje zgorevanja in izpuha v motorju. Npr. s keramičnimi izpušnimi ventili dosežemo manjšo porabo goriva in manjši hrup avtomobilskega motorja. Pravi izziv za inženirsko keramiko so seveda plinske turbine. Keramični materiali nudijo v različnih kombinacijah številne možnosti inženirske uporabe, ker omogočajo, da dosežemo nove, za druge materiale nedosegljive fizikalne, magnetne in električne lastnosti tudi v masivni obliki ali kot tanke plasti.

Polimeri so mladi materiali, zato hitro rastejo. Najstarejši, bakelit, rojen v tem stoletju in ga še danes mnogo uporabljamo v različnih variantah; nylon pa je bil odkrit tik pred 2. svetovno vojno. Polimere delimo v dve osnovni skupini:

- strukturne polimere, ki so tehnični materiali, imajo sprejemljivo trdnost in termično obstojnost in
- funkcionalne polimere, v katerih se gojijo posebne fizikalne električne in druge lastnosti prirejene za točno opredeljene funkcije.

Zelo pomembno je spoznanje, da je mogoče iz polimerov napraviti zlitine, podobne kot pri kovinah. To omogoča doseganje specifičnih lastnosti. Mogoče najbolj značilna so organska stekla za optiko. To so materiali, pri katerih z zlitjem različnih polimerov v različnih deležih dosežemo točno določen in načrtovan lomni količnik za svetlobo. Druga raziskovalna področja so elektroprevodnost, feromagnetizem in opto-prevodnost. Menda so uspehi na zadnjem področju že tako pomembni, da bodo kmalu polimerna optična vlakna tekmovala s steklenimi optičnimi vlakni pri lokalnih mrežah. Ne smem pozabiti elastomerov, tudi ne zato, ker imamo dobro razvito domačo proizvodnjo. Mnogo o njih ne vem, vem pa, da so pnevmatike danes bolj varne in bolj vzdržljive kot pred desetletjem.

Za naše razmere so verjetno najbolj obetajoče področje kompozitni materiali. Z združevanjem vseh treh osnovnih materialov v različnih geometričnih konfiguracijah in količinah pri njih lahko dosežemo lastnosti, ki so pri čistih materialih nedosegljive. Tako se na primer trdnost pri visokih temperaturah močno poveča, če se nikljeve zlitine legirajo s fino disperzijo enega od stabilnih oksidov, ki so v kovinskem matriksu netopni, zato so učinkoviti kot utrjevalec tudi pri visokih temperaturah, ko postanejo izločki neučinkoviti zaradi koagulacije. Kompozite iz aluminija in aluminijevih zlitin, utrjene s stabilnimi oksidi  $\text{SiC}$  in drugo keramiko, resno ponujajo za nekatere dele avtomobilskih motorjev. Prodor termoplastov, ki so s keramično disperzijo utrjeni polimeri je viden v avtomobilih, ki imajo črne odbijače, za katere jekla se skoraj več ne uporablja. Razmišlja se o tem, da bi z drugimi termoplasti nadomestili jeklo celo pri nosilnih delih avtomobilov. Druga področja uporabe se odpirajo za kompozite iz polimerov, ki so utrjeni s kovinskimi vlakni. Raziskuje se tudi možnost povečanja žilavosti keramike z dodatki polimerov.

Naj bo dovolj naštevanja, prepričan sem namreč, da vam bodo specialisti na tem in na bodočih posvetovanjih stanje več in bolje predstavili.

Slovenija ne more v celoti slediti vsemu, kar se dogaja v bogatejših okoljih. Zato je potrebna stroga in razumna selekcija projektov, ki jih sofinancira država, ob upoštevanju vse bolj uveljavljenega pravila, da je znanje danes gospodarsko preveč pomembno, da bi raziskovanje lahko bilo samo sebi namen.

**Nagrajeni mladi raziskovalci za najboljši raziskovalni dosežek predstavljen na 44. Posvetovanju o metalurgiji in kovinskih gradivih in 1. Posvetovanju o materialih, Portorož 6.- 8. oktober 1993**



**Mag. Erika Bricelj**, dipl.ing.met. je nagrajenka za področje kovinski materiali. Predstavila je delo: "Vpliv deformacije na nukleacijo Nb (C, N)".

Erika Bricelj se je rodila 24.11.1957 na Jesenicah. Gimnazijo je obiskovala in jo je uspešno zaključila leta 1976 na Jesenicah. Istega leta je vpisala študij metalurgije na FNT, Univerze v Ljubljani. Študij metalurgije je zaključila leta 1982.

Podiplomski študij je zaključila z magistrskim delom: "Nastajanje izločkov med deformacijo" v letu 1993.

Zaposlena je v raziskovalnem oddelku podjetja SŽ-ACRONI

Jesenice, kjer dela na področju elektronske mikroskopije, kvantitativne metalografije in toplotnih obdelav.

Je članica Društva za elektronsko mikroskopijo Slovenije, Društva za stereologijo in kvantitativno analizo slike, Društva za vakuumsko tehniko Slovenije in Slovenskega društva za materiale.



**Marko Rozman**, dipl.ing.kem.teh. je nagrajenec za področje keramike za nazorno predstavitev in inovativni pristop k reševanju problematike izboljšave lastnosti MnZn feritov za močnostne aplikacije (preko 1MHz).

Marko Rozman se je rodil 16.9.1965 v Ljubljani. Po končani srednji kemijski šoli se je leta 1986 vpisal na FNT-kemijska tehnologija. Diplomiral je leta 1991. Zaposlil se je na Inštitutu Jožef Stefan na odseku za keramiko in vpisal podiplomski študij. Kot soavtor je bil udeležen v treh znanstvenih publikacijah v tuji periodiki.



Mag. **Miroslav Huskić**, dipl.ing.kem.tehn., je nagrajenec za področje polimeri. Predstavil je delo: "Polimerizacija metilmetakrilata s PVC - ksantnim makroinicijatorjem".

Miroslav Huskić se je rodil 1961 v Bihaću. Leta 1980 je maturiral na Srednji kemijski šoli v Ljubljani. Študij je nadaljeval na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, kjer je leta 1987 diplomiral na Katedri za organsko kemijsko tehnologijo. Leta 1989 se je zaposlil na Katedri za organsko kemijsko tehnologijo kot mladi raziskovalec, kjer se je ukvarjal z raziskavami na področju reologije, zamreževanja in

kristalizacije polimernih snovi. Rezultate raziskav je prikazal na več kongresih in objavil v domači in tuji strokovni literaturi. Leta 1990 je bil izvoljen v naziv asistent za področje organske kemijske tehnologije. Magistriral je leta 1991, trenutno pa pripravlja doktorsko disertacijo. Ukvarja se s sintezo in analizo reaktivnih polimerov. Poleg tega sodeluje v pedagoškem procesu kot asistent pri vajah iz organske kemijske tehnologije ter diplomskih delih.



Mag. **Vinko Nemanič**, dipl.ing.fizike je nagrajenec za področje vakuumske tehnike. Na posvetovanju je predstavil delo: "Vakuumska ploskovna izolacija - kovinska alternativa ekološko oporečnim izolacijskim penam.

Vinko Nemanič se je rodil 2.3.1958 v Ljubljani. Študij fizike je končal leta 1981 na Fakulteti za fiziko, FNT Univerze v Ljubljani.

Podiplomski študij je končal na Tehniški fakulteti v Mariboru, na oddelku Elektrotehnika, smer Elektronska vakuumistika z delom: "Miniaturna katodna elektronika" v letu 1991.

Dosedanje strokovno delo je bilo vezano na problematiko generiranja, fokusiranja in odklankanja elektronskih curkov, vakuumske termodinamike v zvezi z oksidno katodo, vakuumskih spojev, fotometrije in zahtevnih električnih meritev. Rezultat projekta katerega del je predstavil v magistrski nalogi je maloserijska proizvodnja več tipov miniaturnih katodnih elektronk, ki jih skuša Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko plasirati na svetovnem trgu.

Zadnji dve letu se ukvarja tudi s problemi vakuumskih izolacij, ki izgledajo primerna zamenjava za okolju neprijazne pene.

## Vsebina

<i>L. Kosec:</i> Kompoziti .....	19
<i>T. Malavašič:</i> Smeri razvoja na področju polimernih materialov .....	25
<i>M. Marinček:</i> Temeljne mehanske lastnosti konstrukcijskih materialov.....	31
<i>O. Milat, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelincky:</i> Characterization of materials by High Resolution Electron Microscopy.....	39
<i>F. Vodopivec:</i> Jeklo po letu 2000.....	45
<i>J. Šegel, F. Grešovnik:</i> Metalurške raziskave za podporo kakovosti.....	53
<i>J. Vižintin, E. Tomšič, F. Uranc, F. Grešovnik, J. Šegel:</i> Primerjalno preizkušanje obrabne obstojnosti orodnih jekel.....	57
<i>M. Velej, F. Kosel:</i> Reologija in premiki konstrukcijskih elementov iz zlitin z oblikovnim spominom.....	69
<i>M. Torkar, B. Šuštaršič, J. Žvokelj:</i> Vodna atomizacija in zgoščevanje Ni-superzlitine .....	73
<i>A. Smolej, M. Gnamuš, S. Vehovar:</i> Razvoj superplastične zlitine AlZnMgCu .....	79
<i>B. Šuštaršič, M. Torkar, M. Jenko, B. Breskvar, V. Leskovšek, A. Rodič, F. Vodopivec:</i> Procesi atomizacije kovinskih gradiv in konsolidacija kovinskih prahov(4.del) .....	85
<i>D. Dretnik, M. Iglar, A. Paulin:</i> Predelava sekundarnih surovin z majhnim deležem plemenitih kovin.....	91
<i>R. Kejžar:</i> Platiranje konstrukcijskih jekel z navarjanjem .....	95
<i>J. Bratina, A. Rozman:</i> Optimalna raba energentov na obločni peči.....	101
<i>M. Godec, M. Jenko, F. Vodopivec, M. Ambrožič, Đ. Mandrino, L. Kosec, M. Lovrečič Saražin,:</i> Določevanje teksture z metodo jedkalnih figur.....	105
<i>J. Medved, A. Rosina, J. Ilievski:</i> Raziskave električne prevodnosti žlinder pri postopku EPŽ .....	111

<i>L. Vehovar, I. Zakrajšak, F. Mlakar:</i> Vpliv korozijske odpornosti visokolegiranih jeklenih litin s silicijem v močno oksidacijskih medijih .....	115
<i>E. Bricelj, V. Marinković, F. Vodopivec:</i> Nastajanje izločkov med deformacijo .....	121
<i>D. Steiner, M. Jenko, F. Vodopivec, L. Kosec:</i> Rast rekristaliziranih zrn v razogljivenem jeklu 1,8 % Si in 0,052 % Sb .....	125
<i>A. Križman, I. Anžel, L. Gusel:</i> Vpliv parametrov pri kontinuirnem litju na mehanske lastnosti zlitine Cu-Cr-Zr .....	131
<i>V. Gliha, D. Toplak:</i> Primerjava lastnosti toplotno vplivanega področja večvarkovnega zvara na jeklu Nionical 70 pri dveh različnih vnosih toplote .....	135
<i>I. Rak, M. Kocak, S. Yao, K. Seifert, H. Lampe:</i> Lomno-žilavostne lastnosti toplotno vplivanega področja mikrolegiranega jekla tipa StE 355Ti za zahtevne konstrukcije .....	141
<i>B. Saje, S. Kobe-Beseničar, Z. Samardžija, D. Kolar, A.E. Platts, I.R. Harris:</i> Mikrostruktura in magnetne lastnosti zlitin v sistemu Sm-Fe-Ta .....	147
<i>M. Jenko, F. Vodopivec, M. Godec, D. Steiner, B. Praček, L. Kosec:</i> AES karakterizacija površinske segregacije antimona v neorientirani elektro pločevini .....	153
<i>J. Šegel, A. Vučko, L. Ranc:</i> Vodenje tehnoloških procesov v jeklarni s pomočjo mreže osebnih računalnikov .....	159
<i>B. Šarler, A. Košir:</i> Modeliranje prenosa toplote in snovi pri kontinuirnem ulivanju - modela ACRONI Jesenice in IMPOL Slovenska Bistrica .....	163
<i>B. Štok, B. Bukovec, B. Koroušič:</i> Matematično modeliranje termičnih stanj pri strjevanju .....	169
<i>D. Dretnik, R. Ozimic, M. Girth:</i> Uporaba kisika v proizvodnji svinca .....	175
<i>M. Doberšek, A. Osojnik, I. Kosovinc:</i> Vpliv Cu <sup>2+</sup> in cinka na preoblikovalne lastnosti belega zlata .....	179
<i>J. Vojvodič-Gvardjančič, B. Ule, S. Ažman:</i> Razvoj in uvajanje visokotrdnih drobnozrnatih mikrolegiranih jekel za uporabo v procesni industriji in gradbeništvu .....	183
<i>B. Breže:</i> Orientacijski izračun za sestavo nosilnega endo plina in plinske atmosfere za nikotiranje .....	189

<i>S. Horvat, L. Kosec, V. Gontarev, D. Kmetič:</i> Prenos ogljika v reži med dvema jekli .....	195
<i>J. Rodič, K. Habijan, J. Dolenc, A. Rodič, D. Sikošek, I. Kos, K. Zalesnik:</i> Specialni dodajni materiali in elektrode .....	199
<i>J. Rodič, K. Habijan, J. Dolenc, A. Jagodic, A. Rodič:</i> Kobaltove zlitine v lesni industriji .....	203
<i>G. Plimon, L. Kosec, F. Mlakar:</i> Utrujenost valjev za valjanje kovin v vročem .....	209
<i>M. Bizjak, L. Kosec, A. Smolej:</i> Mikrostruktura zlitin aluminija z veliko koncentracijo železa izdelanih po postopku hitrega strjevanja .....	213
<i>V. Gontarev, J. Lamut, M. Pirnat, M. Purg:</i> Vpliv kakovosti katranske smole na fizikalne lastnosti anod .....	219
<i>T. Vasevska:</i> Vpliv toplotne predelave in specifične deformacije na preoblikovalno trdnost zlitine AlMg3 pri predelavi v hladnem stanju .....	223
<i>S. Spruk, L. Koller, M. Jenko, A. Rodič, L. Kosec:</i> Mikrostruktura laserskih zvarov kovin in zlitin za elektroniko .....	227
<i>M. Obal, S. Rozman, A. Osojnik:</i> Pasivni postopek saniranja kislih izcednih voda .....	231
<i>A. Košir, B. Šarler:</i> Modeliranje strjevanja pri kontinuiranem ulivanju z dvojno recipročno robno integralsko metodo .....	237
<i>I. Šalamun, A. Stritar, B. Šarler:</i> Spremljanje parametrov kontinuiranega ulivanja na osebni računalnik - II .....	245
<i>V. Uršič, I. Surina, S. Semenič, M. Tonkovič - Prijanovič:</i> Razvoj in preiskava domačih kompleksnih cepiv za sivo litino z lamelastim grafitom .....	251
<i>T. Kolenko, M. Hodošek, T. Šuštar, B. Glogovac:</i> Uvajanje programske opreme za procesno vodenje na potisno peč .....	257
<i>B. Glogovac, T. Kolenko, B. Sicherl, F. Pavlin:</i> Celotna toplotna prestopnost na vložek pri ogrevanju plošč v potisni peči .....	263
<i>A. Žnidaršič, M. Drogenik:</i> Nova generacija Mn-Zn feritov za močnostne aplikacije .....	267
<i>J. Šoba, A. Eleršek, H. Mikuž, F. Golčman, R. Grabner:</i> Rezultati poskusne monolitne obzidave vmesnih ponovc pri kontinuirnem ulivanju jekla .....	271

<i>A. Eleršek, J. Šoba, H. Mikuž:</i> Ognjevzdržni oblikovanci iz betona z nizko vsebnostjo cementa .....	275
<i>M. Valant, D. Suvorov:</i> Mikrovalovni materiali z visoko dielektričnostjo .....	279
<i>M. Rozman, M. Drofenik:</i> Hidrotermalna sinteza feritov .....	283
<i>N. Zupančič, D. Kolar, Z. Samardžija, D. Sušnik:</i> Mehanizem tvorbe kalcijevega sulfoaluminata $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ in vpliv $\text{Fe}_2\text{O}_3$ na njegov nastanek .....	287
<i>D. Kuščer, M. Hrovat, J. Holc, D. Kolar, D. Sušnik:</i> Sinteza katodnega materiala za visokotemperaturne gorivne celice .....	291
<i>Z. Stadler:</i> Brezazbestni torni kompoziti .....	295
<i>A. Šventner-Kosmos, Z. Samardžija, D. Sušnik, D. Kolar:</i> Razvoj in značilnosti grobozrnate korundne keramike .....	299
<i>B. Žerjal:</i> Mehanske in morfološke lastnosti mešanic termoplastičnega poliuretana s stiren-akrilonitrili .....	303
<i>Z. Šušterič:</i> Dinamične lastnosti mešanic elastomer/polietilen .....	307
<i>I. Dimitrievski, T. Malavašič:</i> Vpliv dodatkov poliuretanskih ionomerov na vulkanizacijo matrik maravnega in akrilonitrilnega kavčuka ter vplivi matrike akrilonitrilnega vulkanizata na "in situ" poliadicije poliuretanskih ionomerov .....	311
<i>T. Marinović:</i> Uporaba koagentov pri peroksidnem zamreževanju etilen-propilen-dienskega kavčuka .....	317
<i>N. Leskovšek, L. Tušar, M. Tušar, J. Zupan:</i> Uporaba nevronske mreže in statističnih metod pri razvoju premaznih sredstev .....	321
<i>Č. Stropnik:</i> Polimerne asimetrične porozne membrane .....	327
<i>L. Germič:</i> Priprava membran s fazno inverzijo na osnovi difuzijskih procesov .....	333
<i>A. Anžlovar, I. Anžur, T. Malavašič:</i> Prepletene polimerne mreže iz poliuretanov in poliakrilatov .....	339
<i>S. Leben, A. Šebenik:</i> Kopolimerizacija substituiranih acetilenov .....	345



<i>M. Opresnik, A. Šebenik:</i> Radikalna fotopolimerizacija stirena in akrilatov z disulfidnimi iniciatorji .....	349
<i>F. Šemen, M. Huskić, A. Šebenik:</i> Polimerizacija metil metakrilata s PVC-ksantatnim makroiniciatorjem .....	355
<i>R. Cvelbar, I. Emri:</i> Analiza prehodnega pojava pri merjenju lezenja viskoelastičnih materialov .....	359
<i>E. Žagar, M. Žigon, T. Malavašič:</i> Reakcije različnih diizocianatov z bis(hidroksimetil)propionsko kislino .....	363
<i>M. Ulčnik, B. Žerjal, I. Ban:</i> Termogravimetrija - metoda za opredeljevanje lastnosti mešanic polimerov .....	367
<i>N. Verko, Č. Stropnik:</i> Kemijska modifikacija polimernih membran iz polisulfona .....	371
<i>A. Bezjak, Č. Stropnik:</i> Imobilizacija tripsina na površino membrane iz celuloznega acetata .....	375
<i>M. Kastelic, M. Žigon, T. Malavašič:</i> Sinteza in karakterizacija poliestrskih zamreževal .....	379
<i>B. Fajdiga, Z. Šušterič:</i> Ojačevalni učinek saj na kavčukove zmesi .....	383
<i>I. Kadivec, N. Trček, Z. Šušterič:</i> Ugotavljanje učinkovitosti peptizatorja pri mastificiranju naravnega kavčuka z gelsko propustnostno kromatografijo .....	387
<i>B. Rozman, T. Marinovič, T. Malavašič:</i> Obstojnost mešanice nitrilnega in polisulfidnega kavčuka v topilih .....	391
<i>H. Lapanje, I. Anžur, T. Malavašič:</i> Sinteza poliaktilatnih disperzij z različnimi količinami zamreževala .....	395
<i>A. Mirčeva, T. Malavašič:</i> Sinteza in karakterizacija blokiranih poliuretanskih vodnih sistemov .....	399
<i>Z. Keber, I. Emri:</i> Napetostna korozija modificiranega polistirena .....	403
<i>P. Metlikovič, I. Emri:</i> Analiza procesa lezenja viskoelastičnih materialov pod vplivom strižne obremenitve .....	407
<i>V. Pavšek, I. Emri:</i> Vpliv količine difundirane vlage na mehanske lastnosti polimerov .....	411
<i>P. Gspan:</i> Začetne temperature za reakcije v tankoplastnih sistemih Me/SnTe in Me/PbTe .....	415

<i>A. Demšar, J. Lindav, K. Nemeš, S. Cencič, M. Lukač, B. Orel:</i> Dielectric laser and ar coatings for 2,94 $\mu\text{m}$ .....	419
<i>F. Breclj, A. Pregelj, K. Zupan:</i> Optimizacija sinteze magnetodielektrika na osnovi karbonilnega železa.....	423
<i>A. Pregelj, M. Mozetič, A. Paulin:</i> Vakuumski helijev kriostat za doseganje superprevodnosti mikrovalovnega resonatorja.....	427
<i>K. Požun, B. Paradiž:</i> Tankoplastni polimerni kapacitivni senzor relativne vlažnosti.....	431
<i>L.I. Belič, S. Jerič:</i> Kemizem nastanka modificirane taline pri MoMn metalizaciji.....	433
<i>M. Maček, F. Švegl, B. Orel:</i> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sol-gel derived optical coatings for electrochromic device.....	437
<i>Z. Crnjak-Orel:</i> Electrochemical and optical properties of CeO <sub>2</sub> and mixed CeO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> coatings.....	441
<i>U. Lavrenčič-Štangar, B. Orel:</i> Electrochromism of mixed phosphotungstic acid-titanium oxide xerogel thin solid films.....	445
<i>V. Nemanič:</i> Vakuumska ploskovna izolacija - Kovinska alternativa ekološko oporečnim izolacijskim penam.....	451
<i>P. Panjan, B. Navinšek, A. Cvelbar:</i> Kontrola čistosti površine kovin med ionskim jedkanjem.....	457
<i>M. Mozetič, M. Kveder, A. Zalar, M. Drobnič, A. Paulin:</i> Rekombinacija atomov vodika na površini polikristalinskega bakra.....	461
<i>L. Koller, M. Jenko, S. Spruk, D. Railič:</i> Študij lastnosti pozlačenega kontaktnega materiala Palladec 21 v odvisnosti od obrabe in atmosfere v hermetičnem okrovu.....	465
<i>M. Mozetič, K. Požun, B. Paradiž, A. Paulin:</i> Interakcija kisikove plazme s polimeri.....	469
<i>L. Županc-Mežnar:</i> Razvoj in optimizacija postopka izdelave zaslonov z luminoforom P-53.....	471
<i>M. Tasevski, K. Požun, A. Demšar:</i> Uporaba neparjenih kovin za polprepustna zrcala za avtomobilsko smerno svetilko.....	475
<i>K. Zupan, F. Breclj, E. Perman, J. Maček:</i> Uporaba EGA metode za spremljanje sol-gel sinteze za pripravo $\gamma$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	479

## Seznam avtorjev

- Ambrožič M. , 105  
Amelincky S. , 39  
Anžel I. , 131  
Anžlovar A. , 339  
Anžur I. , 339, 395  
Ažman S. , 183
- Ban I. , 367  
Belič L. , I. , 433  
Bezjak A. , 375  
Bizjak M. , 213  
Bratina J. , 101  
Breže B. , 189  
Brecelj F. , 423, 479  
Breskvar B. , 85  
Bricelj E. , 121  
Bukovec B. , 169
- Cencič S. , 419  
Crnjak-Orel Z. , 441  
Cvelbar A. , 457  
Cvelbar R. , 359
- Demšar A. , 419, 475  
Dimitrievski I. , 311  
Doberšek M. , 179  
Dolenc J. , 199, 203  
Dretnik D. , 91, 175  
Drobnič M. , 461  
Drofenik M. , 267, 283
- Eleršek A. , 271, 275  
Emri I. , 359, 403, 407, 411
- Fajdiga B. , 383
- Germič L. , 333  
Girth M. , 175  
Gliha V. , 135  
Glogovac B. , 257, 263  
Gnamuš M. , 79  
Godec M. , 105, 153  
Golčman F. , 271  
Gontarev V. , 195, 219  
Grabner R. , 271  
Grešovnik F. , 53, 57  
Gspan P. , 415  
Gusel L. , 131
- Habijan K. , 199, 203  
Harris I. R. , 147  
Hodošček M. , 257  
Holc J. , 291  
Horvat S. , 195
- Hrovat M. , 291  
Huskić M. , 355
- Iglar M. , 91  
Ilievski J. , 111
- Jagodić A. , 203  
Jenko M. , 85, 105, 125, 153, 227, 465  
Jerič S. , 433
- Kadivec I. , 387  
Kastelic M. , 379  
Keber Z. , 403  
Kejžar R. , 95  
Kmetič D. , 195  
Kobe Beseničar S. , 147  
Kocak M. , 141  
Kolar D. , 147, 291, 287, 299  
Kolenko T. , 257, 263  
Koller L. , 227, 465  
Koroušič B. , 169  
Kos I. , 199  
Kosec L. , 19, 125, 153, 195, 209, 213, 227  
Kosel F. , 69  
Košir A. , 163, 237  
Kosovinc I. , 179  
Križman A. , 131  
Kuščer D. , 291  
Kveder M. , 461
- Lampe H. , 141  
Lamut J. , 219  
Landuyt J. Van 39  
Lapanje H. , 395  
Lavrenčič Štangar U. , 445  
Leben S. , 345  
Leskovšek N. , 321  
Leskovšek V. , 85  
Lindav J. , 419  
Lovrečič Saražin M. , 105  
Lukač M. , 419
- Maček J. , 479  
Maček M. , 437  
Malavašič T. , 25, 311, 339, 363, 379, 391, 395, 399  
Mandrino Đ. , 105  
Marinček M. , 31  
Marinković V. , 121  
Marinović T. , 317, 391  
Medved J. , 111  
Metliković P. , 407  
Mikuž H. , 271, 275  
Milat O. , 39  
Mirčeva A. , 399  
Mlakar F. , 115, 209

Mozetič M. , 427, 461, 469

Navinšek B. , 457

Nemanič V. , 451

Nemeš K. , 419

Obal M. , 231

Opresnik M. , 349

Orel B. , 419, 437, 445

Osojnik A. , 179, 231

Ozimic R. , 175

Panjan P. , 457

Paradiž B. , 431, 469

Paulin A. , 91

Paulin A. , 427, 461, 469

Pavlin F. , 263

Pavšek V. , 411

Perman E. , 479

Pirnat M. , 219

Platts A. E. , 147

Plimon G. , 209

Požun K. , 431, 469, 475

Praček B. , 153

Pregelj A. , 423, 427

Purg M. , 219

Railič D. , 465

Rak I. , 141

Ranc L. , 159

Rodič A. , 85, 199, 203, 227

Rodič J. , 199, 203

Rosina A. , 111

Rozman A. , 101

Rozman B. , 391

Rozman M. , 283

Rozman S. , 231

Saje B. , 147

Samardžija Z. , 147, 287, 299

Scifert K. , 141

Semenič S. , 251

Sicherl B. , 263

Sikošek D. , 199

Smolej A. , 79, 213

Spruk S. , 227, 465

Stadler Z. , 295

Steiner D. , 125, 153

Stritar A. , 245

Stropnik Č. , 327, 371, 375

Surina I. , 251

Sušnik D. , 287, 291, 299

Suvorov D. , 279

Šalamun 245

Šarler B. , 163, 237, 245

Šebenik A. , 345, 349, 355

Šegel J. , 53, 57, 159

Šemen A. , 355

Šoba J. , 271, 275

Štok B. , 169

Šuštar T. , 257

Šuštaršič B. , 73, 85

Šušterič Z. , 307, 383, 387

Švegl F. , 437

Šventner Kosmos A. , 299

Tasevski M. , 475

Tendeloo G. , Van 39

Tomšič E. , 57

Tonkovič Prijanovič M. , 251

Toplak D. , 135

Torkar M. , 73, 85

Trček N. , 387

Tušar L. , 321,

Tušar M. , 321

Ule B. , 183

Ulčnik M. , 367

Uranc F. , 57

Uršič V. , 251

Valant M. , 279

Vasevska T. , 223

Vehovar L. , 115

Vehovar S. , 79

Velej M. , 69

Verko N. , 371

Vižintin J. , 57

Vodopivec F. , 45, 85, 105, 121, 125, 153

Vovodič Gvardjančič J. , 183

Vučko A. , 159

Yao S. , 141

Zakrajšak I. , 115

Zalar A. , 461

Zalesnik K. , 199

Zupan J. , 321

Zupan K. , 423, 479

Zupančič N. , 287

Žagar E. , 363

Žerjal B. , 303, 367

Žigon M. , 363, 379

Žnidaršič A. , 267

Županc Mežnar L. , 471

Žvokelj J. , 73

# Kompoziti

## Composite Materials

Ladislav Kosec, *Odsek za metalurgijo in materiale, FNT, Ljubljana*

*Opisane so splošne značilnosti kompozitnih materialov, njihovih sestavin in njihovih bistvenih lastnosti. Primeri kažejo, kako se njihove lastnosti ocenijo vnaprej.*

*Ključne besede: kompoziti, matica, armatura, vlakna, kritični in minimalni volumen*

*General properties of composite materials are described, especially characteristics of matrices and strengthening elements. It is shown in some cases how their properties can be forecast.*

*Key words: composite materials, matrix, reinforcements, fibres, minimal and critical volume*

Definicij za to, kaj je kompozitni material je več. Za veliko primerov velja, da je kompozitni material sestavljen iz dveh ali več različnih materialov na makroskopskem nivoju. Makroskopsko pomeni, da se sestavine ločijo s prostim očesom. Veliko kompozitov zadostuje temu kriteriju, čeprav so sestavine nekaterih manjše od 10  $\mu\text{m}$ .

Kompozitni materiali zadoščajo naslednjim dogovorjenim kriterijem:

- niso naravne tvorbe; so delo človeških rok
- sestavljata jih dve ali več komponent različne kemične sestave, ki sta (so) med seboj jasno razmejene
- imajo lastnosti različne od lastnosti sestavin
- so homogeni v makroskopskem in heterogeni v mikroskopskem merilu
- delež, oblika in razdelitev sestavin se načrtuje vnaprej
- lastnosti kompozita so določene z vsako od komponent, kar pomeni, da mora biti količina le-te večja od minimalne

Sestavina, ki je zvezna po vsem kompozitu, je matica.

Prekinjena in razdeljena sestavina so elementi utrjevanja oziroma armiranja ali kar armatura.

V odvisnosti od razporeda elementov armiranja so kompoziti izotropni ali anizotropni (Slika 1.).

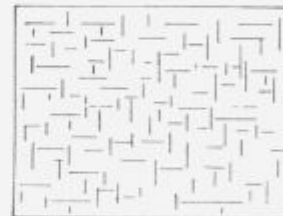
Čeprav so po omenjeni definiciji kompoziti le delo človeka, je v naravi mnogo materialov, ki imajo vse značilnosti kompozitov.

Tak primer je les, sestavljen iz celuloznih vlaken v matici lignina. Celulozna vlakna imajo veliko trdnost, niso pa toga. Matica spaja celulozna vlakna in skrbi za togost.

Človek že dolgo uporablja nekatere tehnične materiale, za katere je značilna kompozitna zgradba npr. betone, asfalte. Ljudje so že v davni spoznali ugoden efekt kompozitnega materiala. Gradili so z opekami, izdelanimi iz blata in slame, zlepljali les; tudi ometan kamniti zid lahko sodi med te primere. V srednjem veku so izdelovali predvsem orožje iz različnih materialov.



ARMIRANJE V ENI SMERI



ARMIRANJE V DVEH SMEREH (V RAVNINI)



IZOTROPNO ARMIRANJE

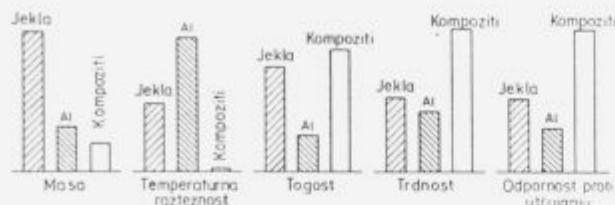
Slika 1 Trije načini orientacije elementov utrjevanja (vlakna)

Figure 1 Three types of orientation reinforcement

Kot raziskovalna in tehnična disciplina se je to interdisciplinarno področje začelo v 60 letih. V tem času se je pojavila zahteva po trdnih, togih in lahkih materialih, ki naj bi pomagala uresničiti človeške načrte v zvezi z letali, vesoljem, varčevanjem z energijo in različnimi konstrukcijami.

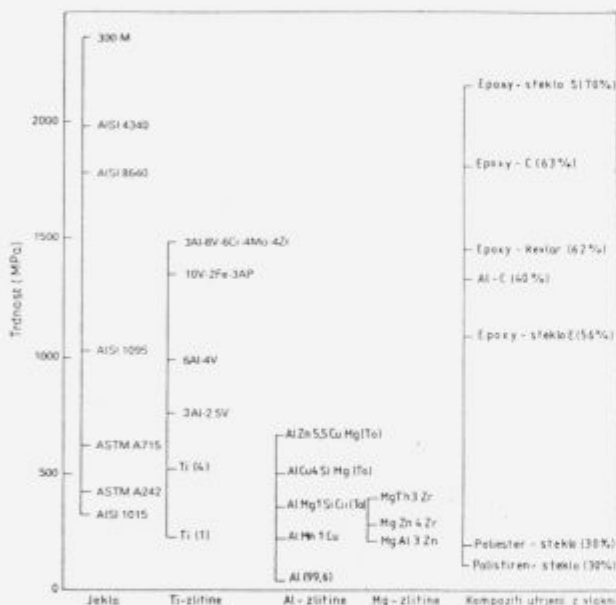
Z enovitimi materiali teh načrtov ni bilo moč speljati, saj zahtevane lastnosti pri večini materialov divergirajo (Slike 2,3,4). Tako se je rodila ideja o kombinaciji različnih materialov v integrirani sistem - kompozit, ki naj bi bil sposoben

zadostiti tem željam. Taki materialni sistemi pokažejo lastnosti povezane z vsemi sestavinami in možnosti načrtovanja in izdelave. To pa je bilo precej več kot je bilo pričakovati po prvih korakih. Že iz prvih desetletij tega stoletja je poznan fiberglas, lahek, trden vendar premalo tog, ker imajo steklena vlakna premajhen modul elastičnosti.



Slika 2 Primerjava lastnosti med enovitimi klasičnimi materiali in kompoziti<sup>1</sup>

Figure 2 Comparison between conventional monolithic materials and composite materials<sup>1</sup>



Slika 3 Primerjava trdnosti med konvencionalnimi kovinskimi zlitinami in kompoziti<sup>4</sup>

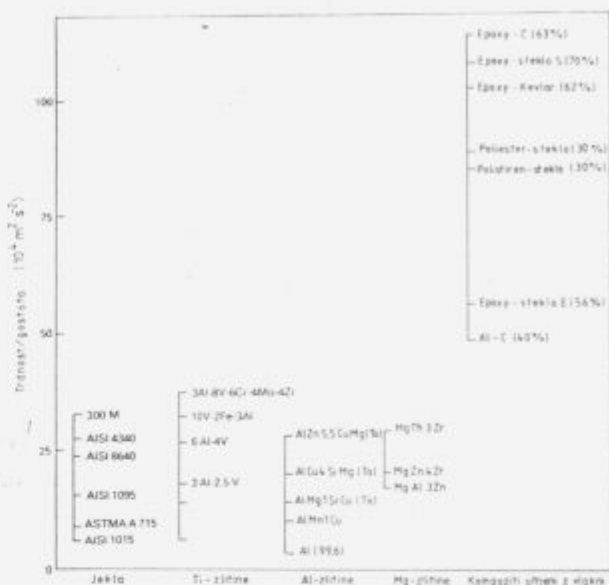
Figure 3 Comparison of strength between metall alloys and composite materials<sup>4</sup>

V zadnjih desetletjih pa so se uveljavila vlakna z zelo velikim modulom elastičnosti, ki so poleg tega še trdna in lahka. To so vlakna bora, ogljika, SiC ali Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ki utrjujejo kompozite z vsemi vrstami matic.

**Vrste kompozitov**

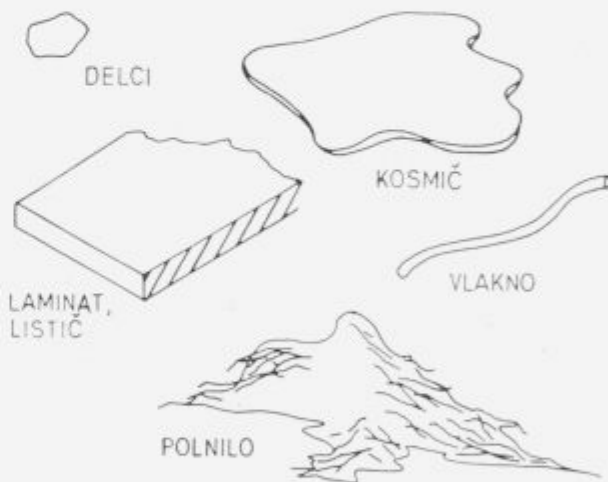
Kompoziti so lahko sestavljeni iz različnih materialov. Možnih pa je le pet osnovnih skupin (Slika 5,6):

- 1.) kompoziti z vlakni (z ali brez matice)
- 2.) kompoziti z delci
- 3.) kompoziti s kosmiči
- 4.) kompoziti z laminati, lističi
- 5.) kompoziti s polnilom



Slika 4 Primerjava specifične trdnosti med konvencionalnimi kovinskimi zlitinami in kompoziti

Figure 4 Comparison of strength/density ratio between conventional metall alloys and composite materials



Slika 5 Sestavine kompozitov

Figure 5 Constituent forms in composite materials

Armiranje kompozitov je možno na več načinov: z delci (dolgi, kratki, viskersi), kosmiči-lamelami, ploščami in polnili.

Kompoziti se klasificirajo po določenih kriterijih, ki vsebujejo:

- material matice in armaturnih elementov
- geometrijo sestavin
- strukturo in razpored sestavin
- način izdelave

Splošno poenostavljeno poimenovanje izhaja iz materiala matice, z imenom armature in njeno obliko.



Slika 6 Vrste kompozitov

Figure 6 Classes of composite materials

Kompoziti armirani z vlakni so boljši od drugih vrst, ker ima večina materialov v obliki vlaken večjo trdnost in togost kot v masivni ali drugi obliki. Utrjujejo prvenstveno vzdolž osi, v prečni smeri zanemarljivo. Dvodimenzionalna ali armatura v prostoru pomenita rešitev te slabosti, prav tako tudi laminatne ali sendvič konstrukcije.

Vlakna, ki se uporabljajo za armiranje kompozitov naj imajo naslednje lastnosti:

- majhno gostoto
- veliko trdnost in modul elastičnosti pri vseh delovnih temperaturah
- minimalno topnost v matrici
- kemično obstojnost
- brez faznih transformacij
- nestrupena
- primerna za tehnološke postopke.

Uporabnost vlaken kot kvalitetnega elementa za armiranje povečujejo še naslednje lastnosti:

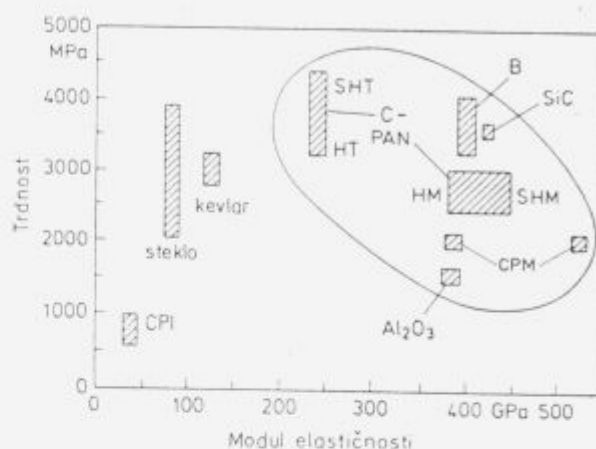
- majhen premer omogoča doseganje trdnosti, ki so blizu teoretične
- veliko razmerje dolžine in premera omogoča dober prenos obremenitve matice na vlakno
- velika prožnost in upogljivost, ki sta značilni za vlakna velikega modula elastičnosti in majhnega premera, omogočata vrsto tehnoloških postopkov z vlakni (pletenje, zvijanje,...)

Vsa vlakna, ki se danes največ uporabljajo, imajo majhno gostoto. Veliko trdnost jim zagotavlja kovalentna vez. Veliko vrst vlaken ima anizotropijo mehanskih lastnosti.

Najbolj pogosta med vlakni so:

- steklena vlakna so izdelana iz stekel različne kemične sestave; večino sestavlja 50 - 60 %  $\text{SiO}_2$  ter oksidi kalija, bora, natrija, aluminija in železa.
- kovinska vlakna so iz volframa, berilija, molibdena in visokotrdnih ogljikovih in nerjavnih jekel.

- danes imajo največjo veljavo trdna, lahka in toga vlakna bora, ogljika in vlakna  $\text{SiC}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Med vlakni organskega izvora so veljavna posebej aramidna (kevlar) in polietilenska (Slika 7).



Slika 7 Lastnosti vlaken  
CPI - izotropno ogljikovo vlakno,  
CPM - mezofazno ogljikovo vlakno

Figure 7 Fibers properties

### Materiali matice

Matica daje kompozitnemu materialu obliko in monolitnost. Skrbi za razporeditev oziroma položaj elementov armature. Zagotavlja nosilnost kompozita tako, da prenaša obremenitve na vlakna, ki so glavni nosilni element. Prenša obremenitve porušeni in kratkih vlaken na sosednja vlakna, zmanjšuje koncentracije napetosti ob napakah, ustavlja razpoke in je zaščita vlaken pred mehanskimi poškodbami in okolico (korozijo).

Kompoziti s keramično matico delajo lahko do temperatur čez  $1500^\circ\text{C}$ . Tu je največja nevarnost oksidacija, proti kateri so posebno neodporna ogljikova vlakna. Z vlakni  $\text{SiC}$  ali  $\text{Si}_3\text{N}_4$  je možno doseči delovne temperature celo  $1200 - 1300^\circ\text{C}$ .

Skupna značilnost visokotrdnih vlaken je majhen raztezek ob porušitvi (2 - 3%). To pomanjkljivost rešuje matica, in fiksira vlakna in prenaša obremenitve nanje; pri tem pa izrabi matica svojo osnovno značilnost, da zavira širjenje razpok.

Način povezave vlaken in matice tudi bistveno vpliva na trdnost in žilavost kompozitnega materiala. Modul elastičnosti oziroma togost kovinskih matice se lahko bistveno poveča le z armiranjem z vlakni. Večina vlaken, razen iz volframa, molibdena ali jeklenih ima tudi manjšo gostoto od kovin.

Disperzijsko in izločevalno utrjevanje zelo poveča napetost tečenja in hitrost utrjevanja, ne pa modula elastičnosti.

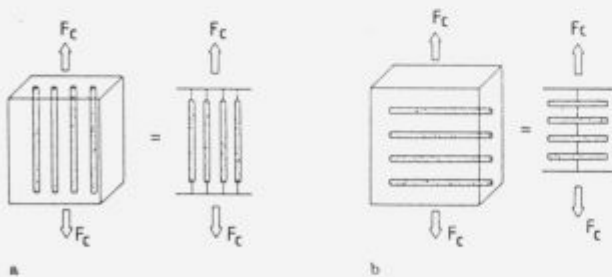
Keramične matice so praviloma trde in krhke. Imajo trdno ionsko vez in malo možnosti drsenja, kar se kaže v majhni defor-

maciji ob porušitvi in majhni lomni žilavosti. Imajo majhno toplotno prevodnost in odpornost proti toplotnim in mehanskim šokom, tudi natezna trdnost ni velika. Imajo pa velik modul elastičnosti, majhno gostoto in zdrže do visokih temperatur, s čimer prekašajo kovine. Glavna slabost je krhkost, s katero se bore že desetletja. Možnost za izboljšanje žilavosti je armiranje z vlakni (SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C in kovinskimi). Najbolj pogoste keramične matice so stekla, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiB<sub>2</sub>, SiC (krhek tudi do visokih temperatur), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ZrO<sub>2</sub>. Keramične matice se uporabljajo v kombinaciji z vlakni, ki naj bi povečala lomno žilavost in temperaturno stabilnost kompozitov s keramično matico.

Zgradba polimerov je bolj zapletena od zgradbe kovin ali keramike. Polimerne matice imajo manjšo trdnost in modul elastičnosti ter sposobnost dela pri nižjih temperaturah od kovin in keramike. V polimernih maticah prevladuje kovalentna vez, zato slabo prevajajo toploto in električni tok. Polimerne matice so praviloma lahke, žilave, odporne proti kemikalijam in vodi. So cenene, njihova predelava je preprosta.



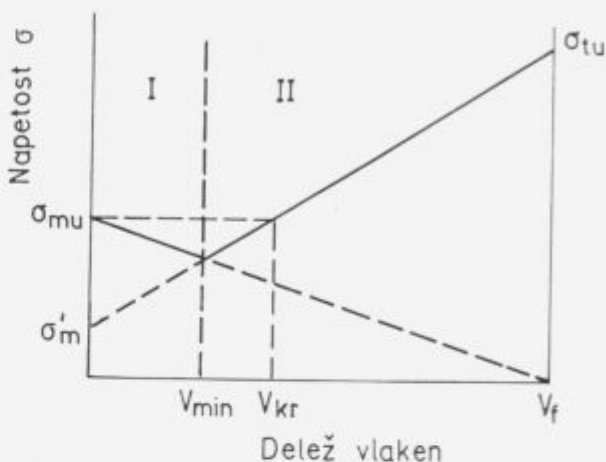
Slika 8 Shema izdelave kompozita Al-B<sup>1</sup>  
Figure 8 Schematic of Al-B composite fabrication<sup>1</sup>



Slika 9 Kompozit utrjen z vlakni v eni smeri<sup>1</sup> a) vzporedna obremenitev vlaknen b) zaporedna obremenitev vlaknen  
Figure 9 Unidirectional composite<sup>1</sup> a) isostrain b) isostress action

Kovinske matice so praviloma trdne in žilave. Pri kovinah utrditev dosežemo na več načinov. Med najbolj splošnimi načini sta izločevalno in disperzijsko utrjevanje. Na ta način se zelo povečajo napetosti tečenja in hitrost deformacijske utrditve. Vpliv teh dveh načinov utrjevanja na modul elastičnosti je zanemarljiv, saj so v maticah dispergirani delci le ovire za gibanje dislokacij, njihove interne lastnosti pa niso izko-

riščene. Togost kovinskih matic se lahko poveča le z vgraditvijo togih elementov armiranja, predvsem vlaknen z velikimi moduli elastičnosti.



Slika 10 Določitev minimalnega in kritičnega deleža vlaken<sup>3</sup> V področju I je množični (multipli) prelom, v področju II pa enovit.

Figure 10 Determination of minimum and critical fiber volume fraction for fibre reinforcement<sup>3</sup> I-multiple, II-single fracture

### Mejne površine v kompozitih

Lastnosti kompozita kot celote so splet lastnosti matice, vlaknen in mejnih površin med matico in vlakni. Mejne površine v kompozitih so lahko zelo velike (celo nekaj 1000cm<sup>2</sup> na cm<sup>3</sup> kompozita). Povezava sestavin je mehanska ali kemična (reakcijska ali povezava zaradi raztapljanja in omočenja).

Večina kompozitnih materialov so termodinamično neravnotežni sistemi, za katere je značilna mreža notranjih mej in gradienti koncentracij elementov. Ti so gonilo medfaznih reakcij, ki so v omejenem obsegu neobhodni za izdelavo kompozita z dobrimi lastnostmi, intenzivne medsebojne reakcije pa običajno poslabšajo mehanske lastnosti.

Da bi imeli kompoziti stabilne lastnosti pri povišanih in visokih temperaturah, morajo biti sestavine kemično združljive, kar pomeni termodinamično in kinetično združljivost.

Termodinamična združljivost je sposobnost matice in armature, da sta v termodinamičnem ravnotežju nedoločen čas pri temperaturi izdelave in delu. Termodinamično so združljive le sestavine omejenega števila kompozitov sestavljenih iz praktično med seboj netopnih sestavin v širokem intervalu temperatur (npr. volfram in baker). Večina kompozitov pa je sestavljena iz termodinamično nezdržljivih sestavin, za katere se že iz faznih diagramov lahko ugotove smeri reakcij in fazna ravnotežja.

Ta pogosto nerešljiv problem lahko razreši kinetična združljivost, ki omogoča sestavinam kompozita, da so v nestabilnem ravnotežju, ki ga kontrolirajo pojavi kot so adsorpcija, difuzija in hitrost kemičnih reakcij.

Nič manj od kemične, ni pomembna mehanska združljivost sestavin, ki jo določajo temperaturna razteznost, elastične last-



nosti in duktilnost. Od tega je odvisna trdnost povezave, ki je potrebna za učinkovito prenašanje obremenitev čez fazne meje.

Kompoziti s polimerno matico (PMCs) so uveljavljeni inženjerski materiali. Pri tem gre zasluga tako kvalitetnim materialom matice kot tudi vlaknen (kevlar, B, C, ...). Njihova uporaba je splošna, od preprostih izdelkov za človekovo vsakdanje življenje in užitke do zahtevnih delov bojnih strojev in naprav.

Kompoziti s kovinsko matico (MMCs) so uveljavljeni z naslednjimi najbolj znanimi kombinacijami materialov matic in vlaknen (oziroma armature): Al (ali zlitine) v kombinaciji z borom, ogljikom, aluminijevim oksidom, silicijevim karbidom ter in situ eutektični kompoziti. Uporabljajo se v zahtevnih pogojih, ko prenesejo velike obremenitve, temperature v strojih in napravah zahtevnih namenov in zanesljivosti.

V kompozitih s keramično matico (CMCs) je večinoma vloga matice in vlaknen obrnjena kot v predhodnih dveh skupinah. Velika trdnost, togost, majhna gostota in kemična stabilnost pogosto ne odtehtajo majhne žilavosti in neodpornosti proti temperaturnim šokom. Zato je filozofija načrtovanja kompozitov s keramično matico različna od one pri MMCs in PMCs, kjer je ena od osnovnih postavk veliko razmerje modulov elastičnosti vlaknen in matice ( $E_f/E_m \gg 1$ ), ki je pri CMCs lahko tudi manjše od 1.

Postopki izdelave kompozitov so raznovrstni. Veliko jih je v celoti ali v posameznih delih izdelave povzetih iz izdelave enovitih materialov, drugi pa so v celoti na novo izpeljani.

Izdelava kompozita iz aluminijeve matice in borovih vlaknen ima npr. precej elementov poznanih iz metalurgije prahov (Slika 8).

Posebnost kompozitov je, da se lahko nekatere njihove lastnosti, posebno mehanske, izračunajo vnaprej.

Prvi preprost primer pove, kako se lahko izračunata trdnost in modul elastičnosti v kompozitu utrjenem z dolgimi vlakni, ki so vsa usmerjena v eno smer (Slika 9). Najprej izračunamo lastnosti v smeri vlaknen. Izpeljava velja za pogoj, da sta sestavini trdno povezani, da imata enaki Poissonovi števili in da se obe sestavini oziroma kompozit pod vplivom sile raztegne enako. Deformacije kompozita in obeh sestavin so enake:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_f = \varepsilon_m = \frac{\Delta l}{l_0}$$

(znaki c, f, m pomenijo kompozit, vlakno in matico).

Če je obremenitev tolikšna, da se obe sestavini deformirata le elastično, sta napetosti v vlaknih in matici:

$$\sigma_f = E_f \cdot \varepsilon_f \quad \text{in} \quad \sigma_m = E_m \cdot \varepsilon_m$$

Obremenitev na kompozit se razdeli na vlakna in matico:

$$F_c = F_f + F_m = \sigma_f \cdot A_f + \sigma_m \cdot A_m$$

( $A_c, A_f, A_m$  so prerezi kompozita, vlaknen in matice)

$$\sigma_c \cdot A_c = [E_f \cdot A_f + E_m \cdot A_m] \cdot \varepsilon_c = E_c \cdot \varepsilon_c \cdot A_c$$

$$E_c = \frac{\sigma_c}{\varepsilon_c} = E_f \cdot \frac{A_f}{A_c} + E_m \cdot \frac{A_m}{A_c}$$

Pri določeni dolžini kompozita so razmerja prerezov enaka volumskim deležem sestavin. Zato se izraz lahko zapiše v običajni obliki:

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m = E_f \cdot V_f + E_m \cdot [1 - V_f],$$

kjer je  $V_f + V_m = V_c = 1$ . ( $V_f, V_m$  in  $V_c$  so volumski deleži vlaknen, matice in kompozita).

Enačba pove, da velja za modul elastičnosti kompozita  $E_c$  v smeri vlaknen pravilo zmesi t.j., da je odvisen od modula elastičnosti in volumskega deleža obeh sestavin.

Na enak način je sestavljen tudi izraz, ki velja za trdnost kompozita v smeri vlaknen:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m \cdot [1 - V_f]$$

V pravokotni smeri na vlakna se mehanske lastnosti izračunajo po kriteriju enakih napetosti oziroma pravilu, ki velja za zaporedno vezane sestavine. V obeh sestavinah, vlaknih in matici, je napetost enaka:

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f$$

razteg pa je enak vsoti raztegov sestavin:

$$\Delta h_c = \Delta h_m + \Delta h_f$$

Če gornji izraz delimo z začetno širino kompozita ( $h_c$ ), dobimo deformacijo kompozita (specifični raztezek) v prečni smeri vlakna:

$$\varepsilon_{cp} = \frac{\Delta h_c}{h_c} = \frac{\Delta h_m}{h_c} + \frac{\Delta h_f}{h_c}$$

Desno stran enačbe pomnožimo z  $1 = \frac{h_m}{h_m} = \frac{h_f}{h_f}$ , kar da izraz za deformacijo kompozita v prečni smeri vlakna:

$$\varepsilon_{cp} = \frac{\Delta h_c}{h_c} = \frac{\Delta h_m}{h_m} \cdot \frac{h_m}{h_c} + \frac{\Delta h_f}{h_f} \cdot \frac{h_f}{h_c} = \varepsilon_m \cdot \frac{h_m}{h_c} + \varepsilon_f \cdot \frac{h_f}{h_c}$$

pri konstantnem prerezu kompozita so razmerja širin vlaknen in matice s širino kompozita enaka volumskemu deležu sestavin:  $V_f = \frac{h_f}{h_c}$  in  $V_m = \frac{h_m}{h_c}$ . Zato se gornji izraz poenostavi v znano obliko za deformacijo v prečni smeri vlakna:

$$\varepsilon_{cp} = \varepsilon_{fp} \cdot V_f + \varepsilon_{mp} \cdot (1 - V_f)$$

( $\varepsilon_{fp}$  in  $\varepsilon_{mp}$  zato, ker so posebej pri vlaknih lastnosti anizotropne).

Modul elastičnosti v prečni smeri pa je:

$$\frac{1}{E_{cp}} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{1 - V_f}{E_m}$$

V kompozitih, v katerih je duktilna matica utrjena z vlakni, sta zanimiva dva volumska deleža vlaken, minimalni ( $V_{min}$ ) in kritični ( $V_{kr}$ ).

Minimalni volumski delež vlaken je tisti, pri katerem že pride do veljave utrditev kompozitnega materiala z vlakni. Če je vlaken manj od minimalnega deleža, porušitev vlaken ni vzrok porušitvi kompozitnega materiala, ker je matica zaradi deformacijske utrditve sposobna prenesti večjo obremenitev. Pri vlaknih enakega prereza in trdnosti je trdnost kompozita v trenutku porušitve vlaken oziroma pri deformaciji, enaki porušni deformaciji vlaken, enaka:

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} \cdot V_f + \sigma_m \cdot (1 - V_f),$$

kjer pomeni simbol  $u$  (ultimate) trdnost (kompozita in vlaken),  $\sigma_m$  pa napetost v matici v trenutku, ko je napetost v vlaknih enaka njihovi trdnosti ( $\sigma_{fu}$ ). Izraz velja, če je delež vlaken večji od minimalnega:  $V_f > V_{min}$ .

Pri manjšem deležu vlaken se deformacijsko utrjena matica upira obremenitvi, ki jo mora prevzeti od porušenih vlaken. Pri tem majhnem deležu vlaken je trdnost kompozita odvisna od matice.

Če pričakujemo utrditev kompozitnega materiala zaradi vlaken, mora veljati v trenutku porušitve vseh vlaken naslednji odnos:

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} \cdot V_f + \sigma_m' \cdot (1 - V_f) \geq \sigma_{fu} \cdot (1 - V_f),$$

kjer je  $\sigma_m$  trdnost matice.

Ko je med desnima stranema enakost, se lahko izračuna minimalni volumski delež vlaken:

$$V_{min} = \frac{\sigma_{fu} - \sigma_m'}{\sigma_{fu} + \sigma_m - \sigma_m'}$$

S trdnostjo vlaken se minimalni delež vlaken znanjšuje. Kritični volumski delež vlaken ( $V_{kr}$ ) je tisti, pri katerem je trdnost kompozitnega materiala enaka trdnosti nearmirane matice. Izračunamo ga iz naslednjega pogoja:

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} \cdot V_f + \sigma_m' \cdot (1 - V_f) \geq \sigma_{cu},$$

ko velja enakost:

$$V_{kr} = \frac{\sigma_{cu} - \sigma_m'}{\sigma_{fu} - \sigma_m'}$$

Kritični volumen se povečuje s sposobnostjo deformacijskega utrjevanja matice. Iz enačb vidimo, da je vedno  $V_{min} < V_{kr}$ . Na sliki 10 je način grafičnega določevanja minimalnega in kritičnega volumna vlaken.

Z deležem vlaken sta povezana še pojma množičnega (multiplega) in enovitega (enkratnega) preloma. Ta pojav je izrazit v kompozitu s krhkimi vlakni in duktilno matico.

Kadar je delež vlaken manjši od minimalnega ( $V_f < V_{min}$ ), porušitev vlaken ni vzrok takojšnje porušitve kompozita, če je matica sposobna prevzeti večjo obremenitev. Vlakna se pred tem porušijo na več manjših delov. To je t.i. množični (multipli) prelom.

Če pa je delež vlaken večji od kritičnega ( $V_f > V_{kr}$ ), se pri obremenitvi, ki preseže trdnost vlaken, ta porušijo. Obremenitve, ki se prenese na matico, ta ne prenese. Zato se kompozit poruši v eni ravnini. To je enkratni (enojen) prelom. Do enkratnega preloma pride v kompozitu s krhkimi in togimi vlakni ter duktilno matico pri pogoju:

$$\sigma_{fu} \cdot V_f > \sigma_{cu} \cdot V_m - \sigma_m' \cdot V_m$$

( $\sigma_m$  je napetost v matici takrat ko vlakna počijo pri  $\sigma_{fu}$ )

Neenačba pove, da ko vlakna počijo, matica ni sposobna prenesti še dodatne obremenitve, ki so jo preje prenašala vlakna. Največ takih primerov je pri kompozitih z velikim deležem krhkih vlaken v duktilni matici. Večina vlaken poče več ali manj v eni ravnini in tako je tudi s porušitvijo kompozita.

Med posebnostmi kompozitnih materialov je njihovo reagiranje na razpoko v eni od sestavin (praviloma v bolj togi in krhki). Takrat se duktilna komponenta (pri MMCs in PMCs je to matica) resnično potruди, da bi jo ustavila. Če ji to uspe ali ne, je možno delno presoditi že iz zgoraj napisanega. Tako preprosti zapisi veljajo le za idealne pogoje.

Mnoge primere poškodb izdelkov, strojev in naprav iz materialov, ki jih po preje opisanih kriterijih ne uvrščamo med kompozite, je možno razkriti prav z uporabo mehanizmov in pravil, ki so znani in jasno definirani pri kompozitih.

### Literatura

- 1 K.K.Chawla, Composite Materials, Springer-Verlag, 1987
- 2 Composites, Eng. Mat. Handbook, ASM, 1989
- 3 D.M.Karpinos, Kompozicionye Materialy, Naukovaja dumka, Kiev, 1985
- 4 D.R.Askeland, The Science and Engineering of Materials, Chapman and Hall, 1990

# Smeri razvoja na področju polimernih materialov

## Advances in Polymer Materials

Tatjana Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

*Polimerni materiali so iz začetnih, manj kvalitetnih polimernih materialov za široko potrošnjo preko inženirskih in posebnih polimernih materialov, ki so imeli predvsem namen nadomestiti klasične embalažne in konstrukcijske materiale, prerasli v obdobje ustvarjanja popolnoma novih materialov s svojimi lastnostmi. Materiali s posebnimi optičnimi, električnimi in magnetnimi lastnostmi so postali nenadomestljivi v elektronski in električni industriji ter tehnologijah, ki bazirajo na optičnih metodah. Tekoča kristalnost omogoča izdelavo posebno kvalitetnih vlaken. Supramolekularna polimerna kemija izkorišča poti narave za sintezo kompleksnih molekularnih skupkov, ki so sposobni vnaprej predvidenih funkcij.*

*Ključne besede: inženirski polimerni materiali, visokomodularna polimerna vlakna, tekoče kristalni polimeri, polimeri s posebnimi optičnimi, električnimi in magnetnimi lastnostmi, supramolekularna arhitektura.*

*Polymer materials have been developed from lower quality commodity materials over engineering and specialty polymer materials used as a replacement for traditional packing and construction materials to the recent creation of entirely new materials with specific properties. The materials with unconventional optical, electrical and magnetic properties have become irreplaceable in electronics and in technologies that rely on optical methods. The liquid crystallinity enables the manufacture of high modular fibres. Supramolecular polymer chemistry imitates the ways of the nature to create organized molecular entities of high complexity which can be used as molecular devices.*

*Key words: engineering polymer materials, high modulus polymer fibres, liquid crystalline polymers, polymers with unconventional optical, electrical and magnetic properties, supramolecular architecture.*

### 1 Uvod

Naravni polimerni materiali, t.j. razne smole in naravni kavčuk, so poznani in se uporabljajo že več stoletij. Tudi nekateri sintetični polimeri ali modificirani naravni polimeri so bili odkriti, ne pa komercialno uporabljeni, že v prejšnjem stoletju. Fizikalne osnove polimerne kemije sta v letih 1920 do 30 postavila Stauminger in Carothers in s tem sprožila pravi plaz odkritij novih polimerov. Komercialni razvoj je pospešila druga svetovna vojna in po njej se je razcvetela uporaba polimernih materialov na vseh področjih človekovega ustvarjanja in življenja in ga tudi spremenila. Najprej so začeli uporabljati cenejše materiale z manjšimi zahtevami glede lastnosti, predvsem kot nadomestilo za naravne materiale. Kasneje pa so bili komercializirani tudi t.i. inženirski in posebni polimerni materiali z visokimi tehnično uporabnimi lastnostmi, delno kot nadomestni materiali, delno pa kot novi nepogrešljivi in nenadomestljivi tehnični materiali s popolnoma novimi lastnostmi. Prodor polimernih materialov je

pogojen z nizko ceno, lahko predelavo, širokimi možnostmi pri oblikovanju, velikim razmerjem med trdnostjo in težo, odpornostjo proti koroziji in lahkoto obarvanja. Problemi pri komercializaciji pa so dolg zamik med odkritjem in uporabo, kar zahteva velike začetne stroške v razmerju z lastnostmi, včasih pomanjkanje katere od zahtevanih uporabnih lastnosti, ki jo je potrebno izboljšati z dodatnimi raziskavami, zaradi velike konkurence podobnih materialov negotovost pri uveljavitvi na trgu. Danes je na trgu več kot 50 različnih polimerov z znanimi uporabnimi lastnostmi. Te polimere pa lahko v skoro neomejenem obsegu mešamo z barvili in pigmenti, ojačevali, antioksidanti, zaviralci gorenja, modifikatorji za izboljšanje udarne trdnosti, omejeno pa med seboj, ter s tem ustvarimo nove materiale, ki odgovarjajo najrazličnejšim zahtevam oz. potrebam industrije.

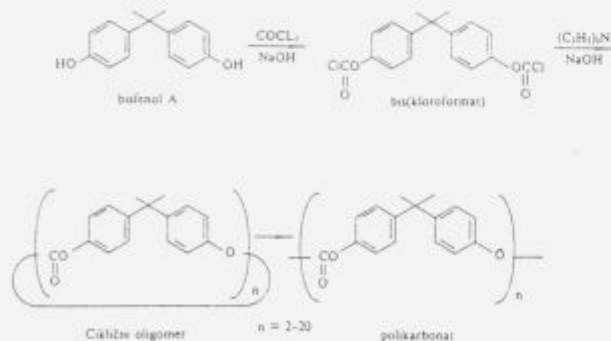
Za tehnično uporabo so polimeri za široko potrošnjo, ki se uporabljajo predvsem za embalažo in manj zahtevne izdelke, manj zanimivi. Pomembni so predvsem inženirski in posebni polimeri. Po cni izmed številnih definicij v

literaturi so to plastomeri, ki obdržijo dimenzijsko stabilnost in večino mehanskih lastnosti nad 100°C in pod 0°C in jih predelujemo z injekcijskimi in ekstruzijskimi postopki. Ta definicija zajema polimerne materiale, ki jih lahko oblikujemo v funkcionalne dele, ki lahko nosijo obremenitve, so odporni proti obrabi in spremembam temperature okolice ter nadomeščajo tradicionalne inženirske materiale les, kovine, steklo in keramiko. Prednost polimernih materialov je, da iz njih lahko z eno hitro in enostavno operacijo (npr. brizganje) v zelo kratkem času izdelamo dele najzapletenejših oblik. Poleg tega gibljivih delov kot zobnikov, glavnikov, zagozd in drugih komponent ni potrebno mazati. K inženirskim materialom nekateri, predvsem starejši avtorji prištevajo tudi nekatere duromere. Vendar pa gre razvoj v smeri uporabe plastomerov, ki jih je mogoče enostavneje predelovati in reciklirati.

## 2 Polimerizacija makrocikličnih oligomerov

Termične in mehanske lastnosti polimerov izboljšamo z vgradnjo aromatskih struktur v polimerno verigo. Pri tem zvišamo temperaturo tališča in/ali temperaturo steklastega prehoda. Takih polimerov ni več mogoče predelovati z običajnimi postopki brizganja, ker je temperatura, potrebna za predelavo, že v območju termičnega razkroja. Problem je uspelo rešiti s spremembo mehanizma polimerizacije, stopenjsko polimerizacijo nadomestimo s polimerizacijo z odpiranjem obroča oligomerov, ali pri polimerih z ustrezno strukturo z izrabo tekoče kristalne mezofaze.

Polimerizacija z odpiranjem obroča je mehanizem, ki se že dalj časa uporablja za sintezo nekaterih polimerov, npr. poliamidov, poliestrov, polietrov, silikonov. V zadnjem času pa so to metodo uspešno uporabili tudi za polimerizacijo cikličnih oligomerov z 20 do 60 monomernimi enotami<sup>1,2</sup>. Metoda je bila najprej razvita za sintezo polikarbonatov.



Slika 1: Sinteza polikarbonata preko cikličnih oligomerov<sup>2</sup>.

Figure 1: Synthesis of a polycarbonate via cyclic oligomers<sup>2</sup>.

Jedro problema je v sintezi mešanice cikličnih oligomerov z dovolj nizkim tališčem. Mešanica ima namreč precej nižje tališče kot čisti trimer ali tetramer. Polimerizacijo sprožimo z anionskimi iniciatorji. Reakcija ni eksotermna in je uravnavana s porastom entropije. V ravnotežni zmesi je le malo oligomerov, zato je porazdelitev molske mase polimera ozka in se približuje 2. Reakcija je hitra, zato v praksi

oligomere lahko polimeriziramo po RIM (reakcijsko injekcijsko brizganje) postopku ali z oligomeri impregniramo vlakna, oz. tkanino, za izdelavo laminatov. Postopek je bil do sedaj uporabljen še za sintezo cikličnih aromatskih estrov, eter in tioeter imidov, sulfonov, ketonov.

## 3 Visokomodularna polimerna vlakna

Poseben razred tehnično zelo uporabnih polimernih materialov so polimeri z visokim modulom v obliki vlaken. To so močno anizotropni polimeri, kjer visok modul dosežemo z molekularno orientacijo. Lastnosti pravokotno na molekularno os pa so nekaj velikostnih redov slabše kot v njeni smeri, kar se odraža v slabših stisljivostnih in/ali strižnih lastnostih. To pomanjkljivost odpravimo s formiranjem kompozitov.

Natezni modul polimerov je odvisen od vrste faktorjev: kemijske sestave in vezi v verigi, konformacije verige, orientacije verige z ozirom na os meritve, gostote zlaganja molekularnih verig v trdnem stanju. Za dani polimer pomeni kristalna struktura največjo gostoto zlaganja.

Toga oz. paličasta struktura molekularne verige poviša natezni modul. Take molekule namreč lažje orientiramo in povečamo gostoto molekularnih verig, oz. njihovo število na presek. Pri polimerih je struktura v trdnem stanju močno odvisna od predzgodovine vzorca, to je postopka pri predelavi. Tako lahko iz istega polimera z različno predelavo dobimo material s popolnoma različnimi lastnostmi. Z drugimi besedami, material z visokim modulom lahko naredimo le s skrbno predelavo v čim bolj urejeno strukturo. Teoretična meja nateznega modula je vrednost popolnega monokristala polimera, merjena paralelno z osjo molekularne verige. Seveda pa maksimalnih vrednosti v praksi ni mogoče doseči. Nekaj vrednosti za različne materiale je podanih v tabeli 1<sup>3</sup>.

Najvišje module imajo polimeri z mikrofibrilarno morfologijo, kjer pride do prenosa napetosti z drsenjem molekularnih verig ene ob drugi. Pri polimerih pa sta pomembna in odločilna dodatna kriterija temperatura oz. bližina temperaturnih prehodov.

Visokomodularna polimerna vlakna izdelujemo z raznimi, posebej v ta namen razvitimi postopki: predenjem gela, ekstruzijo v trdnem stanju, vlečenjem... Ti postopki so posebno uspešni pri polimerih s tekoče kristalnimi lastnostmi. V primeru polimerov z zelo visokim tališčem (aromatski poliamidi, kopoliestri), ki je blizu degradaciji, je predelava in orientiranje makromolekul pri izdelavi visokomodularnih vlaken v stanju tekoče kristalnosti sploh edini možni način.

## 4 Polimeri s posebnimi optičnimi, električnimi in magnetnimi lastnostmi

Tekoče kristalne lastnosti so mnogokrat tudi osnova za izdelavo polimernih materialov s posebnimi lastnostmi, ki jih lahko uporabljamo za hranjenje optičnih podatkov, za senzorje, prevodne polimere, kromatografsko ločbo... Mezojene enote v polimeru orientiramo npr. v magnetnem polju. Za razliko od majhnih molekul ostanejo mezojene enote orientirane, tudi ko magnetno polje izk-

**Tabela 1:** Maksimalne in realne vrednosti nateznih modulov nekaterih materialov.**Table 1:** Tensile moduli, maximal and real values of some materials.

Material	Modul (GPa)	
	maksimalni	realni
polietilen	240	0,6 - 170
polipropilen	42	0,5 - 25
polistiren	12	2,8
poliformaldehid	53	3 - 30
polietilentereftalat	137	6 - 18
poli-p-fenilentereftalamid	200	62 - 124
poli-p-fenilenbenzobistiazol	>300	47 - 282
termotropni aromatski kopolierster	200	14 - 124
aluminij	69	
jeklo	208	
steklo	69 - 183	
ogljikova vlakna	285 - 980	

ljučimo, ker je viskoznost polimera v stanju tekoče kristalnosti velika. Če nato orientiran trden polimer mestoma segrejemo z laserskim žarkom dovolj visoko, se na teh mestih orientacija izgubi in prozoren, urejen polimer postane mlečen.

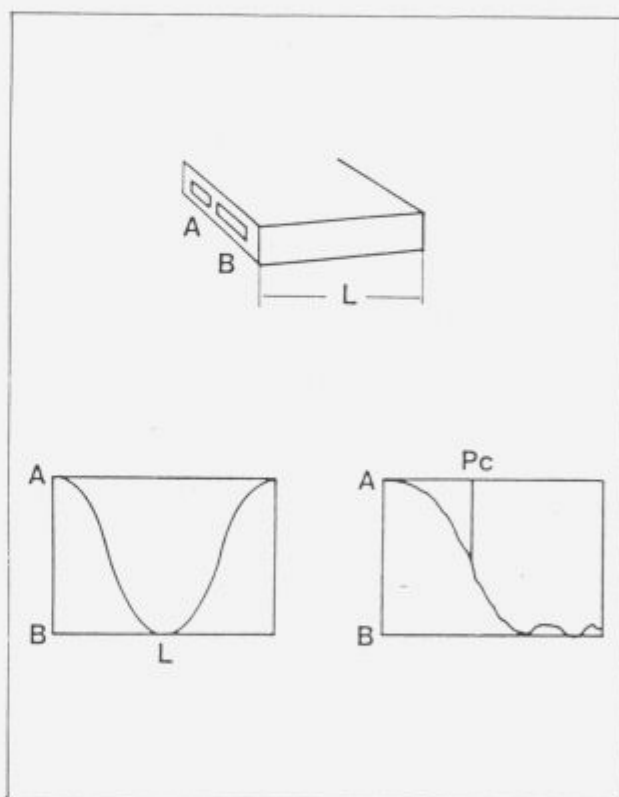
Polimerni materiali s posebnimi optičnimi lastnostmi se vedno bolj uveljavljajo v tehnologijah, ki bazirajo na optičnih metodah. Te spodrivajo elektroniko pri prenosu informacij (optična vlakna, stikala). Metoda bazira na izrabi nelinearnih optičnih lastnosti (NLO), to pomeni, da so lomni količniki materialov odvisni od intenzitete svetlobe<sup>4</sup>:

$$n = n_0 + n_2 I$$

kjer je  $n$  lomni količnik pri intenziteti  $I$ ,  $n_0$  lomni količnik pri intenziteti 0 in  $n_2$  koeficient lomnega količnika, ki je odvisen od intenzitete. Za večino materialov je indeks nelinearnosti majhen in iščejo nove materiale z večjim indeksom. Do sedaj so največji indeks nelinearnosti ugotovili pri konjugiranih polimerih in ker ti izpolnjujejo še druge pomembne zahteve kot optična čistost, velika odpornost proti optičnim poškodbam, termična stabilnost, primerna zmožnost predelave, jih že uspešno uporabljajo za izdelavo NLO naprav (slika 2).

Zelo uspešna je uporaba polimerov tudi v litografiji in pri izdelavi elektronskih komponent, npr. čipov. Pri tem izkoriščamo zmožnost polimerov, da jih z zamreženjem prevedemo iz topnega in taljivega stanja v netopno in netaljivo stanje in to, da v polimer, v glavno ali v stransko verigo, lahko vgradimo komponente, ki so občutljive na določeno sevanje. Tako lahko npr. s fotoobčutljivim poliimidom (slika 3, slika 4) zelo pocenostavljeno izdelamo razne elektronske komponente<sup>5</sup>.

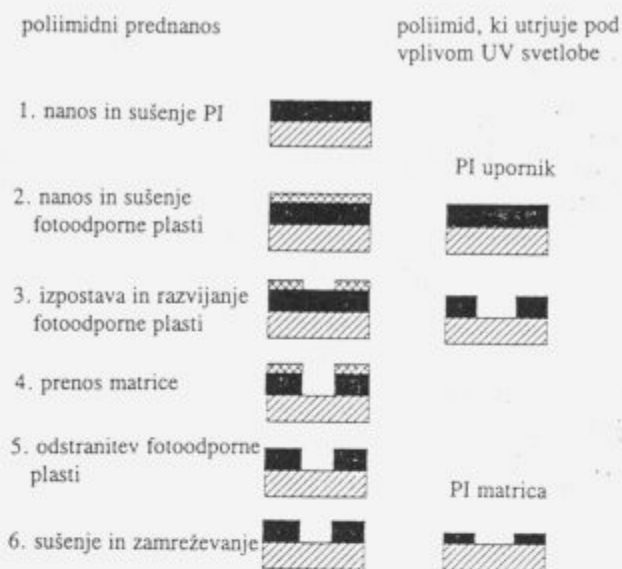
Področje, ki nudi neslutene možnosti, so tudi prevodni polimeri, ki so bili razviti v zadnjih petnajstih letih. Polimeri vsebujejo  $\pi$  konjugirani sistem in delokalizacija te vezi s kemično oksidacijo ali redukcijo, t.i. dopiranje, daje materialom elektronske in magnetne lastnosti kovin ob istočasno obdržanih mehanskih in fizikalnih lastnostih



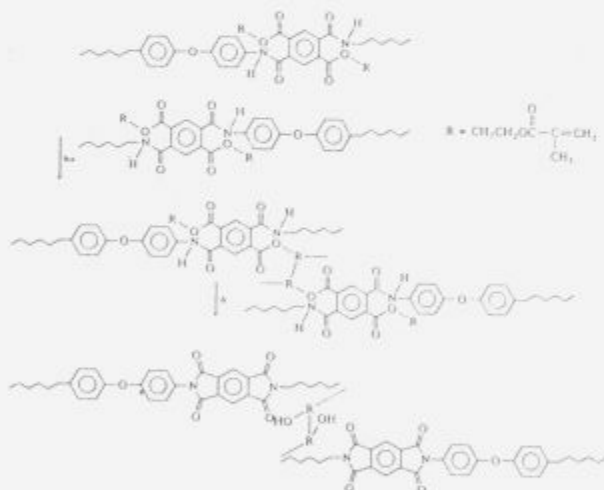
**Slika 2:** Linearni smerni "coupler": Moč, ki pride v vodnik A se periodično prenaša v vodnik B po dolžini vodnikov (levo). Pri kritični napetosti za prekinjanje,  $P_c$ , svetloba, ki normalno prehaja iz vodnika A, izhaja iz vodnika B (desno)<sup>4</sup>.

**Figure 2:** A linear directional coupler: Power injected into guide A is transferred periodically from guide A to guide B over the length of the guides (left). At the critical power to switching,  $P_c$ , light normally emanating from guide A instead exits guide B (right)<sup>4</sup>.

polimerov. Prevodnost so najprej odkrili na poliacetilenu, dopiranjem z jodom. Vendar je tak material netopen, krhek in neobstojen na zraku, zato je njegova tehnološka uporaba omejena. Kasneje so bili razviti novi, stabilnejši prevodni



**Slika 3:** Stopnje postopka, potrebne za izdelavo čipov, z običajnim poliimidom in poliimidom, ki zamrežuje pod vplivom UV svetlobe.  
**Figure 3:** Process steps in the manufacture of a chip with a polyimide and a photocrosslinkable polyimide<sup>5</sup>.



**Slika 4:** Potek reakcij pri UV zamreževanju poliimida: Poliaminsko kislino zaetrimo s fotoobčutljivo metakrilno spojino. To zamrežimo z UV svetlobo v netopen intermediet. V naslednji stopnji s segrevanjem odstranimo akrilne skupine in material imidizira<sup>5</sup>.

**Figure 4:** Reactions at the UV crosslinking of a polyimide: Polyamic acid is esterified with photosensitive methacrylic compound. This crosslinks upon irradiation to form an insoluble intermediate. Upon further heating, the acrylic functionalities will be removed and the material will imidize<sup>5</sup>.

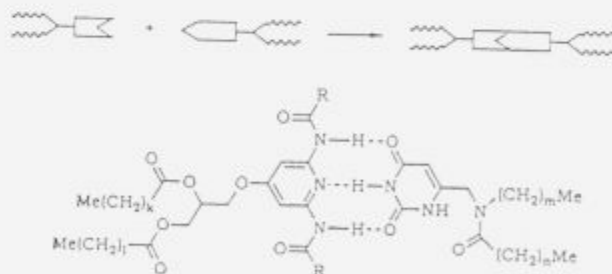
polimeri kot polianilin, polipirol, politiofen, polifenilenvinilen, ki jih danes že precej uporabljajo pri proizvodnji baterij, za elektromagnetno zaščito, za izdelavo plasti za

elektrostatsko razbremenitev in kot prevodne, na sevanje občutljive polimere. Nekateri materiali, npr. polianilin, pri protoniranju spremenijo barvo, zato jih lahko uporabljamo za zaslone in shranjevanje informacij. Iz polifenilenvinilena pa npr. lahko naredimo diodo, ki emitira svetlobo<sup>6</sup>. Nadaljnji razvoj na področju prevodnih polimerov je povezan z izboljšanjem postopka dopiranja in poglobljenim študijem vpliva kemične strukture na mehanizem prevodnosti.

### 5 Supramolekularna arhitektura

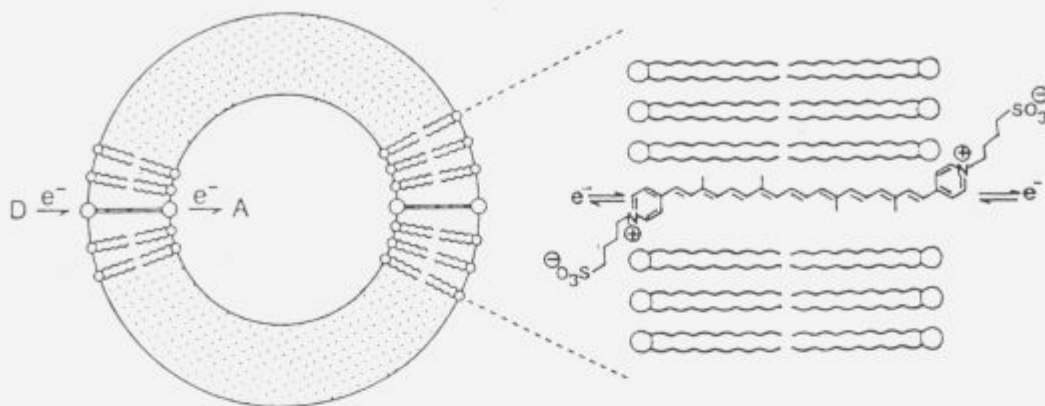
Supramolekularna kemija bazira na kompleksnih organiziranih skupkih, ki nastanejo z asociacijo dveh ali več kemijskih vrst, receptorjev in donorjev oz. substratov, preko intermolekularnih vezi (vodikova vez, elektrostatske interakcije, van der Waalove sile). Supramolekularna kemija v osnovi posnema naravne materiale kot so protein-protein kompleksi, antigen - protitelo asociacije, genetska koda, itd. Molekularne interakcije so osnova za selektivno prepoznavanje, za posebne reakcije, za prenos<sup>7</sup>.

Raziskave, predvsem substratov in receptorjev, ki so sposobni medsebojnega razpoznavanja, so poglobljeno izvedli na kompleksnih organskih molekulah. Organiziranje in samozdruževanje molekul v agregate kot so plasti, membrane, micelle, mezomorfne faze, t. i. supramolekularna arhitektura, pa je mnogo lažje in bolj definirano, če so molekule substrata polimerne. Poleg skupin, ki so odgovorne za organiziranje in razpoznavanje, lahko v substrat vgradimo še posebne funkcionalne skupine ali komponente (foto-, elektro-, iono-, magnetno-, termo-, mechano-kemično aktivne). Nastanejo funkcionalni skupki, ki so sposobni določenih operacij, kot prenos energije, elektronov ali ionov, hranjenje informacij in prenos signalov. Take sisteme lahko uporabljamo za izdelavo supramolekularnih naprav: fotokemičnih supramolekularnih naprav, elektronskih supramolekularnih naprav, ionskih supramolekularnih naprav. Karoviologi (dolge konjugirane poliolefinke verige s piridinijevimi skupinami na



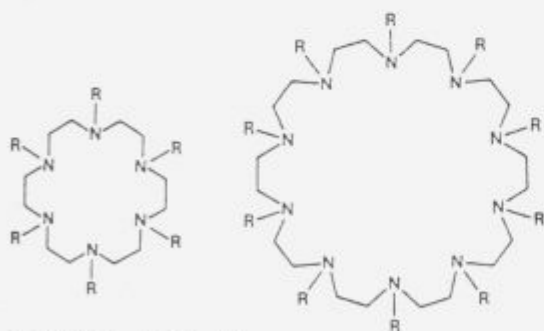
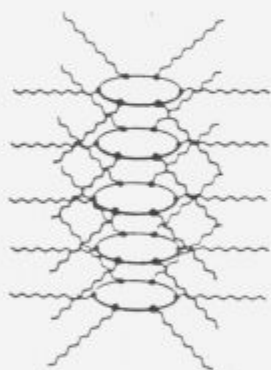
**Slika 7:** Nastanek mesogene supramolekule iz dveh komplementarnih komponent (U + P)<sup>8</sup>.

**Figure 7:** Formation of a mesogenic supramolecule from two complementary components (U+P)<sup>8</sup>.



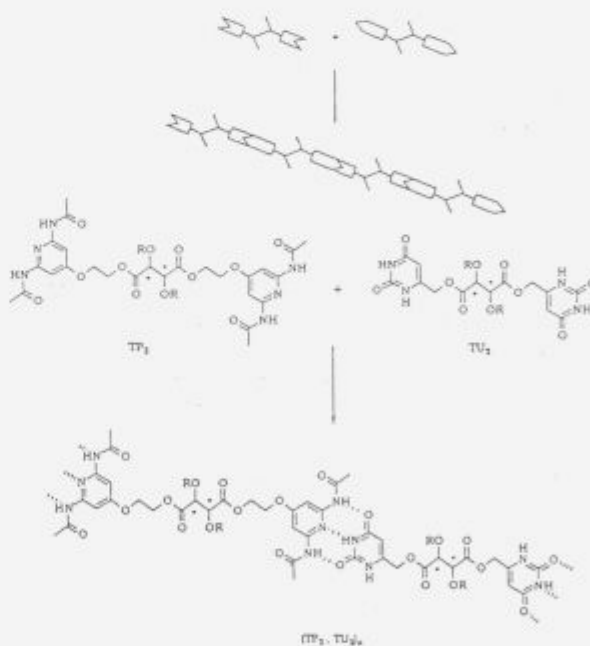
Slika 5: Shematski prikaz prenosa elektronov skozi membrano od reducenta k oksidantu preko karoviologena, vgrajenega v membrano<sup>8</sup>.

Figure 5: Schematic representation of transmembrane electron transfer from a reducing agent to an oxidizing agent by a caroviologen, incorporated in the membrane<sup>8</sup>.



Slika 6: Macrociklični poliamini s primernimi stranskimi verigami se urejujejo v cevne mezofaze, ki bi jih bilo mogoče razviti v ionske prevodne kanale, odvisne od faze<sup>8</sup>.

Figure 6: Macrocyclic polyamines with suitable side chains form a tubular mesophase which may lead to the development of phase dependent ion conducting channels<sup>8</sup>.



Slika 8: Samourejevanje supramolekularnega tekoče kristalnega polimera na bazi molekularnega razpoznavanja (LP2 + LU2)<sup>8</sup>.

Figure 8: Self-assembly of a supramolecular liquid crystalline polymer based on molecular recognition (LP2 + LU2)<sup>8</sup>.

vsakem koncu), vgrajeni v membrano, delujejo npr. kot molekularni prevodniki (slika 5), valjasto urejeni makrociklični obroči pa kot ionski kanal (slika 6).

Za makromolekularnega kemika so posebno zanimivi sistemi, ki se na podlagi molekularnega razpoznavanja usmerjeno samoorganizirajo v supramolekularne strukture. Lehn<sup>7,8</sup> je tako sintetiziral supramolekularni tekoče kristalni polimer iz uracila (U) in 2,6-diaminopiridina (P), ki se urejuje preko treh vodikovih vezi (slika 7). Če po dve taki heterociklični skupini vežemo na derivat vinske kisline, ki je optično aktivna (D-, L-, meso) v dvofunkcionalna monomera (slika 8) in ta zmešamo v molskem razmerju 1:1 (npr. LP2 + LU2), nastane supramolekularna termotropna tekoče kristalna snov. Z rentgensko difrakcijo so ugotovili, da se L in D obliki urejata v superstrukturo trojne vijačnice, medtem ko se M oblika ureja v cik - cak konformacijo.

Supramolekularna kemija omogoča popoln nadzor nad molekulami, supermolekulami in materiali. Njen cilj mora biti izdelava strategije za sintezo materialov z določenimi lastnostmi in funkcionalnostjo. Odpira pot kemikom, biologom in fizikom, ne le v smislu odkrivanja, temveč predvsem v smislu ustvarjanja novega.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> D.J. Brunelle, T.L. Evans, Preparation and Polymerization of Macrocyclic Oligomers v: Contemporary Topics in Polymer Science, Vol. 7, Advances in New Materials, izdajatelj J.C. Salamone in J.S. Riffle, Plenum Press, New York 1992, str. 5
- <sup>2</sup> S. Stinson, New Polymerization Chemistry Expands Thermoplastics Technology, C&EN, Sept. 25, 35-37 (1989)
- <sup>3</sup> M. Jaffe, High Modulus Polymers v: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol 7, izdajatelj H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York 1987, str. 699
- <sup>4</sup> G.L. Baker, NLO Device Structures from Polydiacetylenes v: Contemporary Topics in Polymer Science, Vol. 7, Advances in New Materials, izdajatelj J.C. Salamone in J.S. Riffle, Plenum Press, New York 1992, str. 269
- <sup>5</sup> J.M. Shaw, Overview of Polymers for Electronic and Photonic Applications, v: Polymers for Electronic and Photonic Applications, izdajatelj C.P. Wong, Academic Press, Boston 1993, str 51
- <sup>6</sup> J. Gmeiner, S. Karg, M. Meier, W. Riess, P. Strohrig, M. Schwoerer, Synthesis, Electrical Conductivity and Electroluminescence of Poly (p-phenylene vinylene) Prepared by the Precursor Route, Acta Polymer., 44, 201 (1993)
- <sup>7</sup> J.M. Lehn, Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives, Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture), Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27, 89 (1988)
- <sup>8</sup> J.M. Lehn, Perspectives in Supramolecular Chemistry-From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization, ibid., 29, 1304 (1990)



# Temeljne mehanske lastnosti konstrukcijskih materialov

## Fundamental mechanical properties of structural materials

M. Marinček, Gregorčičeva 11, 61000 Ljubljana

*Temeljne mehanske lastnosti so tiste, ki so osnova za nelinearno računalniško simulacijo konstrukcij glede na mejna stanja. Predvsem so izražene s krivuljo odnosa napetost-raztezek pri enoosnem stanju napetosti, dobljenim z nateznim preizkusom. To krivuljo predstavljajo parametri: togost (začetni modul elastičnosti), konec Hookove premice (meja proporcionalnosti ali meja tečenja), oblika krivulje (eksponent utrditve) in konec krivulje (pravi lomni raztezek oziroma natezna lomna duktilnost). Pri nižjih temperaturah, višjih hitrostih raztezkov in neugodnem triosnem stanju napetosti ter drugih vplivih se lahko pojavi krhki lom sicer duktilnih materialov. Degradacijo materiala s časom izrazimo s spremembo navedenih parametrov.*

*Ključne besede: konstrukcije, mejna stanja, odnos napetost-raztezek, triosnost, zareze, duktilnost*

*The fundamental mechanical properties of materials are those which are the basis for the nonlinear computer simulation of structures with regard to their limit states. They are presented first of all by the uniaxial stress-strain curve obtained with a tensile test. This curve is expressed with the following parameters: stiffness (initial elastic modulus), the end of the Hook's straight line (proportional limit or yield strength), the shape of the curve (strain hardening exponent) and the end of the curve (true fracture strain and tensile fracture ductility respectively). At lower temperatures, higher strain rates and unfavorable triaxial stress state, brittle fracture of otherwise ductile materials can occur. Degradation of the material with time is expressed with the change of the quoted parameters.*

*Key words: structures, limit states, stress-strain relationship, triaxiality, notches, ductility*

### 1 Uvod

V industrijsko razvitih državah ocenjujejo, da znaša škoda zaradi zlomov konstrukcij okoli 4% bruto nacionalnega produkta. To bi pomenilo za Slovenijo blizu 40 milijard tolarjev. Z dobrim poznavanjem sodobne mehanike materiala in konstrukcij lahko v znatni meri zmanjšamo takšno škodo, zlasti še, če upoštevamo sedanje izjemne možnosti računalniške simulacije elasto-plastičnega obnašanja konstrukcij, z namenom določanja njihovih mejnih stanj. Le s poznavanjem mejnih stanj konstrukcij lahko racionalno ocenjujemo varnost, zanesljivost in trajnost konstrukcij pri predvidenih obremenitvah.

Računalniška simulacija konstrukcij je osnovana na reševanju treh skupin enačb za napetostne elemente konstrukcij. To so ravnovesni pogoji glede napetosti, kinematični pogoji glede pomikov ter raztezkov in še zakonitost materiala, to je odnos med napetostmi in raztezki. Medtem ko so ravnovesni in kinematični pogoji čisto matematični odnosi, je zakonitost materiala odvisna od laboratorijskih eksperimentov za enoosna, dvoosna in triosna stanja napetosti. Temeljna mehanska lastnost je

predvsem zakonitost pri enoosnem stanju napetosti vse do zloma. Dobimo jo v obliki krivulje z nateznim preizkusom gladkega preizkušanca.

Krivuljo napetost-raztezek lahko izrazimo s štirimi parametri: togost (začetni modul elastičnosti), konec Hookove premice (meja proporcionalnosti ali meja tečenja), oblika krivulje (en sam eksponent utrditve v najenostavnejšem primeru) in konec krivulje (pravi lomni raztezek odnosno natezna lomna duktilnost).

Krivulja napetost-raztezek za enoosno stanje napetosti je osnovni podatek o materialu za računalniško simulacijo mehanskega obnašanja konstrukcij. Parametri te krivulje se spreminjajo s temperaturo, hitrostjo raztezkov, in tudi pod vplivom triosnosti stanja napetosti.

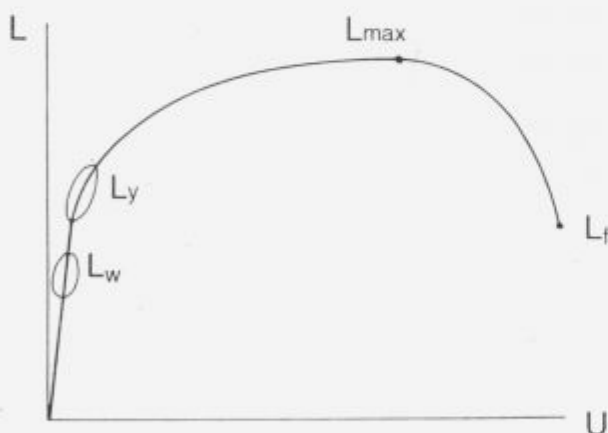
Karakterizacija materiala glede na mehansko obnašanje naj bi zajela vse zgoraj navedene parametre. Z njimi je možno izvesti tudi smotno klasifikacijo materiala glede na mehanske lastnosti. To je še posebno važno pri sedanjem ustvarjanju mednarodnih zbirk podatkov o materialih v zvezi z uporabo pri CAD/CAM. Kemična sestava pove že

precej o materialu. O mehanskem obnašanju nam več odkrije mikrostruktura. Vendar pa so kot osnova za kvantitativno presojo varnosti in zanesljivosti konstrukcij odločilne temeljne mehanske lastnosti materiala. Pri zareznihi učinkih je zelo pomembna natezna lomna duktilnost, ne le pri statični, temveč tudi pri udarni ter ponavljajoči se obremenitvi. Natezna lomna duktilnost je zelo odločilen parameter v korelacijskih enačbah za različne žilavosti v mehaniki loma ter v konstantah materiala v zvezi z utrujanjem in lezenjem. Zelo pomembna je tudi pri plastičnem preoblikovanju.

Znanost o materialih razlaga vzroke za različne lastnosti, ki jih merimo pri mehanski preiskavi materiala. Zato pomeni mehanska preiskava materiala stičišče interesov med znanostjo o materialih in mehaniko kontinuuma.

## 2 Mejna stanja konstrukcij

Za dano obtežno pot dobimo s pomočjo računalniške simulacije elasto-plastičnega obnašanja konstrukcij kot rezultat pomike, raztezke in napetosti v poljubni točki konstrukcije. Vprašanje je, kaj početi z dobljenimi pomiki, raztezki in napetostmi. Odgovor je v upoštevanju mejnih stanj konstrukcij. Mejna stanja konstrukcij nam pokaže karakteristični diagram obtežba-pomik (slika 1). Na začetku imamo običajno linearno področje z  $L_w$  kot delovno obtežbo. Pri  $L_y$  se prične opaziti plastični pomik. Pri  $L_{max}$  je dosežena največja nosilnost s pripadajočo duktilnostjo konstrukcije. Včasih je važno tudi poznavanje padajočega dela krivulje do dejanskega zloma pri  $L_f$ .



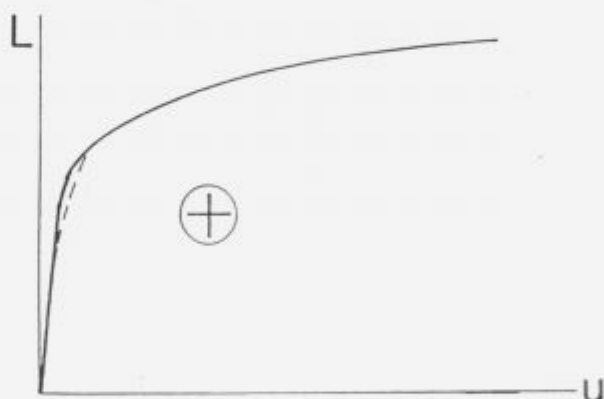
Slika 1: Mejna stanja konstrukcij  
Figure 1: Limit states of structures

Pri  $L_w$  je pomembno mejno stanje uporabnosti. Določeno je z mejnim elastičnim karakterističnim pomikom ali z omejitvijo nihanja. Modul elastičnosti je tu odločilna mehanska lastnost. Ob uporabi ustreznega faktorja varnosti je mejno stanje uporabnosti možno določiti na osnovi začetka plastičnega poškodovanja  $L_y$  ali kar največje nosilnosti  $L_{max}$ , vendar tu ob uporabi primerno večjega faktorja varnosti. Začetka plastičnega poškodovanja  $L_y$  ne določamo z doseganjem meje proporcionalnosti ali meje tečenja materiala v eni točki, kar upošteva metoda dopustnih napetosti za dimenzioniranje. Pri dimenzioniranju ali ocenjevanju kon-

strukcij po metodi mejnih stanj se dopušča upoštevanje večjih ali manjših plastičnih pomikov in raztezkov, seveda odvisno tudi od vrste obremenitve in namena konstrukcije. Začetka plastičnih deformacij se ni treba bati, če zaradi njih ni zmanjšana nosilnost ali trajnost. Vendar je pri tem za računalniško presojo varnosti potrebno upoštevati nelinearno obnašanje materiala, ki se začne s preseganjem meje proporcionalnosti.

Pri numeričnem določanju največje nosilnosti konstrukcije  $L_{max}$  ima nelinearnost materiala še večjo vlogo. Največji nosilnosti pripadajoča duktilnost konstrukcije je lahko zelo pomembna. Pomeni predhodno opozorilo za nevarno stanje, pa tudi važno sposobnost disipacije kinetične energije pri udarni ali seizmični obtežbi. Razmerje med  $L_{max}$  in  $L_y$  kaže na plastično rezervo nosilnosti.

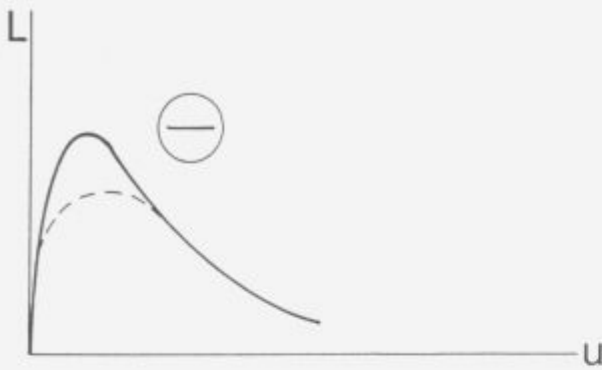
Vpliv zaostalnih napetosti na karakteristični diagram za natezno palico iz duktilnega materiala in brez zareznihi učinkov prikazuje slika 2. Zaradi zaostalnih napetosti se tu nosilnost ne zmanjšuje, le nekoliko se povečajo pomiki v območju začetka nastajanja neelastičnih deformacij, kot kaže prekinjena črta. Pri krhkih materialih in pri zareznihi učinkih pa imajo lahko zaostale napetosti odločilen neugoden vpliv z zmanjšanjem nosilnosti in deformabilnosti. Tudi pri tlačnih palicah lahko zaostale napetosti znatno zmanjšajo uklonsko nosilnost v obsegu srednjih vitkosti, kot je to razvidno s prekinjeno črto v sliki 3.



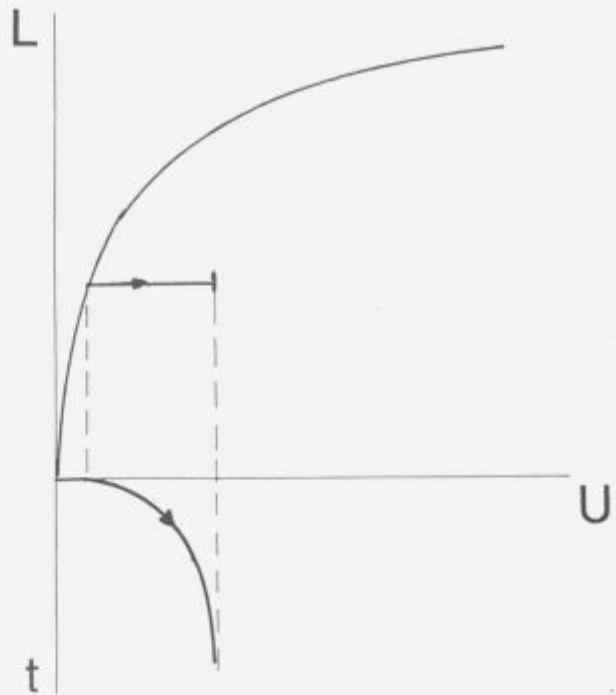
Slika 2: Vpliv zaostalnih napetosti pri natezni palici  
Figure 2: Influence of residual stresses on a tension bar

Uporaba manj duktilnega materiala v konstrukciji oziroma dopuščanje večje rasti razpoke na kritičnem mestu, npr. zaradi utrujanja ali napetostne korozije, povzroči, da se karakteristični diagram obtežba-pomik spreminja kot kažejo prekinjene črte v sliki 4. Pri tem se ne zmanjšuje le varnost glede na nosilnost, ampak se manjša tudi pripadajoča duktilnost konstrukcije, vse do rabne obtežbe pri  $L_w$ , ko se konstrukcija brez preobremenitve poruši.

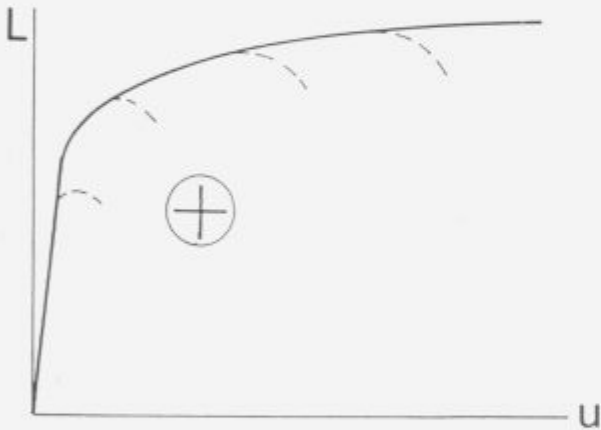
V primeru uporabe materiala, ki ima značilnosti lezenja (elastoviskoplastičnost), torej večanja deformacij pri stalni obtežbi, se karakteristični diagram konstrukcije obtežba-pomik dopolnjuje s krivuljo pomika v odvisnosti od časa  $t$ , tako kot kažeta sliki 5 in 6. V prvem primeru ostane konstrukcija stabilna. V drugem nastopi nestabilnost, npr. za-



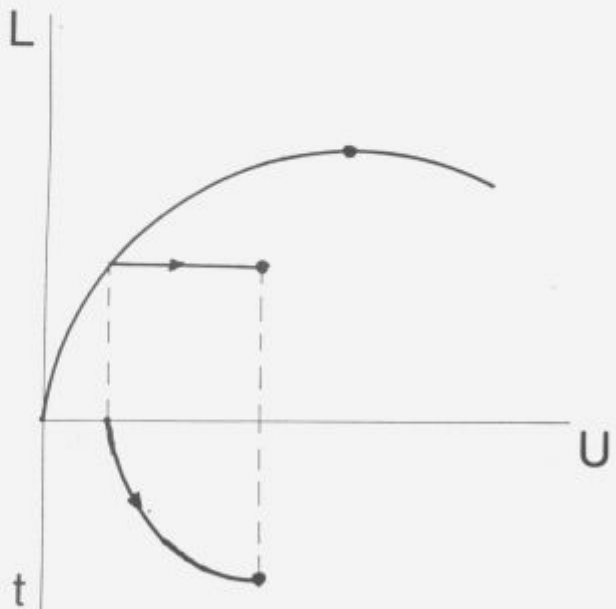
Slika 3: Vpliv zaostalnih napetosti pri tlačeni palici  
Figure 3: Influence of residual stresses on compressed bar



Slika 5: Vpliv lezenja - stabilni primer  
Figure 5: Influence of creep - case of stability



Slika 4: Vpliv rasti razpoke na zmanjšanje nosilnosti in duktilnosti  
Figure 4: Influence of crack growth on the decreasing of carrying capacity and ductility



Slika 6: Vpliv lezenja - nestabilni primer  
Figure 6: Influence of creep - case of instability

radi geometrijsko nelinearnega obnašanja pri ekscentrični uklonski palici ali zaradi plastične nestabilnosti v nategu.

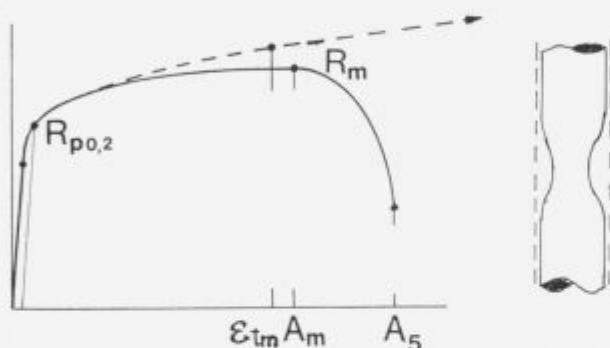
Na osnovi navedenega o mejnih stanjih konstrukcij je razvidno, da lahko uporabnik presoja konstrukcije pravzaprav le po nosilnosti in deformabilnosti, upoštevajoč pri presoji trajnosti seveda tudi njih spremembe pod vplivom časa. Raztezki in napetosti so zato predvsem pripomočki pri računanju diagramov obtežba-pomik in seveda

pri karakterizaciji materiala s temeljnimi mehanskimi lastnostmi.

Seveda je pri racionalnem ocenjevanju varnosti in trajnosti konstrukcij primeren tudi probabilistični pristop, tako glede obremenitev kot tudi glede nosilnosti konstrukcij. Tudi tu je potrebno jasno deterministično poznavanje mejnih stanj.

### 3 Enoosni natezni diagram

Na **sliki 7** je prikazana kontinuirana krivulja napetost-raztezek kot rezultat nateznega preiskusa z gladkim preizkušancem iz duktilnega materiala, ki pri doseganju največje sile pri preizkusu izkazuje lokalno kontrakcijo. Polno izvlečena črta predstavlja nominalni diagram napetost-raztezek, prekinjena pa pravi diagram napetost-raztezek. Pri polno izvlečeni krivulji je nominalna napetost sila, deljena s konstantno začetno površino preseka preizkušanca, in nominalni raztezek se nanaša na znatno merilno dolžino (v Evropi običajno petkratni premer preseka preizkušanca). Pri prekinjeni krivulji v **sliki 7** je prava napetost sila, deljena s pravo površino preseka, ki se zaradi plastične deformacije zmanjšuje, nazadnje z intenzivno lokalno kontrakcijo. Pravi raztezek se nanaša na zelo majhno merilno dolžino na mestu lokalne kontrakcije.



**Slika 7:** Nominalni in pravi odnos napetost-raztezek  
**Figure 7:** Nominal and true stress-strain relationship

Nominalna napetost  $R_m$  je znana kot natezna trdnost. Predstavlja silo plastične nestabilnosti v nategu. Pri tem je pripadajoči enakomerni raztezek  $A_m$  mera lomne duktilnosti dolgih nateznih palic, ko lokalna kontrakcija praktično nima vpliva. Nominalni raztezek ob porušitvi žal še vedno služi kot mera lomne duktilnosti, npr.  $A_5$  v **sliki 7**. Za računalniško simulacijo konstrukcij z upoštevanjem velikih plastičnih raztezkov (npr. za plastično preoblikovanje ali za določanje lomnih raztezkov in napetosti pri zarezah) ima povsem neuporabno vrednost, saj predstavlja le povprečje iz enakomernega razteška  $A_m$  in zelo spremenljivega pri lokalni kontrakciji. Odvisen je od merilne dolžine. Zato je nominalni raztezek ob porušitvi kot mera lomne duktilnosti neprimeren. Treba ga je zamenjati z enakomernim raztezkom  $A_m$  in s pravim lomnim raztezkom  $A_f$ . Slednjega dobimo enostavno iz lomne kontrakcije  $Z_f$  ob upoštevanju pogoja konstantnosti prostornine pri plastični deformaciji, torej  $A_f = Z_f \cdot (1 - Z_f)$ . Enakomerni raztezek  $A_m$  lahko služi za približni izračun eksponenta utrjevanja prave krivulje napetost-raztezek, medtem ko pravi lomni raztezek določa konec te krivulje. Primerno bi bilo, če bi zaradi enostavnosti in preglednosti rezultat meritev in za karakterizacijo in klasifikacijo materiala uporabljali, tako za enakomerni raztezek kot tudi za lomno duktilnost, vselej le linearni raztezek in ne logaritmičnega.

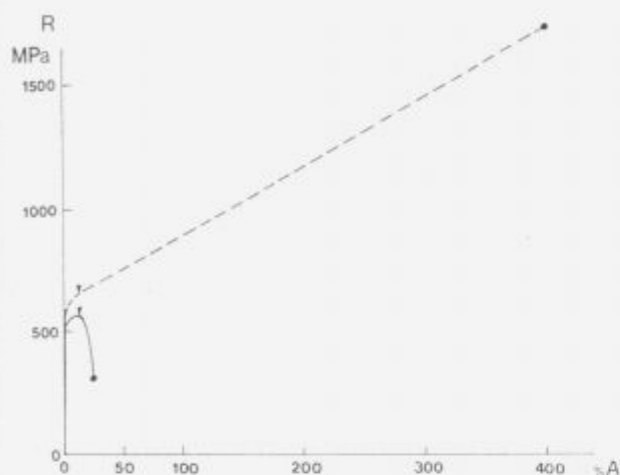
Med nateznim preizkušanjem okrogle palice pri lokalni kontrakciji nastanejo takšna triosna stanja napetosti, da material postane trši. Ta triosnost je odvisna predvsem od najmanjše zakrivljenosti konture kontrakcije. Potrebno je napraviti korekcijo na enoosno stanje. Zlom se začne v sredini prereza, kjer je tudi največja napetost. Pri enaki hitrosti razmikanja glave preizkuševalnega stroja se hitrost raztezkov na najožjem mestu lokalne kontrakcije znatno poveča. Na to vpliva tudi togost stroja. Zaradi pospešene plastične deformacije se poviša temperatura na najbolj zoženem mestu tudi do  $200^\circ\text{C}$ . Zato je določanje prave lomne trdnosti  $R_f$  s tem da enostavno delimo lomno silo z lomno površino preseka, seveda le približno. Na osnovi mnogih raziskav v svetu, pa tudi pri nas, v zvezi z napetostno deformacijskimi razmerami v območju lokalne kontrakcije pri nateznem preizkusu okroglih preizkušancev bi bilo zelo koristno izdelati napotke za točnejšo presojo prave lomne trdnosti kot tudi prave lomne duktilnosti. Zelo približno lahko ocenimo lomno trdnost tudi z ekstrapolacijo prave krivulje napetost-raztezek na osnovi eksponenta utrjevanja, ki velja za območje enakomernega razteška.

S spremembami opisanih štirih parametrov, ki jih dobimo z nateznim preizkusom, je primerno presojati vpliv toplotne in mehanske obdelave, staranja, nevtronskega sevanja, lezenja, nizkocikličnega utrujanja ipd. Ugotavljamo lahko tudi anizotropijo in nehomogenost materiala, npr. v posameznih toplotno vplivanih conah zvarov.

Splošna tendenca je, da se z večjo trdnostjo materiala prava lomna duktilnost praviloma zmanjšuje. Na to zmanjšanje vplivajo predvsem nečistoče v materialih, to je prisotnost raznih vključkov, ki vplivajo v smislu poroznosti in zato tudi na zmanjšanje lomne duktilnosti. Seveda je važna oblika vključkov in njih orientacija ter razporeditev. Ker imajo vključki zelo verjetno tudi vpliv pri koroziji, eroziji, obrabi, kavitaciji ipd., je primerno, da se pri karakterizaciji materiala s tem v zvezi vselej ugotavlja zlasti še prava lomna duktilnost.

Velik uspeh je napraviti material z visoko trdnostjo in hkrati s čim večjo duktilnostjo. V **sliki 8** sta prikazana nominalni in pravi diagram napetost-raztezek za mikrolegirano jeklo Niomol 490 jeseniške železarne. Prava lomna duktilnost, izražena z linearnim raztezkom, znaša tu kar 400%. To pomeni, da se delček dolžine en milimeter podaljša na pet milimetrov, preden se pretrga. Jasno je, da ima tak material tudi veliko žilavost in zato znatne prednosti pri preobremenitvi ob prisotnosti razpok, npr. zaradi utrujanja.

Velikosti raznih lomnih žilavosti materiala, ugotovljene na preizkušancih različnih geometrijskih oblik, so zelo povezane z lomno duktilnostjo, dobljeno z nateznim preizkusom. Lahko pa rečemo, da je osnovna žilavost materiala, ki je neodvisna od raznih oblik preizkušancev, delo, ki ga predstavlja površina izpod pravega diagrama napetost-raztezek. Zato bi ga kazalo izkazovati pri nateznih preizkusih, zlasti še v zvezi z raziskovanjem v lomni mehaniki in s preoblikovanjem.

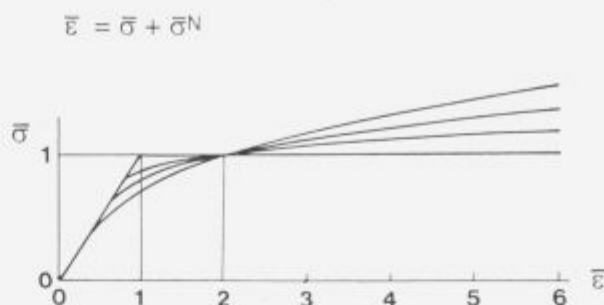


Slika 8: Nominalni in pravi odnos napetost-raztezek za jeklo Niomol 490

Figure 8: Nominal and true stress-strain relationship for Niomol 490 steel

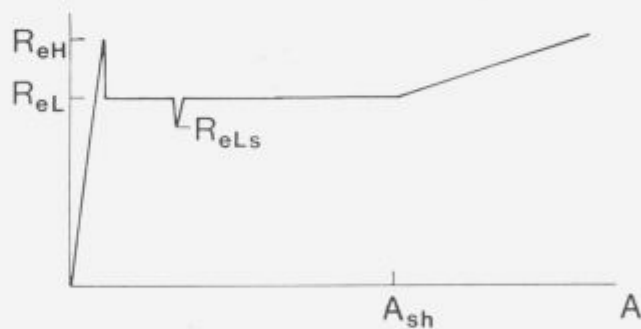
Na sliki 9 so brezdimenzionalni kontinuirani diagrami napetost-raztezek po Ramberg-Osgoodu za različne eksponente utrjevanja. Ti so zelo pripravi za parametrične študije o vplivu eksponenta utrjevanja pri računalniški simulaciji elasto-plastičnega obnašanja konstrukcij, pri problemih z majhnimi, srednjimi in velikimi raztezki. S tem da pri kontinuiranih diagramih zamenjamo običajno mejo tečenja  $R_{p0,2}$  s tisto napetostjo, pri kateri sta elastični in plastični raztezek enaka, dobimo brezdimenzionalne diagrame napetost-raztezek z enim samim parametrom, to je z eksponentom utrjevanja  $N$ . S tem ko normiramo napetosti s to drugače definirano mejo tečenja, raztezke pa s pripadajočim elastičnim raztezkom, gredo vse krivulje na sliki 9 z različnimi eksponenti utrjevanja skozi skupno točko s koordinatama 1 in 2, neodvisno od meje tečenja in elastičnega modula. Z ustrezno izbiro nekaj reprezentativnih eksponentov utrjevanja  $N$  bi se lahko s pomočjo računalniške simulacije karakterističnih elementarnih trdnostnih problemov izdelalo brezdimenzionalne diagrame za normirane poteke pomikov, raztezkov in napetosti, v odvisnosti od normirane obtežbe. Ti diagrami za presojo vpliva eksponenta utrjevanja bi lahko služili kot pripomočki konstruktorjem in tudi pri izobraževanju. Vredno bi jih bilo izdelati z mednarodnim sodelovanjem, potem ko bi se doseglo soglasje o ustrezni izbiri reprezentativnih eksponentov utrjevanja.

Slika 10 prikazuje diagram napetost-raztezek za kovine, ki izkazujejo plastični plato. Tu je meja proporcionalnosti identična z mejo tečenja. Plastični plato je posledica postopnega hipnega nastajanja lokalnih Luderjevih plastičnih pasov pod kotom  $45^\circ$ , ki povzročajo skokovito



Slika 9: Brezdimenzionalen odnos po Ramberg-Osgoodu  
Figure 9: Dimensionless relationship according to Ramberg-Osgood

nehomogenost raztezkov vse do začetka utrjevanja. Vsekakor je za karakterizacijo materiala koristno, da se dolžina plastičnega platoja navede v certifikatu o nateznem preizkusu. Dolžina plastičnega platoja lahko doseže tudi do 6% razteška. Plastični plato je zaradi enostavnosti pogosto uporabljen za matematično modeliranje. Vendar pa je upoštevanje postopnega hipnega širjenja Luderjevih pasov pri računalniški simulaciji dejanskega napetostno-deformacijskega obnašanja izredno komplicirano.

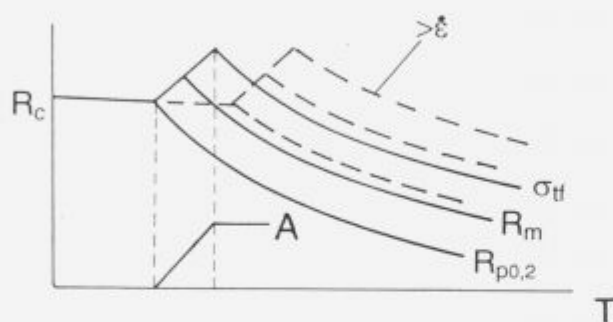


Slika 10: Razmere pri plastičnem platoju

Figure 10: Relations at plastic plateau

Vprašanje je tudi, kaj početi pri računalniški simulaciji z gornjo mejo tečenja  $R_{eH}$ . Ta lahko doseže tudi za 60 % višjo vrednost od spodnje meje tečenja  $R_{eL}$ , če se izvede zelo precizen natezni preizkus. Pri nekoliko ekscentričnosti pa  $R_{eH}$  izgine. Torej ima  $R_{eH}$  zelo nestabilno vrednost. Zato naj ne služi za izražanje trdnostne stopnje materiala, kar se včasih v literaturi še vedno navaja. Za trdnostne izračune globalnega obnašanja naj se vedno uporablja spodnja meja tečenja  $R_{eL}$ . Opozoriti je potrebno, da se lahko  $R_{eL}$  pri nateznem preizkusu zniža tudi za 20%, na statično mejo tečenja  $R_{eLs}$ , če pri vijačnem nateznem stroju zastanemo z obremenjevanjem.

Osnovni natezni preizkus se izvaja pri sobni temperaturi in pri takšni standardni hitrosti raztezkov, da preizkus ne traja predolgo. Pri nižjih in višjih temperaturah ter pri večjih in manjših hitrostih raztezkov se spreminjajo parametri pravega diagrama napetost-raztezek. **Slika 11** kaže, kako se večajo trdnostne vrednosti enoosnega diagrama napetost-raztezek z nižjo temperaturo in z višjo hitrostjo raztezkov. Pri določenih nižjih temperaturah imamo lahko prehod iz duktilnega v povsem krhko stanje. Na tem prehodu pade plastični lomni raztezek na nič in material se pretrga pri kohezijski trdnosti  $R_c$ . Videti je, da je  $R_c$  najbolj osnovna trdnostna lastnost materiala, saj je skoraj neodvisna od temperature, hitrosti raztezka in tudi od triosnosti stanja napetosti.



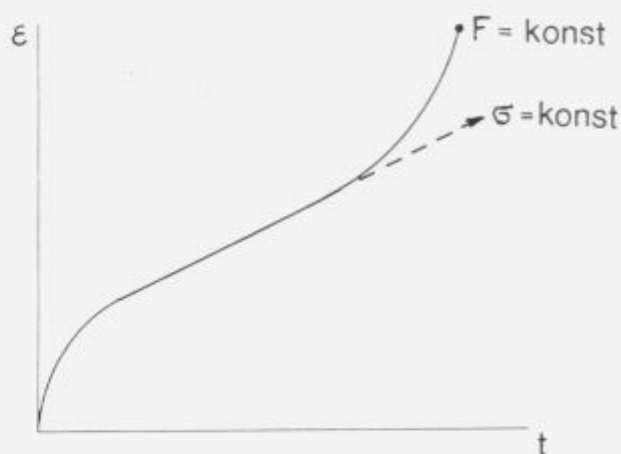
**Slika 11:** Vpliv temperature in hitrosti raztezkov  
**Figure 11:** Influence of temperature and strain rate

Za prikaz rezultatov lezenja materiala na preizkušancih s konstantno silo so znani diagrami po **sliki 12**, z območjem primarnega, sekundarnega in terciarnega lezenja. Pri terciarnem lezenju je lokalna kontrakcija vzrok za navzgor obrnjeno krivuljo. Za obravnavo vpliva lezenja v razpokah (creep cracking) bi se zato, ker tam ni lokalne kontrakcije, morali izvajati preizkusi lezenja s konstantno napetostjo na najožjem mestu kontrakcije in ne s konstantno silo. Pri tem bi morali napraviti tudi korekcijo iz triosnega v enoosno stanje napetosti zaradi kontrakcije. Tako bi v terciarnem območju dobili za krivuljo lezenja podaljšek premice sekundarnega območja, kot je prikazano v **sliki 12** s prekinjeno črto. To črto moramo uporabiti pri računalniški simulaciji vpliva lezenja v območju zarez ali razpok.

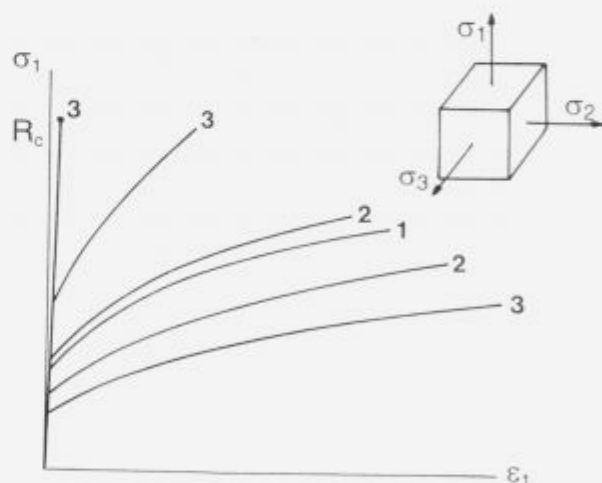
#### 4 Vpliv triosnosti stanja napetosti

Na **sliki 13** se vidi, kako se prava enoosna krivulja napetost-raztezek (1) spreminja pod vplivom dvoosnega (2-2) oziroma triosnega stanja napetosti (3-3-3). Tu ima vlogo tudi spreminjanje Poissonovega števila zaradi plastičnosti. Najbolj mehek postane material zaradi triosnega stanja napetosti pri tanjšanju žice z vlečenjem in pri tem se mu lomna duktilnost poveča. Najbolj trd in hkrati povsem krhek pa bi material postal pri čistem hidrostatičnem nategu, ko je dosežena kohezijska trdnost  $R_c$ . Hidrostatične komponente nateznega triosnega stanja napetosti vplivajo torej na prehod v krhko stanje, podobno kot nizke temperature in visoke hitrosti

raztezkov pri enoosnem nategu. Vsi ti vplivi na prehod v krhko stanje se seveda lahko neugodno seštevajo.



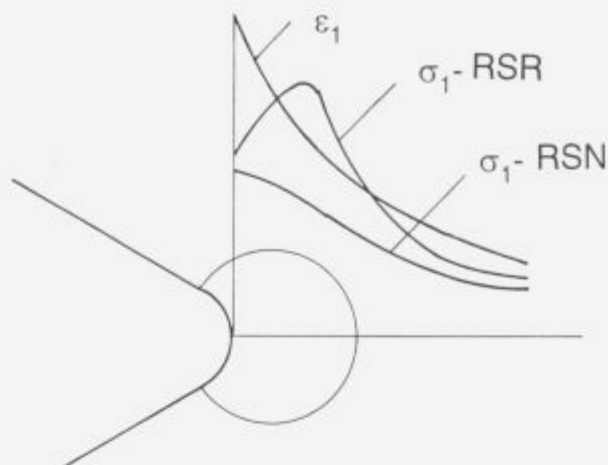
**Slika 12:** Korekcija pri terciarnem tečenju  
**Figure 12:** Correction at tertiary creep



**Slika 13:** Vpliv triosnosti napetosti  
**Figure 13:** Influence of stress triaxiality

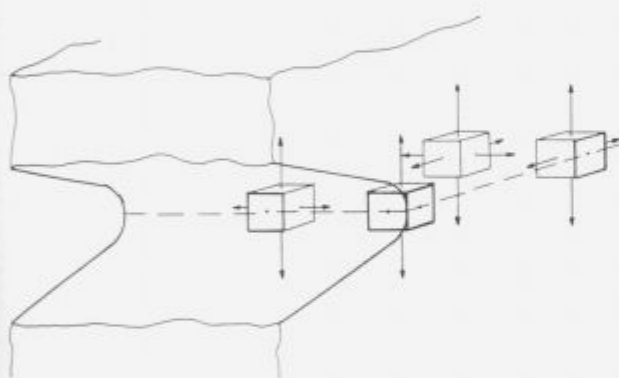
Potrebno se je zavedati neugodnega večosnega stanja nateznih napetosti ob dnu natezne zareze, kot kaže **slika 14**. Tu imamo dodaten vpliv koncentracije napetosti in raztezkov, seveda odvisno od ostrine in globine zareze. Le na vogalu v dnu zareze je enoosni nateg. Na površini v dnu zareze in na zunanji površini ob zarezi obstaja dvoosno stanje napetosti. V notranjosti ob zarezi pa je triosno stanje nateznih napetosti, ki lahko privede do krhkega loma. Na **sliki 15** je prikazan potek največjih glavnih raztezkov in napetosti za primer upoštevanja linearne

teorije elastičnosti. Konice poteka raztezkov in napetosti so tu vselej na dnu zarez. Na **sliki 16** so prikazani poteki največjih glavnih raztezkov in napetosti za primer upoštevanja elasto-plastične teorije, in sicer za ravninsko stanje napetosti (RSN) pri tankih ploščah ter za ravninsko stanje raztezkov (RSR) v srednji ravnini debelih plošč. V obeh primerih ima potek največjih raztezkov konico na dnu zarez. Toda medtem ko ima potek napetosti pri RSN še vedno konico na dnu zarez, sicer ublaženo zaradi plastičnosti, pa ima potek napetosti pri RSR, torej v sredini debelih plošč, konico največje napetosti zaradi neugodne triosnosti znotraj, tako kot kaže **slika 16**. Pri RSR imamo dva možna vzroka za začetek zloma pri konstrukcijskih elementih z natezno zarez: zaradi doseganja lomnega razteška na površini dna zarez ali pa zaradi doseganja kohezijske trdnosti v konici največje normalne napetosti znotraj pri dnu zarez. S tem nastopi stabilno širjenje razpoke. Nestabilno širjenje pa nastopi pri višji obtežbi takrat, ko postane prirastek sproščene elastične energije pri širjenju razpoke večji od energije, ki se pri tem porabi za trganje.



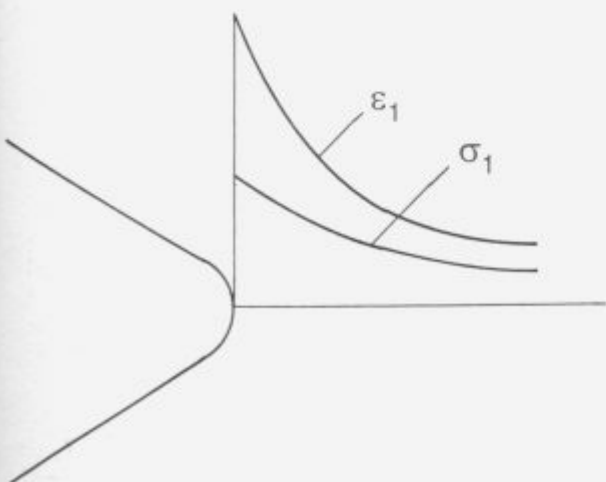
**Slika 16:** Največje napetosti in raztezki pri elasto-plastični rešitvi

**Figure 16:** Maximum stresses and strains at elasto-plastic solution



**Slika 14:** Stanja napetosti ob dnu natezne zarez

**Figure 14:** Stress states at the bottom of a tensile notch



**Slika 15:** Največje napetosti in raztezki pri elastični rešitvi

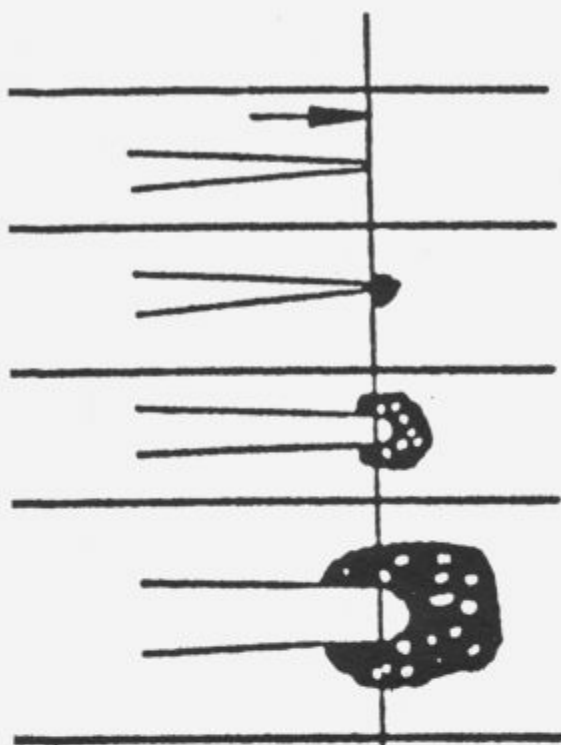
**Figure 15:** Maximum stresses and strains at elastic solution

Pri razpokah so razmere bolj izrazite kot pri blagih zarezah. **Slika 17** nazorno prikazuje, kako velik pomen ima tu večja duktilnost materiala. Pri monotonem večanju preobremenitve se plastično območje širi in pri veliki lomni duktilnosti ostra zarez znatno otopi. Zato konice in neugodna triosnost postanejo blažje. Razpoka začne stabilno rasti takrat, ko se izčrpa lomna duktilnost. Omenjeno je že bilo, da imajo vključki in praznine na duktilnost materiala bistven vpliv, saj ga napravijo pri znatni obremenitvi še bolj poroznega. Zato je potrebno v tako imenovani procesni coni zareznih učinkov zakonitost materiala za računalniško simulacijo spreminjanja napetostno deformacijskega stanja ustrezno dopolniti.

Material se lahko znatno spremeni glede temeljnih mehanskih lastnosti pod vplivom časa. Pri nizkocikličnem utrujanju, to je pri izmenični plastični deformaciji, lahko nastopi mehčanje ali ohrditev materiala, predvsem pa se zmanjšuje njegova lomna duktilnost in tako se zaradi izčrpanja duktilnosti sčasoma pojavi začetek rasti razpoke. Čim večja je začetna duktilnost materiala, tem večja je njegova odpornost na nizko ciklično utrujanje. Tudi pri visoko cikličnem utrujanju, kjer je rast razpoke posledica zelo lokalne izmenične plastične deformacije, ima zato lomna duktilnost važno vlogo. Pri statični, udarni ali ciklični obremenitvi, zlasti ob prisotnosti razpok, lahko znatno vpliva na degradacijo materiala tudi agresivnost okolja. To je potrebno vedno upoštevati pri rasti razpok ob lezenju, napetostni koroziji ter pri nizko cikličnem in visoko cikličnem utrujanju. Pri vsakem eksperimentalnem preizkusu v zvezi s temi pojavi je potrebno navesti vse parametre enoosne krivulje napetost-raztezek, saj se ti parametri pojavljajo v korelacijskih enačbah pri lomni mehaniki ( $K_{Ic}$ ,  $J_{Ic}$ , CTOD,  $da/dN$ ). Lomno mehanski preizkusi so dragi in zamudni. Zato imajo korelacijske enačbe z uporabo temeljnih mehanskih lastnosti materiala za nas še poseben pomen.

## 5 Zaključek

Najprej je treba poudariti potrebo, da se pri nateznem preizkusu, če material izkazuje lokalno kontrakcijo, doslej



Slika 17: Natezna razpoka in duktilnost  
Figure 17: Tension crack and ductility

običajni povprečni lomni raztezek opusti kot mera duktilnosti in se ga nadomesti z enakomernim raztezkom ter s pravo lomno duktilnostjo. Le tako dobimo vse parametre, ki izražajo kompletno pravo enoosno krivuljo napetost-raztezek vse do zloma. Ta je potrebna kot vhodni podatek zlasti za računalniško simulacijo pri trdnostnih problemih z velikimi raztezi, npr. pri plastičnem preoblikovanju in še posebej pri vplivu zarezni učinkov ter s tem povezanim vprašanjem trajnosti, zanesljivosti in varnosti konstrukcij v zvezi s staranjem. Zelo pomembno je, da se parametri prave enoosne krivulje napetost-raztezek pojavljajo v korelacijskih enačbah za razne žilavosti v lomni mehaniki ter v konstantah materiala v zvezi z utrujanjem in lezenjem. Potrebno bo predstandardizacijsko delo zaradi modifikacije standardov v zvezi z nateznim preizkusom. Ustanovitev slovenskega združenja za integriteto konstrukcij bi omogočila povezavo strokovnjakov, zainteresiranih za izmenjavo mnenj in idej ter za koordinacijo pri ustvarjanju novega znanja, zlasti za prenos izbranih spoznanj in izkušenj iz najbolj razvitih držav v korist našemu izobraževanju ter raziskovanju, predvsem pa naši industriji oziroma gospodarstvu.



# Characterization of materials by High-Resolution Electron Microscopy

Ognjen Milat, *Institute of Physics, University of Zagreb, Bijenicka 46, HR-41000 Zagreb, Croatia*

Gustaaf Van Tendeloo, Jef Van Landuyt, Severin Amelincky, *EMAT University of Antwerp - RUCA, Groenenborgarlaan 171, B-2020 Antwerp, Belgium*

*Some applications of high resolution imaging and electron diffraction analysis on the structural characterization of materials is presented. Imaging of ordered Au<sub>4</sub>Mn binary alloy revealed the superstructure and various types of coexisting superlattice domains. Imaging of the complex structure of non-stoichiometric Ca<sub>1-x</sub>CuO<sub>2</sub> provided a simple interpretation of its dependence on composition. Selective imaging of the incommensurate intergrowth compound (Sr/Ca)<sub>0.58</sub>CuO<sub>1.71</sub> unraveled its structure as consisting of two interpenetrating "substructures" based on two different sublattices. Ordering principles in the Ga substituted YBCO compounds - RE<sub>n</sub>Sr<sub>2</sub>GaCu<sub>2</sub>O<sub>5+2n</sub> - were discovered for variable numbers (n=1,2,3,..) of "fluorite-type" RE-layers by a new high-resolution imaging technique. The "CO<sub>3</sub>-loop" formation and ordering were observed in the new type of "carbonate-doped" LaBaCuO material: Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>).*

## 1 Introduction

The progress in the preparation and the use of new materials has created the need for characterization on a finer and finer scale. Electron microscopy has nowadays become a very efficient experimental technique which combines various useful features for characterizing the structure of materials. Besides two imaging modes, diffraction contrast mode and high-resolution mode, a number of forms of spectroscopy can be performed on the same small crystal fragment yielding chemical and topological informations. Electron diffraction patterns along various zone directions can be obtained from the selected crystal area and used to produce images; the local structural informations are available in reciprocal as well as in direct space on the same piece of material. The main feature of electron microscopy is clearly its high spatial resolution and the possibility to image the structure on vastly different scales down to the atomic level. High-resolution electron microscopy (HREM) imaging becomes even more powerful in connection with the fast and accurate computer simulation which provides a faithful interpretation of the observed HREM images.

## 2 Background of High-Resolution Electron Microscopy

During the last decennia much progress has been made in the performance of the electron optical and mechanical components of electron microscopes. As a consequence the experimental resolving power has gradually been improved down to below 0.2 nm point resolution, and 0.1 nm information limit, this corresponds with the inter-atomic spacings in crystals.

The magnifications required for direct observation on the screen of structural details at the scale of interatomic distances are now readily available and visualization and recording means for comfortable observation are at our disposal.

The problem is shifted from the experimental to the interpretation side including the theoretical background for it. High resolution imaging makes use of the interference of several diffracted beams leaving crystal in the exact zone axis orientation; the thus obtained multiple beam images can become very complex and interpretation in terms of the structure of material is therefore not straightforward. This is not surprising since:

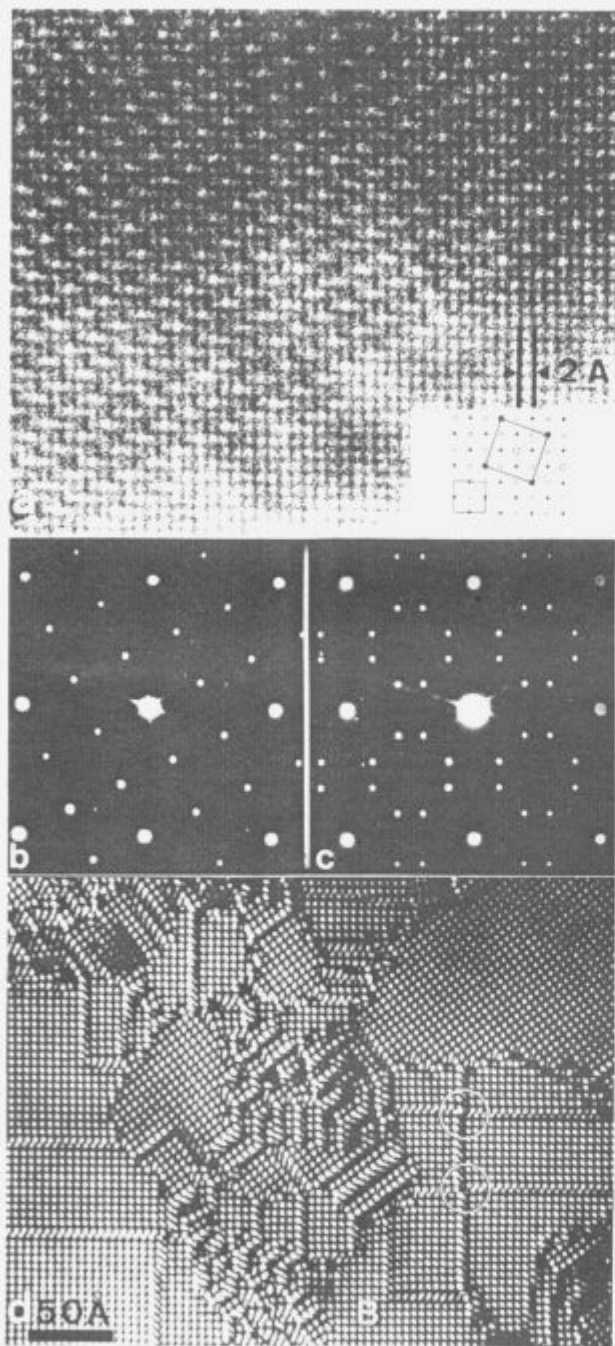
- (i) the electron beam - specimen interaction has to be considered in terms of multiple beam electron diffraction theories;
- (ii) the information transfer in the microscope is complicated by the fact that the image formation at the magnifications required for HREM is heavily influenced by the lens aberrations.

The complex images furthermore depend on parameters such as: specimen thickness, exact orientation, defocus, etc. As a consequence, image calculations are usually required to predict how the high resolution image will appear as a function of these parameters. The image calculations are usually required to gain confidence in the interpretation, and in particular to check upon structure proposals derived from other data. The method is analogous to the "trial and error" procedure used in structure determination by X-ray diffraction. The interpretation of structural details in the HREM imaging down to the atomic level, has to be in agreement with the results of computer simulation. If the image of a crystal is taken at Scherzer defocus, it usually reveals the "one to one" correspondence with the projected crystal structure.

## 3 Examples of application of HREM to materials characterization

This short survey presents a number of recent results of research work on some metallic alloys and new high-T<sub>c</sub> super

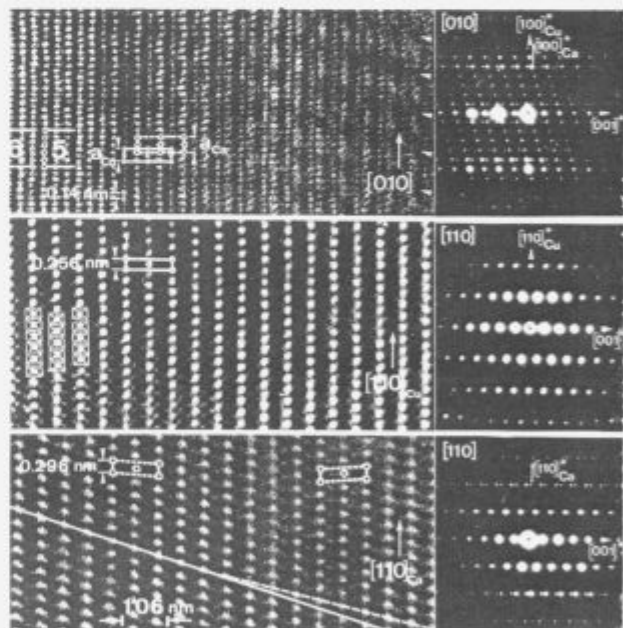
conducting cuprates to illustrate the application of HREM on the study of various structural features: superstructure formation; composite crystal structure; incommensurate modulation; defects and interfaces.



**Figure 1.** High-resolution electron microscopy images: (a) & (d); and Electron diffraction patterns: (b) & (c), of the  $Au_4Mn$  alloy along the [001] zone direction: (a) square array of bright dots with 2 Å separation in the lower part reveals the basic structure, while brighter dots in the upper part reveal the positions of Mn columns; (b) the strong spots belong to the basic fcc lattice, the weak spots belong to a single tetragonal superlattice variant; (c) two tetragonal superlattice variants are present in the unique basic lattice; (d) dark-field imaging (by the octagon of weak beams in (c)) revealing only the positions of Mn columns; note the anti-phase and "incoherent" boundaries between the domains.

### 3.1 Superlattice domains in $Au_4Mn$ alloy

HREM imaging of  $Au_4Mn$  alloy is shown in **figure 1**. The structure of this substitutional binary alloy is based on the FCC lattice ( $a_0 = 0.405$  nm) and the tetragonal superlattice ( $a_T = \sqrt{10} a_0 / 2$ ,  $c_T = a_0$ ). **Figure 1(a)** reveals the relation between these two lattices. The basic structure is discernible from the square array of dots of uniform brightness in the very thin area of a crystal (bottom part of **figure 1(a)**). The brighter dots in the thicker area (upper part of **figure 1(a)**) correspond with the positions of Mn columns revealing the superstructure in which the minority Mn atoms occupy the positions within the columns along the principal axis in such a way that these columns are mutually separated as wide as possible<sup>1</sup>. The basic lattice and the superlattice are schematically shown in the inset of **figure 1(a)**, the corresponding single domain diffraction pattern is presented in **figure 1(b)**. The Mn atoms can occupy more than one equivalent positions and various orientation and translation superlattice variants are possible<sup>1</sup>. **Figure 1(c)** represents the diffraction pattern due to two families of coaxial superlattice variants. The corresponding HREM image in **figure 1(d)** reveals these orientation variants, as well as four translational variants with regular anti-phase boundaries between the domains. The arrays of bright dots in the imaging of **figure 1(d)** represent clearly the positions of the Mn atom columns in each domain, and disclose the shape and type of the domain boundaries.

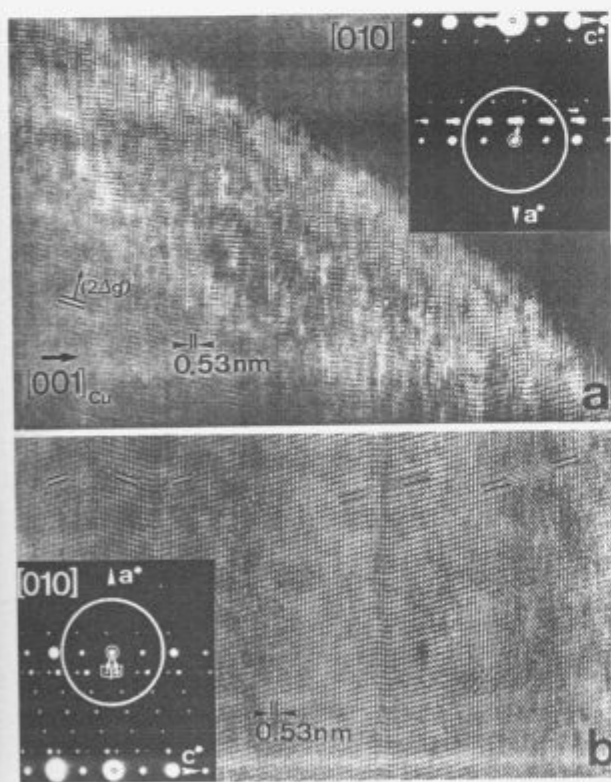


**Figure 2.** High-resolution images and the corresponding diffraction patterns of the  $Ca_{0.85}CuO_2$  compound: (a) along the  $(010)^*$  section common to the calcium and copper sublattices. Note that in the thin part, on the left, Ca and Cu ions are imaged as bright dots. Unit cells of Cu and Ca sublattices are drawn in full and broken lines, respectively; the superlattice spacing of  $6a_{Cu}$  corresponding to  $5a_{Ca}$  is marked on the left; the modulation is indicated by the sequence of the arrowheads on the right margin; (b) selective imaging of "CuO<sub>2</sub>-ribbons" subsystem (bright dots represent the positions of Cu atoms); (c) selective imaging of "Ca-chain" subsystem (bright dots represent the Ca positions). Twinning of the Ca-sublattice is indicated by two oblique parallelograms.

3.2 Complex crystal structure of  $\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ 

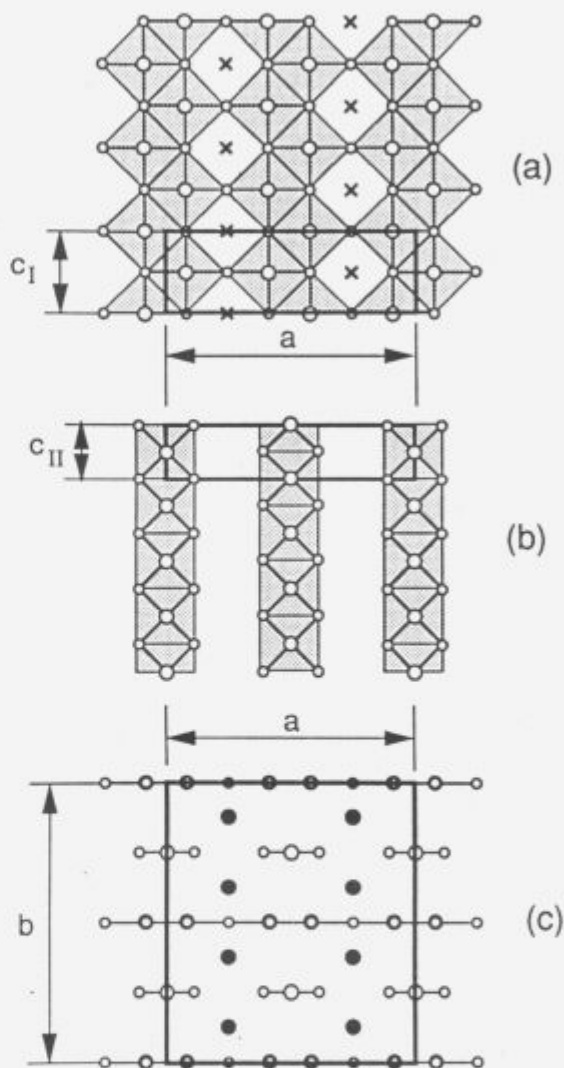
The structure of non-stoichiometric  $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$  is remarkable for the way in which the complicated stoichiometry was found to be accommodated in a rather simple composite crystal structure<sup>2</sup>. HREM images in **figure 2** reveal the position of Ca and Cu atoms in the projected structure; these imaging enabled and confirmed an interpretation of this complex structure in terms of two constituent sublattices<sup>3</sup>. The sublattices, the relation between them, the superlattice formation, and the structural modulation are clearly displayed in **figure 2**.

The complex crystal structure of this non-stoichiometric compound can be considered as consisting of two subsystems: the "CuO<sub>2</sub>-ribbons" based on the face-centred orthorhombic lattice<sup>4</sup> with the cell indicated by full lines in **figure 2(a)** ( $a_0 = a_{\text{Cu}} = 0.280$  nm,  $b_0 = 0.632$  nm,  $c_0 = 1.057$  nm), and the interstitial array of calcium atoms: the "Ca-chains" based on a monoclinic lattice<sup>2</sup> with the cell indicated by dashed lines in **figure 2(a)** ( $a_{\text{Ca}} = 0.335$  nm,  $b_{\text{Ca}} = b_0$ ,  $c_{\text{Ca}} = 1.058$  nm,  $\beta_m = 87^\circ$ ). The framework of "CuO<sub>2</sub>-ribbons" gives rise to "tunnels" along  $a_0$  direction consisting of interpenetrated oxygen octahedra; the Ca ions occupy positions along these "tunnels". The centers of octahedra are preferred interstitial sites but the Coulomb repulsion tends to space Ca ions uniformly. Due to non-stoichiometry ( $\text{Ca}/\text{Cu} = x = 0.85 \approx 5/6$ ), the actual configuration is an array with the average Ca-Ca spacing 20% larger than the Cu-Cu spacing along  $a_0$  direction so that  $5a_{\text{Ca}}$  coincides with  $6a_{\text{Cu}}$ , as it is displayed in **figure 2(a)**.



**Figure 3.** Local phase mapping by the dark-field lattice imaging of  $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$  (using the spots encircled in the diffraction patterns shown in the insets): (a) disorder in phase relations between the Ca and the Cu sublattices is revealed by the wavy stream of dots along  $[001]_{\text{Cu}}$  direction; (b) twins and out-of-phase domains due to constant phase shift between two sublattices.

Each of the two subsystems: the "CuO<sub>2</sub>-ribbons" and the "Ca-chains", can be imaged separately<sup>5</sup>, in the same area: **figure 2(b)** and **figure 2(c)**. Whereas the copper sublattice is unperturbed (**figure 2(b)**), the calcium sublattice in the same selected area exhibits twinning (**figure 2(c)**); this is also evident from the spot splitting in the corresponding diffraction pattern.

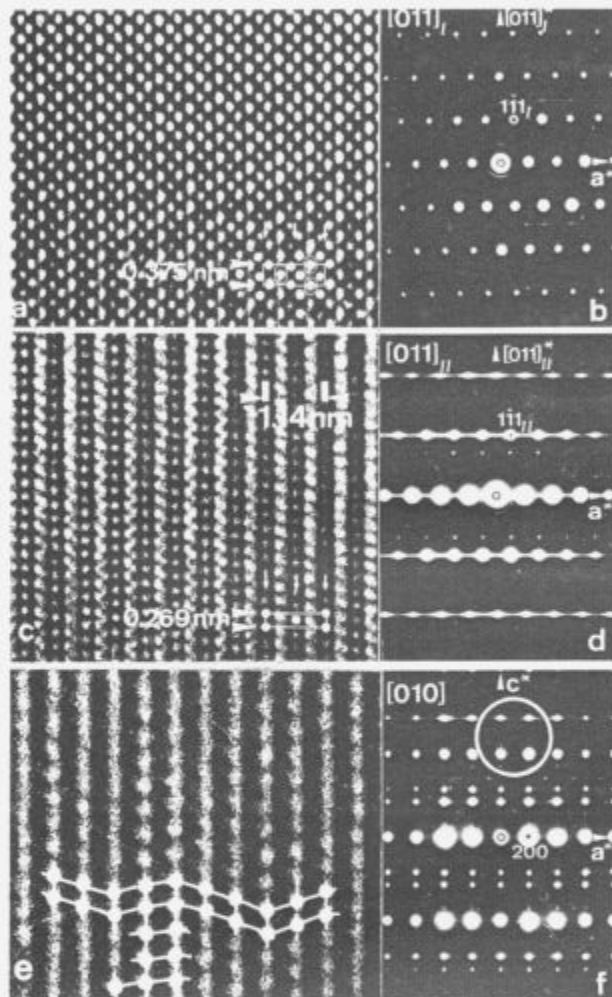


**Figure 4.** Schematic structure model of the  $(\text{Sr}/\text{Ca})_{0.85}\text{CuO}_{1.71}$  compound: (a) structure of the  $(\text{Sr}/\text{Ca})_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ -sheet layer with a zig-zag arrangement of  $\text{CuO}_4$  units (shaded squares) having the  $c_{\text{I}}$  periodicity; (b) structure of the "CuO<sub>2</sub>-chain" layer with the arrangement of  $\text{CuO}_4$  units having the  $c_{\text{II}}$  periodicity; (c) cross section view along the  $c$ -axis of the whole structure.

Large and small open circles represent Cu and O atoms, full circles and crosses represent Sr or Ca ions.

The brightness modulation in the right part of **figure 2(a)** discloses the structure modulation in  $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$  due to mutual interaction of two constituent subsystems. The dark-field lattice images<sup>5</sup> in **figures 3** reveal the phase relationship between the two sublattices. If the phase of modulation is locally disordered, the positions of bright dots (which represent the phase coincidence) stagger irregularly along the  $[001]_{\text{Cu}}$  direction in **figure 3(a)**. Within the undisturbed "CuO<sub>2</sub>-

ribbon" lattice, the phase of "Ca-chain" lattice may change in a way either to induce sharp twin boundary over a single  $(001)_{Ca}$  layer, as it is visible in the left part of **figure 3(b)**, or to shift gradually within the "Ca-chains" over a few layers, as in the right part of **figure 3(b)**. The non-stoichiometric composition of  $Ca_xCuO_2$  was found to be locally accommodated by the variable Ca-Ca separation  $a_{Ca}=1/x a_{Cu}$ .

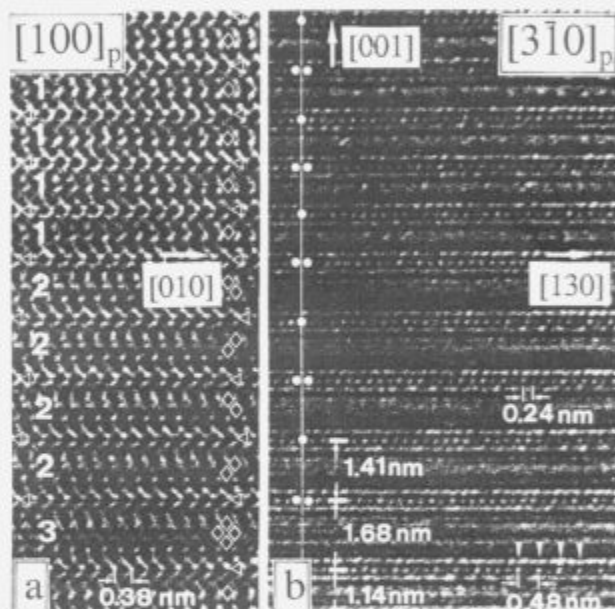


**Figure 5.** High-resolution images and the corresponding diffraction patterns of  $(Sr/Ca)_{0.58}CuO_{1.71}$ . The projected structures are schematically indicated: by full dots - Cu, by small circles - Ca or Sr, oxygen atoms can not be revealed under this imaging conditions. (a) the selective imaging of the " $(Sr/Ca)_2Cu_2O_3$ -sheet" substructure along the reciprocal lattice section shown in (b); (c) the selective imaging of the " $CuO_2$ -chain" substructure along the corresponding diffraction pattern in (d); (e) the local phase mapping of the relation between the two constituent sublattices revealing the miss-match of the "chains" positions versus the positions of the "sheets"; the phase disorder is evidenced also in the diffraction patterns (note the diffuse streaking in (d) and (f)).

### 3.3 The incommensurate structure of $(Sr/Ca)_{0.58}CuO_{1.71}$

The crystal structure of this compound was determined by X-ray diffraction<sup>6,7,8</sup>, and its chemical formula was proposed to be: either  $(Sr/Ca)_3Cu_{5.8}O_9$ , or  $(Sr/Ca)_{10}Cu_{17}O_{29}$ , or  $(Sr/Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ <sup>8</sup>. The High-Resolution Electron Microscopy investigation<sup>9</sup> disclosed that this structure can be described also by two interpenetrating "partial" structures<sup>10</sup>: the " $(Sr/Ca)_2Cu_2O_3$ -sheets" and the " $CuO_2$ -chains", shown sche-

matically in **figure 4**. The selective HREM imaging<sup>5</sup> of the "sheets" in **figure 5(a)**, and the "chains" in **figure 5(c)**, reveal that each of these partial structures is well ordered; they are based on two orthorhombic sublattices, which have common parameters  $a_0$  and  $b_0$ , but different periodicity along the  $c$  direction:  $0.391\text{ nm}$  ( $=c_I$ ) for the "sheets" (**figure 4(a)**), and  $0.275\text{ nm}$  ( $=c_{II}$ ) for the "chains" (**figure 4(b)**). The mutual relation between the two lattices is displayed by the HREM imaging of local phase<sup>5</sup> along the common  $[010]$  zone, in **figure 5(e)**; the oblique mesh of bright dots confirmed that the phases are locally shifted along the  $c$ -direction due to the point defects in the "chain" subsystem structure. This phase disorder<sup>11</sup> is manifested in the corresponding diffraction patterns of **figure 5(d)**, by the streaks of diffuse intensity passing through all spots which belong to the reciprocal lattice of the "chain" subsystem.



**Figure 6.** High resolution images of an area of the "single" crystal of  $(REO_2)_nSr_2GaCu_2O_{5+2n}$  revealing coherent intergrowth of the phases with  $n = 1, 2$  and  $3$ : (a) the dark dot arrays correspond with the basic structure projections: the Ga atoms are indicated by triangles; the RE atoms are marked by rhombuses on right margin (the digits on the left indicate the number of RE layers). (b) the bright dot arrays reveal that the superlattice nodes have to be located in the GaO layers for all members of the somatic family regardless the different thickness of lamellae which are indicated in the bottom left. The dot spacings  $0.24\text{ nm}$  and  $0.48\text{ nm}$  correspond to two perpendicular GaO-chain directions.

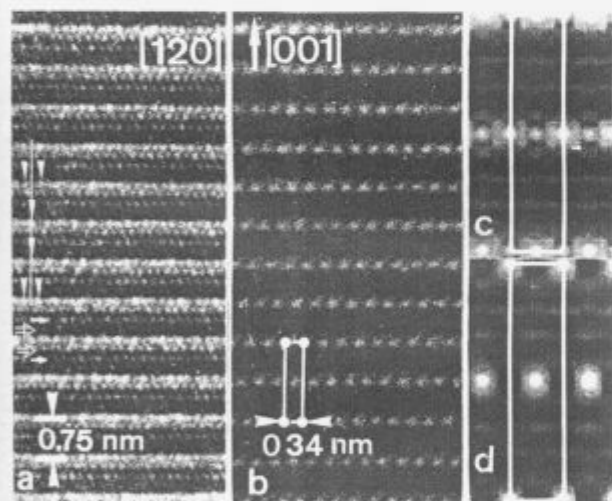
The schematic representation of this incommensurate structure in terms of two partial substructures in **figure 4**, provides the explanation for the variety of chemical formulae proposed after the X-ray and neutron diffraction determinations<sup>6,7,8</sup>. Namely, the ratio of the sublattices parameters  $c_I/c_{II} = 1.422$  equals  $\sqrt{2}$ , within the experimental error. This is due to the facts that the building unit of both subsystems is the same<sup>9</sup> - planar  $CuO_4$  square, and that the periodicity of the "sheet" subsystem -  $c_I$  is related to the square diagonal, while the periodicity of the "chain" subsystem -  $c_{II}$  is related to the square edge, **figure 4**. From this consideration based on the HREM imaging, one can conclude<sup>9</sup> that each of the previously proposed modulated structures<sup>6,7,8</sup> (and the corresponding chemical formulae) is only a pseudo-commensurate approxi-

mation of the genuine incommensurate structure:  $(\text{Sr}/\text{Ca})_{2-\sqrt{2}}\text{CuO}_{(2+\sqrt{2})/2}$ .

### 3.4 Poly-somatizm in $(\text{RE})_n\text{Sr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_{5+2n}$

The  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  compound has a prototype structure for the high  $T_c$  superconducting cuprates which is based on the triple-perovskite lattice. Various families of the YBCO derivative structures are known, nowadays<sup>12</sup>. The HREM imaging of a nominal single crystal of  $(\text{RE})_2\text{Sr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_9$ , in **figure 6**, revealed the intergrown slabs of the first three members of the family of the poly-somatic phases:  $(\text{RE})_n\text{Sr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_{5+2n}$ , with  $n=1, 2, 3\dots$ . The basic structure of all three phases:  $\text{RESr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{RE})_2\text{Sr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_9$  and  $(\text{RE})_3\text{Sr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_{11}$  is related to the prototype YBCO structure, in the following way:

- (\*)the Ga atoms substitute the Cu atoms in the "CuO-chain" planes (marked by triangles in **figure 6(a)**) inducing the superstructure of "GaO-chains" which run along the diagonal perovskite directions; simultaneously the Sr is substituted for Ba atoms in the adjacent SrO layers constituting the SrO-GaO-SrO lamella of the rock-salt type structure;
- (\*)the single Y layer of YBCO is substituted by the lamella which consists of one, two, or three RE layers, having the fluorite-like structure<sup>12</sup>: RE, or RE-O<sub>2</sub>-RE, or RE-O<sub>2</sub>-RE-O<sub>2</sub>-RE, (marked by rhombuses and indicated by the digits 1, 2 and 3, in **figure 6(a)**).



**Figure 7.** High resolution images of  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$  along the  $[120]$  zone: (a) thin area of wedge-shaped crystal. The bright dot array corresponds with the projected structure (legend on the left margin: a triangle, two open arrows and two small arrows represent the  $\text{CO}_3$ , Sr and  $\text{CuO}_2$  layers, respectively). Brightness modulation, representing the superstructural ordering in the  $\text{CO}_3$ -layers, is marked by arrow heads around the vertical line; (b) thicker area of the same crystal; only the positions representing the superlattice nodes of the "CO<sub>3</sub>-loops" arrangement are imaged as bright dots; (c)&(d) computer calculated images of the superlattice cell for two types of "CO<sub>3</sub>-loops" ordering (magnification is three times larger than in (a)&(b))

The basic lattice is "perovskite" tetragonal with the length of  $c$ -parameter depending on the number  $n$  of RE layers in the fluorite-like lamella ( $a_p = 0.38$  nm,  $c_p^{(n)} = 2 \times \{1.14 + (n-1)0.27\}$  nm) i.e.:  $c_p^{(1)} = 2 \times 1.14$  nm,  $c_p^{(2)} = 2 \times 1.41$  nm,  $c_p^{(3)} = 2 \times 1.68$  nm. The nodes of the orthorhombic superlattice<sup>13</sup> ( $a_s = 2\sqrt{2}a_p$ ,  $b_s = a_p\sqrt{2}$ ,  $c_s = c_p^{(n)}$ ) are located in the GaO layers

(marked by dots in **figure 6(b)**), due to the superstructural ordering<sup>14</sup> of the "GaO chains".

HREM imaging of **figure 6(a)** clearly reveals that various phases of the somatic family can appear coherently intergrown along the  $c$ -axis in a nominal single crystal. Imaging of the same area along an other zone axis, **figure 6(b)**, provides the information that the same type of superstructural ordering takes place in the GaO layers for all phases of the poly-somatic series regardless of the variation of the inter-layer spacings due to the different number of RE layers.

The presence of two perpendicular GaO-chain directions in the SrO-GaO-SrO lamellae is characterized by the doubling of the 0.24 nm spacing, i.e. the 0.48 nm separation between the bright dots in the bottom part of **figure 6(b)**. This imaging confirms that the orientation of the "chains" may change within a single GaO-layer resulting in a 90° twin-boundary line<sup>14</sup>. Such a characterization of the "chain" arrangements can be discerned out of the basic substructure only by the "oblique" zone imaging<sup>15</sup> presented in **figure 6(b)**.

### 3.5 The "CO<sub>3</sub>-subsystem" ordering in $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$

The HREM imaging in **figure 7**, displays such details of the crystal structure which enabled the characterization of the carbon atom ordering in the  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$  material<sup>16</sup>. Three levels of ordering in this layered crystal structure are disclosed in **figure 7(a)**; the basic substructure (based on the tetragonal, double-perovskite lattice:  $a_p=0.39$  nm,  $c_p=2a_p$ ); the modulated structure of "Sr-CuO<sub>2</sub>-Sr" block-layers (based on the body-centred  $2a_p \times 2a_p \times 2c_p$  lattice); and the superstructure due to the  $\text{CO}_3$  units ordering in the planes ensandwiched by the block-layers<sup>16</sup> (based on the primitive  $2a_p \times 2a_p \times 2c_p$  lattice). The basic structure (which was previously determined by powder XRD<sup>17</sup>) can be identified out of the bright dot pattern in the very thin area of the crystal, **figure 7(a)**; the rows of bright dots representing Cu, Sr and C atoms in the projected structure are marked by small arrows, open arrows and triangle, respectively. The scarcely discernible features of the superstructure: the alternating dot brightness: "bright - less bright - bright", are marked by the arrowheads around the vertical line, in **figure 7(a)**. Simultaneously, **figure 7(b)** displays the imaging of the same crystal for a slightly larger thickness; the bright dot pattern here clearly reveals only the double spacing due to the ordering of the  $\text{CO}_3$  units in the closed "loop" arrangement<sup>16</sup>. The computer simulation imaging of the "CO<sub>3</sub>-loops" ordering, based on two superlattice unit cells, are shown in **figures 7(c)&(d)** (with three times larger magnification than the experimental imaging in **figure 7(b)**). By comparing the computed images in (c) and (d), versus the observed one in (b), one can conclude that the model of superstructural ordering corresponding with the calculated image (d), is more adequate to characterize the details of the  $\text{CO}_3$ -"loops" arrangement in the real crystal structure of  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ , than the model corresponding with the calculated image (c).

## 4 Conclusions

High resolution electron microscopy as can be performed in most dedicated modern instruments provides structural characterization of materials on the atomic scale if suitable formalisms are applied for the interpretation of the images.

## 5 Acknowledgements

O. Milat gratefully acknowledges the Commission of EC for Grant No: DG XII-SCII\*913167.

## 6 References

- <sup>1</sup> G. Van Tendeloo and S. Amelinckx, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 49, (1978), 337
- <sup>2</sup> O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, T.G.N. Babu, C. Greaves, *J. Solid State Chem.*, 101, (1992), 92
- <sup>3</sup> T.G.N. Babu, C. Greaves, *Mat. Res. Bull.*, 26, (1991), 449
- <sup>4</sup> O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, T.G.N. Babu, C. Greaves, *J. Solid State Chem.*, 97, (1992), 405
- <sup>5</sup> O. Milat, G. Van Tendeloo and S. Amelinckx, *Ultramicroscopy*, 41, (1992), 65
- <sup>6</sup> S. Horiuchi, K. Shoda, X.J. Wu, H. Nozaki, M. Tsutsumi, *Physica C168*, (1990), 205
- <sup>7</sup> K. Kato, E. Takayama-Moriuchi, K. Kosuda, Y. Uchida, *Acta Cryst. C44*, (1988), 1881
- <sup>8</sup> T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, S.A. Shunsine, J.V. Waszcak, R.S. Roth, *Mat. Res. Bull.*, 23, (1998), 1429
- <sup>9</sup> O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Mehbod, R. Deltour, *Acta Cryst.*, A48, (1992), 618
- <sup>10</sup> E.M. McCarron III, A.M. Subramanian, J.C. Calabrese and R.L. Harlow, *Mat. Res. Bull.*, 23, (1988), 1355
- <sup>11</sup> X.J. Wu and S. Horiuchi, *Acta Cryst.*, A47, (1991), 11
- <sup>12</sup> B. Raveau, C. Michel and M. Hervieu, *J. Sol. St. Chem.*, 88, (1990), 140-162
- <sup>13</sup> O. Milat, T. Krekels, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, *J. Phys. I (France)*, 3, (1993), 1219
- <sup>14</sup> T. Krekels, O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, T.G.N. Babu, A.J. Wright, C. Greaves, *J. Solid State Chem.*, 105, (1993), 313
- <sup>15</sup> O. Milat, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, *Microscopia Elettronica* 14(2), Suppl., 1993, pp 277-278
- <sup>16</sup> O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, T.G.N. Babu, C. Greaves, *J. Solid State Chem.* 109, (1994), 5
- <sup>17</sup> T.G.N. Babu, D.J. Fish, C. Greaves, *J. Mater. Chem.* 1, (1991), 677

## Jeklo po letu 2000

### Steel after the year 2000

F. Vodopivec, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana*

*Na osnovi podatkov objavljenih v strokovni literaturi je podan pregled stanja in razvoja tehnologije izdelave jekla z vidikov porabe energije, ekologije, razvoja talilnih, livnih in predelovalnih naprav, lastnosti jekla pri uporabi in porabe v različno razvitih državah. Intenzivna rast količine proizvedenega jekla po letu 1960, razvoj tehnologije, ki omogoča izdelavo proizvodov na cenejših napravah, ekološka prijaznost, fleksibilnost lastnosti in njihovo neprestano izboljševanje zagotavljajo, da bo jeklo tudi po letu 2000 ostalo osnovno gradivo tehnične civilizacije.*

*Ključne besede: jeklo, razvoj, ulivanje, lastnosti, ekologija, energija*

*A short survey is given over published references and data on questions the state of the art and the development of the technology for the manufacturing of steels from the stand points of energy consumption, ecology, development of melting, casting and hot working equipment, properties at use and consumption in different countries. The significant growth of the production, after the year 1960, the development of technology, which allows the manufacture of better products at lower cost, the ecological acceptability as well as the flexibility of properties and their constant improvement show that after the year 2000 steel will remain the basic material of the technical civilization.*

*Key words: steel, development, casting, properties, ecology, energy*

#### 1 Uvod

Ob prelomnih letih pogosto razmišljamo o tem, kaj obeta razvoj v bodočnosti. Tudi o jeklu, ki je bilo nesporno osnovno gradivo tehnične civilizacije v 19. in v 20. stoletju, često ugibamo, ali bo to vlogo ohranilo še naprej in koliko ga lahko izpodrinejo gradiva, ki se danes relativno hitreje razvijajo tudi zato, ker izhajajo iz količinsko manjše proizvodnje, npr. aluminij, polimeri in inženirska keramika. Koristno je, da o perspektivah jekla kot gradiva razmišljamo tudi pri nas, ker imamo lastno proizvodnjo in porabo jekla in oboje ima industrijsko tradicijo.

Če gradiva razvrstimo po tem, koliko energije je potrebno za enoto statične ali dinamične trdnosti, oz. žilavosti loma, razpoznamo iz **tabele 1**, da jeklo presega vsa gradiva razen lesa in kamna.

Druge kovine, še bolj pa polimeri, zaostajajo, imajo pa seveda druge prednosti. Zato se ponuja sklep, čim dražja bo energija, tem bolj bo rastel pomen jekla, ker ga v strojih in napravah les in kamen ne moreta nadomestiti, čeprav se jeklo z njima ne more kosati na številnih področjih uporabe. Dokazni razlogi, da bo jeklo ohranilo svoj položaj med sodobnimi gradivi so:

- je energetsko in ekološko racionalno gradivo za strojno in elektroindustrijo ter gradbeništvo;
- ima širok razpon lastnosti: trdnost in trdoto v razmerju

1:10, duktilnost in žilavost pa v razponu 1:20; zato se jeklo lahko obdeluje z jeklenimi orodji;

- ima največje trajno dinamično trdnost, elastični modul in žilavost loma;
- se da oblikovati z litjem in kovanjem v toplem in v hladnem;
- je korozijsko obstojno v številnih medijih, izjema so le maloštevilni najbolj agresivni;
- že danes približno polovico jekla izdelamo z reciklažo odpadkov, pri čemer prihranimo tudi polovico energije v primerjavi s proizvodnjo jekla iz rude;
- sodobna proizvodnja je ekološko prijazna, iz železarn in jeklarn pa zaradi notranje reciklaže ni odpadkov, ali pa ekološko niso sporni razen v tem, da jemljejo prostor za odlaganje.

#### 2 Proizvodnja jekla

Zadnjih 15 let proizvodnja jekla količinsko zastaja v primerjavi z rastjo med leti 1950 in 1980, ko se je proizvodnja dvignila od nekaj nad 200 mio ton na okoli 750 mio ton, torej skoraj za več kot 3,5-krat. Na **sliki 1** vidimo, da je rast kratkoročno neenakomerna in občutljiva za gospodarske krize<sup>3</sup>. Predvideva se, da bo do leta 2000 in še naprej proizvodnja rastle po 1% letni stopnji<sup>4</sup>. Naprej se bo zmanjševala v razvitih državah, v nerazvitih pa bo rastle. Količinska stagnacija proizvodnje v zadnjih 15 letih pa ne pomeni tudi enake stagnacije v uporabi.

**Tabela 1:** Lastnosti nekaterih gradiv. Po viru 1, dopolnjena s podatki vira 2.

Gradivo	Raztržna trdnost MN/m <sup>2</sup>	Elastični modul MN/m <sup>2</sup>	Trajna utrpna trdnost MN/m <sup>2</sup>	Žilavost loma (KiC) MNm <sup>-3/2</sup>	Specifična teža kg/m <sup>3</sup>	Specifična energija kWh/kg	Spec. en. (kWh) na MN trdnosti			Sp.energija na MNm <sup>-3/2</sup> žilavosti loma
							Raztržna trdnost	Elastični modul	Trajna utrpna trdnost	
<b>Kovinska</b>										
Siva litina	400	45000	150	2-8	7300	4-16	73-292	3,6-2,8	194-776	2
Jeklo za pob.	1000	77000	500	150-180	7830	16	349	1,63	253	0,1
Nerjavno 18/8	500	86000	250	80	7900	32	230	2,94	490	0,4
Med 60Cu/40Zn	400	37300	140	30-90*	8360	27	565	6,05	1612	0,45
Aluminij	300	26000	90	15-60*	2700	81	729	8,4	2430	2,2
Dur aluminij	500	26000	180		2700	81	438	8,4	1215	
Magnez. zlitine	190	17500	95	10-20*	1700	115	1029	11,2	2058	7,7
Titanove zlitine	960	45000	450	70-100*	4420	200	920	19,6	1964	2,7
<b>Polimeri</b>										
Propalen GWM22	35	1500	7,5		906	22	575	13,4	2660	
Politen LDxRM	12	84	3,2		920	22	1555	24,1	6225	
Rigidax 2000 HDPE	30	1380	4		950	28	932	4,5	7000	
Nylon 66A100	86	2350	20	5-7	1140	45	595	18	1560	7,5
PVC	50	1680	12,5	3	1400	27,5	796	23	3080	9,0
<b>Druge</b>										
Železobetone	38	10000	23	0,2	2400	2,3-4	145-253	0,55-0,96	240-417	15,5
Les - trdi	14	4500	6	2-10	720	0,5	26	0,08	60	0,08
Les - mehke	5	2000	3	0,1-1	550	0,5	55	0,14	92	1,0
Steklo	100	30000	-	1	2500	3,3	83	0,28	-	3,3

\* - podatek velja za različne zlitine:

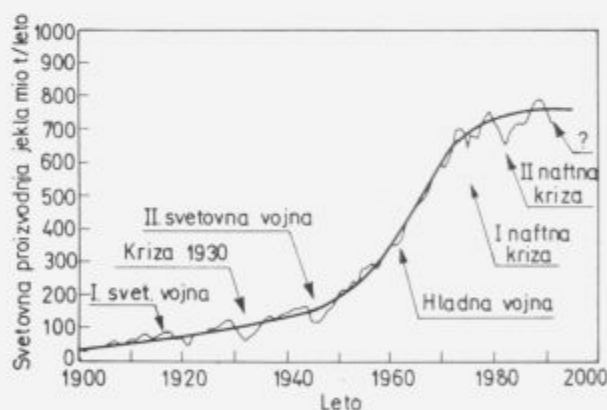
- inženirska keramika 2-10

- kompoziti 15-80

Po letu 1970 se je začela hitro razvijati tehnologija kontinuirnega litja. Zaradi tega litja se je izplen proizvodnje, torej razmerje med količino jekla, ki se iz jeklarne prodaja in količino jekla, ki se stali v pečeh, povečalo za ca. 15%. Pri enaki proizvodnji talilnih agregatov je torej na voljo za prodajo in uporabo ca. 100 mio ton jekla več. V Nemčiji so izračunali, da so z uvedbo konti litja pridobili toliko jekla, kolikor bi ga dala jeklarne s letno proizvodnjo 5.5 mio ton<sup>4</sup>. Drugi pomemben razlog stagnacije so izboljšane lastnosti jekla kot gradiva in sodobne metode za izračun konstrukcij. Meja plastičnosti in trdnost konstrukcijskih jekel sta se pri enakih, ali povečanih duktilnosti žilavosti loma po letu 1960 povečali na dvojno vrednost (slika 2), zato so tudi sodobne jeklene konstrukcije precej lažje. Zasedil sem podatek, da so na Nizozemskem zgradili nov jekleni cestni most, ki je še enkrat lažji od mosta za enako obremenitev zgrajenega pred 25 leti. So še drugi argumenti, ki dokazujejo, da je stagnacija porabe mnogo manjša od stagnacije proizvodnje. Seveda pa ni mogoče upoštevati razmer v obdobjih gospodarske krize in velikih političnih sprememb, kakršnim smo danes priča, za izhodišče razmišljanja o realnih možnostih razvoja. Slika 1 prepričljivo dokazuje, da je proizvodnja jekla konstantno rastla kljub pomembnim znižanjem v obdobjih gospodarskih kriz, seveda pa mnogo počasneje v letih po 1980 kot v letih 1960 do 1980. Poglejmo, kaj se dogaja na področju razvoja tehnologije jekla in mu omogoča, da se ohranja v konkurenci z drugimi gradivi.

### 3 Tehnologija izdelave in predelave

Razvoj je zelo intenziven v vseh treh segmentih: proizvodnja surovega železa iz rude, taljenje in vlijanje ter vroča in hladna predelava jekla.

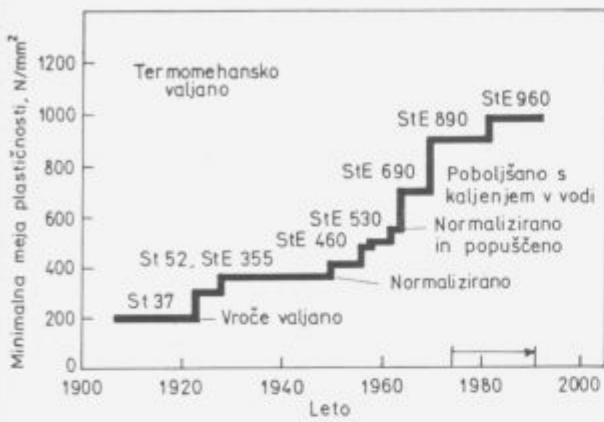


Slika 1. Količinska rast proizvodnje jekla od leta 1940 do danes. Označena so obdobja močnejših gospodarskih kriz.

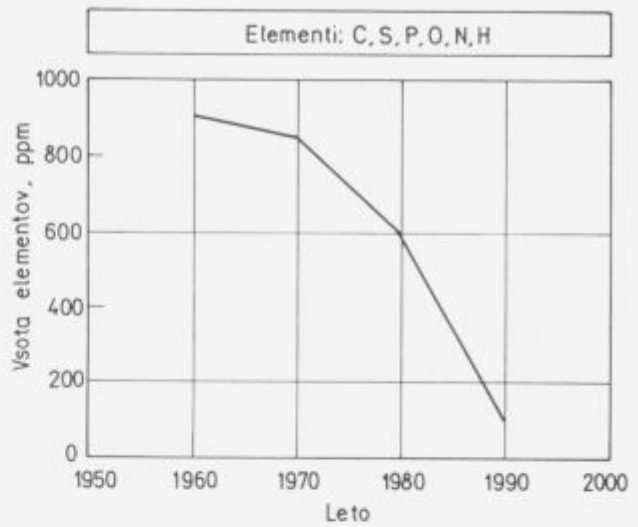
Figure 1. Growth of steel production since 1940. Marked are periods of stronger economical crisis.

V Sloveniji ni plavžev, zato o razvoju tehnologije plavžarstva samo dva podatka. Narašča proizvodnja v plavžih s premerom talilnika nad 10 m in proizvodnjo nad 7000 ton grodlja dnevno<sup>4</sup>.

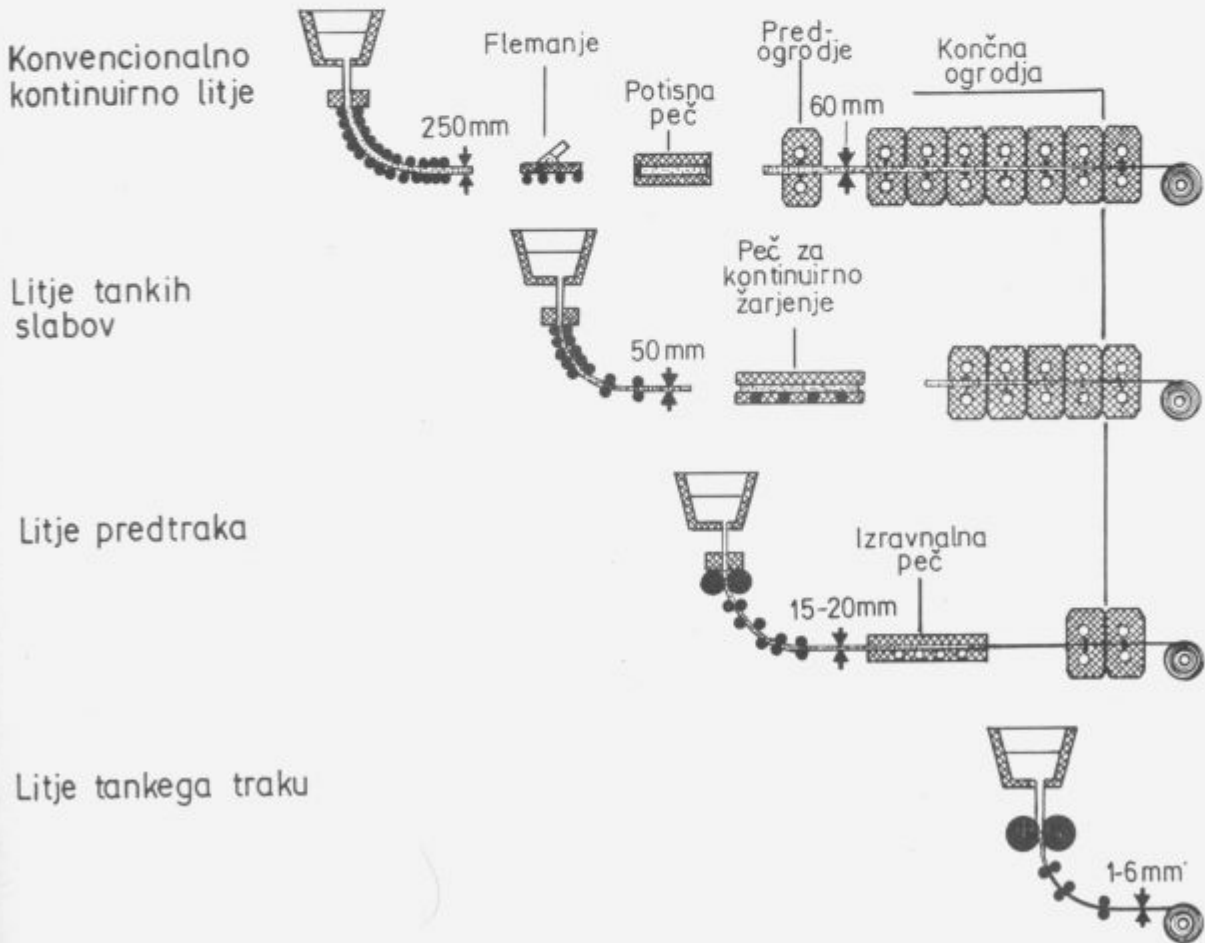




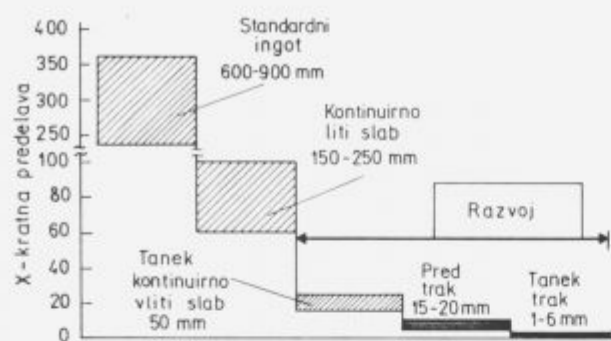
Slika 2. Naraščanje meje plastičnosti jekel za konstrukcije.  
Figure 2. Increase of the yield strength of structural steels.



Slika 3. Dosežena najmanjša vsebnost nekaterih elementov v mehkih jeklih.  
Figure 3. Minimal content of some elements in soft steels.

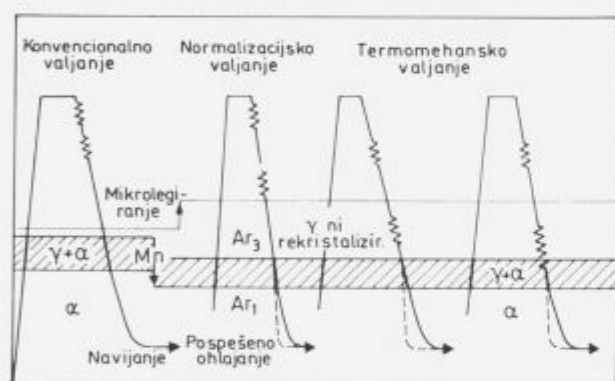


Slika 4. Shematičen prikaz 4 razvojnih stopenj razvoja tehnologije kontinuirnega vlitvanja in pripadajoče opreme.  
Figure 4. Scheme of 4 development levels of continuous casting and the corresponding equipment.



Slika 5. Stopnja predelave pri različnih debelinah litega polizdelka, od diskontinuirno ulitega ingota do kontinuirno ulitega traka.

Figure 5. Deformation by different thickness of the cast product from discontinuous cast ingot to continuous cast strip.



Slika 6. Shematičen prikaz različnih tehnologij vročega valjanja pločevine.

Figure 6. Scheme of the hot rolling of thick plates.

Preračunana v koks, se je poraba vse energije z izdelavo tone grodlja v času od 1960 do 1990 zmanjšala od ca. 887 na 472 kg<sup>5</sup>.

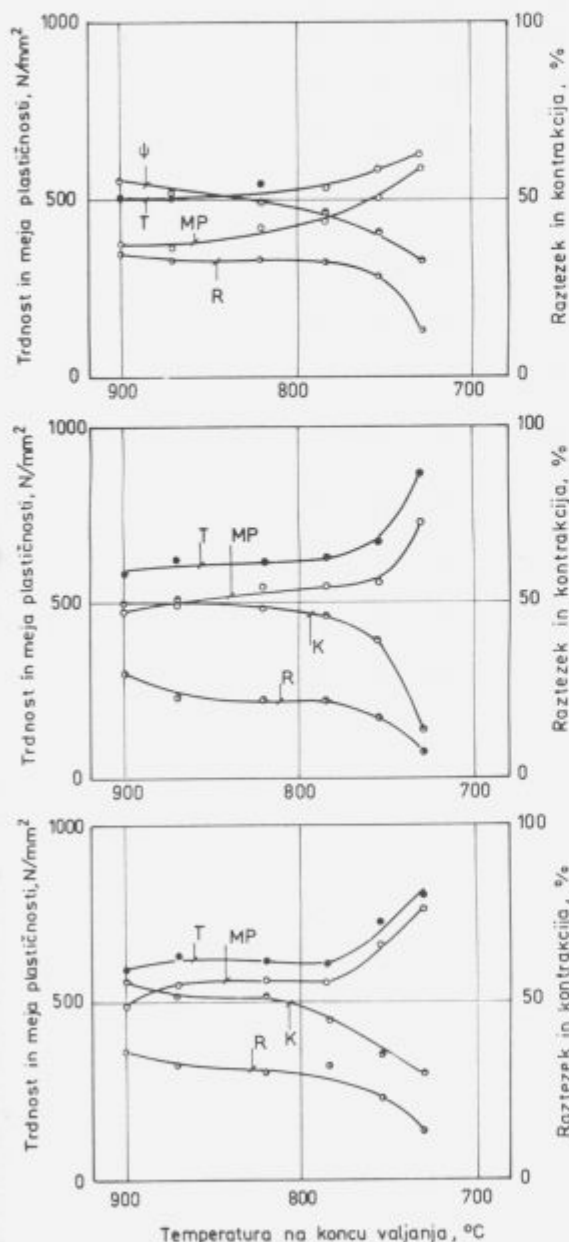
Pri proizvodnji jekla imata bodočnost samo dva proizvodna agregata: kisikovi konvertorji, v katerih se predeluje tekoči grodelj in do 10% starega železa in elektroobločne peči s starim železom kot osnovnim vložkom. Siemens-Martinove peči so energetske in ekološko nesprejemljive in obratujejo samo še v tehnološko nerazvitih državah. Gonilo razvoja tehnologije so: večanje sprejemljivosti za naravno in delovno okolje, zmanjšanje porabe energije, živega dela in vseh vrst reprodromaterialov ter zmanjšanje stroškov kapitala, torej investicij za nove proizvodne naprave. V razvitih državah in tudi v Sloveniji se večina jekla izdelava po dvostopenjskem postopku: v talilni peči se vložek stali in doseže osnovna sestava, v ponovni peči, ki je cenejši agregat, pa se talina dokončno rafinira in doseže končna sestava. Postopek ima dve prednosti, zagotavlja večjo produktivnost in sestavo, ki v večji meri ustreza željeni, zato se dosega boljše lastnosti. Verjetno je najbolj objektivni kazalec razvoja tehnologije taljenja in rafi-

nacije trend zmanjševanja količine nekaterih elementov, ki močno vplivajo predvsem na duktilnost in magnetne lastnosti jekel (slika 3). Od 900 ppm v letu 1960, se je skupna količina zmanjšala na okoli 80 ppm v letu 1990<sup>6</sup>. V slovenskih jeklar-nah dosežemo danes okoli 100 ppm. To je dokaz, da naš tehnološki zaostanek za razvitimi ni neobvladljiv. Predstavo o trendu zmanjšanja porabe energije kaže podatek, da smo pred desetimi leti smatrali za tehnološko napredno proizvodnjo jekla v elektroobločni peči s porabo 550 kWh/tono jekla; danes je ta številka že pod 400 kWh/t<sup>7</sup>. Slovenske jeklarne temu trendu sledijo s prevelikim zaostajanjem, preveliko pa je tudi zaostajanje pri drugih proizvodnih stroških, na primer pri porabi elektrod in ognjevarnega materiala. Mogoče je bil dosežen največji napredek na področju tehnologije vlitvanja, kjer je kontinuirno litje gredic in slabov popolnoma zamenjalo litje v blok za vse proizvode, razen za težke odkovke. Namesto 600 do 900 mm debelih bram se danes izdelujejo pločevine in trakovi iz 150 do 250 mm debelih slabov. Vse bolj se uveljavlja tudi vlitvanje slabov z debelino do 50 mm. V gradnji sta tudi že dve jeklarni, kjer se bo vlitval predtrak z debelino 15 do 20 mm, po letu 2000 pa bo že primerna za proizvodnjo tudi tehnologija vlitvanja traku z debelino 1 do 5 mm. Na sliki 4 so shematično predstavljene vse 4 tehnologije s pripadajočo proizvodno opremo. Konkurenca drugih materialov sili v hitro uresničenje pravila, vlitni polproizvode s takšno debelino, da bo mogoče izdelati končne proizvode z zahtevanimi lastnostmi in kakovostjo površine z najmanjšo vročo in hladno predelavo. Napredek tehnologije neprekinjenega litja omogoča zmanjšanje stroškov za predelavo na minimum, vse od investicij, (glej: slika 5, ki shematično prikazuje razvoj livno-predelavne tehnologije), do energije za ogrevanje in deformacijo, in doseganje novih lastnosti (omogočajo jih večja kemijska homogenost in manjša zrna, oboje je naravna posledica hitrega strjevanja jekla). Slika 6 kaže, kako se zmanjšuje stopnja predelave pri proizvodnji tankih hladno valjanih trakov v odvisnosti od debeline začetnega polproizvoda. Razvija se tudi tehnologija vroče in hladne predelave. Na sliki 5 so shematično prikazane sorodne tehnologije vročega valjanja, ki omogočajo, da na cenen način izdelujemo pločevino z zelo različnimi lastnostmi<sup>8</sup> z majhnimi spremembami v kemijski sestavi jekla. To dokazuje slika 7, ki prikazuje lastnosti jekla s praktično enako osnovno sestavo. Dodatek aluminija zagotavlja nek nivo trdnosti in plastičnosti, z dodatkom vanadija ali niobija se lastnosti močno spremenijo<sup>9</sup>.

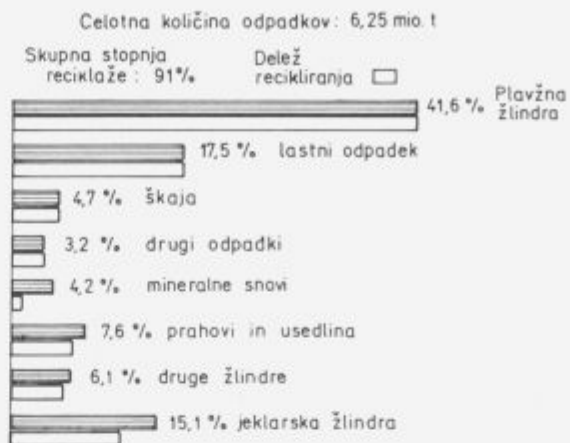
#### 4 Ekologija

Proizvodnja jekla danes ni in nikdar ne bo okolju popolnoma prijazna, vendar pa je že danes v razvitih okoljih za okolje popolnoma sprejemljiva tehnologija. Če ne bi bilo tako, bi se ne ohranjala v državah, ki uveljavljajo najostrejšje zahteve glede okolja npr. v Švici. Prizadevanja, da postane proizvodnja jekla okolju še bolj prijazna, gredo v naslednjih smereh: zmanjšanje količine vseh vrst emisij in odpadkov vključno s hrupom, reciklaža starega železa in odpadkov vključno s popolnoma zaprti tokokrogi hladilne in procesne vode, izboljšanje delovnega okolja ter razvoj in proizvodnja jekel s povečano korozijsko obstojnostjo, ki so potrebna za gradnjo naprav za procesiranje odpadkov iz drugih industrij. Dobro sliko o odpadkih si lahko ustvarimo na osnovi podatkov za nemško jeklarsko firmo Thyssen Stahl, ki proizvaja okoli 10 mio t jekla letno in stoji v gosto poseljenem Porurju<sup>4</sup>. Od leta

1960 do leta 1990 se je skupna količina odpadkov iz proizvodnje zmanjšala od 1200 na 500 kg/t jekla. Kot kaže **slika 8**, se reciklira okoli 90%. Preostanek ca. 10% se odlaga v inertni obliki in ne vpliva na zrak in na vodo. Pomemben faktor izboljšanja okolja je tudi zmanjšanje porabe vseh vrst energentov in pomožnih materialov. V letu 1990 se je za izdelavo jekla uporabilo ca. 425 mio ton jeklenih odpadkov, kar je zamenjalo ca. 700 mio ton železne rude in prihranilo ca. 230 mio ton koksia oziroma dobro polovico energije potrebne za proizvodnjo enake količine jekla iz rude. V Nemčiji znašajo pri sedanji proizvodnji stroški varovanja okolja okoli 50 DEM/t jekla.



**Slika 7.** Vpliv temperature valjanja na jeklo z osnovno sestavo 0,11% C, 1,2% Mn in 0,4% Si in z dodatkom aluminija, vanadija ali niobija.  
**Figure 7.** Influence of rolling temperature on the properties of steels with basic composition 0.11 % C, 1.2 % Mn and 0.4 % Si and additions of aluminium as well as vanadium or niobium.



**Slika 8.** Delež različnih odpadkov pri proizvodnji jekla v firmi Thyssen Stahl in stopnja njihove reciklaže.

**Figure 8.** Share of different wastes in the manufacturing of steel by Thyssen Stahl and their recycling share

Delo v proizvodnji in v predelavi jekla je fizično naporno zaradi vročine, hrupa in specifične atmosfere na delovnem mestu. Delovno okolje torej ni posebno prijazno. Izboljšanje prinašajo razvoj tehnologije, avtomatizacija proizvodnje in računalniško krmiljenje procesov. Danes smatramo za gospodarsko sprejemljivo, če jeklarna proizvaja in vroče izvalja okoli 300 t masovnega jekla letno na zaposlenega. Računa se, da bo po letu 2000 za proizvodnjo okoli 600.000 t vroče valjanih trakov nova jeklarna potrebovala okoli 350 zaposlenih<sup>5</sup>. Približno šestkrat večja produktivnost je merilo napredka v vodenju procesa, njegove tehnološke posodobitve ter odgovor jeklarjev na izziv drugih gradiv.

### 5 Lastnosti

Za konstrukcijska jekla, ki se uporabljajo v gradbeništvu in v strojni industriji je mogoče mejo plastičnosti izračunati s pomočjo naslednjega izraza:

$$R = R_o + R_{tr} + R_{v,z} + R_{f,s} + R_{izl} + R_{def} + R_{to}$$

V njem so:

-  $R_o$  - naravna trdnost čistega železa, ki se izračuna iz sile potrebne za premik dislokacij

$$R_o = K \frac{2G}{1-\nu} \exp \frac{2pa}{(1-\nu)b}$$

G - strižni elastični modul;  $\nu$  - Poissonovo število; a - razdalja med atomskimi ravninami in b - razdalja med atomi v smeri drsenja dislokacije;

-  $R_{tr}$  - utrditev s trdno raztopino

$$R_{tr} = \sum K_n C_n$$

$K_n$  - faktor utrditve za element, katerega vsebnost je  $C_n$

-  $R_{v,z}$  - utrditev zaradi zmanjšanja velikosti zrn

$$R_{v,z} = K Z^{-1/2}$$

z K-konstanta in Z velikost zrn

-  $R_{f,S}$  - utrditev zaradi fazne sestave

$$R_{f,S} = \sum f_n R_n$$

z  $f_n$  kot volumskim deležem faze s trdnostjo  $R_n$

-  $R_{izl}$  - izločilna utrditev zaradi ovir za premikanje dislokacij, predvsem različnih izločkov

$$R_{izl} = \frac{K G B f^{1/3}}{d}$$

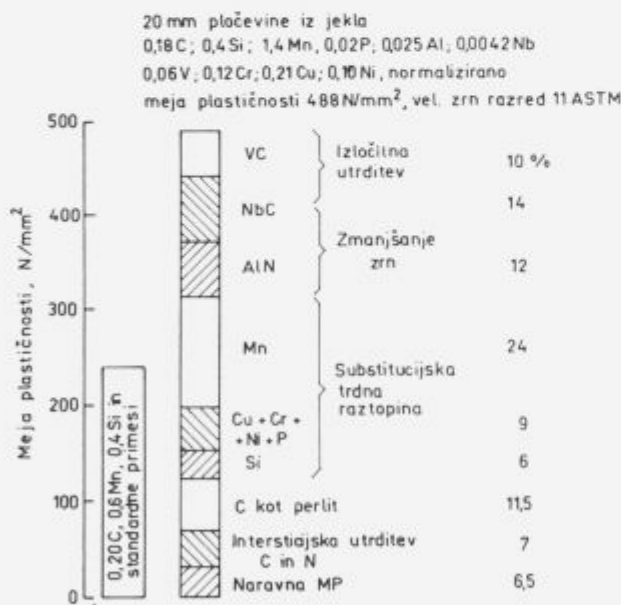
z B-Burgersov vektor dislokacij, f-volumski delež in d-premer izločkov

-  $R_{def}$  - utrditev zaradi hladne deformacije

Teoretično je  $R_{def} = R_0 + K G B^{1/2}$  z kot gostoto dislokacij.

Empirično se utrditev zaradi hladne deformacije izračuna iz izraza  $R_{def} = K \Sigma^n$  z  $\Sigma$  kot stopnjo hladne deformacije in n - koeficientom deformacijske utrditve.

-  $R_{to}$  - utrditev zaradi toplotne obdelave



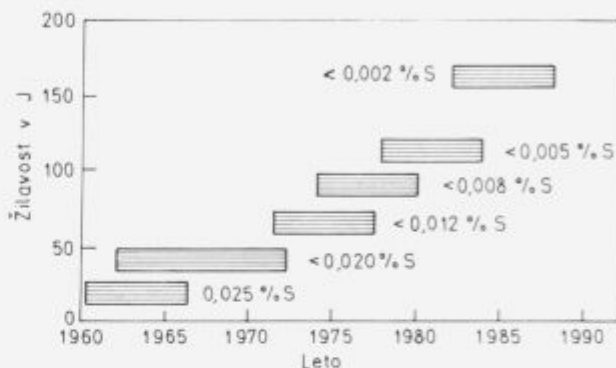
Slika 9. Deleži različnih mehanizmov utrditve v meji plastičnosti mikrolegiranega konstrukcijskega jekla vrste Nioval 47.

Figure 9. Share of different strengthening mechanisms in the yield strength of the normalised microalloyed steel Nioval 47.

Pri toplotni obdelavi se trdnost poveča zaradi notranjih napetosti, ki so posledica zadržanja elementov v prisiljeni trdni raztopini, zaradi neravnotežne premene, pri kateri nastane nova faza z večjo specifično prostornino ter zaradi spremembe v velikosti zrn. Odvisno od pogojev, se notranje napetosti pri

popuščanju spremenijo, največkrat se zmanjšajo, pojavi pa se lahko izločilna utrditev.

Upravičena je torej trditev, da ima jeklo sicer enostavno kristalno mrežo, prostorsko ali ploskovno centrirano kocko, vendar so v vseh primerih lastnosti odvisne od števila napak v tej urejenosti. Zato je mikrosvet jekla mikrokozmos presenetljive kompleksnosti, neke vrste subtilna mešanica urejenosti in namernega mikrokaosa, ki ga tehnološko še ne obvladamo popolnoma, zato so možnosti za nadaljnje izboljšanje lastnosti jekla.

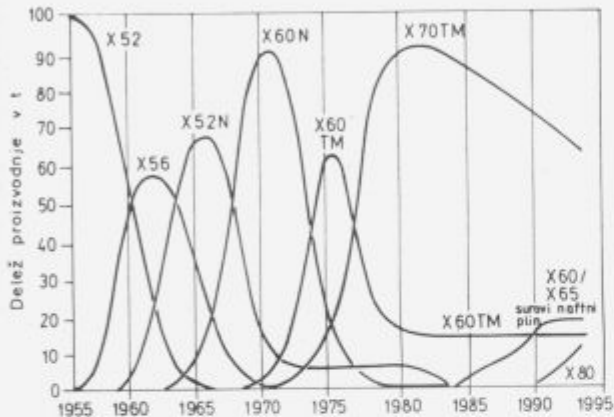


Slika 10. Rast prečne žilavosti debeline pločevine z zmanjšanjem vsebnosti žvepla v jeklu.

Figure 10. Influence of the content of sulphur on the transverse notch toughness.

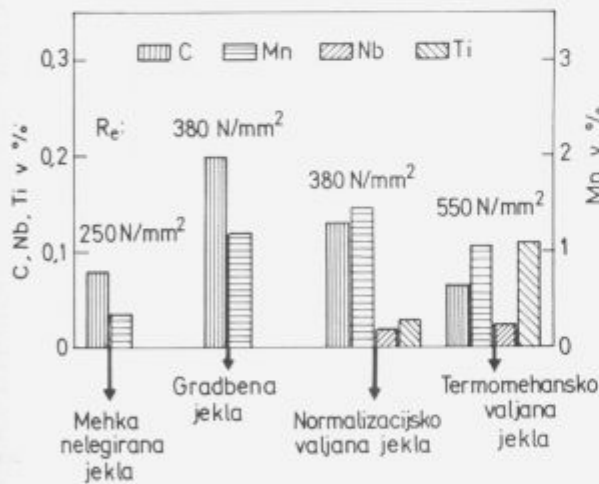
Na sliki 9 so prikazani deleži različnih mehanizmov utrditve pri konstrukcijskem jeklu mikrolegiranem z aluminijem, niobijem in vanadijem<sup>10</sup>, ki je bilo pred desetletjem še moderno gradivo. Naravna trdnost kristala železa predstavlja zelo majhen delež v meji plastičnosti te vrste jekla. Popolnoma logično je zato, da omogoča večje tehnološko obvladovanje faktorjev, ki vplivajo na trdnost jekla, da se njegove lastnosti neprestano izboljšujejo, kar za primer konstrukcijskih jekel kaže slika 2. Kako pomembna je čistost jekla za specifične lastnosti, žilavost v primeru žvepla kot neželene nečistoče v konstrukcijskih jeklih, kaže slika 10. Od leta 1960 se je v teh jeklih zmanjšala vsebnost žvepla od 0,025% na 0,002%, žilavost pa je zrastle od 24 J na preko 150 J<sup>5</sup>, kar zagotavlja večjo varnost konstrukcijam, olajša njihovo izdelavo z varjenjem in omogoča varjenje jekla z visoko mejo plastičnosti. Boljše tehnološko obvladovanje mehanizmov zagotavljanja duktilnosti in trdnosti omogoča razvoj novih vrst jekel in razumljivo povzroča upadanje porabe starih vrst. Na sliki 11 so prikazani življenjski ciklusi jekla za debele cevi. Življenjska doba vsake vrste jekla je razmeroma kratka, zato se ni čuditi podatku, da od ca. 2500 vrst jekel, ki so danes v uporabi v Nemčiji, polovica ni starejša od 5 let<sup>11, 15</sup>. Zanimivo in poučno je dejstvo, da se boljše lastnosti dosegajo s sestavo, ki ima po količini manj, ali enako, po številu pa več legirnih elementov (slika 12). Velja, da sodobnega jekla z visoko mejo plastičnosti in žilavostjo ni mogoče izdelati brez mikrolegiranja z aluminijem, niobijem in pogosto tudi titanom in vanadijem<sup>20</sup>. Čedalje hitreje narašča proizvodnja nerjavnih jekel in hladno valjanih trakov, ki so pred korozijo zaščiteni z kovinskimi ali/n polimernimi prevlekami. Podoben napredek, čeprav ne tako izrazit, je opazen tudi pri drugih vrstah jekel:

pri orodnih, ki se danes v vse večji meri izdelujejo s konsolidacijo prahov, kar jim daje večjo žilavost loma in odpornost proti drobljenju reznega roba, pri nerjavnih, kjer nova jekla v naraščajoči meri izpodrivajo dražja krom-nikljeva jekla, pri mehkomagnetnih jeklih za neorientirane in orientirane pločvine, kjer se dosegajo čedalje manjše vatne izgube, pri jeklih za avtomobilске motorje, pri katerih kontrolirano kovanje in uravnotežena sestava omogočata nadomeščanje toplotne obdelave<sup>12</sup> in zmanjšanje stroškov za najmanj 20% pri ohranjeni trajni dinamični trdnosti (slika 13) in zadostni žilavosti.



Slika 11. Ciklusi razvoja in uporabe jekla z naraščajočo trdnostjo za velike cevi.

Figure 11. Lifetime of use of different grades of steel with increasing strength for large tubes.



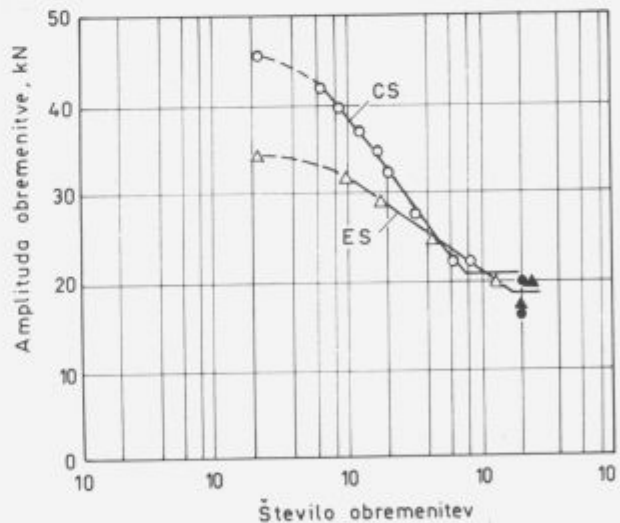
Slika 12. Različni koncepti legiranja konstrukcijskih jekel.

Figure 12. Different concepts of alloying of structural steels.

## 6 Poraba

Proizvodnja in poraba jekla sta po svetu zelo neenakomerni. Največ jekla se izdelava v razvitih državah, mnogo tudi v bivših socialističnih državah in v nekaterih državah v razvoju. Povprečna letna vidna poraba jekla je ca. 150 kg/na prebivalca, vendar pa nekatere države oz. asociacije držav močno odstopajo, npr.: v ZDA je proizvodnja 450 kg, na Japonskem 800

kg, v Nemčiji 540 kg, v EGS 350 kg, v Švici 380 kg, na Finskem 650 kg, na Švedskem 540 kg, v Avstriji 530 kg, na Danskem 122 kg, na Nizozemskem 400 kg, v Afriki pa samo 20 kg. Poučen podatek je, da se je v letu 1992 uvozilo v Singapur ca. 1000 kg jekla na prebivalca, na Dansko 220, veliki uvozniki jekla pa so na primer Malezija, Grčija in Portugalska. Ti podatki kažejo, da se v razvitih in razvijajočih se državah uspešno razvija del industrije, ki jeklo porablja. V Sloveniji je poraba okoli 300 kg/prebivalca od česar je ca. polovica iz uvoza. Količinska poraba ustreza zadovoljivo razvojni stopnji naše industrije, vendar je ta industrija preveč usmerjena v porabo jekel nižjega razreda kakovosti. Velja pravilo, da se jeklo večinoma porabi v državah, ki ga izdelujejo<sup>13</sup>, kar pomeni, da jeklo izvažajo v proizvodih, npr. vozilih, orodnih strojih in industrijski opremi. Zato je v mednarodno trgovino vključeno neposredno največ 25% vse proizvodnje jekla. Direktni izvoz jekla iz Japonske, ki je drugi proizvajalec po količini, znaša okoli 10%. Izjema so nekatere države, v katerih je predelovalna industrija premalo razvita, (npr. Finska), imajo nesorazmerno veliko proizvodnjo jekla, (npr. Luksemburg), ali pa je v njih predelovalna industrija v hudi krizi, (npr. Češka in Slovaška) in jeklo izvažajo po dumpinskih cenah<sup>14</sup>. Tudi Slovenija je izjema, ker izvažala okoli 50% svoje proizvodnje, ki bo po sanaciji v najboljšem primeru dosegla ca. 0,08% svetovne proizvodnje. Zato slovenska proizvodnja ne more vplivati na mednarodni trg in pri zadostnem tehnološkem znanju, delovni disciplini ter fleksibilnem trženju, ne bi smelo biti dolgoročno problemov za plasman slovenskih jeklenih proizvodov. Narodno gospodarsko bi bilo seveda zelo koristno, da bi se v industriji povečala poraba boljših vrst jekel, ki se gospodarno lahko proizvajajo v slovenskih jeklnah.



Slika 13. Primerjava trajne dinamične trdnosti enake ojnice avtomobilskega motorja, ene iz klasičnega CMnCr jekla in druge iz jekla s povečanim dušikom ter dodatkom vanadija in titana.

Figure 13. Comparison of the fatigue strength of automotive connecting rods from conventional and heat treated steel and from a microalloyed steel.

## 7 Zaključek

Hiter tehnološki razvoj proizvodnje in jekla kot gradiva vzpodbujajo po letu 1960 poostrene ekološke zahteve, zmanjšanje vseh proizvodnih stroškov, še posebej stroškov za energijo in kapital in uvajanje informacijske tehnologije. Zato ni bojazni, da jeklo ne bi ohranilo svojega položaja med gradivi, ki jih proizvaja in porablja tehnična civilizacija. Jeklo se bo lahko uspešno kosalo z drugimi gradivi, če se bo razvijalo tudi kot material in zagotavljalo za sprejemljivo ceno lastnosti, ki ga bodo napravile čim bolj primerne in kompetitivne za specifične namene uporabe. Proizvodnja jekla v Sloveniji tehnološko ni na enakem nivoju kot v razvitih državah. Predvsem je odstopanje veliko pri stroških, vendar je tehnološki zaostanek obvladljiv, če bodo na voljo sredstva za dopolnitev opreme in bo v zadostni meri uporabljeno obstoječe znanje. Bodočnosti proizvodnje jekla v Sloveniji ni mogoče iskati v rasti, ki bi bila količinsko kompetitivna z bolj razvitimi okolji. Gospodarsko upravičeno proizvodnjo bo zagotavljal le cenovno kompetitiven program, za kar bo potrebno mnogo znanja o tehnologiji, o materialu, o organizaciji del in o trženju, ki bo omogočil fleksibilno pokrivanje tržnih niš s cenovno sprejemljivimi proizvodi. Hitra rast se obeta v razvitih državah predvsem za nerjavna jekla<sup>16,17</sup>. To bi bilo v bodoče potrebno čim bolj upoštevati. Za tak razvoj bo potrebno mnogo znanja. Ocenjujoč trend razvoja razmer na področju raziskovanja in razvoja v zadnjih letih, obeti v tej smeri niso prav vzpodbudni. Posebno niso vzpodbudni, če vlaganja v raziskovanje v naši industriji primerjamo npr. z Japonsko, kjer je vlaganje jeklarske industrije v to dejavnost doseglo v letu 1990 2,3% vrednosti vse prodaje<sup>18</sup>. Točnih podatkov o vlaganjih v raziskave za evropske proizvajalce jekla nismo našli, ne morejo pa biti mnogo nižji od Japonskih vlaganj, sicer se ne bi obdržali na trgu. Druga pot, ki pelje iz razvojnega zaostanka je vključitev več sekundarne predelave v sklop jeklarn. O tem mnogo razmišljajo v razvitih državah. Gospodarsko bi bilo gotovo upravičeno, da se del sekundarne predelave, predvsem postopki, ki povzročajo mnogo odpadkov, na primer krojenje, kovanje in štancanje, prenesejo v jeklarne. S tem bi prihranili vsaj stroške, ki so potrebni za prevoz materiala do porabnika ter za zbiranje in prevoz odpadkov nazaj v jeklarne. V lit. viru 19 je navedena kot realna celo možnost, da bi v jeklarne prenesli izdelavo posamičnih delov karoserije in šasije za avtomobil. Poudarja pa se tudi, da se bo zaradi "minimill" koncepta proizvodnja jekla širila tudi v majhne države brez tradicije v tej proizvodnji. Lep primer zato sta Islandija in Hong Kong, ki sta se tudi v zadnjih letih uvrstila med proizvajalce jekla.

## 8 Literatura

- <sup>1</sup> W.O. Aleksander: Some aspects of metallurgy; past, present and future; *Metals and Materials* b. 11, 57-63, 1981.
- <sup>2</sup> B. Ule: privatna informacija.
- <sup>3</sup> H.A. Faure: Development, state of the art and future aspects of steel-making; *Metallurgical Plant and Technology International*, 1993, št. 3, 32-41.
- <sup>4</sup> L.J. Holschuch: Stagnation in the world's steel markets; *Metallurgical Plant and Technology International*, 1992, št. 6, 32-38.
- <sup>5</sup> A. Altgeld in C. Schneider: *Stahl 2000*; Thyssen Technische Berichte 24, 1992, št. 1, 1-21.

- <sup>6</sup> L. Meyer: Aspekte künftiger Stahlewicklungen; *Thyssen Technische Berichte* 23, 1992, št. 1, 35-42.
- <sup>7</sup> W. Ballandino, F.G. Hauck in K. Klintworth: Steelmaking at Acciaierie Venete - Improved performances by the K-ES process; *Metallurgical Plant and Technology International*, 1992, št.5, 42-51.
- <sup>8</sup> C. Strassburger: Entwicklungen zur Verbesserung des Verarbeitungs- und Gebrauchverhaltens warmgewalzter Stahl-bleche (Warmaband); *Thyssen Technische Berichte* 24, 1992, št. 1, 23-34.
- <sup>9</sup> F. Vodopivec, M. Gabrovšek, J.Žvokelj, D.Kmetič: A laboratory Simulation of the rolling of thin plates on a Steckel hot rolling mill; *Metallurgical Science and Technology*, 1990, 102-116.
- <sup>10</sup> F. Vodopivec in M. Gabrovšek: Meja plastičnosti konstrukcijskih jekel, fizikalno metalurške osnove; *Železarski zbornik* 21, 1987, 19-28.
- <sup>11</sup> G. Kading, H. Bleilebens, W. Fix, D.Wolfhard in K. Wunneberg: Innovationsprozesse in der Stahlindustrie; *Stahl u. Eisen* 113, 1993, št. 3, 39-47.
- <sup>12</sup> F. Vodopivec, S. Jurca, J. Žvokelj, F. Filipov and K. Kuzman: Influence of austenite grain size on mechanical properties and fracture of forged 0,48 C and 1,2 Mn steel; *Hot Working and Forming processes*, The Metals Society, London 1980, 222-227.
- F. Vodopivec, J. Žvokelj, S. Jurca, F. Filipov in K. Kuzman: Ojnice s perlitno mikrostrukturo za avtomobilski motor; *Železarski Zbornik* 15, 1981, 247-256.
- <sup>13</sup> E. Schulz: Die Zukunft des Stahls im Spannungsfeld zwischen Ökonomie und Ökologie; *Stahl u. Eisen* 113, 1993, št.2, 25-33.
- <sup>14</sup> R. Vondran: Auf der Suche nach neuen Strukturen-Die Osteuropäische Stahlindustrie aus westlicher Sicht; *Stahl u. Eisen* 113, 1993, št. 4, 39-45.
- <sup>15</sup> E.D.Schulz: Image Förderung für den Werkstoff Stahl; *Stahl u. Eisen* 109, 1989, št. 10, 236-237.
- <sup>16</sup> N.N.: Dinamismo degli acciai speciali: *La Metallurgia Italiana*, 1991, št. 3, 286-287.
- <sup>17</sup> N.N.: *Metals Outlook: Advanced Materials & Processes*, 1989, št. 1, 11-18.
- <sup>18</sup> S. Hasoki: Production and Technology of Iron and Steel in Japan during 1992; *ISIJ International* 33, 1993, št.4, 427-445.
- <sup>19</sup> R. Vondran: Chancen der deutschen Stahlindustrie in Europa und der Welt; *Stahl u. Eisen* 113, 1993, 27-30.
- <sup>20</sup> F. Vodopivec: Microalloying of steel; *Kovine, zlitine, tehnologije* 26, 1992, 319-328.

# Metalurške raziskave za podporo kakovosti

## Metallurgical research for quality support

J. Šegel, F. Grešovnik, *Metal Ravne, Ravne na Koroškem*

V sklopu strategije celovitega obvladovanja kakovosti (TQM) in standarda ISO 9001 imajo metalurške raziskave pomembno vlogo pri izboljšanju kakovosti dela in izdelkov. Še posebno koristne so kratke raziskave, ki jih lahko uporabljamo preventivno in kurativno. Tudi pri kurativni uporabi se iščemo prave vzroke problema kakovosti in rešitve, ki bi odpravile ponavljanje napak. Podane so izkušnje Metal Ravne, ki ima od leta 1992 certifikat po standardu ISO 9001.

*Ključne besede:* Metalurške raziskave, obvladovanje kakovosti, proizvodnja in poslovanje

*In the framework of both strategy of Total Quality Control (TQM) and ISO 9001 standard, metallurgical research has a very important role in improving the quality of work and products. A short research is particularly useful as it can be used in a preventive as well as in a curative sense. Also with curative application, the actual reasons of a quality problem and solutions are defined which could prevent repeatability of mistakes. The article also provides experience of Metal Ravne who have been certified according to standard ISO 9001 since 1992.*

*Key words:* metallurgical research, quality assurance, production and business operating

### 1 Vloga in povezava metalurških raziskav za podporo kakovosti proizvodnje

Ena od nalog raziskovalne skupine v jeklarskem podjetju je tudi delo na izboljšanju kakovosti proizvodnje in poslovanja. Raziskovalna skupina se operativno vključuje v obliki svetovanja ali raziskav v tržne in proizvodne funkcije. Kako učinkovita je podpora tega dela, je odvisno tudi od kakovosti same razvojno raziskovalne (RR) dejavnosti. Medsebojno povezavo izboljšanja kakovosti proizvodnje in poslovanja s podporo RR aktivnosti ter kakovosti RR dela prikazuje slika 1.

Pri izredno pestri proizvodnji in izredno velikemu številu malih različnih naročil je pomembna fleksibilnost RR aktivnosti.

### 2 Metalurške raziskave za izboljšanje kakovosti proizvodnje in poslovanja

Metalurške raziskave so del RR dejavnosti, za katero je značilna velika usmeritev in podpora izboljšanju kakovosti proizvodnje in poslovanja.

Tako, kot kaže slika 2, so pobudniki in naročniki metalurških raziskav linijski vodje oddelkov v podjetju strokovni delavci in

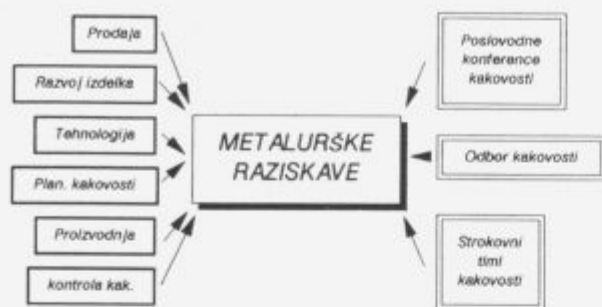
- poslovodne konference kakovosti
- odbor kakovosti in
- strokovni timi kakovosti po obratih.



Slika 1: Povezava izboljšanja in aktivnosti RR z izboljšanjem proizvodnje ter poslovanja

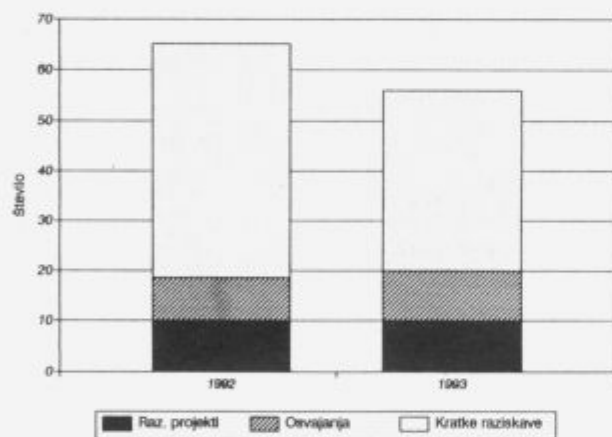
Figure 1: Connection of both improvement and activities of Research Development with the improvement of production and business operating

V letu 1992 je bilo v Metal Ravne v osvajanju 17 novih vrst jekla, 20 raziskovalnih projektov in podprojektov ter 160 kratkih raziskav. Podobno razmerje raziskovalnih dejavnosti je tudi v letu 1993 (slika 3). Prav za kratke raziskave je značilno, da so namenjene predvsem podpori kakovosti. Na sliki 4 so prikazana štiri področja kratkih raziskav za izboljšanje kakovosti. Pri tem je pomemben pre-



Slika 2: Pobudniki in naročniki metalurških raziskav  
Figure 2: Initiators and orderers of metallurgical research

ventivni pristop. Tudi pri izmetu, popravilih in reklamacijah je pogosto potrebno poglobljeno raziskati in poiskati pravi vzrok kakovostnega problema. Pri tem se iščejo preventivne in trajne rešitve kakovostnega problema. Kratke raziskave so neposredno povezane z aktualnimi potrebami prodaje in proizvodnje in so vpete v prodajni in proizvodni proces. To je ena od značilnosti visoke stopnje reakcijske sposobnosti podjetja in RR dejavnosti na zahteve in spremembe tržišča.



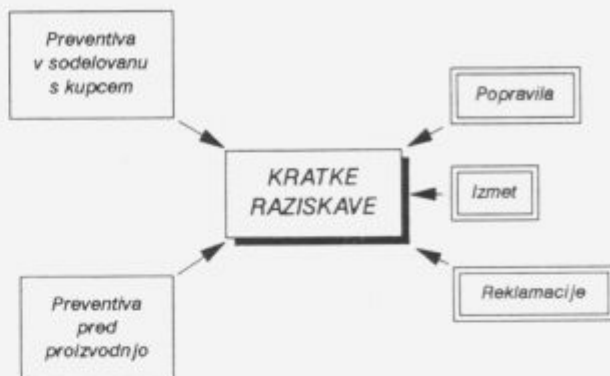
Slika 3: Razmerja različnih vrst RR v Metal Ravne  
Figure 3: Relationship of different types of Research Development within Metal Ravne

Pri raziskavah je osnovni pristop organizacije izvajanja raziskave prikazan na sliki 5. Podrobneje kroga ne bomo opisovali, saj so že sami opisi v krogu dovolj jasni. Poudarek in obseg dejavnosti posamezne raziskovalne faze je močno odvisen od vsebine in vrste raziskovalne naloge.

V referenčnih dokumentih poslovnika kakovosti QM Metal Ravne so podane tudi matrice odgovornosti in hodoogrami za krajše ali razširjene raziskovalne naloge.

### 3 Kakovost RR dela

Bistvene zahteve standarda ISO 9001 za področje razvoja so:



Slika 4: Preventivna in kurativna vloga kratkih raziskav  
Figure 4: A circle indicating the organization of research development activities



Slika 5: Krog organizacije raziskovalno razvojne aktivnosti  
Figure 5: A circle indicating the organization of research development activities

Proizvajalec mora vzpostaviti in vzdrževati postopke za obvladovanje in overjanje razvoja proizvodov, da bi zagotovil izpolnitev določenih zahtev.

Izdelati mora plane, v katerih natančno opredeli odgovornost za vsako posamezno aktivnost razvoja. V planih mora opisati ali navesti vse predvidene naloge. Dopolnjevati jih je potrebno v skladu s potekom razvoja.

Organizacijske in tehnične povezave med različnimi skupinami morajo biti določene, potrebne informacije pa dokumentirane, posredovane in redno pregleđovane.



Rezultat je potrebno dokumentirati in izraziti v obliki zahtev, izračunov in analiz.

Rezultat razvoja mora:

- a) izpolniti zahteve za razvoj
- b) vsebovati ali navajati kriterije sprejemljivosti
- c) se uskladati s pripadajočimi uradnimi zahtevami, ne glede na to, ali so navedene v vhodnih informacijah
- d) poudariti tiste značilnosti izvedbe, ki so bistvene za varnost in pravilno delovanje proizvoda.

Z overjanjem načrtovanja razvoja je potrebno ugotoviti, ali rezultati ustrezajo vhodnim zahtevam in sicer z naslednjimi ukrepi za obvladovanje razvoja:

- a) izvajanje pregledov in izdelava zapisov o pregledih
- b) kvalifikacijska preskušanja in predstavitve sposobnosti
- c) izdelava alternativnih izračunov
- d) primerjava nove izvedbe s podobno že potrjeno izvedbo, če je to mogoče.

Zelo primerna metoda za preverjanje in izboljšanje kakovosti RR dela je presoja kakovosti. Vršijo se zunanje presoje npr. zahtevnejših kupcev BV-QI in interne presoje.

Metal Ravne je dobil leta 1991 oceno A pri Revozu RENAULT za kakovost proizvodnje in preiskav, certifikat TÜV in leta 1992 pri Bureau Veritas QI certifikat za ISO 9001. Vsi trije so izvedli tudi presojo kakovosti RR dejavnosti. Pri TÜV je bil poudarek na laboratorijih.

#### 4 Izboljšanje kakovosti RR dela

Pri izboljšanju kakovosti RR dela veljajo takšna načela in pravila kakovosti kot pri drugih vrstah dela. Med drugim je pomembna dokumentacija in tudi formula:

$$\text{učinek} = \text{znanje} \times \text{spretnost} \times \text{motivacija}$$

Pomembno je, da razvojniki dobro poznajo in razumejo principe, metode in tehnike celovitega obvladovanja kakovosti, tako da jih uporabljajo in znajo vgrajevati v tehnološke rešitve. Še posebej pomembno je obvladovanje in uporaba:

- statističnega obvladovanja procesa
- matematično statistične analize
- Taguchi metode načrtovanja eksperimentov
- metode dela v skupinah
- presoje kakovosti procesa, izdelka in sistema
- metodi FMECA (Failures Modes, Effects and Criticality Analysis) kot analize predvidevanja možnih okvar in napak
- metode Poka-Yoke.

Za področje jeklarstva so v praksi potrjene predvsem matematično statistične analize, kjer so popularne analize korelacije in regresije.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> Standard SLS ISO 9001
- <sup>2</sup> J. Šegel: Metalurške raziskave za podporo kakovosti, Seminar Certifikat kakovosti po ISO 9001/9002/9003, Ljubljana, 1993

---

**45<sup>th</sup> SYMPOSIUM ON METALLURGY AND METALIC MATERIALS,  
SMMM-45**

**2<sup>nd</sup> SYMPOSIUM ON MATERIALS, SM-2**

**14<sup>th</sup> SLOVENIAN VACUUM SYMPOSIUM, SVS-14**

October 5–7, 1994, BernardinHotels Ltd., Portorož

organized by

INSTITUTE OF METALS AND TECHNOLOGY, LJUBLJANA  
NATIONAL INSTITUT OF CHEMISTRY, LJUBLJANA  
SLOVENIAN SOCIETY OF MATERIALS  
SLOVENIAN CHEMICAL SOCIETY: DIVISIONS OF POLYMERS AND CERAMICS  
SLOVENIAN VACUUM SOCIETY

Material scientists from Industry, Universities and Institutes are cordially invited to attend the joint SMMM-45/SM-2/SVC-14 symposium and to contribute to its scientific programme.

**The scientific programme covers**

- Synthesis of advanced metallic, polymer, ceramic and composite materials
- Development of advanced manufacturing technology
- Quality
- Mathematical modelling and computer simulation of processes and technologies
- Corrosion and destruction of materials
- Advanced thermal treatment
- Characterization of materials
- Vacuum technique and technology
- Thin films and surfaces
- Tribology
- Environmental protection

Exhibitors will be able to present their latest products and equipment in a Technical Session.

During the Symposium a technical exhibition of materials, equipment and scientific literature will be held.

The Symposium languages will be Slovene and English.

You are invited to submit contributed papers in the fields of the scientific programmes of SMMM-45, SM-2 and SVS-14. There will be plenary sessions for invited lecturers, oral sessions for young scientists and poster sessions.

The Symposium Proceedings will be published as a special issue of the Slovenian scientific journal **Metals, Alloys, Technologies.**

The best young scientists' contributions will each be awarded 300 DEM equivalent in for topics (Metallurgy and Metallic Materials, Ceramics, Polymers and Vacuum Technique).

Young scientists are kindly requested to mark their manuscript clearly with the symbol MR.

**Contact address:** Dr. M. Jenko, Organizing Committee,  
IMT Ljubljana, 61001 Ljubljana,  
Box 431, Slovenia  
Phone: 386 61 125 11 61, Fax: 386 61 213 780  
e-mail: monika.jenko@quest.arnes.si

---

## Primerjalno preizkušanje obrabne obstojnosti orodnih jekel

### Comparative Testing of Resistance to Wear of Tool Steels

J. Vižintin, E. Tomšič, *Fakulteta za strojništvo, Laboratorij za tribologijo, Ljubljana*

F. Uranc, F. Grešovnik, J. Šegel, *Metal Ravne d.o.o., Ravne na Koroškem*

*Opis simulacije obremenitvenega kolektiva pri valjanju, način izbire modelov in postopek preizkušanja za raziskavo obrabe. Obrabno obstojnost orodnih in hitroreznih jekel, ki se uporabljajo za delovne valje, smo izmerili v paru z materialoma valjancev OC 100ex. in Prokron 12sp.. Koeficiente trenja, obrabo in poškodbe kontaktnih površin smo vrednotili v odvisnosti od časa.*

*Ključne besede: primerjalno preizkušanje, hladno valjanje, obraba orodnih in hitroreznih jekel, koeficient trenja*

*The simulation of contact stresses at metal rolling process, the choice of test models for wear analysis and process of testing are described. Resistance to wear of tool steels for working rolls was measured in contact with strip from steel OC 100ex. and Prokron 12sp.. Friction coefficient, wear rate and damages of contact surfaces were determined in function of test time.*

*Key words: comparative testing, cold rolling, wear of tool and high speed steels, friction coefficient*

#### 1 Uvod

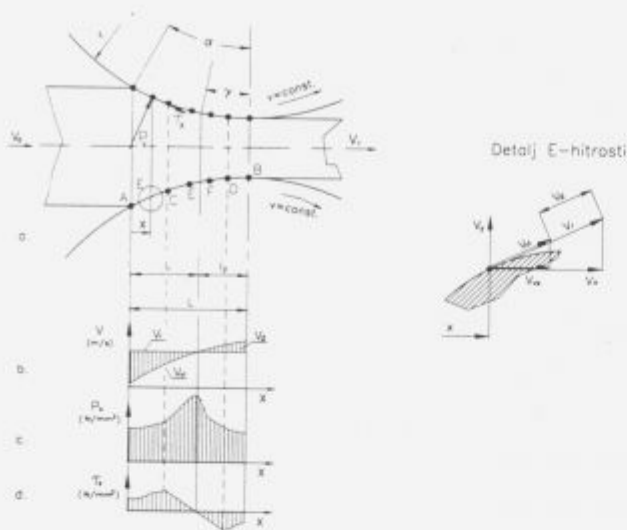
Železarna Ravne izdeluje valje za valjarniške stroje iz orodnih in hitroreznih jekel. Obrabna obstojnost valjev je pomemben parameter pri procesu valjanja. Kot obrabno obstojnost razumemo poleg odpornosti valjev proti obrabi tudi odpornost proti lepljenju valjanca, nastanku razpok, luščenju površin, itd.. Na obrabno obstojnost valjev vplivamo s pravilno izbiro materiala, termično in mehansko obdelavo, mazanjem in hlajenjem valjev. Obrabno obstojnost orodnih in hitroreznih jekel, ki se uporabljajo za valje, bi lahko določili na procesu valjanja, toda stroški preizkušanja bi bili v tem primeru visoki. Zaradi cenenosti in enostavnosti preizkušanja uporabljajo raziskovalci za določitev obrabne obstojnosti materialov za valje primerjalno preizkušanje na modelnih preizkuševališčih.

Sven-Erik Lundberg<sup>1</sup> je raziskoval obrabo delovnega valja izdelanega iz orodnega jekla za delo v vročem pri vročem valjanju nerjavnega in konstrukcijskega jekla. Za raziskavo je skonstruiral modelni sistem, ki je simuliral kinematiko in obremenitve pri vročem valjanju. V Japonski jeklarni Katsuta<sup>2</sup>, ki izdeluje valje Sendzimir in njihove nadomestne dele v sodelovanju z združenjem T. Sendzimir, so razvili interno testno metodo za kontrolo obrabne obstojnosti orodnih in hitroreznih jekel, ki jih

uprabljajo za Sendzimir valje. Obrabno obstojnost merijo na modelu čistega drsenja (Pin on disc) in modelu čistega izmeničnega drsenja.

B. M. Shukla, P. C. Nautiyal, V. R. K. Sastry<sup>3</sup> so raziskovali obrabne procese kontaktnih površin pri plastični deformaciji. Preizkuse so izvedli na Amslerjevem kotalnem merilniku trenja in obrabe tip A135. Preizkušane iz kaljenega jekla je simuliral orodje, medtem ko je preizkušane iz mehkega jekla simuliral obdelovanec. Obremenitev med preizkušancema je bila takšna, da se je kontaktna površina na preizkušancu iz mehkega jekla plastično deformirala. Določali so obrabo preizkušancev, trenje in obrabne mehanizme pri mazanju z mineralnimi in rastlinskimi olji.

V tem prispevku so prikazani rezultati raziskave obrabne obstojnosti orodnih in hitroreznih jekel, ki se uporabljajo za delovne valje pri hladnem valjanju. Raziskavo obrabne obstojnosti smo izvedli tako, da smo na modelu valjanja, modelu čistega izmeničnega drsenja in modelu čistega drsenja simulirali obremenitveni kolektiv (drsnost hitrosti in tlačne napetosti) med delovnim valjem in valjancem. Obrabno obstojnost hitroreznih in orodnih jekel smo izmerili v paru z materialoma valjancev OC 100ex. in Prokron 12sp.. Po preizkusih smo obrabljene površine analizirali na optičnem mikroskopu in drugih analiznih aparatih.



**Slika 1.** Model procesa hladnega valjanja  $V_a$ -drсна hitrost (m/s)  $V_r$ -obodna hitrost valja (m/s),  $V_{vl}$ -hitrost valjanca (m/s),  $V_o$ -vstopna hitrost valjanca (m/s),  $V_i$ -izstopna hitrost valjanca (m/s),  $P_x$ -tlačna napetost (N/mm<sup>2</sup>),  $t_x$ -strižna napetost (N/mm<sup>2</sup>).

**Figure 1.** Model of cold rolling  $V_a$ -slip speed (m/s),  $V_r$ -tangencial speed of roll (m/s),  $V_{vl}$ -strip speed (m/s),  $V_o$ -strip speed of the entry (m/s),  $V_i$ -strip speed of the exit (m/s),  $P_x$ -normal stress (N/mm<sup>2</sup>),  $t_x$ -shear stress (N/mm<sup>2</sup>).

## 2 Obremenitveni kolektiv pri valjanju

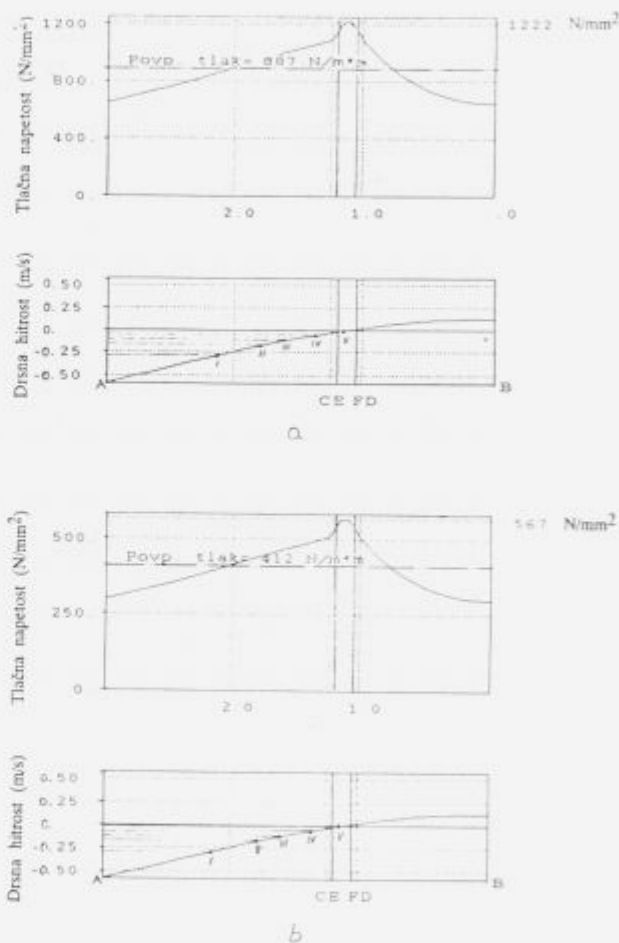
Na osnovi teorije za analizo kinematičnega in napetostnega stanja pri valjanju, ki je opisana v 4, 5 in 6 smo izdelali model procesa hladnega valjanja, ki je prikazan na **sliki 1**.

Delovni valj in valjanec se pri valjanju dotikata na dotikalni ploskvi dolžine AB. Kontakt med delovnim valjem in valjancem AB smo poimenovali deformacijska cona, ki je prikazana na **sliki 1a**. Deformacijska cona AB, v kateri se valjanec plastično deformira, je razdeljena na drsni coni AC in DB ter adhezijsko cono CD. Adhezijska cona CD se v našem primeru deli na notranje adhezijsko območje EF in zunanje adhezijsko območje CE in FD. Velikost teh območij je odvisna od vrste valjanja<sup>4</sup>. Diagrami na **sliki 1b, c in d** prikazujejo drsno hitrost ter tlačno in strižno napetost v deformacijski coni pri hladnem valjanju pločevine.

V drsni coni AC je hitrost valjanca  $V_{vl}$  manjša od obodne hitrosti delovnega valja  $V_r$ . V drsni coni DB pa je hitrost valjanca večja od obodne hitrosti delovnega valja. Razlika med obodno hitrostjo delovnega valja  $V_r$  in hitrostjo valjanca  $V_{vl}$  je drsna hitrost med delovnim valjem in valjancem. V adhezijski coni CD spremeni smer delovanja drsna hitrost (**slika 1b**) in strižna napetost (**slika 1d**), tlačna napetost pa doseže maksimalno vrednost (**slika 1c**).

Na osnovi teorije, ki je opisana v literaturi 4, 5 in 6 in modela, ki je prikazan na **sliki 1**, smo izdelali računalniški program za izračun obremenitvenega kolektiva v deformacijski coni pri hladnem valjanju pločevine. S programom

smo izračunali obremenitveni kolektiv, za premer valja 120mm, vstopno debelino pločevine 0.55mm, izstopno debelino pločevine 0.4mm, hitrostjo valjanja 2.5m/s in koeficient trenja 0.1. Material valjanca (pločevine) je bil OC 100ex. in Prokron 12sp. Podatke za izračun smo dobili v Železarni Ravne in Železarni Jesenice. Izračunane vrednosti za obremenitveni kolektiv v deformacijski coni AB, ki smo jih dobili pri simulaciji valjanja pločevine iz OC 100ex. in Prokrona 12sp., so prikazane na **sliki 2a, b**.

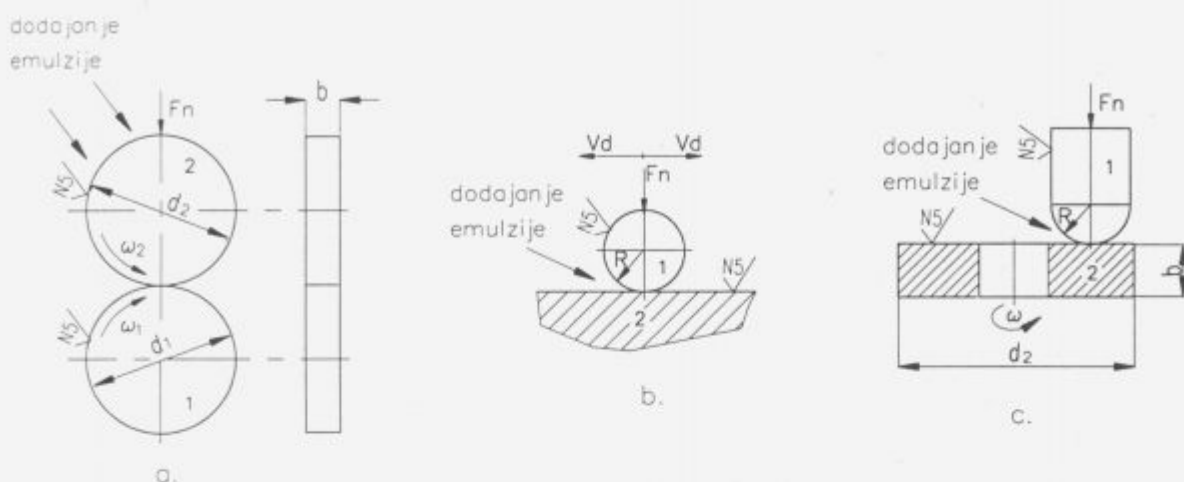


**Slika 2.** Izračunane vrednosti za obremenitveni kolektiv: vstopna debelina pločevine 0.55mm, izstopna debelina pločevine 0.4mm, hitrost valjanja 2.5m/s, koeficient trenja 0.1

- a. Material valjanca OC 100ex. Drsna hitrost I=0.3m/s, II=0.15m/s, III=0.1m/s, IV=0.06m/s, V=0.01m/s.
- b. Material valjanca Prokron 12sp. Drsna hitrost I=0.3m/s, II=0.15m/s, III=0.1m/s, IV=0.06m/s, V=0.01m/s.

**Figure 2.** Calculated normal stresses and slip speed at cold rolling: thickness of strip before rolling 0.55mm, thickness of strip after rolling 0.4mm, speed of rolling 2.5m/s, friction coefficient 0.1.

- a. Strip from steel OC 100ex. Slip speed I=0.3m/s, II=0.15m/s, III=0.1m/s, IV=0.06m/s, V=0.01m/s.
- b. Strip from steel Prokron 12sp. Slip speed I=0.3m/s, II=0.15m/s, III=0.1m/s, IV=0.06m/s, V=0.01m/s.



Slika 3. Izbrani modeli za preizkušanje: a. Model valjanja,  $d_1=d_2=40\text{mm}$ ,  $b=10\text{mm}$  b. Model čistega izmeničnega drsenja,  $R=3\text{mm}$ . Model čistega drsenja,  $R=3\text{mm}$ ,  $d_2=40\text{mm}$ ,  $b=10\text{mm}$ .

Figure 3. Selected testing models: a. Rolling model (Amsler tester),  $d_1=d_2=40\text{mm}$ ,  $b=10\text{mm}$  b. Oscillating model,  $R=3\text{mm}$ . c. Sliding model (Pin on disc),  $R=3\text{mm}$ ,  $d_2=40\text{mm}$ ,  $b=10\text{mm}$ .

### 3 Izbira modelov in modelnih preizkuševališč

Slika 3a, b in c prikazuje izbrane modele za preizkušanje, na katerih smo simulirali obremenitveni kolektiv na dotikalni ploskvi med delovnim valjem in valjancem pri hladnem valjanju pločevine.

Z modelom valjanja smo popisali kontakt valja s pločevino v deformacijski coni AB, kjer nastopa kombinacija kotaljenja in drsenja delovnega valja po valjancu. Z valjem 1 smo simulirali delovni valj, ki je bil izdelan iz orodnega jekla, medtem ko smo z valjem 2 simulirali valjanec, ki smo ga izdelali iz materiala valjanca. Drсно hitrost v deformacijski coni AB smo dosegli z različno obodno hitrostjo valja 1 in 2. Preizkušanje po modelu valjanja smo opravili na kotalnem merilniku trenja in obrabe.

Za popis stanja v adhezijski coni CD smo izbrali model čistega izmeničnega drsenja. Spremembo smeri delovanja drsne hitrosti in strižne napetosti v coni CD smo dosegli z izmeničnim drsenjem valjčka 1 po mirujoči ploščici 2. Valjček, ki je simuliral delovni valj je bil izdelan iz orodnega jekla, ploščica pa je predstavljala valjanec in je bila izdelana iz materiala valjanca. Preizkušanje po modelu čistega izmeničnega drsenja smo izvedli na frekvenčnem merilniku trenja in obrabe.

Model čistega drsenja smo izbrali za simulacijo čistega drsenja v deformacijski coni AB. Čisto drsenje v kontaktu smo dosegli z vrtenjem valja 1 po mirujočem valjčku 2. Valj je simuliral valjanec, medtem ko je valjček simuliral delovni valj iz orodnega jekla. Kontaktno površino valjčka smo izdelali v obliki polkrogle. Preizkušanje po modelu čistega drsenja smo opravili na merilniku valjček-valj.

Na vseh izbranih modelih za preizkušanje je bila velikost pritiskne sile takšna, da je bil maksimalni tlak v kontaktu med preizkušancema enak povprečnemu tlaku v deformacijski coni AB, slika 2. Na modelu čistega izmeničnega drsenja smo morali za doseg željene tlačne napetosti v kontaktu med preizkušancema zožati širino kontakta, ki je bila običajno pri takih preizkusih 16mm. Pri materialu valjanca iz OC 100ex. je bila v našem primeru širina kontakta 4mm, pri materialu valjanca Prokron 12sp. pa 8mm. Z modelom valjanja smo simulirali drsno hitrost, ki smo jo odbrali v točki I in IV (slika 2). Točka I je predstavljala največjo drsno hitrost, točka IV pa najmanjšo drsno hitrost, ki smo jo lahko simulirali s tem modelom. Z modelom čistega izmeničnega drsenja smo simulirali drsno hitrost v točki V, ki leži znotraj adhezijske cone CD. Da bi ugotovili vpliv izmenične drsne hitrosti na obrabo smo izbrali za simulacijo na tem modelu tudi točko II, slika 2. Na modelu čistega drsenja smo simulirali drsno hitrost, ki smo jo odbrali v točki I in III. Točko I smo izbrali zato, da smo lahko primerjali rezultate, ki smo jih dobili s preizkusom na tem modelu z rezultati, ki smo jih dobili na modelu valjanja.

Pri hladnem valjanju pločevin je delovni proces valjanja hlajen s hladilno mazalno emulzijo, zato smo tudi naše modelne preizkuse hladili s 5% hladilno-mazalno emulzijo, ki jo uporabljajo pri hladnem valjanju v valjarni na Jesenicah. Hladilno mazalno emulzijo smo v kontakt na modelnih preizkuševališčih dovajali tako kot je prikazano na sliki 3.

### 4 Materiali in opis preizkušanja

V tabeli 1 so prikazani vsi materiali za delovne valje, materiali valjanca in obremenitveni kolektivi, pri katerih smo izvedli preizkušanje na modelu valjanja, modelu čistega izmeničnega drsenja in modelu čistega drsenja. Za vsako

**Tabela 1:** Izvedeni preizkusi na modelnih preizkuševališčih.

**Table 1:** Realized tests on testing models.

Mat. valjanca	OC 100 exp.				Prokron 12 Sp			
	Drсна hitrost (m/s)				Drсна hitrost (m/s)			
Pogoji preizkušanja	0.15, 0.3		0.01, 0.1		0.15, 0.3		0.01, 0.1	
Mat. za delovni valj	Temperatura preizkušanja (°C)				Temperatura preizkušanja (°C)			
	20	90	20	90	20	90	20	90
BRM1		X		X		X		X
BRM2	X	X	X	X	X	X	X	X
BR885		X		X		X		X
OSV1	X	X	X	X	X	X	X	X
UTOP Mo5	X	X	X	X	X	X	X	X
UTOP Mo6	X	X	X	X	X	X	X	X
OCR 12vms		X		X		X		X

preizkušano jeklo smo pri določenem obremenitvenem kolektivu izvedli tri preizkuse.

Delovne valje v Železarni Ravne najprej mehansko obdelajo, nato pa sledi toplotna obdelava. Po toplotni obdelavi delovne valje še brusijo. Valji in valjčki iz orodnih in hitroreznih jekel, ki smo jih preizkušali, so bili po mehanski obdelavi kaljeni v vakumski peči pri zaščitni atmosferi dušika ter nato še popuščani na zraku. Preizkušanci iz materiala valjanca so bili mehansko obdelani in žarjeni. Preizkušancem iz materiala orodnega in hitroreznega jekla smo najprej izmerili mikrotldoto in hrapavost kontaktne površine. Za preizkus na modelu valjanja smo preizkušance iz orodnih in hitroreznih jekel pred preizkusom še tehtali. Med preizkusom smo zapisovali koeficient trenja. Časovno odvisnost obrabe in poškodbe kontaktne površine smo določili tako, da smo preizkus prekinjali in sicer pri 2000, 10000 ter pri 20000 ciklih. Za preizkuse smo skonstruirali vpenjalno pripravo, ki je omogočila izpenjanje preizkusnega para iz preizkuševališča, določitev količine obrabljenega materiala in nato nastavitev preizkuševalnega para na isto pozicijo, ki jo je par imel pred prekinitvijo preizkusa. Količino obrabe preizkušancev za model valjanja smo določili s tehtanjem, za ostala dva modela pa smo z optičnim mikroskopom izmerili širino obrabnih kalot na valjčkih. Iz količine obrabljenega materiala ter širine obrabnih kalot smo nato izračunali volumen obrabljenega materiala za preizkušance iz orodnih in hitroreznih jekel. Poškodbe kontaktnih površin na valjih in valjčkih smo analizirali in poslikali z optičnim mikroskopom. Pri 20000 ciklih, smo poleg določitve količine obrabe izmerili še hrapavost in mikrotldoto obrabljenih površin valjev in valjčkov, ki so simulirali delovni valj.

## 5 Opis rezultatov

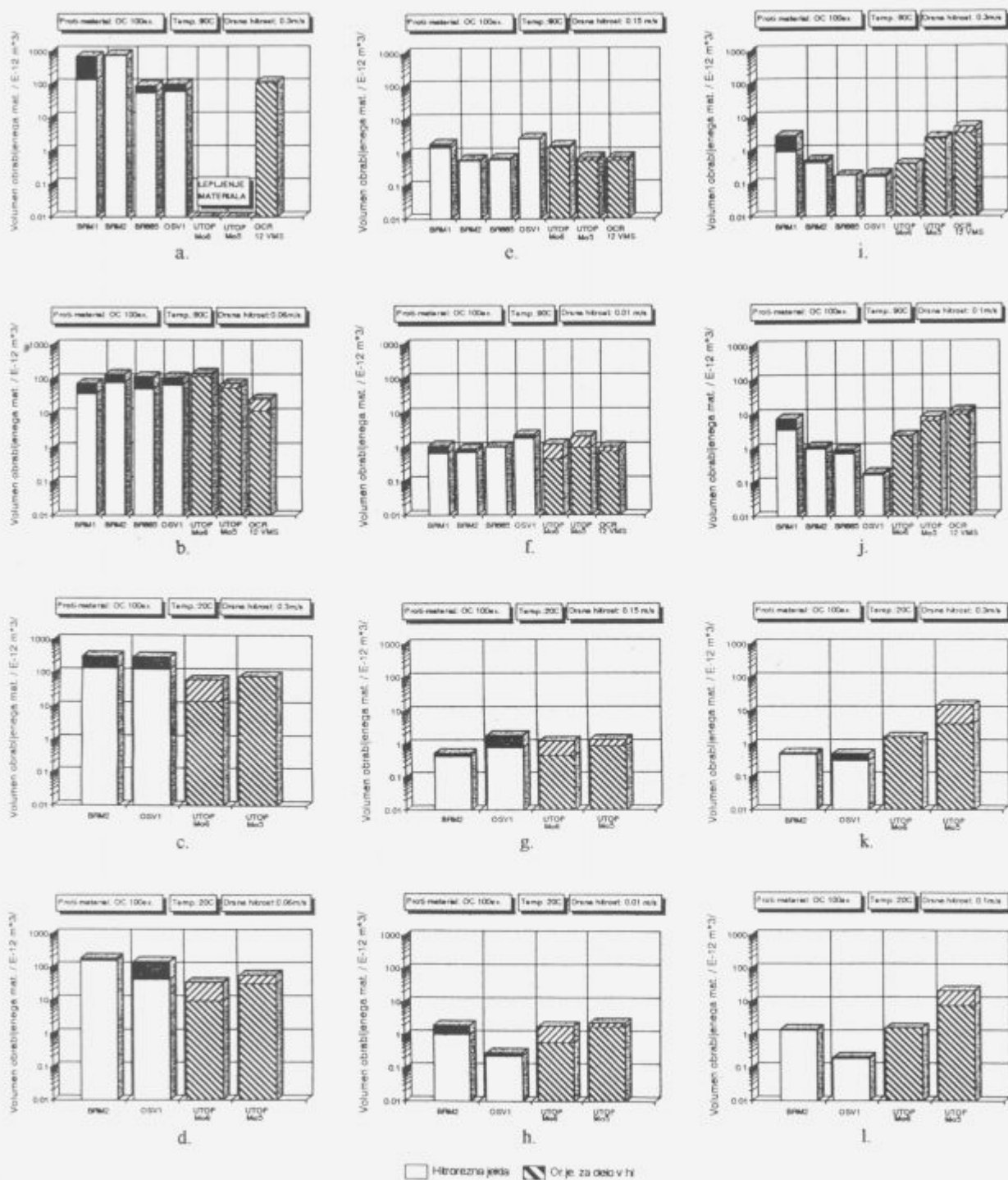
**Slika 4** prikazuje volumen obrabljenega materiala v m<sup>3</sup> pri 20000 ciklih za orodna in hitrorezna jekla v paru z mate-

rialom valjanca OC 100ex.

Na slikah **4a, b, c in d** je prikazan volumen obrabljenega materiala za različne obremenitvene kolektive pri preizkušanju na modelu valjanja. Največji volumen obrabljenega materiala smo na modelu valjanja izmerili za hitrorezno jeklo BRM1 in BRM2 pri drsni hitrosti 0.3m/s in temperaturi preizkušanja 90°C, slika 4a. Pri ostalih hitroreznih jeklih smo ugotovili, da drsna hitrost in temperatura preizkušanja nimata posebnega vpliva na volumen obrabljenega materiala (**slika 4a, b, c in d**). Pri jeklu Utop Mo5 in Utop Mo6 se je pri temperaturi preizkušanja 90°C in drsni hitrosti 0.3m/s pojavilo lepljenje materiala valjanca (slika 4a). Za ostale drsne hitrosti in temperature smo ugotovili, da nimajo vpliva na volumen obrabljenega materiala pri orodnih jeklih. **Sliki 4c in d** nam prikazata, da je volumen obrabljenega materiala pri temperaturi preizkušanja 20°C za hitrorezna jekla večji kot za orodna jekla.

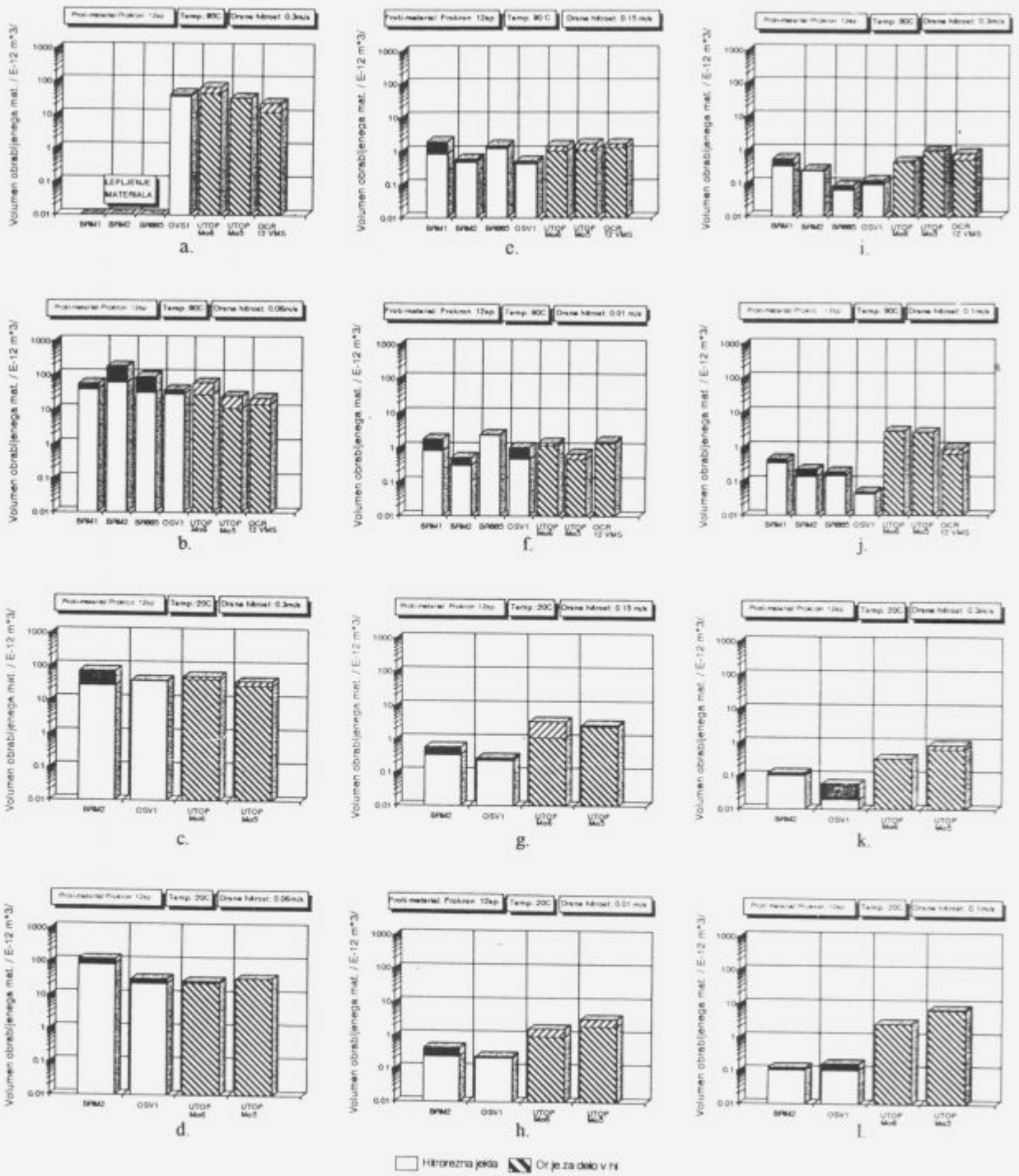
Pri preizkušanju na modelu čistega izmeničnega drsenja je bil volumen obrabljenega materiala za orodna in hitrorezna jekla pri vseh obremenitvenih kolektivih zelo podoben (**slika 4e, f, g in h**).

**Slike 4i, j, k in l** nam prikazujejo volumen obrabljenega materiala za orodna in hitrorezna jekla, ki smo ga izmerili na modelu čistega drsenja pri različnih obremenitvenih kolektivih. Pri vseh obremenitvenih kolektivih se je volumen obrabljenega materiala zmanjševal od hitroreznega jekla BRM1 proti OSV1 in nato naraščal od orodnega jekla Utop Mo6 do orodnega jekla OCR 12vms. Najmanjši volumen obrabljenega materiala smo izmerili za hitrorezno jeklo OSV1, največjega pa za orodno jeklo OCR 12vms. Pri manjši drsni hitrosti smo izmerili večji volumen obrabljenega materiala, kot pri večji drsni hitrosti. Temperatura preizkušanja ni posebno vplivala na volumen obrabljenega materiala.



Slika 4. Volumen obrabljenega materiala za orodna in hitronzna jekla pri materialu valjanca OC 100ex. in 20000 ciklov a+d. Model valjanja, e+h. Model čistega izmeničnega drsenja, i+l. Model čistega drsenja.

Figure 4. Wear volume of material of the tool and high speed steels at strip from OC 100ex. and 20000 cycles. a+d. Rolling model, e+h. Oscillating model, i+l. Sliding model(Pin on disc).



Slika 5. Volumen obrabljenega materiala za orodna in hitrorezna jekla pri materialu valjanca Prokron 12sp. in 20000 ciklov. a+d. Model valjanja, e+h. Model čistega izmeničnega drsenja, i+l. Model čistega drsenja.

Figure 5. Wear volume of material of the tool and high speed steels at strip from Prokron 12sp. and 20000 cycles. a+d. Rolling model, Oscillating model, e+h. Sliding model (Pin on disc).



Slika 5 prikazuje volumen obrabljenega materiala v m<sup>3</sup> pri 20000 ciklih za orodna in hitorezna jekla v paru z materialom valjanca Prokron 12sp..

Na slikah 5a, b, c in d je prikazan volumen obrabljenega materiala za različne obremenitvene kolektive pri preizkušanju na modelu valjanja. Pri drsni hitrosti 0.3m/s in temperaturi preizkušanja 90°C se je pojavilo lepljenje materiala valjanca iz Prokron 12sp., na hitorezna jekla BRM1, BRM2 in BR885 (slika 5a). Pri istih pogojih smo za hitorezno jeklo OSV1 in vsa orodna jekla izmerili podoben volumen obrabljenega materiala. Pri ostalih obremenitvenih kolektivih je bil za orodna in hitorezna jekla podoben volumen obrabljenega materiala razen za hitorezno jeklo BRM2 (slika 5b, c in d).

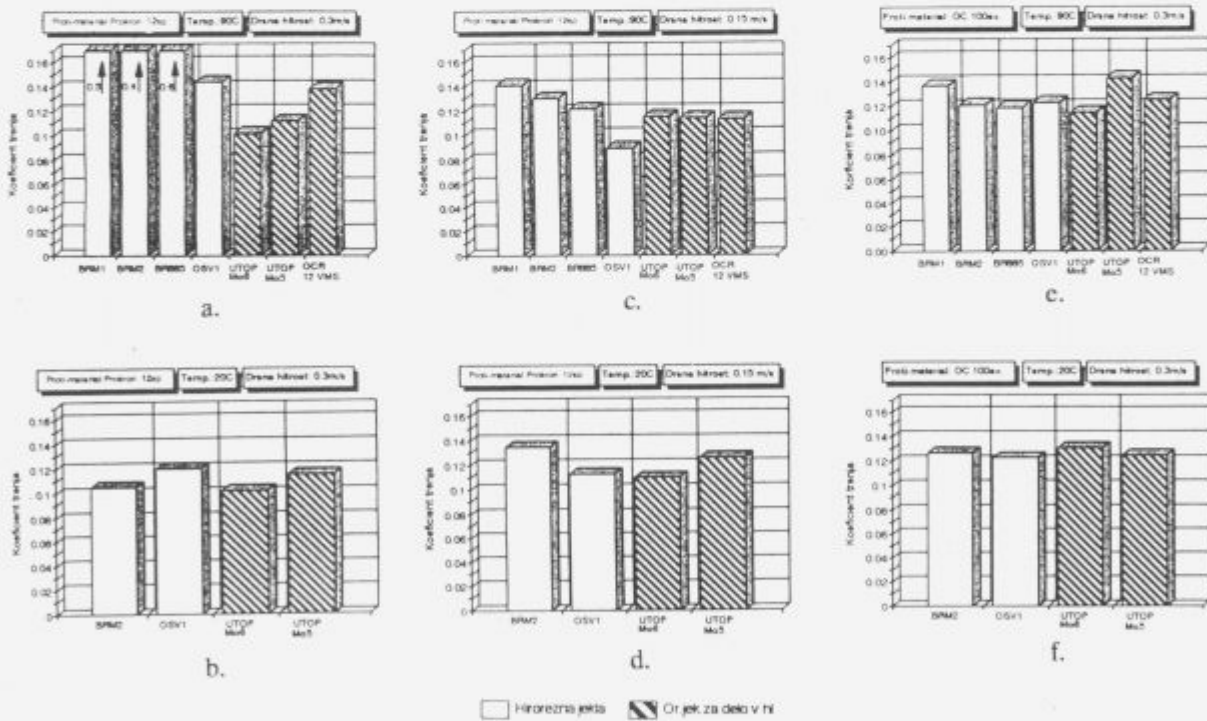
Pri preizkušanju z modelom čistega izmeničnega drsenja smo za vse obremenitvene kolektive izmerili najmanjši volumen obrabljenega materiala za hitorezni jekli BRM2 in OSV1 (slika 5e, f, g in h). Ostala hitorezna jekla in tudi vsa orodna jekla imajo večji volumen obrabljenega materiala.

Slike 5i, j, k in l prikazujejo volumen obrabljenega materiala, ki smo ga izmerili na modelu čistega drsenja. Pri vseh obremenitvenih kolektivih smo izmerili pri hitoreznejih jeklih manjši volumen obrabljenega materiala kot pri orodnih jeklih.

Slika 6 prikazuje povprečni koeficient trenja za nekatere obremenitvene kolektive. Pri temperaturi preizkušanja 90°C se je koeficient trenja pri vseh modelih spreminjal od 0.1 do 0.15. Pri temperaturi preizkušanja 20°C pa se je koeficient trenja spreminjal od 0.1 do 0.12 za vse modele. Za preizkusne pare, pri katerih smo ugotovili lepljenje materiala valjanca na valj (Slika 4a in 5a) je koeficient trenja narasel do vrednosti 0.6 (slika 6a).

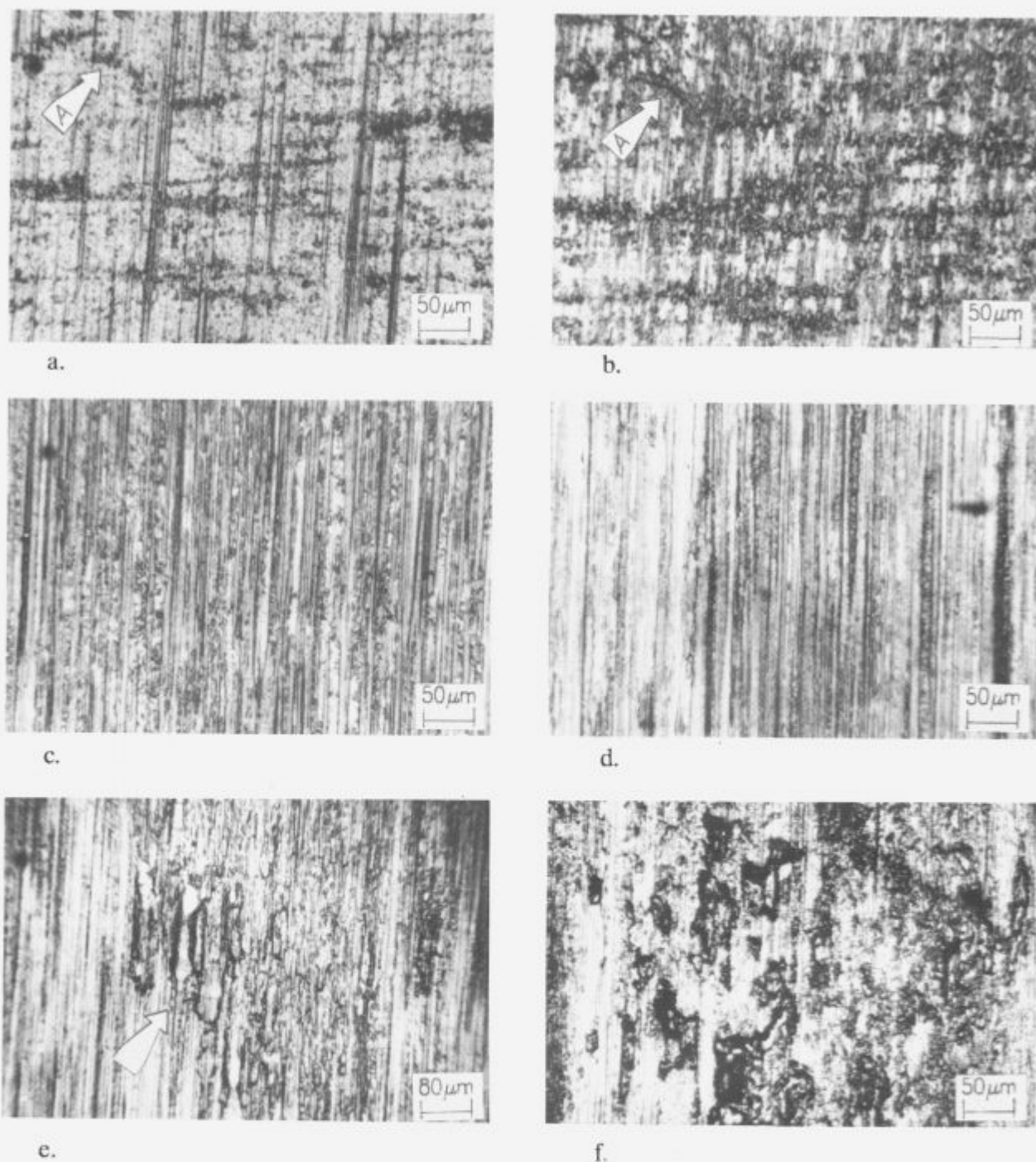
### 6 Diskusija

Slika 7 prikazuje poškodbe kontaktnih površin valjev iz hitoreznega jekla BRM2 in orodnega jekla Utop Mo5, ki smo jih preizkušali na modelu valjanja. Na sliki 7a, b je prikazan delček kontaktne površine valja iz hitoreznega



Slika 6. Koeficienti trenja a+b. Model valjanja, c+d. Model čistega izmeničnega drsenja, e+f. Model čistega drsenja.

Figure 6. Friction coefficient a+b. Rolling model, c+d. Oscillating model, e+f. Sliding model(Pin on disc).



**Slika 7.** Poškodbe kontaktnih površin valjev, ki smo jih preizkušali na modelu valjanja. **a.** BRM2,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , mat. valjanca OC 100ex., po 2000 ciklih, **b.** BRM2,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , mat. valjanca OC 100ex., po 20000 ciklih, **c.** BRM2,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , mat. valjanca OC 100ex., po 20000 ciklih, **d.** Utop Mo5,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , mat. valjanca OC 100ex., po 20000 ciklih, **e.** BRM2,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , mat. valjanca Prokron 12sp., po 2000 ciklih, **f.** Utop Mo5,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , mat. valjanca OC 100ex., po 20000 ciklih.

**Figure 7.** Damages of contact surfaces of rolls at testing by rolling model. **a.** BRM2,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , strip steel OC 100ex., after 2000 cycles, **b.** BRM2,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , strip steel OC 100ex., after 20000 cycles, **c.** BRM2,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , strip steel OC 100ex., after 20000 cycles, **d.** Utop Mo5,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , strip steel OC 100ex., after 20000 cycles, **e.** BRM2,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , strip steel Prokron 12sp., after 2000 cycles, **f.** Utop Mo5,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , strip steel OC 100ex., after 20000 cycles.

jekla BRM2, za katerega smo na modelu valjanja izmerili največji volumen obrabljenega materiala pri temperaturi preizkušanja 90°C, drsni hitrosti 0.3m/s in materialu valjanca OC 100ex. (slika 4a). Slika 7a prikazuje izgled kontaktne površine pri 2000 ciklih, slika 7b pa izgled iste kontaktne površine pri 20000 ciklih. Iz primerjave obeh slik vidimo, da se je kontaktna površina sčasom preizkusa obrabljala. Raze od mehanske obdelave so na sliki 7b manj vidne, kot pa na sliki 7a. Po opravljenih 20000 ciklih se je površina črno obarvanih površin močno povečala. Puščica A na sliki 7a in b nam prikazuje primer povečanja črno obarvane površine. Menimo, da so črno obarvane površine posledica adhezije in povišane kontaktne temperature. Pri ostalih drsnih hitrostih in temperaturah so bile poškodbe kontaktne površine manj izrazite. Slika 7c prikazuje kontaktno površino hitroreznega jekla BRM2 pri temperaturi preizkušanja 20°C in drsni hitrosti 0.3m/s. Po izgledu površine ocenjujemo, da se je poleg abrazije pojavila tudi adhezija, ki pa sta imeli manjši učinek kot v prejšnjem primeru, saj je bil volumen obrabljenega materiala hitroreznega jekla BRM2 bistveno manjši (slika 4c).

Na sliki 7d je prikazana kontaktna površina valja iz orodnega jekla Utop Mo5 pri temperaturi preizkušanja 20°C in drsni hitrosti 0.3m/s. Iz primerjave slik 7c in 7d vidimo, da je mehanizem obrabe kontaktne površine orodnega jekla Utop Mo5 podoben, vendar manj izrazit kot pri hitroreznem jeklu BRM2.

Pri preizkušanju orodnega jekla BRM2 v paru z materialom valjanca Prokron 12sp., temperaturi 90°C in drsni hitrosti 0.3m/s se je pojavilo lepljenje (slika 5a). Puščica na sliki 7e prikazuje mesto lepljenja materiala med valjancem iz Prokron 12sp. in valjem iz BRM2 po opravljenih 2000 ciklih. Pri isti drsni hitrosti in temperaturi preizkušanja, vendar pri materialu valjanca OC 100ex., pa se je pojavilo lepljenje materiala med valjancem in orodnim jeklom Utop Mo5 (slika 4a in 7f). Iz slike 7e in 7f vidimo, da ima na nastanek in mehanizem lepljenja materiala vpliv izbira materiala delovnega valja v kombinaciji z materialom valjanca.

Na sliki 8 so prikazane poškodbe obrabnih kalot na valjčkih, ki smo jih preizkušali na modelu čistega izmehičnega drsenja. Slika 8a prikazuje obrabno kaloto valjčka iz hitroreznega jekla BRM2 po opravljenih 20000 ciklih, pri temperaturi preizkušanja 90°C, drsni hitrosti 0.15m/s in materialu valjanca OC 100ex.. Iz slike 8a sklepamo, da je bila prisotna abrazija in adhezija. Na sliki 8b je prikazana obrabna kalota na valjčku iz BRM2, pri temperaturi preizkušanja 20°C, drsni hitrosti 0.15m/s in materialu valjanca OC 100ex.. Pri temperaturi preizkušanja 20°C (slika 8b) se je poleg abrazije pojavila tudi adhezija. Puščica na sliki 8b prikazuje adhezijsko področje v obrabni kaloti.

Na sliki 8c je prikazana obrabna kalota valjčka iz BRM2 pri preizkušanju v paru z materialom valjanca Prokron 12sp. in temperaturi preizkušanja 20°C po opravljenih 10000 ciklih, slika 8d pa prikazuje isto obrabno kaloto po opravljenih 20000 ciklih. Opazili smo, da se je poleg abrazije pojavilo tudi začetno utrujanje površine

obrabne kalote. Na površini obrabne kalote so se pojavile začetne jamice (puščica A). Iz primerjave slik tudi vidimo, da se je obraba valjčka povečala saj je širina obrabne kalote po opravljenih 20000 ciklih večja kot po 10000 ciklih.

Na valjčku iz Utop Mo6 (slika 8e) smo pri istem obremenitvenem kolektivu ocenili, da je bila obraba valjčka posledica abrazije, saj so v obrabni kaloti dobro vidne globoke raze. Iz širine obrabnih kalot se vidi, da je bila obraba valjčka iz Utop Mo6 (slika 8e) večja kot pri valjčku iz BRM2 (slika 8d in 5g).

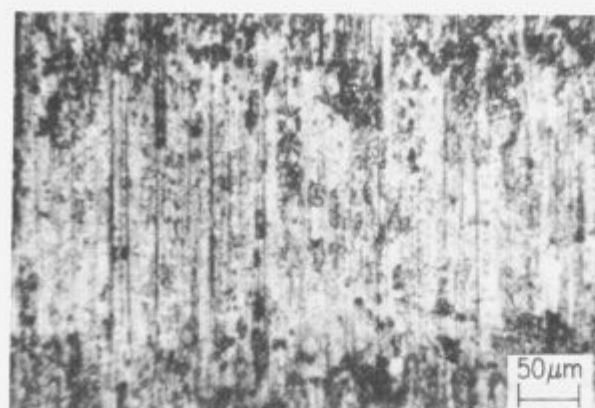
Slika 9 prikazuje poškodbe obrabnih kalot valjčkov, ki smo jih preizkušali na modelu čistega drsenja. Slika 9a prikazuje obrabno kaloto valjčka iz BRM2 po opravljenih 20000 ciklih, pri temperaturi preizkušanja 90°C, drsni hitrosti 0.3m/s in materialu valjanca OC 100ex. V obrabni kaloti vidimo globoke raze, ki so posledica abrazije in majhne poškodbe, ki so posledica adhezije. Pri isti temperaturi preizkušanja in drsni hitrosti, vendar pri materialu valjanca Prokron 12sp. pa je bila površina obrabne kalote bolj gladka (slika 9b). Pri preizkušanju v paru z materialom valjanca Prokron 12sp., temperaturi preizkušanja 20°C in po opravljenih 10000 ciklih smo zasledili zanimiv mehanizem obrabe. Na osnovi slike 9c bi lahko zaključili, da se je pojavilo lepljenje materiala valjanca na valjček. Pri večji povečavi delčka površine obrabne kalote (slika 9d) smo ugotovili, da so se na površini obrabne kalote pojavile tanke plasti. Izmerili smo mikrottrdoto osnovnega materiala (slika 9d, puščica A) in mikrottrdoto plasti (slika 9d, puščica B). Ker sta bili mikrottrdoti skoraj enaki, sklepamo, da so plasti produkt utrujanja kontaktne površine. Na sliki 9e je prikazana obrabna kalota valjčka Utop Mo6 po opravljenih 20000 ciklih, pri temperaturi preizkušanja 90°C, drsni hitrosti 0.3m/s in materialu valjanca Prokron 12sp.. V primerjavi z valjčkom iz BRM2 (slika 9b) so se v obrabni kaloti pojavile zelo globoke raze zaradi abrazije. V razi, ki jo na sliki 9e prikazuje puščica, smo opazili tudi znake adhezije. Vidimo tudi, da je bila obraba valjčka iz Utop Mo6 večja od obrabe valjčka iz BRM2 (slika 5i).

Na slikah od 9a do 9e so v obrabni kaloti vidne temne površine, za katere ocenjujemo, da so posledica visokih kontaktnih temperatur in adhezije. Sliki 9f in g prikazujeta izgled temne površine.

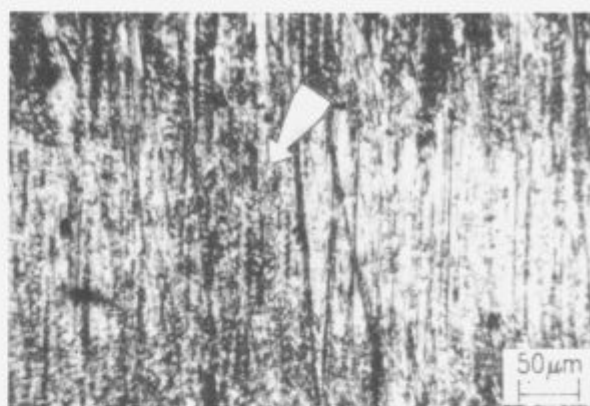
V obrabnih kalotah valjčka iz OCR 12vms smo v obrabni kaloti opazili bele površine različnih velikosti (slika 9h). Z merjenjem mikrottrdote belih površin (puščica A na sliki 9h) in osnovnega materiala (puščica B na sliki 9h), smo ugotovili, da so bele površine verjetno karbidi, saj smo jim izmerili bistveno večjo mikrottrdoto kot za osnovni material. Na sliki od 4i do 4l in od 5i do 5l vidimo, da je bila obraba OCR 12vms velika kljub velikemu številu na kontaktni površini prisotnih karbidov.

## 7 Zaključki

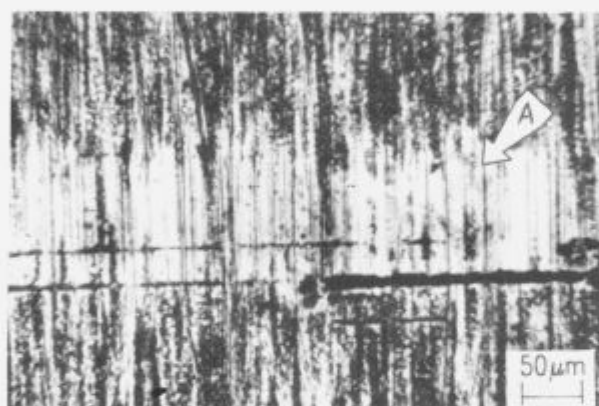
Na osnovi rezultatov preizkušanja obrabne obstojnosti orodnih in hitroreznih jekel smo ocenili, da so model valjanja, model čistega izmehičnega drsenja, model čistega drsenja primerni za simulacijo obremenitvenega kolektiva, ki smo ga izračunali za primer hladnega valjanja pločevine.



a.



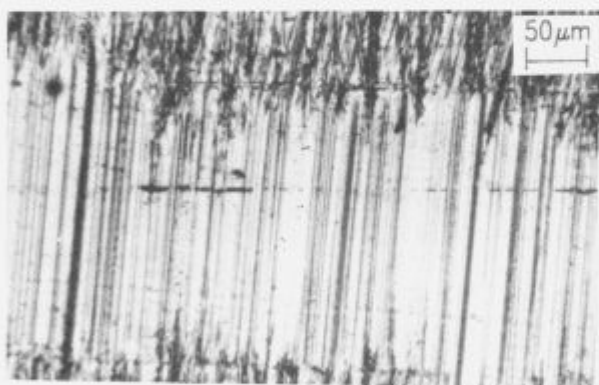
b.



c.



d.



e.

**Slika 8.** Poškodbe kontaktnih površin valjkov, ki smo jih preizkušali na modelu čistega izmeničnega drsenja. **a.** BRM2,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.15\text{m/s}$ , mat. valjanca OC 100ex, po 20000 ciklih, **b.** BRM2,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.15\text{m/s}$ , mat. valjanca OC 100ex, po 20000 ciklih, **c.** BRM2,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.15\text{m/s}$ , mat. valjanca Prokron 12sp, po 10000 ciklih, **d.** BRM2,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.15\text{m/s}$ , mat. valjanca Prokron 12sp, po 20000 ciklih, **e.** Utop Mo6,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.15\text{m/s}$ , mat. valjanca Prokron 12sp, po 20000 ciklih.

**Figure 8.** Damages of contact surfaces of cylinders at testing by oscilating model. **a.** BRM2,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.15\text{m/s}$ , strip steel OC 100ex, after 20000 cycles, **b.** BRM2,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.15\text{m/s}$ , strip steel OC 100ex, after 20000 cycles, **c.** BRM2,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.15\text{m/s}$ , strip steel Prokron 12sp, after 10000 cycles, **d.** BRM2,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.15\text{m/s}$ , strip steel Prokron 12sp, after 20000 cycles, **e.** Utop Mo6,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.15\text{m/s}$ , strip steel Prokron 12sp, after 20000 cycles.

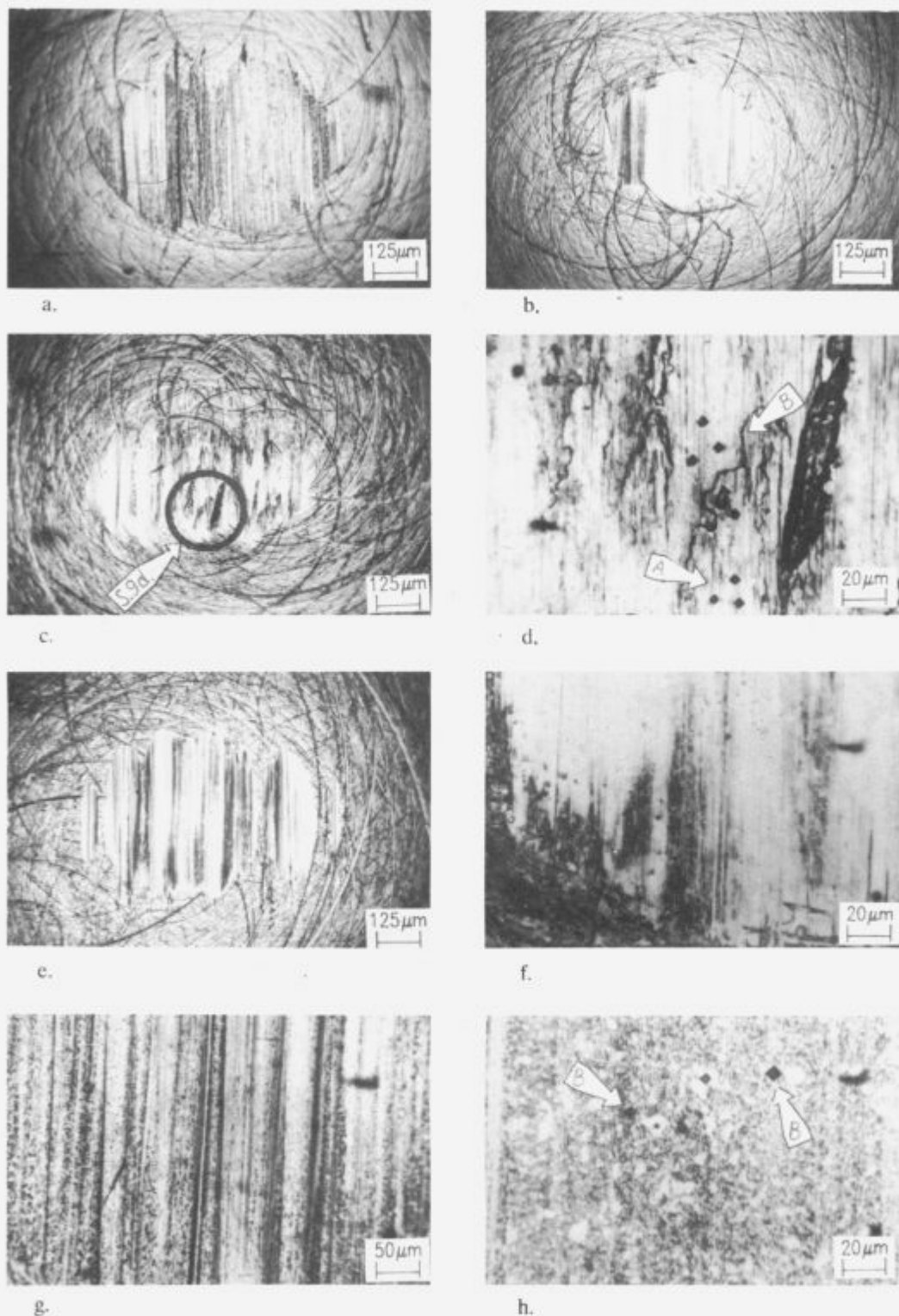
Ugotovili smo, da je imela temperatura preizkušanja vpliv na obrabo orodnih in hitroreznih jekel pri preizkušanju na modelu valjanja pri drsni hitrosti 0.3m/s. Pri preizkušanju orodnih in hitroreznih jekel na modelu čistega izmeničnega drsenja in modelu čistega drsenja temperatura preizkušanja ni imela posebnega vpliva na obrabo. Kombinacija materiala za delovni valj in materiala valjanca ter drsna hitrost so imeli pri vseh modelnih preizkušanja velik vpliv na obrabo orodnih jekel in hitroreznih jekel.

Za popolno predstavo o obrabni obstojnosti jekel, ki se

uporabljajo za delovne valje bi bilo potrebno v nadaljnjih raziskavah raziskati še vpliv hladilno mazalnega sredstva in vpliv kontakta delovnega valja s podpornimi valji.

## 8 Literatura

- <sup>1</sup> S.-E. Lundberg: Comparison of Roll Wear in Rolling of Stainless Steel and Carbon Steel in a High Temperature Test Rig; Proceedings of the 6th International Congress on Tribology Eurotrib'93, 1993 Budapest, Vol. 3, str.446-451.



**Slika 9.** Poškodbe kontaktnih površin valjčkov, ki smo jih preizkušali na modelu čistega drsenja. **a.** BRM2,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , mat. valjanca OC 100ex., po 20000 ciklih, **b.** BRM2,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , mat. valjanca Prokron 12sp., po 20000 ciklih, **c,d.** BRM2,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , mat. valjanca Prokron 12sp., po 10000 ciklih, **e.** Utop Mo6,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , mat. valjanca Prokron 12sp., po 20000 ciklih, **f,g.** Izgled temnih površin. **h.** Obrabna površina valjčka iz OCR 12vms.

**Figure 9.** Damages of contact surfaces of pins at testing by sliding model. **a.** BRM2,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , strip steel OC 100ex., after 20000 cycles, **b.** BRM2,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , strip steel n12sp., after 20000 cycles, **c,d.** BRM2,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , strip steel Prokron 12sp., after 10000 cycles, **e.** Utop Mo6,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $V_d=0.3\text{m/s}$ , strip steel Prokron 12sp., after 20000 cycles, **f, g.** Dark surfaces. **h.** Wear surface of a pin from OCR 12vms.

- <sup>2</sup> Poškodbe in obstojnost Sendzimir valjev, prevod-Železarna Ravne 1992.
- <sup>3</sup> B.M.Shukla, P.C.Nautilyal, V.R.K.Sastry: A Study of The Plastically Deformed Lubricated Contacts Using Scanning Electron Microscope; Proceedings of the 6th International Congress on Tribology Eurotrib'93, 1993 Budapest; Vol. 5, str.446-451.
- <sup>4</sup> I. Tselikov, G. S. Nikitin, S. E. Rokotoyan: The Theory of Lengthwise Rolling; Mir Publishers; 1981.
- <sup>5</sup> John A.Schey: Tribology in Metalworking, American society for metals, 1983.
- <sup>6</sup> M. Čaušević: Obrada metala valjanjem; Veselin Masleša; Sarajevo 1983.

## Reologija in premiki konstrukcijskih elementov iz zlitin z oblikovnim spominom

### Rheology and displacements of structural elements made from Shape Memory Alloys

Velej Marjan, Sava Kranj Razvojno tehnološki inštitut, Škofjeloška c.6 Kranj

Kosel Franc, Fakulteta za strojništvo, Aškerčeva 6, Ljubljana

*Proučevali smo pojav enosmernega oblikovnega spomina v zlitini Ni-Ti-Cu. Reološke lastnosti zlitine smo določili z nateznimi preizkusi, pri katerih smo vzorce obremenjevali in razbremenjevali v temperaturnem območju martenzitne faze, in s temperaturnimi preizkusi, pri katerih smo neobremenjene vzorce segreli preko temperature  $A_f$  in ohladili pod temperaturo  $M_f$ . S preizkusi dobljene nelinearne reološke zveze med napetostnim in deformacijskim tenzorem smo aproksimirali z odsekoma ravno krivuljo. Nato smo analitično določili napetostno deformacijska in premična stanja v upogibno obremenjenem konzolno vpetem nosilcu iz gradiva z oblikovnim spominom. Teoretične rezultate smo preverili s preizkusi.*

*Ključne besede: enosmerni oblikovni spomin, upogib, premiki, reologija*

*The one way shape memory effect in a Ni-Ti-Cu alloy was studied. Rheological properties were investigated by tensile tests, consisted of loading and unloading specimens below the temperature  $M_f$  and by temperature tests, consisted of warming unloaded specimens above the temperature  $A_f$  and of cooling them below the temperature  $M_f$  again. Nonlinear rheological relations between stress tensor and strain tensor, estimated by experiment, were approximated by six lines. Stresses, strains and displacements of cantilever beam, loaded by a concentrated force at its free end, were analyzed. Theoretical results of displacements of cantilever beam, subjected to bending, were verified and compared with experiments.*

*Key words: one way shape memory effect, bending, displacements, rheology*

#### 1 Uvod

V zadnjih letih je bilo raziskanih veliko zlitin z oblikovnim spominom<sup>1,2</sup>. Te zlitine imajo nekatere posebne lastnosti, ki jih druga kovinska gradiva nimajo. Lahko so npr. plastično deformirane, vendar se ali pri razbremenjevanju (t.i. psevd-elastičnost) ali pri segrevanju (enosmerni oblikovni spomin) povrnejo v prvotno obliko. Najbolj znani lastnosti teh zlitin sta še dvo ali večsmerni oblikovni spomin ter ovirana povračljivost.

Metalografske lastnosti teh zlitin so že razmeroma raziskane, veliko manj pa so raziskane možnosti analitičnega določanja mehanskih stanj teh gradiv. V prispevku smo po določitvi reoloških lastnosti pri različnih temperaturah zlitine Ni-Ti-Cu analizirali napetostna, deformacijska in premična stanja nosilcev iz te zlitine. Rezultate smo preverili s preizkusi.

#### 2 Določanje reoloških lastnosti zlitine Ni-Ti-Cu

Zlitino Ni-Ti-Cu smo izbrali zato, ker je pri sobni temperaturi v martenzitni fazi. Za določitev reoloških lastnosti obravnavava-

ne zlitine smo preizkušance iz žice premera 1.93 mm in dolžine 100 mm obremenjevali natežno in temperaturno. Natežno smo jih obremenjevali tako, da smo jih pri sobni temperaturi obremenili do specifične deformacije 6% in nato razbremenili. Nato smo jih razbremenjene segreli do temperature, pri kateri je ves martenzit prešel v avstenitno fazo in ponovno ohladili nazaj do sobne temperature.

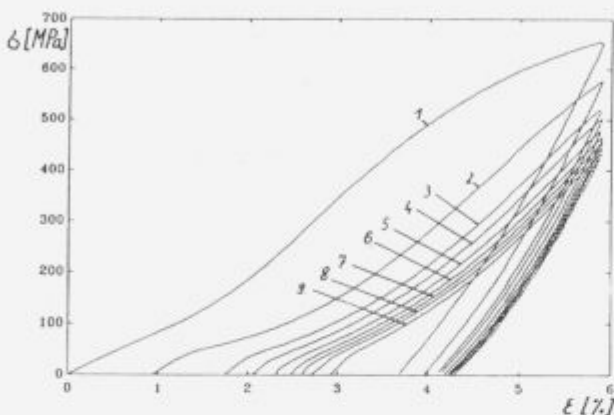
Vsak preizkušanelec je bilo devetkrat testiran po zgoraj opisanem postopku. Za vsak natezni in temperaturni cikel so značilna tri deformacijska stanja: prvo (začetno) pred začetkom nateznega obremenjevanja, drugo po končanem nateznem obremenjevanju in tretje, ki je istočasno zopet začetno stanje naslednjega napetostnega cikla, to je po končanem temperaturnem obremenjevanju. Razlika med tretjim in prvim deformacijskim stanjem predstavlja trajno deformacijo, ki je posledica nepovračljivosti, nastalih pri obremenjevanju.

Reološko krivuljo obremenjevanja in razbremenjevanja smo popisali s po tremi premicami. Na osnovi kotov med  $\epsilon$  osjo in regresijskimi premicami v  $\sigma$ - $\epsilon$  diagramu smo določili različne vrednosti Youngovih modulov ( $E_1, E_2, E_3, E_4, E_5$  in  $E_6$ )

in jih upoštevali v nadaljni analizi.

### 3 Analitično obravnavanje upogiba konzolno vpetega vitkega nosilca

Proučevali smo premično stanje vitkega ravnega nosilca po obremenitvi s točkovno silo na prostem koncu (slika 2) in razbremenitvi. Pri tem smo upoštevali aproksimirane nelinearne reološke lastnosti obravnavanega gradiva.



Slika 1. Določanje trajnih reoloških lastnosti

Figure 1. Estimation of stabilised rheological properties

Raziskali smo več različnih fizikalnih modelov, ki teoretično določajo napetostno-deformacijska in premična stanja. Na osnovi analize in primerjave s preizkusi smo ugotovili, da najbolj ustrezajo predpostavke, ki veljajo za mehanska stanja v gradivih, ki se nahajajo v elasto-plastičnem območju ob upoštevanju teorije velikih deformacij. Notranji moment v nosilcu ( $M_z$ ) je določen z izrazom:

$$M_z = - \int_A \sigma(y) \cdot y \cdot dA \quad (1)$$

Ravnotežno stanje pri obremenjevanju je določeno s sledečo nelinearno diferencialno enačbo<sup>3</sup>:

$$\frac{\partial M_z}{\partial \varphi(s)} \cdot \chi(s) = F \cdot \cos(\varphi(s)) \quad (2)$$

kjer je ( $\chi$ ) ukrivljenost nosilca ter ( $s$ ) ločna dolžina osi nosilca.

Po množenju enačbe (2) s členom ( $d\varphi$ ) in z uporabo zveze ( $\chi = -\epsilon/y$ ) se po integraciji dobi ob upoštevanju robnih pogojev ( $\chi(s=0) = 0$ ,  $\varphi(s=1) = 0$  ter  $\varphi(s=1) = \epsilon_{\max}/y_{\max}$ ) sledečo enačbo:

$$\int_{\chi(0)}^{\chi(\epsilon_{\max})} \frac{\partial M_z}{\partial \chi} \cdot \chi \cdot d\chi = \int_{\chi(0)}^{\chi(\epsilon_{\max})} \frac{\partial M_z}{\partial \chi} \cdot \chi \cdot d\chi + \int_{\chi(0)}^{\chi(\epsilon_{\max})} \frac{\partial M_z}{\partial \chi} \cdot \chi \cdot d\chi + \int_{\chi(0)}^{\chi(\epsilon_{\max})} \frac{\partial M_z}{\partial \chi} \cdot \chi \cdot d\chi = I_1 + I_2 + I_3 = -F \cdot \sin \varphi(s) \quad (3)$$

kjer so integrali za posamezna področja enaki

$$\begin{aligned} I_1 &= E_1 \cdot r^4 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \chi^2 \\ I_2 &= \left\{ (E_2 - E_1) \cdot \epsilon_1 + 2 \cdot (\sigma_1 - E_2 \cdot \epsilon_1) \right\} \cdot \epsilon_1 \cdot r^2 \cdot \\ &\cdot \arccos \left( \frac{\epsilon_1}{r \cdot \chi} \right) + \frac{(E_1 - E_2) \cdot r^4}{4} \cdot \chi^2 \cdot \arcsin \left( \frac{\epsilon_1}{r \cdot \chi} \right) + \\ &+ \frac{(E_2 - E_1) \cdot r^3 \cdot \epsilon_1}{4} \cdot \sqrt{\chi^2 - \left( \frac{\epsilon_1}{r} \right)^2} - \frac{3 \cdot \epsilon_1^2 \cdot r}{2} \cdot \\ &\left\{ (E_2 - E_1) \cdot \epsilon_1 + \frac{4}{3} \cdot (\sigma_1 - E_2 \cdot \epsilon_1) \right\} \cdot \frac{1}{\chi^2} \cdot \sqrt{\chi^2 - \left( \frac{\epsilon_1}{r} \right)^2} + \\ &+ \frac{E_2 \cdot r^4 \cdot \pi}{8} \cdot \chi^2 \\ I_3 &= \arccos \left( \frac{\epsilon_2}{r \cdot \chi} \right) \cdot \left\{ (E_3 - E_2) \cdot \epsilon_2^2 r^2 + 2 \cdot \epsilon_2 \cdot r^2 \cdot \right. \\ &\cdot \left. (\sigma_2 - \sigma_1 - (E_3 - E_2) \cdot \epsilon_1) \right\} + \arccos \left( \frac{\epsilon_1}{r \cdot \chi} \right) \cdot \\ &\cdot \left\{ (E_2 - E_1) \cdot \epsilon_1^2 r^2 + 2 \cdot \epsilon_1 \cdot r^2 \cdot (\sigma_1 - E_2 \cdot \epsilon_1) \right\} + \\ &+ \arcsin \left( \frac{\epsilon_2}{r \cdot \chi} \right) \cdot \frac{(E_2 - E_1) \cdot r^4 \cdot \chi^2}{4} + \\ &+ \arcsin \left( \frac{\epsilon_1}{r \cdot \chi} \right) \cdot \frac{(E_1 - E_2) \cdot r^4 \cdot \chi^2}{4} + \\ &+ \sqrt{\chi^2 - \left( \frac{\epsilon_2}{r} \right)^2} \cdot \frac{(E_3 - E_2) \cdot r^3 \cdot \epsilon_2}{4} + \\ &+ \sqrt{\chi^2 - \left( \frac{\epsilon_1}{r} \right)^2} \cdot \frac{(E_2 - E_1) \cdot r^3 \cdot \epsilon_1}{4} - \\ &- \sqrt{\chi^2 - \left( \frac{\epsilon_2}{r} \right)^2} \cdot 3 \cdot \epsilon_2^2 \cdot r \cdot \frac{1}{2 \cdot \chi^2} \cdot \\ &\cdot \left\{ (E_3 - E_2) \cdot \epsilon_2 + \frac{4}{3} \cdot (\sigma_2 - \sigma_1 - (E_3 - E_2) \cdot \epsilon_1) \right\} + \\ &+ \frac{E_3 \cdot r^4 \cdot \pi}{8} \cdot \chi^2 \end{aligned}$$

Po zamenjavi spremenljivk v gornjih enačbah in po integraciji dobimo enačbe, ki izražajo odvisnost  $s = s(\varphi)$  oziroma po ureditvi  $\varphi = \varphi(s)$ .



Tabela 1: Premiki prostega konca nosilca pri obremenjevanju in razbremenjevanju

l(mm)	F(N)	$u_0$	$v_0$	$ u $	$u_0^*$	$v_0^*$	$ u^* $	$\epsilon_{\theta}(\%)$
69.8	2.123	6.58	27.0	27.79	6.7	28.2	28.99	4.1
70.5	2.912	8.44	30.34	31.49	8.0	31.7	32.69	3.7
63.1	0.95	0.71	8.12	8.15	0.9	8.6	8.65	5.0
l(mm)	F(N)	$u_p$	$v_p$	$ u_p $	$u_p^*$	$v_p^*$	$ u_p^* $	$\epsilon_{up}(\%)$
69.8	2.123	3.1	7.37	7.99	2.6	7.6	7.56	5.6

$\epsilon_{\theta}$  in  $\epsilon_{up}$  sta napaki premikov pri obremenjevanju in razbremenjevanju.

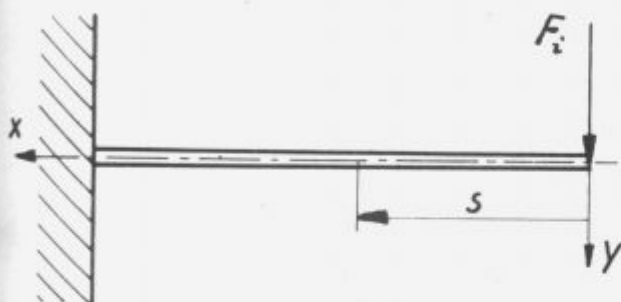
in jih primerjali z vektorji premika  $\vec{u}_p^*$  in  $\vec{u}^*$ , določenimi s preizkusi (tabela 1).

#### 4 Zaključek

Teoretično izračunani premiki konzolno vpetega nosilca iz zlitine Ni-Ti-Cu se pri obremenjevanju razlikujejo za manj kot 5% od izmerjenih, pri razbremenjevanju pa za manj kot 6%. Zato menimo, da smo izbrali ustrezen matematičen model za določevanje napetostno deformacijskih in premičnih stanj nosilcev iz zlitine z oblikovnim spominom. Vendar je potrebno pri konstruiranju elementov iz obravnavanih gradiv upoštevati stabiliziranje oblikovno spominskih lastnosti, ki so se v našem primeru stabilizirale po sedmih napetostnih in temperaturnih ciklih.

#### 5 Literatura

- 1 Legirungen mit Formgedächtnis; Expert Verlag 1988, 7044 Ehningen
- 2 S.Miyazaki, K.Otsuka, Development of Shape Memory Alloys; ISIJ International, vol.29, No.5, (1989)
- 3 V.A.Svetnickij, Mehanika gibkih steržnej i nitej; Moskva, 'Mašinstroenie' 1978



Slika 2. Upogib konzolno vpetega nosilca  
Figure 2. Bending of cantilever beam

Premično stanje po razbremenitvi smo določili tako, da smo upoštevali enake predpostavke kot pri obremenjevanju, s tem da smo suponirali dva elasto-plastična upogiba ravnega nosilca: upogib pri obremenjevanju zaradi zunanje obremenitve in upogib pri razbremenjevanju zaradi notranjega momenta. Notranji upogibni moment pri razbremenjevanju ( $M_{zz}$ ) smo določili iz pogoja momentnega ravnotežja ( $M_x + M_{zz} = 0$ ). Ravnotežne enačbe pri razbremenjevanju so analogne kot pri obremenjevanju, zato smo jih reševali na podoben način.

Komponenti vektorja premika nosilca  $\vec{u} = (u, v, 0)$  pri obremenjevanju in pri razbremenjevanju se določita na osnovi rešitve diferencialnih enačb

$$\frac{\partial u}{\partial s} - \cos \varphi + 1 = 0 \quad \text{ter} \quad \frac{\partial v}{\partial s} - \sin \varphi = 0 \quad (7)$$

in sicer:

$$u_i = -\int_0^l (\cos \varphi(s) - 1) \cdot ds \quad \text{ter} \quad v_i = -\int_0^l \sin \varphi(s) \cdot ds \quad (8)$$

kjer je:  $i=1$  za obremenjevanje;  $i=2$  za razbremenjevanje.

Komponenti vektorja premika  $\vec{u}_p = (u_p, v_p, 0)$  po razbremenitvi dobimo s suponiranjem premikov

$$u_p(s) = u_1(s) + u_2(s), \quad v_p(s) = v_1(s) + v_2(s)$$

Teoretični model smo preverili s preizkusi tako, da smo izračunali vektorje premika  $\vec{u}_p$  in  $\vec{u}$  v točki prijemališča sile



# Vodna atomizacija in zgoščevanje Ni-superzlitine

## Water Atomization and Consolidation of Ni-based Superalloy

M. Torkar, B. Šuštaršič, J. Žvokelj, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana*

*Prikazane so mikrostrukturne značilnosti in postopek zgoščevanja vodno atomiziranega prahu iz Ni-superzlitine. Izvršen je bil preizkus kompaktiranja s stiskanjem v hladnem, sintranje v vakuumu in vroče iztiskovanje. Določene so bile mehanske lastnosti toplotno obdelanega materiala. Raziskava je pokazala, da je vodno atomiziran prah iz Ni-superzlitine manj primeren za kompaktiranje zaradi velikega števila vključkov.*

*Ključne besede: Ni-superzlitina, vodna atomizacija, kompaktiranje, vroče iztiskovanje*

*Powder of Ni-superalloy was manufactured through water atomization and investigated. The compaction of powder with cold isostatic pressing, vacuum sintering and hot extrusion were tested. Metallographical observations and micro probe analysis were performed. Also mechanical properties of hot extruded material were determined. The results indicate that sintering of particles covered with oxide film is possible. The mechanical properties of heat treated material show that water atomized powder of Ni-superalloy is less propensive to consolidation due to great number of inclusions.*

*Key words: Ni-based superalloy, water atomization, consolidation, hot extrusion*

### 1 Uvod

Razvoj postopkov metalurgije prahov je omogočil izdelavo številnih zlitin, pri katerih se želimo izogniti vroči predelavi zlitine z grobozrnato strjevalno strukturo in izločenimi karbidi po mejah zrn. Z atomizacijo taline dosežemo mikrokristalinično stanje zlitine, ki jo nato s hladnim izostatskim stiskanjem (CIP), sintranjem, vročim izostatskim stiskanjem (HIP) ali z vročim iztiskovanjem (ekstruzija) zgostimo do končne oblike<sup>1-4</sup>.

Mehansko legiranje predstavlja v osnovi izdelavo zlitin z mešanjem in zgoščevanjem prahov z različnimi lastnostmi, brez klasičnega pretaljevanja. Ta postopek omogoča izboljšanje lastnosti zlitine, kot je disperzijsko utrjevanje z oksidi (ODS), ki ga lahko dosežemo, če kovinski osnovi primešamo majhno količino drobnozrnatih oksidnih delcev<sup>5</sup>.

Med postopkom vodne atomizacije se pojavi kontaminacija prahu s kisikom, zato se postavlja vprašanje, če je mogoče z oksidacijo primernih sestavin zlitine, doseči ODS učinek v materialu po konsolidaciji.

Če hočemo dobiti odgovor na to vprašanje, moramo najprej spoznati značilnosti vodno atomizirane Ni-superzlitine.

V literaturi ni zaslediti podatkov o vodni atomizaciji Ni-superzlitine, ki jo smatramo za problematično zaradi možne oksidacije Ti in Al, ki tvorita stabilne okside, ki jih

ni mogoče enostavno reducirati.

Neznanka, ki se pri vodno atomiziranih prahovih pojavlja, je tudi vpliv oksidnega filma na sposobnost sintranja delcev.

Nova teoretična in praktična znanja so omogočila razvoj različnih tehnik zgoščevanja, kot je npr. sintranje s staljeno fazo<sup>6</sup>, vroče izostatsko sintranje ali vroče iztiskovanje. Tudi zunanji tlak pomembno vpliva na proces sintranja<sup>7</sup>. V našem primeru smo vpliv tlaka zanemarili, ker smo vzorce sintrali v vakuumu.

### 2 Namen raziskave

Vodna atomizacija ni najugodnejši postopek za pridobivanje kovinskih prahov iz zlitin, ki vsebujejo močno reaktivne elemente, kot sta na primer Al in Ti, ker pride do kontaminacije prahu s kisikom, lahko pa nastajajo tudi stabilni oksidi.

Vodna atomizacija bi bila lahko zanimiva tudi s stališča pojava disperzijskega utrjevanja zlitine z drobnimi oksidi, ki bi nastali med vodno atomizacijo.

Izvedba postopka vodne atomizacije je enostavnejša in cenejša kot pri plinski atomizaciji. Zaradi manjših hitrosti ohlajanja je velikost plinskega atomizerja večja od vodnega atomizerja.

Poznavanje postopka vodne atomizacije Ni-superzlitine je nujno potrebno, če želimo obvladati atomizacijo in kom-

paktiranje vodno atomiziranega prahu.

V raziskavi smo želeli ugotoviti kakšne so mikrostrukturne značilnosti vodno atomiziranega prahu in kako oksidni film na površini delcev vpliva na sintranje v vakuumu.

### 3 Eksperimentalni del

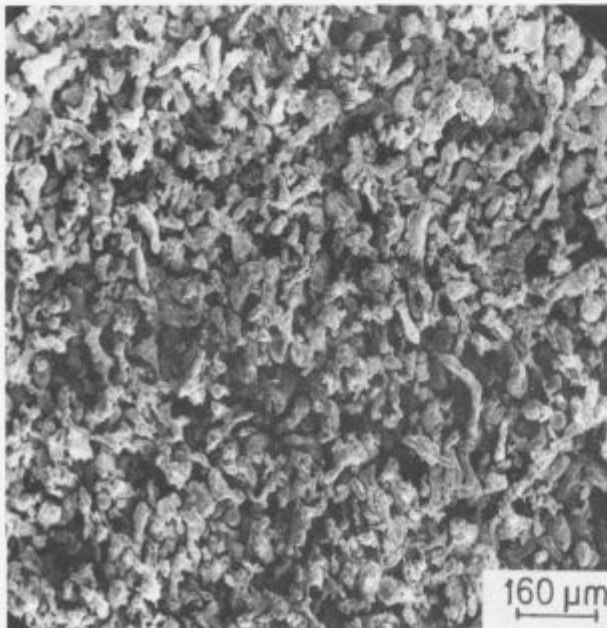
Izvršena je bila vodna atomizacija Ni-superzlitine. S spreminjanjem tlaka vode za razprševanje smo iskali njegov vpliv na zrnatost atomiziranega prahu. Napravili smo sejnalno analizo vodno atomiziranega prahu. Prah posamezne zrnatosti smo pregledali metalografsko in na rastrskem mikroskopu (REM) ter ugotavljali značilnosti oblike in mikrostrukture vodno atomiziranega prahu iz Ni-superzlitine. Osnovne značilnosti vodno atomiziranega prahu smo že opisali<sup>8</sup>.

Na izostatski stiskalnici (CIP) smo stisnili prah zrnatosti pod  $63\ \mu\text{m}$  s tlakom  $700\ \text{MPa}$  v hladnem in določili "zeleno" gostoto stisnjene prahu. Izvršili smo preizkus sintranja s segrevanjem vzorcev do  $1300^\circ\text{C}$  v dilatometru, ki omogoča merjenje raztezka in diferenčnega raztezka.

Sintranje v vakuumu smo izvedli pri temperaturah  $1230^\circ\text{C}$  in  $1270^\circ\text{C}$  in izmerili preostalo poroznost.

Vzorci za vroče iztiskovanje (ekstruzija) smo hladno izostatsko stisnili, sintrali 2 uri pri temperaturi  $1230^\circ\text{C}$ , ohladili, ogrevali v komorni peči na  $1150^\circ\text{C}$  in iztisnili v palice premera  $17\ \text{mm}$ .

Iztisnjen material smo metalografsko pregledali in napravili analizo vključkov. Pregledali smo značilnosti preloma pred in po toplotni obdelavi in določili mehanske lastnosti.



Slika 1. Morfologija prahu z zrnatostjo pod  $63\ \mu\text{m}$ .

Figure 1. Morphology of powder with particles below  $63\ \mu\text{m}$ .

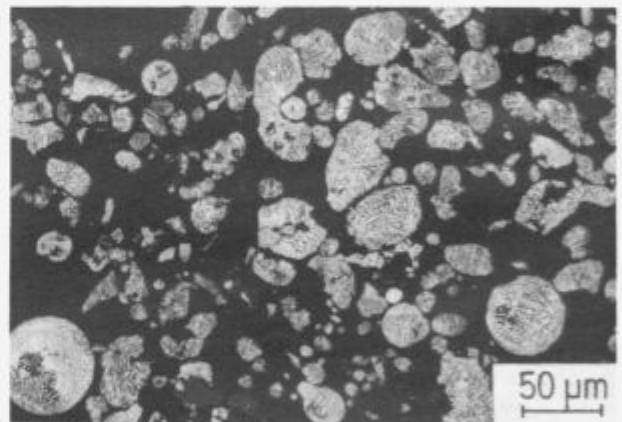
## 4 Rezultati

### 4.1 Značilnosti vodno atomiziranega prahu

Atomizacijo smo izvedli pri treh tlakih vode:  $100$ ,  $180$  in  $250\ \text{barov}$ . Po atomizaciji je bila iz posode s prahom preko filtra dekantirana voda, prah pa je bil osušen pri  $125^\circ\text{C}$  v vakuumu. Osušen prah smo presejali na sejnalni napravi z vrsto sit z odprtinami od  $1400\ \mu\text{m}$  do  $63\ \mu\text{m}$ .

Sejalna analiza je pokazala, da se povprečna granulacija prahu spreminja v odvisnosti od tlaka vode. Z naraščajočim tlakom vode se povprečna zrnatost zmanjšuje, zmanjšuje pa se tudi vsebnost kisika v delcih<sup>8</sup>.

Za preizkus sintranja smo izbrali zrnatost prahu pod  $63\ \mu\text{m}$ . Na sliki 1 je prikazana morfolologija vodno atomiziranega prahu, na sliki 2 pa strjevalna mikrostruktura. Prah smo raztapljali v raztopini jod-metanola, ki raztaplja samo kovinsko osnovo, oksidov pa ne. Na ta način smo dobili neraztopljen oksidni film, ki pokriva vodno atomizirane delce. Izgled oksidnega filma je prikazan na sliki 3, posneto na vrstičnem mikroskopu. Pod optičnim mikroskopom opazimo, da je oksidni film prozoren, pogosto pa se opazijo tudi mavrične interferenčne barve.



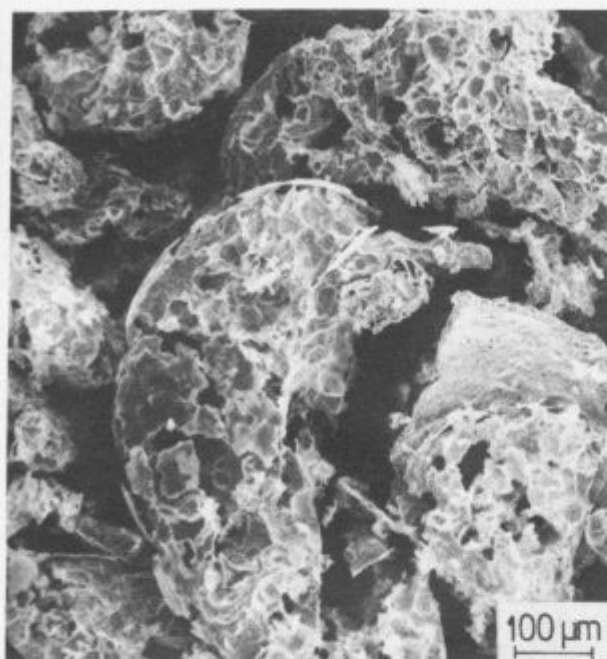
Slika 2. Mikrostruktura prahu z zrnatostjo pod  $63\ \mu\text{m}$ .

Figure 2. Optical micrographs of powder with particles below  $63\ \mu\text{m}$ .

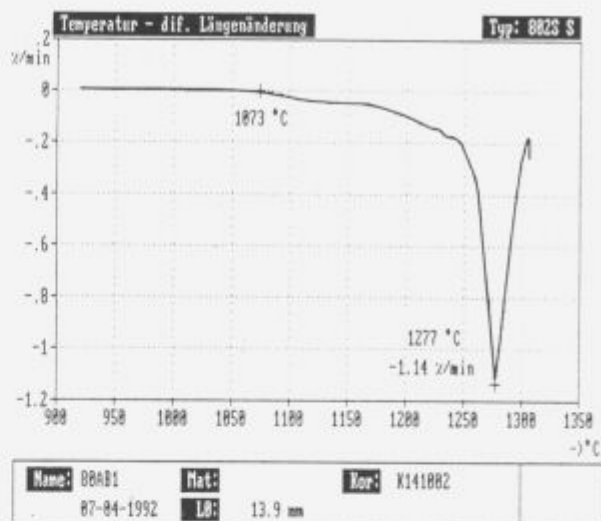
## 5 Preizkus sintranja

### 5.1 Merjenje raztezka pri sintranju

Preizkusni vzorci so imeli po hladnem izostatskem stiskanju  $72\%$  teoretične gostote. Valjčki so bili vpeti v dilatometer, ki omogoča merjenje raztezka in relativnega raztezka med segrevanjem do  $1300^\circ\text{C}$ . Rezultati meritev so prikazani na sliki 4 in na sliki 5. Iz obeh slik je razvidno, da se intenzivnejše sintranje prične okrog temperature  $1070^\circ\text{C}$ , največji diferenčni raztezek pa je  $-1.14\% / \text{min}$ , pri



Slika 3. Ostanke neraztopljenega oksidnega filma (REM).  
Figure 3. Undissolved oxide film (REM).



(c) by Bähr Gerätebau GmbH

Slika 5. Diferenčni raztezek med segrevanjem vzorca v argonu do 1300°C.

Figure 5. Differential extension during reheating in argon atmosphere up to 1300°C.



(c) by Bähr Gerätebau GmbH

Slika 4. Relativni raztezek med segrevanjem vzorca v argonu do 1300°C.

Figure 4. Relative extension during reheating in argon atmosphere up to 1300°C.

temperaturi 1277°C. Za primerjalni material je služil  $Al_2O_3$ , referenčno stanje pri 20°C.

## 5.2 Pregled sintranih vzorcev

Na rastrskem mikroskopu smo pregledali morfologijo površine in prečni presek vzorcev po sintranju pri 1230°C in 1270°C. Tako na površini kot tudi v notranjosti opazimo na posameznih mestih poroznost, tako da so meritve pokazale pri prvi temperaturi 86% pri drugi temperaturi pa 92% teoretične gostote. Očitno torej s sintranjem v vakuumu ni mogoče doseči popolne zgostitve materiala. Preostale pore so bile pretežno trikotne oblike, kar potrjuje, da gre za nezapolnjene praznine med posameznimi zrnji. Pore so bile enakomerno razporejene po osnovi. Pojava tekoče faze med zrnji ni bilo opaziti.

Za popolno zgostitev materiala je torej nujno potrebno po sintranju uporabiti še vroče izostatsko stiskanje ali vroče iztiskovanje. Slednjega smo tudi preizkusili.

## 5.3 Vroče iztiskovanje

Preizkuse vročega iztiskovanja smo napravili pri firmi Metallgesellschaft iz Frankfurta v Nemčiji. V vakuumu sintrani valjasti vzorci, premera 65 mm, so bili segreti na temperaturo 1150°C, postavljeni v recipient segreti na 500°C in z uporabo maksimalnega pritiska 400 MPa iztisnjeni v palice premera 17 mm. Hitrost iztekanja palice je bila 37.8 m/min. Mazanje je bilo s staljenim steklom.

Površina palice (Slika 6) je bila gladka, palica pa se je med iztiskovanjem krivila, kar je po zagotovitvi operaterja na iztiskovalni napravi običajen pojav pri relativno majhnih vzorcih.



Slika 6. Izgled ekstrudirane palice.  
Figure 6. Extruded rod.

#### 5.4 Metalografski pregled

Vroče iztiskovan material smo metalografsko pregledali. Prečni presek je pokazal pod površino kolobar, v katerem so prevladovali manjši vključki, medtem ko je bilo bliže sredini palice opaziti več temno sivih zrnatih vključkov.

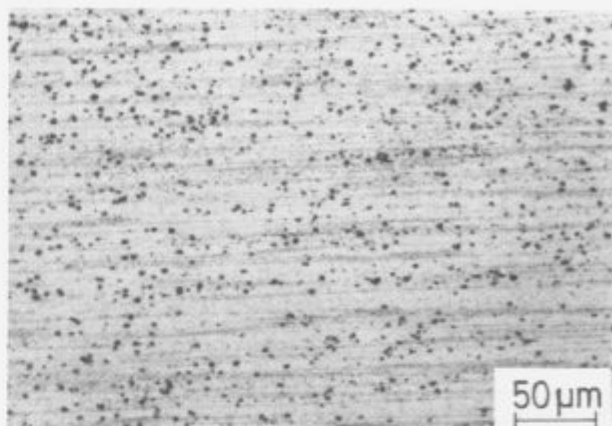
Na vzdolžnem preseku palice so vključki razpotegnjeni v nizih. Na sliki 7 je prikazano področje ob površini, kjer prevladujejo drobnejši vključki, na sliki 8 pa področje, kjer opazimo več zrnatih vključkov. Večji vključki so temno sive barve, razpotegnjeni vključki, ki v resnici predstavljajo nize drobnih posameznih vključkov pa so rožnate barve. Vzrok za tako razporeditev vključkov v iztiskovanem materialu nam ni poznan, najverjetneje pa je posledica razmer pri iztiskovanju.



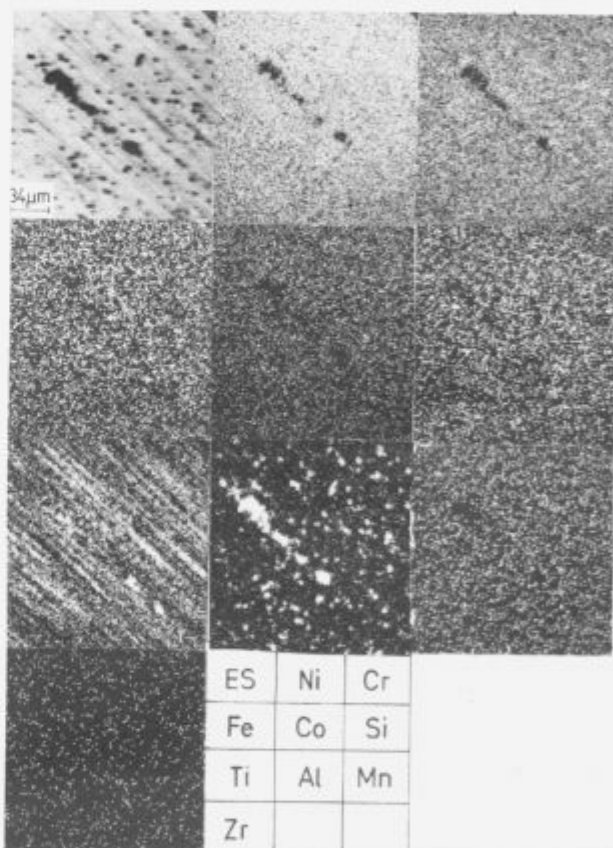
Slika 7. Optični posnetek področja ob površini, kjer prevladujejo drobni razpotegnjeni vključki (vzdolžni prerez palice).  
Figure 7. Micrographs of area near the surface, where small and elongated inclusions prevail (longitudinal section).

#### 5.5 Analiza vključkov

S pomočjo elektronskega mikroanalizatorja smo napravili posnetke razporeditve specifičnih elementov, ki so prisotni v vključkih. Ugotovili smo, da je v temno sivih vključkih prisoten Al, torej predstavljajo vključke  $Al_2O_3$ . V drobnejših vključkih rožnate barve je prisoten Ti, torej gre najverjetneje



Slika 8. Optični posnetek področja blizu sredine palice z zrnatimi in razpotegnjenimi nizi vključkov (vzdolžni prerez palice).  
Figure 8. Micrographs of the central part of extruded rod with grainy and elongated inclusions (longitudinal section).



Slika 9. Posnetek specifičnih x-žarkov na mestu kjer sta prisotni obe vrsti vključkov (EPMA).  
Figure 9. Specific x-ray picture of the area where the both types of inclusions are present (EPMA).

**Tabela 1:** Predpisane in izmerjene mehanske lastnosti

	Predpisano	Izmerjeno
Natezna trdnost ( $R_m$ )	1.200 N/mm <sup>2</sup>	1.080 N/mm <sup>2</sup>
Napetost tečenja ( $R_{p0,2}$ )	800 N/mm <sup>2</sup>	764 N/mm <sup>2</sup>
Raztezek ( $A$ )	24 %	8 %
Kontrakcija ( $Z$ )	42 %	14 %
Modul elastičnosti ( $E$ )	183.000 N/mm <sup>2</sup>	125.000 N/mm <sup>2</sup>

za vključke oziroma izločke Ti(C,N). Na **sliki 9** je prikazana razporeditev elementov na področju, kjer sta prisotni obe vrsti vključkov. Zanimiva bi bila vsekakor tudi razporeditev kisika, ki pa ga naš mikroanalizator žal ne more zaznati.

#### 5.6 Mehanske lastnosti

Iztiskan material smo toplotno obdelali po predpisu, ki velja za ta material (8 ur na 1080°C + 16 ur na 700°C) in napravili mehanske preiskuse. V **tabeli 1** so prikazani rezultati meritev, za primerjavo pa so podane še vrednosti, ki so predpisane za iztiskovan material.

Iz tabele je razvidno, da so dosežene mehanske lastnosti slabše od predpisanih, kar je posledica velikega števila vključkov, ki vplivajo na slabšo natezno trdnost, raztezek in kontrakcijo.

Toplotno obdelan material smo tudi prelomili in opazovali na vrstičnem mikroskopu naravo preloma. Prelom, ki je prikazan na **sliki 10** je žilav, jamičast v jamicah pa so drobni vključki.

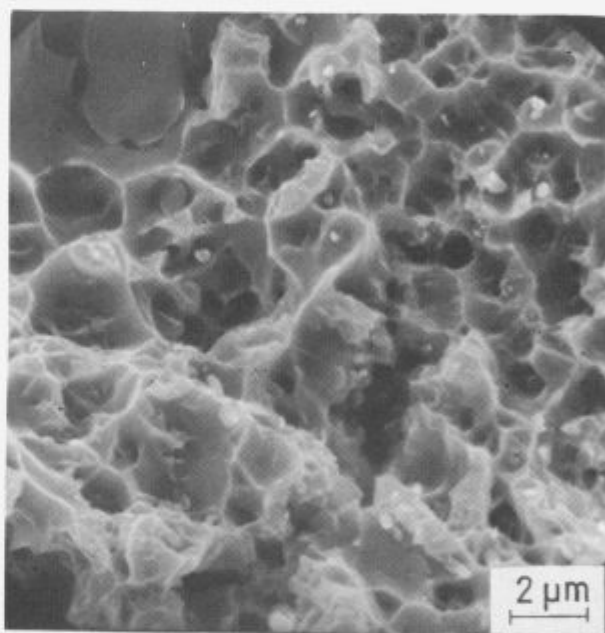
## 6 Zaključki

Kompaktiranje v hladnem je lažje pri prahovih, ki imajo delce nepravilnih oblik. Taka oblika je značilna za delce, dobljene z vodno atomizacijo, to pa omogoča tudi doseganje boljše "zelene" trdnosti pri kompaktiranju v hladnem. Vodno atomiziran prah Ni-superzlitine, zrnatosti pod 63 μm smo kompaktirali v hladnem (CIP) na izostat-ski stiskalnici pri tlaku 700 MPa in dobili gostoto surovcev med 5,87 in 6,00 g/cm<sup>3</sup>, kar predstavlja okrog 72 % teoretične gostote.

Preizkusi sintranja so pokazali, da je mogoče doseči pri sintranju v vakuumu do 92 % teoretične gostote, za nadaljno zgostitev pa je potrebno uporabiti bodisi vroče izostat-sko stiskanje ali vroče iztiskavanje.

Intenzivno sintranje se prične pri temperaturi 1070°C, največji diferenčni raztezek -1,14% / min pa je bil izmerjen pri temperaturi 1277°C.

Preizkus vročega iztiskovanja je pokazal, da je bilo sintranje vodno atomiziranega prahu iz Ni-zlitine uspešno, saj je bila palica, ki smo jo dobili po iztiskovanju praktično brez napak.

**Slika 10.** Prelom toplotno obdelanega materiala (REM).**Figure 10.** Fracture of the heat treated material (REM).

Metalogrfska analiza je pokazala številne vključke. Prevladujejo znati vključki. Večji so sive barve in enakomerno razporejeni po osnovi, pri čemer opazimo ob površini ozek pas, kjer je večjih vključkov manj. Drobnejši vključki so rožnate barve in sestavljajo razpotegnjene nize. Prvi vključki so oksidi Al, drobnejši vključki pa so Ti(C,N).

Mehanske lastnosti materiala po konsolidaciji in toplotni obdelavi so slabše od predpisanih, kar pripisujemo velikemu številu vključkov.

Prelom je žilav, jamičast, v jamicah opazimo vključke.

Vodno atomiziran prah Ni-superzlitine je s stališča mehanskih lastnosti manj primeren za konsolidacijo, in postavlja se vprašanje, kako bi se ta material zaradi številnih vključkov obnašal v pogojih trajne obremenitve pri povišanih temperaturah.

## 7 Zahvala

Avtorji se zahvaljujejo Ministrstvu za znanost in tehnologijo za financiranje raziskave.

## 8 Literatura

- <sup>1</sup> P. Donner, H.W. Vollmer: Metall 44, Heft 1, 1990, 33-40
- <sup>2</sup> J. Beuers, E. Lange, M. Poniatowski: Metall 43, Heft 10, 1989, 963-967
- <sup>3</sup> W.R. Streck: Metall 43, Heft 11, 1989, 1099-1105
- <sup>4</sup> C.G. Levi: Metallurgical Transactions A, 19 A, 1988, 699-708
- <sup>5</sup> J. Rosler: Proceedings EUROMAT 89, 22.-24.11.1989, Aachen, 327-332
- <sup>6</sup> C. Hu, T.N.Baker: Materials science and Technology, vol.9, 1993, 48-56
- <sup>7</sup> M.Koizumi, M.Nishihara: Isostatic Pressing, Technology and Applications, Elsevier Applied Science, London, 1991, 20
- <sup>8</sup> M.Torkar, B.Šuštaršič: Železarski zbornik, 25, 1991, št.1, 97-103



# Razvoj superplastične zlitine AlZnMgCu

## Development of Superplastic Alloy AlZnMgCu

A. Smolej, *Montanistika, FNT, Ljubljana*

M. Gnamuš, *Litostroj, Ljubljana*

S. Vehovar, *IMPOL, Slovenska Bistrica*

Zlitina AlZnMgCu (AA 7475) s standardno sestavo je bila termomehansko obdelana po štirih postopkih, ki so vključevali različne kombinacije valjanja, raztopnega žarjenja, gašenja in prestaranja. Določen je bil vpliv teh obdelav na superplastične lastnosti, kot so največji raztezki brez lokalnega zožanja preseka, indeksi občutljivosti na preoblikovalno hitrost in napetosti tečenja. Največji doseženi raztezki so bili preko 1000 %. S poenostavljeno termomehansko obdelavo brez ločenega raztopnega žarjenja in prestaranja je bila pri industrijskih pogojih izdelana pločevina z raztezki do 590%.

*Ključne besede:* zlitina AlZnMgCu, termomehanska obdelava, zmanjšanje kristalnih zrn, superplastičnost

*The AlZnMgCu alloy (AA 7475) with the standard composition was thermomechanically treated by four procedures, which consisted of various combinations of rolling, solution annealing, quenching, and overageing. Influence of this processing on the superplastic properties, as the maximal elongations without local necking, strain-rate sensitivity indices and yield stresses, were determined. The highest achieved elongations were over 1000 %. With a simplified thermomechanical treatment without separated solution annealing and overageing sheet with elongations up to 590 % was manufactured in industrial conditions.*

*Key words:* 7475 aluminium alloy, grain refinement by thermomechanical treatment, superplasticity

### 1 Uvod

Zlitina AlZnMgCu z oznako 7475 po standardu Aluminium Assotiation dobi pri posebnih načinih izdelave in predelave superplastične lastnosti. Osnovni pogoj za dobro plastičnost je drobnozrnata mikrostruktura, ki jo mora imeti zlitina v obliki pločevine. Dobra preoblikovalna sposobnost, visoke trdnostne lastnosti in majhna masa uvrščajo to zlitino med pomembne materiale za izdelavo zahtevnih predmetov.

Drobnozrnata mikrostruktura v zlitinah s standardno sestavo nastane z ustrežno termomehansko obdelavo, ki obsega vroče valjanje, raztopno žarjenje, gašenje, prestaranje, valjanje pri temperaturah pod 200° C in rekristalizacijsko žarjenje<sup>1</sup>. Zlitina doseže pri pravilnih pogojih preoblikovanja zelo velike raztezke brez lokalnega zožanja preseka. Ti raztezki, ki nastanejo pri majhnih preoblikovalnih hitrostih in relativno visokih temperaturah, so do 1000 % in več. Z odkritjem termomehanskega postopka za zmanjšanje kristalnih zrn se je zelo povečalo zanimanje za superplastične lastnosti te zlitine iz teoretičnega in praktičnega vidika. Številni avtorji poročajo o največjih raztezkih, ki se pogosto zelo razlikujejo<sup>2-7</sup>. Težave pri izdelavi in superplastični predelavi te zlitine so zahtevna termomehanska obdelava, majhne preoblikovalne hitrosti in

nastanek kavitacije po mejah kristalnih zrn<sup>8-9</sup>. Izvirno termomehansko obdelavo<sup>1</sup> je zelo težko kontrolirano izpeljati med industrijskim valjanjem bram večjih dimenzij. Po podatkih je možno doseči z enostavnejšo termomehansko obdelavo celo boljše superplastične lastnosti zlitine<sup>7</sup>.

Problem poenostavljene termomehanske obdelave je obravnavan tudi v tem članku. Osnovni namen raziskave je bil poizkus, da se pri industrijskih pogojih izdelata zlitina v obliki pločevine s čim boljšimi plastičnimi lastnostmi. Zlitina je bila termomehansko obdelana na štiri načine. Določen je bil vpliv različnih postopkov obdelave na mikrostrukturo in superplastične lastnosti zlitine.

### 2 Eksperimentalno delo

Zlitina je bila ulita po polkontinuirnem postopku v bramo z dimenzijami 200×800×1000 mm. Vložek je bil sestavljen iz primarnega aluminija z majhno vsebnostjo kovinskih nečistoč Fe in Si (tabela 1). Brama je bila po žarjenju za odpravo notranjih napetosti pri temperaturi 250°C in homogenizacijskem žarjenju 24 ur pri 460°C ohlajena v peči do 400°C ter nato valjana do debeline 10 mm.

**Tabela 1:** Kemična sestava preizkusne zlitine (v m.%)  
**Table 1:** Composition of the investigated alloy (mass %)

Zn	Mg	Cu	Cr	Ti	Fe	Si
5,51	2,24	1,45	0,22	0,025	0,09	0,05

Vroče valjana pločevina je izhodni material za nadaljnjo termomehansko obdelavo, ki je potekala pri industrijskih in laboratorijskih pogojih:

- 1. Industrijski pogoji (postopek D):** Vroče valjana pločevina z debelino 10 mm je bila žarjena 10 ur pri 460°C, ohlajena v peči in hladno valjana do debeline 1,4 mm.
- 2. Laboratorijski preizkusi (postopki C3, C2, C1):** Izhodni material je bila vroče valjana pločevina z debelino 10 mm, ki je bila razrezana v kvadre z dimenzijami 150×80×10 mm. Preizkušanci so bili nadalje predelani na manjšem valjarniškem ogrodju pri naslednjih pogojih:

Postopek C 3: Žarjenje 4 ure pri 400°C / ohlajanje na zraku / valjanje pod temperaturo 200°C do debeline 1,6 mm z vmesnim žarjenjem pri 200°C.

Postopek C 2: Raztopno žarjenje 4 ure pri 485°C / ohlajanje na zraku / žarjenje za prestaranje 8 ur pri 400°C / ohlajanje na zraku / valjanje pod temperaturo 200°C do debeline 1,55 mm z vmesnim žarjenjem pri 200°C.

Postopek C 1: Raztopno žarjenje 4 ure pri 485°C / gašenje v vodi / žarjenje za prestaranje 8 ur pri 400°C / ohlajanje v vodi / valjanje pod temperaturo 200°C do debeline 1,30 mm

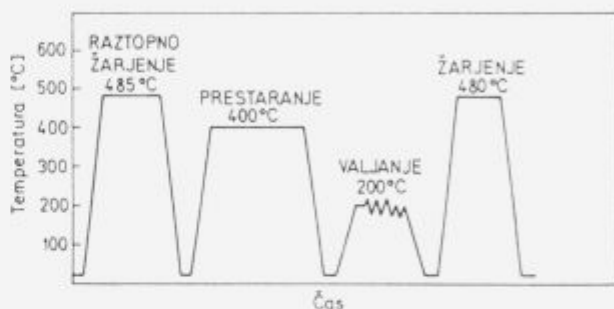
Vse pločevine so bile žarjene 30 minut pri temperaturi 480°C v svinčevi talini. Iz pločevin so bili izdelani preizkušanci za natezni preizkus z merilno dolžino 10 mm. Preizkusi v vročem so bili narejeni s horizontalnim nateznim strojem Gleeble 1500<sup>16</sup>. Preizkusi so bili narejeni pri preoblikovalnih temperaturah med 500°C in 530°C ter začetnih preoblikovalnih hitrostih od  $2,5 \cdot 10^{-4}$  do  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

### 3 Rezultati preiskav

Vpliv različnih termomehanskih obdelav na plastičnost zlitine je bil določen z merjenjem napetosti tečenja med preoblikovanjem, največjih raztezkov in indeksov občutljivosti na preoblikovalno hitrost.

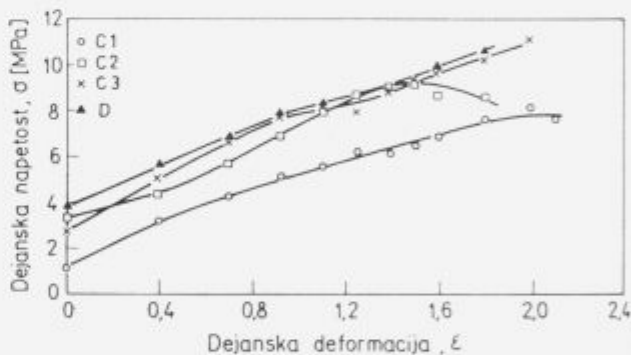
Napetosti tečenja so zelo majhne in ne presegajo pri uporabljenih preizkusnih pogojih 10 MPa. Te napetosti so najmanjše pri materialu C1, ki je bil izdelan z najzahtevnejšo termomehansko obdelavo (Slika 2). Sledijo materiali C2, C3 in industrijsko obdelana zlitina D. Podobno kot napetosti tečenja se z načini termomehanske obdelave spreminjajo tudi največji doseženi razteзки (Slika 3). Z materialom C1 je bil pri preoblikovalni temperaturi 515°C in hitrosti  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  dosežen raztezek brez porušitve preko 1000 % in z materialom D 590 %. Za vsak material obstaja optimalna preoblikovalna hitrost, ki je razen v primeru C2 najbližje vrednosti  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Za zlitine vrste AlZnMgCu je poznano, da so za superplastično preoblikovanje potrebne zelo nizke preoblikovalne hitrosti. Proti pričakovanjem pa se plastičnost manjša v smeri zelo majhnih hitrosti (Slika 3). Vsi preizkušanci so se neodvisno od termomehanske obdelave preoblikovali brez lokalnega zoženja

preseka (Slika 4). Pomemben pokazatelj superplastičnosti je indeks občutljivosti na preoblikovalno hitrost  $m$ , ki je podan z enačbo za preoblikovanje pri povišanih temperaturah:  $\delta = K \dot{\epsilon}^m$  ( $K$  = konstanta,  $\delta$  = napetost tečenja pri konstantni temperaturi,  $\dot{\epsilon}$  = preoblikovalna hitrost). Pogoji za superplastično preoblikovanje nekega materiala je, da je njegova vrednost večja od 0,3. Visoka vrednost indeksa  $m$  ( $0,3 < m < 1$ ) preprečuje nastanek lokalne kontrakcije med nateznim preoblikovanjem. Poznano je, da so največji razteзки superplastičnih materialov odvisni od vrednosti  $m^{11}$ .



Slika 1: Shema termomehanske obdelave za postopek C1

Figure 1: Schematic showing of the thermomechanical treatment for the procedure C1



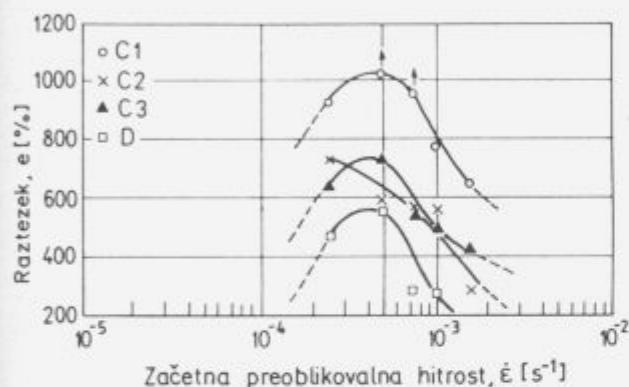
Slika 2: Krivulje  $\sigma$ - $\epsilon$  za zlitino AlZnMgCu v različnih termomehansko obdelanih stanjih D, C3, C2 in C1 pri preoblikovalni temperaturi 515°C in začetni preoblikovalni hitrosti  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Figure 2: True stress-true strain curves for the AlZnMgCu alloy, thermomechanically treated by the procedures D, C3, C2 and C1 at deformation temperature 515°C and initial strain rate  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Indeksi občutljivosti na preoblikovalno hitrost so bili določeni po metodi stopenjskega povečevanja preoblikovalne hitrosti pri konstantnem raztešku 20 % med dvema spremembama<sup>10,11,12</sup>. Slika 5 prikazuje rezultate meritev za zlitino v različnih termomehanskih stanjih pri konstantni temperaturi 515°C. Naraščajoče vrednosti v smeri manjših preoblikovalnih hitrosti so skladne z največjimi doseženimi raztezkami. Višje vrednosti  $m$  pripadajo materialom v tistih termomehanskih stanjih, pri katerih je bila dosežena najboljša plastičnost. Značilno za vse preizkušance je, da so bili pri danih preizkusnih pogojih izmerjeni večji razteзки v področju, kjer vrednost  $m$  z naraščajočo preoblikovalno hitrostjo pada (Sliki 3 in 5). Zlitina v stanju C1 ima pri optimalni preoblikovalni hi-

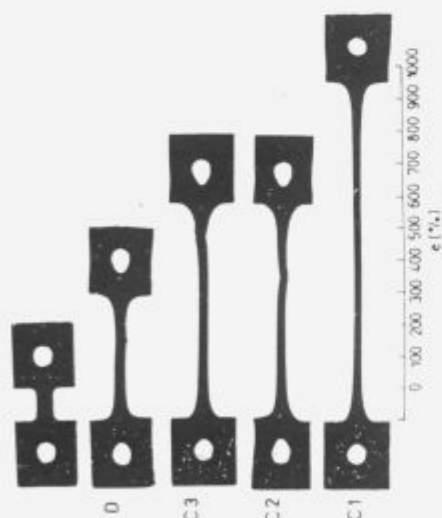
trosti  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  vrednost  $m$  približno 0,60. Pri vseh prekusnih zlitinah je indeks občutljivosti na preoblikovalno hitrost večji od 0,3.

Superplastične lastnosti materiala so odvisne od velikosti in oblike kristalnih zrn ter njihovih sprememb med preoblikovanjem. Sprememba velikosti zrn je posledica statične rasti, ki nastane med izotermnim žarjenjem in deformacijsko vzbujene rasti zrn ali dinamične rasti, ki nastane med preoblikovanjem. Statična rast je bila določena z žarjenjem preizkušancev v svinčevi talini pri temperaturah  $480^\circ\text{C}$  in  $515^\circ\text{C}$  ter v času 10 do 120 minut. Dinamična rast zrn pa je bila določena po preoblikovanju pri različnih raztezkih med 55 % do 830 %.



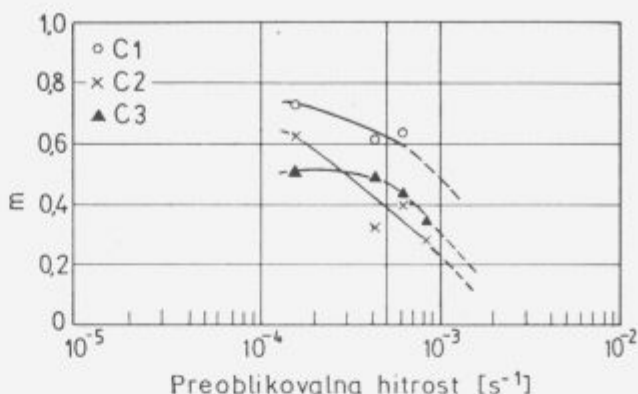
**Slika 3:** Največji raztezki zlitine AlZnMgCu v stanjih D, C3, C2 in C1 v odvisnosti od začetnih preoblikovalnih hitrosti pri preoblikovalni temperaturi  $515^\circ\text{C}$

**Figure 3:** Maximum elongations of AlZnMgCu alloy, thermomechanically treated by the procedures D, C3, C2 and C1, as a function of the initial strain rates at deformation temperature  $515^\circ\text{C}$



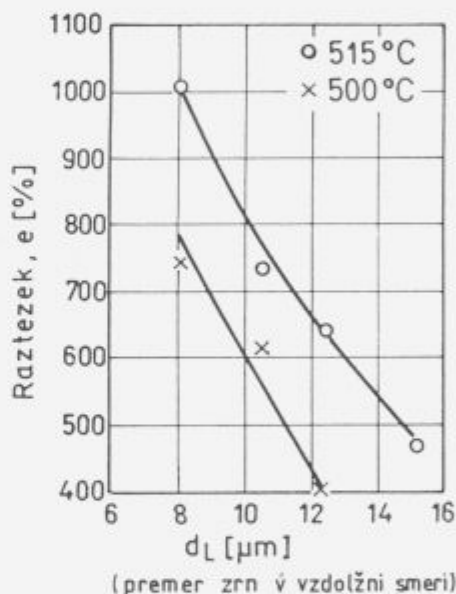
**Slika 4:** Plastičnost zlitine AlZnMgCu v stanjih D, C3, C2 in C1 pri začetni preoblikovalni hitrosti  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  in temperaturi  $515^\circ\text{C}$

**Figure 4:** Ductility of AlZnMgCu alloy, thermomechanically treated by the procedures D, C3, C2 and C1, at initial strain rate  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and temperature  $515^\circ\text{C}$



**Slika 5:** Odvisnost indeksa  $m$  od začetne preoblikovalne hitrosti pri temperaturi  $515^\circ\text{C}$  za zlitino AlZnMgCu v stanjih C1, C2 in C3

**Figure 5:** Variation of strain rate sensitivity values  $m$  with initial strain rate at temperature  $515^\circ\text{C}$  for the AlZnMgCu alloy in the procedures C1, C2 and C3

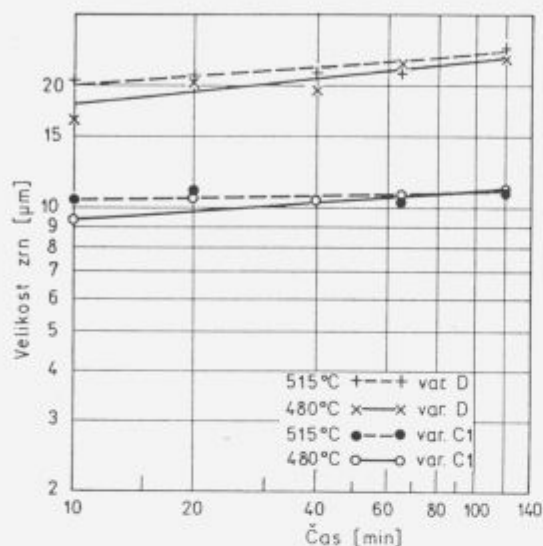


**Slika 6:** Največji raztezki zlitine AlZnMgCu v odvisnosti od povprečne velikosti kristalnih zrn pred superplastičnim preoblikovanjem pri temperaturah  $500^\circ\text{C}$  in  $515^\circ\text{C}$

**Figure 6:** Maximum elongations of AlZnMgCu alloy at deformation temperatures  $500^\circ\text{C}$  and  $515^\circ\text{C}$  as a function of average grain size. The grain sizes of test-pieces were determined before the superplastic deformation

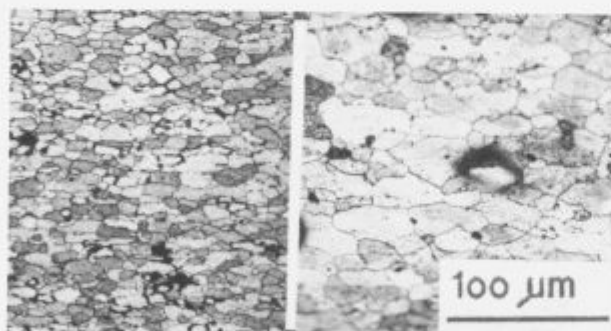
Zlitina ima v različnih termomehanskih stanjih zelo različne izhodne velikosti zrn. Rekrystalizirana zrna so razpotegnjena v smeri deformacije. Njihove dolžine so od  $8 \mu\text{m}$  za postopek C1 in do  $15 \mu\text{m}$  za postopek D. Največji raztezki so zelo odvisni od velikosti kristalnih zrn, ki jih ima material pred superplastičnim preoblikovanjem (Slika 6). Velikost kristalnih zrn se premočrtno večja s časom izotermnega žarjenja (Slika 7). Hitrost statične rasti je zelo majhna in je pri temperaturi  $515^\circ\text{C}$   $0,4 \mu\text{m/h}$  za materiale v stanju C1 in  $0,5 \mu\text{m/h}$  za materiale v stanju D. Velikost kristalnih zrn se spreminja tudi med superplastičnim preoblikovanjem (Slika 8). Medtem ko se pri zlitini v stanju D poveča zrno med raztezanjem od  $45 \mu\text{m}$  do  $200 \mu\text{m}$  povprečno za  $7 \mu\text{m}$ , je to povečanje pri zlitini v

stanju C1 10-krat manjše. Med preoblikovanjem se zrna večajo zaradi statične in dinamične rasti. Iz eksperimentalno določenih vrednosti parametrov za dinamično rast zrn v odvisnosti od deformacije, je bilo ugotovljeno, da je dinamična rast zrn večja na začetku preoblikovanja. Parameter dinamične rasti zrn se pri uporabljenih preizkusnih pogojih manjša do vrednosti nič pri logaritemski deformaciji<sup>2,7</sup>.



Slika 7: Sprememba velikosti zrn med izotermnim žarjenjem zlitine AlZnMgCu v stanjih D in C1 pri temperaturah 480°C in 515°C

Figure 7: Variation of grain size of the AlZnMgCu alloy in the procedures D and C1 during the isothermal annealing at 480°C and 515°C



Slika 8: Kristalna zrna zlitine AlZnMgCu v stanju C1 po raztežku 55% (levo) in 830% (desno)

Figure 8: Crystal grains of the AlZnMgCu alloy (procedure C1) after tensile test at the elongation of 55% (left) and 830% (right)

#### 4 Diskusija

Osnovni mehanizem za tečenje materiala med superplastičnim preoblikovanjem zlitin vrste AlZnMgCu je drsenje po mejah zrn, ki vključuje njihovo rotacijo in zamenjavo mest<sup>12,14,15</sup>. Velikost, oblika in stabilnost kristalnih zrn so zato s stališča materiala glavni dejavniki, ki vplivajo na superplastičnost. Pri tej vrsti zlitin je možno narediti z ustrezno termomehansko obdelavo zelo majhna zrna, ki so osnovni pogoj za dobro

preoblikovanje. Med prestaranjem zlitine po vročem valjanju, raztopnem žarjenju in gašenju nastanejo v matrici relativno veliki izločki MgZn<sub>2</sub> z velikostjo 1 µm. Matrica v okolici izločkov se močno deformira med nadaljnjim valjanjem pri temperaturah pod 200°C. Gosto porazdeljena, močno deformirana področja so prednostna mesta za nastanek nukleacijskih kali, kar povzroči drobnozrnato mikrostrukturo med rekristalizacijskim žarjenjem<sup>1</sup>. Tako učinkovito termomehansko obdelavo je zelo težko izpeljati pri industrijskih pogojih. V tem delu je bila osnovna termomehanska obdelava nekoliko spremenjena z namenom, da se ugotovi, v kolikšni meri poenostavljeni postopki zmanjšajo superplastične lastnosti zlitine.

Velikosti kristalnih zrn se zelo razlikujejo glede na način termomehanske obdelave. Najmanjša zrna so v pločevini iz preizkusne zlitine, ki je obdelana po najzahtevnejšem postopku C1. Postopek, ki vsebuje ločeno raztopno žarjenje, gašenje in prestaranje, omogoča nastanek velikih izločkov. Z izpuščanjem ali spreminjanjem posameznih tehnoloških faz, ki povzročajo nastanek grobih izločkov, se večja tudi velikost kristalnih zrn in njihova nestabilnost za dinamično rast.

Največji raztezki, indeksi občutljivosti na preoblikovalno hitrost in napetosti tečenja med superplastičnim preoblikovanjem so odvisni od stabilnosti in velikosti kristalnih zrn, ki nastanejo med predhodno termomehansko obdelavo. Na začetku superplastičnega preoblikovanja napetost tečenja narašča z deformacijo. Deformacijsko utrjevanje v tem območju preoblikovanja je predvsem posledica dinamične rasti zrn<sup>13</sup>. Material v stanju C1 se preoblikuje z najmanjšimi napetostmi, ker ima najbolj stabilna kristalna zrna. Napetost tečenja se zmanjša nad določeno deformacijo. Padec napetosti je posledica manjših hitrosti rasti zrn in preoblikovalne hitrosti, kakor tudi manjšega nosilnega preseka zaradi pojava kavitacije. Pri preizkušancih, kjer je bil med obdelavo omejen ali izpuščen postopek prestaranja, so potrebne večje napetosti za preoblikovanje. Vsi materiali v različnih stanjih imajo majhno statično rast zrn, zato le-ta ne vpliva na superplastične lastnosti. Skladno z velikostjo zrn so bile dosežene tudi najboljše plastičnosti materiala in najvišje vrednosti indeksov občutljivosti na preoblikovalno hitrost. Največji raztezek preko 1000 % brez porušitve ima zlitina v stanju C1. Z materialom v stanju D, kjer je prestaranje sovpadalo s počasnim ohlajanjem s temperature mehkega žarjenja po vročem valjanju, so bili doseženi raztezki do 600 %. Ti raztezki so sprejemljivi za industrijsko prakso glede na enostaven postopek termomehanske obdelave.

#### 5 Zaključki

Superplastične lastnosti zlitine AlZnMgCu so odvisne od velikosti in stabilnosti kristalnih zrn, ki nastanejo med termomehansko obdelavo. Največji raztezki preko 1000% brez porušitve, največje vrednosti indeksov občutljivosti na preoblikovalno hitrost in najnižje napetosti tečenja ima zlitina, pri kateri so v termomehansko obdelavo vključeni postopki raztopnega žarjenja, gašenja in prestaranja. Manjše hitrosti ohlajanja po raztopnem žarjenju ali nadomeščanje prestaranja z drugimi postopki toplotne obdelave povzročijo nastanek večjih kristalnih zrn in zmanjšanje plastičnosti. Zlitina z najenostavnejšo termomehansko obdelavo, ki je enostavno izvedljiva pri industrijskih pogojih, doseže raztezek do 600%.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> J.A.Wert, N.E.Paton, C.H. Hamilton, M.W. Mahoney: Grain refinement in 7075 aluminium by thermomechanical processing, *Metallurgical Transactions*. Vol. 12 A, No. 7, julij 1981, str. 1267/1276
- <sup>2</sup> A.J. Shakesheff, P.G. Partridge: Effect of superplastic deformation on the grain size and tensile properties of Al - 6.2 Zn - 2.5 Mg - 1.7 Cu (7010) alloy sheet, *Journal of Materials Science*, 20, 1985, str. 2408/2416
- <sup>3</sup> K.Rao Mahidhara, Amiya K.Mukherjee: Superplastic deformation behaviour of a fine-grained aluminium alloy 7475, *Materials Science and Engineering*, 80, 1986, str. 181/193
- <sup>4</sup> Y. Hirose, Y.Miyagi, M.Hino, T.Eto: Superplastisches Werkstoffverhalten der hochfesten Aluminiumlegierung 7475, *Aluminium*, 63, No.4, 1987. str. 386/389
- <sup>5</sup> Dong Hyuk Shin, Sun Chae Maeng: Superplastic behaviour of 7475 aluminium alloy, *Journal of Materials Science Letters*, 8, 1989. str. 1380/1382
- <sup>6</sup> S.Mehta, P.K.Sengupta, K.J.L.Iyer, K.Nair: Studies of the superplasticity of a high strength aluminium alloy, *Aluminium*, 68, No.3, 1993, str. 234/237
- <sup>7</sup> J.Xinggang, C.Jianzho, M.Longxiang: Grain refinement and superplasticity of high strength 7475 aluminium alloy, *Materials Science and Technology*, Vol.9, junij 1993, str. 493/496
- <sup>8</sup> C.C.Bampton, M.W.Mahoney, C.H.Hamilton, A.K.Ghosh, R.Raj: Control of superplastic cavitation by hydrostatic pressure, *Metallurgical Transactions A*. Vol.14 A, avgust, 1983, str. 1583
- <sup>9</sup> Ph.Bompard, J.Y.Lacroix, A.Varloteaux: Cavitation in superplastic 7475 alloy and its effects on mechanical properties, *Aluminium*, 64, 2, 1988, str. 162/169
- <sup>10</sup> A. Smolej, Z. Lajtinger, S. Vehovar, R.Turk: Določanje superplastičnih lastnosti zlitine AlCu6Zr0,4 s horizontalnim nateznim strojem, *Rudarsko-metalurški zbornik*, let.38, št.1, 1991, str. 1/13
- <sup>11</sup> J. Hedworth, M.J.Stowell: The measurement of strain rate sensitivity in superplastic alloys, *Journal of Materials Science*, 6, 1971, str. 1061/1069
- <sup>12</sup> I.I.Novikov, V.K.Portnoj: Superplastizitet von Leigerungen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Moskva, Leipzig, 1981
- <sup>13</sup> C.H. Hamilton: Simulation of static and dynamic-enhanced grain growth effects on superplastic ductility, *Metallurgical Transactions A*, Vol.20 A, december 1989. str. 2783/2792
- <sup>14</sup> J. W. Edington: Microstrutural aspects of superplasticity, *Metallurgical Transactions*, Vol.13 A, 1982, str. 2059/2061
- <sup>15</sup> O.D.Sherby, J.Wadsworth: Superplasticity and superplastic forming processes, *MST*, Vol.1, 1985, str. 925/937.



## Procesi atomizacije kovinskih gradiv in konsolidacija kovinskih prahov (4. del)

### Preparation of Metal Powders by Atomization and their Consolidation (Part IV)

**B. Šuštaršič, M. Torkar, M. Jenko, B. Breskvar, V. Leskovšek, A. Rodič, F. Vodopivec,**  
*Inštitut za Kovinske materiale in Tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana, Slovenija*

*Študirali smo različne modele in mehanizme dezintegracije kovinskih talin pri plinski in vodni atomizaciji. Na osnovi obstoječih teoretičnih modelov, semi empiričnih in empiričnih enačb smo izdelali računalniški program za numerično simulacijo procesa plinske in vodne atomizacije. S pomočjo računalnika tako lahko hitro in enostavno napovemo, na osnovi izbranih parametrov atomizacije, najpomembnejše lastnosti izdelanega kovinskega prahu. Predvsem imamo v mislih tu povprečno velikost in obliko kovinskih delcev, kakor tudi teoretično hitrost ohlajanja, ki določa mikrostrukturo kovinskih delcev. Na ta način je omogočena verifikacija dejanskega procesa atomizacije, olajšano je preverjanje in planiranje eksperimentalnega dela ter dimenzioniranje atomizerja pri izbranih pogojih atomizacije.*

*V okviru praktičnega dela smo s postopkom vodne atomizacije izdelali različne, za našo industrijo zanimive, vrste kovinskih prahov (zlitine na osnovi Co za navarjanje, superzlitine na osnovi Ni, hitrorezna jekla itd.) in rezultate primerjali z rezultati računalniške simulacije. Predstavljene so tako osnove za izdelavo programa, sam računalniški program za numerično simulacijo plinske in vodne atomizacije, kakor tudi primerjava praktično dobljenih rezultatov z rezultati računalniškega izračuna.*

*Ključne besede: Metalurgija prahov (PM), izdelava kovinskih prahov, plinska in vodna atomizacija, modeli in napoved lastnosti, numerična simulacija procesa, računalniški program.*

*Gas and water atomization are the most common processes used for manufacturing different metal powders. The prediction of the mean particle size and shape for given conditions of atomization is of primary interest to most powder producers, researchers of new PM materials, as well as designers of new atomization equipment. Calculation of the cooling rate and other parameters that control the particle microstructure are also important.*

*With the aid of professional Borland's computer program Q-PRO and on the basis of theoretical and empirical relationships, the software for the simulation of gas and water atomization has been developed. The software makes it possible to change process parameters of atomization, to select the atomization medium and liquid metal, and to observe the resulting properties of atomized powders. The main parameters of computer calculations are: velocity and flow rate of the atomizing medium and liquid metal, nozzles diameter, mean particle size of atomized powder, cooling speed, spheroidization and solidification time, etc. This all makes it easier to verify the real process, to plan the R&D, especially experimental work, and to design new atomizers.*

*In this paper, the software for numerical simulation of gas and water atomization is presented. The results of practical experiments of water atomization of different metal powders in comparison with computer calculation are also presented.*

*Key words: Powder Metallurgy (PM), metal powder manufacturing, gas and water atomization, theoretical and empirical models, prediction of properties, numerical simulation, computer programs-software.*

## 1 Uvod

Na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije (IMT), Ljubljana že več let raziskujemo različne postopke za izdelavo kovinskih prahov, kakor tudi raziskujemo obstoječe in razvijamo nove kovinske prahove-zlitine. Na IMT Ljubljana, v Laboratoriju za metalurgijo prahov in hitro strjevanje, se nahaja laboratorijsko-pilotni vodni atomizer, na katerem je mogoča praktična izdelava kovinskih prahov, kakor tudi študij procesa atomizacije.

V okviru projekta z gornjim naslovom smo študirali obstoječe teoretične modele atomizacije. Spoznali smo se z osnovnimi pol-empiričnimi in tudi povsem empiričnimi pristopi pri obravnavanju plinske in vodne atomizacije. Praktično smo spoznali in osvojili postopek vodne atomizacije. Izhajajoč iz modelov in praktičnih opazovanj, teoretične kakor tudi pol-empirične in empirične enačbe omogočajo izračun, oziroma napoved najpomembnejših lastnosti kovinskih delcev izdelanega prahu pri izbranih parametrih atomizacije. Izračunavanje za posamezne primere (vrste zlitin) in ponovitve pri spremenjenih pogojih atomizacije, vključno z grafičnimi predstavami je, ko spoznamo proces, relativno enostavno rutinsko a težaško opravilo. V literaturi nismo zasledili, da bi že obstajal program, ki bi omogočal, na osnovi znanega s pomočjo računalnika, zajeti vse najpomembnejše elemente izračuna procesov plinske in vodne atomizacije. Zato smo se na IMT Ljubljana odločili izdelati računalniški program (angl.: software), ki bi nam na osnovi poznanih modelov in enačb olajšal in zmanjšal obseg dragega teoretičnega, predvsem pa eksperimentalnega dela.

K izdelavi te vrste programske opreme oziroma računalniškega programa-software-a je mogoče pristopiti predvsem na dva načina:

- a.) v enem od znanih programskih jezikov, na osnovi praktičnega poznavanja procesa, napisati od začetka do konca svoj lasten program ali pa
- b.) uporabiti enega od znanih profesionalnih komercialnih programov uporabnih za ta namen.

V svetu danes obstaja že več vrst profesionalnih programov za katere smo menili, da bi bili uporabni za naš namen. Tu imamo v mislih predvsem računalniške programe (naprimer: Lotus 123, Microsoft Excel, Borland Quatro Pro), tako imenovane tabelarične kalkulatorje ali tabelarične preglednice (angl.: spread sheets), ki omogočajo hitro in enostavno obdelavo podatkov. S temi programi se lahko rešujejo konkretni matematično relativno zahtevni problemi<sup>[1]</sup>, ki se pojavljajo v praksi. Zato smo se tudi sami odločili, za naš, z matematičnega stališča relativno enostaven primer, uporabiti enega od teh računalniških programov.

## 2 Plinska in vodna atomizacija

Med najpogostejše in zato tudi najpomembnejše postopke izdelave kovinskih prahov zlitin sodijo postopki tekočinske

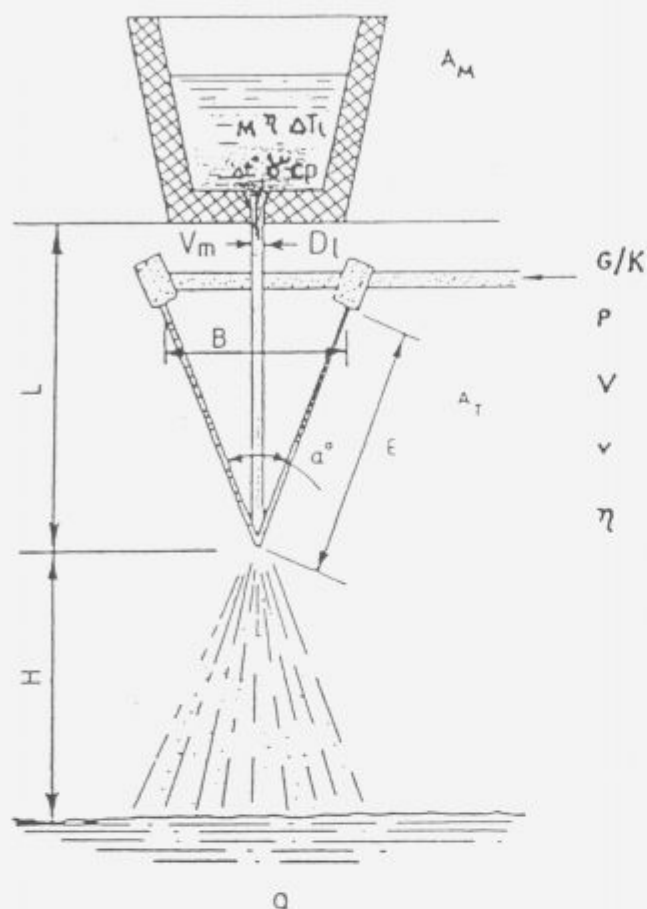
in centrifugalne atomizacije. Med postopki tekočinske atomizacije pa sta najpomembnejša postopka plinska in vodna atomizacija<sup>[2,3]</sup>. Kot že samo ime pove služi pri plinski atomizaciji kot razprševalno sredstvo curka raztaljene kovine eden ali več curkov inertnega plina (dušik, argon ali helij). Pri vodni atomizaciji pa uporabljamo kot razprševalno sredstvo visoko tlačne curke vode. S postopki plinske atomizacije lahko izdelujemo visoko kakovostne površinsko neoksidirane kovinske prahove z delci pravilne kroglične oblike. Vodna atomizacija je enostavnejši in cenejši postopek, omejen na zlitine z manjšo afiniteto do kisika oziroma z manjšo reaktivnostjo z vodno paro. Zaradi oksidativnega učinka vodne pare je kovinski prah običajno površinsko oksidiran, delci pa so nepravilne oblike. V novejšem času študirajo<sup>[4,7]</sup> vse več tudi proces atomizacije z različnimi olji in tekočimi plini, da bi tako izkoristili vse prednosti kapljevine kot razprševalnega sredstva, istočasno pa odpravili negativni vpliv oksidacijskega učinka vode, oziroma vodne pare. Izdelani računalniški program je zanimiv tudi s tega stališča, saj je možna enostavna simulacija procesa atomizacije tudi s temi vrstami razprševalnih sredstev.

Na sliki 1 je shematično prikazan postopek vodne atomizacije z vsemi najpomembnejšimi vplivnimi parametri atomizacije, ki smo jih upoštevali tudi pri izdelavi računalniškega programa numerične simulacije. Plinska atomizacija se poleg razlik, ki izhajajo iz vrste atomizacijskega sredstva, razlikuje od vodne atomizacije načeloma predvsem še po zaprtosti sistema, načinu razprševanja in obliki šob za razprševanje.

Razprševanje curka tekoče kovine s pomočjo curka plina ali vode (kot smo že omenili lahko tudi druge kapljevine, na primer olja) je relativno zahteven proces, če želi-mo matematično (v obliki modela) opisati pri tem nastopajoča fizikalno-kemijska dogajanja.

V literaturi obstaja cela vrsta predstav in modelov o mogočih fizikalno-kemijskih dogajanjih med procesom atomizacije, vendar še nihče ni uspel, na nivoju matematičnih zapisov, zadovoljivo v celoti opisati proces atomizacije. Vsi modeli so, ko preidemo na nivo matematičnih zapisov zelo poenostavljeni ob kopici predpostavk. Težišče vseh poenostavljenih modelov je napoved, za dane fizikalno-kemijske lastnosti tekoče kovine ali zlitine in razprševalnega sredstva ter izbrane geometrijske in procesne parametre atomizacije, najpomembnejših lastnosti atomizacije izdelanega kovinskega prahu. Te so: velikostna porazdelitev delcev in povprečna velikost delcev prahu, oblika delcev in hitrost ohlajanja delcev med atomizacijo. Na osnovi določitve teh lastnosti in še nekaj drugih parametrov izračuna (hitrost razprševalnega sredstva, temperatura izenačitve itd.) lahko postavimo osnovne zahteve za nabavo ali konstruiranje novega atomizerja, planiramo eksperimentalno delo ali redno proizvodnjo, ne da bi bilo pri tem potrebno večje število preliminarjih





Atmosfera :

- med taljenjem ( $A_M$ )
- v atomizerju ( $A_T$ )

Baztaljena kovina :

- kemizen (M)
- viskoznost ( $\eta$ )
- površ. napetost ( $\gamma$ )
- tališče ( $\Delta T_l$ -temp. območje)
- pregretje nad tališče ( $\Delta t'$ )
- specifična toplota ( $c_p$ )
- storilnost ( $V_m$ )
- premer šobe ( $D_1$ )

Razprševalno sredstvo :

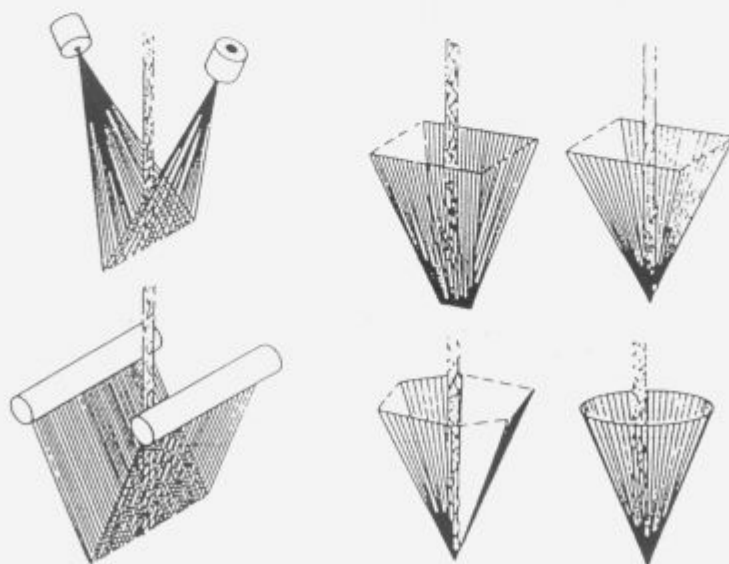
- plin ali kapljevina (G/K)
- tlak (P)
- hitrost, volumen (v, V)
- viskoznost ( $\eta$ )

Geometrija razprševanja :

- razdalja med sobama (B)
- dolžina curka tekočine (E)
- dolžina curka taline (L)
- kot razprševanja ( $\alpha'$ )

Parametri atomizerja :

- dolžina (pot) delcev (B)
- hladilno sredstvo (Q)
- višina atomiz. komore (B·L)



Slika 1. Shematični prikaz postopka vodne atomizacije z najpomembnejšimi vplivnimi parametri procesa in možnimi konfiguracijami razprševanja<sup>[2]</sup>.

Figure 1. Major variables and possible configurations of disintegration in the schematically presented fluid atomization process<sup>[2]</sup>.

preizkusov. Obseg teoretičnih modelov in od tod izhajajočih enačb, kakor tudi število uporabljenih semi-empiričnih in empiričnih enačb je preobsežen za natančnejšo obdelavo v članku. Zanimirani jih lahko najde tako v tuji<sup>[2,3,4]</sup> kot tudi domači<sup>[5]</sup> strokovni literaturi. Opozorimo naj samo še, da je računalniški program zaradi različnih fizikalno-kemijskih lastnosti kapljev in plinov razdeljen na dva dela. V teku izboljšave programa smo poleg verzije, ki ne omogoča avtomatično upoštevanje temperaturnih odvisnosti fizikalnih lastnosti (toplotnih prevodnosti, specifičnih toplot, površinskih napetosti, viskoznosti itd.) izdelali tudi verzijo z njihovim avtomatskim prilagajanjem. Pri preverjanju in uporabi izdelanega računalniškega programa smo naleteli na največje probleme zaradi pomanjkanja literaturnih podatkov o fizikalno-kemijskih lastnostih tekočih kovin in zlitin ter razprševalnega sredstva.

### 3 Princip izdelave ATOSIM programa

Princip delovanja računalniških programov, ki temeljijo na tabelarnih preglednicah je zelo enostaven. Vsak podatek ali enačbo postavimo (lepše rečeno napišemo) v svoje "okno", oziroma na svoj karakterističen naslov (v obliki črk in števil, naprimer: A1, ..., Z4, ..., GG23, ... itd.) ali celico preglednice. Pri tem moramo biti v določenih primerih pazljivi, da si podatki in enačbe (seveda v predpisanem zapisu računalniškega programa) sledijo v logičnem zaporedju, tako kot bi sami enega za drugim ročno izvajali posamezne elemente izračuna. Na tem principu temelji tudi izdelava našega računalniškega programa numerične simulacije plinske in vodne atomizacije, ki smo ga imenovali ATOSIM.

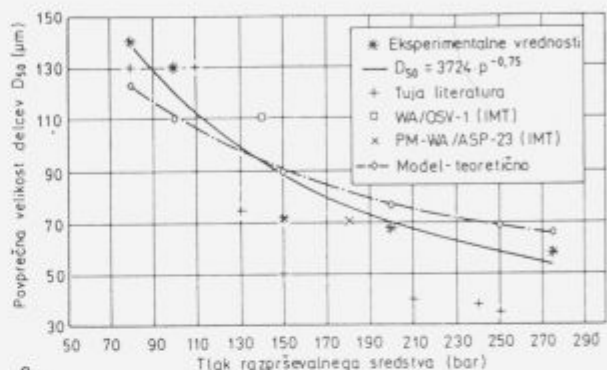
Izdelava takšnega programa zahteva, poleg poznavanja teoretičnih in praktičnih aspektov obravnavanega problema (v našem primeru atomizacije), tudi dobro poznavanje enega od profesionalnih programov, ki temeljijo na tabelarnih preglednicah (v našem primeru programa Q-PRO<sup>[6]</sup>). Glavni problem pri izdelavi aplikacije oziroma uporabi takšnega programa je pravilno strukturiranje podatkov in novih podatkov, ki so rezultat predhodnih izračunov. Ob lastni kreativnosti lahko tako prosto in relativno enostavno v dveh (pri novejših programih tudi v 3 ali več) dimenzijah logično medseboj povežemo posamezna polja (celice) oziroma elemente izračuna. Prednosti teh programov so tudi v tem, da lahko na osnovi že pripravljenega software-a takoj rezultate izračuna tudi grafično predočimo v obliki diagramov medsebojnih odvisnosti. Programi delani v obliki tabelarnih preglednic imajo tudi to prednost, da omogočajo enostavno oblikovanje ("kopiranje") novega bloka izračunov za nov set podatkov (oblikovanje baze podatkov), kakor tudi da omogočajo oblikovanje tako imenovanih oken (angl.: windows). Spreten in domiselni uporabnik programa lahko tako oblikuje takšno grafično interpretacijo izračuna, ki tekoče (sproti) na zaslonu monitorja seznanja uporabnika z rezultati izračuna.

Zaradi relativno velikega obsega programa je praktično nemogoče v članku, nazorno prikazati delovanje izdelanega programa. V obliki dveh tabel (tabeli 1 in 2) je prikazan skrajšan monitorski oziroma printerski zapis, ki poizkuša poenostavljeno prikazati delovanje izdelanega programa za numerično simulacijo plinske in vodne atomizacije. Zanimirani bralec lahko najde natančnejšo obrazložitev v lite-

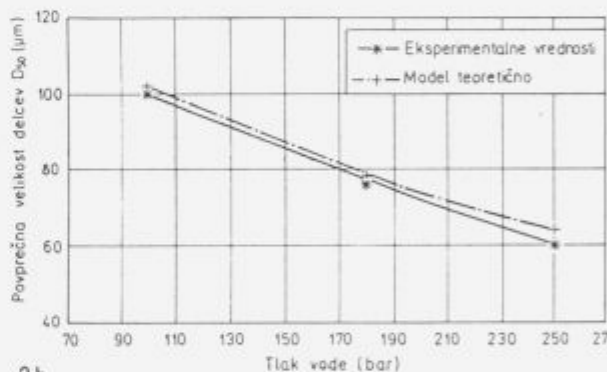
raturi<sup>[5]</sup>, ali pa se za demonstracijo in predstavitev izdelanega programa obrne tudi neposredno na prvega avtorja tega prispevka.

### 4 Rezultati in diskusija

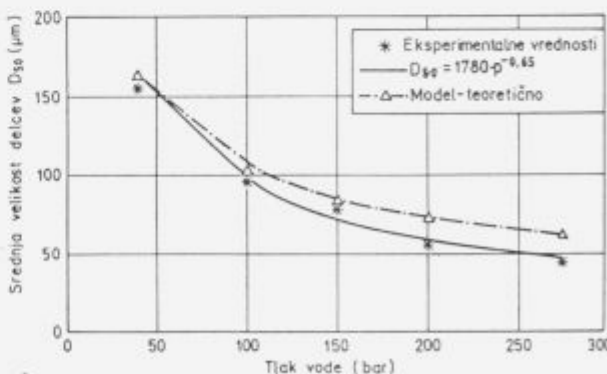
V okviru praktičnega dela smo, s postopkom vodne atomizacije, sistematično atomizirali, na laboratorijsko pilotnem atomizerju Davy McKee, zlitine Al (Al-Zn-Mg-Cu), Co (Milit F in 6), Fe (hitrorezniki jekli M-2 in PM-23) in Ni (super zlitina Nimonic 80A). Dobljene praktične rezultate smo potem primerjali s pomočjo izdelanega



2a



2b



2c

Slika 2. Primerjava med povprečno velikostjo delcev dobljenih s teoretičnim izračunom in praktičnimi rezultati vodne atomizacije: a) High Speed Steel M-2, b.) Super alloy Nimonic 80A in c.) Co zlitine za navarjanje Milit F.

Figure 2. Comparison among experimental results and numerical simulation results of water atomization for: a) High Speed Steel M-2 type, b) Super alloy Nimonic 80A and c) Co base welding alloy F type.

Tabela 1. Primer skrajšanega izpisa numerične simulacije procesa plinske atomizacije za izbrane zlitine.

Table 1. Example of reduced print out of numerical simulation of gas atomization for selected alloys.

PLINSKA ATOMIZACIJA:

MATERIAL (LASTNOSTI) NAZIV (DIMENZIJE) OPOMBE	Dinam. viskoznost Eta (Pa*s;kg/s*m)	Površnj. napetost Gamma (N/m;kg/s**2)	FIZIKALNE LASTNOSTI RAZPRŠEVANEGA SREDSTVA IN ATOMIZIRANE KOVINE: VISKOZNOST, POVRŠNJSKA NAPETOST, TEGOVNA PROMENLJIVOST, SPECIFIČNA TOPILOTA, GOSTOTA TALILICE, VREDNOSTI DALJINA NPLJOTA ITO	Premer šobe De (mm) (vmeane posode)	Maeni pretok dm/dt (kg/s) (raztaljene kovine)	PARAMETRI ATOMIZACIJE: TLAK RAZPRŠEVANEGA SREDSTVA, PREMER ŠOBE, NOT. RAZPRŠEVANJA, MAŠNI PRETOK, TEMPERATURA PREGRETA, GEOM. KONFIGURA ITO
Ni superzlitina (1600oC,tekoča)	2.00E-03	1.20				
Argon (Ar,300K,1bar,plinaat)	2.26E-05					
Plinska atomizacija (z Ar)				4.0	0.300	
Ni superzlitina (1600oC,tekoča)	2.00E-03	1.20				
Dušik (N2,300K,1bar,plinaat)	1.78E-05					
Plinska atomizacija (z N2)				4.0	0.300	
Ni superzlitina (1600oC,tekoča)	2.00E-03	1.20				
Helij (He,300K,1bar,plinaat)	1.96E-05					
Plinska atomizacija (z He)				4.0	0.300	
Zlitina na osnovi Al (12%Si)	9.64E-04	0.86				
Dušik (N2,300K,1bar,plinaat)	1.78E-05					
Plinska atomizacija (z N2)				4.0	0.093	

Najmanjši premer šobe Dm (mm) (razprš. medija)	Presek curka Aa (mm**2) (raztalj. kovine)	SIMULACIJA PROCESA Z ZAHTEVNIMI IZRAČUNI: PREMER ŠOBE, POVPREČNA VEKLOST DELCEV HITROST OHLAJANJA, ČAS STRUJENJA, ČASOVNO RAZMERJE ITO.	Povprečna velik. delcev D50 (mikrometri) (po Lubanska-I)	Hitrost ohlajanja dT/dt (K/s)	Čas sferoidizacije t(sph) (sek.) (po Nishiporenku za r2/r1=4)
6.8	12.57		84	1.08E+05	3.15E-05
7.3	12.57		65	2.50E+05	2.42E-05
12.0	12.57		9	2.17E+07	3.42E-06
7.3	12.57		118	7.41E+04	2.99E-05

Tabela 2. Primer skrajšanega izpisa numerične simulacije procesa vodne atomizacije za izbrane zlitine.

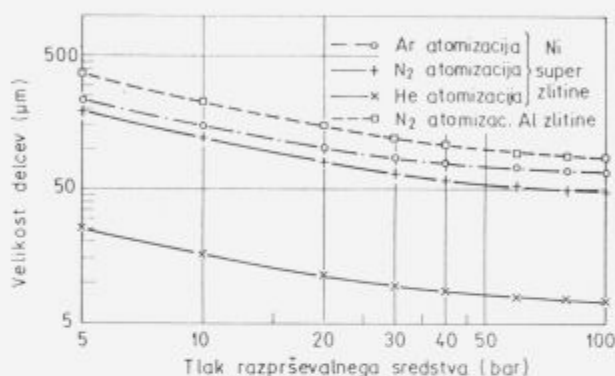
Table 2. Example of reduced print out of numerical simulation of water atomization for selected alloys.

VOĐNA ATOMIZACIJA:

MATERIAL (LASTNOSTI) NAZIV (DIMENZIJE) OPOMBE	Dinam. viskoznost Eta (Pa*s;kg/s*m)	Površnj. napetost Gamma (N/m;kg/s**2)	Topni prevodnosti Lambda (W/m*K)	Temperatura Tm (K) (razprš. medija)	Temperatura pregreje Tst (K) (raztaljena kovina)	Zalutni čas t0 (s) (razprš. medija)	Kondenz. čas t1 (s) (z atomi, kovine)	FIZIKALNE LASTNOSTI RAZPRŠEVANEGA SREDSTVA IN ATOMIZIRANE KOVINE: VISKOZNOST, POVRŠNJSKA NAPETOST, TEGOVNA PROMENLJIVOST, SPECIFIČNA TOPILOTA, GOSTOTA TALILICE, VREDNOSTI DALJINA NPLJOTA ITO	PARAMETRI ATOMIZACIJE: TLAK RAZPRŠEVANEGA SREDSTVA, PREMER ŠOBE, NOT. RAZPRŠEVANJA, MAŠNI PRETOK, TEMPERATURA PREGRETA, GEOM. KONFIGURA ITO
Ni superzlitina (1600oC,tekoča)	2.00E-03	1.20	33.90						
Voda (H2O,300K,1bar,kaplinoat)	9.97E-04	0.083	0.63						
Vodna atomizacija (z H2O)				323	1873	2.80E+01	1.00E+05		
Cu zlitina (Zlitina (z12%Si))	1.82E-03	1.850	84.00						
Voda (H2O,300K,1bar,kaplinoat)	9.97E-04	0.083	0.63						
Vodna atomizacija (z H2O)				323	1743	1.50E+01	1.00E+01		
Ni superzlitina (1600oC,tekoča)	2.00E-03	1.20	33.90						
Voda (H2O,300K,1bar,kaplinoat)	9.97E-04	0.083	0.63						
Vodna atomizacija (z H2O)				323	1853	2.80E+01	1.00E+01		
Cu zlitina (Zlitina (z12%Si))	1.82E-03	1.850	84.00						
Voda (H2O,300K,1bar,kaplinoat)	9.97E-04	0.083	0.63						
Vodna atomizacija (z H2O)				323	873	2.10E+01	1.00E+01		
Ni superzlitina (1600oC,tekoča)	2.00E-03	1.20	33.90						
Voda (H2O,300K,1bar,kaplinoat)	9.97E-04	0.083	0.63						
Vodna atomizacija (z H2O)				323	700	1.50E+01	1.00E+03		
Argon (Ar,300K,1bar,plinaat)	2.26E-05								
Ni superzlitina (1600oC,tekoča)	2.00E-03	1.20	33.90						
Argon (Ar,300K,1bar,plinaat)	2.26E-04	0.011	0.12						
Plinska atomizacija (z Ar)				190	1873	2.80E+01	1.00E+01		
Plinska atomizacija (z N2)				190	1873	2.80E+01	1.00E+01		

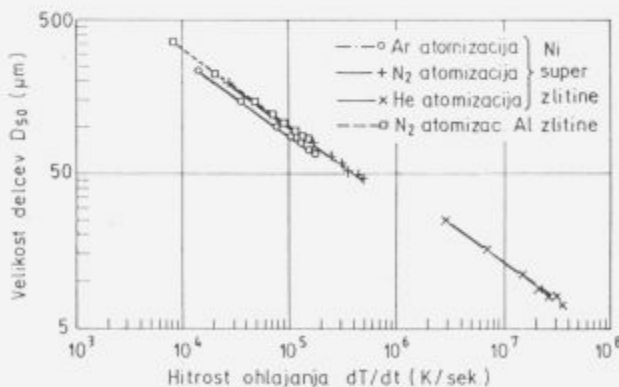
Najmanjši premer šobe Dm (mm) (razprš. medija)	Povprečna velikost delcev Dm (mikrometri) (po Lubanska-I)	Povprečna vel. delcev Dm (mikrometri) (po Lubanska-I)	Povprečna vel. delcev Dm (mikrometri) (Ekaplan, Dm=K*Vp**0.5)	SIMULACIJA PROCESA Z ZAHTEVNIMI IZRAČUNI: PREMER ŠOBE, POVPREČNA VEKLOST DELCEV HITROST OHLAJANJA, ČAS STRUJENJA, ČASOVNO RAZMERJE ITO.	Hitrost ohlajanja dT/dt (K/s)	Čas sferoidizacije t(sph) (sek.) (po Nishiporenku za r2/r1=4)	Čas za struženje t(sph) (sek.) (za solucije)	Časovno razmerje t(sph)/t(sph)
161	81	81	88		3.28E+07	2.24E-06	1.42E-06	0.42
240	80	80	78		1.97E+07	8.91E-06	8.84E-06	1.12
128	70	80	33		3.88E+07	3.88E-06	1.32E-06	0.11
130	148	124	123		1.22E+07	3.88E-06	4.82E-06	1.11
30	80	48	81		3.32E+07	3.81E-06	1.11E-06	0.11
110	80	84	81		1.00E+07	2.32E-06	7.23E-06	0.88
158	110	100	114		4.81E+06	4.11E-06	1.12E-04	0.11

računalniškega programa s teoretičnimi izračuni. Podobno smo tudi za plinsko atomizacijo rezultate računalniškega izračuna primerjali s praktičnimi podatki iz literature<sup>[3,4]</sup>. Primerjava rezultatov dobljenih z numerično simulacijo in eksperimentalno dobljenih rezultatov kaže, da lahko z izdelanim programom relativno dobro napovemo povprečno velikost delcev ( $\pm 10\%$ ) in obliko delcev, dočim pa so izračunane teoretične hitrosti ohlajanja predvsem pri vodni atomizaciji previsoke. Na slikah 2 a, b in c so tako prikazane primerjave med z numerično simulacijo izračunanimi povprečnimi velikostmi delcev in dejansko dobljenimi pri preizkusih z vodno atomizacijo. Na sliki 3 je prikazana odvisnost, dobljena z izdelanim programom, med povprečno velikostjo delcev in tlakom razprševalnega sredstva, na sliki 4 pa med teoretično hitrostjo ohlajanja in velikostjo delcev pri plinski atomizaciji izvedeni z različnimi plini.



Slika 3. Odvisnost povprečne velikosti delcev od tlaka razprševalnega sredstva za Ni super zlitino pri atomizaciji z Ar, He in  $N_2$  ter zlitino Al-Si atomizirano z  $N_2$  pri ostalih izbranih (in konstantnih) procesnih parametrih atomizacije. Odvisnost je dobljena s pomočjo izdelanega računalniškega programa simulacije procesa plinske atomizacije.

Figure 3. Results of numerical simulation of gas atomization with different atomizing media: mean particle size versus pressure of atomizing medium for Ni superalloy and Al-Si based alloy.



Slika 4. Odvisnost teoretične hitrosti ohlajanja od velikosti delcev Ni super zlitine pri atomizaciji z Ar, He in  $N_2$  ter zlitino Al-Si atomizirano z  $N_2$  pri ostalih izbranih (in konstantnih) procesnih parametrih atomizacije. Odvisnost je dobljena s pomočjo izdelanega računalniškega programa simulacije procesa plinske atomizacije.

Figure 4. Results of numerical simulation of gas atomization with different atomizing media: theoretical cooling rate versus mean particle size for Ni superalloy and Al-Si based alloy.

## 5 Zaključki

Na osnovi enega od profesionalnih računalniških programov, ki temeljijo na principu tabelarnih preglednic smo izdelali računalniški program za numerično simulacijo plinske in vodne atomizacije. Praktično smo osvojili izdelavo tudi več vrst zlitin s postopkom vodne atomizacije in rezultate primerjali s teoretičnimi izračuni. Prikazani pristop uporabe te vrste programov za izdelavo lastnih aplikacij naj bi v bodoče stimuliral tudi druge za izdelavo lastnih rešitev s področja simulacije procesov.

## 6 Literatura

1. M. Bolčina: Uporaba PC preglednic s povdarkom na reševanju temperaturnih polj in polj mešanja taline, Kovine, zlitine in Tehnologije, Leto 26, št. 3, 1992, s.: 283/288.
2. F. V. Lenel: Powder Metallurgy - Principles and Applications, MPIF, Princeton, New Jersey, april 1980.
3. W. Graf, J. Pötschke, H. Sibum, W. Weiglin: Die Herstellung gasverduster Metallpulver, Metall, 45 Jahrgang, Heft 4, April 1991, s.: 348/354.
4. J. Bäcker, W. Graf, W. Kawaters, J. Pötschke: Die Herstellung von Metallpulver durch Verdüsen der Schmelze mit tiefkaltem Flüssiggas, Metall, 45 Jahrgang, Heft 8, August 1991, s.: 764/771.
5. B. Šuštaršič: Lastnosti kovinskih prahov, izdelanih z vodno atomizacijo; Magistrsko delo, Ljubljana 1993.
6. Quattro Pro, Version 3.0, User's Guide, Borland International Inc., USA 1991.
7. K.U. Kainer, B.L. Mordike: Oil Atomization-A Method for the Production of Rapidly Solidified Iron-Carbon Alloys, Metal Powder Report, januar 1989, s.: 28/31.

## **Predelava sekundarnih surovin z majhnim deležem plemenitih kovin**

### **Treatment of scrap with low content of precious metals**

*D. Dretnik*, Rudnik Mežica - MPI d.o.o., Mežica

*M. Iglar*, Rudnik Mežica, Razvojno - raziskovalni sektor, Mežica

*A. Paulin*, FNT, Oddelek za montanistiko

*Raziskane so nekatere možnosti predelave sekundarnih surovin in odpadkov z majhnim deležem plemenitih kovin s ciljem, pridobiti plemenite kovine v čisti obliki in s čim večjim izkoristkom. Gre za predelavo odpadkov elektronike, računalnikov, telefonov, izrabljenih avtomobilskih katalizatorjev, najrazličnejših odpadkov fotografske industrije, odpadkov iz pridobivanja in pretaljevanja plemenitih kovin ter odpadkov, ki nastajajo pri obdelavi plemenitih kovin. Nekatere od teh kovin smo pretapljali skupaj s svinčevimi surovinami, saj se v svincu plemenite kovine dobro topijo. Skušali smo izkoristiti vse tehnične in tehnološke možnosti talilnice svinca ter smo za vsak material iskali optimalne načine predelave glede izkoristkov plemenitih kovin, stroškov predelave in varovanja okolja.*

*Ključne besede* : sekundarne surovine, odpadki, plemenite kovine, predelava odpadkov

*Some possibilities of treatment of scrap and wastes with a low content of precious metals were analyzed in order to recover pure precious metals with the highest possible yield. This means, the treatment of electronics, computer, telephones scrap, automotive exhaust catalysts, various waste of photographic industry, scrap and wastes from winning and remelting of precious metals, and scrap and wastes from manufacturing and finishing jewellery. Some of scrap was smelted together with lead raw materials since precious metals are well soluble in lead. All the technical and technological advantages of lead smelter were applied, and the optimal processes for treatment of scrap and wastes for single type of raw materials were looked for regarding the yield of precious metals, the processing costs, and the pollution control.*

*Key words* : scrap, wastes, precious metals, recovery of metals

#### **1 Uvod**

Na prostoru Slovenije se v vedno večjih količinah pojavljajo materiali že izrabljenih naprav, instrumentov in podobno, ki vsebujejo majhne količine plemenitih kovin - srebra, zlata, platine, rodija in paladija. Večinoma so to odpadki, nekateri med njimi tudi posebni in nevarni odpadki. Ker smo se v našem podjetju že v preteklosti ukvarjali s pridobivanjem srebra in zlata iz svinčevih koncentratov, razpolagamo z določenimi izkušnjami in opremo na tem področju.

#### **2 Materiali, ki vsebujejo plemenite kovine**

Začetki dela segajo v leto 1988, ko smo pričeli z zbiranjem informacij. Plemenite kovine se uporabljajo v filmski industriji (srebro) pri izdelavi različnih katalizatorjev

(platinske kovine), v elektrotehniki in elektroniki (srebro, zlato, platinske kovine), v zobozdravstvu in za nakit. Glede na delež plemenitih kovin v sekundarnih surovinah lahko le-te razvrstimo v več razredov. Predelava sekundarnih surovin z več kot 5 % plemenitih kovin ni problematična, pač pa je težavna ekonomična predelava sekundarnih surovin in odpadkov z manj kot 1 % plemenitih kovin. V to skupino spadajo:

- sestavni deli elektronskih naprav (elektronske kartice, konektorji, kontaktorji)
- izmet hibridnih vezij
- avtomobilski katalizatorji
- odpadki iz fotografske industrije (odpadni filmi, fiksirne kopeli)
- različni odpadki iz pretaljevanja plemenitih kovin.

### 3 Proizvodnja plemenitih kovin iz sekundarnih surovin

Proizvodnja plemenitih kovin iz sekundarnih surovin ima nekatere značilnosti:

- Plemenite kovine, pridobljene iz sekundarnih surovin, se po kakovosti ne razlikujejo od tistih, ki so pridobljene iz primarnih surovin.
- Proizvodnja plemenitih kovin iz sekundarnih surovin močno niha v odvisnosti od trenutnih borznih cen teh kovin.
- Delež plemenitih kovin v nekaterih standardnih elementih (elektronske kartice) zaradi zniževanja stroškov močno upada.

### 4 Način predelave sekundarnih surovin, ki vsebujejo plemenite kovine

Tehnološko zahtevna je predvsem predelava sekundarnih surovin in odpadkov, ki vsebujejo majhen delež plemenitih kovin. Sem spadajo izrabljene elektronske naprave, računalniki, telefoni, avtomobilski katalizatorji in podobno. Tudi odpadni fotografski materiali imajo malo srebra, vendar je pridobivanje srebra iz njih relativno enostavnejše. Glavna težava pri teh sekundarnih surovinah je v tem, da vsebujejo številne druge kovine v veliko večjih deležih kot plemenite kovine. Zato je v večini primerov nujno predhodno razstavljanje in razvrščanje, pa je kljub temu delež plemenitih kovin v razvrščenem odpadku še vedno zelo majhen, v večini primerov okoli 0,1 %.

### 5 Raziskave v podjetju MPI

V okviru razvojno - raziskovalnega projekta smo izvršili poskuse predelave naslednjih vrst sekundarnih surovin in odpadkov z majhnim deležem plemenitih kovin:

Pregled najnovejše dosegljive literature daje opise naslednjih tehnologij:

#### 1. Predelava razvrščenega računalniškega odpada

- taljenje z ostalimi sekundarnimi bakrovimi surovinami v sekundarni topilnici bakra (Norddeutsche Affinerie Hamburg)
- pirolizni postopek (BC Berlin), predvsem za z bakrom kaširan papir in steklena vlakna, pa tudi elektronske kartice
- mehansko razvrščanje odpada, ki je bil predhodno razstavljen in grobo razvrščen na sestavine (kabli, elektronske kartice, zaslone, ohišja, firmi Inter-Recycling Švica in Schenk Nemčija)
- hidrometalurška predelava s predhodnim razstavljanjem in razvrščanjem ter naknadnim luženjem delov, ki so prevlečeni s plemenitimi kovinami (IBM ZDA)

#### 2. Predelava izrabljenih avtomobilskih katalizatorjev

- hidrometalurški postopek, ki sestoji iz dveh variant:
  - selektivno raztapljanje plemenitih kovin
  - raztapljanje podlag
- pirometalurški postopek, ki sloni na zažlindranju keramične podlage in zbiranju plemenitih kovin v bakru, svincu, niklju ali železu.

Material	Opis materiala	Tehnologija predelave
<b>A. Laboratorijski poskusi</b>		
1-izmet hibridnih vezij	na ploščice iz čistega Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> debeline 0,5 mm so nanešene s sitotiskom paste različnih kovin: Ag, Ag + Pd, RuO <sub>2</sub> itd.	<p><b>a</b> taljenje v peči, kislinsko raztapljanje z izločanjem Ru ter naknadno ločenje Pb in Ag</p> <p><b>b</b> razkroj pri povišani temperaturi z izločanjem Ru, raztapljanje Ag in Pd v kislini ter ločenje Ag in Pd</p> <p><b>c</b> raztapljanje Ag in Pd v kislini, razklop Ru in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ter ločenje Pd in Ag</p>
<b>B. Polindustrijski poskusi</b>		
1-razvrščeni odpadki elektronike	odpadke so sestavljale predvsem elektronske kartice, kontaktorji in konektorji	<p>-taljenje skupaj s svinčevimi surovinami v bobnasti peči</p> <p>-ločena predelava surovega svinca v rafinaciji s koncentracijo plemenitih kovin v Ag-Pb-Zn zlitini</p> <p>-predelava trojne zlitine v obratu</p>

Material	Opis materiala	Tehnologija predelave
		za pridobivanje plemenitih kovin z izločanjem čistega Ag in Au
2-razvrščeni računalniški odpadki	ročno razvrščeni odpadki z vsebnostjo plemenitih kovin iz večjega računalniškega sistema, ki so vsebovali elektronske kartice, tranzistorje, tračne kable, pozlačene kontakte in žico, upore itd.	-taljenje skupaj s svinčevimi surovinami v jaškasti peči -ločena predelava surovega svinca v rafinaciji s koncentracijo plemenitih kovin v Ag-Pb-Zn zlitini -predelava trojne zlitine v obratu za pridobivanje plemenitih kovin z izločanjem čistega Ag in Au
3-izrabljeni avtomobilski katalizatorji	zlomnina keramičnega satovja z nparjeno plastjo Pt in Rh	-taljenje skupaj s svinčevimi surovinami v bobnasti peči -ločena predelava surovega svinca v rafinaciji s koncentracijo plemenitih kovin v Ag-Pb-Zn zlitini -predelava trojne zlitine v obratu za pridobivanje plemenitih kovin s ciljem izločanja čiste Pt in čistega Rh
4-pepeli filmov	sežgani poliestrski filmi, rentgenski posnetki in fotografski papir	-taljenje skupaj s svinčevimi surovinami v bobnasti peči -ločena predelava surovega svinca v rafinaciji s koncentracijo plemenitih kovin v Ag-Pb-Zn zlitini -predelava trojne zlitine v obratu za pridobivanje plemenitih kovin z izločanjem čistega Ag
5-odpadni rentgenski filmi	eksponirani in neeksponirani rentgenski filmi	-preizkusili smo tri variante za prvo fazo <b>a</b> piroliza filmov <b>b</b> sežig filmov v bobnasti peči z dodatkom kisika <b>c</b> raztapljanje vrhnje plasti filmov v fiksirju -taljenje ostankov s svinčevimi surovinami v bobnasti peči -nadalje enaka predelava kot B 4
6-različni odpadki iz pridobivanja Ag	kosovna in granulirana žindra iz pretaljevanja Ag, ostanki izzidave peči za proizvodnjo srebra	-predhodna priprava: razvrščanje, drobljenje -taljenje skupaj s svinčevimi surovinami v bobnasti peči -nadalje enaka predelava kot B 4
7-zlomnina retort	zlomnina grafitnih retort in loncev za pretaljevanje Ag	-predhodno drobljenje -dodatek v jaškasto peč za pridobivanje svinca -nadalje enaka predelava kot B 4
8-odpadni fiksir	odpadne fiksirne kopeli iz postopka razvijanja filmov	-elektroliza fiksirja -filtriranje -pretaljevanje oborine in dodatek kovinske zlitine v kupelacijsko peč -uporaba filtrata za raztapljanje vrhnje plasti neeksponiranih filmov

Material	Opis materiala	Tehnologija predelave
9-odpadki iz obdelave plemenitih kovin	mulji in suhi ostanki, ki nastanejo pri obdelavi dragih kovin (brušenju, čiščenju, poliranju)	-sušenje -pretaljevanje v grafitni retorti -varianti: <b>a</b> dodatek kovine v kupelacijo in nadaljna predelava skupaj z drugimi materiali, ki vsebujejo Ag in Au <b>b</b> granuliranje kovine in hidrometalurška obdelava z izločanjem čistega Ag in Au

## 6 Rezultati raziskav

Glede na fizikalno - kemične lastnosti preiskanih materialov, njihovo količino in glede na razpoložljivo opremo, smo skušali določiti optimalno tehnologijo predelave za vsako vrsto teh snovi. Pod tem pojmom pa razumemo čimvišji izkoristek plemenitih kovin ob čimmanjših stroških predelave ter čimmanjšemu negativnemu vplivu na okolje.

Zato smo za nekatere faze predelave izbirali tudi variantne načine (A1, B5, B9). Na osnovi teh raziskav lahko že s precejšnjo gotovostjo opredelimo, katere od teh materialov bi v bodoče predelovali v našem podjetju, kateri pa zaradi slabših izkoristkov plemenitih kovin ali negativnih vplivov na okolje niso primerni za predelavo. Za dokončno oceno bo treba izvršiti še nekatere dodatne raziskave predvsem pri predelavi večjih količin.

## 7 Zaključek

Smatramo, da so raziskave v tej smeri potrebne in koristne, saj tudi v Sloveniji nastajajo znatne količine teh odpadkov (elektronika, računalništvo, fotografija), ki v precejšnji meri nekontrolirano končajo na deponijah komunalnih odpadkov.

Predelava večine teh materialov pa je možna le skupaj z bakrom ali svincem.



## Platiranje konstrukcijskih jekel z navarjanjem

### Cladding of the Structural Steels by Surfacing

R. Kežar, ZRMK Ljubljana

*Pri varjenju z legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški je sestava čistega vara močno odvisna od varilnih parametrov. Ob upoštevanju oksidacijsko redukcijskih procesov med varjenjem, vpliva na sestavo čistega vara le razmerje med težo odtaljene varilne žice in težo kovin, ki pridejo v navar iz legiranega aglomeriranega varilnega praška.*

*S pravilno izbiro sestave varilne žice in legiranega aglomeriranega praška ter postavitvijo ustreznih varilnih parametrov glede na temperaturo predgrevanja, kar odločilno vpliva tako na izkoristek varjenja, kot tudi na taljenje osnove (% uvara), lahko dobimo izbrano sestavo in kvaliteto enoslojne močno legirane prevleke na izbranem nelegiranem ali malolegiranem jeklu.*

*Z legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški je priporočljivo navarjati z nizko jakostjo varilnega toka (450A, 35V), kar zagotavlja razmeroma malo taljenja osnovnega materiala ter minimalno odgorevanje legiranih elementov.*

*Ključne besede: navarjanje pod praškom, aglomerirani praški, legiranje navara, oksidacijsko - redukcijski procesi, odgor legiranih elementov.*

*In welding with alloyed agglomerated welding fluxes, compositions of the deposited metal depend strongly on welding parameters. Taking into consideration oxidation-reduction processes during welding, the composition of the deposited metal is influenced only by the ratio between the weight of the welding wire burnt-off and the weight of the metals introduced into the surfacing from an alloyed agglomerated welding flux.*

*With a correct choice of the compositions the welding wire and the alloyed agglomerated flux as well as with a correct choice of suitable welding parameters as regards preheating temperature which has a decisive influence on the welding efficiency as well as on the melting of the parent metal (% of penetration), a chosen composition and quality of one-layer surfaced high-alloyed cladding on a chosen unalloyed or low-alloy steel can be obtained.*

*In case of the alloyed agglomerated welding fluxes, it is advisable to carry out surfacing with low welding current intensity (450 A, 35 V) which assures relatively weak melting of the parent metal and a minimum burn-off of alloying elements.*

*Key words: surfacing in submerged arc welding, agglomerated fluxes, alloying of the surfacing, oxidation - reduction processes, burn-off of alloying elements.*

#### 1 Uvod

Postopki navarjanja omogočajo, da izdelamo iz posebnih korozijsko ali obrabno odpornih jekel in zlitin le tiste obremenjene ploskve in robove, ki se med obratovanjem obrabljajo zaradi kemičnih, mehanskih in toplotnih obremenitev. Ker je delež navara v primerjavi s celotno napravo, strojnim elementom ali orodjem večinoma majhen (pogosto pod 10%),

je ekonomično, da navarimo najkvalitetnejše obrabno odporne zlitine.

Močno taljenje osnovnega materiala je pomanjkljivost večine obločnih in še posebno polavtomatskih in avtomatskih postopkov navarjanja. Zaradi mešanja navara z osnovnim materialom moramo zelo pogosto navarjati večslojno (tabela 1).

**Tabela 1:** Ocena razredčenja navarjenih slojev na konstrukcijsko jeklo zaradi taljenja osnovnega materiala

Postopek navarjanja	TIG	RO	MIG	EPP-1	EPP-3
Produktivnost (kg/h)	0,3-1,0	0,5-2,5	1,5 6,0	3,0-20,0	
% uvara	10-30	20-40	20-50	20-80	
Koeficient mešanja "K"	0,2	0,3	0,4	0,5	0,3
% odstopanja*					
- 1 sloj	20,0	30,0	40,0	50,0	30,0
- 2 sloj	4,0	9,0	16,0	25,0	9,0
- 3 sloj	0,8	2,7	6,4	12,5	2,7
- 4 sloj	0,2	0,8	2,6	6,3	0,8

\* Odstopanje od sestave čistega vara

Vpliv razredčenja navara z raztaljenim osnovnim materialom računamo po naslednjih enačbah:

$$\% Me_n = \% Me_{\delta v} - K^n (\% Me_{\delta v} - \% Me_{OM})$$

$$\% \text{odstopanja} = \frac{\% Me_{\delta v} - \% Me_n}{\% Me_{\delta v}} \times 100 = K^n \left( 1 - \frac{\% Me_{OM}}{\% Me_{\delta v}} \right)$$

$$\% \text{odstopanja} = K^n \times 100$$

Legenda oznak:

% Me<sub>n</sub>, % Me<sub>δv</sub> in % Me<sub>OM</sub> - vsebnosti elementov v navaru "sloju n", čistem varu in osnovnem materialu  
K - koeficient mešanja (delež uvara v celotnem varu);

$$K = \frac{\text{uvar}}{\text{uvar} + \text{navar}}$$

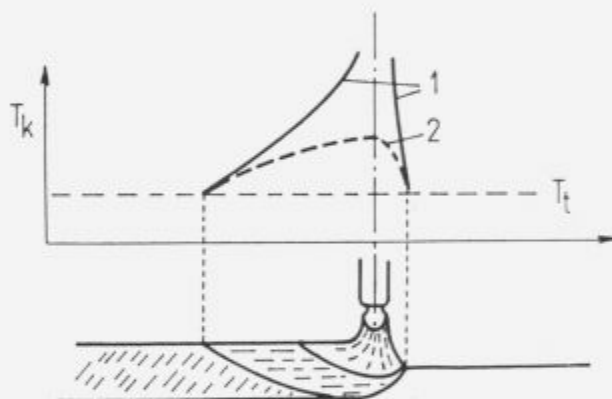
n - število navarjenih slojev

Taljenje osnovnega materiala, ki je posebno izrazito pri navarjanju pod praškom, zelo učinkovito zmanjšamo z uvajanjem dodatnih materialov (kovin in kovinskih zlitin) v kopel in oblok - tako preprečimo oz. zmanjšamo neposreden vpliv obloka na varjenec (slika 1).

Varjenje po TIG - postopku z dodatnim materialom je klasičen primer, kako z dodajanjem varilne žice hladimo varilno kopel in zmanjšujemo taljenje osnovnega materiala. Podoben učinek dosežemo tudi pri varjenju z visokoproduktivnimi elektrodami ter visokoproduktivnimi in legiranimi varilnimi praški, ki vsebujejo večje količine kovin in kovinskih zlitin v elektrodni oblogi, oz. varilnem prašku<sup>1-5</sup>.

## 2 Legiranje navara pri varjenju pod legiranimi varilnimi praški

Navarjanje pod legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški omogoči, da že enoslojno dobimo željeno sestavo navarjenega sloja tudi kadar navarjamo na konstrukcijsko jeklo. Razredčenje navara, ki ga povzroči taljenje osnovnega materiala, ter odgorevanje legiranih elementov moramo nadomestiti z legiranjem navara preko legiranega aglomeriranega varilnega praška<sup>6-9</sup>.



**Slika 1:** Razporeditev temperature v kopeli vara  
1 - neposreden vpliv obloka na taljenje osnove  
2 - posreden vpliv obloka na taljenje osnove  
T<sub>k</sub> - temperatura kopeli vara  
T<sub>t</sub> - temperatura taljenja

**Figure 1:** Temperature distribution in the weld pool  
1 - direct effect of the arc on the basis melting  
2 - indirect effect of the arc on the basis melting  
T<sub>k</sub> - temperature of the weld pool  
T<sub>t</sub> - melting temperature

Potek procesov legiranja vara smo ugotavljali pri varjenju pod taljenima praškoma EP10 in EP50 (proizvajalec Železarna Jesenice) ter aglomeriranimi praškoma 100SM in BM2 (v razvoju ZRMK Ljubljana).

Podatki o izbranih varilnih praških in pogojih varjenja so podani v tabelah 2, 3 in 4.

Različni parametri varjenja pod taljenima praškoma EP10 in EP50 ter nelegiranim aglomeriranim praškom 100 SM ne vplivajo bistveno na sestavo čistega vara in varilne žindre. Povsem drugače pa je pri varjenju pod močno legiranim aglomeriranim praškom BM2, kjer so parametri varjenja odločilnega pomena za sestavo čistega vara in varilne žindre (tabeli 5 in 6<sup>9-11</sup>).

**Tabela 2:** Vsebnost nekaterih oksidov v izbranih taljenih in aglomeriranih varilnih praških

Varilni prašek	SiO <sub>2</sub> %	FeO %	MnO %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MoO <sub>2</sub> %	WO <sub>2</sub> %
EP10	40	-	35	-	-	-	-
EP50	50	-	-	-	-	-	-
100SM	30	0,9	0,3	-	-	-	-
BM2	20	0,7	-	0,6	0,2	0,5	0,3

**Tabela 3:** Vsebnosti kovin v izbranih aglomeriranih varilnih praških

Varilni prašek	Si %	Ca %	Mn %	Cr %	V %	Mo %	W %	C %	Fe %
100SM	1,1	0,2	1,6	-	-	-	-	-	1,5
BM2	-	-	-	8,1	3,4	8,9	10,2	1,2	12,9

**Tabela 4:** Varilnotehnični podatki za varjenje z varilno žico EPP2 (0,11 %C, 0,18 %Si in 1,18 %Mn) pod izbranimi taljenima in aglomeriranimi praškoma

Varilni prašek	I (A)	U (V)	uvar (%)	η (%)	v <sub>T</sub> (g <sub>s</sub> )	P <sub>2l</sub> (g <sub>l</sub> / g <sub>v</sub> )
EP10	450	35	60	98	2,1	1,0
	650	35	70	98	3,4	0,9
EP50	450	35	60	97	2,1	1,0
	650	35	70	97	3,4	0,9
100SM	450	35	60	97	1,6	0,9
	650	35	70	97	2,4	0,8
	650	45	50	97	2,6	1,2
BM2	450	35	50	189	3,4	0,8
	650	35	60	120	4,0	0,6
	650	45	40	158	4,3	1,0

Legenda oznak:

- I - jakost varilnega toka
- U - varilna napetost
- uvar - delež raztaljenega osnovnega materiala v celotnem varu
- v<sub>T</sub> - produktivnost
- P<sub>2l</sub> - pokrivanje vara z varilno žlindro

**Tabela 5:** Kemične sestave čistih varov pri varjenju z žico EPP2 pod izbranimi taljenimi in aglomeriranimi varilnimi praški

Varilni prašek	I (A)	U (V)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	V (%)	Mo (%)	W (%)
EP10	450	35	0,04	0,36	1,45	-	-	-	-
EP50	450	35	0,06	0,68	0,67	-	-	-	-
100SM	450	35	0,06	0,80	0,70	-	-	-	-
BM2	450	35	1,58	0,42	0,12	9,22	3,26	10,88	12,08
"	650	35	0,75	0,28	0,08	5,65	1,88	6,18	6,93
"	650	45	0,93	0,23	0,13	6,12	1,98	7,27	8,28

**Tabela 6:** Kemične sestave varilnih žlinder pri varjenju z žico EPP2 pod izbranimi taljenimi in aglomeriranimi varilnimi praški

Varilni prašek	I (A)	U (V)	SiO <sub>2</sub> (%)	FeO (%)	MnO (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	-V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MoO <sub>2</sub> (%)	WO <sub>2</sub> (%)
EP10	450	35	37,20	4,83	29,59	-	-	-	-
EP50	450	35	47,20	3,01	4,33	-	-	-	-
100SM	450	35	18,90	3,05	2,23	-	-	-	-
BM2	450	35	28,00	5,84	0,56	4,74	2,19	3,40	3,21
"	650	35	26,80	7,36	0,84	5,53	2,50	4,59	4,03
"	650	45	29,00	6,86	0,72	5,20	2,40	3,39	3,16

**Tabela 7:** Izračunana razmerja, oz. količine raztaljene varilne žice, varilnega praška, nastale varilne žindre in navara, ocena prigora in odgorevanja posameznih elementov ter vrednosti za vezani kisik, ki karakterizira intenzivnost oksidacijsko redukcijskih procesov, za varjenja pod izbranimi varilnimi praški in pri različnih varilnih pogojih za prašek BM2 (tabela 4)

Varilni prašek	EP10	EP50	100SM	BM2	BM2	BM2
Parametri varj.	450A,35V	450A,35V	450A,35V	450A,35V	650A,35V	650A,45V
P <sub>žl</sub> (g <sub>žl</sub> / g <sub>v</sub> )	1.0	1.0	0.9	0.8	0.6	1.0
G <sub>ž</sub> (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
G <sub>pr</sub> (g)	0.927	0.952	0.869	2.68	1.22	2.04
G <sub>žl</sub> (g)	0.967	0.950	0.877	1.65	0.85	1.57
G <sub>n</sub> (g)	0.967	0.950	0.975	2.06	1.41	1.57
G <sub>C</sub> / G <sub>n</sub>	-0.0007	-0.0005	-0.0005	-0.0003	-0.0036	-0.0070
G <sub>Si</sub> / G <sub>n</sub>	+0.0028	+0.0053	+0.0037	+0.0047	+0.0015	+0.0011
G <sub>Mn</sub> / G <sub>n</sub>	+0.0019	-0.0336	-0.0194	-0.0045	-0.0076	-0.0062
G <sub>Cr</sub> / G <sub>n</sub>				-0.0132	-0.0135	-0.0440
G <sub>V</sub> / G <sub>n</sub>				-0.0117	-0.0106	-0.0243
G <sub>Mo</sub> / G <sub>n</sub>				-0.0070	-0.0151	-0.0429
G <sub>W</sub> / G <sub>n</sub>				-0.0119	-0.0189	-0.0497
G <sub>Fe</sub> / G <sub>n</sub>	-0.0375	-0.0234	-0.0151	-0.0333	-0.0299	-0.0462
G <sub>O<sub>2</sub></sub> / G <sub>n</sub>	0.0087	0.0113	0.0155	0.0234	0.0334	0.0806
				(0.0288)	(0.0356)	(0.0594)

Legenda oznak:

P<sub>žl</sub> - pokrivanje vara z žindro

G<sub>ž</sub>, G<sub>pr</sub>, G<sub>žl</sub> in G<sub>n</sub> - teže žice, praška, žindre in navara - izračunane na G<sub>ž</sub> = 1 g.

G<sub>C</sub> / G<sub>n</sub>, G<sub>Si</sub> / G<sub>n</sub>, G<sub>Mn</sub> / G<sub>n</sub>, G<sub>Cr</sub> / G<sub>n</sub>, G<sub>V</sub> / G<sub>n</sub>, G<sub>Mo</sub> / G<sub>n</sub>, G<sub>W</sub> / G<sub>n</sub> in G<sub>Fe</sub> / G<sub>n</sub> - ocena prigora in odgora ogljika, silicija, mangana, kroma, vanadija, molibdena, wolframa in železa na težo navara

G<sub>O<sub>2</sub></sub> / G<sub>n</sub> - ocena količine kisika, ki sodeluje v oksidacijsko - redukcijskih procesih, na težo navara

*Opomba:* Osnova za podane vrednosti je bila sestava čistega vara, le odgor železa smo računali na osnovi vsebnosti FeO v varilni žindri. V oklepaju podane vrednosti za količine kisika, ki ga večemo pri oksidacijsko redukcijskih procesih, so tudi korigirane glede na analizirano sestavo varilne žindre<sup>12</sup>.

Prigor in odgor dezoksidantov in legiranih elementov smo ugotavljali na osnovi materialne bilance vhodnih komponent (kemične sestave varilne žice EPP2 in varilnih praškov EP10, EP50, 100SM in BM2) ter izhodnih komponent (kemične sestave čistih navarov in varilnih žlinder). Rezultati izračunov so podani v tabeli 7.

Intenzivnost oksidacijsko redukcijskih procesov je pri navarjanju pod legiranimi aglomeriranimi praški bistveno višja kot pri varjenju pod taljenimi praški. Količina vezanega kisika, ki sodeluje pri oksidacijsko redukcijskih procesih, se

poveča; od 0,0087 g O<sub>2</sub>/g vara (EP10) preko 0,0155 g O<sub>2</sub>/g vara (SM100) na 0,0288 g O<sub>2</sub>/g vara (BM2).

Na intenzivnost odgorevanja legiranih elementov pa pri navarjanju pod legiranimi aglomeriranimi praški odločilno vplivajo tudi varilni parametri. Količina vezanega kisika, ki karakterizira intenzivnost oksidacijsko redukcijskih procesov, se z zvišanjem jakosti in varilne napetosti močno poveča: od 0,0288 g O<sub>2</sub>/g vara (450A, 35V), preko 0,0356 g O<sub>2</sub>/g vara (650A, 35V) na 0,0594 g O<sub>2</sub>/g vara (650A, 45V).

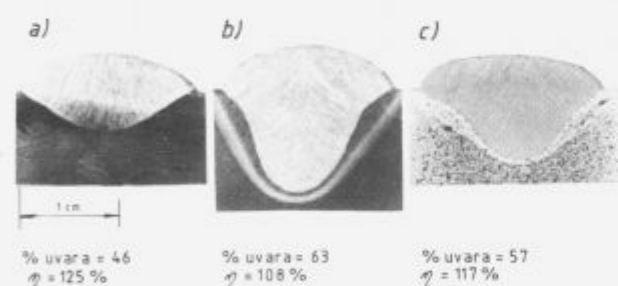
**Tabela 8:** Kemične sestave enoslojnih navarov z žico EPP2,  $\phi 3\text{mm}$  pod legiranimi aglomeriranimi praškoma 0-7 SM in BM2 na konstrukcijsko jeklo (0,17 % C, 0,24 % Si in 0,65 % Mn)

Varilni prašek	I (A)	U (V)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	V (%)	Mo (%)	W (%)
0-7 SM	450	40	0,11	0,27	0,84	5,34	-	-	-
	650	35	0,10	0,25	0,63	2,37	-	-	-
	650	45	0,10	0,30	0,71	3,79	-	-	-
BM 2	450	40	0,86	0,22	0,34	5,47	2,60	6,16	6,73
	650	35	0,44	0,25	0,44	2,31	0,92	2,28	2,64
	650	45	0,64	0,30	0,38	3,80	1,73	4,30	4,75

### 3 Enoslojno navarjanje na konstrukcijska jekla

Enoslojno navarjanje konstrukcijskih jekel je posebno zanimivo za proizvajalce najrazličnejših orodij in strojnih elementov, ki se med obratovanjem obrabljajo. Celoten enoslojni navar je enake sestave ter ima tudi enako odpornost proti obrabi. To omogoča, da legirane elemente v navaru izrabimo maksimalno. Kvalitetne in pravilno legirane navare pa bomo dobili le, če bomo upoštevali tudi razredčenje čistega vara zaradi taljenja osnovnega materiala.

Taljenje osnovnega materiala (% uvara) in vpliv razredčenja čistega vara na sestavo enoslojnega navara je za varjenja z žico EPP2 pod praškoma 0-7 SM (17 % kovin v prašku) in BM2 (47 % kovin v prašku) prikazano v odvisnosti od varilnih parametrov na slikah 2 in 3 ter v tabeli 8.



**Slika 2:** Izgled presekov enoslojnih navarov pri navarjanju z žico "EPP2" pod praškom "0-7 SM"

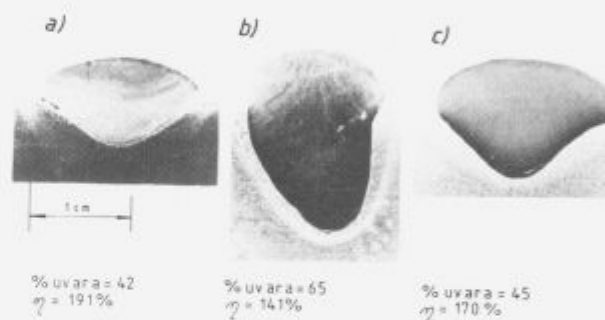
a) I = 450A, U = 40V b) I = 650A, U = 35V c) I = 650A, U = 45V

**Figure 2:** Appearance of one - layer building - up sections in submerged arc surfacing with wire "EPP2" and flux "0-7 SM"

a) I = 450A, U = 40V b) I = 650A, U = 35V c) I = 650A, U = 45V

Zaradi taljenja osnove pride do močnega razredčenja čistega vara (primerjaj tabeli 5 in 8; navarjanje pod praškom BM2). Z legiranjem navara preko legiranega varilnega praška uspemo razmeroma enostavno dolegirati enoslojni navar do ustrezne kemične sestave le, če pri navarjanju strogo upoštevamo pred-

pisano tehnologijo - izbiro varilnih parametrov in temperaturo predgrevanja<sup>11</sup>.



**Slika 3:** Izgled presekov enoslojnih navarov pri navarjanju z žico "EPP2" pod praškom "BM2"

a) I = 450A, U = 40V b) I = 650A, U = 35V c) I = 650A, U = 45V

**Figure 3:** Appearance of one - layer building - up sections in submerged arc surfacing with wire "EPP2" and flux "0-7 SM"

a) I = 450A, U = 40V b) I = 650A, U = 35V c) I = 650A, U = 45V

Z legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški je priporočljivo navarjati z nizko izbranimi varilnimi parametri (posebno z nizko jakostjo varilnega toka; žica EPP2,  $\phi 3\text{ mm}$  - 450A in 40V), kar zagotavlja, da je taljenje osnovnega materiala pod 50 %.

Nizke jakosti varilnega toka na varilno žico pri razmeroma visoki varilni napetosti so značilne za postopek varjenja z večžično elektrodo. Navarjanje pod legiranimi aglomeriranimi praški po postopku varjenja z večžično elektrodo je perspektiva platiranja cenениh konstrukcijskih jekel z močno legiranimi korozijsko in abrazijsko odpornimi prevlekami.

### 4 Zaključek

Za navarjanje pod legiranimi aglomeriranimi praški je zelo pomembno, da strogo spoštujemo predpisano tehnologijo - izbiro varilnih parametrov, ki odločilno vpliva tako na izkoristek varjenja, kot tudi na taljenje osnove (% uvara). Le pravilno razmerje med količino odtaljene varilne žice in količino raztaljenih kovin, ki preko legiranega varilnega pra-

ška legirajo navar, nam ob kontroliranem taljenju osnovnega materiala zagotavlja, da bomo dobili na konstrukcijskem jeklu močno legirano korozijsko ali abrazijsko odporno prevleko izbrane sestve in kvalitete.

Z legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški je priporočljivo navarjati z nizko jakostjo varilnega toka (žico EPP2,  $\phi$  3 mm - 450A), kar zagotavlja minimalno taljenje osnove (uvar pod 50 %) in minimalno odgorevanje legiranih elementov. Taka nastavitve varilnih parametrov (nizka jakost toka na žico pri razmeroma visoki varilni napetosti) je značilna za varjenje pod paškom z večžično elektrodo, zato je omenjeni postopek zelo primeren za enoslojno platiranje konstrukcijskih jekel z močno legiranimi prevlekami.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> R. Kejžar, Hardfacing by Submerged Arc Welding. Proceedings of the 2nd International Conference on Tooling "Neue Werkstoffe und Verfahren für Werkzeugen", Bochum, 1989, 301/314.
- <sup>2</sup> Weld Surfacing and Hardfacing. The Welding Institute, Abington, 1980
- <sup>3</sup> A. Diebold: Verschleiss- und Korrosionsminderung. Schweißtechnik, Wien 32 (1978) 7, 129/133.
- <sup>4</sup> R. Kejžar: Refinement of Working Surfaces by Submerged Arc Hardfacing. Proceedings of the International Conference on the Joining of Materials, JOM 5, Helsingör, 1991, 117/126.
- <sup>5</sup> R. Kejžar: Navarjanje močno legiranih nanosov na konstrukcijska jekla. Varilna tehnika, Ljubljana 41(1992)4, 96/101.
- <sup>6</sup> R. Kejžar: Legirani aglomerirani praški za posebna navarjanja. Rudarsko-metalurški zbornik, Ljubljana 38(1991)2, 275/290.
- <sup>7</sup> R. Kejžar: New Prospectives of Cladding by Submerged Arc Building-up. Proceedings of International Conference on Welding Technology in Developing Countries - Present Status and Future Needs, Roorkee, 1988.
- <sup>8</sup> R. Kejžar: Prednosti uporabe novih sintetičnih repromaterialov pri izdelavi dodatnih materialov za varjenje. Kovine, zlitine, tehnologije, Jesenice 27(1993)1-2, 213/216.
- <sup>9</sup> R. Kejžar: One-Layer Submerged Arc Surfacing of High-Alloyed Claddings with Single and Multiple Electrodes and with Alloyed Agglomerated Powders. Proceedings of the International Conference on the Joining of Materials, JOM 6, Helsingör, 1993, 455/463.
- <sup>10</sup> R. Kejžar: Prigor in odgor elementov (silicija in mangana) pri varjenju pod praškoma EP 10 in EP 50. Železarski Zbornik, Jesenice 9(1975)1, 11/17.
- <sup>11</sup> R. Kejžar: Some Results Referring to Alloying of Submerged Arc Surfacing in Multiple Electrode Welding. IIW Doc. 212-813-92.
- <sup>12</sup> R. Kejžar: Alloying Processes in Submerged Arc Surfacing with Alloyed Agglomerated Fluxes. IIW Doc. 212-844-93

# Optimalna raba energentov v obločni peči

## Optimal Energy Use in Electro Arc Furnace

Janez Bratina, Alojz Rozman, Železarna Ravne, Ravne na Koroškem

*Optimiranje stroškov uporabljenih energentov v obločni peči omogoča cenejšo proizvodnjo jekla. Poleg električne energije sta najpogostejša energenta kisik (z eventualnim dodajanjem ogljika) in zemeljski plin. Za ekonomično uporabo energentov je poleg njihovih fizikalnih zakonitosti upoštevati tudi cene.*

*Ključne besede: obločna peč, stroškovno energijsko optimiranje, energijska vrednost vpihanega kisika, cene energentov.*

*With optimal energy use of different energy sources in an electric arc furnace we can produce steel economically. Besides electric energy, the most frequently used energents are oxygen (with optional carbon use) and natural gas. For maximum economic efficiency not only known real energy values but also energy prices, have to be considered.*

*Key words: electric arc furnace, energy cost optimum, oxygen energy value, energy prices.*

### 1 Energijski delež energentov v obločni peči

Klasična tehnologija izdelave jekla v obločni peči je zahtevala cca 70% delež električne energije v bilanci potrebne energije, medtem ko je ta delež pri modernih tehnologijah še samo 30% do 40%. Take rezultate so lahko zagotavljale močnostne obločne peči s specifičnimi transformatorskimi močmi nad 600 kVA/t ter seveda uporaba dodatnih (neelektriških) energentov, kar vse je omogočilo doseganje šaržnih časov okrog 60 min. Vse ostrejši stroškovni pritiski pa so poleg energijskega maksimiranja za čim krajše izdelavne čase stavili v ospredje predvsem stroškovno energijsko optimiranje in to v vseh fazah izdelave jekla v obločni peči.

"Izkoristek električne energije" kot razmerje med potrebno ( $W_{pot} = 400$  kWh/t) in dovedeno električno energijo ( $W_{el} = 400 - 500$  kWh/t) je dosegel vrednost 100%, kar pomeni, da lahko v moderni obločni peči vse njene toplotne izgube pokrivamo z drugimi neelektriškimi energenti.

### 2 Energijska vrednost vpihanega kisika

Energijska vrednost vpihovanja kisika v peč je odvisna od razpoložljivih oksidantov v vložku, od načina vpihovanja kisika in od količin v peč dovedenega kisika. Maksimalno dosežene vrednosti, ki so bile dobljene pri dodajanju ogljika za penečo žlindro, so visoko nad 100 kWh/t in so bile dosežene pri specifični porabi kisik nad 45 kgO<sub>2</sub>/t.

Bilančni pregled potreb po kisiku za tipično sestavo vložka podaja **Tabela 1**, iz katere je razvidno:

- da je za prikazan primer naravna t.j. tehnološko nujna

- količina kisika med 25 kgO<sub>2</sub>/t in 35 kgO<sub>2</sub>/t,
- da je ustrezen energijski efekt med 80 kWh/t in 100 kWh/t,
- da je specifična energijska vrednost kisika med 2.9 kWh/t in 3.6 kWh/t.

Pri tem so stroški tako pridobljene kWh odvisni od potrebnih energentov in njihovih cen; kalkulatívni energijski stroški izhajajo iz sledečih vrednosti:

Če predpostavimo, da nam z vpihavanjem kisika v talino peči da je 1kg kisika z naravno oksidacijo odgornih elementov 3.2 kWh, dobimo pri ceni kisika med 15.7 Pf/kgO<sub>2</sub> in 24.3 Pf/kgO<sub>2</sub> strošek tako pridobljene kWh: (15.7 - 24.3) Pf/kgO<sub>2</sub> : 3.2 kWh/kg = 4.9 - 7.6 Pf/kWh.

Če presežemo količine kisika, ki so potrebne za naraven odgor, je potrebno v ceno kWh prišteti še ceno ogljika; pri ceni karburita 70 Pf/kg dobimo ceno kWh:

- pri popolnem zgorevanju:  $(1 \times (15.7 - 24.3) \text{ Pf/kgO}_2 + 0.355 \times 70 \text{ Pf/kgC}) / 3.2 \text{ kWh/kg} = 12.7 - 16.4 \text{ Pf/kWh}$
- pri nepopolnem zgorevanju:  $(1 \times (15.7 - 24.3) \text{ Pf/kgO}_2 + 0.75 \times 70 \text{ Pf/kgC}) / 1.68 \text{ kWh/kg} = 38.9 - 45.7 \text{ Pf/kWh}$

Energijska vrednost v peč vpihanega kisika je kot funkcija uporabljenih količin kvadratična parabola, ki kaže na znano dejstvo, da se z naraščajočo količino kisika na tipični način (z zasičenjem) zmanjšuje njegova energijska vrednost:

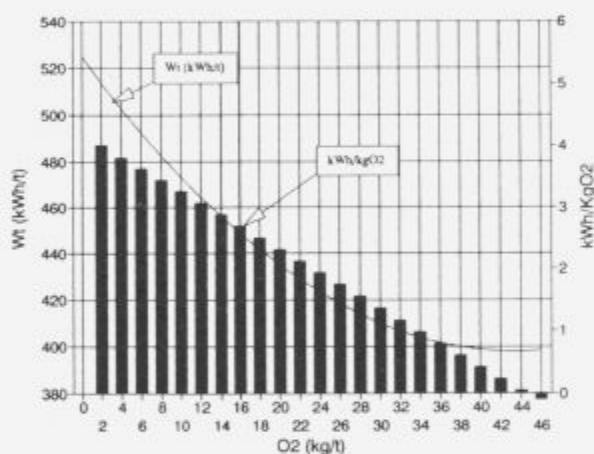
$$Y (\text{kWh/kg}) = a.X^2 (\text{kgO}_2/\text{t})^2 - b.X (\text{kgO}_2/\text{t}) + c$$

Po Inagaki<sup>1</sup> so zgornji parametri a=0.138, b=8.382, c=520. Izmerjene vrednosti na UHP 45 t na Ravnah potrjujejo japonske ugotovitve. Potek funkcije po navedeni kvadrati-

Tabela 1: Energijska vrednost odgora elementov v obločni peči

Table 1: Elements yield energy value

	C	Si	Mn	Cr	Fe	Skupaj
Odgor %	0.45	0.25	0.2	0.05	2.0-4.0	
kg/t	4.5	2.5	2.0	0.5	20-40	
kg/kg O <sub>2</sub>	12/32 = 0.375	28/32 = 0.875	55/16 = 3.438	104/48 = 2.167	110/48 = 2.292	
kgO <sub>2</sub> / t	12.00	2.86	0.581	0.231	8.72-17.45	24.4-33.1
kWh / kgO <sub>2</sub>	3.5	7.9			2.5	3.27-3.54
kWh / t	42.0	22.6			21.8-43.6	86.4-108.2



Slika 1: Energijska vrednost kisika v obločni peči

Figure 1: Oxygen energy value in electro arc furnace

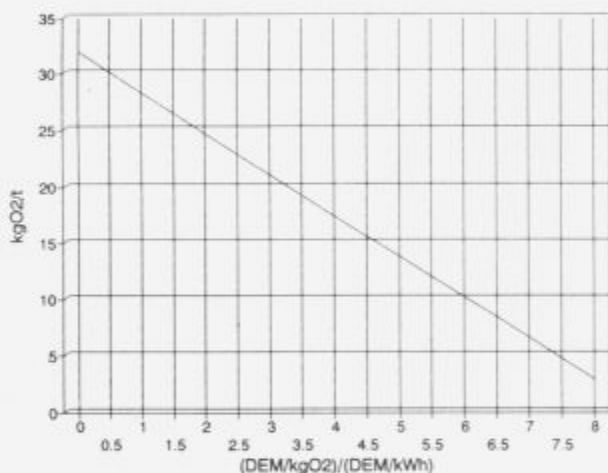
čni paraboli kaže slika 1; vidimo, da obstoja neka količina kisika, pri kateri postane njegova energijska vrednost nič:

$$X_o = b / (2.a) = 30.4 \text{ kgO}_2 / t$$

Stroškovno optimalna količina kisika kot energijskega nosilca, s katerim nadomeščamo električno energijo, je odvisna tako od cene električne energije  $C_e$  (Pf / kWh) kot od cene kisika  $C_k$  (Pf / kgO<sub>2</sub>); najnižje skupne energijske stroške bomo dobili pri:

$$X_{oo} = (b - C_k / C_e) / (2.a) \text{ (kgO}_2 / t)$$

Na sliki 2 je prikazana stroškovno optimalna poraba kisika v odvisnosti od razmerja cen kisika in električne energije. Razpon današnjih cen kisika in električne energije je glede na veljavni tarifni sistem za električno energijo odvisen



Slika 2: Optimalne količine kisika v obločni peči

Figure 2: Optimum energy use in electro arc furnace

predvsem od časa, v katerem obratuje obločna peč (ponoči-podnevi, pozimi-poleti), ter od možnosti v oskrbi s kisikom; razpon razmerij cen se giblje med 2 in 7 in daje optimalne količine kisika med 25 kgO<sub>2</sub> / t in 5 kgO<sub>2</sub> / t.

Če v stroškovno energijsko optimiranje vključimo še obračun stalnih stroškov, ki jih je potrebno zajeti v toni proizvoda, nam moč dodatnega energijskega vira s skrajšanjem izdelovalnih časov zmanjšuje tudi njihov delež v skupnih stroških; količina kisika, ki je potrebna za doseganje najnižjih skupnih stroškov, je poleg razmerja cen kisika in električne energije odvisna še od višine stalnih stroškov  $A$  (Pf / kWh), preračunanih na teoretično potrebno električno energijo za izdelavo jekla:

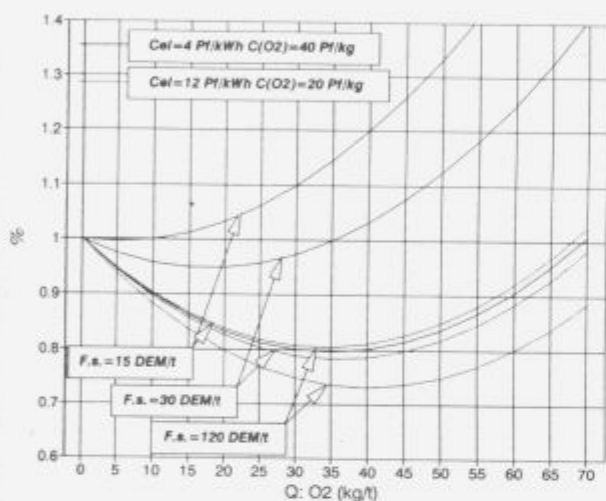
$$X_{oo} = (b - C_k / (C_e + A)) / (2.a) \text{ (kgO}_2 / t)$$

Naprave z velikimi stalnimi stroški bodo torej zahtevale večjo porabo kisika, kot bi ga sicer določalo le razmerje



cen. Iz podane enačbe tudi sledi, da obstoja mejno razmerje cen energentov, pri katerem se nahaja stroškovni optimum pri količini kisika nič. Ob tem je pripomniti, da zgornjo izvajanje velja le za obratovanje, pri katerem pomeni skrajšanje izdelovalnih časov povečanje prodaje. Pri nespremenjenem obsegu prodaje ima skrajšanje izdelavnih časov bistveno manjši vpliv na zmanjšanje skupnih stroškov: deleži stalnih stroškov se ne spreminjajo, zmanjšujejo se le vsi časovno odvisni specifični potroški.

Relativne stroške izdelave jekla pri uporabi kisika in pri upoštevanju stalnih stroškov kaže **slika 3**. Razpon stalnih stroškov, ki se pri domačih proizvajalcih giblje od 15 DEM/t do 120 DEM/t, daje vrednosti stalnih stroškov  $A=3,75-30,00$  Pf/kWh.



Slika 3: Optimalne količine kisika v obločni peči z upoštevanjem stalnih stroškov

Figure 3: Optimum oxygen use in electric arc furnace with regard to fixed costs

### 3 Energijska vrednost zemeljskega plina

Energijska vrednost zemeljskega plina se pri njegovem zgorevanju s pomočjo oxy-fuel-air gorilcev v prostor obločne peči računa s cc 7 kWh/Sm<sup>3</sup>, kar predstavlja pri gorilni vrednosti zemeljskega plina 9,47 kWh/Sm<sup>3</sup> za toplotno tehnično neugodno konstrukcijo obločne peči visok povprečni toplotni izkoristek (74%) zgorevanja plina v peči. Vendar je ta podatek le navidezno tako ugoden, saj običajni referenčni toplotni efekt zgorevanja zemeljskega plina, ki ga omogoča zgorevanje z visokim presežkom kisika, povečuje "naravno" zgorevanje oksidantov v vložku, česar seveda ne moremo in ne smemo pripisovati uporabi zemeljskega plina.

Za popolno zgorevanje zemeljskega plina s kisikom potrebujemo za 1 Sm<sup>3</sup> zemeljskega plina 2.736 Skg kisika in pri tem dobimo 7 kWh. Energijski strošek je:

- pri 100% uporabi kisika:  $(28,0 \text{ Pf} / \text{Sm}^3 + 2,736 \times (15,7-24,3 \text{ (Pf/kgO}_2))) / 7,0 = 10,13 - 13,49 \text{ Pf/kWh}$

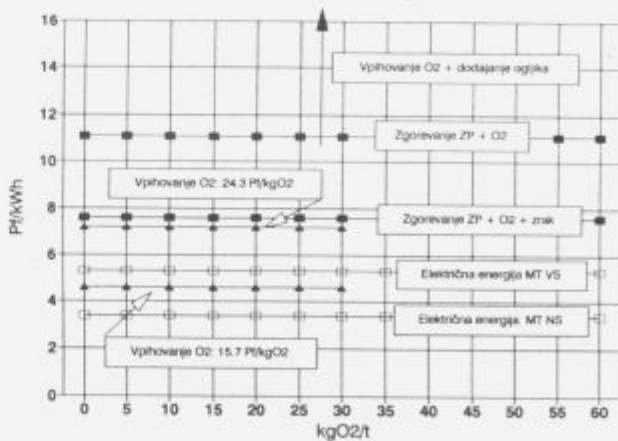
- pri 50% uporabi kisika pa: 7.57 - 8.75 Pf / kWh

Upoštevanje energijske vrednosti naravnega odgora vložka pomeni dejansko zmanjšanje energijske vrednosti zemeljskega plina: realne vrednosti zemeljskega plina so pri termičnem izkoristku obločne peči 50% le okrog 5 kWh / Sm<sup>3</sup>. Seveda je pri obravnavi gospodarnosti uporabe zemeljskega plina v obločni peči potrebno poudariti še njegove druge pomembne prednosti: enakomernejše taljenja vložka, preprečevanje sesutja vložka v krater pod elektrodo, doseganje enakomernejše temperature žindre po površini, kontrolirano zgorevanje plina in oksidantov vložka z vodenjem presežka kisika in z vodenjem oblike in temperature plame, ki ga omogoča zvezna nastavitve razmerja kisik / zrak. Upoštevati je tudi druge tehnološke posebnosti obločnih peči, ki uporabljajo zemeljski plin, kot so izkoriščanje toplote dimnih plinov za sušenje in predgrevanje vložka ali izkoriščanje toplote iz vodnega hladilnega sistema.

### 4 Zaključek

Stroškovno optimiranje različnih energentov v elektroobločni peči mora poleg fizikalnih zakonitosti pri prenosu toplote na vložek upoštevati stroške, ki nastajajo pri njihovi uporabi. Pri uporabi električne energije in vpihovanju kisika v talino so optimalne količine kisika lahko določljive in so odvisne izključno od razmerja cene kisik / električna energija. Ker se cena električne energije skladno s tarifnim sistemom menja tako v teku dneva oziroma tedna kakor tudi glede na sezone, se optimalne količine kisika spreminjajo sorazmerno s ceno električne energije: čim nižja je cena električne energije, tem manjša je optimalna količina kisika in obratno.

Cena kWh različnih energentov v EOP



Slika 4: Pregled cen energentov

Figure 4: Energy price overview

Pospeševanje potrebe po kisiku z dodajanjem karburita v talino obločne peči je s čisto energetskega vidika zaradi njegove visoke cene neupravičeno; da bi veljal kot pomembnejši energent v obločni peči, bi morala biti njegova cena vsaj trikrat nižja od sedanje vrednosti. Uporaba zemeljskega plina kot tretjega energenta v obločni peči je odvisna predvsem od razmerja njegove cene proti cenam kisika in električne energije; za intenzivnejšo uporabo zemeljskega plina v obločni peči je ta v naših domačih razmerah še vedno predrag, saj je cena preko zemeljskega plina dobljene kWh reda velikosti cene električne energije, zato ga uporabljamo v primerih potrebnega inenziviranja proizvodnje jekla ter za zmanjšanje koničnih obremenitev v odjemu električne energije. Dolgoletna neuspešna slovenska prizadevanja, da bi pričeli zemeljski plin uporabljati za sicer ekološko sprejemljivo kogeneracijsko proizvodnjo električne energije, le dokazujejo njegovo nespremenljivo ceno, ki jo bremenijo visoki stalni stroški slabo izkoriščenega omrežja. Aktualna cenovna razmerja med energenti elektroobločne peči prikazuje **slika 4**.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> E. Inagaki: Integrated Oxygen Enrichment Control to attain Maximum Overall Economy in Steelmaking Arc Furnaces; UIE Malaga 1988
- <sup>2</sup> G. Gitman, V. Sver: Pyretron System for the DC EAF; 14th Annual Symposium Process Control System For Electric Furnace Steelmaking; Atlanta, Georgia, November 1992

# Določanje teksture z metodo jedkalnih figur

## Determination of microtexture by method of etch figures

M.Godec, M.Jenko, F.Vodopivec, *IMT, Lepi pot 11, Ljubljana*

M.Ambrožič, D.Mandrino, *IJS, Jamova 39, Ljubljana*

L.Kosec, *FNT Montanistika, Aškerčeva 12, Ljubljana*

M.Lovrečič Saražin, *IMT, Lepi pot 11, Ljubljana*

*V prispevku je opisan postopek določanja teksture s pomočjo jedkalnih figur. Klasično metalografsko metodo smo izpopolnili tako, da smo za opazovanje jedkalnih figur uporabili vrstični elektronski mikroskop. Metoda je postala tako bolj natančna in veliko hitrejša. Primerjava simuliranih figur z dobljenimi nam da teksturo, ki jo z uporabo računalniškega programa prikažemo v grafični obliki, kot gostoto polovih figur.*

*Ključne besede: tekstura, jedkalne figure, metoda jedkalnih figur*

*The evaluation of texture by etch pitting method is described. Scanning electron microscope has been used to improve the conventional method used in metallography. The improved method is more exact and much quicker. By comparing the actual etch figures in SEM images and modelled figures simulated by computer the texture is obtained and represented graphically in the form of pole figures density.*

*Key words: texture, etch figures, methods of etch figures*

### 1 Uvod

Polikristalne kovine in zlitine so zgrajene iz zrn z različno velikostjo, obliko in razporeditvijo. Geometrijske parametre mikrostrukture opišemo s (xyz) koordinatami. Kristalna zrna imajo tudi različno kristalografsko orientacijo glede na ravnino vzorca, ki jo podamo s kotnimi koordinatami ( $\Phi_1 \Phi \Phi_2$ ). V kovinskih polikristalnih materialih je orientacija zrn praviloma odvisna od mehanske in toplotne obdelave in je le izjemoma naključna. V splošnem raste del zrn z enako ali le malo različno orientacijo. Za tako kovino pravimo, da ima teksturo. Tekstura je orientacijska porazdelitev kristalnih zrn v polikristalnem vzorcu. Teksturo podajamo s funkcijo orientacijske porazdelitve. Orientacija zrn (g) je lahko podana na več načinov<sup>1</sup> in sicer, kot orientacijska matrika, lahko je podana z kristalografskimi indeksi ali z Eulerjevimi koti (enačba 1).

$$g = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{bmatrix} = (h \ k \ l) [u \ v \ w] = \{\Phi_1 \Phi \Phi_2\} \quad (1)$$

S funkcijo orientacijske porazdelitve ponavadi prikažemo področja enakih gostot v orientacijskem prostoru. S funkcijo neorientacijske porazdelitve prikažemo orientacijske razlike kristalnih in faznih mej.

Teksturo materiala lahko določimo z uporabo rentgenske, elektronske ali nevtronske uklonske metode. Teksturo posameznega zrna ugotovljamo s Kikuchijevo metodo in z metodo jedkalnih figur. Z uklonsko metodo polikristalnega vzorca dobimo makroteksturo, medtem ko nam meritve teksture po posameznih zrnih dajo mikroteksturo.

Večina vseh teksturnih analiz je izdelanih z uklonskimi metodami. Rezultat teh meritev je kotna porazdelitev normal mrežne ravnine (hkl), tako imenovane (hkl) polove figure. Poleg uklonske metode je zelo pomembna tudi Kikuchijeva metoda. Njena prednost je v izredni natančnosti. S to metodo lahko istočasno določimo tako geometrijske kot tudi orientacijske parametre.

Običajna metoda določanja teksture z jedkalnimi figurami je dolgotrajna in nenatančna. Na tem področju je bilo že pred leti narejenih veliko raziskav<sup>2</sup>. Z uporabo vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM) in z uporabo računalnika za obdelavo podatkov pa smo uspeli to metodo zelo poenostaviti.

Neorientirani elektropločevini smo določali teksturo. Elektropločevina je material, ki se uporablja za generiranje, transformiranje in prenos električne energije. Izgube električne energije so v neposredni povezavi z orientacijo kristalnih zrn pločevine. Pri izdelavi elektropločevine si zato prizadevamo izdelati pločevino, katere zrna imajo pretežno orientacijo, (001)[uvw] oziroma (011)[uvw].

## 2 Določanje teksture s pomočjo jedkalnih figur

Če kovine, ki kristalizirajo v kubični prostorski centrirani strukturi (silicijevo železo), jedkamo v pravilno izbranem jedkalnem mediju, poteka proces raztapljanja tako, da nastane na površini kovine figura, ki predstavlja presek poliedra, omejenega z ravninami kocke (100), s površino kovine<sup>2</sup>. Na kristalnih zrnih se pojavijo figure z različno obliko, ki je odvisna od prostorske orientacije zrna.

Posamezne faze določanja teksture s pomočjo jedkalnih figur so:

1. Priprava vzorca in jedkanje za nastanek jedkalnih figur
2. Določanje oblike figur ter meritve nagiba njihovih stranic glede na smer valjanja. Primerjava dobljenih jedkalnih figur s simuliranimi.
3. Vnos podatkov za izračun polovih figur in izdelava gostote polovih figur.

### 2.1. Jedkanje<sup>3</sup>

Za določanje teksture smo uporabili neorientirano elektropločevino brez in nizkolegirano z različno vsebnostjo antimona (vzorec 1: brez Sb, vzorec 2: 0,05% Sb, vzorec 3: 0,1% Sb). Iz pločevine debeline 0,5 mm smo izrezali vzorce vzporedno s smerjo valjanja z velikostjo 1×1 cm in jih nato mehansko zbrusili in spolirali. Tanek oksidni sloj, ki nastane na površini vzorca že po nekaj urah, smo odstranili s jedkalom kemične sestave: 10 ml HF (40%), 160 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 30 ml H<sub>2</sub>O. Čas jedkanja je bil med 10 in 15 sekundami. Jedkalne figure se pojavijo na površini vzorca pri jedkanju s podobnim jedkalom, le da je delež fluorovodikove kisline nekoliko večji (kemična sestava jedkala 2: 40 ml HF (40%), 160 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 30 ml H<sub>2</sub>O). Čas jedkanja je le 2 sekundi. Pri jedkanju je potrebna previdnost zaradi eksotermne reakcije. Vzorec takoj za tem potopimo v čisto HF in ga jedkamo 25 sekund. Jedkanje je uspešno, če poteka na površini vzorca burna reakcija, kar dosežemo le na pločevini, ki je tanjša od 0,5 mm. Masivne vzorce moramo predhodno pregrevali ali pa povečati vsebnost HF v jedkalu. Prednost zgoraj opisanega postopka jedkanja je v tem, da se lepe jedkalne figure pojavijo tako na nedeformiranih kot tudi na močno deformiranih vzorcih.

### 2.2 Jedkalne figure

Jedkalne figure smo opazovali v Jeol JSM-35 vrstičnem elektronskem mikroskopu. Slike kažejo jedkalne figure z vsemi topografskimi značilnostmi. Na vsakem zrnju se pojavi večje število figur, ki imajo enako obliko in orientacijo, njihova velikost pa je ponavadi različna (slika 1). V grobem lahko razdelimo jedkalne figure na tri vrste (4) (slika 2):

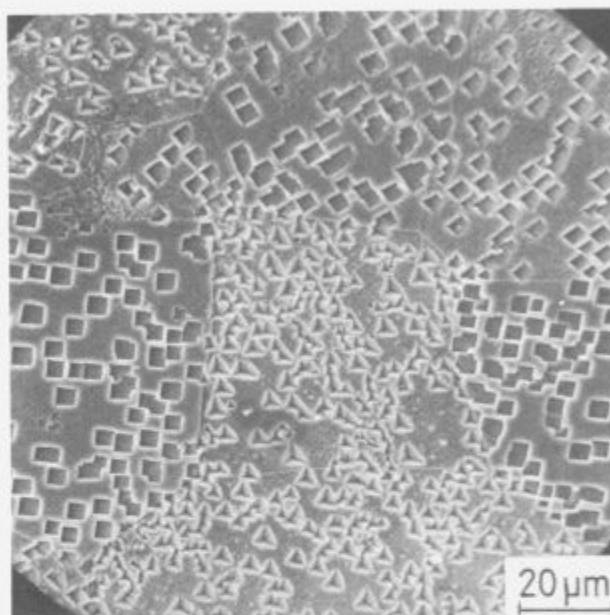
- kvadratne jedkalne figure, ki predstavljajo orientacijo  $\{001\}\langle uvw \rangle$
- pravokotne jedkalne figure, ki predstavljajo orientacijo  $\{0kl\}\langle uvw \rangle$  in
- trikotne jedkalne figure, ki predstavljajo orientacijo  $\{hkl\}\langle uvw \rangle$ .

### 2.3 Vrednotenje jedkalnih figur

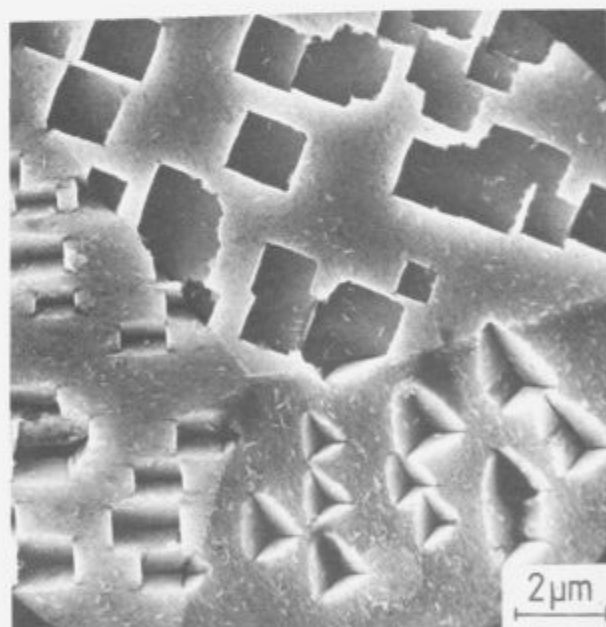
Orientacijo kristalnih zrn na katerih so nastale figure smo določili tako, da smo jih primerjali s figurami, ki smo jih dobili pri simulaciji presekov kocke z ravnino, z uporabo

AVTOCAD12 programa z dodanim programom za modeliranje.

Način izdelave modelnih jedkalnih figur (jedkalne figure dobljene s simulacijo) je opisan v odstavku 2.4



Slika 1. Jedkalne figure  
Figure 1. Etch pits



Slika 2. Osnovni trije tipi jedkalnih figur: kvadratne, trikotne in pravokotne jedkalne figure.

Figure 2. The basic three types of etch figure: square, triangular and rectangular.

Standardni stereografski trikotnik smo razdelili na 51 prostorov (slika 3). Razlika med orientacijami posameznih prostorov v standardnem stereografskem trikotniku je pribli-

žno 5°. Opišemo pa jo s tremi parametri  $\omega$ ,  $\psi$ ,  $\xi$ . Orientacijo vsakega takega področja označimo s pripadajočo orientacijo (hkl), ki smo jo dobili iz naslednjih zvez:

$$\cos \vartheta = [1 + (\operatorname{tg} \omega)^2 + (\operatorname{tg} \psi \cdot \operatorname{tg} \omega)^{-1/2}]$$

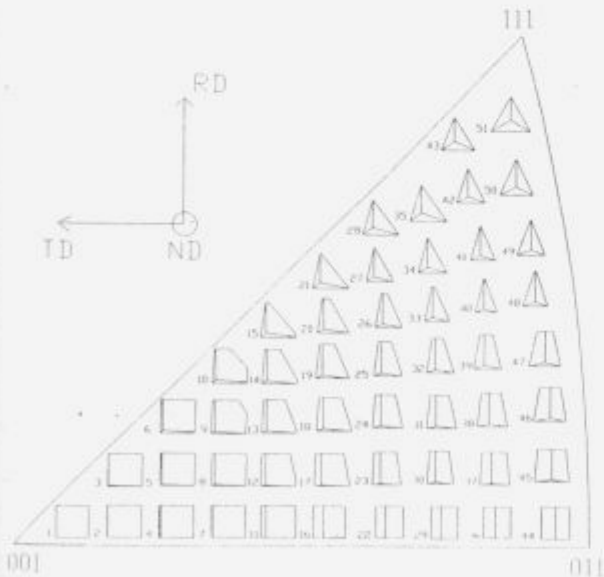
$$h = \sin \vartheta \cdot \cos \psi$$

$$k = \sin \vartheta \cdot \sin \psi$$

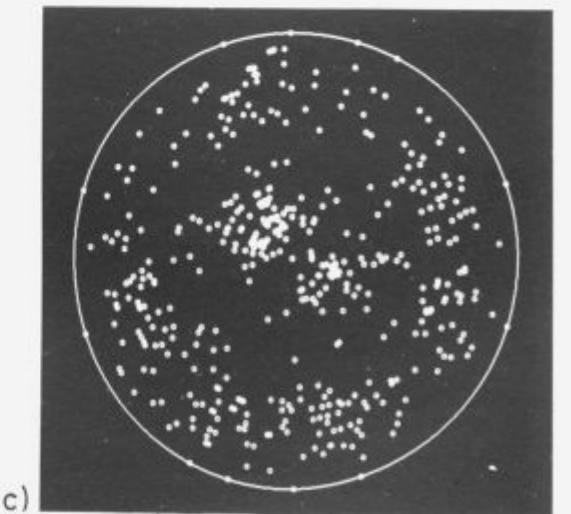
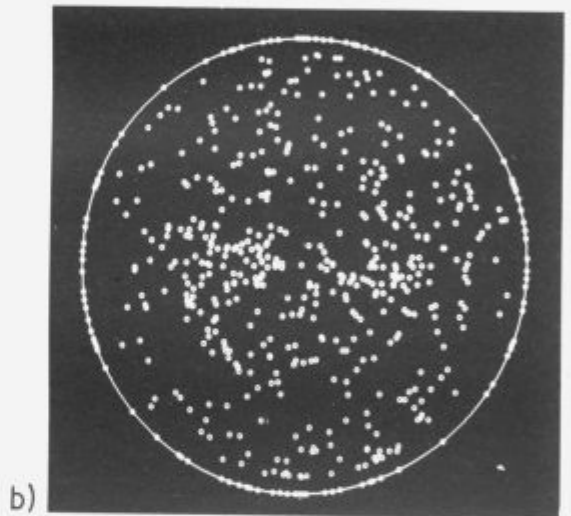
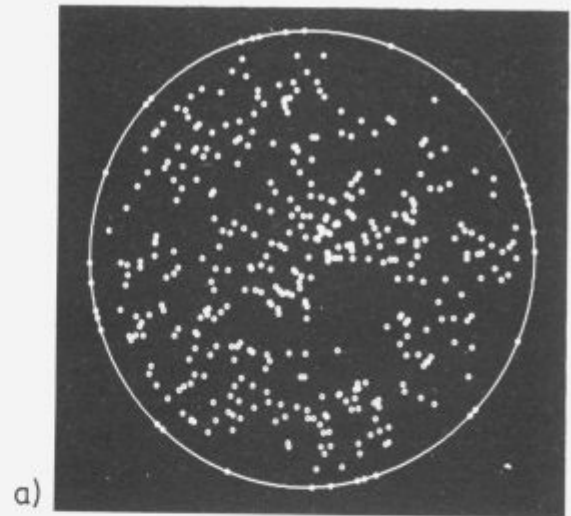
$$l = \cos \vartheta$$
(2)



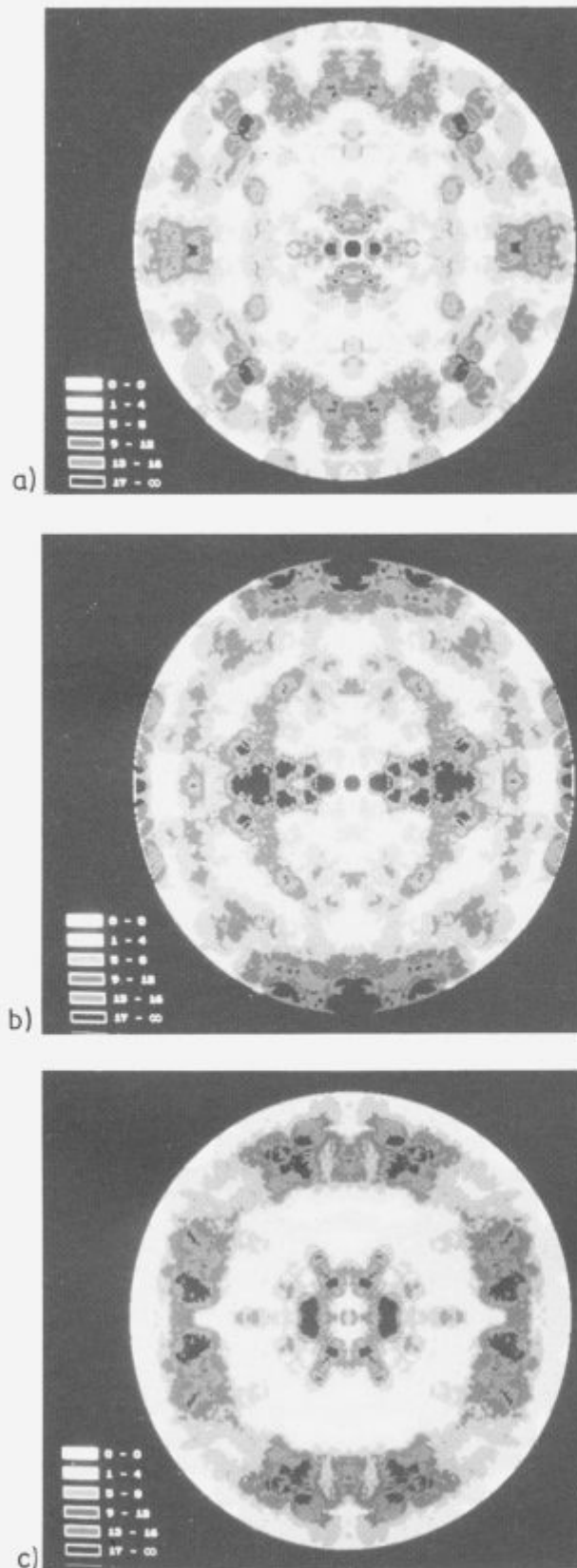
Slika 3. Stereografski trikotnik  $T_1$  razdeljen na 51 prostorov.  
Figure 3. Stereographic triangle  $T_1$  divided into 51 areas.



Slika 4. Jedkalne figure, ki pripadajo določeni orientaciji v stereografskem trikotniku.  
Figure 4. Position of etch figures in standard triangle.



Slika 5. Stereografska projekcija neorientirane elektro pločevine z 1,8% Si: a) brez Sb, b) z 0,05% Sb in c) z 0,1% Sb.  
Figure 5. Seophic projection of non-oriented electrical sheet with 1,8% Si: a) without Sb, b) with 0,05% Sb and c) with 0,1% Sb.



Slika 6. Gostota polovih figur za neorientirano elektro pločevino z 1,8% Si: a) brez Sb, b) z 0,05% Sb in c) z 0,1% Sb.

Figure 6. Density of pole figures of non-oriented electrical sheet with 1.8% Si: a) without Sb, b) with 0,05% Sb and c) with 0,1% Sb.

Parameter  $\xi$  pa predstavlja rotacijo (hkl) orientacije glede na smer valjanja. Parametri  $\omega$ ,  $\psi$ ,  $\xi$  so z Eulerjevimi koti  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  v naslednji povezavi <sup>5</sup>:

$$\sin \Phi_2 = \sin \psi$$

$$\sin \Phi_1 = \sin \psi \cdot \cos \xi + \cos \psi \cdot \sin \xi$$

$$\cos \Phi = \frac{\cos \psi}{\cos^2 \psi + \operatorname{tg}^2 \omega}$$

#### 2.4. Izdelava modelnih jedkalnih figur

V programu AVTOCAD 12 smo za vseh 51 prostorov narisali kocko in jo rotirali v y osi za kot  $\omega$  in v x osi za kot  $\psi$ . Tako rotirano kocko smo presekali z ravnino pogleda (ravnina ekrana). Ta presek predstavlja jedkalno figuro, ki jo dobimo pri kristalnemu zrnu enake orientacije. Upoštevati moramo, da so figure, ki jih dobimo z jedkanjem vzorca, za kot  $\xi$  odklonjene od smeri valjanja. Na sliki 4 smo v standardni stereografski trikotnik vrisali idealne figure za vse možne orientacije.

Teksturo smo določali na sledeč način: na jedkalne figure jedkan vzorec smo dali v vrstični elektronski mikroskop, izbrali velikostim figur primerno povečavo in jih primerjali s figurami dobljenimi s simulacijo. Za vsako figuro smo si zapisali številko (od 1 do 51) in hkrati z njo tudi kot zasuka  $\xi$  od smeri valjanja ( $5^\circ$  natančno). Na ta način smo zajeli celoten orientacijski prostor z diskretnimi orientacijami.

#### 2.5 Računalniški program za računanje polovih figur in gostote polov

Izdelali smo računalniški program za določanje stereografske projekcije. Za vsako orientacijo (hkl) nam ta program izriše polove figure. Vsako kristalno zrno ima tri polove figure, le zrna z ravnino kocke (011) v ravnini valjanja imajo 4 in zrna z ravnino kocke (001) v ravnini valjanja 5 polovih figur. Za zadnja dva primera program ne upošteva ene oziroma dveh polovih figur. Analiza 150 jedkalnih figur (kar smatramo za dovolj natančno) da 450 polovih figur ( $150 \cdot 3$ ) (slika 5).

Pri računanju gostote polov smo izhajali iz sferične projekcije. Program je izdelan tako, da mu določimo prostorski kot stožca. Po krogelni kapici, ki jo stožec odreže na sferi program prešteva število polov. Z izborom prostorskega kota in števila polov za določeno barvo na sferi stožca, dosežemo optimalno sliko. Tako dobljena slika nam predstavlja teksturo našega vzorca (slika 6), imenovana tudi popolne polove figure. Teksturo lahko prikazemo tudi z inverznimi polovimi figurami, prikazanimi na sliki 7. Razlika med popolnimi in inverznimi polovimi figurami je, da slednje ne upoštevajo kota  $\xi$  oziroma zasuka orientacije kristalnega zrna glede na kot valjanja.

### 3 Rezultati

Analiza rezultatov na sliki 7 nam pokaže, da Sb, ki je v elektro pločevini mikrolegiran, pri sekundarni rekristalizaciji segregira na površini in vpliva na orientacijo kristalnih zrn.

Poveča se delež zrn z orientacijo  $(001)[uvw]$ . V vzorcu 2 (0,05% Sb) je poleg teh orientacij tudi veliko zrn z  $(011)[uvw]$  orientacijo. Kristalna zrna v vzorcu 1 (brez Sb) in 3 (0,1% Sb) imajo s stališča magnetenja precej bolj neugodne lege. Rezultati dobljeni s popolnimi polovimi figurami nam dajo podobne rezultate, le da so informacije popolnejše. Iz slik lahko razberemo tudi kot jedkalne figure glede na smer valjanja ( $\xi$ ).

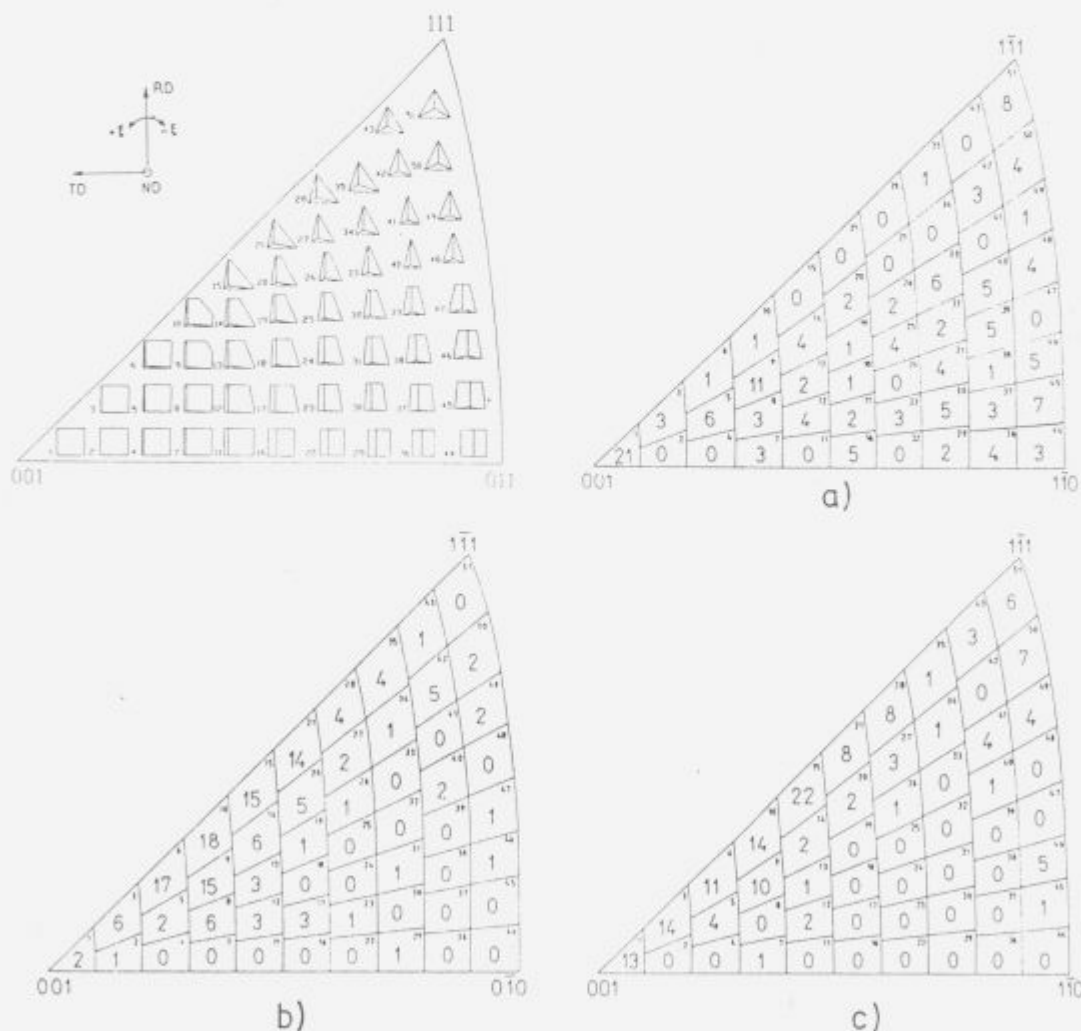
#### 4 Zaključek

Izpopolnili smo metodo določanja teksture s pomočjo jedkalnih figur. Metoda zahteva analizo večjega števila zrn z uporabo vrstičnega elektronskega mikroskopa in primerjavo jedkalnih figur s simuliranimi. Kljub razvoju novih metod za določanje teksture je ta metoda še vedno zelo zanimiva, ker lahko s njo ugotovljamo tako makroteksturo kot mikroteksturo. Analiza je relativno hitra, enostavna, natančna in ne zahteva še dodatnih dragih aparatov, poleg tistih, ki jih normalno opre-

mljen laboratorij že ima. Naredili smo tudi računalniški program za grafični izpis polovih figur in gostote polovih figur.

#### 5 Literatura

- 1 H.J.Bunge: *Materials Technology, Steel Research* 62 (1991) No.12
- 2 F.Vodopivec, L.Kosec, B.Bartelj, D.Gnidovec: Poročilo Metalurškega Inštituta v Ljubljani, Naloga 329, September 1964
- 3 J.Beguinet and P.Lesbats: *Metallography*, 1977, 10, 115-119
- 4 A.Bottcher, T.Gerber, and K.Lucke: *Materials Science and Technology*, Januar 1992, Vol.8
- 5 J.Harase, R.Shimizu and D.J.Dingley: *Acta metall.Mater.* Vol. 39, No. 5, pp 763-770, 1991



Slika 7. Inverzne polove figure za neorientirano elektro pločevino z 1,8% Si: a) brez Sb, b) z 0,05% Sb in c) z 0,1% Sb  
Figure 7. Inverse pole figures for non-oriented electrical sheet with 1.8% Si: a) without Sb, b) with 0,05% Sb and c) with 0,1% Sb





# Raziskave električne prevodnosti žlinder pri postopku EPŽ

## Electrical Conductivity of Slags in the Electro-Slag-Remelting Process

J. Medved, A. Rosina, *Odsek za metalurgijo in materiale, FNT, Univerza v Ljubljani.*

J. Ilievski, *SŽ Metal Ravne*

*Raziskava obravnava uporabnost žlinder, ki ne vsebujejo  $\text{CaF}_2$  oziroma ga vsebujejo malo, pri EPŽ postopku. Določili smo temperaturo tališča izbranih žlinder in izmerili električno prevodnost v laboratorijskem in industrijskem merilu. Rezultati kažejo, da lahko žlindre brez oziroma z majhnim deležem  $\text{CaF}_2$ , uspešno uporabimo pri EPŽ postopku.*

*Ključne besede: EPŽ, žlindre brez  $\text{CaF}_2$ , električna prevodnost, struktura, (NBO/T)*

*This study represents  $\text{CaF}_2$ -free slags, and slags with a low content of fluoride which are applicable in the ESR-process. Melting point and electrical conductivity of tested slags were determined in the laboratory and in the industrial conditions. Results show that tested slags can be satisfactorily applied in the ESR-process.*

*Key words: ESR,  $\text{CaF}_2$ -free slags, electrical conductivity, structure, (NBO/T)*

### 1 Uvod

Električno pretaljevanje pod žlindro (EPŽ) je postopek sekundarne metalurgije, ki omogoča izdelavo kakovostnih jekel. Žlindra ima pri tem postopku pomembno vlogo, ker se zaradi prevajanja električnega toka segreva in omogoča taljenje pretaljevanega materiala (elektrode). Električne lastnosti so najpomembnejše lastnosti zaradi vpliva na proces pretaljevanja in ekonomičnost postopka.

Žlindre, ki jih uporabljajo pri postopku EPŽ, običajno temeljijo na trikomponentnem sistemu  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ . Te žlindre imajo zelo dobre metalurške lastnosti, vendar vsebujejo precejšen delež  $\text{CaF}_2$  (od 20-75%), ki je okolju škodljiv. Pri visokih temperaturah reagira  $\text{CaF}_2$  z vodo, ki je raztopljen v žlindri ali z vodo iz atmosfere, pri čemer nastaja HF:



Za zaščito ljudi in okolja moramo zato namestiti drage čistilne naprave ali uporabiti žlindre, ki  $\text{CaF}_2$  ne vsebujejo.

Namen te raziskave je bil preiskati žlindre, ki ne vsebujejo  $\text{CaF}_2$  oziroma ga vsebujejo zelo malo (do 5%), v laboratorijskih in industrijskih pogojih. Kot pretaljevalni material smo izbrali orodno jeklo UTOP MO 6. Pri pretaljevanju tega jekla uporabljajo žlindro S 2015 (Wacker Chemie), ki vsebuje ~30 %  $\text{CaF}_2$ .

### 2 Pregled literature

V literarnih virih<sup>1-6</sup> so navedene sestave nekaterih žlinder, ki se uporabljajo za EPŽ in ne vsebujejo  $\text{CaF}_2$ . Vse žlindre, ki ne vsebujejo  $\text{CaF}_2$  in se uporabljajo pri postopku EPŽ, temeljijo na dvokomponentnem sistemu  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ . Te žlindre imajo relativno visoko tališče. Zato so primerne za EPŽ samo žlindre

s približno sestavo  $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ , ki imajo tališče ~1673K. Zaradi zahteve, da ima žlindra 100K nižje tališče kot pretaljevani material, teh žlinder pogosto ne moremo uporabiti. Pateisky<sup>2</sup> navaja, da žlindre s 50%  $\text{CaO}$  in 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uspešno uporabljajo pri pretaljevanju jekel. Električna upornost žlinder  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  je 4-10 krat večja kot pri žlindrah, ki vsebujejo  $\text{CaF}_2$ <sup>2-4,7</sup>. Prav tako imajo te žlindre večjo gostoto in viskoznost.<sup>8</sup> Za znižanje tališča dodajajo tem žlindram  $\text{MgO}$  in  $\text{SiO}_2$ , pri pretaljevanju jekel legiranih s  $\text{TiO}_2$  pa  $\text{TiO}_2$ .

### 3 Raziskave meritve električne upornosti

Pri merjenju električne upornosti žlinder smo uporabili aparaturo, ki jo opisuje literaturni vir<sup>9</sup>. Pri tej metodi merimo dve različni napetosti ter iz njiju pri upoštevanju standardnega upora izračunamo odgovarjajočo upornost žlindre. Električno upornost smo merili z molibdenskima elektrodama pri frekvenci 1kHz zaradi večje natančnosti. Celico za merjenje električne upornosti smo umerili pri 298K z 0,1n KCl.

Laboratorijske meritve smo izvajali v Tammanovi peči. Preiskovali smo vzorce, vzete na napravi za EPŽ. Železarne Ravne med industrijskimi meritvami. Kot primerjavo smo preiskovali žlindro S 3002 (Wacker Chemie). Meritve električne upornosti smo pri vseh vzorcih ponovili.

Industrijske meritve smo izvajali na napravi EPŽ Železarne Ravne. Pretaljevali smo orodno jeklo UTOP MO 6 v ingot premera 500mm in dolžine 2800mm. Preiskovano žlindro smo sestavili iz treh sintetičnih žlinder: 15kg S 2063, 20kg S 3002 in 15kg S 3019. Med obratovanjem smo vzeli vzorce za kemično analizo in laboratorijsko preizkušanje, izmerili električno upornost ter temperaturo s potopnim termoelementom Pt-PtRh.

**Tabela 1:** Kemične sestave vzorcev žlinder (mas %)

**Table 1:** Slag compositions (mass %)

Vzorec Sample	04872/0	/1	/2	/3	/4	/5	S 3002
SiO <sub>2</sub>	15,5	17,8	18,7	20,0	20,0	20,0	0,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,0	35,2	34,7	35,0	36,0	35,0	46,43
CaO	42,5	40,0	39,9	39,4	38,0	37,2	47,50
MgO	3,1	3,0	2,9	2,9	2,8	2,6	4,41
CaF <sub>2</sub>	4,7	4,4	3,9	3,6	3,3	3,0	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,09	0,10	-	0,13	0,13	0,13	0,09
FeO	1,09	0,73	0,75	0,79	0,99	1,03	0,33

**Tabela 2:** Optična bazičnost ( $\Lambda$ ) in razmerje NBO/T za preiskane žlindre

**Table 2:** Optical basicity ( $\Lambda$ ) and NBO/T ratio for tested slags

Vzorec Sample	04872/0	/1	/2	/3	/4	/5	S 3002
$\Lambda$	0.6790	0.6666	0.6650	0.6604	0.6573	0.6565	0.7527
NBO/T	0.9470	0.9119	0.8927	0.8373	0.7525	0.7423	1.1005

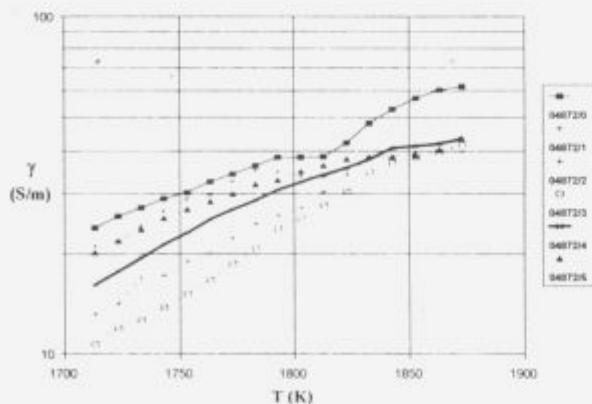
#### 4 Rezultati opravljenih raziskav

Vzorci, vzete med industrijskimi meritvami, smo kemično analizirali. Rezultati so zbrani v tabeli 1. Vidimo, da se med pretaljevanjem v žlindri povečuje delež SiO<sub>2</sub> in zmanjšuje delež CaO in CaF<sub>2</sub>.

Iz kemičnih sestav vzorcev izračunane optične bazičnosti  $\Lambda^{10}$  in razmerje NBO/T (NBO-nepovezovalni kisik (non-bridging oxygens), T-tetraedrično orientirani kationi)<sup>11,12</sup> so zbrane v tabeli 2. Vidimo, da se optična bazičnost in razmerje NBO/T zmanjšujeta. Če privzamemo razmerje NBO/T kot merilo strukture staljenih žlinder, lahko sklepamo, da so žlindre slabo depolimerizirane (majhne vrednosti NBO/T). Nekoliko večjo vrednost NBO/T ima žlindra S 3002. Na podlagi tega lahko sklepamo, da imajo preiskane žlindre dokaj veliko specifično električno upornost. Analize vzorcev ingota, vzetih pri nogi in glavi, so pokazali, da jeklo odgovarja predpisani sestavi.

Rezultate meritev specifične električne prevodnosti vzorcev preiskanih v laboratoriju glede na temperaturo v logaritemski skali prikazuje slika 1. Specifična električna prevodnost je največja pri prvem vzocu (04872/0), nato se pri vzorcih 04872/1, /2, /3 manjša, ter zopet narašča pri vzorcih 04872/4 in /5. Zmanjšanje specifične električne prevodnosti lahko pojasnimo s padanjem optične bazičnosti in razmerja NBO/T; le-to je največje med prvima dvema vzorcema. Naraščanja specifične električne prevodnosti pri zadnjih dveh vzorcih s pomočjo dobljenih rezultatov ne moremo pojasniti, vendar so razlike specifične električne prevodnosti pri višjih temperaturah (1823-1873K), razen pri prvem vzorcu, majhne.

Ker se oblike krivulj specifične električne prevodnosti v odvisnosti od temperature na sliki 1 približujejo premici, smo s pomočjo matematične regresije izračunali odvisnosti specifičnih električnih prevodnosti od temperature. Odvisnosti so zbrane v tabeli 3.



**Slika 1:** Odvisnost specifične električne prevodnosti ( $\gamma$ ) od temperature ( $T$ )

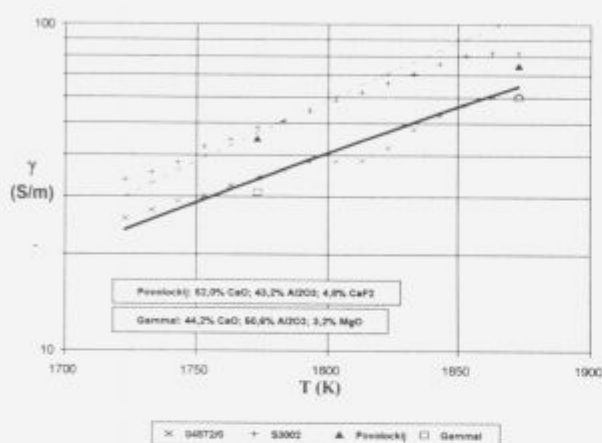
**Figure 1:** Specific electrical conductivity ( $\gamma$ ) vs. temperature ( $T$ )

**Tabela 3:** Odvisnost  $\log \gamma$  od temperature

**Table 3:** Log  $\gamma$  as a function of temperature

04872/0	$\log \gamma = -\frac{9375.27}{T} + 6.8165$
04872/1	$\log \gamma = -\frac{9701.34}{T} + 6.9301$
04872/2	$\log \gamma = -\frac{13416.52}{T} + 8.9050$
04872/3	$\log \gamma = -\frac{15846.08}{T} + 10.2027$
04872/4	$\log \gamma = -\frac{15786.73}{T} + 10.2847$
04872/5	$\log \gamma = -\frac{12218.13}{T} + 8.3391$
S 3002	$\log \gamma = -\frac{11693.97}{T} + 8.2661$

Slika 2 prikazuje primerjavo vrednosti specifične električne prevodnosti glede na temperaturo v logaritemski skali za vzorca 04872/0 in S 3002 ter njihni regresijski premici. Vnešeni so tudi literaturni podatki po Gammalu<sup>1</sup> in Povolockem<sup>13</sup>. Iz slike vidimo, da ima največjo specifično električno prevodnost žlindra S 3002, ki ne vsebuje SiO<sub>2</sub> in CaF<sub>2</sub>, medtem ko je Povolockij dobil večje, Gammal pa nekoliko manjše vrednosti specifične električne prevodnosti glede na žlindro 04872/0.



Slika 2: Primerjava specifične električne prevodnosti ( $\gamma$ ) žlinder 04872/0 in S 3002 ter podatki po Gammalu<sup>1</sup> in Povolockem<sup>13</sup>

Figure 2: Comparison specific electrical conductivity ( $\gamma$ ) of slags 04872/0 and S 3002 with data by Gammal<sup>1</sup> and Povolockij<sup>13</sup>

Izmerjene vrednosti električnih količin in temperature pri industrijskih meritvah so zbrane v tabeli 4.

Vidimo lahko, da so vrednosti specifične električne prevodnosti večje kot pri laboratorijskih meritvah pri enaki temperaturi. Težave nastopajo pri merjenju temperature s potopnim termoelementom. Žlindra se po dvigu elektrode (prekinitvi obratovanja) hitro ohlaja. Ker smo najprej izmerili električno upornost in nato temperaturo, je le-ta prav gotovo nižja kot je bila ob meritvi električne upornosti. Prav tako pa

zaradi tehničnih vzrokov mesti merjenja električne upornosti in temperature nista bili enaki. Če s pomočjo izrazov iz tabele 3 izračunamo temperature, pri katerih so potekale industrijske meritve električne upornosti, dobimo vrednosti med 1892 in 1952K. Podobne temperature žlinder sta izmerila Rosina in Ilievski<sup>14</sup> na isti napravi pri pretaljevanju Cr-Ni jekla.

Hitrost pretaljevanja je znašala 425kg/h tako pri preiskovani žlindri kot pri žlindri S 2015, ki se običajno uporablja pri pretaljevanju. Pri tem je znašala poraba energije 761,5 kWh/t, kar je praktično enako kot pri žlindri S 2015, kjer je poraba znašala 770,5kWh/t (povprečje za 12 pretaljenih ingotov). Za natančno določitev specifične porabe energije bi morali s preiskano žlindro pretaliti več ingotov.

## 5 Sklepi

Na osnovi dobljenih rezultatov lahko zaključimo, da je preiskana žlindra s sestavo 42,5% CaO, 35,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,5% SiO<sub>2</sub>, 3,1% MgO in 4,7% CaF<sub>2</sub> uspešno nadomestila žlindro S 2015, ki se običajno uporablja pri pretaljevanju jekla UTOP MO 6 in vsebuje pribl. 30% CaF<sub>2</sub>. Pretaljeni ingot ima zahtevano kemično sestavo in lastnosti. Preiskano žlindro bi lahko uporabili tudi pri drugih jeklih s podobno sestavo. Specifična poraba energije je ostala enaka kot pri pretaljevanju z žlindro S 2015. Na podlagi primerjave preiskanih žlinder z žlindro S 3002 ter literaturnimi podatki smemo sklepati, da bi v preiskani žlindri lahko zmanjšali delež SiO<sub>2</sub> in tako povečali specifično električno prevodnost in tekočnost žlindre. Lahko bi izdelali tudi žlindro brez CaF<sub>2</sub>, ki bistveno ne prispeva k povečanju specifične električne prevodnosti žlindre.

## 6 Literatura

- Gammal T.El., Hajduk M. (1978): Die elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Schlacken, Arch. Eisenhütten-wesen, 49:235-239, (Düsseldorf)
- Pateisky G. (1976): Proceedings of fifth International Symposium on Vacuum Metallurgy and Electroslag Remelting Processes, str.145-147, (Munich)
- Brückman G., Schwerdtfeger K. (1983): Änderungen in der Betriebsweise des ESU-Verfahrens, Stahl und Eisen 103, str 387-393, (Düsseldorf)

Tabela 4: Vrednosti električnih količin in temperature za industrijski preiskus

Table 4: Values of electrical parameters and of temperatures for industrial test

Vzorec Sample	$L_{ing}$ (m)	T (K)	$U_1$ (V)	$U_2$ (V)	G (m)	Z (1/m)	$\gamma$ (S/m)	$\rho$ ( $\Omega_m$ )
04782/0	0.57	1531	0.26	14.88	0.082	10.5312	103.1156	0.0097
04872/1	1.26	1504	0.32	14.86	0.067	12.8916	90.3408	0.0111
04872/3	1.57	1449	0.34	14.84	0.063	13.5238	86.4142	0.0116
04872/4	2.00	1574	0.34	14.84	0.066	12.7924	81.7409	0.0122
04872/5	2.44	1489	0.33	14.83	0.065	13.1352	87.6262	0.0114
S 3002	2.83	1580	0.24	14.97	0.105	8.1883	91.2854	0.0110

$L_{ing}$  - dolžina ingota (ingot length), T - temperatura (temperature),

G - globina potopitve (depth of immersion), Z - konstanta celice (cell constant)

$\gamma$  - specifična električna prevodnost (specific electrical conductivity)

$\rho$  - specifična električna upornost (specific electrical resistance)

- <sup>4</sup> Gammal T.El., Hajduk M. (1976): Proceedings of fifth International Symposium on Vacuum Metallurgy and Electroslag Remelting Processes, str.141-144, (Munich)
- <sup>5</sup> Wacker Chemie (1985): Wacker S 3002, Vorgeschmolzene Calcium-Aluminat-Schlacke, (München) - prospekt
- <sup>6</sup> Wacker Chemie (1984): Wacker Steelworks Slag S 3002, (München) -prospekt
- <sup>7</sup> Schlackenatlas (1981): Verlag Sthaleisen, (Düsseldorf)
- <sup>8</sup> Kozakevitch P. (1981): Viscosité et éléments structuraux des alumosilicates fondus, Revue de Metalurgie 57, str.149-160, (Paris)
- <sup>9</sup> Rosina A., Ilievski J. (1989): Določanje električne prevodnosti in specifične električne upornosti rafinacijskih žlinder s povečanim deležem  $TiO_2$  za električno pretaljevanje posebnih vrst jekel pod žlindro, Poročilo Železrne Ravne, (Ljubljana)
- <sup>10</sup> Duffy J.A. (1990) Optical basicity of fluoride containing slag, Ironmaking and Steelmaking, 17, No.6, str.410-413, (London)
- <sup>11</sup> Mills K.C. (1993): The Influence of Structure on the Physicochemical Properties of Slag, ISIJ International, 33, No.1, str. 148-155, (Tokyo)
- <sup>12</sup> Mysen B.O. (1990): Relationship between silicate melts structure and petrologic processes, Earth-Science Reviews, 27, str.281-365, (Amsterdam)
- <sup>13</sup> Povolockij D.Ja., Miščenko V.Ja., Vjatkin G.P., Puzirev A.V. (1970): Izvestija viših učebnih zavedej Černaja metalurgija, No.12, str.8-12, (Moskva)
- <sup>14</sup> Rosina A., Ilievski J. (1990): Določanje električne prevodnosti rafinacijske žlindre med procesom EPŽ - II del, Poročilo Železrne Ravne, (Ljubljana)

# Raziskava korozijske odpornosti visokolegiranih jeklenih litin s silicijem v močno oksidacijskih medijih

## Corrosion Resistivity Investigation of High Alloyed Si-Bearing Cast Steels in Highly Oxidizing Media

L. Vehovar, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

I. Zakrajšak, METAL Ravne

F. Mlakar, Železarna Štore, Valji, d.o.o.

*V središču raziskav so bile različne močno legirane Si-jeklene litine z majhnim deležem ogljika, vendar s posebnim poudarkom na  $\alpha/\gamma$  fazno razmerje. Raziskave so pokazale, da med štirimi jeklenimi Si-litinami, avstenitna FeCr26Ni30Si4 nudi izboljšano korozijsko odpornost v močno oksidacijskih medijih. V primerjavi z omenjenimi jeklenimi litinami, kaže avstenitno nerjavno jeklo - AISI 321 tip znatno slabše korozijske lastnosti. Očitno je, da ima silicij precejšnjo vlogo na elektrodnih površinah v prisotnosti oksidacijskih medijev.*

*Ključne besede: jeklene litine, nerjavno jeklo, vpliv toplotne obdelave, korozija*

*Different investigations have been focused on high alloyed Si-bearing cast steels with low amount of carbon, however, with a special accent on  $\alpha/\gamma$  phase ratio. Investigations have shown that among the four Si-bearing cast steels, fully austenitic FeCr26Ni30Si4 one gives an improved corrosion resistivity in highly oxidizing environments. In comparison with above mentioned cast steels, austenitic stainless steel - AISI type 321, shows considerable worse corrosion properties. It is obvious that silicon plays a great role on electrode surfaces in the presence of oxidizing media.*

*Key words: cast steels, stainless steel, effect of heat treatment, corrosion*

### 1 Uvod

Uporaba različnih nerjavnih jekel in litin, še posebej dupleksnih vrst, pa tudi različnih drugih super zlitin, je precej razširjena v različnih manj agresivnih redukcijskih ali oksidacijskih medijih. Vendar pa je v močno oksidacijskih vodnih raztopinah v številni procesni tehniki odpornost teh omejena zaradi njihove občutljivosti do različnih oblik korozijskega napada. Ugoden vpliv silicija na korozijsko odpornost avstenitnih nerjavnih jekel je poznan<sup>1-5</sup>, podobno njegov vpliv na korozijsko odpornost zvarov<sup>6</sup>, manj pa v jeklenih legiranih litinah, ki so izpostavljene močnim oksidacijskim medijem. Izjema so železne litine, izpostavljene visokotemperaturni koroziji, pri katerih pa je delovanje silicija na mehanske zaščite nedvomno povezano z nastajanjem zaščitne šlake ( $\text{SiO}_2$ ), torej drugače kot pri formiranju pasivnosti v vodnih raztopinah.

### 2 Rezultati in diskusija

2.1 Kemična sestava, mehanske lastnosti in mikrostruktura preiskovanih materialov

V raziskave smo vključili štiri legirane litine z različnim  $\alpha/\gamma$  faznim razmerjem in konstantnim deležem silicija:

Litina 1 (1L): FeCr26Ni30Si4 (avstenitna litina z  $\alpha/\gamma=0/100\%$ ,  $\gamma_R = 100\%$ )

Litina 2 (2L): FeCr26Ni19Si4 (dupleksna litina z  $\alpha/\gamma=25/100\%$ ,  $\gamma_R = 75\%$ )

Litina 3 (3L): FeCr26Ni11Si4 (dupleksna litina z  $\alpha/\gamma=50/50\%$ ,  $\gamma_R = 50\%$ )

Litina 4 (4L): FeCr26Ni6Si4 (feritna litina z  $\alpha/\gamma=100/0\%$ ,  $\gamma_R = 0\%$ )

Opomba:  $\gamma_R$  pomeni fazno razmerje t.j. delež avstenita, preostanek pa je ferit.

Po litju palic dimenzije 55×60×450 mm smo izvedli toplotno obdelavo (označeno z žarjeno - Ž) v obliki topilnega žarjenja in gašenja v vodi (GV). Pri litini 1 je bilo to potrebno zaradi odprave grobo izločene faze, bogate s Cr, Fe in Ni, pri litini 2 in 3 pa zaradi odprave  $\sigma$ -faze, ki slabša mehanske lastnosti in še posebej korozijsko odpornost. Pri litini 3 se s toplotno obdelavo sicer odpravi  $\sigma$ -faza, toda istočasno se je povečalo zrno. To pa je izrazito vplivalo na žilavost materiala (razteznost in kontrakcija nista določljivi). Podobna je situacija pri litini 4, ki je bila toplotno obdelana pri nižji temperaturi.

**Tabela 1:** Kemična sestava litin**Table 1:** Chemical composition of cast steels

Litina	Kemična sestava (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
Litina 1	0,04	4,24	0,46	0,006	0,004	26,9	30,1	0,063
Litina 2	0,04	4,21	0,46	0,009	0,006	26,0	19,0	0,099
Litina 3	0,04	4,16	0,46	0,008	0,006	26,6	11,4	0,062
Litina 4	0,04	4,13	0,46	0,009	0,009	25,8	6,4	0,032

**Tabela 2:** Mehanske lastnosti v osnovnem litem stanju**Table 2:** Mechanical properties in base-cast condition

Litina	Napetost tečenja $R_e$ (N/mm <sup>2</sup> )	Trdnost $R_m$ (N/mm <sup>2</sup> )	Razteznost A (%)	Kontraktacija Z (%)	Trdota (HB)
Litina 1	259	360	10,5	8,0	133
Litina 2	-	440	2,0	3,0	188
Litina 3	-	600	2,0	-	385
Litina 4	-	170	2,0	-	261

**Tabela 3:** Mehanske lastnosti v toplotno obdelanem stanju**Table 3:** Mechanical properties in heat treatment condition

Litina	Toplotna obdelava	$R_e$ (N/mm <sup>2</sup> )	$R_m$ (N/mm <sup>2</sup> )	A (%)	Z (%)	Trdota (HB)
Litina 1-Ž	1120°C-1,5 <sup>h</sup> → GV	310	520	40	49	165
Litina 2-Ž	1120°C-1,5 <sup>h</sup> → GV	455	630	20	19	195
Litina 1-Ž	1120°C-1,5 <sup>h</sup> → GV	-	170	-	-	235
Litina 1-Ž	1120°C-1,5 <sup>h</sup> → GV	-	-	-	-	325

Prisotna je zelo krhka grobozrnata mikrostruktura, ki ni omogočala izdelave nateznih epruvt, v nekaterih primerih pa tudi korozijskih testnih vzorcev. Toplotna obdelava ima torej dvojni vpliv. Lahko trdimo, da se pri litini 1 in 2 to pozitivno odraža na korozijsko odpornost in mehanske lastnosti, pri litini 3 in 4 pa toplotna obdelava delno izboljšuje le korozijske lastnosti.

Kemična sestava in mehanske lastnosti preiskovanih litin so prikazane v tabelah 1, 2 in 3.

## 2.2 Elektrokemične korozijske raziskave

Elektrokemične raziskave so bile opravljene z EG & G - PAR potenciostatom tip 273 in programsko opremo Softcorr 352. Vpliv  $\gamma_R$  in toplotne obdelave na korozijsko odpornost litin ter primerjalnega avstenitnega jekla Acroni 11 Ti (na diagramih ima oznako Nj), ki odgovarja AISI vrsti 321, je bil določen v agresivnih korozijskih medijih oksidacijskega tipa: 55 % HNO<sub>3</sub>, 65 % HNO<sub>3</sub>, 65 % HNO<sub>3</sub>+5gr/l Cr<sup>6+</sup> ionov. Temperatura raztopin je znašala 20°C, potenciali pa so bili določeni proti nasičeni kalomelovi elektrodi. Iz anodnih polarizacijskih krivulj smo grafično določili porušitvene potenciala ( $E_p$ ), za posamezne materiale pa še pripadajoče gostote toka ( $i_{Ep}$ ). V primeru, da pasivnost ni bila dosežena, smo korozijske hitrosti določili iz Tafelovega zapisa.

Teoretično gledano pomeni višji  $E_p$  homogenejši pasivni film, krivulja pasivacije pa je v tem področju navpična vse do porušitvenega potenciala, pri katerem se pasivni film prične rušiti zaradi prehoda v transpasivno področje. V konkretnih primerih je prisoten večji ali manjši nagib krivulje pasivacije in pomik  $E_p$  k sicer nekoliko pozitivnejšim potencialom, pri katerih pa je tudi pripadajoča gostota toka ( $i_{Ep}$ ) večja. Pri litinah 2L, 3L in 4L (55 % HNO<sub>3</sub>), ter 3L, 4L in Acroni 11 Ti (65 % HNO<sub>3</sub>), se pasivnost ne pojavlja več (sliki 1 in 2), temveč izrazita prepasivacija, pri kateri navedeni materiali v transpasivnem področju lokalno korodirajo. Pri vseh ostalih litinah je v 55 in 65 % HNO<sub>3</sub> prisotna direktna pasivacija, pri čemer sodimo, da so litine z nekoliko nižjim  $E_p$  in manjšim pripadajočim  $i_{Ep}$ , odpornejše proti delovanju jamičaste korozije.

Iz rezultatov na sliki 1 in 2 lahko dodatno zaključimo, da toplotna obdelava ugodno vpliva na korozijsko odpornost. To je še posebno karakteristično za litine 2, 3 in 4, medtem ko je pri litini 1 v 55 % ali 65 % HNO<sub>3</sub> ta vpliv delno zabrisan. S topilnim žarjenjem in gašenjem v vodi so bile odpravljene nekatere škodljive faze bogate z legirnimi elementi, ki fungirajo kot katode ali anode. Z EDS analizo smo ugotovili, da je kemična sestava teh naslednja:

**Tabela 4:** Kemična sestava faz in njihov korozijski karakter  
**Table 4:** Chemical composition of phases and their corrosion nature

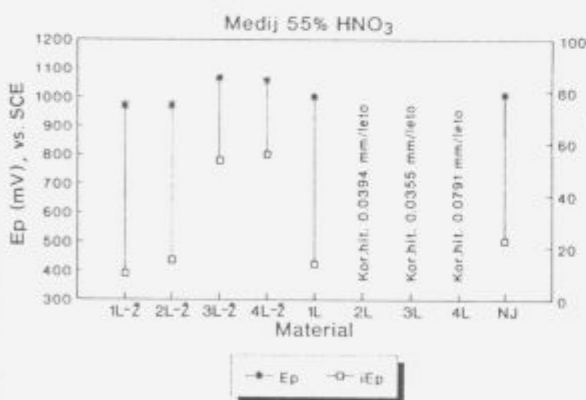
Material	Tip faze	Utežni % elementov			
		Si	Cr	Fe	Ni
Litina 1	Katodna faza	5,94	25,82	34,76	33,48
Litina 1	Katodna faza	10,63	16,63	15,86	56,00
Litina 2	Anodna-ferit s $\sigma$ fazo	4,35-6,41	24,95-27,91	49,17-53,76	14,87-16,55
Litina 3	Anodna-ferit s $\sigma$ fazo	6,19	31,52	59,43	10,67
Litina 4	Katodna faza-palič. izločki	1,34	70,89	24,36	1,18
Litina 4	Katodna faza-rozete	2,81	37,11	51,22	5,63
Litina 4	Katodna faza-rozete	3,80	23,94	62,51	7,88

Iz rezultatov na sliki 1 in 2 lahko dodatno zaključimo, da za litine v žarjenem stanju  $\gamma_R$  fazno razmerje nima tako izrazitega vpliva, čeprav je nakazana tendenca, da je litina 1-Ž z  $\gamma_R = 100\%$  najodpornejša v medijih oksidacijskega tipa. To je ugodno, saj ima ta litina v žarjenem stanju tudi izvrstne mehanske lastnosti.

Primerjalno austenitno nerjavno jeklo Acroni 11 Ti, ki ne vsebuje silicija, se v 55 %  $HNO_3$  obnaša še dobro, v agresivnejši 65 %  $HNO_3$  pa pasivacija ni več možna. To jasno kaže na ugoden vpliv silicija v vseh litinah, pri vseh  $\gamma_R$ , vendar le v žarjenem stanju (izjema je le toplotno neobdelana litina 1), s katerim so bile odpravljene nekatere škodljive faze. Vpliv silicija je tako velik, da uspe oplemenititi celo lito mikrostrukturo, ki je termodinamično mnogo manj stabilna (grobo zno, izečeje itd.) in korozijsko manj odporna kot tista, ki je karakteristična za sorodna jekla.

litino 1 v žarjenem stanju (krivulje pasivacije ali Taflovi zapisi so podobni za druge litine).

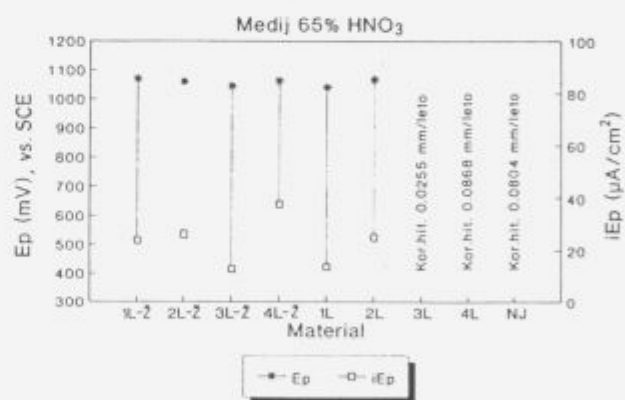
V 55 in 65 %  $HNO_3$  je prisotna direktna pasivacija te litine, v mnogo agresivnejši 65 %  $HNO_3$  s  $Cr^{5+}$  ioni pa je značilni anodni del te krivulje povsem položen, kar ponazarja hitro nastajanje jamičaste korozije. Hitrost korozije za litino 1-Ž je le 0,0046 mm/leto (slika 4), kar pomeni, da je tovrstni material z  $\gamma_R = 100\%$  korozijsko najbolj odporen (s takšno stopnjo korozije in brez pasivnosti še vedno sodi med odlično odporne materiale), s padanjem  $\gamma_R$  proti čisti feritni mikrostrukturi z  $\gamma_R = 0$  pa je izražen trend po povečanju korozijske hitrosti. Toplotna obdelava zviša korozijsko odpornost, primerjalno nerjavno jeklo Acroni 11Ti, ki je brez silicija pa se v močno oksidacijskem mediju obnaša precej slabše (korozijska hitrost znaša 0,0416 mm/leto).



**Slika 1:** Poražitveni potenciali s pripadajočo gostoto toka in korozijske hitrosti

**Figure 1:** Pitting potentials with corresponding current density and corrosion rates

V 65 % raztopini  $HNO_3$  z dodatkom 5 gr/l agresivnih močno oksidacijskih  $Cr^{6+}$  ionov, je selekcija med litinami in primerjalnim jeklom Acroni 11 Ti še bolj izrazita. V tem mediju se nobeden od materialov ne pasivira, temveč se pri korozijskem potencialu, ki je visoko v pozitivnem področju (ta presega 1000 mV, kar je značilno za močno oksidacijske medije), tvori prepasivacija, katere posledica je hitro naraščanje korozijskega toka. To je dobro ilustrirano na sliki 3, za

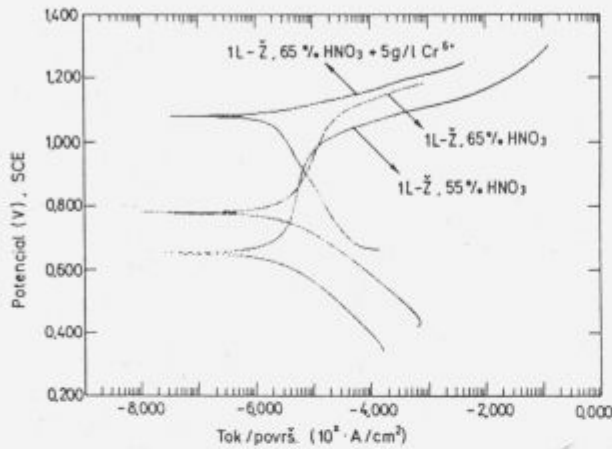


**Slika 2:** Isto kot na sliki 1, vendar v agresivnejši 65 %  $HNO_3$

**Figure 2:** The same as on Fig. 1, but in still more aggressive 65 %  $HNO_3$

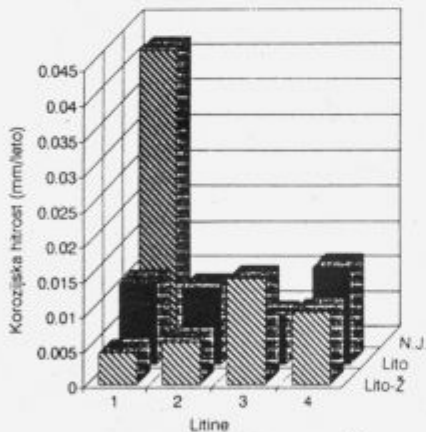
Vzrok za naraščanje korozijske hitrosti litin z upadanjem  $\gamma_R$  je večja topnost kroma v feritu, kar dviguje korozijski potencial k pozitivnejšim vrednostim, pri katerih je povečana možnost prepasivacije. Toda, zaradi večjega deleža kroma s povečanjem deleža ferita, se poveča tudi delež hidratiziranih kromovih ionov, nastalih z raztapljanjem ferita na anodnih površinah. Z nadaljno oksidacijo teh pa se tvorijo  $Cr^{6+}$  ioni. Na ta način se v neposredni bližini elektrodnih površin povečuje agresivnost oksidacijskega medija. Nekatera manjša

odstopanja od te zakonitosti so lahko delno prekrita z določenim preostankom katodnih ali anodnih faz v kovini, ki v odvisnosti od količine teh, v večji ali manjši meri kreirajo korozijski proces. Iz gornjih ugotovitev lahko nedvoumno zaključimo, da so ravno feritne nerjavne litine (jekla) v pogojih, ki ne omogočajo pasivacije (zelo močne oksidacijske raztopine) najbolj podvržene prepasivaciji, ki predstavlja naglo rušenje pasivnega filma in nastajanje jamičaste korozije.



Slika 3: Izgled polarizacijskih krivulj za litino 1-Ž v treh različnih medijih

Figure 3: Appearance of polarization curves for cast steel 1-HT in three different environments



Slika 4: Korozijske hitrosti litin v 65 % HNO<sub>3</sub> + 5 gr/l Cr<sup>6+</sup> ionov

Figure 4: The corrosion rate of cast steels in 65 % HNO<sub>3</sub> + 5 gr/l Cr<sup>6+</sup> ions

### 2.2.1 Vpliv aktivacijske energije, silicija in $\gamma_R$ na korozijske procese

Posebna oblika t.i. aktivacijske polarizacije, to je zamiranja korozijskih procesov, je anodna prenapetost, ki predstavlja prepočasen prehod kovinskih ionov v elektrolit v času anodne reakcije:



Tako ti kovinski kationi ostajajo na površini in se vgrajujejo v pasivni film (reakcija v levo), ali zaradi prepočasne reakcije v desno po gornji enačbi le malo hidratizirajo, kar izrazito zmanjša korozijsko hitrost, ne da bi se izoblikovala pasivnost. To nastajanje kovinskih ionov in njihov prehod v elektrolit pa je določen z ustrežno energijo aktivacije, katere posledica je večja ali manjša aktivacijska prenapetost oksidacije kovine. Tako je kontrolni parameter za reakcijo v levo ali desno povezan z emisijo kationov, slednje pa z neko energijsko bariero, ki je očitno velika za litine s silicijem. Na takšnih temeljih že uveljavljenih teorij smo poskušali določiti aktivacijsko energijo ( $Q_a$ ), potrebno za korozijski proces v preiskovanih litinah z različnim  $\gamma_R$ . Raziskave so bile napravljene v 10 % HNO<sub>3</sub> + 0,5M NaCl pri temperaturi 20, 40 in 60°. Iz anodnih polarizacijskih krivulj smo določili kritično gostoto anodnega toka ( $i_{krit}$ ). Ta tok je predstavljal izhodišče za izračunavanje  $Q_a$ . Temperatura močno vpliva na korozijski proces, saj z njenim naraščanjem raste  $i_{krit}$ . Kritična gostota anodnega toka narašča eksponentionalno s temperaturo–linearna odvisnost), kar lahko zapišemo z Arrheniusovo enačbo:

$$i_{krit} = i_0 \exp\left(\frac{-Q_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Z logaritmiranjem leve in desne strani enačbe dobimo:

$$\ln i_{krit} = \ln i_0 - \left(\frac{Q_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Če rišemo naravni logaritem  $i_{krit}$  v odvisnosti od  $1/T$ , potem predstavlja tg  $\alpha$  naklon te premice, izražen z  $-Q_a / R$ .

$$\frac{Q_a}{R} = \text{tg } \alpha, \quad \text{tg } \alpha = \frac{\ln i_{krit}}{1/T}, \quad Q_a = R \text{ tg } \alpha \quad (4)$$

V gornjih enačbah je T absolutna temperatura, R pa plinska konstanta.

V tabeli 5 so prikazane izračunane vrednosti za  $Q_a$  in sicer za litine v toplotno obdelanem stanju, na sliki 5 pa še grafično.

Tabela 5: Vrednosti aktivacijske energije za litine

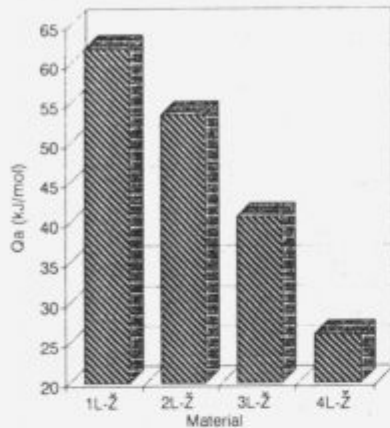
Table 5: Activation energies for cast steels

Material		$Q_a$ (kJ/mol)
Litina 1-Ž,	$\gamma_R = 100 \%$	62,117
Litina 2-Ž,	$\gamma_R = 75 \%$	53,710
Litina 3-Ž,	$\gamma_R = 50 \%$	40,881
Litina 4-Ž,	$\gamma_R = 0 \%$	26,178

Aktivacijske energije izračunane za litine v toplotno obdelanem stanju dovolj prepričljivo kažejo, da je za korozijsko najbolj odporno avstenitno litino 1-Ž z  $\gamma_R = 100 \%$ , potrebna največja aktivacijska energija, da bi se premostila bariera, ki preprečuje pričetek korozijskega procesa. Z zniževanjem  $\gamma_R$  in povečevanjem deleža ferita, se znižuje tudi  $Q_a$ . To pomeni, da je za pasivacijo feritne jeklene litine v ustreznih medijih oksidacijskega tipa potrebna manjša  $Q_a$  kot pri avstenitnih.



Zaradi tega se tudi feritne litine ali jekla hitreje pasivirajo v manj agresivnih pasivacijskih medijih kot avstenitni materiali. V močno agresivnih medijih oksidacijske narave pa je ravno iz tega razloga pri feritnih nerjavnih materialih potrebna nižja  $Q_a$  za prepasivacijo - torej za aktivno korozijo. Zaradi tega so v takšnih medijih favorizirani avstenitni tipi nerjavnih litin ali jekel.



Slika 5: Aktivacijske energije potrebne za korozijski proces toplotno obdelanih litin z različnim  $\gamma_R$

Figure 5: Activation energies necessary for corrosion process of HT cast steels with different  $\gamma_R$  values.

O vlogi silicija in mehanizmi njegovega delovanja na korozijske procese ni ustreznih razlag. Iz naših raziskav pa je evidentno, da ta element zavira korozijo, kar posredno kažejo raziskave vzorcev dimenzije  $50 \times 25 \times 2$  mm v močno oksidacijskem mediju  $12M HNO_3$ , pri temperaturi vrelišča, ki znaša  $115^\circ C$  in časom izpostavitve 240 ur. Z ugotavljanjem izgube mase smo zasledili podobne korozijske zakonitosti kot z že omenjeno elektrokemično raziskavo v  $65\% HNO_3 + 5 \text{ gr/l } Cr^{6+}$  ionov. Litine se ne pasivirajo, korozijske izgube pa so naslednje:

Tabela 6: Izguba mase po korozijskem testu v  $12M HNO_3$ ,  $115^\circ C$ , 240 ur

Table 6: Weigh loss after corrosion test in  $12M HNO_3$ ,  $115^\circ$ , 240 hours

Material	Korozijska hitrost ( $g/m^2/dan$ )
Litina 1	12.547
Litina 2	42.096
Litina 3	80.880
Litina 1-Ž	4.579
Litina 2-Ž	6.240
Litina 3-Ž	7.646
Litina 4-Ž	21.076
Acroni 11Ti	25.080

Najboljšo korozijsko odpornost ponovno zasledimo pri litini 1-Ž, precej slabšo pri litini 4-Ž in še slabšo pri nerjavnem jeklu Acroni 11Ti, ki nima dodatka silicija. Z analizo korodirnega medija po 240 urni izpostavitvi smo ugotovili, da je delež silicija le v sledovih, kar kaže, da se ne odtaplja. Njegovo inertnost smo potrdili tudi z AES analizo številnih pasivnih filmov, v katerih ga nismo zasledili. Silicij torej

ostaja na elektrodnih površinah, na katerih po naši predpostavki deluje bolj kot zavora za emisijo kovinskih ionov (kreatorjev pasivnosti kot sta Cr ali Ni) in njihovo vgradnjo v pasivni film (leva smer v enačbi 1). To pa poslabšuje korozijsko odpornost takšnih litin v šibkejših medijih oksidacijskega tipa. V močno oksidacijskih pa silicij onemogoča hidratacijo kovinskih ionov v elektrolit (desna stran enačbe 1). V tem primeru pa deluje silicij pozitivno, saj zavira korozijske procese, ne da bi se tvorila pasivnost. Ugodno delovanje silicija je torej možno pričakovati le v zelo agresivnih medijih oksidacijske narave, v katerih najverjetneje povečuje anodno prenapetost.

#### 4 Zaključki

Raziskovane so bile močno legirane Si-jeklene litine z majhnim deležem ogljika in različnim faznim razmerjem med avstenitom in feritom. Korozijske raziskave kažejo, da so tovrstne litine s 4 % Si dobro korozijsko odporne v močno oksidacijskih medijih, v katerih druge nerjavne jeklene litine ali jekla izrazito korodirajo. Najboljšo korozijsko odpornost nudi povsem avstenitna litina  $FeCr26Ni30Si4$ , z naraščanjem feritne faze pa ta odpornost znatno pada. Toplotna obdelava pozitivno deluje na korozijsko odpornost zaradi odprave različnih faz, katere povzročajo osiromašenje osnove s tistimi legirnimi elementi, ki kreirajo nastajanje pasivnih filmov.

#### 5 Literatura

- 1 Peckner, Bernstein: Handbook of Stainless Steels, 1977, McGraw-Hill, Chapter 2, str. 1-9
- 2 L. Colombier: Molybdenum in Stainless Steels and Alloys, Climax Mo Company LTD, London W.C.Z., GB, str. 12-17
- 3 L. Vehovar: Korozija kovin in korozijsko preskušanje, samozaložba 1991, str. 174-190, 208-211, 48-54
- 4 D. Cristianus, D. Witterkopf und B. Zaenger: Untersuchung Ausgewählter Korrosionseigenschaften nach dem VODK - Verfahren sekundärmetallurgisch behandelter nichtrostender Stahlgussorten, Giesserei 79, (1992), Nr. 2, str. 63-68
- 5 M.G. Fontana: Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1986, str. 469-481
- 6 H. Kajimura, K. Ogava, H. Nagamo: ISIJ International, V. 31, No. 2, 1991, str. 216-222



# Nastajanje izločkov med deformacijo

## Precipitation during deformation

Erika Bricelj, *ACRONI Jesenice*

Velibor Marinković, *IJS, Ljubljana*

Franč Vodopivec, *IMT, Ljubljana*

*Izločki imajo zaradi zadrževalnega učinka na rast zrn pa tudi zaradi izločevalnega utrjevanja velik vpliv na mehanske lastnosti jekla. Na primeru jekel legiranih z Al in Nb je prikazan vpliv deformacije na nukleacijo izločkov AlN in Nb(C,N). Izdelana je tudi primerjava med deformiranim in nedeformiranim stanjem in vpliv časa žarjenja na rast izločkov.*

*Ključne besede: mikrolegirana jekla, izločanje, nukleacija*

*Precipitates have a great influence on mechanical properties of HSLA steel, because of their retarding effect on grain growth and precipitation hardening. On the case of steels with addition of Al and Nb, the effect of deformation on nucleation of precipitates AlN and Nb(C,N) is shown. The comparison between the deformed and undeformed state and the influence of duration of tempering on the growth of precipitates is also shown.*

*Key words: HSLA steels, precipitation, nucleation*

### 1 Uvod

Lastnosti mikrolegiranih jekel so v veliki meri odvisne od števila, velikosti in porazdelitve karbidnih in nitridnih izločkov aluminija, niobija, vanadija in titana. Medtem ko je vpliv teh izločkov na lastnosti jekel dobro poznan, pa je le malo podatkov o njihovem nastajanju v termičnih ciklikih značilnih za vročo predelavo jekla.

Raziskave, ki smo jih naredili na treh vzorcih mikrolegiranih jekel naj bi odgovorile na vprašanja kako deformacija in nerekrystalizirano stanje austenita vpliva na nastanek in rast izločkov AlN in Nb(C,N) ter kakšna je porazdelitev velikosti teh izločkov po normalizaciji.

### 2 Eksperimentalni del

Izdelali smo tri vrste jekla z osnovno sestavo: 0,15% C, 0,20% Si, 0,60% Mn, 0,015% P, 0,005% S v treh variantah:

- 1.) 0,032% Al
- 2.) 0,054% Nb
- 3.) 0,086% Al in 0,050% Nb.

Termomehanska obdelava je potekala v dilatometru. Najprej smo vse vzorce homogenizirali na 1250°C 20 minut, nato pa smo od vsake sarže po en vzorec:

- normalizirali na 920°C 1 uro
- deformirali s 35% deformacijo na 870°C in držali na temperaturi deformacije enkrat 5 minut in enkrat 4 ure

- žarili na 870 °C enkrat 5 minut in enkrat 4 ure.

Mikrostrukturo vseh vzorcev smo pregledali z optičnim mikroskopom, na elektronskem mikroskopu pa smo izmerili velikost izločkov. Rezultate preiskav smo nato statistično obdelali.

### 3 Rezultati preiskav

#### 3.1 Rezultati preiskav z optičnim mikroskopom

Mikrostruktura je pri vseh vzorcih feritno-perlitna. Velikosti zrn po ASTM so podane v tabeli 1.

Po vseh toplotnih obdelavah so velikosti zrn največje pri vzorcih z aluminijem. Pri vzorcih z niobijem in z niobijem in aluminijem so zrna po enaki toplotni obdelavi približno enaka. Z deformacijo se zrna zmanjšajo za približno 50%. Normalizirani in deformirani in 5 minut žarjeni vzorci imajo približno enako velikost zrn. Vzorec z aluminijem ima po 5 minutnem žarjenju na 870°C močno povečana zrna, iz česar lahko sklepamo, da je prišlo na temperaturi homogenizacije do močnega raztapljanja AlN, ki naj bi zavirali rast zrn.

#### 3.2 Rezultati meritev na elektronskem mikroskopu

Izločke smo merili na TV monitorju pri 400.000-kratni povečavi. Na vsakem vzorcu smo izmerili najmanj 1000 izločkov. Rezultati meritev so podani v tabeli 2.

V tabeli so podani rezultati za število izmerjenih izločkov, njihovo povprečno vrednost in standardno deviacijo ter normalizirane vrednosti.

Tabela 1: Velikosti zrn po ASTM

Table 1: Grain sizes according to ASTM

vzorec	920°C	870°C / 5m	870°C / 4h	870°C / de / 5m	870°C / de / 4h
Al	7-9	0-2	2-4	6-8	5-8
Nb	7-10	5-3	4-6	7-10	10-7
Al+Nb	10-8	2-3	3-5	7-9	7-9

Tabela 2: Rezultati meritev izločkov na elektronskem mikroskopu

Table 2: Results of precipitates measurements

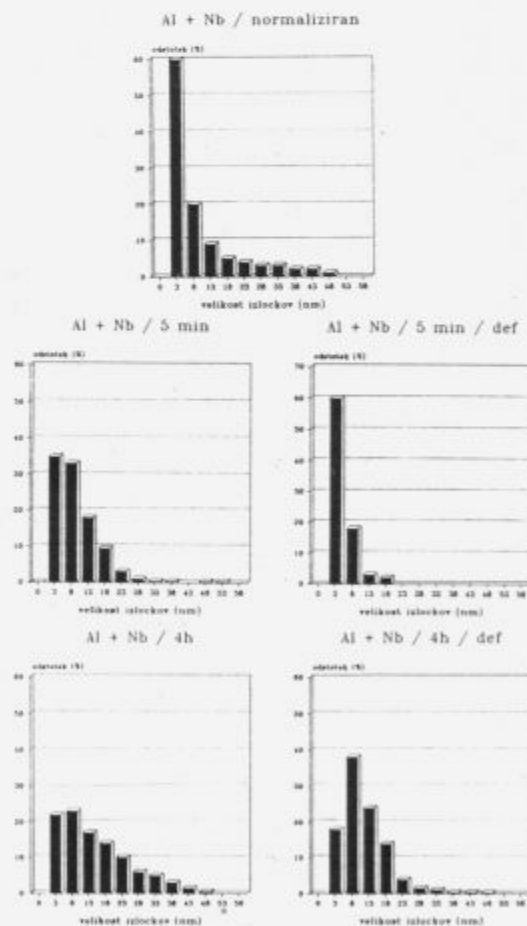
	Nedeformirani				Deformirani			
	N	x(nm)	$\sigma$	$\sigma/x$	N	x(nm)	$\sigma$	$\sigma/x$
Al/norm.	1137	12,8	8,6	0,67				
Al/5 min	1120	14,8	10,6	0,72	1137	13,3	10,5	0,79
Al/4 h	1228	18,0	11,6	0,65	1472	13,0	10,6	0,82
Nb/norm.	1421	9,1	10,4	1,14				
Nb/5 min	1304	23,2	17,3	0,75	1026	7,6	7,7	1,02
Nb/4 h	1206	25,1	21,2	0,84	1387	16,2	9,2	0,57
Al+Nb/norm.	1327	8,8	8,3	0,95				
Al+Nb/5 min	1235	9,2	6,0	0,65	1092	3,9	2,9	0,75
Al+Nb/4 h	1193	13,6	9,8	0,72	1113	10,2	6,1	0,60

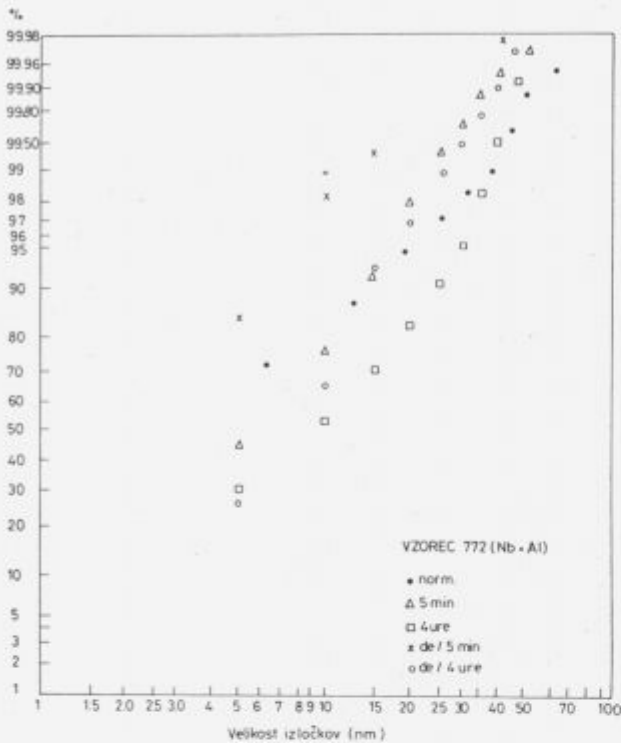
Povprečna velikost izločkov v deformiranih vzorcih po 5 minutah žarjenja je celo 2-3 krat manjša kot v ustreznih nedeformiranih vzorcih. To je najbolj očitno pri vzorcih, ki vsebujejo niobij. Pri vzorcu, ki vsebuje samo aluminij, zmanjšanje ni tako izrazito. Z daljšim časom žarjenja se pri vseh vzorcih izločki povečajo. V nedeformiranem stanju se povečajo le za nekaj nanometrov, v deformiranem pa 2 do 3 krat.

V deformiranih in 5 min žarjenih in v normaliziranih vzorcih so izločki približno enake velikosti. Porazdelitev izločkov prikazujejo histogrami (slika 1) in kumulativne krivulje (sliki 2 in 3).

Nastopata dve vrsti porazdelitvenih krivulj - za normalizirane in 5 min žarjene vzorce velja, da so najpogostejši najmanjši izločki. Nedeformirani in deformirani in 4 ure žarjeni vzorci pa imajo vrh pri večjih velikostih izločkov.

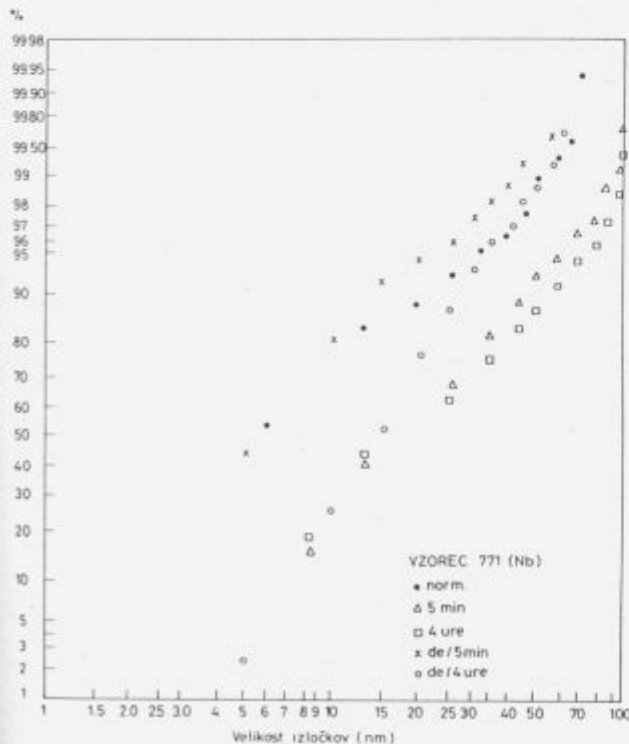
Porazdelitev velikosti izločkov je log-normalna. Najmanjši razpon smernih koeficientov je pri vzorcu z aluminijem (slika 3), kar pomeni, da deformacija ni bistveno pospešila izločanja AlN in da z daljšim časom žarjenja ni prišlo do koagulacije izločkov. Pri jeklu z niobijem (slika 2) pa je deformacija povzročila znatno povečanje najmanjših izločkov Nb(C,N). Ti izločki so s podaljšanim žarjenjem koag-

Slika 1: Porazdelitev Nb(C,N)  
Figure 1: Distribution of Nb(C,N)



Slika 2: Kumulativni diagram porazdelitve Nb(C,N)

Figure 2: Cumulative distribution of Nb(C,N)



Slika 3: Kumulativni diagram porazdelitve AlN

Figure 3: Cumulative distribution of AlN

ulirali. Za jeklo z niobijem in aluminijem veljajo enake zakonitosti kot za jeklo legirano samo z niobijem.

#### 4 Zaključki

1. Deformacija vnese v material točkaste, linijske in ploskovne napake. Na napakah pride do heterogene in zato pospešene nukleacije izločkov.
2. Z daljšim časom žarjenja ne nastajajo novi izločki, pač pa pride do rasti tistih, ki so nastali med deformacijo. Deformacija povzroči za faktor dva do trikrat večjo hitrost rasti v primerjavi z nedeformiranimi vzorci. To povečanje je posledica povečane gonilne sile za koagulacijo zaradi povečanega deleža najmanjših izločkov.
3. Največji vpliv na zadrževanje rasti zrn v deformiranih in nedeformiranih vzorcih ima niobij. V kombinaciji z aluminijem je zaviralni učinek nekoliko manjši, sam aluminij pa skoraj ni učinkovit. Možni razlog za to je premajhna koncentracija aluminija v vzorcu.
4. Porazdelitve velikosti izločkov v normaliziranih vzorcih so predvsem pri obeh vzorcih z niobijem zelo podobne porazdelitvam v ustreznih deformiranih vzorcih po 5 min žarjenja.
5. Z normalizacijo dosežemo približno enak učinek kot z deformacijo. Poveča se delež majhnih izločkov, kar ima za posledico tudi manjša zrna.
6. Iz kumulativnih diagramov sledi, da so porazdelitve izločkov log-normalne, kar pomeni, da je rast izločkov zvezna.

#### 5 Literatura

- 1 I. Weiss and J.J. Jonas: Interaction between recrystallization and precipitation during the high temperature deformation of HSLA steels; *Metal. Trans.*, 10A, (1979)
- 2 G Herdan: *Small Particle statistic*, Butterworths, London, 1960, str. 111
- 3 F. Vodopivec: On the influence of hot deformation on low-carbon steel by rolling on the precipitation of AlN; *JISI*, 211, 644 (1974)
- 4 T. Gladman: *Precipitation of microalloy carbides and nitrides*, 1970, Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart
- 5 O. Kwon, A.J. DeArdo: *Acta Met.* 39, 529-539, (1991)
- 6 F.G. Wilson, T. Gladman, *Int. Metal. Rev.*, 33, 221 (1988)



## Rast rekristaliziranih zrn v razogljčenem jeklu z 1,8 % Si in 0,052 % Sb

### Recrystallized Grain Growth in Decarburized Steel with 1,8 wt.% Si and 0,052 wt.% Sb

D. Steiner, M. Jenko, F. Vodopivec, *IMT Ljubljana, Lepi pot 11*

L. Kosec, *FNT-Montanistika, Odsek za metalurgijo in materiale, Ljubljana, Aškerčeva 12*

*Cilj raziskave je bil določiti vpliv antimona na kinetiko rasti rekristaliziranih zrn v neorientirani elektro pločevini. Vzorce dveh jekel, primerjalnega jekla brez antimona in jekla, mikrolegiranega z 0,052 % antimona, smo žarili v svinčevi kopeli v temperaturnem območju od 700 do 800°C pri različnih časih, od 1 do 60 minut.*

*Izmerili smo poprečno velikost zrn in kinetiko procesa rasti rekristaliziranih zrn.*

*Ključne besede: neorientirana elektro pločevina, primarna rekristalizacija, kinetika rasti rekristaliziranih zrn*

*The aim of our investigation was to determine the effect of antimony on the kinetics of recrystallized grain growth in cold rolled non-oriented silicon steel sheets.*

*The samples of both steels; manufactured from the same base material, steel doped with antimony and comparing steel without antimony, were annealed in lead bath in the temperature range from 700 to 800°C, for 1 to 60 minutes. The average grain size and kinetics of recrystallized grain growth were investigated.*

*Key words: non-oriented silicon steel sheet, primary recrystallization, kinetics of recrystallized grain growth*

#### 1 Uvod

V sklopu raziskovalnega dela, ki je namenjeno predvsem zmanjšanju vatnih izgub neorientirane elektro pločevine, smo raziskali kinetiko rekristalizacije v razogljčenem silicijevem jeklu, z 0,052 % antimona in brez antimona.

Majhen dodatek antimona v silicijevem jeklu za neorientirano elektro pločevino ugodno vpliva na znižanje vatnih izgub. Antimon vpliva na orientacijo kristalnih zrn tako, da zmanjšuje število zrn, ki so s stališča magnetenja najbolj neugodna. Antimon sodi med površinsko aktivne elemente, ki segregirajo oziroma se adsorbirajo na prostih površinah in s tem vplivajo na rekristalizacijo in razvoj teksture<sup>1</sup>.

V prispevku je opisana kinetika procesov v temperaturnem intervalu od 700 do 800°C, ko potekajo procesi rekristalizacije in rasti zrn.

#### 2 Eksperimentalno delo

Analize in preiskave so bile izvršene na trakovih elektro pločevini, ki je bila izdelana iz jekla, mikrolegiranega z 0,052 % antimona in primerjalnega jekla.

Jekli sta bili izdelani s taljenjem v laboratorijski indukcijski peči na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije. Trakovi elektro pločevin so bili izdelani z vročim valjanjem do debeline 2,5 mm, hladno valjani do debeline 1,2 mm, žarjeni za razogljčenje in rekristalizacijo in nato hladno valjani do končne debeline 0,5 mm s 60 % stopnjo hladne deformacije.

Iz tako pripravljene pločevine smo izrezali vzorce, ki smo jih žarili v svinčevi kopeli v temperaturnem intervalu od 700 do 800°C pri različnih časih, od 1 do 60 minut.

Izdelali smo metalografske obruse, na katerih smo izvršili standardne preiskave. Izmerili smo velikost zrn in določili mikrostrukturo.

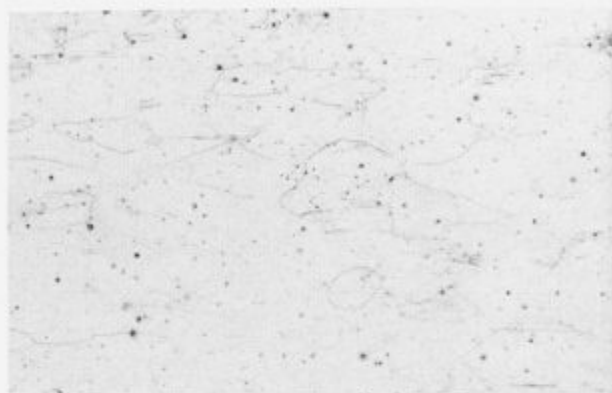
Velikost zrn smo opredelili po metodi določevanja poprečne površine zrn.

#### 3 Rezultati in diskusija

##### 3.1 Mikromorfologija rasti zrn

Mikrostruktura po hladnem valjanju je, v nelegiranem primerjalnem jeklu in tudi v jeklu, mikrolegiranem z antimonom, sestavljena iz podolgovatih zrn ferita (sliki 1 in 2). V tako

deformiranem jeklu je nemogoče realno opredeliti velikost zrn, lahko pa z jedkanjem dobimo jasno razločne kristalne meje.



**Slika 1:** Mikrostruktura hladno valjanega, nelegiranega jekla (jedkano z nitalom, povečava 100×)

**Figure 1:** Microstructure of cold rolled nonalloyed steel (Etchant: Nital, magnification 100×)



**Slika 2:** Mikrostruktura hladno valjanega jekla, legiranega z 0,052 % Sb (jedkano z nitalom, povečava 100×)

**Figure 2:** Microstructure of cold rolled antimony alloyed steel (Etchant: Nital, magnification 100×)

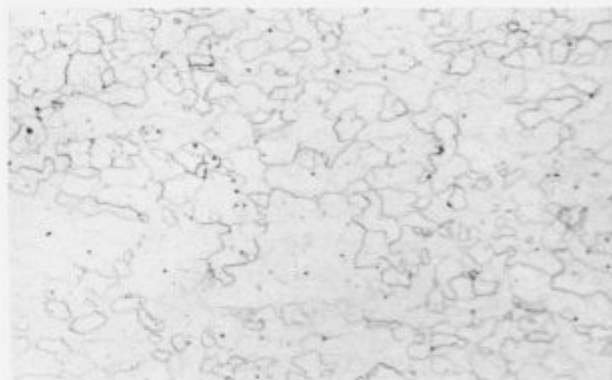
Pri močnejšem jedkanju se v nekaterih zrnih pokaže rebrasta podstruktura. V vzorcih primerjalnega jekla je mikrostruktura po kratkih časih žarjenja, to je po 1 minuti, pri temperaturah žarjenja od 700 do 800°C, sestavljena iz rekristaliziranih zrn in posameznih nerekrystaliziranih področij (slika 3a). Po dveh minutah žarjenja najdemo le še majhen delež nerekrystalizirane osnove, po petih minutah pa je rekristalizacija končana.

Pri jeklu, ki je mikrolegirano z antimonom, je proces rekristalizacije hitrejši, saj je mikrostruktura po žarjenju pri kratkih časih in temperaturah od 700 do 750°C sestavljena iz rekristaliziranih in nerekrystaliziranih zrn (slika 4a), medtem ko je rekristalizacija pri temperaturah nad 750°C tudi pri kratkih časih v celoti končana.

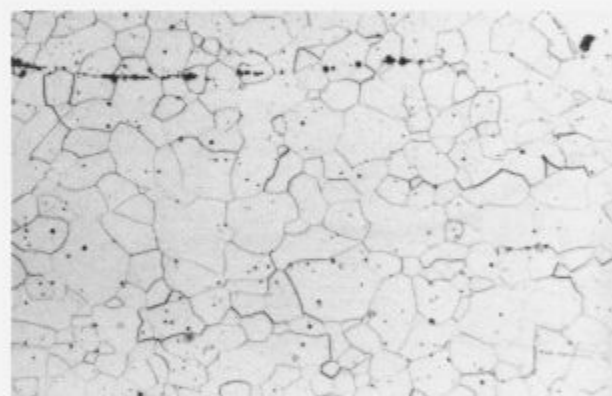
Mikromorfološke značilnosti rasti kristalnih zrn so vse večja in vse bolj poligonala kristalna zrna, čim daljše je žarjenje in čim višja je temperatura (sliki 3b in 4b).

### 3.2 Kinetika rasti rekristaliziranih zrn

Rast rekristaliziranih zrn smo opredelili v temperaturnem področju od 700 in 800°C, ker se pri temperaturah nižjih od 700°C lahko razvijajo velika prizmatična zrna kot posledica "in situ" rekristalizacije z rastjo poligonizacijskih zrn, ki je omejena s plastasto porazdelitvijo karbidne faze, nastale zaradi nizke temperature vročega valjanja<sup>2</sup>.



a)



b)

**Slika 3:** Mikrostruktura nelegiranega jekla (jedkano z nitalom, povečava 100×) a) žarjeno; 700°C, 1 min. b) žarjeno; 800°C, 60 min.

**Figure 3:** Microstructure of nonalloyed steel (Etchant: Nital, magnification 100×) a) heated; 700°C, 1 min. b) heated; 800°C, 60 min.

Pri višjih temperaturah od 800°C se lahko pojavi anormalna rast zrn, zaradi anizotropije v energiji kristalnih mej<sup>3</sup>.

Odvisnost med trajanjem žarjenja in velikostjo zrn za primerjalno jeklo in jeklo z dodatkom antimona, je prikazana v linearnih koordinatah (slika 5) in v semiparaboličnih koordinatah (slika 6). Kinetika rekristalizacije v obeh primerih sledi isti zakonitosti, ki jo opisuje enačba 1;

$$d = K_p \cdot t^n + d_0 \quad (1)$$



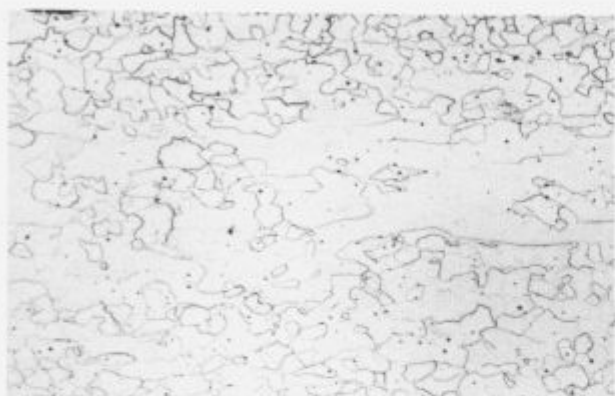
kjer pomeni:

$d$  - velikost zrn

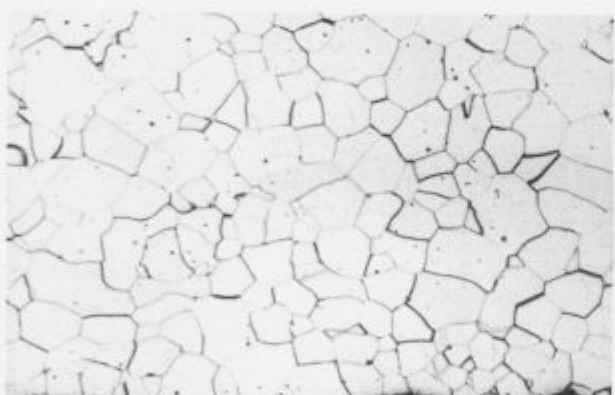
$d_0$  - konstanta-Burke<sup>4</sup> jo označuje kot velikost zrn po rekristalizaciji

$K_p$  - parabolična konstanta rasti

$t$  - čas žarjenja



a)



b)

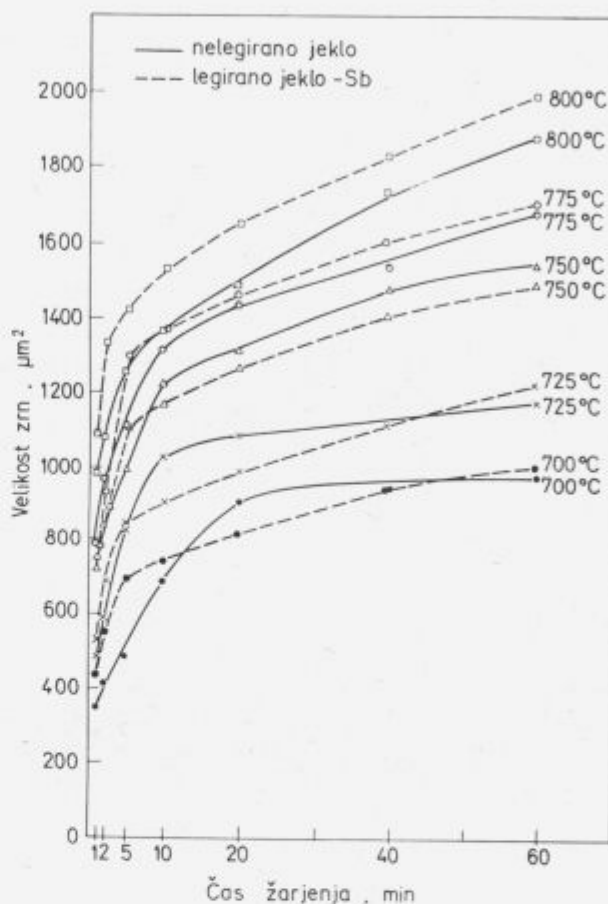
**Slika 4:** Mikrostruktura jekla, legiranega z 0,052 % Sb (jedkano z nitalom, povečava 100 $\times$ ) a) žarjeno; 700°C, 1 min. b) žarjeno; 800°C, 60 min.

**Figure 4:** Microstructure of antimony alloyed steel (Etchant: Nital, magnification 100 $\times$ ) a) annealed; 1 min. at 700°C b) annealed; 60 min. at 800°C

Za jekla s podobno sestavo zasledimo v literaturi<sup>3,5,6</sup> podatek o vrednosti eksponenta  $n = 1/2$ , kar je eksperimentalno določeno iz serije raziskav in kaže parabolično kinetiko rasti rekristaliziranih zrn. Po teoriji, ki sta jo postavila Burke in Turnbull<sup>4</sup> je kinetika rasti zrn, ki jo opisuje parabola dokaz, da je gonilna sila za rast zrn razlika v ukrivljenosti meje zrna.

Po tej teoriji transport atomov preko meje poteka v smeri središča ukrivljenosti, torej konkavna meja napreduje na račun konveksne. Kinetika rasti zrn kaže, da se pri kritičnem času žarjenja pojavi prelom na kinetični krivulji, po katerem je hitrost rasti zrn manjša.

Zanesljive razlage preloma še nimamo. Pred časom je bila predložena hipoteza, da se hitrost rasti rekristaliziranih zrn v jeklu s podobno sestavo zmanjša, ko doseže količina ogljika v trdni raztopini ferita neko določeno vrednost<sup>7</sup>.



**Slika 5:** Odvisnost velikosti zrn od časa žarjenja za legirano in nelegirano jeklo

**Figure 5:** Relationship between average grain size and annealing time for antimony alloyed and nonalloyed steel

Na **sliki 7** je prikazana odvisnost med obratno vrednostjo temperature in naravnim logaritmom paraboličnih konstant rasti  $K_{pA}$  in  $K_{pB}$ , ki sta izračunani iz naklona kinetičnih krivulj (**slika 6**).

$K_{pA}$  predstavlja nagib krivulj pri krajših časih žarjenja,  $K_{pB}$  pa pri daljših časih.

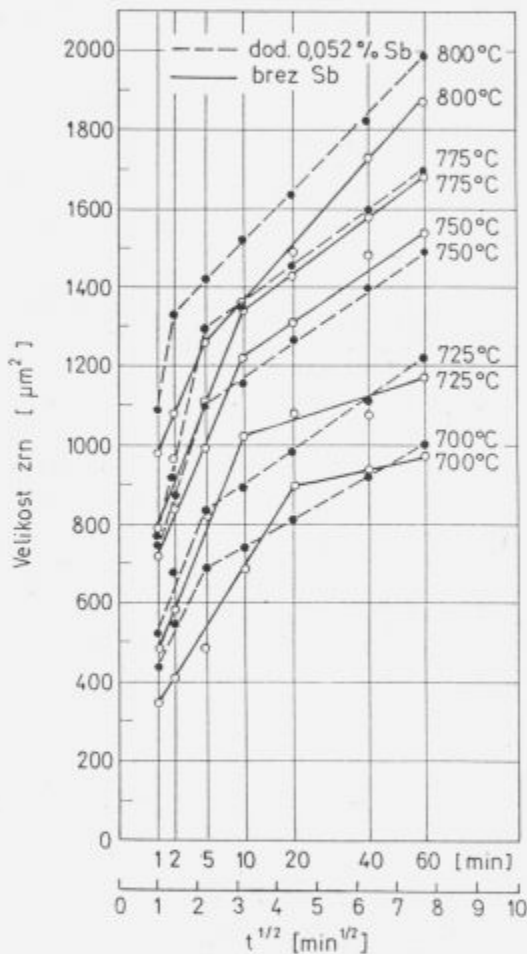
Obstajata torej dve fazi rasti zrn, hitrejša po krajših časih in počasnejša po daljših časih žarjenja na določeni temperaturi.

Rast zrn je termično aktiviran proces, zato spremembo hitrosti rasti s spreminjanjem temperature opisuje Arrheniusova enačba,

$$v_r = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

kjer pomeni:

- $v_r$ ..... hitrost rasti rekristaliziranih zrn
- $k_0$ ..... konstanta (frekvenčni faktor)
- $Q$ ..... aktivacijska energija
- $T$ ..... temperatura
- $R$ ..... splošna plinska konstanta



Slika 6: Odvisnost velikosti zrn od časa žarjenja za legirano in nelegirano jeklo

Figure 6: Relationship between average grain size and heating time for antimony alloyed and nonalloyed steel

Enačbo 2 logaritmiramo in priredimo za dve temperaturi  $T_1$  in  $T_2$ :

$$\ln v_{r1} = \ln k_0 - (Q / R \cdot T_1) \quad (3)$$

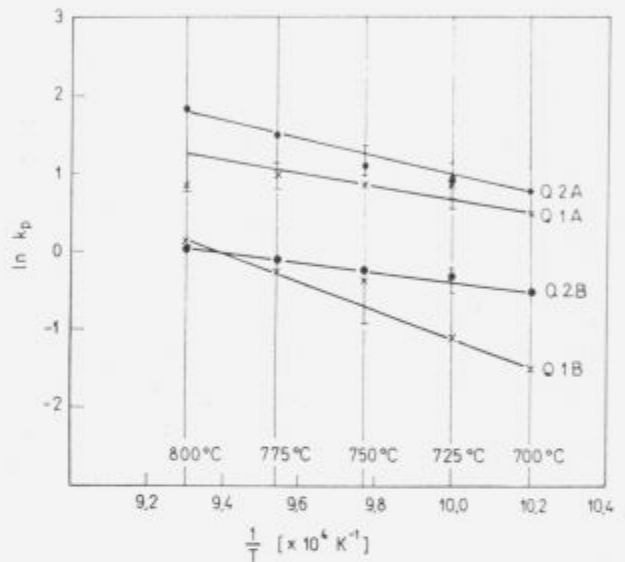
$$\ln v_{r2} = \ln k_0 - (Q / R \cdot T_2) \quad (4)$$

Enačbi 3 in 4 odštejemo in dobimo enačbo 5,

$$\ln (v_{r1} / v_{r2}) = Q / R \cdot (1 / T_2 - 1 / T_1) \quad (5)$$

iz katere lahko izračunamo aktivacijsko energijo procesa, ki v bistvu predstavlja smerni koeficient premice (slika 7) in je značilna za najpočasnejšo reakcijo, ki proces tudi krmili.

Poprečna velikost zrn je bila po končanem žarjenju za rast rekristaliziranih zrn vedno večja v jeklu, mikrolegiranem z antimonom. Razen tega, da se pri jeklu brez antimona rast zrn pri temperaturah nad 750°C nekoliko upočasnjuje, ni bistvene razlike v sami kinetiki procesa rasti rekristaliziranih zrn v obeh jeklih.



Slika 7: Odvisnost logaritmov konstant rasti  $Kp_A$  in  $Kp_B$  od obratne vrednosti temperature za legirano in nelegirano jeklo

Figure 7: Relationship between logarithm values of constants  $Kp_A$  and  $Kp_B$  and mutual value of temperature

#### 4 Zaključki

Nukleacija in rast rekristaliziranih zrn sta selektivni, zato rekristalizacija v trakovih obeh jekel ni homogen proces.

Nerekristalizirani deli kovine se ohranjajo dlje v primerjalnem jeklu, to je v jeklu brez dodatka antimona. Razlog za to je poprava, ki v nekaterih zrnih zniža gonilno energijo za rekristalizacijo.

Pri višjih temperaturah in daljših časih žarjenja je proces rekristalizacije hitrejši in vpliv antimona se kaže v večji poprečni velikosti zrn po rekristalizaciji, kar lahko povežemo z dejstvom, da antimon segregira po prostih površinah in s tem zavira nastanek rekristalizacijskih kalov. Manjše število zrn pa raste intenzivneje.

V obeh vrstah jekla lahko rast rekristaliziranih zrn opišemo z enostavno parabolo in v obeh jeklih tudi zasledimo hitrejšo ter počasnejšo fazo rasti zrn; hitrejšo po kratkih in počasnejšo po daljših časih žarjenja.

Razlaga za to so lahko segregacije elementov nečistoč, ki se v jeklu lahko nahajajo, a jih v preiskovanih jeklih nismo analizirali.

Pri višjih temperaturah in daljših časih žarjenja sta rekristalizacija in rast rekristaliziranih zrn hitri. Zrna postajajo vse večja in vse bolj poliedrična. Tudi s poskusi pri najvišjih temperaturah žarjenja v obeh preiskovanih jeklih še nismo opazili pojava anormalne rasti zrn.

Obe jekli, mikrolegirano z antimonom in tudi primerjalno, kažeta enakomerno poligonalno feritno strukturo.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> M. Jenko, F. Vodopivec, F. Grešovnik, B. Praček, M. Kern: Poročilo Metalurškega inštituta, 89-002/II
- <sup>2</sup> F. Vodopivec: Železarski zbornik, 25, (1991), str. 13 - 19
- <sup>3</sup> F. Vodopivec, F. Marinšek, F. Grešovnik, O. Kührer: Železarski zbornik, 21, (1987), str. 29 - 37
- <sup>4</sup> J.E. Burke, T. Turnbull: Progr. Metal. Phys., 3, (1952), str. 220
- <sup>5</sup> F. Vodopivec, F. Marinšek: Steel Research, 57, (1986), 10, 531
- <sup>6</sup> H.V. Atkinson: Acta Metallurgica, 36, (1988), št. 3469
- <sup>7</sup> D. Hajnže: Diplomsko delo, Ljubljana, 1991



# Vpliv parametrov pri kontinuirnem litju na mehanske lastnosti zlitine Cu - Cr - Zr

## Influence of continuous casting parameters on mechanical properties of Cu - Cr - Zr alloys

A. Krizman, I. Anžel, L. Gusel, Tehniška fakulteta Maribor

*Pri zlitini Cu - Cr - Zr, ki je namenjena predvsem za izdelavo elektrod za točkovno varjenje, se zahtevajo dobre mehanske lastnosti, visoka električna in toplotna prevodnost, visoka popuščna temperatura ter stabilnost mikrostrukture in s tem pogojena dolga življenska doba. Dosežene lastnosti zlitine so močno odvisne že od mikrostrukture izhodnega litega stanja. Ker so predhodne raziskave izdelave te zlitine s postopkom vakuumskega taljenja in kontinuirnega litja pokazale velik vpliv parametrov litja ( hitrost, hlajenje ) na nastalo mikrostrukturo, smo z nadaljnimi raziskavami želeli ugotoviti primernost tako nastalih mikrostruktur za doseganje optimalnih lastnosti zlitine.*

*Ključne besede : Zlitina Cu - Cr - Zr, kontinuirno litje, mehanske lastnosti, staranje*

*The Cu - Cr - Zr alloy, which is mainly used as electrode for point welding, must possess good mechanical properties, high electric and thermal conductivity, high tempered temperature, and stability of microstructure that ensure long lifetime. The properties of alloy, which are attained, depends very from cast microstructure. Previous research work made on the production of this alloy using the process of vacuum melting and continuous casting showed a great influence of continuous casting parameters on microstructure. Therefore various tests were made with intention to investigate acceptability of different continuous casting microstructure on attaining optimal properties of alloy.*

*Key words: Alloy Cu - Cr - Zr, continuous casting, mechanical properties, ageing*

### 1 Uvod

Kontinuirno litje predstavlja danes široko uporaben postopek izdelave ulitih polproizvodov. Pri tem postopku lahko s spreminjanjem tehnoloških parametrov litja vplivamo na pogoje kristalizacije na strjevalni fronti, oziroma na mikrostrukturo, ki nastaja v procesu strjevanja, s tem pa tudi na mehanske lastnosti kontinuirno lite zlitine. Velik vpliv parametrov litja ( predvsem hitrosti ) na nastalo mikrostrukturo se je pokazal tudi pri raziskavah vakuumskega taljenja in kontinuirnega litja izločevalno utrjevalne zlitine Cu - Cr - Zr<sup>1-4</sup>. Pri teh raziskavah so bili določeni vplivni parametri, ki pogojujejo posamezno morfologijo strjevanja (celice, dendriti), na tej osnovi pa so bile nato raziskane tudi možnosti doseganja teh morfologij pri kontinuirnem litju. Rezultati teh raziskav kažejo, da je nastanek celične oziroma dendritne mikrosktrure pri tej zlitini odvisen predvsem od hitrosti rasti strjevalne fronte. Z doseganjem osno usmerjene rasti strjevalne fronte (zadostno hlajenje strjenega dela glede na hitrost litja) dosežemo pri hitrosti kontinuirnega litja

nad 3.5 mm/s celično morfologijo strjevanja. Nezdostno hlajenje strjenega dela glede na hitrost litja pa kljub večjim hitrostim kontinuirnega litja ne omogoči osno usmerjene rasti strjevalne fronte in celične morfologije strjevanja. Nastane dendritna struktura, ki postaja z naraščajočo hitrostjo kontinuirnega litja vse bolj groba, z povečanim deležem evtetika v meddendritnem prostoru.

Z nadaljnimi raziskavami smo želeli ugotoviti primernost tako nastalih mikrostruktur za doseganje optimalnih oziroma zahtevanih lastnosti zlitine.

### 2 Preizkusi

Izdelava kontinuirno litih palic zlitine Cu-Cr-Zr, pri različnih hitrostih kontinuirnega litja, je bila izvršena na laboratorijski napravi za vakuumsko taljenje firme Leybold Heraeus IS 1,5 in vertikalno kontinuirno litje firme Technica Guss.

Za preizkuse smo uporabili zlitino Cu-Cr-Zr z 1,11% Cr in 0,12% Zr. Nekoliko višjo koncentracijo legiranih elementov

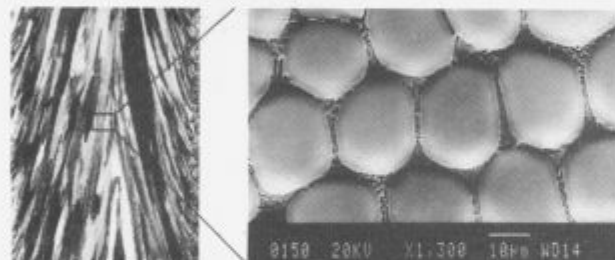
od maksimalne topnosti v osnovni kovini smo izbrali na osnovi rezultatov predhodnih raziskav<sup>3,4</sup>, ki so pokazale, da lahko pri dovolj veliki hitrosti napredovanja strjevalne fronte dosežemo povečanje topnosti legirnih elementov v  $\alpha_{Cu}$  matici.

Raziskave makro in mikrostrukture smo opravili s svetlobno in elektronsko mikroskopijo, mehanske preizkuse pa na trgalnem stroju firme Instron.

Na podlagi raziskav 5 in predlagane optimalne tehnologije izdelave (raztopno žarjenje, gašenje, hladna deformacija in izločevalno utrjanje na temperaturi 475°C), smo kontinuirno lite palice hladno deformirali z vlečenjem v Mariborski livarni, in jih nato starali pri temperaturi 475°C.

### 3 Rezultati in diskusija

Pri hitrosti kontinuirnega litja 4 mm/s je bila dosežena osno usmerjena rast kristalnih zrn z celično morfologijo strjevanja (slika 1). V teh celicah primarne  $\alpha_{Cu}$  faze nismo zasledili grobih nekoherentnih izločkov  $\beta_{Cu}$  faze, ki so sicer pogosto prisotni v liti mikrostrukturi. Majhen delež evtektika v medceličnem prostoru pa potrjuje, da je večina legirnih elementov ostala v notranjosti celic.

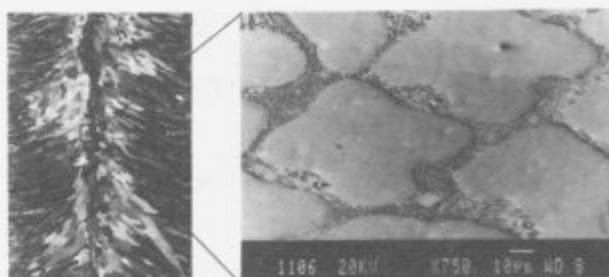


Slika 1: Makro- in mikrostruktura kontinuirno lite palice; Makro 3:1; Hitrost kontinuirnega litja - 4 mm/s;

Figure 1: Macro- and microstructure of continuously cast rod; Macro 3:1; Continuous casting speed - 4 mm/s;

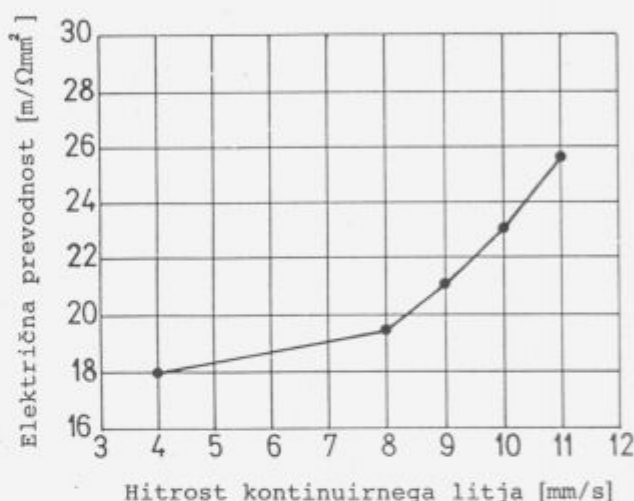
Povečanje hitrosti kontinuirnega litja na 8, 9, 10 in 11 mm/s je zaradi nezadostnega hlajenja strjenega dela kontinuirno lite palice povzročilo prečno rast kristalnih zrn z dendritno morfologijo strjevanja (slika 2). Z naraščajočo hitrostjo kontinuirnega litja postaja dendritna mikrostruktura vse bolj groba, z močno razraščeni sekundarnimi vejami, ter vse večjim deležem evtektika. V mikrostrukturah z dendritno morfologijo strjevanja smo opazili tudi grobe izločke  $\beta_{Cu}$  faze tako v meddendritnem prostoru kakor tudi v notranjosti posameznega dendrita (slika 7). Njihov delež se je z naraščajočo hitrostjo kontinuirnega litja povečeval.

Meritve električne prevodnosti kontinuirno litih vzorcev, so potrdile tezo, da pri celičnem strjevanju dosežemo veliko prenasičenost legirnih elementov v primarni  $\alpha_{Cu}$  fazi, saj so bile izmerjene vrednosti električne prevodnosti pri tej mikrostrukturi najnižje (slika 3). Stanje takšne celične mikrostrukture z majhnim deležem medceličnega evtektika, nizko električno prevodnostjo in razmeroma visoko trdoto (100 HB) lahko smatramo kot gašeno stanje. Pri kontinuirno litih vzorcih z dendritno mikrostrukuro električna prevodnost z naraščajočo hitrostjo kontinuirnega litja narašča.



Slika 2: Makro- in mikrostruktura kontinuirno lite palice; Makro 3:1; Hitrost kontinuirnega litja - 11 mm/s;

Figure 2: Macro- and microstructure of continuously cast rod; Macro 3:1; Continuous casting speed 11 mm/s;

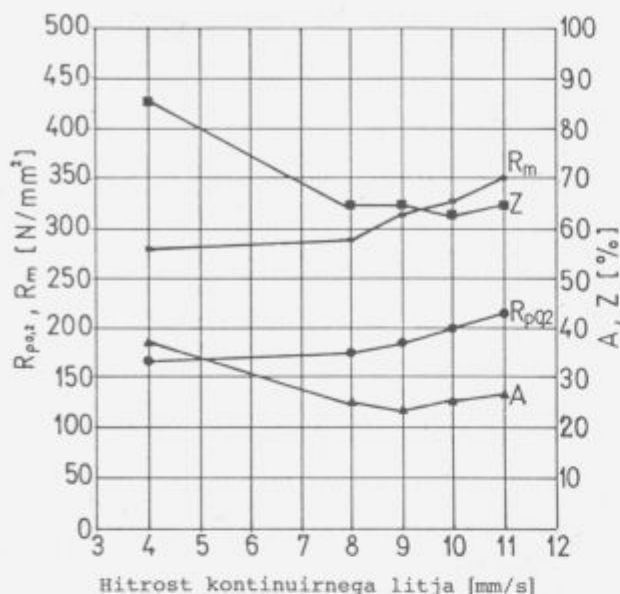


Slika 3: Vpliv hitrosti kontinuirnega litja na električno prevodnost zlitine Cu-Cr-Zr;

Figure 3: Influence of the continuous casting speed on the electrical conductivity of Cu-Cr-Zr alloy;

Natezni preizkusi kontinuirno litih palic kažejo veliko odvisnost mehanskih lastnosti od hitrosti kontinuirnega litja oziroma od nastale mikrostrukture. Meja tečenja ( $R_{p0.2}$ ) in natezna trdnost ( $R_m$ ) kontinuirno litih palic z večanjem hitrosti litja naraščata. Ker z večanjem hitrosti kontinuirnega litja narašča temperatura palic na izhodu iz primarnega hladilnega sistema, se hitrost ohlajanja palic v trdnem z naraščajočo hitrostjo kontinuirnega litja zmanjšuje. Z zmanjšanjem hitrosti ohlajanja pa se večja delež izločkov (vse bolj ravnotežno ohlajanje), ki omogočijo utrjanje kontinuirno litih palic. Raztezek ( $A$ ) in kontrakcija ( $Z$ ) se s prehodom iz celične v dendritno mikrostrukuro zmanjšata, medtem ko se pri sami dendritni mikrostrukturi z naraščajočo hitrostjo kontinuirnega litja ne spreminjata bistveno.

Kontinuirno lite palice, pri katerih je nastala prenasičena celična mikrostruktura, kažejo večjo deformabilnost, medtem ko se vzorci pri katerih je prišlo do izločanja že pri kontinuirnem litju, med deformacijo hitreje utrjujejo, kar privede do manjše deformabilnosti palic z dendritno mikrostrukuro. Manjše raztezke in kontrakcije pri



Slika 4: Mehanske lastnosti zlitine Cu-Cr-Zr v odvisnosti od hitrosti kontinuirnega litja;

Figure 4: Mechanical properties of Cu-Cr-Zr alloy depending on the continuous casting speed;

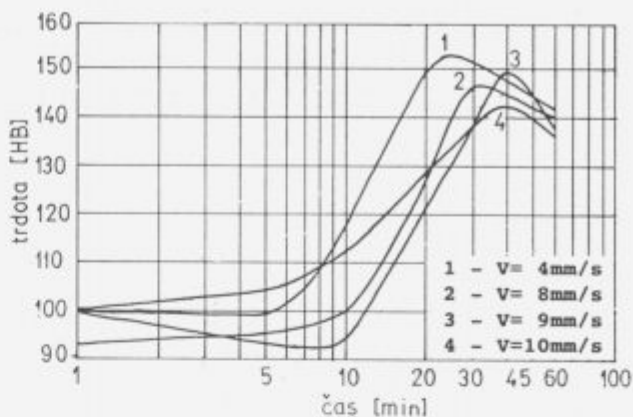
palicah, kjer je z naraščajočo hitrostjo kontinuirnega litja nastala dendritna mikrostruktura, lahko pripisemo nastajanju grobih izločkov  $\beta_{Cr}$  faze pri počasnem ohlajanju v trdnem.

Dosežena izhodna lita mikrostruktura močno vpliva tudi na proces staranja tako litih kakor tudi hladno deformiranih palic. Najvišjo trdoto po staranju so imele palice, pri katerih je bila pri kontinuirnem litju dosežena prenasajenost, ki ustreza gašenemu stanju. Glede na večjo prenasajenost matrice  $\alpha_{Cu}$  z zlitinskima elementoma kromom in cirkonijem je prišlo pri staranju kontinuirno lite palice z celično mikrostrukturo do hitrejšega izločanja in povišanih trdnostnih lastnosti (slika 5). Nekontrolirano izločanje pri samem procesu kontinuirnega litja, z nastajanjem grobih izločkov, ima negativen vpliv na kasnejši proces umetnega staranja, ter ne omogoča doseganja tako visokih trdnostnih lastnosti kot pri prenasajeni celični mikrostrukturi.

Podobno obnašanje zasledimo tudi pri staranju hladno deformiranih palic (slika 6), kjer dosežemo še višje trdote kot pri staranju kontinuirno litih palic. Tudi pri staranju hladno deformiranih palic dosežemo najvišje trdote pri kontinuirno liti palici z celično mikrostrukturo, kjer smo dosegli pri kontinuirnem litju prenasajeno stanje.

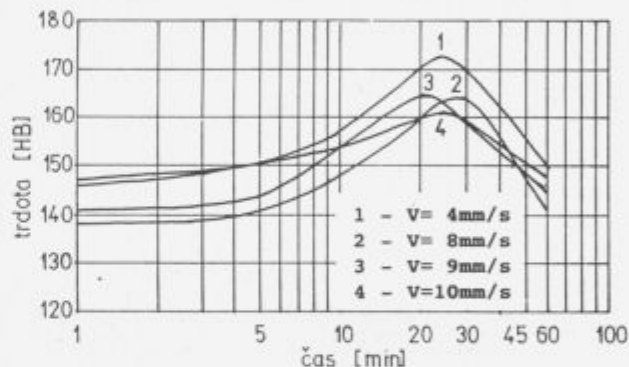
#### 4 Zaključki

Z raziskavami lastnosti kontinuirno litih palic zlitine Cu-Cr-Zr, litih pri različnih hitrostih kontinuirnega litja, smo ugotavljali primernost nastalih mikrostruktur za doseganje optimalnih lastnosti tako izdelanih zlitin.



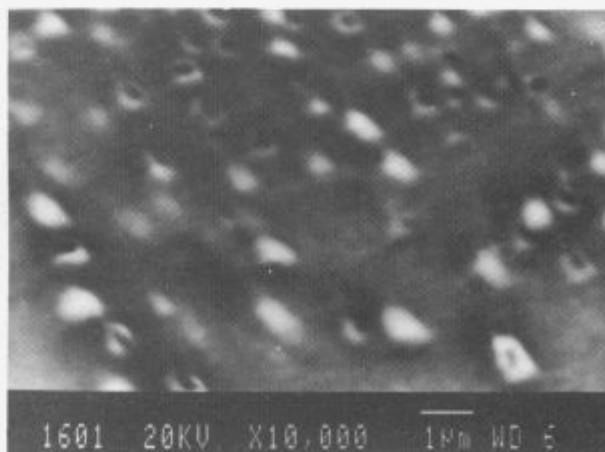
Slika 5: Sprememba trdote pri staranju kontinuirno litih palic na temperaturi 4750°C;

Figure 5: Variation of hardness during the ageing of continuous casting rods on the temperature 4750°C;



Slika 6: Sprememba trdote pri staranju kontinuirno litih in hladno deformiranih palic na temperaturi 4750 °C;

Figure 6: Variation of hardness during the ageing of continuous casting and cold worked rods on the temperature 4750°C;



Slika 7: Izločki  $\beta_{Cr}$  faze v dendritni mikrostrukturi; SEM; Hitrost kont. litja - 11 mm/s;

Figure 7: SEM image of  $\beta_{Cr}$  precipitate in dendritic microstructure; Continuous casting speed - 11 mm/s;

Mikrostrukturne raziskave ter meritve električne prevodnosti so potrdile, da pri zadostnem hlajenju pri hitrosti kontinuirnega litja nad 3.5 mm/s dosežemo celično strukturo, z veliko prenasičenostjo legirnih elementov v celični matrici. Takšna kontinuirno lita mikrostruktura, katere stanje lahko smatramo kot gašeno stanje, omogoča pri kasnejšem staranju tako lite, kakor tudi deformirane strukture, doseganje najvišjih trdnostnih lastnosti. Dosežena trdota teh palic po staranju presega vrednosti, ki jih dosežemo z termomehansko obdelavo v kokile litih trupecev.

Nastajanje dendritne mikrostrukture z veliko gostoto grobih izločkov, ne omogoča doseganje optimalnih lastnosti po staranju.

Počasno ohlajanje kontinuirno litih palic v trdnem povzroči nastajanje grobih izločkov, ki zmanjšajo deformabilnost lite mikrostrukture in zmanjšajo uspešnost kasnejšega staranja.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> S. Spaić, A. Križman, M. Pristavec: Makro- in mikrostruktura zlitine Cu-Cr-Zr v izhodnem litem stanju; 31. Livarsko strokovno posvetovanje; Portorož 1989;
- <sup>2</sup> S. Spaić, A. Križman: Litje posebnih bakrovih zlitin; 6. Kongres livaca; Budva; 1982;
- <sup>3</sup> I. Anžel, A. Križman: Vpliv ohlajevalnih pogojev na mikrostrukturo litega stanja zlitine Cu--Cr-Zr, 33. Livarsko strokovno posvetovanje; Portorož, 1992
- <sup>4</sup> I. Anžel, A. Križman, L. Kosec, S. Spaić: Vpliv parametrov pri kontinuirnem litju na mikrostrukturo zlitine Cu-Cr-Zr, 43. Posvetovanje o metalurgiji in kovinskih gradivih; Portorož, 1992;
- <sup>5</sup> S. Spaić, A. Križman: Raziskave izdelave in lastnosti temerne zlitine Cu-Cr-Zr; Raziskovalna naloga, LJ/MB; 1981;



## Primerjava lastnosti toplotno vplivanega področja večvarkovnega zvara na jeklu Nionical 70 pri dveh različnih vnosih toplote

### Comparison of Multirun Heat Affected Zone Properties on the Steel Nionical 70 for Two Different Heat Inputs

V. Gliha in D. Toplak, Tehnološko razvojni center, d.o.o. Maribor

*Analizirali smo nekatere lastnosti TVP v prehodu zvara, ki so pomembne za nosilnost realnih zvarnih spojev. Najvišja temperatura pri drugem termičnem ciklu je odločilna za lastnosti pri obeh vnosih toplote, posebno za udarno žilavost in trdnost (trdoto). Vpliv varilnih parametrov in načina izdelave zvara na dinamično trdnost ni tako izrazit.*

*Ključne besede: varjenje, termični cikel, toplotno vplivano področje - TVP, prehod zvara, žilavost, trdnost, utrujanje, inicial.*

*Some properties of HAZ at the weld toe important for the load carrying capacity of the real weld joints were analyzed. The peak temperature of the second thermal cycle is decisive for the properties of both heat inputs, especially impact toughness and strength (hardness). The influence of the welding parameters and weld built up on the fatigue strength is less pronounced.*

*Key words: welding, thermal cycle, heat affected zone - HAZ, weld toe, toughness, strength, fatigue, small flaw.*

#### 1 Uvod

Elemente nosilnih kovinskih konstrukcij in delovnih strojev je možno trdno, zanesljivo, hitro in sorazmerno poceni spojiti z varjenjem. Tudi kadar sta dodajni material in način varjenja namenu uporabe povsem ustrezno izbrana, zvarni spoji niso področja s homogenimi lastnostmi. Analize vzrokov nastalih okvar na teh objektih, ki navadno povzročijo večjo materialno škodo, ogrozijo pa tudi človeška življenja, kažejo, da so začetki lomov zvarnih spojev pogosti prav na prehodu zvara v osnovni material. Povzročitelji so:

- nehomogen material
- spremenjene lastnosti
- napetosti, ki niso posledica zunanjih obremenitev
- koncentracija napetosti zaradi oblike.

Omenjeni prehod se nahaja v s toploto vplivanemu področju (TVP) zvara. Med varjenjem je bil tu material segret tako visoko, da se to odraža tako na mikrostrukturi, kot lastnostih in včasih tudi na homogenosti. Nivo, do katerega je posamezna točka TVP segreta, je odvisen od njene oddaljenosti od vsakokratne linije topljenja. Nastala mikrostruktura in lastnosti so funkcija kemične sestave in stanja varjenega materiala ter celotnega termičnega vpliva. Tu se misli na dosežene najvišje temperature in na

hitrosti vsakokratnih ohlajanj. Termično delovanje varjenja na določene točke v TVP je odvisno od parametrov varjenja in načina izdelave spoja, termodinamskih lastnosti materiala ter oblike in debelin. Neenakomerno krčenje segretega materiala med ohlajanjem in fazne transformacije, še posebno, če so zaključene pri sorazmerno nizki temperaturi, so glavni vzrok za obstoj zaostalih napetosti. Koncentracija napetosti na prehodu pa je posledica večje debeline zvara v primerjavi z vgrajenim materialom.

Z uporabo metode končnih elementov (MKE) lahko numerično določimo termično delovanje v posameznih točkah v TVP. Tako dobljeni podatki omogočajo na simulatorju izdelati ustrezne mikrostrukture in jih eksperimentalno analizirati. Če lastnosti niso zadovoljive, se varilne parametre ali način izdelave zvara korigira. Možno pa je pristopiti tudi z druge strani: na simulatorju izdelamo vrsto verjetnih mikrostruktur, ki jih eksperimentalno analiziramo. Z MKE nato izračunamo kakšnim varilnim parametrom in načinu izdelave zvara izbrane lastnosti TVP ustrezajo.

V prispevku so prikazani rezultati podobnega pristopa pri varjenju domačega visokotrdnostnega konstrukcijskega jekla Nionical 70.

#### 2 Zvarni spoj in izdelava le-tega

Na sliki 1 je prikazan soležni zvarni spoj narejen s sedmimi

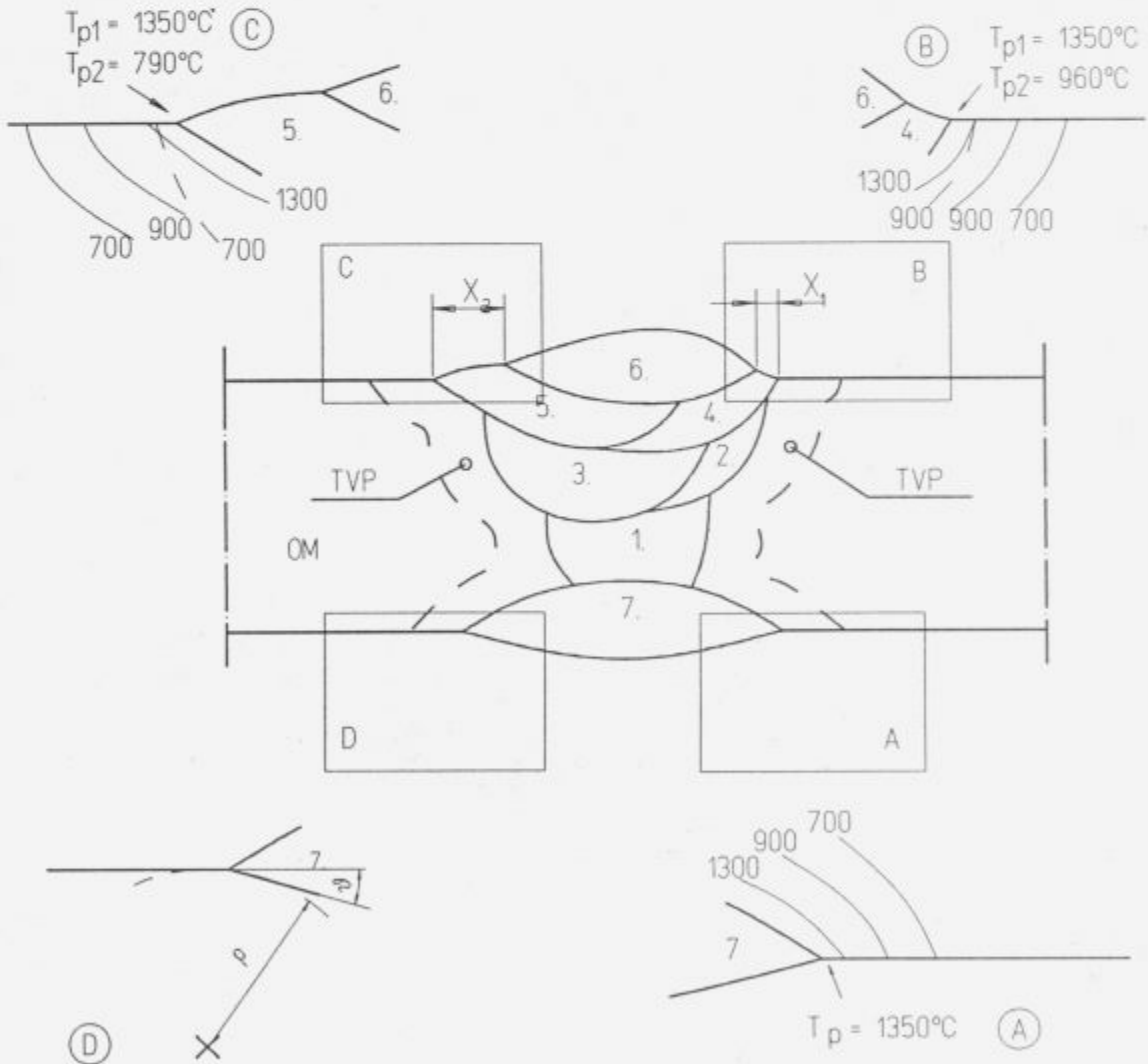
varki. Zadnji (št. 7) je zavarjen po žlebljenju korenskega varka (št. 1), s čimer se zagotovi največjo mogočo homogenost zvara tudi v korenu. Na temenski strani zvara pa je namen izvedbe varka št. 6 popraviti lastnosti grobozrnatega dela TVP v prehodu zvara v osnovni material. S toploto vplivani material na treh označenih prehodih A, B in C je med varjenjem tako deležen treh različnih termičnih delovanj:

- TVP na prehodu A je grobozrnato. Med izvedbo varka št. 7 je bilo segreto skoraj do tališča in zrna so se močno povečala
- TVP na prehodu B je po izvedenem prvem vplivnem varku (št. 4) grobozrnato. Temperatura pri drugem vplivnem varku (št. 6) je presegla 900°C, oziroma AC3 točko. Ta termični cikel bi naj že povzročil normalizacijo poprej grobozrnatega TVP.
- TVP na prehodu C je po prvem vplivnem varku (št. 5) grobozrnato. Temperatura pri drugem vplivnem varku (št. 6) ni presegla 800°C. Drugi termični cikel, ki je segrel grobozrnato področje TVP med AC1 in AC3 točko, je tako povzročil le delno spremembo.

Seveda lahko v prehodu zvara v osnovni material pride tudi do nekaj drugačnega vpliva drugega termičnega cikla na sprva grobozrnati del TVP. Ta se lahko segreje pod AC1 ali pa precej nad AC3 točko. To se zgodi, če vrednosti  $X_1$  in  $X_2$  na sliki 1, ki predstavljata toleranci, znotraj katerih naj bi se ta normalizacijski varek izvedel, nista predpisani optimalno. Običajna praksa predvideva variti od 1 do 3 ali 4 mm od prehoda zvara oziroma od linije topljenja.

Zvar na sliki 1 se ekonomično izdelava z avtomatskim postopkom varjenja v zaščiti praška. Varilni parametri so takšni, da je vnos toplote 38,1 kJ cm<sup>-1</sup>, hitrost varjenja pa 60 cm min<sup>-1</sup>. Izkoristek pri takšnem varjenju je skoraj 1.

Manj ekonomično se enak zvar izdelava z ročnim elektroobločnim varjenjem. Takrat so parametri varjenja in izkoristek drugačni, zato je vnos toplote nižji in sicer 13,7 kJ cm<sup>-1</sup>. Hitrost varjenja je 15 cm min<sup>-1</sup>. Seveda je treba zaradi manjšega vnosa toplote napraviti več varkov, vendar pa je postopek za normaliziranje grobozrnatega dela TVP enak.

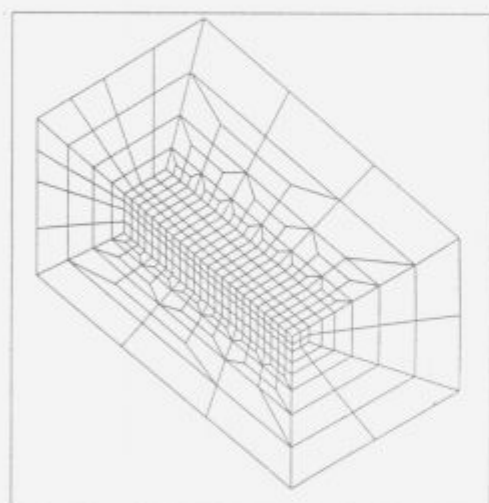


Slika 1. Zvarni spoj z različnim termičnim delovanjem varjenja v TVP na prehodih zvara v OM.

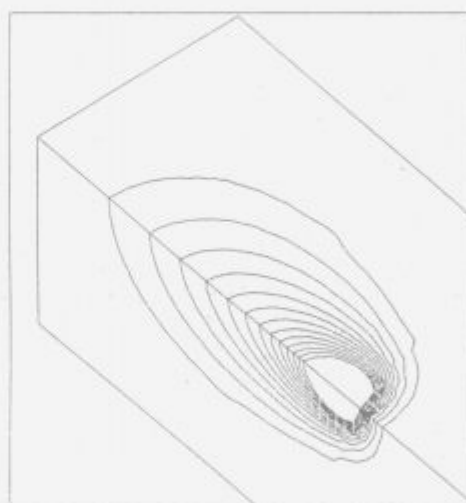
Figure 1. Weld joint and various thermal treatments of the HAZ at the weld toes.

### 3 Izračun termičnega delovanja varjenja

Da bi ugotovili, kako izvesti varjenje varka ali varkov, ki bodo vplivali na lastnosti grobozrnatega dela TVP v prehodu zvara v pozitivnem smislu, smo varjenje po obeh postopkih simulirali z uporabo MKE<sup>1</sup>. Primera uporabljene mreže in izračunanega poteka izoterm v nekem časovnem prerezu sta za ročno varjenje prikazana na **sliki 2**. Ker se izvor toplote (oblok) pri varjenju premika z znano hitrostjo, je za vsako točko v določeni oddaljenosti od linije topljenja mogoče izračunati njen celotni termični cikel. To so hitrost segrevanja, najvišja dosežena temperatura  $T_p$  in hitrost ohlajanja, ki jo okarakteriziramo s časom  $\Delta t_{8/5}$  v katerem se material ohladi od 800° do 500°C. Izračunan  $\Delta t_{8/5}$  je pri varjenju jekla debeline 30 mm za ročno varjenje 9 s, za avtomatsko varjenje v zaščiti praška pa 25 s. Na **sliki 3a** so za zadnji primer časovni poteki temperature na mestih, kjer le-ta doseže 1100°, 960° in 790°C. Ta so od linije topljenja "normalizacijskega" varka oddaljene 2.23, 2.94 in 3.91 mm. V primeru ročnega varjenja so tolikšne  $T_p$  dosežene že pri oddaljenostih 1.53, 2.10 in 2.94 mm.



a)



b)

**Slika 2.** Simulacija varjenja z MKE za ročno varjenje a) mreža b) izoterme

**Figure 2.** Manual arc welding simulation by FEM. a) the mesh b) the isothermal lines

### 4 Material, preizkušanci in eksperimentalno delo

Raziskovalno delo je bilo opravljeno na domačem visokotrnostnem konstrukcijskem jeklu Nionical 70. Njegova kemična sestava v % je: 0.09 C, 0.27 Si, 0.30 Mn, 0.015 P, 0.010 S, 1.05 Cr, 0.045 Al, 2.63 Ni, 0.07 V, 0.026 Ti, 0.27 Mo. Meja plastičnosti je 688 MPa, trdnost 742 MPa, raztezek  $\delta_5$  20 %, udarna žilavost pri -50°C pa 173 J. Vzorce za izdelavo sintetičnih mikrostruktur različnih področij TVP smo izrezali v smeri valjanja 30 mm debele pločevine tik pod površino. Vzorci, ki so služili za kasnejšo izdelavo preizkušancev za udarni preizkus so bili dimenzij 11×11×55, tisti za utrujenostne preizkuse pa dimenzij 15×9×70.

Na simulatorju termičnega cikla Smitweld smo na teh vzorcih izdelali serijo mikrostruktur za  $\Delta t_{8/5}$  9 in 25 s.

Spreminjali smo najvišjo doseženo temperaturo drugega termičnega cikla  $T_{p2}$ . Da je bila po prvem ciklu mikrostruktura za enak  $\Delta t_{8/5}$  zmeraj enako grobozrnata smo poskrbeli tako, da je  $T_{p1}$  bila vsakokrat med 1350° in 1370°C. Primer takšne simulacije je na **sliki 3b**.  $T_{p2}$  je približno 790°C,  $\Delta t_{8/5}$  pa 9 s, kar pomeni, da ustreza ta primer simulacije ročnemu varjenju.

Vzorci s sintetičnimi mikrostrukturami so služili za:

- meritev trdote
- meritev udarne žilavosti na preizkušancih z V zarezo
- meritev upogibne trajne in dinamične trdnosti na preizkušancih z okroglo zarezo.

Okrogla zareza je povzročala približno tolikšno koncentracijo napetosti, kot jo povzroči prehod realnega zvara (1,74). Ti preizkušanci so bili gladki in takšni z iniciali.

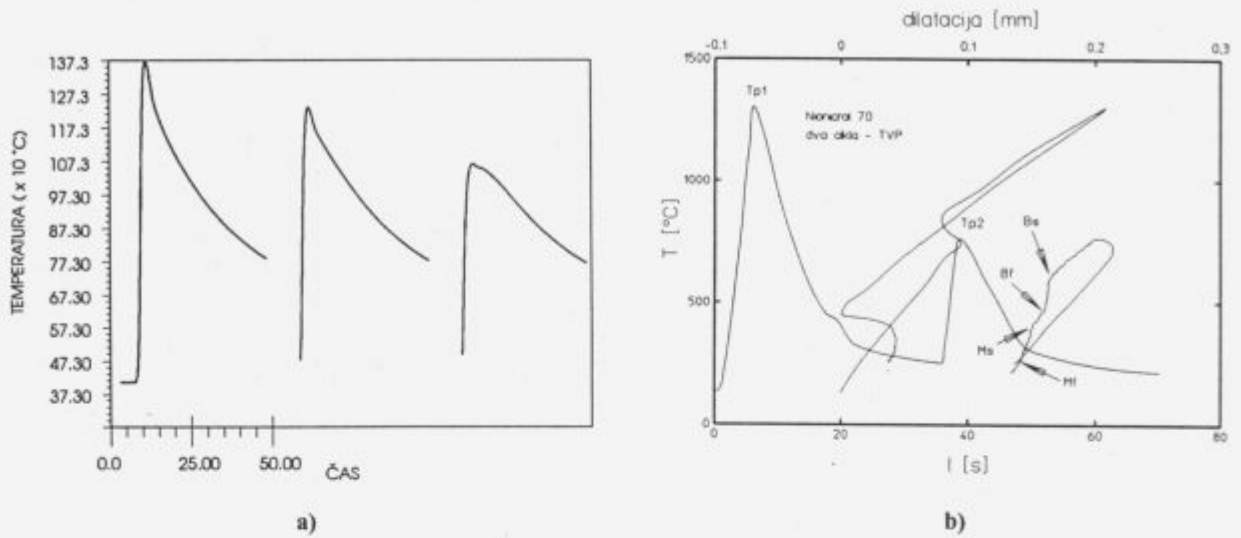
Koncentracije okoli 1,74 smo registrirali na realnih zvarnih spojih, narejenih z avtomatskim varjenjem v zaščiti praška<sup>2</sup>. Za njihov izračun je treba meriti natančne dimenzije

zvara kot celote in prehoda zvara. Pri izračunu so uporabljene znane empirične formule<sup>3</sup>. Pomembne dimenzije prehoda so kot  $\theta$  in radij  $\rho$  (**slika 1**, detajl D). Te podatke smo dobili z meritvami na silikonskih replikah prehodov realnih zvarov.

### 5 Rezultati

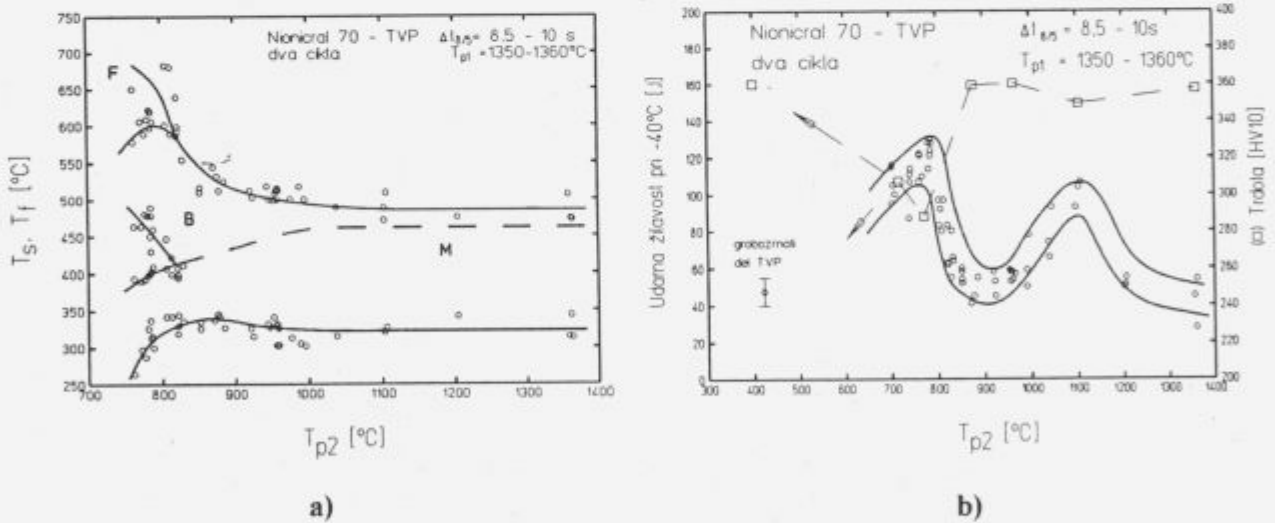
Rezultati metalografske analize mikrostruktur dvovarkovnega TVP ob liniji spajanja ter meritev udarne žilavosti pri -40°C in trdote, v odvisnosti od  $T_{p2}$ , so za primer ročnega varjenja prikazani na **sliki 4**.

S **slike 4a** je razvidno, da je za visoke  $T_{p2}$  mikrostruktura večinoma martenzitna z majhnim deležem bainita. Ta delež je pri  $\Delta t_{8/5}$  9 s manjši kot pri 25 s. Pri nižjih  $T_{p2}$  se delež bainita povečuje. Ko se avstenitizira le del snovi, je mogoče



Slika 3. Termični cikli a) rezultati simulacije varjenja z MKE ( $T_p = 1100^\circ, 960^\circ, 790^\circ\text{C}$ ) b) primer izdelave mikrostrukture ( $T_{p1} \sim 1350^\circ\text{C}$ ,  $T_{p2} \sim 790^\circ\text{C}$ )

Figure 3. Thermal cycles a) the results of FEM simulation of welding ( $T_p = 1100^\circ, 960^\circ, 790^\circ\text{C}$ ) b) an example of microstructure making ( $T_{p1} \sim 1350^\circ\text{C}$ ,  $T_{p2} \sim 790^\circ\text{C}$ )



Slika 4. Vpliv dosežene temperature drugega cikla  $T_{p2}$  a) mikrostrukture (temperatura začetka in konca transformacij) b) žilavost in trdota

Figure 4. Influence of the peak temperature of the second cycle  $T_{p2}$ : a) the microstructure (start and finish transformation temperatures) b) the toughness and the hardness

registrirati tudi nekaj ferita. Temperaturi  $B_f$  in  $M_s$  se razmakneta. Delež martenzita je pri najnižjih  $T_{p2}$  za 25 s v primerjavi z 9 s že skoraj zanemarljiv.

Udarna žilavost je bila merjena na standardnih preizkušancih. Na sliki 4b je izmerjena odvisnost le-te od  $T_{p2}$  za  $\Delta t_{8/5}$  9 s. Najbolj žilava mikrostrukture je pri  $T_{p2}$  okoli

$1100^\circ$  in malo pod  $800^\circ\text{C}$ . Pri  $900^\circ$  je žilavost za več kot 50 % nižja. Približno isto velja pri  $T_{p2}$  nad  $1350^\circ\text{C}$ . Odvisnost žilavosti od  $T_{p2}$  pri  $\Delta t_{8/5}$  25 s je podobna, le razlike niso tako velike.

Trdota je tudi odvisna od  $T_{p2}$ . Najnižja je tam, kjer je žilavost najboljša ( $800^\circ\text{C}$ ). Pri  $1100^\circ\text{C}$  je znižanje trdote

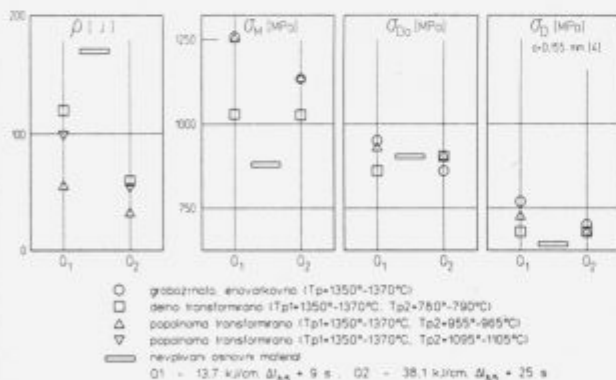
komaj zaznavno. Pri  $\Delta t_{8/5}$  25 s je odvisnost trdote od  $T_{p2}$  slična, le trdote so za 30-40 HV nižje.

Mikrostruktura enovarkovnega TVP ob liniji topljenja je skoraj povsem enaka kot tista pri  $T_{p2} = 1350^\circ\text{C}$ , le da je malo manj grobozrnata. Žilavost pri  $-40^\circ\text{C}$  in trdota takšnega TVP sta vnešeni na sliki 4b.

Nevplivani osnovni material ima popuščeno martenizno-bainitno mikrostrukturo. Žilavost pri  $-40^\circ\text{C}$  je 170 J, trdota pa 246 HV.

Dinamično trajno trdnost smo določili na preizkušancih dimenzij  $14,5 \times 8 \times 70$  z okroglo zarezo globine 3,2 mm in ostrino  $r=3,0$  mm. Obremenjevanje je bilo tritočkovno upogibno z razponom podpor 59 mm. Razmerje R med najnižjo in najvišjo napetostjo je bilo med 0,02 in 0,04. Eksperimente smo izvedli na resonančnem pulzirnem stroju Amsler v kontroli razpona obremenitve. Temperatura je bila sobna, frekvenca obremenjevanja pa 126-128 Hz. Površina zareze je bila brušena in glajena do hrupavosti le nekaj  $\mu$ . Vpliv "mikro" inicialov smo simulirali z odtisi po Vickersu v liniji, tako da so predstavljali linijski inicial dimenzije  $650-700 \mu \times 45 \mu$ . To ustreza efektivni dimenziji razpoke  $155 \mu$ .

Rezime vseh rezultatov za obravnavana načina varjenja je na sliki 5. Najprej je udarna žilavost  $\rho$ , sledijo pa trdnost  $\sigma_M$ , utripna upogibna trajna trdnost za gladke preizkušance  $\sigma_{D0}$  ter enaka trajna trdnost za preizkušance z "mikro" inicialom  $\sigma_D$ .  $\sigma_M$  je preračunana iz trdot.



Slika 5. Rezime izmerjene žilavosti, trdnosti (trdote) ter upogibne trajne dinamične trdnosti brez in z iniciali

Figure 5. Recapitulation of the measured values of the toughness, the strength (hardness) and the bending fatigue strength with and without small artificial flows.

## 6 Razprava

Žilavost nevplivanega osnovnega materiala se v prehodu zvara v varjeni material, ki sovпада s TVP tik ob liniji topljenja, močno zniža, trdota oziroma trdnost pa poviša. Ker je korelacija med lomno in udarno žilavostjo večja od nič, pomeni to manjšo velikost napak, ki se jih sme

tolerirati. Napake na tem mestu so seveda površinske, iz česar sledi, da so še bolj nevarne:

- površinske ravninske napake določene velikosti imajo s stališča mehanike loma skoraj dvakrat večji učinek, kot notranje
- tu pridejo do izraza tudi negativni vplivi okolja, kot so delovanje  $\text{H}_2\text{S}$ , korozija ipd

Tudi upogibne napetosti so največje natezne na eni od obeh površin, pri zvarnem spoju torej tudi v prehodu zvara. Poleg tega so napetosti zaradi koncentracije lokalno tu zvečane, zanemariti pa ne gre niti zaostalih napetosti, ki jih je potrebno seveda prišteti, saj te vselej spremljajo varjenje. Zaradi vsega tega moramo pri kontroli kvalitete zvarnih spojev posebno pozornost posvetiti homogenosti tega področja.

Tveganje je mogoče precej zmanjšati, če poskrbimo, da znižanje žilavosti in porast trdnosti nista prevelika. To je mogoče regulirati z načinom izdelave in z izbiro parametrov varjenja oziroma samega postopka varjenja. Kot vidimo na sliki 4b in podobnih<sup>1,5</sup>, je možno z izvedbo dodatnega varka žilavost popraviti, trdnost pa zmanjšati. Zanimivo je, da smo pri obravnavanem jeklu dobili še najmanjše izboljšanje pri  $T_{p2}$  okoli  $900^\circ\text{C}$ , ko se pri drugem termičnem ciklu vsa mikrostruktura za kratek čas v celoti austenitizira. Le delna austenitizacija in termični vpliv celo malce pod AC1 točko povzročita bistveno večje izboljšanje. Povečanje žilavosti za  $T_{p2}$  okoli  $1100^\circ\text{C}$  je očitno posledica popolne normalizacije poprej grobozrnatega dela TVP. Očitno je potreben določen čas zadrževanja na temperaturi austenitizacije, ki je pa pri realnem varjenju zelo kratek. Proces je pospešen, če je dosežena temperatura višja, ne pa previsoka.

Pri dinamičnih lastnostih prehoda zvara v osnovni material, kjer se pri utrujanju skoraj praviloma najprej pojavijo razpoke, ni videti, da bi se dalo veliko narediti s parametri varjenja. To velja tako za prehode, ki so v mikroskopskem smislu gladki, kot za tiste z iniciali na mikroravni. Ker je pglavilni razlog za nastanek razpok in njihovo začetno razširjanje koncentracija napetosti, je potrebno način izdelave zvara, predvsem pa uporabljen postopek, prilagoditi zmanjšanju le-te.

Zarezna občutljivost materiala je odvisna od njegove trdnosti in stanja<sup>6</sup>. Pri mehkih materialih je manjša kot pri trdih. Normalizirana jekla imajo nižjo zarežno občutljivost kot poboljšana. To nakazujejo tudi rezultati na sliki 5, ki prikazujejo  $\sigma_{D0}$ . Vrednost  $\sigma_{D0}$  za nevplivani osnovni material je pri enakih teoretičnih koncentracijah napetosti in bistveno nižji statični trdnosti v primerjavi z ostalimi (slika 5, ki prikazuje  $\sigma_M$ ) videti previsoka. Zato se ponuja misel, da bi bilo mogoče v prehodu zvara z reguliranjem trdnostnih lastnosti in stanja vplivati tudi na zapoznelost porajanja utrujenostnih razpok.

## 7 Zaključek

Celotno termično delovanje varjenja na varjeni material v prehodu zvara nima na vse lastnosti enakega vpliva. Tega je možno spreminjati z varilnimi parametri, ki vplivajo v prvi vrsti na hitrost ohlajanja  $\Delta t_{8/5}$ , in z oddaljenostjo drugega

vplivnega varka od prehoda zvara. Vendar pa je dejanski vpliv drugega termičnega cikla, ki je odvisen od najvišje dosežene temperature v prehodu zvara, odvisen tudi od materiala samega. Ker se zahtev po oddaljenosti linije topljenja drugega vplivnega varka od prehoda zvara v praksi ni možno prav natančno držati, poleg tega pa je ta odvisen tudi od vnosa toplote oziroma samega varilnega postopka, je dobro, če lastnosti niso močno odvisne od temperature  $T_{p2}$ , in da drugi cikel vpliva ugodno na lastnosti v širokem temperaturnem območju. Tudi to bi lahko bil eden od kriterijev za boljšo ali slabšo varivost materiala.

#### Reference

- <sup>1</sup> D. Toplak, V. Gliha: Toughness Prediction of Entire HAZ of Multi-Run Welded Joint, The International Conference on the Joining of Materials - JOM 6; Helsingör, 1993
- <sup>2</sup> V. Gliha, D. Toplak: Fatigue Strength of a Butt Welded HSLA Structural Steel with Backing, The Application of Fracture Mechanics to Life Estimation of Power Plant Components, Dubrovnik, 1989
- <sup>3</sup> K. Sakai in ostali: A Study on Fatigue Evaluation of A 5083 - 0/A5183 Stiffened Plate Structure, IIW - XIII - 1096/83.
- <sup>4</sup> Y. Murakami, M. Endo: Effects of Hardness and Crack Geometries on  $\Delta K_{th}$  of Small Cracks Emanating from Small Defects, The Behaviour of Short Fatigue Cracks (izdala K. J. Miller in E. R. de los Rios), 1986
- <sup>5</sup> V. Gliha, M. Taučer: Effects of Welding Parameters on Brittle Fracture Resistance of Heat Affected Zone, The International Conference on the Joining of Materials - JOM 6; Helsingör, 1993
- <sup>6</sup> R. E. Peterson: Stress Concentration Factors, John Wiley & Sons, 1974

## Lomno-žilavostne lastnosti toplotno vplivanega področja mikrolegiranega jekla tipa StE 355Ti za zahtevne konstrukcije

### Heat Affected Zone Fracture Toughness Properties of Ti-Microalloyed Offshore Steel Grade StE 355

I.Rak, Tehniška fakulteta Maribor, Strojništvo

M.Kocak, S.Yao, GKSS Forschungszentrum Geesthacht, BRD

K.Seifert, H.Lampe, Stahlwerke Preus Salzgiter AG, BRD

*Predstavljena študija je bila izvedena z namenom, da se razišče mikrostruktura v grobem zrnju (GZTVP) toplotno vplivanega področja (TVP) in določi njena CTOD žilavost na s Ti mikrolegiranem jeklu vrste StE355Ti. Preiskane so bile tri različne vrste jekla debeline 40mm, od katerih sta bili dve mikrolegirani s Ti v kombinaciji z Nb+V in samo z Nb, tretje pa je bilo običajno jeklo StE355 za primerjavo. Zvarni spoji so bili izvedeni s tandem EPP varilno metodo. Struktura grobega zrna je bila preiskana z optičnim in elektronskim mikroskopom. Zaključek je, da dodatki titana, z vrednostjo razmerja Ti/N v višini ca 2.2, v jeklu StE355 delujejo ugodno (s primerno izdelavo jekla, ki omogoča ustrezno enakomerno porazdelitev TiN izločkov in natančno uravnava z drugimi mikrolegirnimi elementi) na lastnosti TVP.*

*Ključne besede: TiN-jeklo, varjenje, toplotno vplivano področje, GZTVP, mikrostruktura, CTOD(Crack Tip Opening Displacement) lomna žilavost.*

*The present study has been carried out to investigate the coarse grained heat affected zone (CGHAZ) microstructure and CTOD toughness of Ti-microalloyed offshore steels grade StE355Ti. Three parent plates 40mm thick were studied, two of which had a Ti-microalloying with either Nb+V together or Nb only present, as a third one conventional StE355 steel was used without Ti addition for comparison reason. Multipass tandem SAW welds were produced and CGHAZ microstructures were examined using optical and electron microscopy. It can be concluded, that the titanium addition with Ti/N ratio of 2.2 to the StE355 grade steel is beneficial (with an appropriate steel processing, which can disperse fine TiN precipitates uniformly and with a fine balance of other microalloying elements) for its HAZ properties.*

*Key words: TiN-Steel, Welding, Heat Affected Zone, CGHAZ, Microstructure, CTOD Fracture Toughness.*

#### 1 Uvod

Večina vrtnih ploščadi in obmorskih konstrukcij, ki so v obratovanju, je bila izdelana iz konvencionalnega jekla z napetostjo tečenja 355 MPa. To jeklo ima dobro varivost in žilavost tudi v zvarnem spoju, v grobozrnatem toplotno vplivanem področju (CGHAZ) ob liniji raztapljanja pa ima izrazito nizko žilavost, kar se često odkrije le z lomno-mehanskimi preizkusi (npr. CTOD preizkusi), ki se v "offshore" sistemih že dalj časa intenzivno

uporabljajo. Čeprav so bile mikrostrukturne značilnosti teh lokalnih krhkih področij (LKP ali LBZ) in njihove nizke CTOD žilavosti predvsem v zadnjem času intenzivno raziskovane in diskutirane, ostaja problematika premalo pojasnjena.

Ne glede na to so jeklarji izboljšali navedeni tip jekla v smislu varivostnih in žilavostnih lastnosti grobozrnatega področja tik ob zvaru tako, da izpolnjujejo poostrene zahteve predpisane za "offshore" gradnjo.

Znano je, da lahko termični varilni cikel, pri katerem najvišja temperatura ob zvaru preseže 1300°C, povzroči izrazito rast avstenitnih zrn, raztapljanje izločkov in tvorbo trdih mikrostruktur. To lahko povzroči nizko žilavost in občutljivost konstrukcije na krhki lom.

Za preprečevanje krhkosti v navedenih področjih so jeklarji uvedli zadrževanje rasti avstenitnih zrn z drobno porazdeljenimi stabilnimi izločki, kot je npr. Ti-nitrid in Ti-oksidi, za različne vrste jekel. Iz navedenih referenc (1-22) vidimo, da se v različnih deželah že desetletja trudijo, da bi dosegli drobnozrnato TVP ob zvaru, izdelanem z visoko vnešeno energijo, s pomočjo Ti-(titanovih) mikrolegiranih jekel.

Dosedanje raziskave so pokazale, da obstajajo v Ti-mikrolegiranih jeklih v principu trije med seboj prepletajoči se glavni mehanizmi za izboljšanje žilavosti grobozrnatega toplotno vplivanega področja ob zvaru:

- redukcija feritnih zrn s pomočjo termično stabilnih izločkov Ti-nitrida in / ali Ti-oksida razporejenih v avstenitu na osnovi efekta pripetja kristalnih mej.
- čisti izločki Ti-nitrida in/ali Ti-oksida, kontinuirno porazdeljeni v avstenitu, lahko služijo kot kralji za tvorbo ferita pri  $\gamma$ - $\alpha$  transformaciji med procesom ohlajevanja pri termičnem varilnem ciklu.
- zmanjšanje neugodnega vpliva topnega dušika < 80ppm v  $\alpha$  strukturi zaradi tvorbe drobnih nitridov.

Titan je bil izbran prvenstveno zato, ker tvori stabilne nitride in okside celo pri temperaturi nad 1300°C (AlN in Nb / CN / sta raztopljena v TVP že nad 1100°C). Pričakovana vloga Ti se lahko zmanjša, če v jeklu nastopajo še drugi elementi kot npr. kombinacija Ti, Nb in V. Zaradi tega pride do tvorbe kompleksnih karbonitridov, vplivanja na rast zrn ter izločitveno utrjanje, kakor tudi na znižanje temperature raztapljanja izločkov.

Dober efekt pripetja kristalnih mej je prisoten, če nastopajo izločki TiN v velikosti 0.02 do 0.08  $\mu$ m (6). Manjši izločki se raztapljajo, pri večjih pa se efekt zadržanja rasti zrn zmanjšuje.

Effekt pripetja kristalnih mej je v veliki meri odvisen tudi od razmerja Ti / N. Ugotovljeno je bilo, da mora biti to razmerje nižje od 3 (stehiometrijsko razmerje Ti / N=3.42). Če je vsebnost raztopljenega N pod 80 ppm, potem je razmerje Ti/N med 2 in 3, kjer je dosežena tudi najboljša žilavost v TVP.

Pri jeklih s TiN je mikrostruktura v grobozrnatem TVP sestavljena pretežno iz martenzita in / ali spodnjega bainita, če je  $\Delta t$  8/5 < 50 sec. Ko je ta vrednost presežena, se doseže najboljša žilavost, ko se pojavi v grobih zrnih acikularni ferit.

Ob visoki gostoti drobno razporejenih TiN je lahko izpolnjen energetski kriterij za pospešeno tvorbo acikularnega ferita v notranjosti kristalnih zrn (16,22):

$$E_{TiN/\alpha} < E_{\gamma/\alpha} + E_{TiN/\gamma}$$

$E_{TiN/\alpha}$  energija na meji med izločkom in feritom

$E_{\gamma/\alpha}$  energija na meji med avstenitom in feritom

$E_{TiN/\gamma}$  energija na meji med izločkom in avstenitom

TiN in Ti O zločki so često prevlečeni z MnS tako, da je vsebnost Mn okoli njih znižana, kar povzroči dvig temperature premene  $\gamma/\alpha$  in sproži tvorbo acikularnega ferita okoli izločka (7,8).

## 2 Preiskave in rezultati

V programu preiskav so bile predvidene tri različne kvalitete jekla StE 355, kot prikazuje tabela 1. Mehanske lastnosti vseh treh jekel so prikazane v tabeli 2, parametri varjenja in ustrezni dodatni materiali pa so prikazani v tabeli 3.

Vzorci izrezani iz plošč so pri preizkusih pokazali mehanske lastnosti, ki so podane v tabelah 4 in 5. V tabeli 6 so prikazane največje trdote in velikost zrna v grobozrnatem TVP.

Na sliki 1 sta prikazana preseka skozi zvar za EPP in ročno obločno varjenje. Slike 2, 3 in 4 prikazujejo mikrostrukturo grobozrnatega TVP za jeklo 1, 2 in 3. Slika 5 prikazuje razporeditev velikosti izločkov v jeklu 3, slika 6 pa prikazuje izmerjene CTOD vrednosti v grobozrnatem TVP EPP in ročno obločno izvedenega zvara.

Sliki 7 in 8 prikazujeta vzdolžni presek zvara v CTOD preizkušancu po preizkusu v jeklu 1 ter s tem problematiko iniciiranja krhkega loma glede na položaj vrha konice vnešene utrujenostne razpoke pred preizkusom.

## 3 Diskusija rezultatov

Glede na kemično analizo podano v tabeli 1 opazimo, da sta jekli 2 in 3 mikrolegiranega tipa s Ti ter nizko vsebnostjo C in S, razlika je le v vsebnosti V. Razmerje Ti / N je praktično enako in tudi razmerje C/N je ugodno nizko. Jeklo 1 je konvencionalnega tipa in je predvideno za primerjavo.

Mehanske lastnosti jekla 2 in 3 prikazujejo v tabeli 2 izredno visoko žilavost tudi pri nizkih temperaturah. Tudi v TVP ostaja žilavost visoka (tabela 5). Meja plastičnosti jekla je v vseh treh primerih v osnovnem materialu nižja kot pa v zvaru tako, da lahko govorimo o "overmatching" lastnostih zvarnega spoja (tabela 4a in 4b). S stališča mehanskih lastnosti in Charpy-eve žilavosti praktično ne opazimo razlik med jekloma 2 in 3, čeprav je opazna razlika v velikosti zrn v TVP (tabela 6). Jeklo 1 seveda prikazuje slabše žilavostne lastnosti.

Metalogrfska analiza presekov prikazanih na sliki 1 je pokazala v grobozrnatem predelu TVP pri jeklu 1 in 2 grobozrnato delno usmerjeno bainitno mikrostrukturo (sliki 2 in 3). Struktura v TVP jekla 3 je mnogo manj groba in vsebuje večjo količino izločenega ferita, ki pri višjih povečavah prikazuje usmerjeno obliko in že začetek



**Tabela 1. Kemična sestava preizkovanih jekel**  
**Table 1. Chemical composition of treated steels**

Tip jekla *	C	Si	Mn	P	S	N	Al	Cu	Ni	Ti	V	Nb	Ca	C/N	Ti/N
St E 355 (1)	0.15	0.37	1.47	0.012	0.004	0.0059	0.044	0.02	0.03	-	0.004	0.037	0.002	25	-
St E 355+Ti+V (2)	0.10	0.43	1.46	0.017	0.002	0.0059	0.025	0.26	0.44	0.013	0.040	0.016	0.002	17	2.20
St E 355+Ti (3)	0.09	0.43	1.46	0.013	0.003	0.0071	0.046	0.21	0.44	0.016	-	0.022	0.001	12	2.25

\* $P_{cm}=0.238$ -jeklo 1,  $P_{cm}=0.210$ -jeklo 2,  $P_{cm}=0.190$ -jeklo 3;  $Ceq_1=0.399$ -jeklo 1,  $Ceq_2=0.397$ -jeklo 2,  $Ceq_3=0.370$ -jeklo 3  
 $P_{cm}$ - parameter hladne razpokljivosti  
 $Ceq$  - ogljikov ekvivalent po IIW

**Tabela 2. Mehanske lastnosti preizkovanih jekel**  
**Table 2. Mechanical properties of treated steels**

Tip jekla	$\sigma_t^*$ (MPa)	$\sigma_m^*$ (MPa)	$\delta_5$ (%)	Charpy V udarna energija (J)* -10°C -40°C	
1	399	549	31.7	125	76
2	423	536	27.6	296	233
3	388	515	32.5	292	300

\*Prečna smer valjanja

**Tabela 3. Podatki o varjenju**  
**Table 3. Welding parameters**

Tandem-EPP varilni postopek	
Število varkov	10
Varilna žica/prášek	OE-SD3/OP121TT
Vnešena toplota	40 kJ/cm, t <sub>g</sub> /5=44 sec
Temperatura predgrevanja	100°C
Temperatura med varki	200°C
Varjenje z oplaščeno elektrodo	
Število varkov	31
Oplatišena elektroda	Tenacito 38 R (dia.4-5 mm)
Vnešena toplota	20 kJ/cm, t <sub>g</sub> /5=11 sec
Temperatura predgrevanja	100°C
Temperatura med varki	200°C

**Tabela 4a. Mehanske lastnosti EPP zvara**  
**Table 4a. SAW Mechanical properties**

Tip jekla	$\sigma_t$ (MPa)	$\sigma_m$ (MPa)	$\delta_5$ (%)	Charpy V udarna energija (J) -10°C -40°C	
1	476	580	25.7	140	53
2	466	571	26.6	183	147
3	492	578	24.4	166	140

**Tabela 4b. Mehanske lastnosti zvara izvedenega z oplaščeno elektrodo**  
**Table 4b. MMA weld metal Mechanical properties**

Tip jekla	$\sigma_t$ (MPa)	$\sigma_m$ (MPa)	$\delta_5$ (%)	Charpy V udarna energija (J) -10°C -40°C	
1	507	566	23.6	182	166
2	468	573	25.6	159	132
3	546	616	24.5	178	136

**Tabela 5. Žilavostne lastnosti TVP EPP zvara in zvara izvedenega z oplaščeno elektrodo**

**Table 5. MMA and SAW HAZ impact toughness**

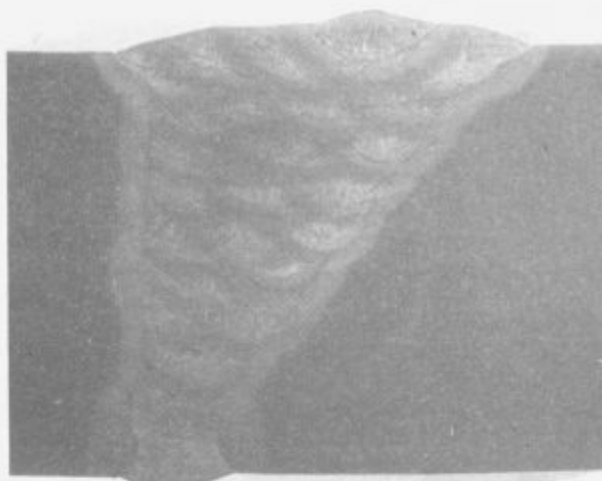
Tip jekla	RO, Charpy V energija (J)		EPP, Charpy V energija (J)	
	-10°C	-40°C	-10°C	-40°C
1	167	112	47	47
2	158	153	197	170
3	171	155	179	103

**Tabela 6. Trdota in velikost zrna v grobem delu TVP zvara EPP**  
**Table 6. Hardness and grain size of the CGHAZ of SAW welds**

Tip jekla	Max. HV	Velikost zrna	
		/mm/	ASTM No
1	213	0.171	~2
2	240	0.117	~3
3	194	0.060	~5

acikularne oblike izločanja (slika 4). Preiskave z vrstičnim in TEM elektronskim mikroskopom so pokazale v jeklu 2 neenakomerno porazdeljene izločke Ti,Nb(N) v velikosti 0.01 do 0.4  $\mu\text{m}$  in tudi od 1 do 4  $\mu\text{m}$ , vidne z optičnim mikroskopom, ki tako niso mogli ovirati rasti zrn v TVP kljub optimalnemu razmerju Ti/N. Raztopljeni elementi Nb in V sta prispevala k povišanju zakalitve, ker sta ostala v TVP v trdni raztopini. Višja trdota v TVP jekla 2 je razvidna iz tabele 6.

Pri jeklu 3 ni bilo mogoče z vrstičnim mikroskopom opaziti izločkov TiN, ker so bili premajhni. Šele pregled s TEM je pokazal, da so izločki prisotni pretežno v velikosti < 0.02  $\mu\text{m}$ , kar je manj od optimalne velikosti, saj se pri visokih temperaturah ob liniji spajanja že raztapljajo

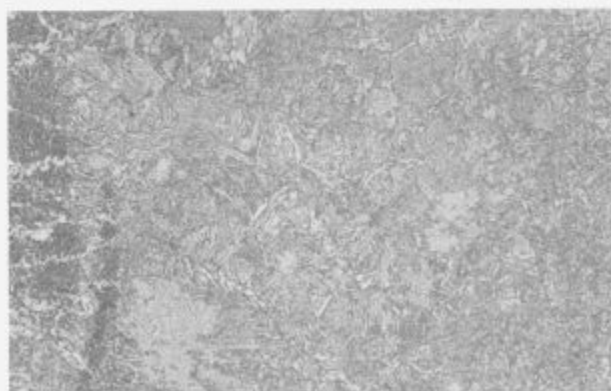


a)

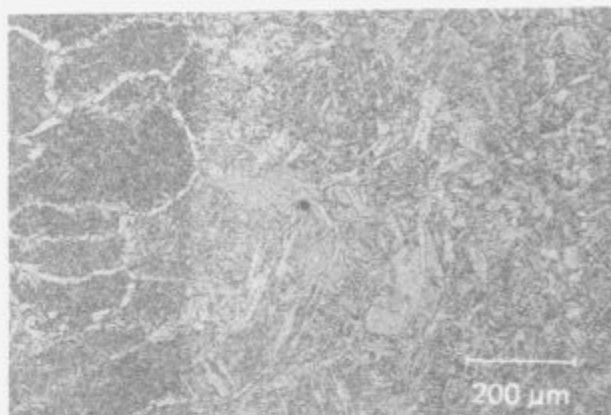


b)

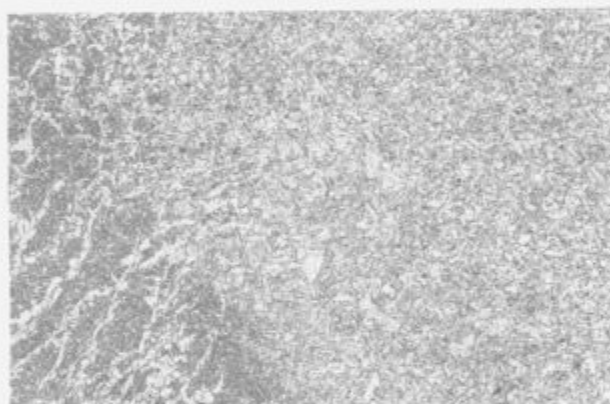
Slika 1. Prečni prerez a) EPP in b) RO zvara  
Figure 1. Macrosection of a) SAW and b) MMA weld joints



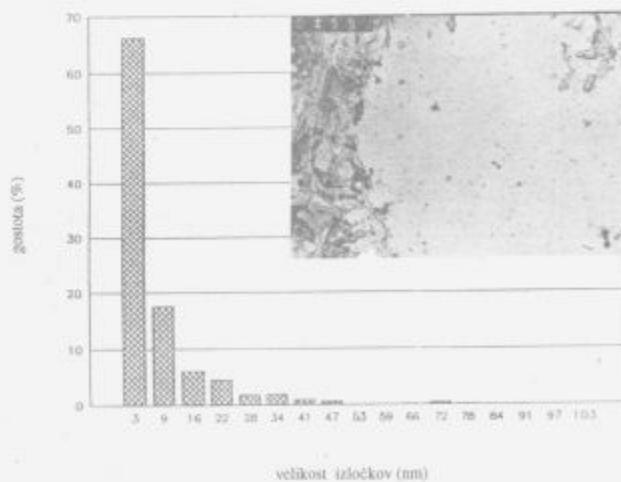
Slika 2. TVP EPP zvara na jeklu 1 (StE 335)  
Figure 2. CGHAZ of SAW weld on Steel 1 (StE 335)



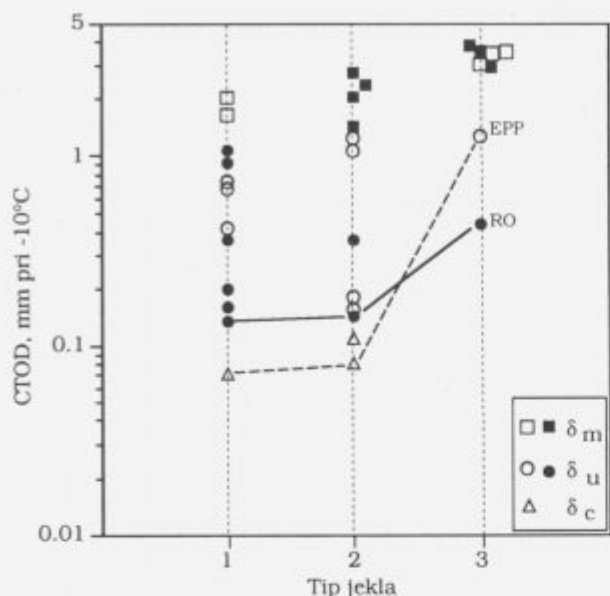
Slika 3. TVP EPP zvara na jeklu 2 (StE 335+Ti+V)  
Figure 3. CGHAZ of SAW weld joint on Steel 2 (StE 335+Ti+V)



Slika 4. TVP EPP zvara na jeklu 3 (StE 335+Ti)  
Figure 4. CGHAZ of SAW weld joint on Steel 3 (StE 335+Ti)

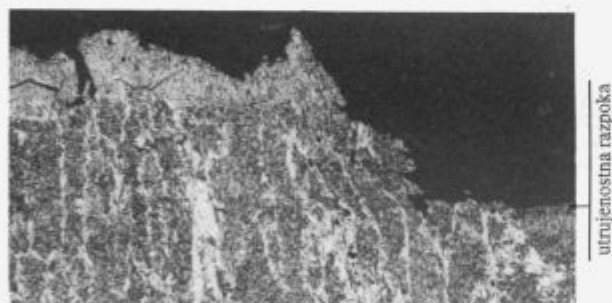


Slika 5. Procentualna razporeditev izločkov v jeklu StE Ti-3  
Figure 5. Percentage of particles distribution on Steel StE Ti-3



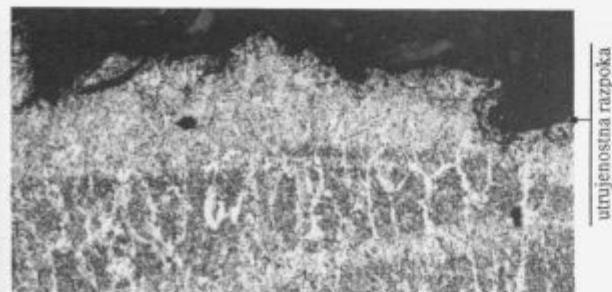
Slika 6. CTOD vrednosti v grobozrnatem delu TVP v varjenem stanju

Figure 6. CGHAZ CTOD values in as welded condition



Slika 7. Konica razpoke v zvaru in potek loma v TVP ( $\delta_u=0.723$ )

Figure 7. Crack tip in WM and fracture path at CGHAZ ( $\delta_u=0.723$ )



Slika 8. Konica razpoke v TVP in potek loma ( $\delta_c=0.071$ )

Figure 8. Crack tip and fracture path at CGHAZ ( $\delta_c=0.071$ )

(slika 5). Ker pa je njihova razporeditev mnogo bolj enakomerna kot pri jeklu 2, je njihov zaviralni vpliv za preprečitev rasti zrn večji.

Navedeno je jasno razvidno iz slike 6, kjer so podani rezultati meritev lomne žilavosti po metodi CTOD z vrisanimi mejama najnižjih vrednosti. Med jekloma 1 in 2 praktično ni razlike, ker so se v obeh primerih pokazala lokalna krhka področja v TVP, še preden je prišlo do stabilne rasti razpoke in je spodnja meja za CTOD vrednost pod 0.1 mm (po predpisih za "offshore" sisteme BS/DNV mora biti CTOD vrednost v TVP večja od 0.25 mm pri -10°C).

Pri jeklu 3 se je v večini primerov pojavila najvišja vrednost CTOD ( $\delta_m$ ) brez porušitve med preizkusom, le v enem primeru se je pojavila določena nestabilnost, vendar šele po dolgi stabilni rasti razpoke ( $\delta_u > 1$  mm).

Kot je razvidno iz tabele 5, Charpy-eva metoda določevanja žilavosti v grobozrnatem delu ni pokazala bistvene razlike. Pri jeklu 3 je ta vrednost celo nižja, kar govori o neustreznosti uporabe te metode za identifikacijo LKP. Kot nazorno prikazujeta sliki 7 in 8, je podobna vendar na mnogo manjši prostor reducirana problematika pri identifikaciji LKP s CTOD metodo. Zaradi tega je potrebno uporabiti več preizkušancev, da bi zagotovo zadeli z vrhom utrujenostne razpoke v grobozrnati del TVP. Jasno je, da je potrebno po vsakem preizkusu izvesti metalografski rez za kontrolo mesta iniciacije loma. Na sliki 7 je vrh zarez nameščen v bolj žilavem zvaru tako, da je pred nestabilnostjo v TVP opazna znatna plastifikacija v zvaru.

Na sliki 8 je bil vrh zarez nameščen točno v grobozrnatem delu TVP in je vrednost CTOD pred nestabilnostjo ustrezna za to področje.

#### 4 Sklep

1. Rezultati preiskave prikazujejo v varjenem stanju visoke vrednosti CTOD lomne žilavosti v grobozrnatem delu TVP pri drobnnozrnatem jeklu, ki je mikrolegirano s kombinacijo Ti-Nb na osnovi fine porazdelitve izločkov, ki so še sposobni zadrževati rast avstenitnih zrn. Kasnejše preiskave na simuliranih preizkušancih so pokazale nižje CTOD vrednosti kot v zvarnem spoju, kar je pripisati še ne optimalni velikosti in porazdelitvi izločkov.

2. Rezultati prav tako prikazujejo, da je efekt Nb in V v Ti-mikrolegiranih jeklih negativen (težnja k pospeševanju tvorbe puščičastega ferita in poviševanju prekaljivosti) ter da velikost in porazdelitev TiN izločkov igra ključno vlogo pri nadzoru rasti zrn. Čim bolj kompleksna je kemična sestava izločkov, predvsem, če se tvorijo karbonitridi, tem bolj se znižuje njihova temperatura raztapljanja v trdni raztopini.

3. Protislovnost med Charpy-V in CTOD izmerjeno žilavostjo prikazuje delno neobčutljivost Charpy preizkusa na mikrostrukturne spremembe zaradi zmanjšane širine grobozrnatega dela TVP, zato je potrebna previdnost pri razvrščanju lomnih lastnosti TVP dejanskih zvarnih spojev modernih Ti-mikrolegiranih jekel.

P.S. Prispevek je bil predstavljen v obširni obliki na med. konferenci OMAE 92, Calgary, Canada.

## 5 Viri

- <sup>1</sup> Yao S. and Kocak M., "Influence of Titanium on HAZ Microstructure and Toughness of Offshore Steel Welds: Literature Review-part 1", GKSS Report, GKSS 90/E/39, 1990, pp. 1-51.
- <sup>2</sup> Suzuki S., Weatherly G.C. and Houghton D.C., "The Response of Carbo-Nitride Particles in HSLA Steels to Weld Thermal Cycles", *Acta metall.*, Vol. 35, No. 2, pp. 341-352, 1987.
- <sup>3</sup> Kanazawa S., Nakashima A. et al., "Improvement of weld fusion zone toughness by fine TiN", *Trans. ISIJ*, Vol. 16, 1976, pp. 486-495.
- <sup>4</sup> Loberg B. et al., "The Role of Alloy composition on the stability of nitrides in Ti-microalloyed steels during weld thermal cycles", *Met. Trans., A*, Vol. 15A, Jan, 1984, 33
- <sup>5</sup> Strid J. and Easterling K.E., "On the Chemistry and Stability of Complex Carbides and Nitrides in Microalloyed Steels", *Acta Metallurgica*, Vol 33, No. 11, Nov. 1985, pp. 2057-2074.
- <sup>6</sup> Chen Z. et al., "Nature of Large Precipitates in Titanium containing HSLA Steels", *Materials Science and Technology*, Oct. 1987, 3, 10, pp. 836-844.
- <sup>7</sup> Homma H. and Okita S. et al., "Improvement of HAZ Toughness in HSLA Steel by Introducing Finely Dispersed Ti-Oxide", *Welding Research Supplement*, Oct. 1987, pp. 301s-309s.
- <sup>8</sup> Yamamoto K. et al., "Newly Developed Ti-Oxide Bearing Steel Having HAZ Toughness", presented at ASTM Symposium at "Residual and Unspecified Elements in Steel", Nov. 1987.
- <sup>9</sup> Chijiwa R. et al., "Extra high toughness Titanium-oxide steel plates for offshore structures and line pipe", *OMAE*, Houston Texas USA, 7-12, 2, 1988.
- <sup>10</sup> Nakanishi M. and Komizo Y. et al., "Development of High Toughness Steel Plates for Low Temperature Service by Dispersion with Nitride Particles and Oxide Particles", *IIW / IX-1281-83*.
- <sup>11</sup> Mori N. et al., "The Behaviour of B and N in Notch Toughness Improvement of Ti-B Bearing Weld Metals", *IIW Doc. IX-1158-80*, 1980.
- <sup>12</sup> Mori N. et al., "Mechanism of Notch Toughness Improvement on Ti-B-bearing Weld Metals", *IIW. Doc IX-1196-81*, May 1981.
- <sup>13</sup> Evans G.M., "The Effect of Titanium in Manganese Containing MMA Weld Deposits", To be published in *Welding Journal*.
- <sup>14</sup> Lefebvre G. and Dufrane J.J., "Modern Offshore Steel Grades to 450 MPa Yield Strength", *Proc. of the 8th Int. Conf. on Offshore Mechanics and Arctic Eng. (OMAE-1989)*, The Hauge, March 1989, Vol. III-Part B, pp. 329-343.
- <sup>15</sup> Kocak M., Seifert K., Yao S. and Lampe H., "Comparison of Fatigue precracking Methods for Fracture Toughness Testing of Weldments: Local Compression and Step-Wise High R-Ratio", *Proc. of the Int Conf. Welding-90*, GKSS-Geesthacht, Oct. 1990, Ed. M. Kocak, pp. 307-318.
- <sup>16</sup> Maurickx T and Taillard R., "Effect of TiN precipitates on the Mechanism of Bainitic Transformation in Microalloyed Steels", *Proceedings of the High "Nitrogen in Steels"*, Lille, May 1988.
- <sup>17</sup> Mukae S. et al., "Solution of TiN during Synthetic Weld Thermal Cycling and Heat Affected Zone Toughness in Low Carbon Steels", *Trans. of the Japan Welding Soc.*, Vol. 18, No. 2, Oct. 1987, pp. 58-68.
- <sup>18</sup> Nakanishi M. and Komizo Y. et al., "Development of High Toughness Steel Plates for Low Temperature Service by Dispersion with Nitride Particles and Oxide Particles", *IIW / IX-1281-83*.
- <sup>19</sup> Koda M. et al., "Relation between Dissolution Behaviour of TiN Precipitates and Austenitic Grain Size in Synthetic HAZ", Presented at the 108th ISIJ Meeting, Japan, Oct. 1984, Lecture No. S1265.
- <sup>20</sup> Lau T.W., North T.H. and Glover A.G., "Heat Affected Zone Properties of Ti-Bearing Steels: A Study of Microstructure", *Proc. of the 6th Int. Conf. on Offshore Mechanics and Arctic Eng. (OMAE-1987)*, Vol. III, Houston, Texas, USA, March 1987, pp. 57-69.
- <sup>21</sup> Verrier P., Maurickx T., Taillard R. and Garrigues G., "Effect of HAZ Microstructure on the Fracture Toughness of Offshore Microalloyed Structural Steels", *IIW Doc. IX-1645-91*, 1991.
- <sup>22</sup> Maurickx T. and Taillard R., "Effect of TiN Precipitates on the Mechanism of Bainitic Transformation in Microalloyed Steels", *IIW Doc. IX-1646-91*, 1991.

# Mikrostruktura in magnetne lastnosti zlitin v sistemu Sm-Fe-Ta

## Microstructure and Magnetic Properties of Sm-Fe-Ta Based Alloys

**B. Saje**, *Iskra-Magneti, Stegne 37, 61000 Ljubljana, Slovenija;*

*Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, 61000 Ljubljana, Slovenija*

**S. Kobe-Beseničar, Z. Samardžija D. Kolar**, *Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, 61000 Ljubljana, Slovenija*

**A.E.Platts, I.R.Harris**, *School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham, B 15 2TT, UK*

Z elektronsko mikroanalizo mikrostrukture in termomagnetno analizo so bile preiskane zlitine s sestavo  $Sm_2Fe_{17-x}Ta_x$  ( $0 < x < 2$ ). Opisan je postopek priprave  $Sm_2Fe_{17}$  faze, ki se uporablja za pripravo trdomagnetne spojine  $Sm_2Fe_{17}N_{3-y}$  v litem stanju z nizko vsebnostjo prostega mehkomagnetnega železa. Fazna modifikacija je bila dosežena z dodatkom 5 at% Ta, ki v nominalni sestavi  $Sm_2Fe_{17}$  zamenjuje železo. Tako dobljena zlitina je v litem stanju dvofazna in vsebuje  $Sm_2Fe_{17}$  fazo in Pauli paramagnetno  $TaFe_2$  heksagonalno Lavesovo fazo. Vsebnost preostalega prostega železa v liti strukturi se giblje okoli 0.5 ut.%, kar je bilo ugotovljeno z izotermalno magnetno analizo. S termomagnetno analizo vzorcev je bilo ugotovljeno, da obstaja območje trdne topnosti Ta v  $Sm_2Fe_{17}$  fazi, zaradi česar se Curiejeva temperatura te faze zviša.

*Ključne besede:* Sm-Fe-Ta, zlitine trajnih magnetov, spojine redkih zemelj in prehodnih elementov, elektronska mikroanaliza

*The microstructure and magnetic properties of  $Sm_2Fe_{17-x}Ta_x$  ( $0 < x < 2$ ) cast alloys were investigated by means of electron probe and thermomagnetic analysis. A process for obtaining the  $Sm_2Fe_{17}$  phase free of iron in the as-cast state is described. The method consists of adding 4 to 5 at.% of Ta in the melt. By this addition a two phase structure of the as-cast ingots consisting of  $Sm_2Fe_{17}$  phase and Pauli paramagnetic  $TaFe_2$  hexagonal Laves phase can be obtained. Approximately 0.5 wt.% of free iron in the cast ingot with 5 at.% of Ta addition was found by isothermal magnetic analysis. It was also shown that there is some solid solubility of Ta in the  $Sm_2Fe_{17}$  phase, which results in enhancement of the Curie temperature.*

*Key words:* Sm-Fe-Ta, permanent magnets alloys, rare earths-transition metal compounds, electron probe microanalysis

### 1 Uvod

Nitridi binarnih intermetalnih spojin redkih zemelj (R) in prehodnih elementov (M) so novi feromagnetni materiali, ki so se prvič pojavili v strokovni literaturi leta 1990<sup>1</sup>. Po mnenju strokovnjakov predstavljajo magnetne materiale bodočnosti, ker so njihove magnetne lastnosti enakovredne lastnostim spojine  $Nd_2Fe_{14}B$ , poleg tega pa imajo za 100 do 200°C višjo Curie-jevo temperaturo. To velja predvsem za spojino, kjer je redka zemlja Sm ( $Sm_2Fe_{17}N_x$ ,  $x = 0.3$ ), ki ima edina v seriji redkih zemelj preferenčni vektor magnetizacije v smeri c-osi romboedrične struk-

ture, kar je pogoj za doseganje visoke magnetokristalne anizotropije. Za primerjavo navajamo nekaj lastnih magnetnih lastnosti spojine  $Nd_2Fe_{14}B$  in  $Sm_2Fe_{17}N_x$  ( $Nd_2Fe_{14}B$ :  $T_c = 588$  K,  $M_s = 1.60$  T,  $H_a = 7.5$  T,  $(BH)_{max, teor.} = 509$  kJ/m<sup>3</sup>;  $Sm_2Fe_{17}N_x$ :  $T_c = 749$  K,  $M_s = 1.55$  T,  $H_a = 14$  T,  $(BH)_{max, teor.} = 472$  kJ/m<sup>3</sup>).

Izhodna binarna  $Sm_2Fe_{17}$  faza, ki se uporablja za pripravo nitrida, se tvori peritektično po reakciji  $L + Fe \rightarrow Sm_2Fe_{17}$ , kar je vedno povezano s prisotnostjo nezreagiranega prostega Fe in majhnega deleža  $SmFe_3$  ali  $SmFe_2$  faze v liti mikrostrukturi<sup>2</sup>. Predvsem prosto Fe kot mehkomagnetna

faza onemogoča doseganje optimalne trdomagnetne koercitivnosti, ki je pogoj za uporabo zlitine za permanentne magnete.

Eden od načinov znanih iz sistema Nd-Fe-B za doseganje monofazne zlitine ali pa zlitine, ki poleg osnovne trdomagnetne faze vključuje samo paramagnetne faze, ki ne reagirajo z razmagnetilnim poljem, je poleg homogenizacijskega žarenja in homogenizacije preko vmesne faze tudi fazna modifikacija z dodatkom legirnih elementov<sup>3,4</sup>. Z dodatkom tretjega elementa (iz skupine prehodnih elementov) lahko vplivamo na fazna ravnovesja tako, da se izognemo primarni tvorbi železa in pri tem poleg  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze dobimo v liti strukturi še eno od paramagnetnih faz. Dosedanje raziskave so se osredotočile na dodatek Ti in Nb<sup>5,6</sup>.

Titan tvori sicer antiferomagnetno intermediarno heksagonalno Lavesovo fazo  $\text{TiFe}_2$ , vendar z Neelovo temperaturo 272 K, kar pomeni, da bi bila pri sobni temperaturi uporabe v paramagnetnem stanju<sup>7</sup>. Raziskave vpliva Ti na fazna razmerja kažejo, da v ternernem sistemu Sm-Fe-Ti, fazi  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in  $\text{TiFe}_2$  ne kocksistira v termodinamičnem ravnovesju, ampak da so v liti mikrostrukturi vedno prisotne tudi ostale binarne ("kvaziternarne") feromagnetne faze. Poleg tega ne obstaja stehiometrična ternerna faza, ki bi tvorila nitrid primeren za permanentne magnete<sup>5</sup>.

Nb tvori Pauli paramagnetno heksagonalno intermediarno Lavesovo fazo  $\text{NbFe}_2$ <sup>7</sup>. Raziskave v sistemu Sm-Fe-Nb kažejo, da obstaja fazno ravnovesje med fazama  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in  $\text{NbFe}_2$  tako, da je možno pripraviti lito mikrostrukturo brez prostega Fe ali ostalih feromagnetnih faz<sup>6</sup>. Tako pripravljena zlitina je brez dodatnega homogenizacijskega žarenja uporabna za pripravo nitrida.

Naše delo se je osredotočilo na pripravo lite mikrostrukture brez prisotnosti sekundarnih feromagnetnih faz s postopkom fazne modifikacije. Literaturni pregled je pokazal, da med prehodnimi elementi z železom tvorijo intermediarne Lavesove faze poleg Ti in Nb tudi Zr, Mo, Hf, W in Ta<sup>8</sup>. Literaturnih podatkov o vplivu teh elementov na fazna ravnotežja v sistemu Sm-Fe-M (M = prehodni element) ni.

Glede na to, da sta fazi  $\text{HfFe}_2$  in  $\text{ZrFe}_2$  feromagnetni in da se fazi  $\text{WFe}_2$  in  $\text{MoFe}_2$  ne formirata kongruentno<sup>8</sup>, ampak peritektoidno, smo za raziskavo izbrali Ta. Razlogi za to so bili naslednji:

- Ta tvori z železom Pauli paramagnetno intermediarno heksagonalno Lavesovo fazo<sup>7</sup>.
- preiskave v sistemu Sm-Fe-Nb kažejo, da obstaja termodinamsko ravnovesje med  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in  $\text{NbFe}_2$ <sup>6</sup>.
- Nb in Ta tvorita izomorfen sistem s popolno topnostjo v celotnem koncentracijskem območju<sup>8</sup>.
- podobnost faznih diagramov Nb-Fe in Nb-Ta<sup>9</sup>.

Iz teh dejstev smo sklepali, da tudi v sistemu Sm-Fe-Ta obstaja koncentracijsko območje, v katerem sta  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in  $\text{TaFe}_2$  fazi v termodinamskem ravnovesju. Tako bi bilo možno pripraviti lito mikrostrukturo brez prostega železa in/ali ostalih feromagnetnih faz, ki bi bila brez nadaljnjega homogenizacijskega žarenja pripravljena za nitriranje in s tem za tvorbo nitrida tipa  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3,x}$ .

## 2 Eksperimentalno delo

Zlitine nominalne sestave  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ta}_x$  ( $0 < x < 2$ , at. %) so bile pripravljene z obločnim pretaljevanjem vzorcev mase 2 g v inerti atmosferi Ar očiščenega s Ti-getterjem.

Za pripravo vzorcev smo uporabili čiste elemente in sicer Sm (99.9%, Johnson Matthey), Fe (99.9%, Ventron) in Ta (99.9%, Plansee). Nominalni sestavi  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ta}_x$  ( $0 < x < 2$ ) smo dodali predhodno določen prebitok Sm za kompenzacijo izgub z odparevanjem. Vzorca so bili v obločni peči pretaljeni štirikrat, s čimer smo zagotovili mikro in makro homogenost porazdelitve konstituent v pripravljene zlitini.

Mikrostrukturo smo analizirali na vrstičnem elektronskem mikroskopu (JEOL JXA 840 A SEM/EPMA). Sestava prisotnih faz v zlitini je bila določena z EDX in WDX kvantitativno elektronsko mikroanalizo.

Termomagnetna analiza je bila izvedena z občutljivim magnetometrom-susceptometrom (Manics DSM8, občutljivost reda velikosti  $10^{-9}$  emu/g) v vakuumu in temperaturnem območju od 300 do 1000 K pri konstantnem magnetnem polju jakosti 2 kOe.

Izotermalna magnetna analiza je potekala v vakuumu pri konstantni temperaturi 550 K v območju jakosti magnetnega polja od 0 do 15 kOe.

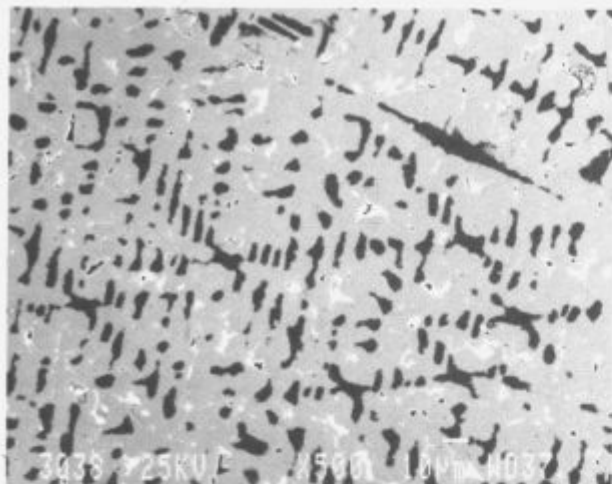
## 3 Rezultati in diskusija

Primerjava posnetkov mikrostruktur in analiza faz prisotnih v mikrostrukturi vzorcev je pokazala, da se delež faz in njihova sestava spreminja v odvisnosti od vsebnosti Ta v nominalni sestavi  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ta}_x$ . Na **sliki 1** je prikazana mikrostruktura zlitine brez dodatka tantalata z nominalno sestavo  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .

Morfologija mikrostrukture je tipična za lito stanje stehiometrične sestave z dendriti primarno kristaliziranega železa, ki so obdani s peritektično tvorjeno  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  fazo in z deležem s Sm bogate faze, ki je bila z WDX analizo identificirana kot  $\text{SmFe}_3$  faza. Ugotovitve so v skladu z dejstvom<sup>2</sup>, da je tvorba  $\text{SmFe}_3$  faze (ki bi jo glede na fazni diagram pri ravnotežnem ohlajanju pričakovali) zaradi hitrega ohlajanja zavrta zaradi neugodnih kinetičnih pogojev.

Mikrostruktorna analiza (podprta z ugotovitvami termomagnetne analize) je tudi pokazala, da se delež prostega železa in s Sm bogatih faz z naraščajočo vsebnostjo tantalata manjša (**slika 2**). Kvantitativna WDX analiza je potrdila, da dendriti železa vsebujejo do 0.5 at % Ta, kar je v skladu s faznim diagramom Ta-Fe<sup>9</sup>.

Z EDX in WDX analizo je bilo ugotovljeno, da je mikrostruktura vzorca nominalne sestave s 5 at % Ta sestavljena iz dveh faz (**slika 3**). Fazi sta bili identificirani kot  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in  $\text{TaFe}_2$ . Glede na relativno veliko vsebnost heksagonalne  $\text{TaFe}_2$  faze in njeno dendritsko morfologijo je najverjetneje optimalna vsebnost Ta za pripravo dvofazne izhodne zlitine za nitriranje nižja kot 5 at % Ta.



**Slika 1:** Mikrostruktura  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  litine ki prikazuje dendrite primarnega železa (črno),  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  fazo (sivo) in  $\text{SmFe}_2$  fazo (belo).  
**Figure 1:** An SEM micrograph (SE/BSE Comp. Image) of the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ -as-cast alloy showing dendrites of primary Fe (dark),  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (grey) and  $\text{SmFe}_2$  (white) phases.



**Slika 3:** Mikrostruktura Sm-Fe-Ta litine s 5 at.% Ta, ki prikazuje  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (sivo) in  $\text{TaFe}_2$  (belo) fazo.  
**Figure 3:** An SEM micrograph (SE/BSE Comp. Image) of the cast Sm-Fe-Ta alloy with 5 at.% of Ta showing  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (grey) and  $\text{TaFe}_2$  (white) phases.



**Slika 2:** Mikrostruktura Sm-Fe-Ta litine z 2 at.% Ta, ki prikazuje  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  fazo (sivo), dendrite primarnega železa (črno) in  $\text{SmFe}_2$  fazo (belo).  
**Figure 2:** An SEM micrograph (SE/BSE Comp. Image) of the cast Sm-Fe-Ta alloy with 2 at.% of Ta showing  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (grey), Fe (dark), and  $\text{SmFe}_2$  (white) phases.

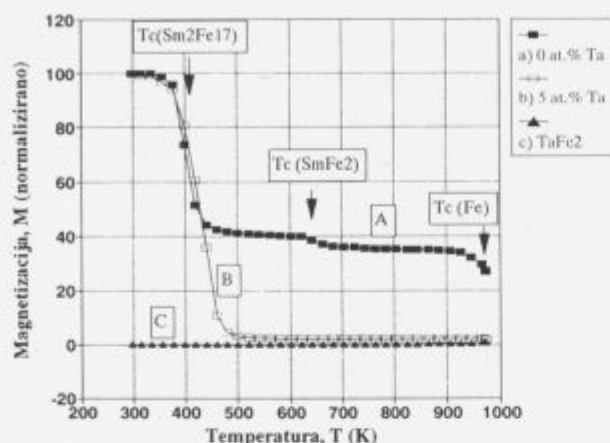
Za kvalitativno potrditev prisotnosti posameznih faz v liti mikrostrukturi je bila dodatno uporabljena termomagnetna analiza za določanje Curiejeve temperature feromagnetnih faz v vzorcu.

Razlika med vzorcem z nominalno sestavo  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in vzorcem s 5 at.% Ta je razvidna s slike 4. Na krivulji  $M = f(T)$  vzorca brez Ta (slika 4.a) so karakteristična tri kolena, ki ustrezajo Curiejevim temperaturam  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ,

$\text{SmFe}_2$  in Fe faze. Na krivulji, ki predstavlja termomagnetno analizo vzorca s 5 at.% tantalata (slika 4.b) lahko opazimo samo koleno, ki ustreza Curiejevi temperaturi  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze. Kot je bilo pričakovati, je termomagnetna analiza  $\text{TaFe}_2$  faze (slika 4.c) potrdila paramagnetno naravo intermediarne spojine.

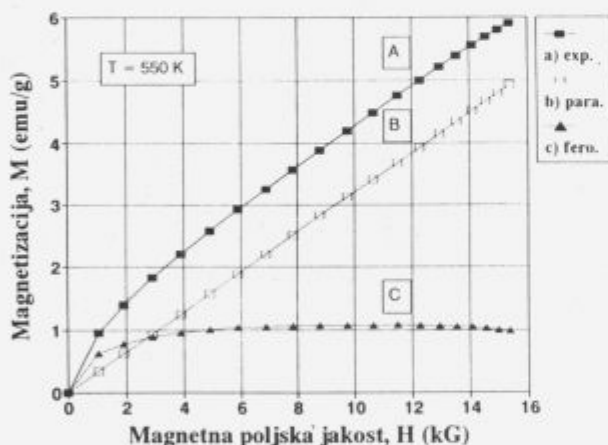
Iz slike 4 je tudi razvidno, da pri vzorcu s 5 at.% Ta pri temperaturah višjih od Curiejeve temperature  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze ni bilo doseženo popolno paramagnetno stanje zlitine glede na primerjavo z meritvijo  $\text{TaFe}_2$  spojine. Zato smo za kvantitativno analizo preostalega prostega železa ali železovih precipitativ, ki bi zaradi nehomogene porazdelitve kot posledice neravnovesnega ohlajanja še lahko bili prisotni v zlitini, uporabili izotermično magnetno analizo. Princip meritve izhaja iz metode, ki sta jo utemeljila Honda<sup>10</sup> in Owen<sup>11</sup> za določanje feromagnetnih nečistoč v paramagnetnih vzorcih, v sistemih redke zemlje-prehodne kovine pa jo je uporabil Liu s sodelavci<sup>12</sup>.

Na sliki 5 je prikazana tipična  $M = f(H)$  krivulja litine s 5 at.% Ta pri temperaturi 550 K. Temperatura, pri kateri je meritev potekala, je nad Curiejevo temperaturo  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze, tako da je njen prispevek k celotni izmerjeni magnetizaciji vzorca paramagneten. Za izračun vsebnosti preostalega prostega železa ali železovih precipitativ v merjeni zlitini smo ločili feromagneten (slika 5.c) in paramagneten (slika 5.b) prispevek k izmerjeni magnetizaciji vzorca (slika 5.a) s predpostavko, da so prosto železo oz. železovi precipitativi dovolj veliki, da z magnetnim poljem ne interagirajo superparamagnetno, da so pri jakostih magnetnega polja nad 8 kG magnetno nasičeni in da je glede na majhno topnost Ta v Fe (0.5 at%) njihova magnetizacija približno enaka magnetizaciji čistega železa.



Slika 4: Normalizirane termomagnetne krivulje za a) litino  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , b) litino Sm-Fe-Ta s 5 at.% Ta in c) litino  $\text{TaFe}_2$

Figure 4: Normalized thermomagnetic curves for a) as-cast Ta free  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  alloy, b) as-cast Sm-Fe-Ta alloy with 5 at.% of Ta and c)  $\text{TaFe}_2$  as-cast alloy.



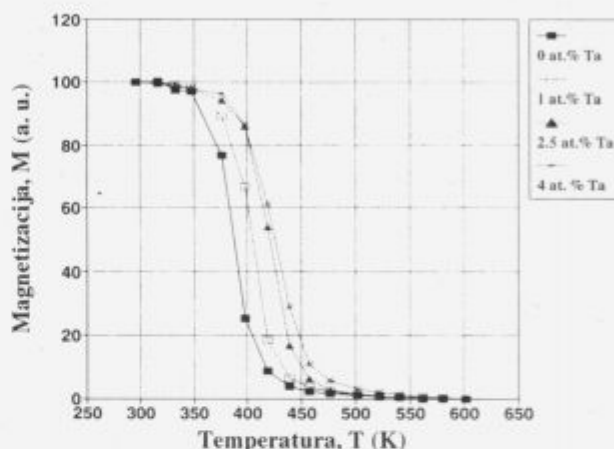
Slika 5: Magnetizacija Sm-Fe-Ta litine s 5 at.% Ta v odvisnosti od jakosti magnetnega polja pri 550 K. Krivulje predstavljajo a) izmerjeno magnetizacijo vzorca, b) paramagnetni prispevek, c) feromagnetni prispevek.

Figure 5: Magnetization as a function of applied field of the as-cast Sm-Fe-Ta alloy with 5 at.% of Ta measured at 550 K. The curves shown represent a) measured magnetization of the sample, b) paramagnetic contribution, c) ferromagnetic contribution.

Feromagnetni prispevek k izmerjeni magnetizaciji vzorca znaša 1.04 emu/g. Izračun je pokazal (pri upoštevanju magnetizacije čistega železa pri temperaturi 550 K, ki je 208 emu/g<sup>13</sup>), da je preostalega železa v zlitini s 5 at.% Ta 0.5 ut%. Glede na to, da železo topi 0.5 at.% Ta s čimer se nasičena magnetizacija zmanjša, je najverjetneje, da je celotna vsebnost prostega železa v vzorcu še nižja.

Termomagnetna analiza je pokazala tudi naraščanje Curiejeve temperature v odvisnosti od naraščanja vsebnosti

Ta v  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  fazi, kar je razvidno iz slike 6. Rezultat nakazuje, da obstaja določena trdna topnost Ta tudi v  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  fazi, ki vpliva na spremembo Fe-Fe medatomskih razdalj, kar zaradi vpliva na Fe-Fe izmenjalno interakcijo oziroma Fe-Fe koeficient molekularnega polja ( $n_{FF}$ ), vodi k povečanju Curiejeve temperature  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze.



Slika 6: Termomagnetne krivulje normalizirane glede na Curiejevo temperaturo  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze za Sm-Fe-Ta litine z a) 0, b) 1 in c) 2.5 at.% Ta.

Figure 6: Thermomagnetic curves normalized with respect to  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  phase for as-cast Sm-Fe-Ta alloys with a) 0, b) 1, c) 2.5 and d) 4 at.% of Ta

#### 4 Sklepi

Opisan je postopek za pripravo zlitine, ki v litem stanju poleg  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze primerne za pripravo trdomagnetne spojine  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-x}$ , vsebuje samo še Pauli paramagnetno  $\text{TaFe}_2$  heksagonalno Lavesovo fazo. Modifikacija strjevanja je bila dosežena z dodatkom 5 at.% tantalata, ki v nominalni sestavi  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  zamenjuje železo. Z izotermično magnetno analizo je bilo pokazano, da je vsebnost železa in ostalih potencialnih mehkomagnetnih faz, ki so posledica nehomogenosti, nižja od 0.5 ut. %.

Pokazali smo tudi, da dodatek Ta v zlitini zaradi določene trdne topnosti povzroči naraščanje Curiejeve temperature  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze.

#### 5 Literatura

- Coey, J.M.D., Sun, H., *J. Mag. Mag. Mat.* 87, (1990), L251.
- Buschow, K.H.J., *J. Less Comm. Met.*, 25, (1971), 131.
- Zhang, X., Ph. D. Thesis, University of Birmingham,



(1992).

- <sup>4</sup> Liu, W.L., Liang, Y.L., Ma, B.M., Bounds, C.O., IEEE Trans. Magn., 28, (1992), 2154.
- <sup>5</sup> Reinsch, B., Grieb, B., Henig, E.T., Petzow, G., IEEE Trans. Magn., 28, (1992), 2832.
- <sup>6</sup> Platts, A.E., Harris, I.R., Coey, J.M.D., J. Alloys Comp., 185, (1992), 251.
- <sup>7</sup> Ikeda, K., Nakamichi, T., J. Phys. Soc. Jap., 39, (1975), 963.
- <sup>8</sup> Massalski, T., Binary Alloy Phase Diagrams, ASM Int., Materials Park, Ohio, (1990).
- <sup>9</sup> Kubaschewski, O., Iron-Binary Phase Diagrams, Springer, Berlin, (1982).
- <sup>10</sup> Honda, K., Ann. Physik, 32, (1910), 1027.
- <sup>11</sup> Owen, M., Ann. Physik, 37, (1912), 657.
- <sup>12</sup> L. Yi et al, Proc. 12 th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Canberra, July 1992, 360.
- <sup>13</sup> Gmelins, Handbuch der Anorganischen Chemie, Nr.:59, Magnetische Werkstoffe, Verlag Chemie, Weinheim, 1959.



## AES karakterizacija površinske segregacije antimona v neorientirani elektro pločevini

### AES Characterization of Antimony Surface Segregation in Non-oriented Electrical Steel

**M.Jenko, F.Vodopivec, M.Godec, D.Steiner**, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana;*

**B.Praček**, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61111 Ljubljana;*

**L. Kosec**, *Odsek za metalurgijo in materiale, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

*Segregacijo antimona na površini razogljicene neorientirane elektro pločevine mikrolegirane z 0.05 in 0.1% Sb smo raziskali z eksperimentalno metodo osnovano na spektroskopiji Augerjevih elektronov, ki smo jo že prej razvili v ta namen. V temperaturnem področju od 500 do 850°C smo določili kinetiko rasti segregirane plasti antimona. Ocenili smo difuzijski koeficient antimona v siliciranem feritu in izračunali aktivacijsko energijo difuzije. Na osnovi dobljenih rezultatov smo razložili vpliv antimona na rast rekristaliziranih zrn.*

*Ključne besede: neorientirana elektro pločevina, antimon, površinska segregacija, termodinamika segregacije, rekristalizacija*

*Antimony surface segregation in decarburized non-oriented silicon steel doped with 0.05 wt.% Sb and 0.1 wt. %Sb was investigated by a previously developed experimental method, based on Auger Electron Spectroscopy, its kinetics was determined in the temperature range from 500 to 850°C. The diffusion coefficient and activation energy of antimony in bulk was also determined. The influence of antimony on the growth of recrystallized grains was discussed from obtained results.*

*Key words: non-oriented silicon steel, antimony, surface segregation, segregation thermodynamics, recrystallization.*

#### 1 Uvod

Za lastnosti kovin in zlitin so pri njihovem procesiranju in uporabi zelo pomembna struktura in sestava površin, mejnih ploskev ter faznih mej. V posameznih fazah proizvodnega procesa po le-teh segregirajo različni elementi; so pa lahko tudi startna točka za različne transformacije v trdnem.

Nekateri elementi lahko selektivno vplivajo na procese, ki se začnejo na površinah npr. na adsorpcijo, oksidacijo, korozijo, katalizo, trenje in obrabo; medtem ko so krhkost materiala, lezenje, rekristalizacija in sintranje v direktni povezavi s sestavo na mejnih površinah. Tudi v primeru zelo čistih kovin, določeni legirni elementi in elementi, prisotni kot nečistoče v sledih, segregirajo po mejnih in prostih površinah in lahko po določeni toplotni obdelavi ali pri uporabi v korozivnem procesu povzročijo krhkost materiala (1). Segregacija pomeni v metalurgiji

poleg pojava pri strjevanju tudi proces, ki poteka v trdnem: adsorpcijo (1). Adsorbirani delci so vezani na površino z dipolnimi silami ali z van der Waalsovimi silami (fizisorpcija; energija vezi je 30 kJ/mol ali 0.3 eV na delec) ali pa pride do kemijske vezave -kovalentna vez (kemisorpcija; energija vezi je 500kJ/mol ali 5 eV na delec)(2).

Raziskave segregacij na površinah in po mejah zrn kovin in zlitin so bile možne šele z razvojem metod za karakterizacijo površin trdnih snovi (3). Najbolj razširjena je prav gotovo spektroskopija Augerjevih elektronov - AES metoda, ki je tudi edina, ki je na razpolago v slovenskem prostoru (4).

Literaturni podatki kažejo, da segregirajo pretežno elementi od IV A do VI A skupine periodnega sistema elementov, torej elementi z majhno površinsko energijo, **slika 1(1)**.

Slika 1: Z metodo AES določeni elementi, ki segregirajo v železu. Šrafirana polja označujejo povzročitelje krhkosti (1).

Figure 1: Table of elements observed by AES, which segregate in iron. Those known cause embrittlement are shown on a dotted ground (1).

Iz literature in naših eksperimentalnih dognanj je znano, da majhni dodatki antimona v silicijeva jekla ugodno vplivajo na magnetne lastnosti neorientirane elektro pločevine. Možna razlaga tega pojava je, da Sb, ki segregira po mejah zrn in po prostih površinah, vpliva na rast rekristaliziranih zrn s tem, da zavira rast zrn s kristalografsko orientacijo (111) v smeri valjanja pločevine in s tem vpliva na zmanjšanje vatnih izgub(5-10).

Neorientirana elektro pločevina se uporablja v velikih količinah, preko 10<sup>7</sup> ton letno. Vse večje zahteve po energijsko zmogljivejših elektromotorjih in transformatorjih vzpodbujajo vedno nove raziskave in razvoj neorientiranih elektro pločevin z visoko permeabilnostjo in nizkimi vatnimi izgubami ob čim nižjih proizvodnih stroških.

Namen raziskave je bil določiti kinetiko segregacije antimona in vpliv Sb na rast rekristaliziranih zrn v neorientirani elektro pločevini.

## 2 Eksperimentalno delo

Iz enakega osnovnega materiala smo izdelali tri vrste silicijevih jekel, ki so se razlikovala med seboj le po vsebnosti antimona.

Tabela 1: Kemijska sestava preiskovanih jekel v ut. %

Oznaka	C	Mn	Si	S	Al	Sb
A	0.005	0.18	1.85	0.001	0.19	0.05
B	0.004	0.20	1.94	0.001	0.11	0.1
*	0.004	0.22	2.12	0.001	0.19	-

\* primerjalno jeklo brez antimona

Jekla smo ulili v ingote, ki smo jih vroče izvaljali v trakove do debeline 2.5mm. Trakove smo razogljčili in hladno izvaljali, z vmesnim rekristalizacijskim žarjenjem do končne debeline 0.5 mm s 60 % stopnjo hladne deformacije.

Za študij kinetike površinskih segregacij kovin in zlitin smo razvili novo eksperimentalno metodo, ki smo jo podrobneje opisali v naših prejšnjih objavah (11-15). Spektro-

meter Augerjevih elektronov PHI, Model SAM 545 A smo dodatno opremili. Vzorec dimenzij 3×30×0.1mm smo vgradili v vakuumsko posodo spektrometra in elektro uporabno žarili. Debelejših vzorcev ne moremo uporabiti zaradi omejitev, ki nastopijo pri elektro uporabnem segrevanju vzorca v ultra visokem vakuumu. Temperaturo smo kontrolirali s termočlenom Fe-CuNi, premera 0,1mm, ki smo ga točkovno privarili na zadnjo stran vzorca v neposredno bližino analiznega mesta. Površino vzorca smo pred začetkom AES meritev, v vakuumski posodi spektrometra očistili z ionskim jedkanjem med cikličnim segrevanjem. Na ta način smo lahko na površini odstranili večino nečistoč. V temperaturnem področju od 300 do 500°C segregira na površini ogljik, ki se pri višjih temperaturah raztaplja v feritu. Debelino segregirane plasti antimona na površini vzorca (4,16) smo ocenili s profilno AES analizo. Hitrost jedkanja antimona smo ocenili s primerjavo hitrosti jedkanja tanke plasti antimona znane debeline (16). Po končanem eksperimentu smo površino vzorca očistili z Ar<sup>+</sup> ioni in s ponovnim žarjenjem znova zasledovali nastanek segregacije na površini. Tako smo lahko brez poseganja v vakuumsko posodo spektrometra en vzorec uporabili za več poskusov. AES analize so bile izvedene s statičnim elektronskim curkom 3keV / 1μA, premera 45 μm pri vpadnem kotu 30°. Ionsko jedkanje je potekalo z Ar<sup>+</sup> ioni, energije 1 keV in 3 keV, pri gostoti ionskega toka 0,138Am<sup>-2</sup> merjeni pri vpadnem kotu 47°.

Občutljivost AES metode je 0,1 at.%, relativna natančnost pa 0,5% (4).

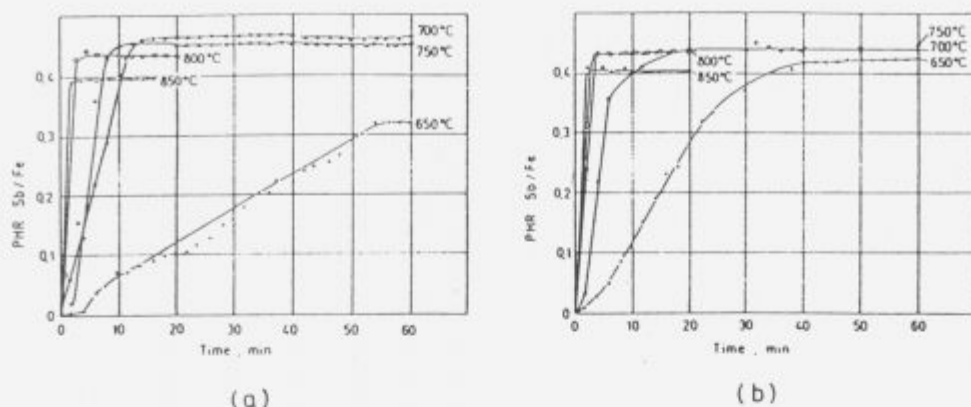
Kinetiko segregacije antimona na površini vzorca smo določili z direktnimi meritvami, to je z zasledovanjem časovnega poteka spremembe razmerja intenzitet prehodov Augerjevih elektronov Sb(M<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub>) in Fe(LM<sub>2,3</sub>V) pri kinetičnih energijah 454 eV za Sb in 651 eV za Fe.

## 3 Rezultati

Kinetika segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine z vsebnostjo 0.05 % Sb in 0.1% Sb pri konstantnih temperaturah 650, 700, 750, 800 in 850°C je

prikazana na sliki 2.

Vsebnost antimona v neorientirani elektro pločevini, to je v masivnem materialu je 0,02 at. % za A in 0,04 at. % za B, kar je pod mejo občutljivosti AES metode. Rast segregirane plasti antimona smo z metodo AES lahko zasledovali šele pri procesu segrevanja, pri temperaturah T ≥ 600°C. Antimon prične na površini neorientirane



Slika 2: Kinetika segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine pri temperaturah 650, 700, 750, 800 in 850°C: (a) za jeklo z vsebnostjo 0.05% Sb, (b) za jeklo z 0.1% Sb (15).

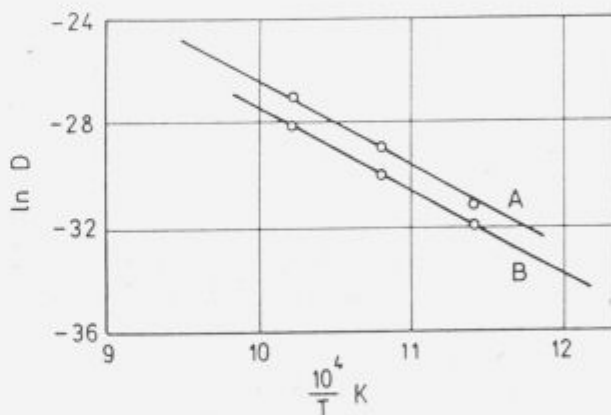
Figure 2: Kinetics of antimony surface segregation at temperatures of 650, 700, 750, 800 and 850°C in non-oriented silicon steels: (a) alloyed with 0.05% wt. Sb; (b) alloyed with 0.1 wt.% Sb.

elektro pločevine segregirati z zaznavno hitrostjo pri 600°C in doseže maksimalno vrednost pri 700°C, s koncentracijo okrog 17 at.% Sb. Pri višjih temperaturah ( $T \geq 750^\circ\text{C}$ ) je debelina segregirane plasti antimona na silicijevem jeklu z 0.05% Sb nekoliko nižja, kar si lahko razlagamo s pojavom maksimuma reverzibilne segregacije, oziroma z odparevanjem antimona. Nasprotno pa se debelina segregirane Sb plasti pri jeklu z 0.1% Sb prične zmanjševati pri  $T \geq 850^\circ\text{C}$ .

S profilno AES analizo smo ocenili debelino segregirane plasti antimona na površini obeh neorientiranih pločevin, nastalih po 30 minutah žarjenja na 700°C. Ocenjena vrednost debeline segregirane plasti Sb je 0.3 nm, kar je enako izračunani vrednosti debeline za 1 monoplast antimona. Debelino ene monoplasti antimona smo izračunali s pomočjo atomske mase in gostote  $d = (M/N_A)^{1/3}$ , pri čemer je:  $d$  - poprečna debelina monoplasti,  $M$  - molska ali atomska masa  $\rho$  - gostota snovi in  $N_A$  - Avogadrovo število (2). Hitrost jedkanja antimona smo ocenili z jedkanjem tanke naparjene Sb plasti znane debeline (11).

Iz kinetike segregirane plasti antimona na površini neorientirane elektro pločevine A (0.05% Sb) in B (0.1% Sb) in temperaturne odvisnosti smo v temperaturnem intervalu 650-750°C z uporabo Crankove enačbe (17)  $C_s = 2c_0(Dt/\pi)^{1/2}$ , kjer pomeni:  $c_s, c_0$  - koncentraciji antimona na površini oziroma v masivnem materialu,  $D$  - difuzijski koeficient antimona v masivnem materialu in  $t$  - čas; izračunali difuzijski koeficient antimona v masivnem materialu. Za obe jekli smo s pomočjo Arrheniusovega grafikona, prikazanega na sliki 3 določili aktivacijsko energijo difuzije antimona v osnovnem materialu.

Aktivacijska energija difuzije antimona v siliciranem feritu je za jeklo A z 0.05% Sb enaka 284 kJ/mol in za jeklo B z 0.1 % Sb 274 kJ/mol. Frekvencijski faktor  $D_0$

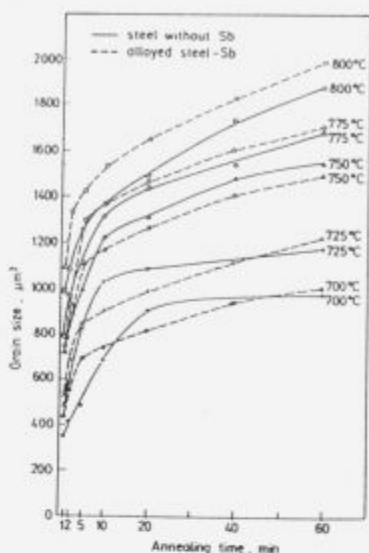


Slika 3: Arrheniusov grafikon za jekli z 0.05% Sb (A) in z 0.1% Sb (B)

Figure 3: Arrhenius plots for steels doped with 0.05 wt.% Sb (A) and with 0.1 wt.% Sb (B).

smo izračunali iz enačbe, ki jo podaja Nishida (18):  $\ln D_0 = 9.3 \times 10^{-5} Q - 25.9$  (18). Antimon segregira na površini neorientirane elektro pločevine v temperaturnem področju, v katerem poteka tudi proces rekristalizacije, ki je bistven pri izdelavi le-te. Torej lahko vpliva na tvorbo teksture in s tem posredno na zmanjšanje izgub. Raziskali smo vpliv antimona na rast rekristaliziranih zrn tako, da smo raziskali dve jekli iz enakih osnovnih surovin, od tega je bilo, eno mikrolegirano z antimonom. V temperaturnem področju od 700 do 800°C smo določili velikost rekristaliziranih zrn v obeh preiskovanih jeklih, slika 4 (23).

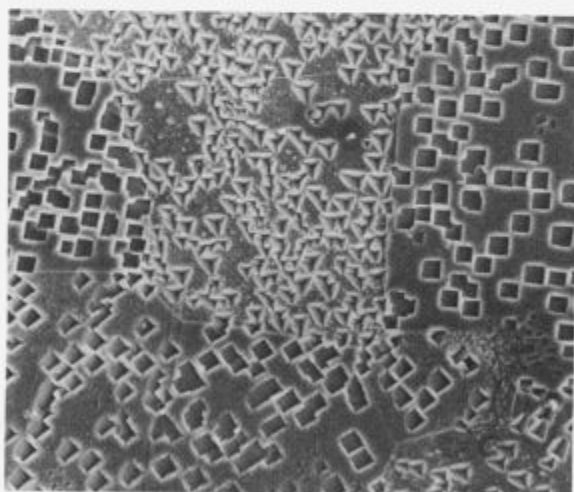
Iz rezultatov te raziskave je mogoče sklepati, da je v jeklu z antimonom nastanek rekristalizacijskih kali počasnejši kot v jeklu brez antimona. Zato so zrna po končani rekristalizaciji večja v jeklu z kot v jeklu brez antimona, kar si razlagamo z dejstvom, da je v prvem primeru mogoča rast kali v deformiranem matriksu daljše obdobje (21-23).



Slika 4: Odvisnost med trajanjem žarjenja in velikostjo zrn za jekli z 0.05 % Sb in brez Sb.

Figure 4: Grain size in dependence of annealing time for steels with 0.05 wt.% Sb and without Sb.

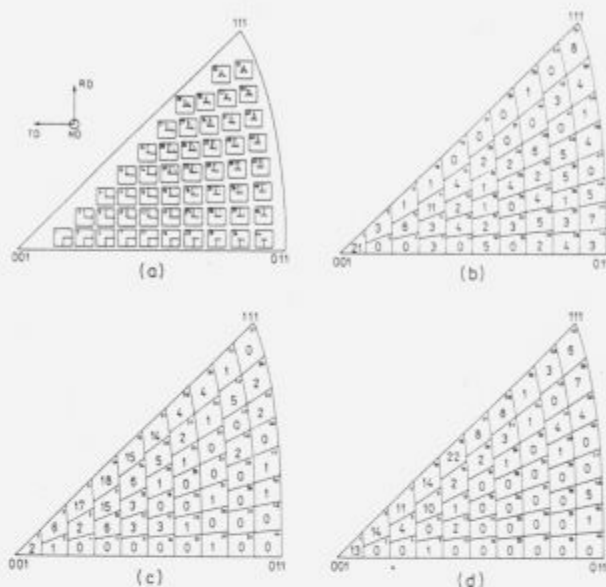
Z uporabo jedkala in postopka opisanega v referencah (24, 25) smo dobili jedkalne figure, katerim smo z SEM posnetki v vrstičnem mikroskopu, **slika 5**, določili približno kristalografsko orientacijo zrn, z ozirom na smer valjanja in prostorskim kotom  $\pm 5^\circ$ , v vzorcih obeh jekel z antimonom in v primerjalnem jeklu z enako deformacijsko in toplotno obdelavo. Dobljene jedkalne figure smo primerjali s figurami standardnega stereografskega trikotnika **slika 6**.



Slika 5: SEM posnetek jedkalnih figur na vzorcu silicijevega jekla z 0.05% Sb.

Figure 5: SEM micrograph of etch figures on non-oriented silicon steel doped with 0.05 % Sb.

Iz **slike 6** je razvidno, da je gostota zrn z magnetno mehko lego blizu ploskve (100) veliko večja v jeklu legiranim z 0.05% Sb (b) kot v v obeh ostalih preiskovanih jeklih.



Slika 6 : Lega jedkalnih figur kristalnih zrn z ozirom na pravokotno projekcijo jedkalnih figur v standardnem trikotniku (a); število zrn s prostorsko orientacijo in prostorskim kotom  $\pm 5^\circ$  za neorientirano elektro pločevino legirano z: 0.05 % Sb, (b) z 0.1 % Sb (c) in za primerjalno jeklo brez Sb (d).

Figure 6: Positions of ND projections of etch figures in standard triangle (10) (a); number of grains with the space orientation within space angle  $\pm 5^\circ$  for non-oriented silicon steel doped with 0.05 wt.% Sb (b); 0.1 wt.% Sb(c); and for a comparative steel without antimony(d).

#### 4 Zaključek

Določili smo kinetiko segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine z 0,05% Sb in 0.1 %Sb pri temperaturah 650, 700, 750 in 800°C.

Antimon prične segregirati na površini obeh neorientiranih pločevin z zaznavno hitrostjo pri temperaturi 600°C.

Debelina segregirane plasti z naraščajočo temperaturo narašča in doseže maksimalno vrednost, približno 1 monoplast, pri 700°C.

Z naraščajočo temperaturo ( $T \geq 750^\circ\text{C}$ ) debelina segregirane plasti za jeklo A upada, medtem ko prične za jeklo B upadati pri  $T \geq 850^\circ\text{C}$ .

Rezultati raziskave rasti rekristaliziranih zrn v silicijevih elektro pločevinah kažejo, da segregacija antimona po mejah zrn vpliva na nastanek rekristalizacijskih kali in predpostavljamo, da površinska segregacija vpliva na rekristalizacijo s tem, da zniža površinsko energijo zrn z nizkim indeksom prostorske orientacije in povzroča njihovo rast in formiranje teksture, kar povzroča znižanje vatnih izgub.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> E. D. Hondros, M. P. Seah, Interfacial and Surface Microchemistry, Chpt. 13, str. 856, v knjigi R.W. Cahn, P.Haasen, Edts., Physical Metallurgy, North Holland Physics, Amsterdam 1983. G.Lyudkovski, P.K.Rastogi, M. Bala, Journal of Metals, 1 (1986) 18-26.
- <sup>2</sup> M.Wutz,tz, A.Adam, W.Walcher, Theorie und Praxis der Vakuum technik, Friedr. Vieweg & Sohn, Wiesbaden 1989.
- <sup>3</sup> S.Hofmann, Vacuum 40, 1/2, 9 (1990).
- <sup>4</sup> L.E.Davis, N.C. Mac Donald, P.W.Palmbereg, G.E. Riach, R.E.Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Eden Prairie 1976.
- <sup>5</sup> F.E.Luborsky, J.D.Livingstone, G.V.Chin: Magnetic properties of Metals and Alloys, Chpt. 26, str.1698, v knjigi R.W.Cahn, P.Hassen Edts., Physical Metallurgy, North-Holland Physic, Amsterdam 1983.
- <sup>6</sup> G.Lyudkovski, P.K.Rastogi, M. Bala, Journal of Metals, 1 (1986) 18
- <sup>7</sup> P.Marko, A.Solyom, V.Frič, J.Mag.Mag.Mat. 41,74 (1984).
- <sup>8</sup> H. Shimanaka, Y.Ito, K.Matsumura, B.Fukuda, J.Mag.Mag.Mat. 26,57 (1982).
- <sup>9</sup> F.Vodopivec, F.Marinšek, M.Torkar, F.Grešovnik, B.Praček: Poročilo Metalurškega inštituta 88-034/I, Ljubljana 1988.
- <sup>10</sup> F.Vodopivec, F.Marinšek: Poročilo Metalurškega inštituta 89-039/I, Ljubljana 1989.
- <sup>11</sup> F.Vodopivec, F. Marinšek, D.Gnidovec, B.Praček, M.Jenko, J.Mag.Mag.Mat. 97, 281 (1991).
- <sup>12</sup> M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, Žel. zbor.25, 3(1991).
- <sup>13</sup> M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, Kovine,zlitine, tehnologije, 26, 1-2(1992) 201-204
- <sup>14</sup> M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, Vacuum 43 (1992) 449.
- <sup>15</sup> M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, App. Surf. Sci. 70/71 (1993) 118-122
- <sup>16</sup> M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, M.Godec, D.Steiner, AES studies of antimony surface segregation in non-oriented silicon steel, J. Magn. Magn. Mater.(1994) v tisku
- <sup>17</sup> M.P.Seah, W.A. Dench, Surf.Interface Anal. 1,2 (1979).
- <sup>18</sup> J.Cranck, The Mathematics of diffusion, Claredon, Oxford 1967.
- <sup>19</sup> K.Nishida H.Murohashi, T.Yamamoto, Trans. Jpn. Inst. Met (1979) 269.
- <sup>20</sup> G.Bruggeman, J.Roberts, J.Met. 20, 8, 54 (1968).
- <sup>21</sup> F.Vodopivec, M.Jenko, A.Rodič, B.Breskvar, Poročila Inštituta za kovinske materiale in tehnologije, 92-14 in 92-54/I, Ljubljana 1992
- <sup>22</sup> F.Vodopivec, M.Jenko, A.Rodič, B.Breskvar, Kinetics of Recrystallized Grain Growth in Fe-Si Steel, J. Magn. Magn. Mater, v tisku.
- <sup>23</sup> D.Steiner, M.Jenko, F.Vodopivec, L.Kosec, M.Godec, Kovine, zlitine tehnologije 28, 1-2 (1994) v tisku.
- <sup>24</sup> M.Godec, M.Jenko, M.Lovrečič, F.Vodopivec, L.Kosec, Kovine, zlitine, tehnologije 28, 1-2 (1994) v tisku.
- <sup>25</sup> A.Bottcher, T.Gerber, K.Lücke, Materials Science and Technology 8 (1992) 16.





## Vodenje tehnoloških procesov v jeklarni s pomočjo mreže osebnih računalnikov

### Management of Technological Processes in a Steel Plant by a Network of Personal Computers

J. Šegel, A. Vučko, L. Ranc, *Metal Ravne, Ravne na Koroškem*

*Računalniška podpora tehnološkim procesom se razvija in dopolnjuje na osnovi vse večjih zmogljivosti mikro računalnikov ter neprekinjenim prizadevanjem za znižanje stroškov, povečanje produktivnosti in izboljšanje kakovosti izdelkov. Programska rešitev CMC (Computer Meltshop Control) je zasnovana na lokalni mreži osebnih računalnikov. Uporaba računalnika v jeklarni se uveljavlja pri znižanju stroškov, povečanju produktivnosti in izboljšanju kakovosti jekla.*

*Ključne besede: elektrojeklarna, računalnik, tehnologija, proces*

*Computer support for technological processes has been developed and completed on the basis of all higher capacities of micro computers and a continuous effort to reduce costs, increase productivity and to improve products' quality. Program solution of CMC (Computer Meltshop Control) is devised on a local network of personal computers. Computer application in a steel plant is very adequate for cost reduction, increase of productivity and improvement of steel quality.*

*Key words: steel plant, computer, technology, process*

#### 1 Značilnosti razvoja

V Železarni Ravne je bila že leta 1977 uvedena uporaba procesnega računalnika na EOP(1). Kasneje se je računalniška podpora razširila na ponovno tehnologijo, v kemijski laboratorij, EPŽ in na vrsto specifičnih potreb jeklarnе. Vmes je bil zamenjan osrednji procesni računalnik.

Za računalniško tehnologijo je značilna izredno visoka razvojna stopnja in kratka življenjska doba opreme. Stroški vzdrževanja stare računalniške opreme z leti močno naraščajo. Tako na Ravnah prehajamo na drugo zamenjavo procesne računalniške opreme, ki sloni na mreži osebnih računalnikov. Podoben razvoj teče tudi v svetu (2,3) in se nanaša na aparaturne, programske in komunikacijske možnosti.

V sklopu prizadevanja za znižanje stroškov proizvodnje v jeklarni se uporaba računalnika v jeklarni uveljavlja pri:

- zmanjšanju porabe ferolegur
- zmanjšanju specifične porabe energije
- skrajšanju časa od prehoda do preboda
- zanesljivejšemu obvladovanju kakovosti proizvodnje in izdelkov

- izboljšanju fleksibilnosti proizvodnje.

#### 2 Struktura in modularnost računalniške rešitve

Tudi na jeklarskem področju se uveljavlja koncept CIM (Computer Integrated Manufacturing), ki mu bolj ustreza oznaka TIM (Technically Integrated Melfing)(4).

Značilnosti razvoja izhajajo iz:

- hitre stopnje povečanja moči mikro računalnikov, osebnih računalnikov in komunikacij
- ugodnega razmerja cena / zmogljivost
- odprte arhitekture in modularnosti celotne računalniške opreme, ki jo je mogoče dobro prilagoditi potrebam posameznega procesa
- izredno obširne programske podpore PC okolju.

#### 3 Računalniška rešitev - CMC

V Metal RAVNE je bila razvita računalniška programska rešitev CMC (Computer Meltshop Control), za lastne potrebe in za potrebe drugih jeklarn.

Osnovana je na večjem številu osebnih računalnikov povezanih v lokalno računalniško mrežo (PC-LAN). Posamezni PC so povezani tudi s krmilniki procesov, kvantometrom in raznimi instrumenti. Računalniška mreža

PC LAN je hierarhično povezana z višjim in nižjim računalniškimi nivojem.

Razvejana aplikacijska oprema pokriva funkcije in naloge prikazane na **sliki 1**. Programski sklopi se uporabljajo zaporedoma, kot teče proizvodni proces (**slika 2**). Posameznih programov in detajlov ni mogoče predstaviti v članku. Za ilustracijo si lahko ogledamo glavni menu na **sliki 3**, ki je na razpolago posameznemu uporabniku le v takšnem obsegu, kot ga potrebuje.



Slika 1: Funkcije programov CMC  
Figure 1: Functions of CMC programs

Pomembna značilnost CMC je tudi velika prilagodljivost na opremljenost in potrebe posamezne jeklarne. Primer rešitve za manjšo jeklarno je na **sliki 4**.

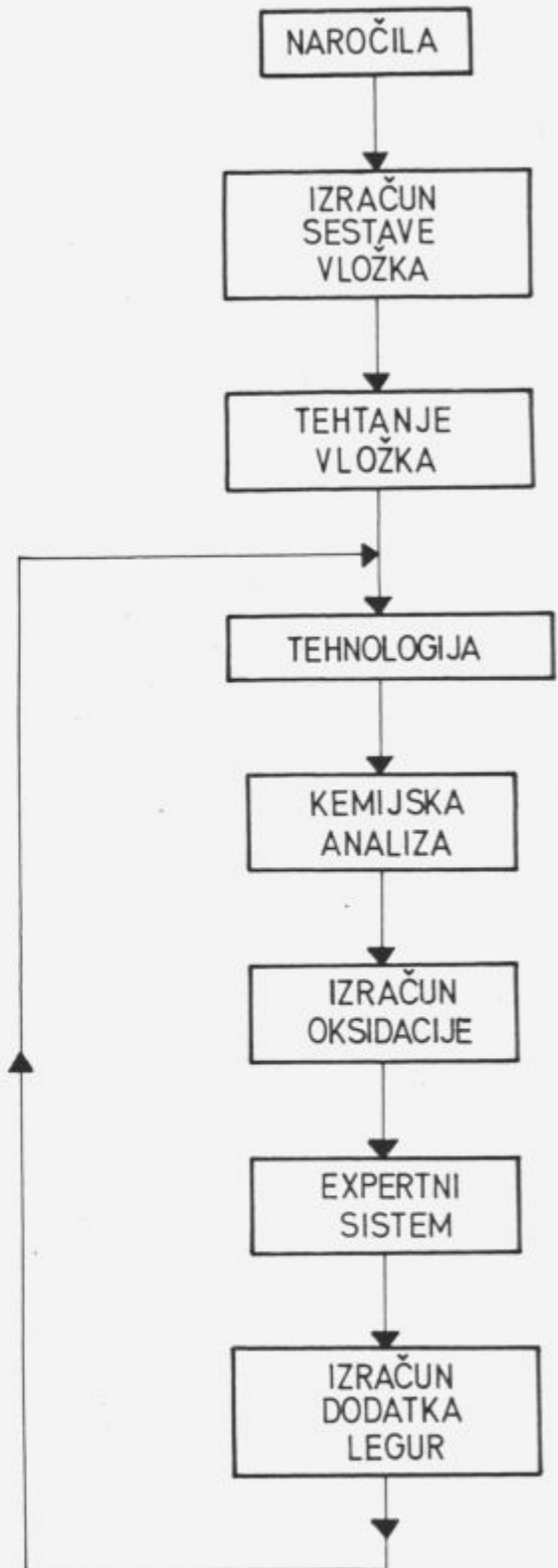
#### 4 Fleksibilnost proizvodnje in CMC

Za Metal Ravne je značilen izredno pester proizvodni program, ki zajema več sto vrst zelo različnih jekel. Pri tem je potrebno dobro obvladovati tehnologijo izdelave jekla. Ob fleksibilnem prilagajanju proizvodnje na posebne kakovostne zahteve kupcev se ta pomen še povečuje.

Zanesljivost in fleksibilnost proizvodnje jeklarne se poveča z uporabo računalnika, ki vsebuje metalurško tehnologijo izdelave jekla, matematične optimizacije legiranja in dinamičnega prilagajanja sestave jekla na posebne zahteve kaljivosti in drugih lastnosti jekla.

#### 5 Literatura

- 1 J. Šegel: Approaches to computer control in melshop steel-making, third international iron and steel congress, Chicago, USA, 1978
- 2 W. A. Kolb: Integrated computer systems for E AF melt shop operations, Symposium Process Control System for Electric Furnace Steelmaking, Toronto, 1991

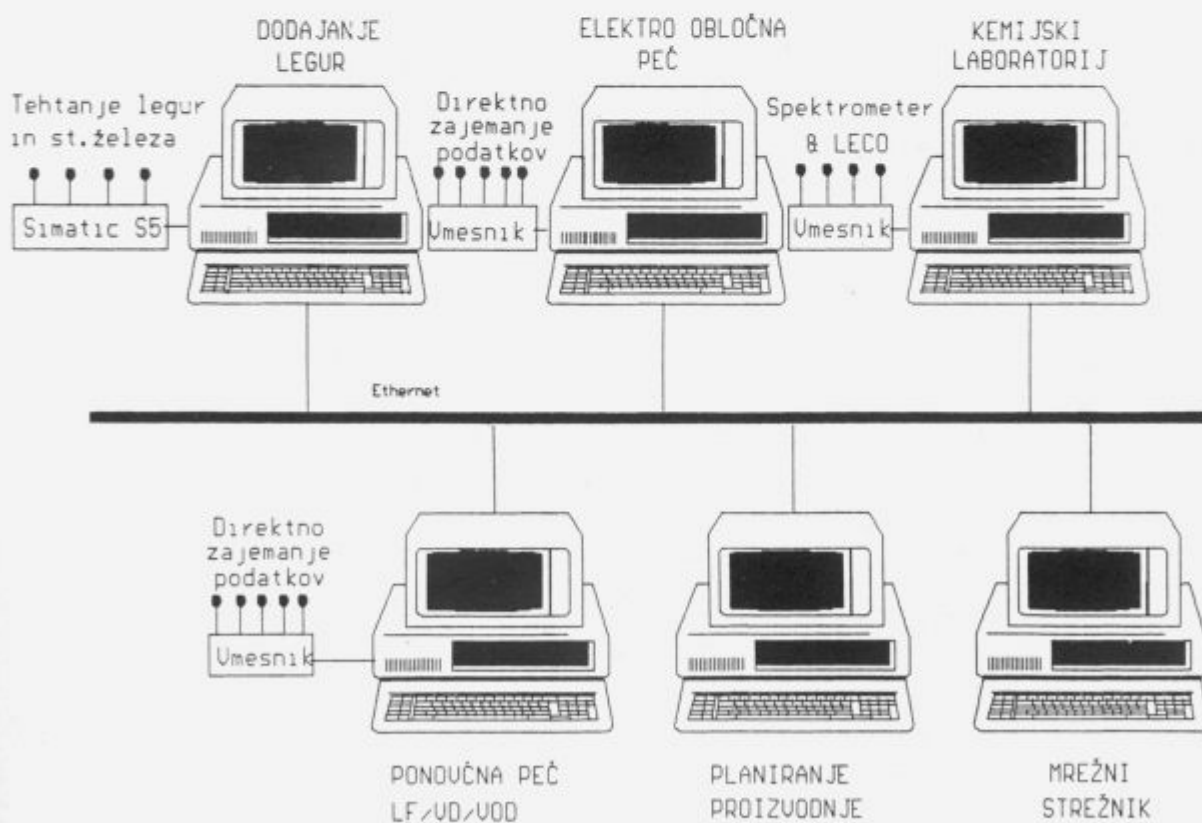


Slika 2: Zaporedje uporabe programskih sklopov  
Figure 2: Application sequence for program groups



Slika 3: Glavni menu programov CMC

Figure 3: Main menu of CMC programs



Slika 4: Mreža osebnih računalnikov za manjšo jeklarno  
 Figure 4: Network of personal computers for a smaller steel plant

Oct. 93  
 J. Šegel

J. Šegel: Vodenje tehnoloških procesov v jeklarni s pomočjo mreže osebnih računalnikov

<sup>3</sup> D. L. Schroeder: Distributed systems for melt shop applications, Symposium Process Control System for Electric Furnace Steelmaking, Toronto, 1991

<sup>4</sup> J. Šegel: Računalniško podprto krmiljenje proizvodnje in procesov, Železarski zbornik, 20, 1986, št. 1

# Modeliranje prenosa toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju - modela ACRONI Jesenice in IMPOL Slovenska Bistrica

## Modelling of Continuous Casting Heat and Mass Transfer - Models of ACRONI Jesenice and IMPOL Slovenska Bistrica

Božidar Šarler, Aleš Košir, Odsek za reaktorsko tehniko, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

*Opisano je modeliranje prenosa toplote in snovi ingota med kontinuiranim ulivanjem. Podrobno sta opisana in predstavljena specifična modela ACRONI Jesenice (kontinuirano ulivanje jekel) in IMPOL Slovenska Bistrica (polkontinuirano ulivanje aluminijevih zlitin).*

*Ključne besede: Kontinuirano ulivanje, prenos toplote in snovi, temperaturno polje.*

*Modelling of the ingot heat and mass transfer during the continuous casting process is presented. The models for ACRONI Jesenice (continuous casting of steel) and IMPOL Slovenska Bistrica (semicontinuous casting of aluminium alloys) are described and presented in detail.*

*Key words: Continuous casting, heat and mass transfer, temperature field.*

### 1 Uvod

Model predstavlja fizikalni, matematični in kvantitativni popis pojava. Uporablja se za pojasnjevanje naravnih pojavov v osnovnih raziskavah in tehnoloških procesov pri inženirskem projektiranju. Modeliranje sestavlja primerna izbira fizikalnega sistema (fizikalnih zakonov in fizikalnih konceptov), matematičnega sistema (matematičnih konceptov, splošnih aksiomov in konstitutivnih aksiomov), in modela (na podlagi številnih poenostavitvev). Model vedno kvantitativno ovrednotimo - rešimo. Rešitev lahko izpeljemo na podlagi natančne rešitve, korelacije ali numeričnih rešitev. Model potrdimo na podlagi primerjave kvantitativnih rezultatov z vrednostmi dobljenimi pri meritvah. Na ta način ovrednotimo smiselnost številnih poenostavitvev in preverimo tako model kot meritve. Modeliranje v tehnologiji gradiv predstavlja iskanje povezav med procesnimi spremenljivkami in makrostrukturno gradiva, mikrostrukturno ter mikrostrukturno gradiva in mikrostrukturno ter lastnostmi gradiva. Poglavitni cilj modeliranja v tehnologiji gradiv je zmožnost ocene lastnosti obnašanja gradiva v odvisnosti od procesnih spremenljivk njegove izdelave, predelave ali uporabe.

### 2 Modeliranje kontinuiranega ulivanja

Dandanes znanje kontinuiranega ulivanja temelji na empiričnem znanju ter na direktnem in inverznem modeliranju. Pri direktnem modeliranju skušamo predvideti naprimer odvisnost mikrostrukture ulitka od danih procesnih parametrov, pri inverznem modeliranju pa naprimer procesne parametre, ki dajo željeno mikrostrukturno ulitka. Kvaliteto kontinuirano ulitega proizvoda zagotavljamo<sup>1</sup> na podlagi razumevanja procesa njegove izdelave, z možnostjo spremljanja in regulacije tega procesa ter s primerno organizacijo dela pri tem. V zvezi s poglobljenim razumevanjem in izboljšanjem možnosti sprem-

ljanja in regulacije procesa kontinuiranega ulivanja smo z letom 1991 začeli razvijati naslednje modele in računalniške sisteme:

- MODEL PRENOSA TOPLOTE IN SNOVI KONTINUIRANEGA ULIVANJA
- MODEL PRENOSA SNOVI, TOPLOTE, GIBALNE KOLIČINE IN SESTAVIN KONTINUIRANEGA ULIVANJA
- MODEL NAPETOSTI IN DEFORMACIJ KONTINUIRANEGA ULIVANJA
- SISTEM ZA RAČUNALNIŠKO BELEŽENJE PARAMETROV KONTINUIRANEGA ULIVANJA
- SISTEM ZA RAČUNALNIŠKO PRIKAZOVANJE PARAMETROV KONTINUIRANEGA ULIVANJA
- SISTEM ZA STATISTIČNO OBDELAVO BELEŽENIH VREDNOSTI PROCESNIH PARAMETROV KONTINUIRANEGA ULIVANJA
- SISTEM ZA REGULACIJO NAPRAVE ZA KONTINUIRANO ULIVANJE

Od razvoja naštetih modelov in sistemov si obetamo naslednje rezultate:

- ZAGOTOVITEV KVALITETE IN OSTALIH ZAHTEV KUPCEV: Kvaliteta kontinuiranega ulitka je funkcija željene sestave taline oziroma čistosti taline, notranje in zunanje razpokanosti proizvoda, makrosegregacije, poroznosti, željenih dimenzij proizvoda. Natančno določena optimalna porazdelitev temperatur ter hitrosti po ingotu med ulivanjem v odvisnosti od časa sta osnovni količini, katerih nadzor zagotavlja optimalno stalno kvaliteto.
- RAZVOJ NOVIH MATERIALOV: Simulacija procesov taljenja in strjevanja je osnovni element razvoja novih materialov ali tehnik ulivanja. Stroški simulacije procesa ulivanja novega materiala so zanemarljivi v primerjavi s stroški tipično nekaj deset ponesrečenih poskusov na

industrijski napravi in najrazličnejšimi nepredvidljivimi ogrožanji v tej zvezi.

- **IZOGIBANJE NAPAČNEMU DELOVANJU NAPRAVE:** Iz modelov procesa je mogoče razbrati katera področja procesnih parametrov niso primerna.
- **POJASNJEVANJE NAPAČNEGA DELOVANJA LIVNE NAPRAVE:** Iz modelov procesa je mogoče identificirati neuskkljene procesne parametre.
- **ZMANJŠANJE PORABE ENERGIJE NA ENOTO PROZVODA:** Izboljšana regulacija livne naprave in z njo kakovost izdelka pomeni odpravo porabe energije, ki je posledica ponovnega pretaljevanja, in zmanjšanje porabe energije pri najrazličnejših procesih po ulivanju.
- **USTREZANJE ČEDALJE STROŽJIM EKOLOŠKIM STANDARDOM:** Zaradi boljše izkoriščene energije se bo zmanjšala obremenjenost okolja.
- **POVEČANJE RAZPOLOŽLJIVOSTI LIVNE NAPRAVE:** Z izračunom položaja medfaznega roba v odvisnosti od sestave zlitine neposredno preprečimo kombinacijo obratovalnih parametrov livne naprave, ki povzroči prodor. Tipični časi sanacije prodora so tudi do dva tedna.
- **POVEČANJE VARNOSTI LIVNE NAPRAVE:** Preprečitev prodorov in optimalno krmiljenje procesnih spremenljivk z alarmiranjem preseganja njihovih mejnih vrednosti in avtomatično zasilno ustavitvijo naprave bistveno zmanjšajo tveganje delavcev.
- **IZOBRAŽEVANJE OPERATERJEV LIVNIH NAPRAV:** Na podlagi simulatorja procesa je mogoče preprosto izobraziti in izpopolniti znanje vseh, ki so kakorkoli povezani s procesom.
- **MOŽNOST ANALITIČNE OCENE KARAKTERISTIK MOREBITNIH NOVIH INVESTICIJ V LIVNE NAPRAVE:** Glede na modularnost razvitih simulacijskih modulov procesa kontinuiranega ulivanja bodo sorazmerno preprosto možne analitične strokovne ocene morebitnih novih investicij v opremo livnih naprav.

Ob koncu leta 1993 je projekt<sup>2,3,4,5</sup> približno na pol poti. Nekateri našti modeli in sistemi so že v celoti razviti<sup>6</sup> in tudi že uporabljeni v proizvodnji. Eden izmed njih, model prenosa toplote in snovi, je opisan v tem prispevku. Na podlagi modela prenosa toplote in snovi razumemo temperaturno polje kontinuirano ulitega ingota v odvisnosti od procesnih parametrov ulivanja. Ta model prav tako predstavlja osnovo sistema za regulacijo naprave za kontinuirano ulivanje.

Realističen model<sup>7</sup> lahko zgradimo samo na osnovi medsebojnih interakcij med fizikalnimi predpostavkami modela, meritvami v laboratoriju ter verifikacijo modela na industrijski napravi.

### 3 Opis modela toplote in snovi livne naprave

**Fizikalni model** prenosa toplote in snovi livne naprave temelji na fizikalnem zakonu klasične ohranitve mase, na Newtonovih zakonih in klasičnih zakonih termodinamike. Fizikalni koncept temelji na mehaniki kontinuuma. Dvo fazni trdno tekoči kontinuum je popisan na osnovi teorije idealne mešanice<sup>8</sup> trdne in tekoče faze. Uporabljeni sta enačbi ohranitve mase in energije mešanice. Privzet je nestisljiv kontinuum in Fourierjev konstitutivni zakon za toplotni tok.

**Matematični model** temelji na enačbah ohranitve energije in mase v Lagrangeovem opazovalnem sistemu. Uteženi sta z

Greenovo funkcijo Laplaceove enačbe preko prostora in časovnega intervala. Preoblikovani sta na podlagi Kirchhoffove transformacije in Greenovih izrekov<sup>9</sup>.

**Rešitveni postopek** temelji na dualni robno integralni metodi<sup>10</sup>. Razvit je v osni simetriji in v treh dimenzijah. Ker obravnavamo več različnih livnih naprav je računalniški program zasnovan v modularni obliki. Model specifičnega ulivanja<sup>11</sup> sestavimo s specifično izbiro geometrijskih modulov, modulov prevoda toplote, modulov snovnih lastnosti, modulov robnih pogojev in modulov ulivanja.

**Geometrijski moduli:** Na izbiro imamo tridimenzionalno in osnosimetrično verzijo diskretnega aproksimativnega numeričnega rešitvenega postopka.

**Moduli prevoda toplote:** Prevod toplote v osni smeri (smeri ulivanja) lahko upoštevamo ali zanemarimo. V primeru polkontinuiranega ulivanja aluminijevih zlitin je privzet prevod toplote v smeri pravokotno in vzporedno na pomikanje ingota, v primeru kontinuiranega ulivanja jekel pa prevoda toplote samo v smeri pravokotno na pomikanje ingota.

**Moduli snovnih lastnosti:** Moduli snovnih lastnosti zajemajo solidus in likvidus temperaturo (zlitine), temperaturo tališča (čiste snovi), specifično talilno toploto, ter temperaturno odvisne: gostoto, specifično toploto, toplotno prevodnost in deleža faz.

**Moduli robnih pogojev:** Na zgornjem robu ingota je upoštevan Dirichletov robni pogoj za prevod toplote, ki enači temperaturo zgornjega roba ingota s temperaturo ulivanja. Za prenos snovi je privzet advektivni robni pogoj, ki enači hitrost gornjega roba ingota s hitrostjo ulivanja. Na spodnjem robu ingota je privzet Neumannov robni pogoj toplotne izoliranosti za prevod toplote, za prenos snovi pa zaradi privzete nestisljivosti enak robni pogoj kot na zgornjem robu. Na stranskih robovih ingota so na voljo moduli robnih pogojev livne naprave ACRONI Jesenice ali IMPOI Slovenska Bistrica. Podrobna opisa teh dveh livnih naprav sta v dokumentih<sup>12,13,14,15</sup>.

#### 3.1 Robni pogoji ohlajanja livne naprave ACRONI

Ohlajanje bram livne naprave Jeklarne 2 ACRONI Jesenice poteka na dolžini 21.845[m], od tega je geometrija prvih 16.831[m] krožni lok s polmerom 10.500[m], ki se začneja vertikalno, konča horizontalno, izteka pa z ravnim delom. Bramo, ki je lahko široka od 0.800 - 1.600[m], debela pa bodisi 0.160, 0.200 ali 0.250[m], vodi 2×73 valjčnic petih različnih tipov. Ohlajanje ingota je izvedeno na podlagi zaprtega sistema ohlajanja štirih plošč kokile, nekaterih valjčnic ter sistema 187 prh, sklopljenih v 12 pod-sklopov. Vzdolžni položaj sekundarega hladilnega sistema začneja med presledkom spodnjega roba kokile in prvo valjčnico ter končuje med presledkom šestdesete in enainšestdesete valjčnice.

**Moduli ohlajanja ingota** livne naprave ACRONI Jesenice so razdeljeni na modul ohlajanja v kokili - primarno ohlajanje in module ohlajanja v področju valjčnic - sekundarno ohlajanje. Primarno ohlajanje livne naprave Jesenice je izvedeno na podlagi pravokotne kokile, ki ima neodvisno nastavljen pretok vseh štirih stranic (notranje, zunanje, leve in desne). Regulacija primarnega ohlajanja obsega za vsako izmed štirih strani kokile ročno nastavljen ventil. Instrumentacija pri-

marnega ohlajanja obsega kazalčni instrument in pisalo za pretok vsake izmed štirih strani kokile ter za razliko izstopna-vstopna temperatura primarnega hladila. Pri preveliki razliki izstopna-vstopna temperatura primarnega hladila se sproži alarm. Prhe vseh sekundarnih hladilnih podsistemov razen drugega prhajo na spodnjo ali zgornjo stran ingota med valjčnicami. Razporejene so lahko po štiri, tri, dve ali ena v vrsti. Prhe drugega sekundarnega hladilnega podsistema prhajo na bočni strani ingota. Regulacija sekundarnega ohlajanja obsega za vsakega izmed dvanajst hladilnih podsistemov ročno nastavljen ventil. Instrumentacija sekundarnega ohlajanja obsega za vsakega izmed dvanajstih hladilnih podsistemov kazalčni prikaz padca tlaka in kazalčni prikaz in pisalo za prikaz pretoka. V primeru nizkega pretoka ali tlaka se za vsakega izmed dvanajstih hladilnih podsistemov sproži alarm. Proizvajalec je predpisal številne programe sekundarnega ohlajanja v odvisnosti od dimenzij in sestave izdelka. Vsi so vključeni v model.

**Moduli ohlajanja kokile:** V področju primarnega ohlajanja lahko identificiramo tri mehanizme prenosa toplote: prestop toplote z ingota na kokilo, prevod toplote v kokili, prestop toplote s kokile na hladilo.

V ustaljenih razmerah lahko iz temperaturne razlike med vstopno in izstopno primarno hladilno vodo ocenimo povprečni toplotni tok in povprečno odvedeno moč kokile. Privzeta je naslednja korelacija za popis toplotnega toka v kokili

$$F = C_1 - C_2 \sqrt{Z/V}, \quad (1)$$

kjer  $F$  predstavlja toplotni tok v  $[W/m^2]$ ,  $Z$  razdaljo v  $[m]$  od gladine taline v smeri ulivanja,  $V$  hitrost ulivanja v  $[m/s]$ ,  $C_1$  in  $C_2$  pa sta empirična parametra<sup>16</sup>. Privzeta korelacija ima eno-dimenzionalno osno obliko. V prihodnje je bo na podlagi verifikacijskega postopka potrebno dograditi in vključiti vplive livnega praška, sestave ulivanca in vibracij kokile. Tipični toplotni tok v kokili livne naprave ACRONI Jesenice se giblje od 1-10  $[MW/m^2]$ .

**Moduli sekundarnega ohlajanja:** V področju sekundarnega ohlajanja lahko identificiramo šest mehanizmov prestopa toplote z ingota na okolico: neposreden stik z valjčnicami, neposreden stik s pršečo vodo, neposreden stik z odtekačo vodo, neposreden stik z zastojno vodo, neposreden stik z vodno paro, sevanje. Robne pogoje v zvezi z ohranitvijo energije pri procesu kontinuiranega ulivanja zapišemo v naslednji splošni Robinovi obliki

$$F = h[T - T_r], \quad (2)$$

kjer  $T$  predstavlja temperaturo površine ingota,  $T_r$  temperaturo okolice, oboje v  $[K]$ . Koefficient toplotne prestopnosti  $h$  v  $[W/mK]$  je sestavljen iz konvektivnega dela  $h_{con}$ , konduktivnega dela  $h_{con}$  in radiacijskega dela  $h_{rad}$

$$h = h_{con} + h_{con} + h_{rad} \quad (3)$$

Konvektivni del koeficienta toplotne prestopnosti zaradi pršeče vode v  $[W / m^2 K]$  je modeliran na podlagi korelacije<sup>17</sup>

$$h_{con} = C_3 J^{C_4}, \quad (4)$$

kjer  $J$  predstavlja površinski tok prh v  $[kg/m^2]$ ,  $C_3$  in  $C_4$  pa empirična parametra. Konvektivni del koeficienta toplotne prestopnosti zaradi stika z odtekačo vodo, zastojno vodo in vodno paro trenutno še ni upoštevan. Kontaktni del koeficienta toplotne prestopnosti je v prvem približku modeliran na podlagi tipičnih vrednosti toplotnega toka zaradi prestopa toplote na valjčnice,

$$h_{cw} = C_5 (T - T_r)^{-1}, \quad (5)$$

kjer je tipična vrednost<sup>18</sup> empirične konstante  $C_5$  za tipični premer valjčnice  $50000 [W/m^2]$ . Radiacijski del koeficienta toplotne prevodnosti je modeliran s Stefanovim zakonom

$$h_{rad} = C_{em} C_{St} [T + T_r] [T^2 + T_r^2], \quad (6)$$

kjer je  $C_{em}$  emisivnost (za jekla okoli 0.8-0.9) in  $C_{St}$  Stefanova konstanta.

### 3.2 Robni pogoji ohlajanja livne naprave IMPOL

Ohlajanje ingota je v vertikalni polkontinuirni napravi IMPOL Slovenska Bistrica izvedeno na podlagi brizganja hladilne vode na 0.09[m] visoko kokilo, v kateri je vzdrževan nivo taline tipično 0.03[m] od zgornjega roba. Dimenzije kokil so lahko pravokotne (od 0.7[m]×0.32[m] do 1.3[m]×320[m]) ali okrogle (premer od 0.155[m] do 0.225[m]). Voda nato prosto obteka ingot do nivoja hladilne vode v livnem kanalu. Oddaljenost nivoja hladilne vode v livnem kanalu je lahko najmanj 1.5[m] in največ 7.0[m] od zgornjega roba kokile. Regulacija ohlajanja obsega nastavitve volumskega toka skozi eno vodno komoro in nastavitve nivoja hladilne vode v livnem jašku. Instrumentacija primarnega ohlajanja obsega merjenje pretoka in temperature hladilne vode ob vstopu v vodno komoro. Pretok hladilne vode v eno vodno komoro je v odvisnosti od formata in kvalitete ulivanca ter hitrosti ulivanja nastavljen na vrednost od 0.033 do 0.044  $[m^3/s]$ . Vstopna temperatura hladilne vode se giblje med 288 in 298  $[K]$ .

**Moduli ohlajanja ingota** livne naprave IMPOL Slovenska Bistrica so razdeljeni na modul ohlajanja v kokili, na module ohlajanja v področju turbulentnega filmskega obtekanja vode in na modul ohlajanja s stoječo vodo v livnem kanalu.

**Moduli ohlajanja kokile:** Tipični toplotni tok<sup>19</sup> klasične kokile livne naprave IMPOL Slovenska Bistrica se giblje od 300 do 900  $[kW/m^2]$ . Poudariti velja, da se toplotni tokovi pri Hot-Top načinu ulivanja (TALUM) lahko precej razlikujejo od teh vrednosti. V področju primarnega ohlajanja lahko identificiramo tri mehanizme prenosa toplote: prestop toplote z ingota na kokilo, prevod toplote v kokili, prestop toplote s kokile na hladilo. Prestop toplote z ingota na kokilo je specifičen za vsak tip kokile in ga je v splošnem potrebno izmeriti. Meritve lahko opravimo na neposreden način z vgradnjo termočlenov v kokilo ali na posreden način z meritvijo temperatur v ulivancu oziroma oblike medfaznega roba (čista snov) ali medfaznega območja (zlitina). Koefficient toplotne prestopnosti z ingota na kokilo je pri danem projektu kokile funkcija nivoja taline, hitrosti ulivanja, temperature, kvalitete in formata ulivanca ter pretoka in temperature hladilne vode.

**Moduli ohlajanja področja turbulentnega filmskega obtekanja:** V področju turbulentnega filmskega obtekanja ingota s hladilno vodo imamo lahko naslednje režime prestopa toplote: prisiljeno konvekcijo, podhlajeno vrenje in filmsko vrenje. Koeficient toplotne prestopnosti  $h$  v [W / mK] je sestavljen iz konvektivnega dela  $h_{conv}$  in radiacijskega dela  $h_{rad}$ :

$$h = h_{conv} + h_{rad} \quad (7)$$

Pri tipičnih pogojih kontinuiranega ulivanja obstaja<sup>20</sup> režim enofazne prisiljene konvekcije pri površinskih temperaturah ingota  $T < 373$ [K], režim podhlajenega vrenja pri temperaturah ingota  $373 \leq T < 573$ [K] in režim filmskega vrenja pri temperaturah  $T \geq 573$ [K]. *Konvektivni del* koeficienta toplotne prevodnosti v področju režima enofazne prisiljene konvekcije je enak<sup>21</sup>

$$h_{conv} = [-C_1 + C_2 T_{mean}] Q^{1/3}, \quad (8)$$

pri čemer sta  $C_1$  in  $C_2$  pozitivni konstanti,

$$T_{mean} = 0.5 [T + T_r], \quad Q = Q_{vol}/O, \quad (9)$$

kjer  $Q_{vol}$  predstavlja volumski pretok v [m<sup>3</sup>/s],  $O$  pa obseg droga ali brame v [m]. *Konvektivni del* koeficienta toplotne prevodnosti v področju režima podhlajenega vrenja je

$$h_{conv} = [-C_1 + C_2 T_{mean}] Q^{1/3} + C_3 \frac{(T - T_{sw})^3}{T - T_r}, \quad (10)$$

kjer  $C_3$  predstavlja pozitivno konstanto. *Konvektivni del* koeficienta toplotne prevodnosti v področju režima filmskega vrenja je enak

$$h_{conv} = C_4 (T - T_r)^{-1}, \quad (11)$$

kjer  $C_4$  predstavlja pozitivno konstanto. *Radiacijski del* koeficienta toplotne prevodnosti je modeliran s Stefanovim zakonom in s tipično vrednostjo emisivnosti aluminijevih zlitin 0.05. V področju *stika ingota s stoječo hladilno vodo* v livnem kanalu imamo predvsem mehanizem prestopa toplote z naravno konvekcijo. Ustrezna empirična korelacija<sup>22</sup> je oblike

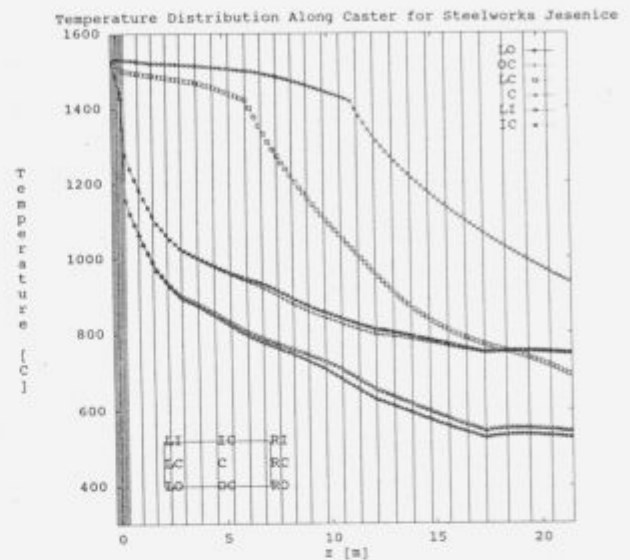
$$h_{conv} = C_5 (k \rho c)^{C_6} \exp\left(C_7 \frac{T - T_{sw}}{T_r - T_{sw}}\right) + C_8, \quad (12)$$

kjer so  $C_5, C_6, C_7$  in  $C_8$  empirični parametri.

#### 4 Verifikacija modelov in zaključki

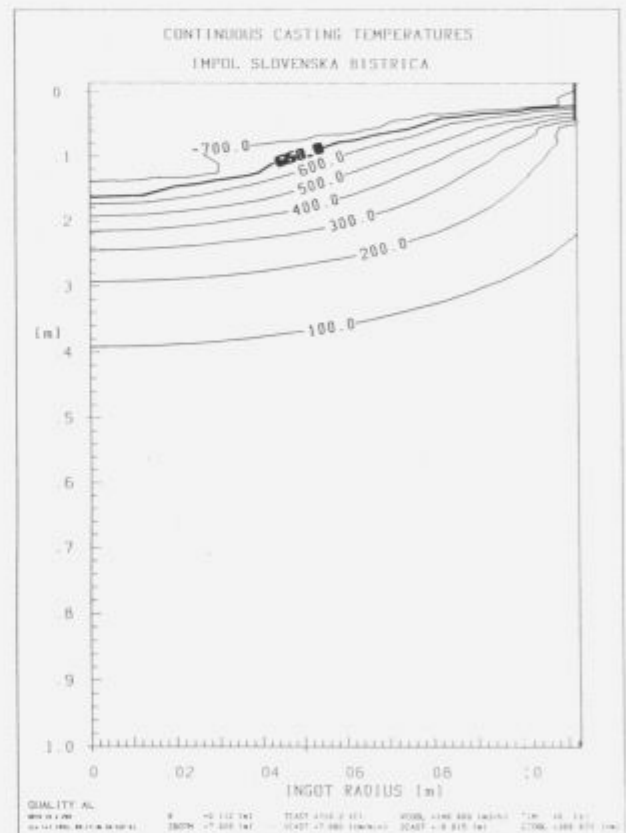
Modela za ACRONI Jesenice in IMPOL Slovenska Bistrica sta bila izpopolnjena in preliminarno verificirana na podlagi inženirske ocene smiselnosti rezultatov in na podlagi primerjave z redkimi eksperimentalnimi podatki. V prihodnje bo potrebno model natančno umeriti na livno napravo. Zato so potrebne naslednje akcije: dopolnitev instrumentacije kot je opisana v <sup>12,14</sup>, ter praktična implementacija razvitega sistema za zbiranje, shranjevanje in prikazovanje procesnih parametrov. V primeru IMPOL Slovenska bistrica bomo morali

opraviti meritve toplotnega toka z ingota na kokilo in meritve toplotnega toka z ingota na slepo dno. Verifikacijski postopek za ACRONI bo temeljil na izkušnjah, opisanih v <sup>20</sup>.



Slika 1: Tipična izračunana temperaturna porazdelitev v ingotu naprave za kontinuirano ulivanje ACRONI Jesenice.

Figure 1: Typical calculated ingot temperature distribution of ACRONI Jesenice continuous caster.



Slika 2: Tipična izračunana temperaturna porazdelitev v ingotu naprave za polkontinuirano ulivanje IMPOL Slovenska Bistrica.

Figure 2: Typical calculated ingot temperature distribution of IMPOL Slovenska Bistrica semicontinuous caster.



Uporabniki si bodo na podlagi razvitih modelov in senzorsko-regulacijskih dopolnitev livnih naprav lahko odgovorili na primer na naslednja vprašanja: Kje je ingot popolnoma strjen? Kakšno mikrostrukturo pričakujemo? Kje so največji toplotni tokovi? Kje so največje koncentracije napetosti? Kaj se zgodi, če hočemo povečati hitrost ulivanja? Kakšen je stik med kokilo in ingotom? Ali je kokila premalo, dovolj, ali preveč konična? Kaj moramo storiti, če hočemo doseči 10% hitrejšo ulivanje? Kaj moramo storiti, če hočemo odpraviti ali zmanjšati razpokanost? Kaj moramo storiti, če hočemo odpraviti ali zmanjšati razliko med predvideno in dejansko obliko ingota? Kaj je narobe z neko strategijo ohlajanja? S katerimi procesnimi parametri moramo ulivati nov material?

## 5 Zahvala

Avtorja se zahvaljujeta MZT, ACRONI Jesenice, IMPOL Slovenska Bistrica, Mariborski Livarni Maribor in TALUM Kidričevo za podporo v okviru predkonkurenčnega projekta "Prenos toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju".

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> J.K.Brimacombe, I.V.Samarasekera, Fundamental Analysis of the Continuous Casting Process for Quality Improvements, R.Trivedi, J.A.Sekhar, J.Mazumdar, (eds.), *Principles of Solidification and Materials Processing*, Trans Tech Publications, Switzerland, 1990.
- <sup>2</sup> B.Šarler, Prenos toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju, Prvo fazno poročilo, 01.09.1991.
- <sup>3</sup> B.Šarler, Prenos toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju, Drugo fazno poročilo, 15.02.1992.
- <sup>4</sup> B.Šarler, Prenos toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju, Tretje fazno poročilo, 31.12.1992.
- <sup>5</sup> B.Šarler, Prenos toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju, Četrto fazno poročilo, 30.06.1993.
- <sup>6</sup> I.Šalamun, A.Stritar, B.Šarler, Spremljanje parametrov kontinuiranega ulivanja na osebem računalniku, Kovine, zlitine, tehnologije, Vol.27, (1993), pp.171-174.
- <sup>7</sup> B.Šarler, A.Križman, D.Križman, A.Košir, Posodobitve procesa kontinuiranega ulivanja na podlagi eksperimentalno potrjenega matematičnega modeliranja, Kovine, zlitine, tehnologije, Vol.26, (1992), pp.257.
- <sup>8</sup> W.D.Bennon, F.P.Incropera, A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems - I. Model formulation, *International Journal for Heat and Mass Transfer*, Vol.30, (1987), pp.2161-2170.
- <sup>9</sup> B.Šarler, B.Mavko, G.Kuhn, Formulation of convection-conduction energy transport in multiconstituent solid-liquid phase change systems for BEM solution techniques, *International Journal for Engineering Analysis by Boundary Elements*, Vol.11, (1993), pp.109-117.
- <sup>10</sup> B.Šarler, A.Košir, Solution of melting and solidification problems by the dual reciprocity boundary element method, *Numerical Methods in Thermal Problems - VIII*, Editors: R.W.Lewis, K.Morgan, O.C.Zienkiewicz, Wiley Series in Numerical Methods in Engineering, Wiley, New York, (1993), pp.139-150.
- <sup>11</sup> J.R.Böhmer, Ein modulares PC-Modell zur Berechnung von Erstarrung, Wärmeabfuhr und Materialbelastung beim Stranggiessen von Metall-Rundformaten, *Z.Metallkd.*, Vol.84, (1993).
- <sup>12</sup> B.Šarler, B.Mavko, A.Stritar, A.Košir, *Prenos toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju, Faza 1: IMPOL Slovenska Bistrica*, IJS-DP-6390, Februar 1992. (poslovna tajna).
- <sup>13</sup> B.Šarler, A.Košir, B.Mavko, A.Stritar, I.Šalamun, *Prenos toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju, Faza 2: IMPOL Slovenska Bistrica*, IJS-DP-6749, Junij 1993. (poslovna tajna).
- <sup>14</sup> B.Šarler, B.Mavko, A.Stritar, A.Košir, *Prenos toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju, Faza 1: Železarna Jesenice*, IJS-DP-6749, Februar 1992. (poslovna tajna).
- <sup>15</sup> B.Šarler, A.Košir, B.Mavko, A.Stritar, I.Šalamun, *Prenos toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju, Faza 2: Železarna Jesenice*, IJS-DP-6748, Junij 1993. (poslovna tajna).
- <sup>16</sup> J.O.Kristiansson, E.H.Zetterlund, Thermal stresses and strains in the solidifying shell with the primary cooling zone during continuous casting, *Numerical Methods in Industrial Forming Processes*, Swansea, (1982), pp.173-182.
- <sup>17</sup> L.Bolle, J.C.Moureau, Chapter 1: Spray Cooling of Hot Surfaces, *Multiphase Science and Technology*, Editors: G.F.Hewitt, J.M.Delhaye, N.Zuber, McGraw-Hill, New York, (1982), pp.1-97.
- <sup>18</sup> H.Schrewe, *Stranggiessen von Stahl*, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1987).
- <sup>19</sup> D.A.Peel, A.E.Pengelly, S.Pilkington, Pilot plant studies of heat transfer solidification and resultant structure of continuously cast aluminium, *TMS Paper No.A70-49*, (1971).
- <sup>20</sup> D.C.Weckman, P.Niessen, A Numerical Simulation of the D.C.Continuous Casting Process Including Nucleate Boiling Heat Transfer, *Metall.Trans.*, Vol.13B, (1982), pp.593-602.
- <sup>21</sup> W.M.Rohsenow, J.P.Hartnett, E.J.Ganić, *Handbook of Heat Transfer Applications*, McGraw-Hill, (1976).
- <sup>22</sup> B.Prinz, W.Wunder, Kriterien für die Sekundärkühlung beim Stranggiessen am Beispiel hochnickelhaltiger Werkstoffe, E.Lossack, (ed.), *Stranggiessen, Schmelzen-Giessen-Überwachen*, Informationsgesellschaft verlag, (1986), pp.227-243.
- <sup>23</sup> S.Louhenkilpi, *Continuous Casting of Steel 1984-1989*, Tekes, Finland, (1993).



## Matematično modeliranje termičnih stanj pri strjevanju

### Mathematical Modelling of Thermal States by Solidification

**B. Štok, B. Bukovec**, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo

**B. Koroušič**, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana

*Razumevanje mehanizmov strjevanja in poznavanje parametrov, ki vplivajo na kinetiko strjevanja, je bistvenega pomena za uspešno načrtovanje livarske tehnologije, saj začetna kemična sestava taline ter zgodovina ohlajanja le-te povsem določata mehanske lastnosti litih materialov in zlitin. Časovno spreminjanje temperaturnega polja tako med samim procesom strjevanja, kakor tudi pozneje, ko je talina že strjena in v splošnem preide v procesu nadaljnjega ohlajanja določeno število faznih premen, je najpomembnejši generator končnih lastnosti ulitega materiala. Čeprav se je zaradi izredne kompleksnosti problematike vzpostavilo obsežno izkustveno znanje, le-to v mnogih primerih žal ne zadostuje. Zato predstavlja matematično modeliranje z eksperimentalno preverjenimi modeli tisto objektivno možnost učinkovitega načrtovanja kompleksnih problemov, ki bi jim bili sicer navkljub dobremu empiričnemu znanju mnogo težje kos.*

*Obravnavano je matematično modeliranje termomehanskih stanj v litini ob spremembi agregatnega stanja iz tekočega v trdno. Uporabljeni matematični model vključuje na makroskopskem nivoju popis prevoda toplote v obravnavanem območju, medtem ko na mikroskopskem nivoju zajema termodinamiko in kinetiko strjevanja. Verifikacija matematičnega modela je bila izvedena na primeru računalniške simulacije strjevanja in ohlajanja sive litine eutektoidne sestave. Izračunano temperaturno polje je bilo zatem primerjano z izmerjeno ohlajevalno krivuljo, posneto s Quick-Cup metodo.*

*Ključne besede: matematično modeliranje, računalniška simulacija, termomehanska stanja, kinetika strjevanja*

*The initial chemical composition of a molten metal and its cooling history completely determine mechanical properties of a cast material. Understanding of solidification mechanisms and identification of parameters influencing the solidification kinetics is therefore of major importance for designing a casting technology. Time variation of the temperature field during solidification, and later cooling of already solidified material as well, is the most important generator of the obtained final mechanical properties of a casting. Although a vast empirical knowledge about the problem, which is rather complex, has been gained, experience proves that it is often not sufficient. It seems that mathematical modelling, when based on experimentally verified models, could enable in a very objective and reliable way an efficient design of more complex problems, which would be otherwise, despite all good empirical experience, designed with much more difficulty.*

*The paper is concerned with mathematical modelling of the thermomechanical state in a solidifying molten metal. The mathematical model used considers at the macroscopic level the heat transfer in the problem domain, and thermodynamics and kinetics of solidification at the microscopic level, respectively. Verification of the mathematical model has been obtained through computer simulation of solidification and cooling of eutectic gray cast iron. Finally, a correspondent comparison of the computed temperature time variation with the cooling curve, registered experimentally in accordance with Quick-Cup method, has been done.*

**Key words:** *mathematical modelling, computer simulation, thermomechanical state, solidification kinetics*

## 1 Uvod

Načrtovanje postopkov litja je izredno zahtevna naloga, saj vsebuje prehod iz tekočega stanja v trdno in povsem ohlajeno stanje veliko fenomenoloških specifičnosti. Čeprav so le-te pogojene že s samo kemično sestavo taline, je hitrost ohlajanja vendarle tisti parameter, ki ključno opredeli končne lastnosti litine tako v smislu dosežene homogenosti strukture kakor tudi njene sestave. Zaradi kompleksnosti problema v pogojih tehniške uporabe, ki se ob zapletenem mehanizmu strjevanja kaže še v njegovi prostorski razsežnosti in časovni spremenljivosti, je bilo uspešno načrtovanje željenih končnih lastnosti litin še do nedavna odvisno skorajda izključno od pridobljenih empiričnih izkušenj. Pridobljena nova znanja na področju matematičnega modeliranja strjevanja pa dandanes ponujajo ob podpori sodobne visoko zmogljive računalniške tehnologije ter ustreznega programskega orodja možnost povsem drugačnega pristopa k obravnavanju te problematike. Ob obstoječih empiričnih izkušnjah, ki še vedno predstavljajo nepogrešljivo izhodišče vsakršnega načrtovanja, je livarsko tehnologijo mogoče uspešno in ceneno načrtovati predvsem na osnovi računalniške simulacije, vodenje oz. kontrolo tako določene tehnologije v realnih industrijskih pogojih pa zagotoviti z ustrezno on-line regulacijo.

Z vidika obvladovanja prostorske in časovne odvisnosti je opisani način reševanja livarske problematike nedvomno izredno perspektiven, vendar pa moramo zaradi objektivnosti priznati, da zaenkrat popolnega matematičnega modela, ki bi povsem zadovoljivo popisal celotno fenomenologijo obravnavanega procesa na tako širokem temperaturnem intervalu, vključujočem termomehanska stanja od tekoče faze pa do trdne faze pri temperaturi okolice, še ni. Razlogov za to je vsekakor mnogo, med najpomembnejše pa lahko prištevamo naše nepopolno poznavanje problemov faznega prehoda ter toplotnih, kemičnih in strukturnih sprememb pri tem prehodu, nepoznavanje temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti,... Zaradi tega je matematični model potrebno stalno dopoljevati v skladu z našimi na novo pridobljenimi empiričnimi izkušnjami, rezultate, ki jih modificirani model daje, pa izpostaviti ustrezni eksperimentalni verifikaciji.

Prispevek obravnava numerično simulacijo strjevanja in ohlajanja litine ter v tem smislu predstavlja doprinos k izboljšanju matematičnega modela za popis termomehanskih stanj v litini ob spremembi le-te iz tekočega v trdno stanje. Model, ki na makroskopskem nivoju vključuje popis prevoda toplote v obravnavanem območju, na mikroskopskem pa termodinamiko in kinetiko strjevanja, je potrjen na primeru računalniške simulacije strjevanja in ohlajanja sive litine evtektoidne sestave v pogojih, ki jih opredeljuje Quick-Cup metoda.

## 2 Matematični model

Za čim bolj verodostojen popis procesa litja je le-tega potrebno obravnavati kot razširjen termodinamični sistem, ki vključuje talino, formo in okolico. Toplotno neravnotežje, ki karakterizira dani sistem v trenutku, ko formo zapolnimo s talino, je generator vseh kasnejših strukturnih in mehanskih sprememb v litini. Zato je v nadaljevanju vsa naša pozornost

usmerjena v čim verodostojnejšo določitev prostorsko in časovno spremenljivega temperaturnega polja  $T(\mathbf{x}_k, t)$ , ki ob začetni kemični sestavi taline povsem pogojuje strukturno in mehansko stanje v strjenem in ohlajenem ulitku.

Določitev termomehanskega stanja v litini sledi iz rešitve vezanega sistema diferencialnih enačb, ki popisujejo fenomenologijo prevoda toplote, kinetike strjevanja in morebitnih faznih premen. V teoretičnem delu analize se omejujemo le na obravnavo termomehanskih razmer v litini, vpliv preostanka celotnega termodinamičnega sistema (forma, okolica) pa nadomestimo z ustreznimi robnimi pogoji na ograji območja, ki ga izpolnjuje litina.

### 2.1 Osnovne enačbe prenosa toplote

Ob predpostavki, da tako talino ( $\mathbf{x}_k \in \Omega_L(t)$ ) kot strjeno litino ( $\mathbf{x}_k \in \Omega_S(t)$ ) obravnavamo kot isti kontinuum ( $\mathbf{x}_k \in \Omega_L \cup \Omega_S = \Omega(t)$ ;  $\Omega_L \cap \Omega_S = \emptyset$ ), kateremu se časovno, v skladu s spreminjanjem temperaturnega polja, ustrezno spreminjajo fizikalne lastnosti, lahko temperaturno polje  $T(\mathbf{x}_k, t)$  določimo na osnovi toplotne analize, ki je definirana z enačbo prevoda toplote ter pripadajočimi začetnimi in robnimi pogoji. V tenzorski obliki zapišemo enačbo prevoda toplote na sledeči način

$$\rho c_p \dot{T} = (k T_{,i})_{,i} + Q, \quad \mathbf{x}_k \in \Omega(t), \quad (1)$$

pri čemer je  $T$  absolutna temperatura,  $\rho c_p$  toplotna kapaciteta,  $k$  toplotna prevodnost in  $Q$  polje prostorsko porazdeljenih toplotnih izvorov. Simbola  $(\bullet)$  in  $(\ )_{,i}$  označujeta časovni odvod  $(\bullet) = \frac{d}{dt}$  ter odvod po krajevni koordinati  $x_i$  ( $\ )_{,i} = \frac{\partial}{\partial x_i}$ . Če zasledovanje obravnavanega problema opredelimo časovno z intervalom  $t \geq \theta$ , mora temperaturno polje  $T(\mathbf{x}_k, t)$ , ki sledi kot rešitev enačbe (1), zadostiti še začetnim in robnim pogojem

$$\begin{aligned} T(\mathbf{x}_k, 0) &= T^*(\mathbf{x}_k, 0) = T_0(\mathbf{x}_k), & \mathbf{x}_k \in \Omega(0) \\ H_T(T, \mathbf{x}_k, t) &= 0, & \mathbf{x}_k \in \Gamma(t), \end{aligned} \quad (2)$$

ki so predpisani v območju  $\Omega(\theta)$  ter na ograji  $\Gamma(t)$  tega območja. Funkcija  $H_T(T, \mathbf{x}_k, t)$  predstavlja implicitno obliko možnih robnih pogojev, ki so za  $t > \theta$  definirani glede na vrsto prestopa toplote na ograji  $\Gamma(t)$ .

Numerična določitev temperaturnega polja, ki je matematično povsem determinirano z enačbami (1) in (2), ne predstavlja večjih težav<sup>6</sup>. Verodostojnost takšne rešitve v realnih razmerah pa je vendarle odvisna od nekaj ključnih faktorjev, ki so v bistvu vselej odraz našega poznavanja parametrov problema. Vsakršno odstopanje od dejanskih vrednosti v enačbah obravnavanega problema prisotnih parametrov povzroči odstopanje numerične rešitve od dejanske, ki jo je mogoče tudi eksperimentalno ugotoviti. Za določitev čim realnejšega odziva, ki sledi zgoraj opisanim enačbam, je pomembno zagotoviti realne podatke o temperaturni odvisnosti snovnih lastnosti, prestopnih pogojih na meji obravnavanega območja z okolico ter časovni odvisnosti polja prostorsko porazdeljenih toplotnih izvorov  $Q(\mathbf{x}_k, t)$ .

Glede na naravo problema, ki ga ob prehodu iz tekoče v trdno fazo karakterizira eksotermna reakcija s sproščanjem latentne toplote  $Q_L$ , namenjamo v nadaljevanju pozornost predvsem vprašanju objektivnega modeliranja te reakcije. Če z  $f_s(x_k, t)$  označimo delež trdne faze v opazovanem volumnu in z  $Q_L$  celotno latentno toploto, ki se sprosti pri strjevanju enote volumna, je toplotni tok  $Q(x_k, t)$  mogoče zapisati kot

$$Q(x_k, t) = Q_L \frac{\partial f_s(x_k, t)}{\partial t} \quad (3)$$

## 2.2 Osnovne enačbe kinetike strjevanja

Prav določitev časovne in prostorske odvisnosti deleža trdne faze  $f_s(x_k, t)$ , ki posredno pogojuje intenzivnost polja toplotnih virov (3), predstavlja enega večjih problemov pri modeliranju tovrstnih procesov. Ob več poznanih pristopih je eden bolj zapletenih, ki temelji na teoriji kristalizacije, obravnavan v nadaljevanju.

### 2.2.1 Termodinamika strjevanja

Snovne spremembe, med katere prištevamo tako spremembe agregatnega stanja (fazne transformacije) kot fazne spremembe pri istem agregatnem stanju (fazne preme), so termodinamično karakterizirane z energijskimi spremembami, ki jih je mogoče zajeti v obliki spremembe Gibbsove proste energije  $G$ . Le-ta je definirana v odvisnosti od entalpije  $H$ , entropije  $S$  ter absolutne temperature  $T$  danega sistema z enačbo

$$G = H - T \cdot S \quad (4)$$

Termodinamično stanje opazovanega sistema je stabilno, če je njegova prosta energija  $G$  v stacionarnem stanju, ki je pri poljubno majhni spremembi veličin stanja pogojeno z veljavnostjo  $dG = 0$ . Spremembo termodinamičnega stanja iz stanja 1 v stanje 2, za katero velja  $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$ , je tedaj mogoče razumeti kot potreben pogoj za razvoj katerekoli snovne spremembe.

V nadaljevanju se omejimo le na obravnavo tehnično čistih kovin in evtektičnih zlitin, za katere velja, da je pri strjevanju pri konstantnem tlaku termodinamično ravnotežje lahko vzpostavljeno vedno samo v eni fazi. Obe fazi, tekoča in trdna, lahko eksistira samo pri eni, točno določeni temperaturi transformacije  $T_M$ . Glede na vzpostavljeno termodinamično ravnotežje velja

$$\begin{aligned} G^L(T_M) &= G^S(T_M) \\ \Delta G(T_M) &= G^S(T_M) - G^L(T_M) = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

pri čemer se indeksa  $L$  in  $S$  nanašata na tekočo oziroma trdno fazo. Potrebno spremembo proste energije  $\Delta G < 0$ , ki bo omogočala, da se preostala talina strdi, dosežemo s podhladitvijo za  $\Delta T = T_M - T$ . Dano termodinamično stanje ni stabilno, saj pri temperaturi podhladitve  $T$  ( $T < T_M$ ) namreč velja

$$G^L(T) > G^S(T) \quad (6)$$

$$\Delta G(T) = G^S(T) - G^L(T) < 0.$$

Velikost spremembe proste energije  $\Delta G$  je za majhne podhladitve  $\Delta T$  mogoče izraziti v odvisnosti od sproščene latentne toplote  $Q_L$  v obliki enačbe

$$\Delta G(T) = -Q_L \frac{T_M - T}{T_M} \quad (7)$$

Čeprav je s podhladitvijo  $\Delta T$  dosežen potreben pogoj za strjevanje, pride do strjevanja le, če so ob tem ustvarjeni tudi pogoji za rast kristalnih kali.

### 2.2.2 Kinetika strjevanja

Ob izpolnjenem potrebnem pogoj  $\Delta G < 0$ , kar enačba (7) zagotavlja, sta strjevanje in hitrost strjevanja odvisna od pogojev nukleacije, to je rasti kristalnih kali do kritične velikosti  $r_{cr}$ , kateri sledi stabilna rast kristalnih zrn. Iz analize t.i. homogene nukleacije, pri kateri se kristali formirajo v osnovni talini brez dodatka drugega materiala ali nečistoč, lahko predpostavimo, da se množica atomov združi v delce oz. grozde kroglaste oblike. Sprememba proste energije  $\Delta G_r(r)$ , ki karakterizira nastanek delca radija  $r$ , je sestavljena iz dveh delov: že poznane energijske prispevka (7), ki je posledica spremembe agregatnega stanja, ter energijske spremembe zaradi vzpostavitve meje med trdno in kapljevito fazo

$$\Delta G_r(r) = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G(T), \quad (8)$$

kjer je  $\gamma$  površinska prosta energija. Iz funkcijske odvisnosti obeh deležev je razvidno, da prvi sumand povečuje, drugi pa zmanjšuje spremembo proste energije. Glede na velikost radija  $r$  je funkcija  $\Delta G_r(r)$  za  $r < r_{cr}$  naraščajoča, za  $r > r_{cr}$  pa padajoča. Nastali grozdi atomov, katerih velikost se nahaja v območju  $r < r_{cr}$ , niso obstojni in se ponovno topijo v talini. Kritična velikost grozda atomov  $r_{cr}$ , s katero je opredeljena meja stabilne rasti kristalnih zrn, je določena s pogojem stacionarnosti funkcije (8). Tako sledi

$$r_{cr} = -\frac{2\gamma}{\Delta G(T)} \quad (9)$$

Spremembo proste energije  $\Delta G^{cr}$

$$\Delta G^{cr} = \Delta G_r(r_{cr}), \quad (10)$$

ki karakterizira kritično velikost grozda atomov, je razumeti kot aktivacijsko energijo, to je tisti del energijske spremembe, ki omogoči stabilno rast kristalnih zrn.

V realnih pogojih strjevanja imamo opraviti s heterogeno in le izjemoma s homogeno nukleacijo. Za slednjo je namreč potrebna razmeroma velika aktivacijska energija  $\Delta G^{cr}$ , ki jo je mogoče doseči le z velikimi podhladitvami. V primeru heterogene nukleacije, kjer se prične nukleacija ob stenah kokile, se energijske spremembe glede na ugotovljene spremembe v primeru homogene nukleacije (8) spremenijo v skladu z oblikovnim faktorjem omočenja  $f(\Theta)$  ( $0 \leq f(\Theta) \leq 1$ ). Glede na aktivacijsko energijo pri homogeni nukleaciji (10) je tedaj, ob nespremenjeni kritični velikosti grozda atomov  $r_{cr}$  (9), potrebna aktivacijska energija heterogene nukleacije podana z

$$\Delta G_{het}^{cr} = \Delta G_{hom}^{cr} f(\Theta), \quad (11)$$

pri čemer je  $\Theta$  kot omočenja ( $0 \leq \Theta \leq 1$ ).

### 2.2.3 Določanje deleža trdne faze

Volumski delež trdne faze  $f_s(x_k, t)$  ( $0 \leq f_s(x_k, t) \leq 1$ ) je odvisen od vrste nukleacije in njene hitrosti. Če privzamemo, da se prične rast kristalnih zrn okrog kristalnih kali pri določeni nukleacijski temperaturi  $T$ , zapišemo po Huntu<sup>8</sup> hitrost nukleacije  $I_{het}(t)$  v obliki

$$I_{het}(t) = \frac{\partial n(t)}{\partial t} = [n_s - n(t)] K_I(t) \exp\left(-\frac{\Delta G_{het}^{cr}}{kT}\right), \quad (12)$$

kjer je  $k$  Boltzmannova konstanta,  $n_s$  število v enoti volumna prisotnih kristalnih kali in  $n(t)$  trenutno število nastalih kristalnih zrn v enoti volumna,  $K_I(t)$  pa koeficient, katerega vrednost je odvisna od difuzijskih lastnosti taline. Vrednost koeficienta  $K_I(t)$  se za Fe-C zlitine giblje v območju od  $1.78 \times 10^{18}$  do  $8.66 \times 10^{22} \text{ s}^{-1}$ , odvisno od vrste zlitine. Z enačbo (12) je opredeljen zakon nukleacije, katerega integracija po času da število kristalnih zrn  $n(t)$  v danem trenutku  $t$

$$n(t) = \int_0^t I_{het}(\tau) d\tau. \quad (13)$$

Glede na to, da je število kristalnih zrn v določenem trenutku  $t$  po prostoru  $x_k(t) \in \Omega(t)$  različno, je potrebno upoštevati  $n(t) = n(x_k, t)$ . Če nadalje predpostavimo, da so vsa kristalna zrna kroglaste oblike, je povprečni delež trdne faze  $f_s(x_k, t)$  v točki  $x_k$  v ulitku opredeljen z

$$f_s(x_k, t) = n(x_k, t) \cdot \frac{4}{3} \pi R^3(x_k, t), \quad (14)$$

kjer je  $R(x_k, t)$  srednja vrednost radijev obstoječih kristalnih zrn. Kristalna zrna rastejo v skladu z zakonom rasti, ki ga je mogoče za primer ekvialksialnih kristalov evtektika zapisati v obliki enačbe

$$\frac{dR}{dt} = \mu_1 (\Delta T)^2 \quad (15)$$

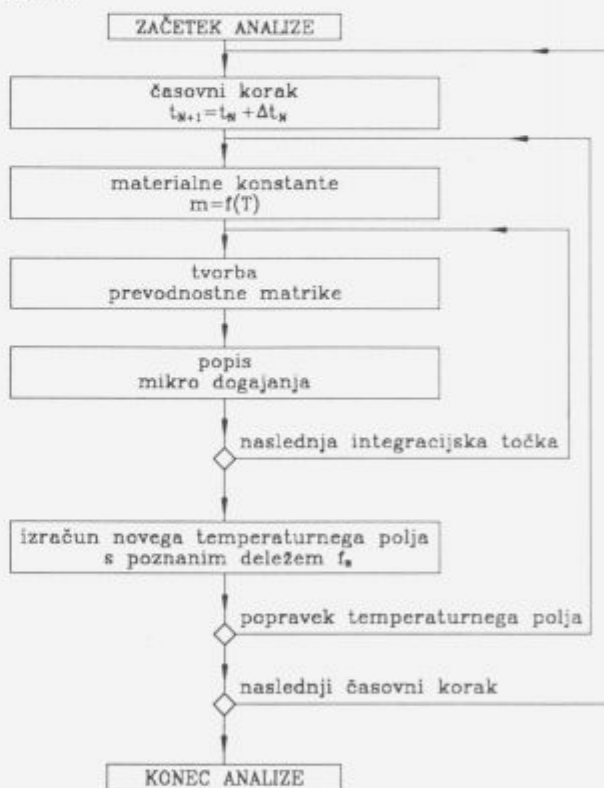
s konstanto  $\mu_1$ , ki jo lahko dobimo iz eksperimenta.

Enačbo (14) je smotno dopolniti v smislu Johnson-Mehlove korekcije, s katero upoštevamo proporcionalno zmanjšanje hitrosti strjevanja, ki sicer sledi iz enačbe (14). Korekcija upošteva efektivno površino med trdno in tekočo fazo, s čemer je dana možnost upoštevanja nepravilnosti oblike kristalnih zrn. Upoštevajoč faktor Johnson-Mehlove korekcije ( $I-f_s$ ) dobimo končno

$$f_s(x_k, t) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3} \pi n(x_k, t) R^3(x_k, t)\right) \quad (16)$$

### 3 Numerična implementacija modela

Rešitev problema, ki smo ga matematično formulirali v predhodnem razdelku, je zaradi prostorske in časovne odvisnosti fizikalnih veličin problema mogoče poiskati le aproksimativno. Aproksimativno rešitev zato poiščemo v obliki numerične analize, katere prostorska diskretizacija temelji na konceptu končnih elementov, časovna pa na poznanih diferenčnih shemah.



Slika 1: Diagram poteka izračuna.

Figure 1: Flow chart for computational analysis.

Numerično reševanje problema zahteva koračno reševanje s časovnim korakom  $\Delta t_N$ , pri čemer je samo reševanje znotraj istega časovnega koraka v splošnem iterativno, saj je zaradi temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti problem izrazito nelinearen. Diagram poteka izračuna (slika 1) prikazuje zaporedje računskih operacij, ki jih je v okviru izračuna odziva obravnavanega sistema v danem časovnem koraku  $\Delta t_N$  potrebno izvesti.

Numerično modeliranje sproščanja latentne toplote, ki je vezano na kinetiko strjevanja, je potrebno izvesti na nivoju diskretnih integracijskih točk posameznega končnega elementa v skladu z evolutivnimi zakoni (3),(13),(15) in (16).

#### 4 Eksperimentalna verifikacija

Verodostojnost ustreznega računskega modela je potrebno iskati na primeru, ki je eksperimentalno nesporen. Glede na to, da se proces strjevanja taline kakor tudi poznejše rekristalizacije v trdnem odražajo v temperaturnem stanju opazovanega dela, lahko našemu namenu služi ohlajevalna krivulja, posneta na vzorcu po Quick-Cup metodi. Navkljub temu, da je celoten proces strjevanja sicer makroskopsko uravnavan s temperaturnim stanjem ter hitrostjo sproščanja latentne toplote, smo pri validaciji računskega modela ugotovili, da nikakor ne smemo prezreti vpliva kinetike in načina rasti kristalnih zrn pri modeliranju procesa strjevanja taline, saj ta bistveno vpliva na hitrost sproščanja latentne toplote.

##### 4.1 Opis eksperimenta strjevanja sive litine v Quick-Cup lončku

Eksperiment meritve ohlajevalne krivulje za sivo litino približno eutektične sestave je bil opravljen na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani. Merilni sistem je bil sestavljen iz naslednjih glavnih komponent: PC računalnika za obdelavo izmerjenih podatkov, dataloggerja in Quick-Cup lončka z vgrajenim termoelementom.

Talina je bila izdelana v indukcijski peči z vložkom, ki je bil sestavljen iz naslednjih komponent: 300 kg grodlja, 10.35 kg Si, 1.726 kg Mn in 38.08 kg Fe. Iz vložka lahko ocenimo kemično sestavo zlitine po raztalitvi: 3.51 % C, 3.30 % Si, 0.50 % Mn, 0.007 % S, 0.023 % P. Obravnavana zlitina seveda ne ustreza čistemu Fe-C sistemu, sama sestava pa približno ustreza eutektiki sestavi sive litine.

Izmerjeno ohlajevalno krivuljo ter hitrost spreminjanja temperature smo prikazali grafično v sliki 2. Iz nje je možno razbrati, da se proces strjevanja začne okoli časovnega trenutka  $t=40$ s, ko po nastanku kristalnih kali začnejo kristali rasti. Podhladitev taline se zmanjša in temperatura se približa ravnotežni temperaturi fazne transformacije. Iz časovnega poteka je nadalje razvidno, da pride pri času okoli 500 s še do ene eksotermne reakcije (okoli 780°C), ki je posledica strukturne spremene v trdnem stanju.

##### 4.2 Numerična simulacija strjevanja sive litine v Quick-Cup lončku

Zaradi verifikacije matematičnega modela smo izvedli tudi numerično simulacijo strjevanja sive litine, ki ustreza prejšnjemu eksperimentu. Modeliran je bil celoten sistem talina - lonček, medtem ko je bil vpliv okolice upoštevan preko robnih pogojev. V simulaciji so bile uporabljene snovne lastnosti naslednjih velikosti:

###### ulitek:

gostota  $\rho=7000 \text{ kg/m}^3$ , koeficient prevodnosti  $k=45 \text{ W/mK}$ , specifična toplota  $c_p=540 \text{ J/kgK}$ , temperatura eutektika  $T=1135^\circ\text{C}$ , latentna toplota  $Q_L=1.9 \cdot 10^9 \text{ J/m}^3$ , nukleacijska konstanta  $K_1=10^{20} \text{ s}^{-1}$ , konstanta rasti kristala  $\mu_1=10^{-7} \text{ ms}^{-1} \text{ K}^{-2}$ , nukleacijska podhladitev  $\Delta T_n=2 \text{ K}$ .

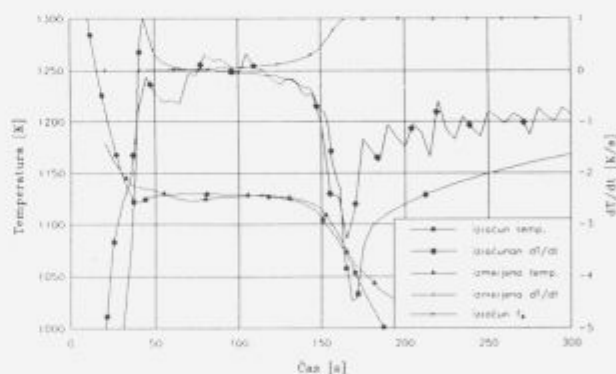
###### lonček:

gostota  $\rho=1500 \text{ kg/m}^3$ , koeficient prevodnosti  $k=0.61 \text{ W/mK}$ , specifična toplota  $c_p=800 \text{ J/kgK}$ .

ter robni pogoji, kot sledi:

temperatura okolice  $T_0=20^\circ\text{C}$ , koeficient prestopnosti  $\alpha=20 \text{ W/mK}$ , emisivnost  $\epsilon=0.9$ .

V sliki 2 sta prikazana izračunani potek temperature v ulitku in hitrost ohlajanja. Iz primerjave z eksperimentalnimi rezultati je očitno, da se obe krivulji v fazi strjevanja dokaj dobro ujemata. Fazo strjevanja je mogoče iz slike identificirati tako iz funkcijske odvisnosti deleža trdne faze, ki se med strjevanjem stalno večja, kakor tudi iz poteka ohlajevalne krivulje, ki je v primeru strjevanja karakterizirana s konstantnostjo temperature. Pri eksperimentu je v začetni fazi nukleacije krivulja precej drugačna, najverjetneje zaradi strjevanja prve faze, ker je pač obravnavana siva litina samo približno eutektik. Tudi v nadaljevanju ohlajanja, torej že izven območja fazne premene pri okoli 1050°C pride do nekoliko večje razlike v hitrosti ohlajanja. Pravih razlogov za odstopanje nismo iskali, saj smo bili v tej analizi predvsem osredotočeni na modeliranje pojavov strjevanja. Vsekakor pa lahko z gotovostjo trdimo, da je vzrok za to odstopanje iskati v zmanjšanem odvodu toplote na okolico, kot posledice spremembe koeficienta prestopnosti  $\alpha$  zaradi spremembe površine lončka in tudi strukture samega materiala lončka pod vplivom zelo visokih temperatur.



Slika 2: Računska in eksperimentalna ohlajevalna krivulja.

Figure 2: Computed versus experimental cooling curve.

#### 5 Zaključne ugotovitve

Rezultati prikazane računalniške simulacije strjevanja ter primerjava le-teh z eksperimentalno dobljenimi rezultati potrjujejo velike zmožnosti, ki jih nudi matematično modeliranje. Ob testiranju računskega modela smo ugotovili, da kljub temu, da je celoten proces strjevanja sicer makroskopsko uravnavan s temperaturnim stanjem ter hitrostjo sproščanja latentne toplote, nikakor ne smemo prezreti vpliva kinetike in načina rasti kristalnih zrn pri modeliranju procesa strjevanja taline, saj ta bistveno vpliva na hitrost sproščanja latentne toplote.

Zaradi kompleksnosti problematike in nepoznavanja določenih snovnih parametrov, ki uravnavajo nukleacijo kristalnih kali, smo se v analizi omejili na matematično najbolj enostavne primere, t.j. eutektik in tehnično čiste kovine. Za te

primere smo uspeli izdelati računski model, ki zadovoljivo sledi eksperimentalnim rezultatom, vendar pa je nadaljevanje teh vzpodbudnih začetkov v mnogočem odvisno od poglobljenega laboratorijskega dela pri ugotavljanju vseh tistih faktorjev, ki so za natančen odziv računskega modela nujni.

Na koncu kaže opozoriti na izredno perspektivnost in pomen obravnavane problematike. Osvojene matematične modele, ki zajemajo ključne mehanizme obravnavanega fenomena, je namreč po prestani eksperimentalni verifikaciji s povsem poznanimi robnimi pogoji, snovnimi lastnostmi in kinetiko strjevanja mogoče uporabiti v smislu parametrske analize za numerično identifikacijo posameznih parametrov procesa, pa tudi v smislu inverznega problema pri iskanju neznanih snovnih lastnosti. Slednje je predvsem zanimivo ob nastajanju množice novih zlitin in materialov, katerih snovne lastnosti je potrebno še raziskati ter številčno ovrednotiti. Prvi vidik pa omogoča s kontrolirano regulacijo toplotnega toka in hitrosti spremembe le-tega doseganje željenih lastnosti končnega ulitka.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> F.J. Bradley: On simulating latent heat evolution during ductile iron solidification, *Material Processing in the Computer Age*, The Minerals, Metals & Materials Society, 1991
- <sup>2</sup> S.G.R. Brown, J.A. Spittle: Computer simulation of grain growth and macrostructure development during solidification, *Materials Science and Technology*, Vol. 5, 1989
- <sup>3</sup> B. Bukovec: Numerična identifikacija snovnih parametrov na osnovi eksperimentalno določenih ohlajevalnih krivulj, magistrsko delo, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana, 1993
- <sup>4</sup> H. Fredriksson: A guide to the Solidification of Steels, Jernkontoret, Stockholm, 1977
- <sup>5</sup> B. Koroušič: Računalniško podprta metoda za ugotavljanje tališča in intervala strjevanja legiranih jekel in super-zlitin, Poročilo Inštituta za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani, 1991
- <sup>6</sup> N. Mole: Numerično modeliranje termoelasto-plastičnih problemov, magistrsko delo, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana, 1991
- <sup>7</sup> M. Rappaz, D.M. Stefanescu: Modelling of Microstructural Evolution, In *Solidification Processing of Eutectics*, TMS, Warrendale PA, 1988
- <sup>8</sup> D.M. Stefanescu, G.\*Upadhya, D. Bandyopadhyay: Heat Transfer-Solidification Kinetics Modelling of Solidification of Castings, *Metallurgical Transactions A*, vol. 21A, 1990
- <sup>9</sup> B. Štok, N. Mole: Matematično modeliranje rotacijskega litja - analiza termomehanskega stanja v orodju, *Kovine, zlitine, tehnologije*, letnik 27/št 1-2, 1993



# Uporaba kisika v proizvodnji svinca

## Application of oxygen in lead smelting

D. Dretnik, R. Ozimic, Rudnik Mežica - MPI d.o.o., Mežica, Slovenija

M. Girth, Messer Griesheim, Avstrija

*Pospeševanje procesov pri pirometalurškem pridobivanju svinca z uporabo čistega kisika vodi k povečanju proizvodnosti, popolnejšemu zgorevanju in zmanjšanju škodljivih vplivov na okolje. Poskuse smo izvršili na bobnastih pečeh z uporabo gorilnika mazut - kisik ter z dodajanjem kisika zraku za gorenje na gorilnikih mazut - zrak. V rafinaciji svinca pa smo z vpihovanjem mešanice kisik - zrak v talino svinca dosegli bistveno hitrejšo oksidacijo antimona. Zelo pomembno pa je pravilno dodajanje kisika, kajti zaradi njegove visoke cene lahko narastejo stroški predelave svinca.*

*Ključne besede: Svinec, Taljenje in rafinacija, Uporaba kisika*

*Increasing the rates of processes in lead smelting by applying pure oxygen enables increased throughput, more complete combustion, and reduces harmful influences on environment. Tests were made in the short reverberatory furnace by applying oil/oxygen burner with adding oxygen to combustion air in the burner. In refining lead the oxygen/air mixture being blown into lead melt enabled essentially greater oxidation rate of antimony. Correct additions of oxygen are of a great importance since its price can increase the refining and smelting cost.*

*Key words: Lead, Smelting and refining, Use of oxygen*

### 1 Uvod

Proizvodnja kovin je veja industrije, ki porabi sorazmerno zelo veliko energije. Ker so racionalna poraba energije, intenziviranje metalurških procesov in varovanje okolja osnovne naloge metalurgov, smo tudi v naši topilnici usmerili razvoj v tej smeri. Možnosti za zmanjšanje izgub toplote z dimnimi plini sta predvsem dve:

- izkoriščanje dela te energije z vgraditvijo izmenjevalnikov toplote
- zmanjšanje količine dimnih plinov

Pomembno vlogo pri tem ima uporaba kisika, bodisi kot delna ali kot popolna nadomestitev zraka za zgorevanje. V zadnjem desetletju se je v zahodnoevropskih in ameriških sekundarnih topilnicah svinca zelo razširila uporaba gorilnikov plinsko olje - kisik in zemeljski plin - kisik na rotacijskih pečeh.

Uporaba kisika v metalurgiji je povezana z naslednjimi temeljnimi vprašanji:

#### a) Stroški uvedbe kisika

- možnosti nabave in dovoza tekočega kisika
- cena kubičnega metra oz. kilograma kisika
- stroški investicij (skladiščni rezervoarji, izparilniki,

distribucija, gorilniki, merilno - regulacijska oprema).

#### b) Koristi pri uvedbi kisika

- zmanjšanje porabe tekočih oz. plinastih goriv
- zmanjšanje količine dimnih plinov
- zmanjšanje količine dimnine
- povečana produktivnost metalurških naprav

Poleg osnovnih stroškovnih in tehnoloških vprašanj pa moramo pred uvedbo kisika na posamezni metalurški napravi rešiti še celo vrsto drugih problemov, kot so sistemi instalacij, način dodajanja kisika, vpliv na izžidavo, vpliv na viskoznost žlinder in podobno.

### 2 Tehnične osnove projekta

V topilnici svinca v Žerjavu smo pričeli s poskusi uvajanja kisika leta 1991. Potrebni kisik in vso pripadajočo opremo sta nam dobavili firmi Messer Griesheim Avstrija in Tovarna dušika Ruše. Na bobnasti peči št. 3 smo nadomestili klasični gorilnik mazut-zrak z gorilnikom mazut-kisik, kjer smo uporabili stisnjen zrak le še za razprševanje mazuta, zrak za zgorevanje pa smo nadomestili z vpihovanjem čistega plinastega kisika. Istočasno smo izvajali poskuse oksidacije antimona, arzena, kositra in cinka v rafinacijskem kotlu z vpihovanjem mešanice stisnjen zrak - kisik v talino svinca. Po tritedenskih uspešnih poskusih smo opremo demontirali in izvršili temeljito analizo poskusov.

V letu 1992 smo nadaljevali s poskusi uporabe kisika in sicer smo na bobnasti peči št. 2 dodajali plinasti kisik zraku za zgorevanje na gorilniku mazut - kisik. Delež kisika v zraku smo povečali na 24, 27 in 30 vol %. Rezultate obogatitve zraka s kisikom smo primerjali z rezultati popolne nadomestitve zraka s kisikom. Na osnovi teh primerjav in analiz smo izdelali projekt uvedbe kisika v tehnologijo ter ga v letu 1993 tudi realizirali.

Firma Messer Griesheim Ruše je tudi tokrat dobavila kompletno opremo, ki sestoji iz:

- rezervoarja za tekoči kisik s kapaciteto 28 m<sup>3</sup>
- treh atmosferskih izparilnikov s kapaciteto 3 × 300 = 900 m<sup>3</sup>/h
- razvodnega omrežja
- merilne in regulacijske opreme na BP I in BP II za dodajanje kisika zraku za zgorevanje
- merilne in regulacijske opreme na BP III za oskrbovanje gorilnika z mazutom, kisikom, stisnjanim zrakom in hladilno vodo
- gorilnika OXIPYR-GLM moči 250-2000 kW
- merilne in regulacijske opreme za oksidacijo kovin v rafinaciji

Kopje za vpihovanje mešanice kisik - zrak v talino svinca smo izdelali sami.

### 3 Rezultati poskusov

#### 3.1 Kurjenje BP III z gorilnikom mazut - kisik

##### 3.1.1. Poraba energije

Gorilnik OXIPYR-GLM je imel naslednje tehnične karakteristike:

- moč 250 - 2000 kW
- poraba mazuta 50 - 170 kg / h (tlak 4 bar)
- poraba kisika 100 - 400 m<sup>3</sup> / h (tlak 5 bar)
- poraba stisnjenega zraka 30 - 100 m<sup>3</sup> / h (tlak 5 bar)
- količina hladilne vode 1 m<sup>3</sup> / h

Povprečna poraba na obratovalno uro:

- mazut 100 kg / h
- kisik 279 kg / h (213 m<sup>3</sup>n / h)
- stisnjen zrak 70 m<sup>3</sup> / h

Povprečni zračni faktor n = 0,97

##### 3.1.2. Meritve dimnih plinov

- skupno količino dimnih plinov je možno zmanjšati za 20 - 30% in s tem tudi obremenitev filtrov
- količina dimnine se je med poskusi zmanjšala za 15%

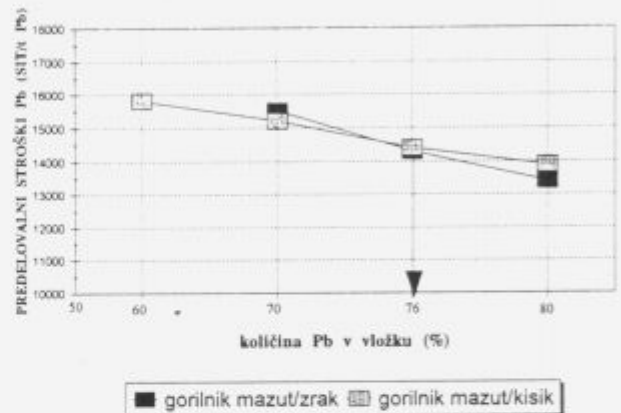
##### 3.1.3. Izračuni stroškov predelave

V času poskusov smo testirali predelavo petih različnih mešanic surovin (akumulatorskih mrežic, paste, dimnine, rafinacijskih medproduktov) in dodatkov (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, škaje, stekla, apna, antracita).

Cilj je bil, da se stroški predelave v bobnasti peči v primerjavi s prejšnjim načinom predelave ne smejo povečati.

Iz obsežne analize so sledile naslednje ugotovitve:

- proizvodnost peči se je v odvisnosti od mešanic surovin in dodatkov povečala za 20 - 60 %
- sočasno se je zmanjšala poraba mazuta za 30 - 40 %
- skupni stroški predelave na tono surovega svinca so se v primerjavi s tistimi pred uporabo kisika (f = 1,0) gibali od f = 0,95 - 1,15
- rentabilnejša je uporaba gorilnika mazut - kisik pri "revnejših" mešanicah (z manj Pb v vložku) (slika 1)



Slika 1: Vpliv količine Pb v vložku na stroške predelave  
Figure 1: Influence of Pb content in feed on the smelting costs

#### 3.2 Dodajanje kisika zraku za zgorevanje na BP II.

##### 3.2.1. Poraba energije

Merilno regulacijska oprema je dopuščala obogatitev zraka za zgorevanje v mazutnem gorilniku v zveznem razponu od 1 - 9 vol %, to je na 22 do 30 % O<sub>2</sub> v plinu.

Preizkušali smo predvsem obogatitve s 4 in 6 %, saj smo se z višjimi dodatki kisika po porabi kisika že bližali tisti pri gorilniku mazut - kisik.

Povprečna poraba na obratovalno uro:

- 4 % obogatitev: mazut 113 kg/h  
kisik 99 kg/h
- 6 % obogatitev: mazut 114 kg/h  
kisik 137 kg/h

##### 3.2.2. Izračun stroškov predelave

- iz primerjave s klasičnim načinom predelave brez uporabe kisika smo ugotovili, da se pri 6 % obogatitvi pri določeni mešanici z oznako PIF skrajša trajanje šarže za 23-27%, poveča proizvodnja za 41-43 % in s tem se zmanjša poraba mazuta na tono za 34 - 36 %. Proizvedli smo tudi dobro tekočo žlindro brez uporabe NaOH kot talila.

- iz primerjave predelave različnih mešanic surovin smo

tudi tu ugotavljali robne pogoje, pri katerih je uporaba kisika ekonomsko utemeljena. S tem smo določili tudi najvišjo še sprejemljivo ceno za kisik, ki jo prenesemo, ne da bi se stroški povečali. V skupnih stroških predstavlja cena kisika od 15 do 20 % (odvisno od stopnje obogatitve).

### 3.3 Mehčanje svinca v rafinaciji

Pod pojmom "mehčanje svinca" razumemo oksidacijsko odstranjevanje antimona, arzena ter kositra kot eno izmed faz v postopku rafiniranja svinca. Klasično to delamo z vmešavanjem NaOH in  $\text{NaNO}_3$  v talino svinca, mi pa smo izvedli poskuse vpihovanja mešanice stisnjene zraka in kisika v talino svinca pri okoli 600 stop. C s posebnim kopjem.

#### 3.3.1 Poraba energije

Povprečna poraba kisika 20 m<sup>3</sup>/h (p = 5 bar)  
 Povprečna poraba zraka 20 m<sup>3</sup>/h (p = 5 bar)

#### 3.3.2 Izračun stroškov predelave

V času poskusov smo zmeščali z novim postopkom 15 kotlov svinca v rafinaciji. Iz primerjave s klasičnim načinom sledijo naslednje ugotovitve:

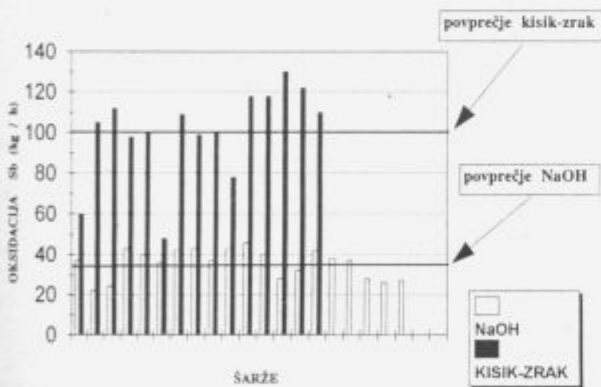
- proizvodnost oksidacije se je z uporabo kisika povečala skoraj za trikrat (slika 2)
- stroški oksidacije na tona svinca so se bistveno zmanjšali.

seveda tudi tu nabava in raba tekočega kisika s stroškovnega vidika smotna.

## 4 Zaključek

Iz analize poskusov uporabe kisika v tehnologiji pridobivanja svinca iz sekundarnih surovin lahko zaključimo naslednje:

- uporaba kisika v bobnastih pečeh je smotna pri naslednjih pogojih :
- predelava revnejših mešanic z deležem svinca v vložku pod 76% - predvsem gre za predelavo različnih svinčevih spojin in dimnine
- pri uporabi kisika lahko proizvajamo tudi dobro tekoče žlindre brez dodatka sode kot talila, kar je pri deponiranju žlindre bistvenega pomena
- kisik moramo uporabljati zelo smotno, saj v nasprotnem primeru stroški predelave zelo hitro prekoračijo ekonomsko še utemeljene
- z uporabo kisika dosežemo tudi boljše in popolnejše zgorevanje morebitnih prisotnih organskih snovi v peči, manjša je količina dimnih plinov in dimnine, s čimer se izboljša delovanje filtrov itd. To so ugodni posredni učinki uporabe kisika.
- uporaba kisika za mehčanje svinca v rafinaciji je v primerjavi s klasičnim postopkom rentabilna.



Slika 2: Primerjava učinkov mehčanja z NaOH in z mešanico kisik - zrak

Figure 2: Comparison of softening effects with NaOH and with oxygen / air mixture

### 3.4 Uporaba kisika za čiščenje blokov pri vlivanju

Tu je šlo le za zamenjavo že prej uporabljanega kisika, ki smo ga dovažali v jeklenkah, s plinastim kisikom iz izparilnikov kisikove postaje. Ker je cena kg kisika, ki ga pridobimo iz tekočega  $\text{O}_2$ , bistveno nižja kot iz jeklenk, je



## Vpliv Cu' in cinka na preoblikovalne lastnosti belega zlata

### The influence of Cu' and Zinc on workability of Nickel containing White Gold Alloys

M. Doberšek, A. Osojnik, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana*

I. Kosovinc, *FNT-Montanistika, Katedra za metalografijo, Ljubljana*

*V proizvodnji nakita iz belega zlata se uporabljajo predzlitine na osnovi baker-nikelj-cink in srebro-baker-paladij, ki se dodajajo čistemu zlatu. Naše raziskave so bile usmerjene v študij vpliva Cu' in cinka na preoblikovalne lastnosti belega zlata iz skupine zlitin zlato-baker-nikelj-cink. 14 ct. bela zlitina je bila izdelana iz doma razvite predzlitine D-8011, njeno uporabnost pa smo preverili na nekaterih značilnih izdelkih iz proizvodnje nakita. Določena je gostota zlitine, temperatura liquidus, solidus ter rekristalizacijska temperatura nove bele zlitine za nakit. Določen je vpliv razmerja bakra in niklja ter vsebnosti cinka na preoblikovalne lastnosti in barvo 14 ct. bele zlitine.*

*Ključne besede: belo nikljevo zlato, novo srebro, plemenite kovine, zlitinski sistemi*

*We study one of main families of White Gold jewellery Alloys - namely nickel containing White Gold. 14 Carat White Gold was made with master alloy D-8011, which verified on some characteristic products of jewellery (rings, chains, pendants and semi-finished metal wire and sheets). Density, temperature of liquidus, solidus and the recrystallization temperature of new white gold was determined.*

*The workability of a jewellery gold alloys, is best reflected by its hardness, and we measured it in correlation of composition. The new 14 Ct. white gold alloy has very good ductility, castability, contrast (to Yellow gold) white colour, good reflectivity and hardness < 150 HV5/20 in casting state. With master alloy D-8011 we made White Gold for producing jewellery castings and products making with cold deformation processes, but we used only one master alloy. With new 14 Ct. White Gold we didn't change the used pouring technology, cold deformation processes and soldering. Due to contrast white colour of 14 Ct. alloy, very complicate and expensive electro-chemical process of Rhodium plating, is not required.*

*Key words: White Gold Alloys, New Silver, Precious Metals, Systems of Alloys*

#### 1 Uvod

V proizvodnji nakita iz belega zlata se uporabljajo predzlitine na osnovi baker-nikelj-cink (nikljevo belo zlato)<sup>1</sup> ter srebro-baker-paladij (paladijevo belo zlato), ki se dodajajo čistemu zlatu. Zlitine iz paladijevega belega zlata so mehkejše in zato lažje preoblikovalne, vendar imajo močan rumenkast odtenek barve, kar zahteva dodatno površinsko obdelavo izdelka z zahtevnim postopkom elektro-kemijskega nanašanja rodija. Naše raziskave so bile usmerjene v iskanje predzlitine, iz sistema baker-nikelj-cink, za proizvodnjo belega zlata, ki bi bila primerna za ulivanje in hladno predelavo ter imela dovolj kontrastno belo barvo.

#### 2 Eksperimentalno delo in analiza rezultatov

Razmešanje v trdnem stanju poznano iz binarnega sistema zlato-nikelj<sup>2</sup>, se širi v ternerni prostor zlitinskega sistema

zlato-baker-nikelj, zato ima razmerje bakra in niklja v zlitinah močan vpliv na barvo in preoblikovalne lastnosti zlitine. Glavni parametri, ki vplivajo na uporabnost zlitine, so poleg čistine še razmerje bakra in niklja

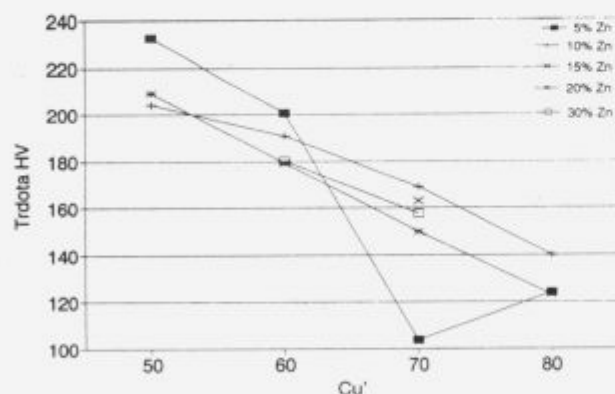
$$Cu' = \frac{m \cdot \% Cu}{m \cdot \% Cu + m \cdot \% Ni} \times 100 / \% /$$

ter vsebnost cinka v zlitini. Dodani cink kompenzira barvni učinek bakra in vpliva na livnost zlitine. Prisotnost cinka v zlitinah belega zlata povzroča nagnjenost teh zlitin k vročim razpokam po kristalnih mejah, zlasti v primerih, ko stopnja hladne deformacije pred rekristalizacijskim žarjenjem ne presega 50 %. V naših raziskavah smo študirali vpliv razmerja Cu' ter cinka na trdoto ulitih proizvodov, sposobnost hladnega preoblikovanja ter barvo zlitine.

**Tabela 1:** Sestava predzlitin iz sistema Cu-Ni-Zn  
**Table 1:** The composition of master alloys from system Cu-Ni-Zn

št. vzorca	Sestavina zlitine m%			Kemijska analiza m%			Cu'	HV <sub>5/20</sub> lito stanje	Opombe
	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn			
1	47,5	47,5	5	48,2	46,8	4,9	50	136	
2	57,0	38,0	5				60	146	
3	66,5	28,5	5	67,3	27,7	4,5	70	114,4	
4	76,0	19	5	76,6	18,35	4,48	80	79,6	
5	45	45	10	45,6	44,0	10	50	144,7	
6	54	36	10				60	117,6	
7	63	27	10				70	111,2	
8	72	18	10	72,8	17,1	10	80	113,2	
9	40	40	20	40,5	39,45	19,85	50	78,3	
10	48	32	20				60	78,4	
11	56	24	20				70	140,9	
12	64	16	20	65,3	15,5	19	80	112,2	
13	35	35	30				50	264,6	nepreoblikovalna
14	42	28	30	42,7	27,1	29,9	60	139,6	
15	49	21	30	49,3	20,8	29,8	70	142,4	
16	48,3	30	21,7				60,5	173	za vlivanje
17	63,9	28,9	7,2				68,8	159	za predelavo
18	65	16,9	18,1				79,4	114	mehka za pred.
19	56,3	29	14,4				66,2		Gold Bulletin
20	61	24	15	61,65	23,51	14,78	71,8	114	

Za izdelavo bele zlate zlitine se uporablja cela vrsta predzlitin iz sistema baker-nikelj-cink<sup>3</sup>, ki se uporabljajo posamezno ali največkrat v kombinaciji. Izdelali smo preko dvajset različnih zlitin iz sistema baker-nikelj-cink (**tabela 1**) z razmerjem Cu' z vsebnosti cinka od 5-30 m. %

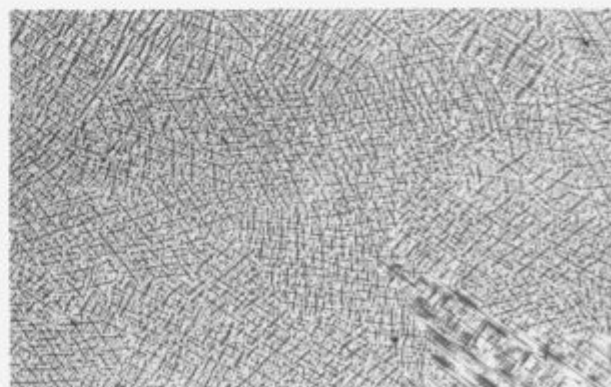


**Slika 1:** Vpliv Cu' in cinka na trdoto 14 ct. belega zlata  
**Figure 1:** Hardness of 14 Carat white gold alloys as a function of Cu' and zinc content

Predzlitine so bile izdelane iz elektrolitskega bakra, čistega niklja, cink pa smo dodajali v obliki zlitine CuZn37. Iz teh predzlitin je bilo izdelano belo zlato ob dodajanju 58,5 m. % čistega zlata (99,95 m. % Au). Sledili smo vplivu spreminjanja razmerja bakra-niklja ter vsebnosti cinka v zlitinah belega zlata na trdoto v litem in hladno deformiranem stanju ter vplivu teh parametrov na barvo zlitine. Vzorčki 14 ct. zlitine

so imeli maso 15 gr. in so bili uliti v ogreto kovinsko kokilo. Izmerjene trdote zlitin v litem stanju so podane v diagramu (**slika 1**), iz katerega je razvidno, da z naraščajočim Cu' zlitinam pada trdota.

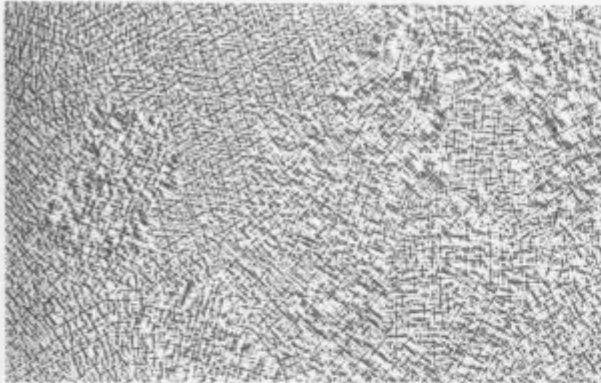
Z naraščanjem cinka pri konstantnem razmerju Cu' prav tako pada trdota 14 ct. belim zlitinam. Zlitine so monofazne, z naraščajočo vsebnostjo cinka in padajočo vsebnostjo niklja pada velikost kristalnih zrn, kar potrujeta mikrostrukturi zlitine s 15 m. % niklja in 4 m. % Zn (**slika 2**) ter zlitine z 10 m. % niklja in 6 m. % Zn (**slika 3**).



**Slika 2:** Belo zlato s 15 m. % Ni  
**Figure 2:** Microstructure of 14 Carat White Gold Alloy with 15 wt % Ni

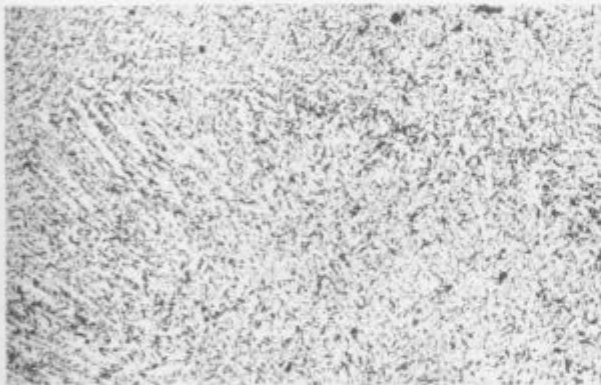
To je tudi v skladu z izmerjenimi vrednostmi trdote (**slika 1**). Ugotovili smo, da imajo 14 ct. zlitine z 2 m. % Zn modificirane

lite strukture. Mikrostruktura zlitine z 20 m.% niklja (slika 4) ima drobnozrnato strukturo Widmanstättsekega tipa, medtem ko je zlitina s 16 m.% niklja drobnozrnata enofazna z močnimi izcejami plemenite kovine na robu dendritnih zrn (slika 5).



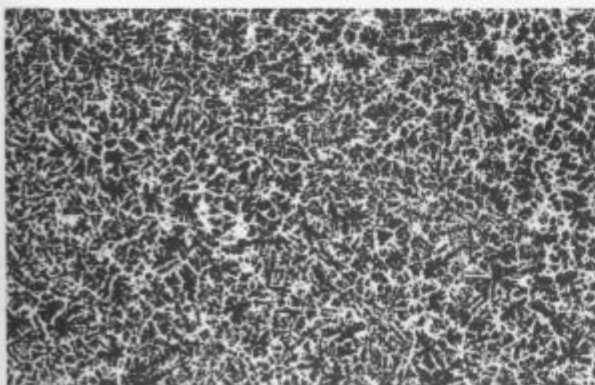
Slika 3: Belo zlato z 10 m.% Ni

Figure 3: Microstructure of 14 Carat White Gold Alloy with 10 wt % Ni



Slika 4: Belo zlato z 20 m.% Ni

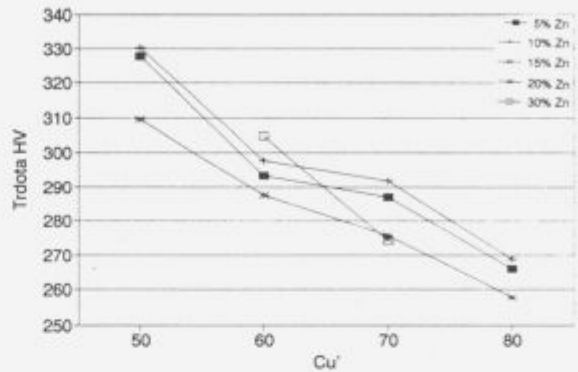
Figure 4: Microstructure of 14 Carat White Gold Alloy with 20 wt % Ni



Slika 5: Belo zlato s 16 m.% Ni

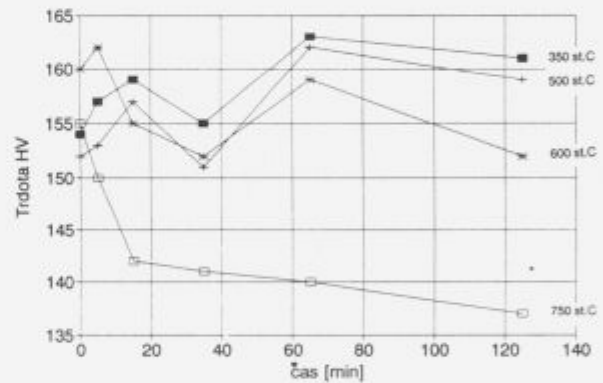
Figure 5: Microstructure of 14 Carat White Gold Alloy with 16 wt % Ni

Ulite plošče 14 ct. belega zlata smo hladno prevajali s stopnjo redukcije preseka 70 %. Iz diagrama (slika 6) je razvidno, da z naraščanjem razmerja Cu' trdota zlitinam pri hladni deformaciji pade za 15-20 %. Iz tega sklepamo, da z naraščajočo vrednostjo Cu' preoblikovalna sposobnost teh zlitin narašča.



Slika 6: Vpliv Cu' in cinka na trdoto 14 ct. belega zlata (70 % R)

Figure 6: Hardness of 14 Carat White Gold Alloys after 70% cold deformation vs. of Cu' and Zinc content



Slika 7: Vpliv časa in temperature na trdoto belega zlata

Figure 7: Hardness of 14 Carat White Gold Alloy in dependence on the time and temperature of process annealing

Pri zlitini z razmerjem Cu' = 70 % ter vsebnostjo cinka med 10 in 20 m.% smo sledili vpliv časa žarjenja in temperature na trdoto zlitine. Zlitina je bila predhodno hladno prevajana s stopnjo redukcije 70 %. Iz diagrama 7 je razvidno naraščanje trdote v prvih 15 min. žarjenja pri temperaturah 350-600°C, kjer gre za določene procese urejanja v trdni raztopini ali celo procese spinodalne reakcije. Pri navedenih temperaturah dosežejo te zlitine minimalne trdote po 35 min. žarjenja. Trdote zlitin so še vedno nad 150 HV, torej previsoke za ponovno hladno predelavo ali ročno preoblikovanje. Pri temperaturi žarjenja 750°C pričnejo procesi popuščenja - mehčanja zlitine takoj in je 90 % rekristalizacija dosežena že po 20 min. Dosežena trdota zlitine 140 HV je zadovoljiva za nadaljnjo preoblikovanje, pa tudi čas rekristalizacijskega žarjenja je tehnološko sprejemljiv.

#### 4 Zaključek

Z našimi raziskavami in rezultati smo ugotovili vpliv razmerja bakra in niklja (Cu') ter vsebnosti cinka na trdoto nikljevega belega zlata v litem in hladno deformiranem stanju, kot tudi na livne in preoblikovalne sposobnosti 14 ct. bele zlitine. Določili smo temperaturo liquidus (1000°C) in solidus (935°C) ter gostoto 14 ct. bele zlitine za nakit, ki je 13,8 gr./cm<sup>3</sup>. Nova 14 ct. bela zlitina iz sistema zlato-baker-nikelj-cink ima kontrastno belo barvo, zaradi tega v proizvodnji belega nakita odpade drag in zahteven postopek rodiniranja. Zlitina je primerna tako za ulite proizvode, kot za izdelke, ki so izdelani s hladnim preoblikovanjem. Nova 14 ct. bela zlitina ima željene lastnosti, kot so trdota, plastičnost, obdelovalnost, livnost ter barvo, kar so potrdili rezultati naših preiskav ter tehnološki poskusi izdelave nekaterih karakterističnih izdelkov iz proizvodnje nakita.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> A.S. McDonald and G.H. Sistare: The Metallurgy of some carat Gold Jewellery alloys, Gold Bulletin, 1978, No. 4, p. 128-131
- <sup>2</sup> Hansen, Anderko: Constitution of binary alloys (p. 601, 649, 1059)
- <sup>3</sup> K. Dies: Kupfer u. Kupferlegierungen in der Technik, Springer Verlag, (Heidelberg), New York, 1967



# Razvoj in uvajanje visokotrdnih drobnozrnatih mikrolegiranih jekel za uporabo v procesni industriji in gradbeništvu

## Development and Introduction of High Strength Microalloyed Steels for Applications in Process Industry and Civil Engineering

J. Vojvodič Gvardjančič, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana*

B. Ule, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana*

S. Ažman, *Slovenske Železarne, ACRONI d.o.o., Jesenice*

*Raziskave mikrolegiranih jekel so pokazale, da staranje takšnih jekel premakne temperaturo prehoda Charpyjeve žilavosti k višjim vrednostim, da pa se temperatura ničelne duktilnosti določena z Drop Weight Testom, zniža. Zato je pojasnjeno obnašanje takšnih jekel v pogojih nizkotemperaturne eksploatacije.*

*Ključne besede: mikrolegirana jekla, nizkotemperaturna žilavost, temperatura ničelne duktilnosti, mehanika loma*

*The tests on microalloyed steels have shown that the aging of these steels shifts the Charpy-V transition temperature towards higher values, while the nil ductility temperature determined with Drop Weight Test is reduced. So the behaviour of these steels will be described in the conditions of low temperature exploitation.*

*Key words: microalloyed steels, low temperature toughness, nil ductility temperature, fracture mechanics*

### 1 Uvod

Raziskave obnašanja drobnozrnatih mikrolegiranih jekel pri nizkih temperaturah so pokazale, da se Charpyjeve krivulje prehoda iz žilavega v krhko stanje, zaradi staranja jekla premaknejo k višjim temperaturam. Povsem nepričakovana pa je ugotovitev, da so temperature ničelne duktilnosti  $T_{NDT}$  jekel v staranem stanju določene z Drop Weight Testom nižje od  $T_{NDT}$  temperatur jekel v dobavnem stanju.

### 2 Eksperimentalni del

Kemične sestave jekel so zbrane v tabeli 1. Iz naštetih jekel smo izdelali Charpyjeve preizkušance z V zarezo za merjenje udarne žilavosti, ploščate upogibne preizkušance tipa P-3 po ASTM E 208 dimenzij 15,9×127 mm s krhkim navarom na površini za merjenje temperature ničelne duktilnosti  $T_{NDT}$  z Drop Weight testom, večje število cilindričnih nateznih preizkušancev premera 10 mm za določanje konvencionalnih mehanskih lastnosti jekel pri nizkih temperaturah ter večje število cilindričnih nateznih preizkušancev z zarezo po obodu za merjenje lomne žilavosti pri nizkih temperaturah. Merjenje lomne žilavosti

smo opravili s CT preizkušanci z modificirano zarezo po ASTM E 399-83.

Vsi preizkušanci so bili orientirani prečno, torej tako, da je bila vzdolžna os preizkušancev pravokotna na smer valjanja. Zareze na drop weight preizkušancih pa niso mogle biti orientirane od stranskih ploskev pločevine navznoter, torej z boka pločevine tako, kot pri žilavostnih preizkušancih, pač pa le z zgornje oziroma spodnje površine pločevine, torej z glavnih površin ploščatih preizkušancev proti notranjosti.

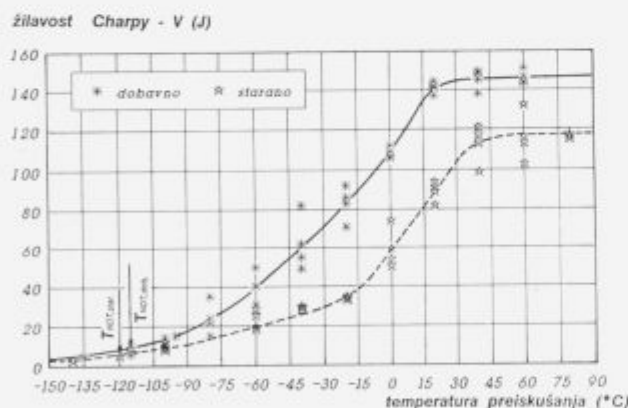
### 3 Rezultati

V diagramih na slikah 1 in 2 so prikazane udarne zarezne žilavosti po Charpyju v odvisnosti od temperature testiranja in to za dobavno in starano stanje (10 % def. v hladnem + 250° C/30 min.) jekel. V diagrame smo vnesli tudi izmerjene temperature ničelne duktilnosti  $T_{NDT}$  določene z Drop Weight testom.

Pri naših raziskavah smo našli dve korelaciji med lomno žilavostjo  $K_{IC}$  in zarezno Charpyjevo žilavostjo CVN in sicer za jekla v dobavnem stanju v obliki:

**Tabela 1 :** Kemična sestava jekel v ut. - %  
**Table 1 :** Chemical composition of the steel (weight %)

Vrsta jekla	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	V	Al
NIOVAL 47 (20mm)	0,19	0,42	1,49	0,013	0,005	0,13	0,10	0,04		0,050	0,07	0,087
NIOVAL 47 (65mm)	0,14	0,33	1,53	0,014	0,005	0,16	0,15	0,01		0,042	0,07	0,026
NIONICRAL 70 (20mm)	0,11	0,28	0,27	0,009	0,007	1,07	2,80	0,26	0,20		0,06	0,043
NIONICRAL 70 (50mm)	0,11	0,37	0,34	0,009	0,003	1,03	2,63	0,27	0,17		0,08	0,050
NIONICRAL 96 (20mm)	0,14	0,29	0,51	0,017	0,009	1,64	2,76	0,42	0,21		0,01	0,054
NIOMOL 490 K (25mm)	0,08	0,34	0,36	0,011	0,004	0,54	0,17	0,27	0,36	0,058		0,052
NIOMOL 490 K (60mm)	0,05	0,35	0,42	0,011	0,004	0,75	0,29	0,33	0,40	0,058		0,057
Č.0562 (25mm)	0,17	0,32	1,28	0,020	0,009	0,21	0,23	0,05	0,35	0,003		0,045
Č.0562 (80mm)	0,18	0,46	1,29	0,036	0,004	0,30	0,15	0,03	0,22	0,001		0,043
Č.1204 (30mm)	0,21	0,25	0,51	0,011	0,025	0,02	0,04	0,01	0,009	0,050		0,027



**Slika 1** Odvisnost udarne žilavosti po Charpyju od temperature preizkušanja za jeklo Č. 0562, debeline 25 mm. Vriscani sta tudi TNDT temperaturi za obe stanji.

**Figure 1** Relation between Charpy - V notch toughness and testing temperatures for steel Č. 0562 thickness 25 mm. The arrows indicate the nil ductility temperatures.

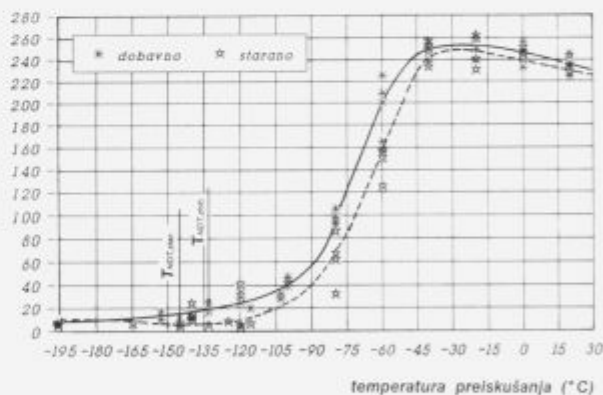
$$K_{IC} = 15,11.CVN^{0.616}$$

in za starano stanje:

$$K_{IC} = 35,10.CVN^{0.321}$$

Višje vrednosti lomne žilavosti  $K_{IC}$  za starano stanje ne presenečajo, ker staranje materiala porabi vso nukleacijsko

žilavost Charpy - V (J)

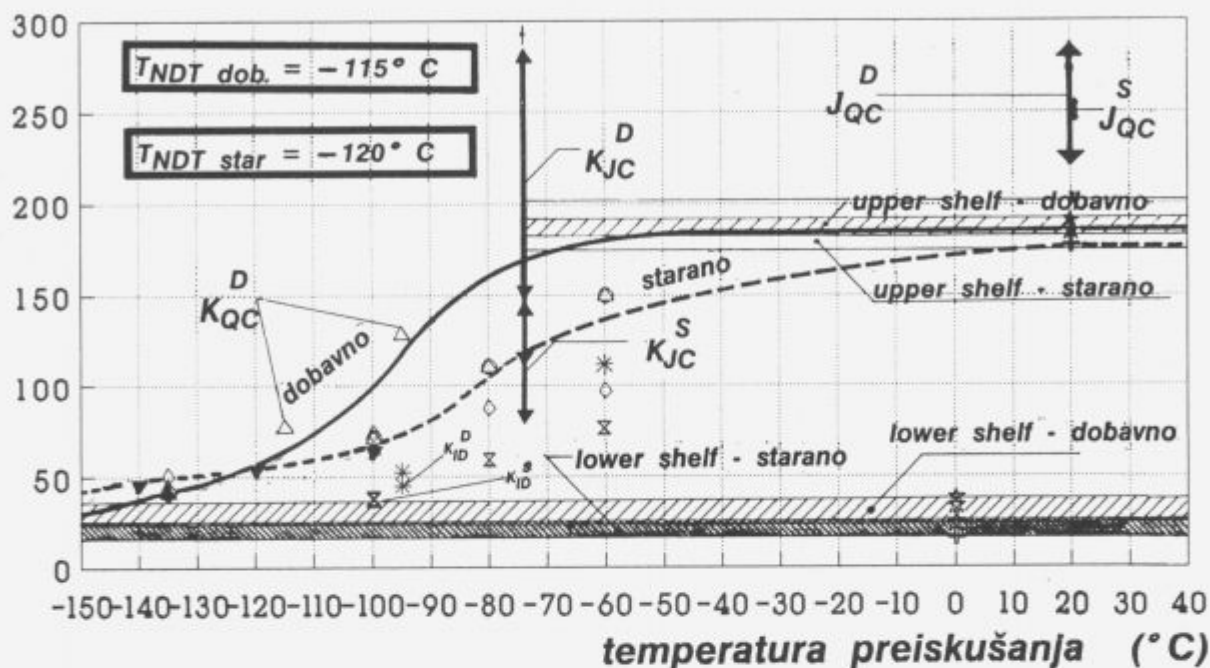


**Slika 2** Odvisnost udarne žilavosti po Charpyju od temperature preizkušanja za jeklo Niomol 490 K, debeline 25 mm. Vriscani sta tudi TNDT temperaturi za obe stanji.

**Figure 2** Relation between Charpy - V notch toughness and testing temperatures for Niomol 490 K thickness 25 mm. The arrows indicate the nil ductility temperatures.

energijo, zato mora biti pri določenih vrednostih udarne žilavosti po Charpyju lomna žilavost  $K_{IC}$  večja za starano in manjša za dobavno stanje. Rezultati merjenja lomne žilavosti  $K_{IC}$ ,  $J_{IC}$  in izračunanih vrednosti po korelacijskih enačbah so za jeklo Č. 0562 debeline 25 mm prikazani na sliki 3.

### lomna žilavost $K_{IC}$ ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )



### legenda

dobavno stanje		starano stanje	
oznaka	enačba	oznaka	enačba
△	Izmerjena veljavna vrednost $K_{IC}$ , $J_{IC}$ ( $K_{JC}$ )	▽	Izmerjena veljavna vrednost $K_{IC}$ , $J_{IC}$ ( $K_{JC}$ )
▲	Izmerjena vrednost $K_{QC}$ , $J_{QC}$ (ni izpolnjen pogoj debeline)	▼	Izmerjena vrednost $K_{QC}$ , $J_{QC}$ (ni izpolnjen pogoj debeline)
⊗	lower shelf $K_{JC} = 14,6285 \cdot (\text{CVN})^{1/2}$ $K_{JC} = 0,0717 \cdot \sigma_{ys}$ $K_{IC}^2 = 0,0002219 \cdot E \cdot (\text{CVN})^{3/2}$	⊗	lower shelf $K_{JC} = 14,6285 \cdot (\text{CVN})^{1/2}$ $K_{JC} = 0,0717 \cdot \sigma_{ys}$ $K_{IC}^2 = 0,0002219 \cdot E \cdot (\text{CVN})^{3/2}$
⊙	upper shelf $K_{IC} = \sigma_{ys} \cdot \sqrt{0,6459 \cdot \text{CVN} \cdot l} \cdot \sigma_{ys} - 0,00635$	⊕	upper shelf $K_{IC} = \sigma_{ys} \cdot \sqrt{0,6459 \cdot \text{CVN} \cdot l} \cdot \sigma_{ys} - 0,00635$
*	prehodno območje $K_{IC}^2 = 0,0002219 \cdot E \cdot (\text{CVN})^{3/2}$ $K_{ID} = 11,53 \cdot (\text{CVN})^{1/2}$	⊗	prehodno območje $K_{IC}^2 = 0,0002219 \cdot E \cdot (\text{CVN})^{3/2}$ $K_{ID} = 11,53 \cdot (\text{CVN})^{1/2}$
○	$K_{IC} = 15,11169 \cdot \text{CVN}^{0,615539}$	◇	$K_{IC} = 35,095 \cdot \text{CVN}^{0,320831}$

Slika 3 Primerjava izmerjenih lomnih žilavosti izračunanimi po korelacijskih enačbah za jeklo Č. 0562, d=25 mm v dobavnem in staranem stanju v odvisnosti od temperature

### 4 Diskusija

1. Naše meritve dokazujejo, da je merjenje temperature ničelne duktilnosti pravilno tudi za starano stanje, saj bi sicer kakšna od izmerjenih vrednosti lomne žilavosti  $K_{IC}$  ali  $K_{JC}$  pri bistveno drugačni referenčni  $T_{NDT}$  padla tudi pod referenčno krivuljo  $K_{IR}$  vs.  $T - R_{T_{NDT}}$ , prikazano na sliki 4, kar pa se ni zgodilo.

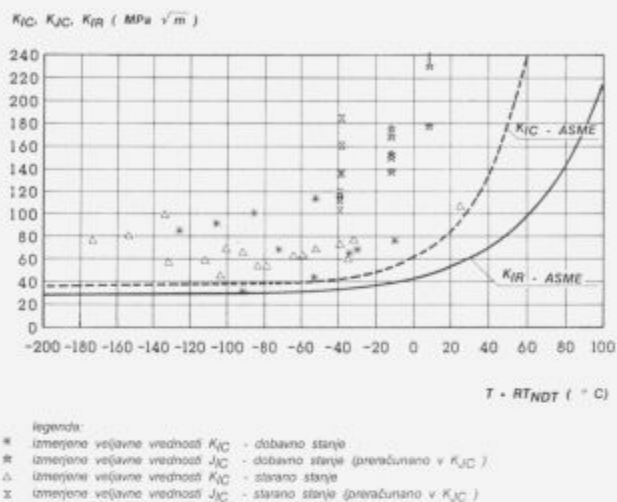
2. Temperature ničelne duktilnosti  $T_{NDT}$  za jeklo v staranem stanju lahko napovemo tako, da povežemo odvisnosti CVN vs.  $T$  in CVN vs.  $K$  tako, da imajo diagrami skupno ordinato, kot je to prikazano na sliki 5. Na desnem delu te sestavljene slike je vsakokrat nanešena poleg naše korelacije CVN vs.  $K_{IC}$  za dobavno in starano stanje še

odvisnost CVN vs.  $K_{IR}$  upošteva krivulje po ASME na sliki 4. Na sliki 5 prikazana procedura temelji na hipotezi, da  $T_{NDT}$  temperatura za jekla v različnem stanju ustreza odgovarjajoči  $K_{IR}$  vrednosti za dano geometrijo preizkušanca in pogoje testiranja.

Dobro ujemanje izmerjenih vrednosti z napovedanimi, je razvidno iz tabele 2.

### 5 Zaključek

1. Odvisnost med lomno žilavostjo  $K_{IC}$  in udarno zrezno žilavostjo CVN po Charpyju v območju temperatur ničelne duktilnosti je za starana jekla drugačna kot za nestarana jekla. Starana jekla imajo pri določeni vrednosti udarne



Slika 4 Odvisnost referenčnega faktorja intenzitete napetosti  $K_{IR}$  od referenčne temperature ničelne duktilnosti.

Figure 4 The dependence of the reference stress intensity factor  $K_{IR}$  on the nil ductility reference temperature  $RT_{NDT}$ .

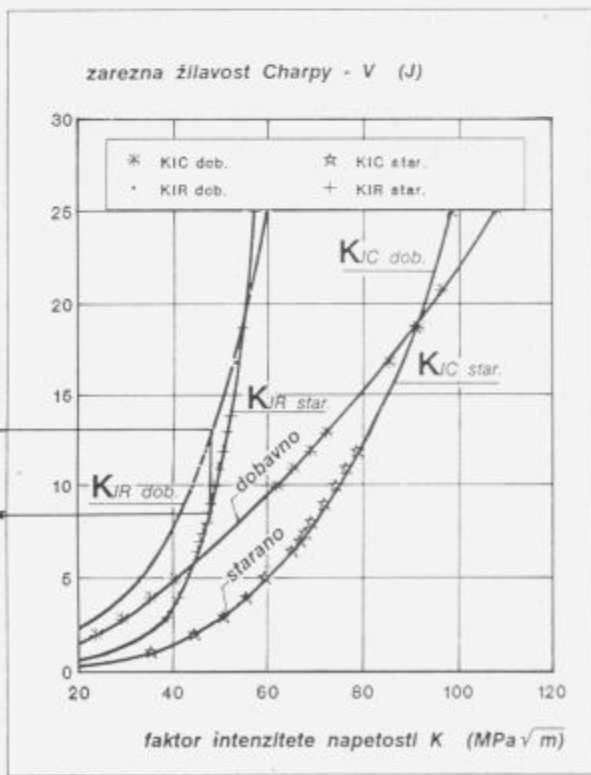
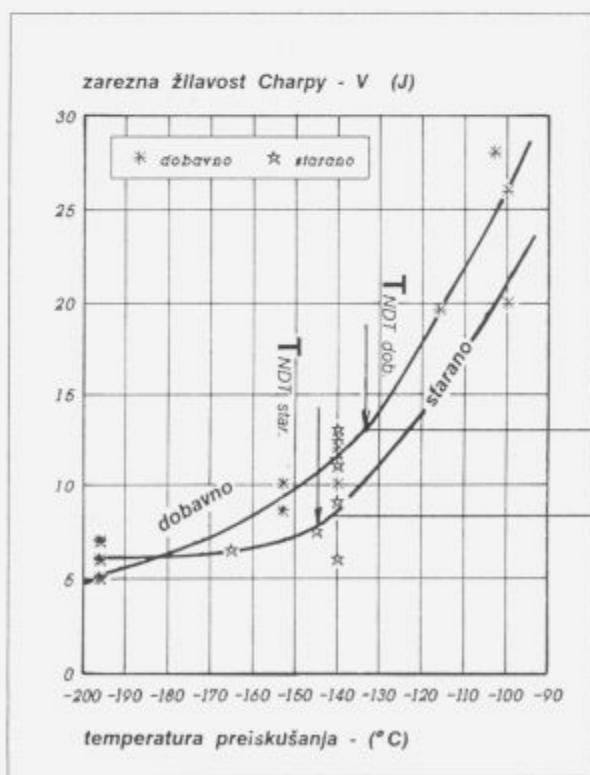
Tabela 2 : Primerjava izmerjenih in nomogramsko določenih temperatur ničelne duktilnosti za starana jekla

Table 2 : The comparison of the measured and by nomogram determined nil ductility temperatures for aged steels

Vrsta materiala	Izmerjena temperatura ničelne duktilnosti $T_{NDT}$ (°C)	Nomogramsko določena temperatura $T_{NDT}$ (°C)	ujemanje
Č. 0562 (d = 25 mm)	-120	-130	dobro
Č. 1204 (d = 30 mm)	-101	-100	odlično
Niomol 490 K (d = 25 mm)	-145	-142	odlično
Nionicral 96 (d = 50 mm)	-125	-120	odlično
Nionicral 70 (d = 50 mm)	-117	-102	dobro

žilavosti po Charpyju v splošnem nekoliko višjo lomno žilavost.

2. Starana jekla imajo pri temperaturi ničelne duktilnosti viško  $K_{IR}$  oziroma  $K_{arrest}$  vrednost, kot pa jo imajo nestarana jekla pri isti temperaturi, to je pri  $T_{NDT}$  temperaturi starih jekel. Starana jekla imajo namreč precej višjo napetost tečenja. Zato, da pri starih jeklih dosežemo



Slika 5 Nomogram za določanje temperature ničelne duktilnosti jekla Niomol 490 K d = 25 mm.

Figure 5 The nomogram for the determination of the nil ductility temperature of the steel Niomol 490 K 25 mm thickness.

enako  $K_{IR}$  ( $K_{arrest}$ ) vrednost, jih moramo še nekoliko bolj podhladiti, kar pomeni, da bodo imela starana jekla nižjo  $T_{NDT}$  temperaturo.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> B. Ule, A. Rodič, J. Vojvodič Gvardjančič, I. Kovše, S. Ažman, Lomna žilavost drobnozrnatih mikrolegiranih jekel pri temperaturi ničelne duktilnosti, Rudarsko Metalurški zbornik, 39, 1- 2, 1992, 21-38
- <sup>2</sup> J. Vojvodič Gvardjančič, B. Ule, S. Ažman, Fracture Toughness of Fine Grained Microalloyed Steels at Nil Ductility Temperature, The 3rd European Conference on Advanced Materials and Processes, Pariz, C. 364, 1993
- <sup>3</sup> J. Vojvodič Gvardjančič, Pogoji za prehod v krhki lom pri drobnozrnatih mikrolegiranih jeklih, Doktorska disertacija, 1994



## Orientacijski izračun za sestavo nosilnega endo plina in plinske atmosfere za nikotriranje\*

### Orientation Calculations for the Composition of the Carrying Endo Gas and the Gaseous Atmosphere Used for Nitrotempering\*

Borivoj Breže, TAM Gospodarska vozila, d.o.o.

Izračuni temeljijo na poenostavitvi, da se celotni ogljik v nosilcu nasičenih ogljikovodikov  $C_nH_{2n+2}$  (zemeljski plin, propan) za endo plin veže z razpoložljivim kisikom v CO, medtem ko deleže  $CO_2$ ,  $H_2O$  poleg  $CH_4$  zanemarimo.

Kot izhodiščne vrednosti za izračune smo vzeli pretočne vrednosti na generatorju IPSEN G-1500-G in na mešalni bateriji za peč IPSEN TQF-7-EM za primer nikotriranja z endo plinom z generatorja IPSEN G-1500-G ali z endexo retorte. Z izračuni na osnovi gornje poenostavitve smo ugotovili, da je odčitani pretok zraka večji od izračunanega. Tako presega pretok zraka na generatorju IPSEN G-1500-G za endo plin iz zemeljskega plina izračunano vrednost za 16%, pretok zraka za endo plin iz propana z endexo retorte pa za 11%.

Na osnovi gornje poenostavitve je mogoče izračunati tudi okvirno sestavo endo plina oziroma plinske atmosfere za nikotriranje za primer, da se zviša delež propana v zemeljskem plinu oziroma butana v propanu pri sicer konstantnem pretoku zemeljskega plina (propana) in zraka. Po naših izračunih je lahko pri danih pretočnih nastavitvah v zemeljskem plinu največ 8% propana, v propanu pa največ 33% butana, sicer nastopi sajenje.

Vsebnost  $CO$ ,  $H_2$ , in  $N_2$ , zračni faktor  $\lambda$  ter dušikovo vrednostno število  $N_p = p_{NH_3} / p_{H_2}^{3/2}$  pri 25%-ni stopnji disociacije amonijaka so enakega razreda velikosti kot v literaturi. To velja za endo plin in plinsko atmosfero za nikotriranje iz čistega zemeljskega plina (propana) kot tudi za endo plin in plinsko atmosfero za nikotriranje z (nad)kritično vsebnostjo propana (v zemeljskem plinu) oz. butana (v propanu). Razlike v sestavi endo plina in velikosti dušikovega vrednostnega števila  $N_p$  so kljub veliki razliki v stopnji čistosti zemeljskega plina oz. propana relativno majhne.

Ključne besede: zemeljski plin, propan, pretok zraka, generator, endexo retorta, endo plin

The calculation is based on the simplification that the entire carbon in the carrier of saturated hydrocarbons  $C_nH_{2n+2}$  (natural gas, propane) for endo gas binds with the available oxygen in CO, whereas the volume parts of  $CO_2$ ,  $H_2O$  and  $CH_4$  are neglected.

Flow values on the generator IPSEN G-1500-G and on the mixing battery for the furnace IPSEN TQF-7-EM used for NITEMPERING® with endo gas from the IPSEN G-1500-G generator or with the endexo retorte were taken as the initial values for our calculations. It has been established, on the basis of the above simplification, that the recorded air flow is greater than the calculated one: the air flow on the generator IPSEN G-1500-G for endo gas from natural gas exceeds the value for 16%, and the air flow for endo gas from propane using the endexo retorte for 11%.

On the basis of the above mentioned simplification it is possible to calculate the general composition of endo gas (or the gaseous atmosphere) for NITEMPERING® in cases when the

\* postopek karboniranja na (pretežno) 570°C

*share of propane in natural gas (or butane in propane) increases while the flow of natural gas (propane) and air is constant. According to our calculations the upper limit of propane in natural gas at given flow settings is 8%, and the maximal content of butane in propane for endo gas is 33%. Higher contents of propane in natural gas, and butane in propane respectively, cause sooting. The content of CO, H<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>, the air coefficient and the nitrogen potential  $N_p = p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2}$  at a 25% degree of ammonia dissociation are of equal order of magnitude as cited in literature. This holds true for endo gas and the gaseous atmosphere for NITEMPERING® from pure natural gas (propane), as well as for endo gas and the gaseous atmosphere for NITEMPERING® at a (super) critical content of propane (in natural gas) or butane (in propane), respectively. The differences in the composition of endo gas and the value of the nitrogen potential  $N_p$  are relatively small despite the varying purity of natural gas and propane.*

*Key words: natural gas, propane, air flow, generator, endexo retorte, endo gas*

## 1 Uvod

Vpliv posameznih veličin in njihovih sprememb na potek nikotiranja lahko ocenjujemo v praksi v glavnem le na osnovi podatkov iz literature ali izkušenj. V določenih primerih pa je mogoče s poenostavljenimi izračuni vsaj nakazati velikost sprememb vplivnih veličin, ki so bistvenega pomena za nikotiranje. V praksi je dobro znan primer spremembe sestave endo plina zaradi spremembe nosilca nasičenih ogljikovodikov C<sub>n2n+2</sub> (zlasti propana), ne da bi se pri tem spremenil njegov pretok ali pa pretok zraka. Sistemi za nikotiranje namreč še nimajo za industrijsko rabo vgrajenih sklopov za merjenje in avtomatsko regulacijo potenciala plinske atmosfere<sup>1,2,3,4,5</sup>. Če se v nosilcu ogljikovodikov poveča delež ogljikovodika z višjim deležem ogljika, lahko pride do sajjenja, ki lahko povsem zavre nikotiranje. Kritično vsebnost višjega ogljikovodika v osnovnem nosilcu, pri kateri že lahko nastopi sajjenje, lahko ugotovimo računsko.

Uporabnost izračunov bomo skušali preveriti na dveh primerih endo plina:

- endo plina iz zemeljskega plina in
- endo plina iz propana

Izračune za sestavo endo plina, ki jih uporabimo v ta namen so lahko uporabni tudi v širšem smislu.

## 2 Vhodni podatki

### 2.1 Primer 1:

Nikotiranje z endo plinom iz zemeljskega plina z generatorja IPSEN G-1500-G v peči IPSEN TQF-7-EM.

Delovna temperatura generatorja: 980-1000°C. Pri izhodu iz generatorja se endo plin ohladi na temperaturo okolice.

Max. teoretična kapaciteta generatorja: 30 Nm<sup>3</sup> endo plina/h.

Generator IPSEN G-1050-G oskrbuje lahko hkrati 4 peči: IPSEN TQF-7-EM, IPSEN DAC-8, IPSEN TQF-8-GRM in IPSEN TQFR-11-EM.

Temperatura nikotiranja v peči IPSEN TQF-7-EM: 570°C.

a. Nastavitev pretokov na generatorju:

Pretok zemelj. plina:  $\phi_{CH_4} = 5,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Pretok zraka:  $\phi_{zrak} = 13,8 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Pretočno (volumsko) razmerje:

$$\phi_{CH_4} : \phi_{zrak} = 1 : 2,76$$

b. Nastavitev pretokov na mešalni bateriji za peč:

Pretok endo plina z generatorja: 5,0 Nm<sup>3</sup>/h

Pretok amonijaka: 5,0 Nm<sup>3</sup>/h

Pretočno (volumsko) razmerje:

$$\phi_{\text{endo pl.}} : \phi_{NH_3} = 1 : 1$$

### 2.2 Primer 2:

Nikotiranje z endo plinom iz propana z endexo retorte, vgrajene v večnamensko potisno peč IPSEN TQF7-EM.

Temperatura v endexo retorti: 1050°C.

Temperatura nikotiranja v peči: 570°C.

Nastavitev pretokov na mešalni bateriji:

Pretok propana: 0,3 Nm<sup>3</sup>/h

Pretok zraka: 2,4 Nm<sup>3</sup>/h

Pretok amonijaka: 5,0 Nm<sup>3</sup>/h

Pretočno (volumsko) razmerje:

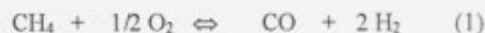
$$\phi_{C_3H_8} : \phi_{zrak} = 1 : 8,0$$

## 3 Računski del

### 3.1 Izhodišča

Računi temeljijo na naslednjih predpostavkah in poenostavitvah:

1. V zemeljskem plinu je edina primes propan C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ostalo je izključno metan CH<sub>4</sub>. V propanu C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> je edina primes butan C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.
2. V endo plinu zanemarimo deleže CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>p</sub> in CH<sub>4</sub>. Kisik se spaja z ogljikom z nosilca ogljikovodikov v CO po formulah:

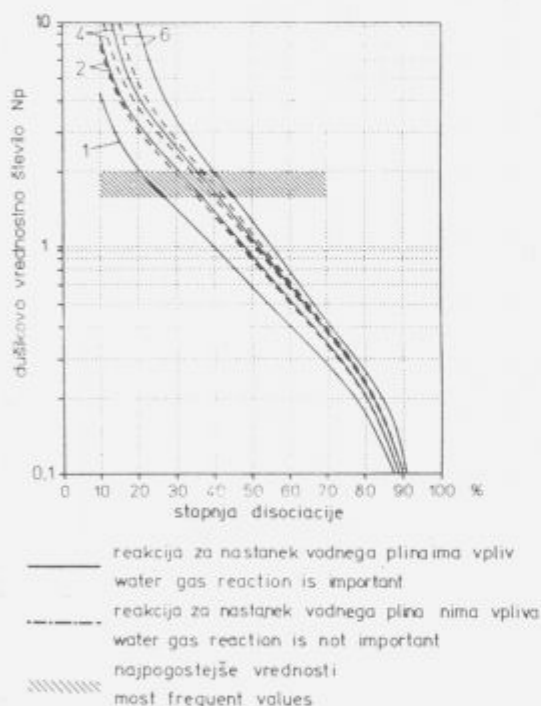


3. Za endo plin iz čistega zemeljskega plina ali propana lahko izračunamo tudi vsebnosti CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O<sub>p</sub>, ki so dokaj blizu tistim iz literature, če upoštevamo, da se kisik iz prebitnega zraka veže s produkti termične disociacije zemeljskega plina ali propana v CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O<sub>p</sub>, s preostankom saj pa v CO.



Tabela 1. Sestava endo plina iz literature

zap. št.-literatura	SESTAVA						OPOMBE	
	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>p</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>		
1 <sup>6</sup>	21,0	nizka vsebnost	39,0	nizka vsebnost	0,7	ostanek		endo plin iz zemeljskega plina
2 <sup>7</sup>	20,0	-	38,0	-	0,5	41,5	1:2,4 zraka rosišče: -23,3°C	
3 <sup>8</sup>	18...20	0...1	32...50	-	1...2	24...48	rosišče: +20 do -25°C	-
4 <sup>9</sup>	22,8	0,37	29,9	0,95	-	46,0	zr.faktor λ = 0,32	endo plin iz C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
5 <sup>10</sup>	23,7	-	31,4	-	-	-	z dodatkom C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	
6 <sup>6</sup>	28,0	nizka vsebnost	33,0	nizka vsebnost	0,8	ostanek		



Slika 1: Odvisnost dušikovega vrednostnega števila Np od stopnje disociacije amonijaka<sup>9</sup>;  
1 - endo plin sestave 4<sup>9</sup> v tabeli 1;  
2.6 - exo, mono plini

Figure 1: The relation between the nitrogen potential and the degree of ammonia dissociation<sup>9</sup>;  
1 - endo gas of composition 4<sup>9</sup> in table 1;  
2.6 - exo, mono gases

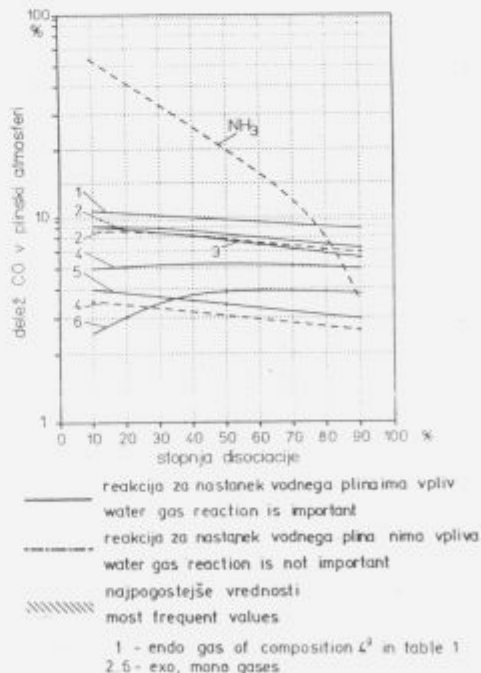
- Iz literature<sup>9</sup> smo privzeli 25%-no stopnjo disociacije amonijaka, ker je navedena kot optimalna vrednost.
- Volumen dušika N<sub>2</sub>, ki se adsorbira na površino obdelkov, zanemarimo.

### 3.2 Metodologija izračunov

Volumski delež primesi C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> v zemeljskem plinu oz. C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> v propanu nad katero nastopi sajenje, smo za primera 1 in 2

ugotovili računsko z metodo variacije %-nega deleža osnovnega nosilca nasičenih ogljikovodikov (zemeljski plin in/ali propan) in %-nega deleža primesi (propana ali butana).

Ustrezno rešitev predstavlja tista kombinacija obeh deležev, pri kateri se ogljik v celoti porabi za vezavo s kisikom iz zraka. Za preverjanje uporabnosti računskega postopka, smiselnosti predpostavk in za analizo rezultatov smo uporabili tabelo 1., empirično formulo (4) in diagrama na slikah 1 in 2 iz literature.



Slika 2: Vpliv stopnje disociacije amonijaka na vol. delež CO v plinski atmosferi<sup>9</sup>;  
1 - endo plin sestave 4<sup>9</sup> v tabeli 1;  
2.6 - exo, mono plini

Figure 2: The influence of the degree of ammonia dissociation of the volume part of CO in the gaseous atmosphere<sup>9</sup>;  
1 - endo gas of composition 4<sup>9</sup> in table 1;  
2.6 - exo, mono gases

Z uporabo empirične formule lahko izračunamo orientacijsko vrednost pretoka (volumna) endo plina iz propana:

$$\phi_{\text{endo pl.}} = 1,5 \dots 1,6 (\phi_{\text{C}_3\text{H}_8} + \phi_{\text{zrak}}) \quad (4)$$

kjer pomeni  $\phi$  volumni pretok v  $\text{Nm}^3/\text{h}$ , posredno pa tudi volumen v  $\text{Nm}^3$ .

#### 4 Rezultati

Rezultate izračunov za primera 1 in 2 (glej 2.1 in 2.2) podajamo v tabelarni obliki. Stolpca A in B v obeh tabelah veljata za sestavo endo plina brez primesi. V stolpcu A je ves kisik iz zraka vezan v CO po (1) ali (2). V stolpcu B je prebitni kisik vezan v  $\text{CO}_2$  in v  $\text{H}_2\text{O}_p$ . V stolpcih C in D je ves kisik vezan v CO tako kot v stolpcu A. V stolpcu C je podana sestava endo plina s kritično vsebnostjo primesi:  $\text{C}_3\text{H}_8$  v zemeljskem plinu oziroma  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  v propanu. V stolpcu D je podana sestava endo plina iz katerega se že izločajo saje.

**Tabela 2.** Sestava endo plina in plinske atmosfere za nikotiranje za primer 1.

Endo plin iz zemeljskega plina									
Primesi propan[%]	0	0	8	10	Relativna razlika				
Zračni faktor $\lambda$ [ $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$ ] $\oplus$	0,25	0,29	0,29	0,29					
Zr. pribitek n [ $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$ ] $\oplus$	1,00	1,16	1,16	1,16					
Vol. delež [%]	A	B	C	D	$\frac{B-A}{A} \cdot 100\%$	$\frac{C-B}{B} \cdot 100\%$	$\frac{D-C}{C} \cdot 100\%$		
CO	20,4	20,2	21,0	21,0	-1	4,0	0		
CO <sub>2</sub>	-	0,4	-	-	-	-	-		
H <sub>2</sub>	41,0	37,2	39,3	39,6	-9,3	5,6	0,8		
H <sub>2</sub> O <sub>p</sub>	-	0,8	-	-	-	-	-		
N <sub>2</sub>	38,6	41,4	39,7	39,4	7,3	-4,1	-0,8		
Skupaj	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	-		
Saje [ $\text{grC}/\text{Nm}^3$ zmesi $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ ]	-	-	-	22	-	-	-		
Plinska atmosfera za nikotiranje $\alpha_{\text{NH}_3} = 25\%$									
Razmerje endo pl. NH <sub>3</sub> [ $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$ ]	1:1	1:1	1:1	1:1	Relativna razlika				
Vol. delež [%]	A	B	C	D	$\frac{B-A}{A} \cdot 100\%$	$\frac{C-B}{B} \cdot 100\%$	$\frac{D-C}{C} \cdot 100\%$		
CO	9,1	8,9	9,3	9,3	-2,2	4,5	0		
CO <sub>2</sub>	-	0,2	-	-	-	-	-		
H <sub>2</sub>	34,8	33,3	34,2	34,3	-4,3	2,7	0,3		
H <sub>2</sub> O <sub>p</sub>	-	0,4	-	-	-	-	-		
N <sub>2</sub>	22,8	24,1	23,2	23,1	5,7	-3,7	-0,4		
NH <sub>3</sub>	33,3	33,1	33,3	33,3	-0,6	0,6	0		
Skupaj	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	-		
Dušikovo vrednostno število $N_p$	1,62	1,72	1,67	1,67	6,2	-2,9	0		

#### 5 Analiza rezultatov in diskusija

Volumen zraka, ki ga dobimo računsko na osnovi reakcij (1) in (2), se razmeroma malo razlikuje od vrednosti, ki smo jih odčitali neposredno z merilca za pretok zraka. Ali tudi: kisika v zraku za endo plin v primeru 1 je za 16%, v zraku za endo plin v primeru 2. pa za 11% več kot bi ga dobili z izračuni reakcij (1) in (2) (glej vrstico za zračni faktor  $\lambda$  v tabelah 2 in 3).

Kemijska sestava endo plina v stolpcih B je neverjetneje še najbližje dejanski (pretok zemeljskega plina ali propana in pretok zraka smo odčitali). Ker gre za orientacijske izračune, sestave v stolpcu B za nadaljne izračune nismo upoštevali (glej stolpca C in D v tabelah 2 in 3). Sestavo v stolpcu B smo kot

najbolj realno varianto uporabili za primerjavo s sestavo v stolpcu A.

**Tabela 3.** Sestava endo plina iz propana in plinske atmosfere za nikotiranje za primer 2.

Endo plin iz propana									
Primesi butan[%]	0	0	33	40	Relativna razlika				
Zračni faktor $\lambda$ [ $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$ ] $\oplus$	0,30	0,3	0,3	0,3					
Zr. pribitek n [ $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$ ] $\oplus$	1,00	1,1	1,1	1,1					
Vol. delež [%]	A	B	C	D	$\frac{B-A}{A} \cdot 100\%$	$\frac{C-B}{B} \cdot 100\%$	$\frac{D-C}{C} \cdot 100\%$		
CO	23,7	23,2	23,8	23,8	-2,1	2,6	0		
CO <sub>2</sub>	-	0,3	-	-	-	-	-		
H <sub>2</sub>	31,6	28,9	31,0	31,1	-8,5	7,3	0,3		
H <sub>2</sub> O <sub>p</sub>	-	0,7	-	-	-	-	-		
N <sub>2</sub>	44,7	46,9	45,2	45,1	4,9	-3,6	-0,2		
Skupaj	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	-		
Volumen (pretok) [ $\text{Nm}^3, \text{Nm}^3/\text{h}$ ]	3,80	4,05	4,20	4,23	-6,6	3,7	0,3		
Saje [ $\text{grC}/\text{Nm}^3$ zmesi $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ ]	-	-	-	37	-	-	-		
Plinska atmosfera za nikotiranje $\alpha_{\text{NH}_3} = 25\%$									
Razmerje endo pl. NH <sub>3</sub> [ $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$ ]	1:1	1:1	1:1	1:1	Relativna razlika				
Vol. delež [%]	A	B	C	D	$\frac{B-A}{A} \cdot 100\%$	$\frac{C-B}{B} \cdot 100\%$	$\frac{D-C}{C} \cdot 100\%$		
CO	8,9	9,1	9,6	9,6	2,2	5,5	0		
CO <sub>2</sub>	-	0,1	-	-	-	-	-		
H <sub>2</sub>	30,6	29,6	30,4	30,5	-3,3	2,7	0,3		
H <sub>2</sub> O <sub>p</sub>	-	0,3	-	-	-	-	-		
N <sub>2</sub>	23,2	24,5	24,2	24,2	5,6	-1,2	0		
NH <sub>3</sub>	37,3	36,4	35,8	35,8	-2,4	-1,6	0		
Skupaj	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	-		
Dušikovo vrednostno število $N_p$	2,21	2,26	2,13	2,13	2,3	-5,8	0		

<sup>1</sup> zračni faktor  $\lambda$  predstavlja razmerje med kisikom:

$$\lambda = \frac{O_{2(\text{min})}}{O_{2(\text{max})}} \quad (5a)$$

ali

$$\lambda = \frac{O_{2(\text{zrak})}}{O_{2(\text{min})}} \quad (5b)$$

kjer pomeni

- $O_{2(\text{min})}$  –kisik za vezavo v CO po enačbah (1) in (2) v  $\text{Nm}^3$ ,
- $O_{2(\text{zrak})}$  –kisik iz zraka na pretočnem merilcu na generatorju ali na mešalni bateriji izražen kot volumen v  $\text{Nm}^3$ ,
- $O_{2(\text{max})}$  –kisik, ki je potreben za vezavo celotnega ogljika in vodika v ogljikovodiku v  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}_p$  (popolna oksidacija)

<sup>2</sup> prebitek zraka n predstavlja razmerje med kisikom:

$$n = \frac{O_{2(\text{zrak})}}{O_{2(\text{min})}} \quad (6)$$

kjer sta

$O_{2(\text{min})}$  in  $O_{2(\text{zrak})}$  enako definirana kot v opombi 2

Delež  $\text{CO}_2$  ali  $\text{H}_2\text{O}_p$  naj ne presega 1% (glej stolpec B v tabelah 2 in 3). Če vzamemo, da se ves prebitni kisik v zraku veže v  $\text{CO}_2$  ali v  $\text{H}_2\text{O}_p$ , bi znašal v tabelah 2 in 3 delež  $\text{CO}_2$  v endo plinu 1-1,5%, delež  $\text{H}_2\text{O}_p$  pa 2-3%. Oba deleža sta glede

na vrednosti v tabeli 1 previsoka, zato ju je treba z ustreznim izračunom znižati.

Zaradi vezave prebitnega kisika z ogljikom iz zemeljskega plina ali propana v CO<sub>2</sub> (glej stolpec B v tabelah za primera 1 in 2), bi se znižal delež CO glede na sestavo endo plina v stolpcih A ali C za razred velikosti 10%. Znižanje deleža CO je kompenzirano z deležem CO, ki nastopa s spajanjem kisika iz prebitnega zraka s sajami.

Volumen (pretok) v stolpcu A v tabeli 3 je za 5% manjši od spodnje mejne vrednosti, določene z empirično formulo (4) tj. 4,05 Nm<sup>3</sup>/h, volumen (pretok) v stolpcu B pa ji je enak.

Dušikovo vrednostno število N<sub>p</sub> in delež CO v plinski atmosferi za nikotriranje v tabelah 2 in 3 sta zelo blizu vrednosti v diagramih na slikah 1 in 2. To podobnost si lahko razlagamo tudi tako, da so spremembe v sestavi endo plina oziroma plinske atmosfere za nikotriranje na 570°C kljub reakciji za nastanek vodnega plina, kljub Boudouardovi reakciji, adsorbiciji atomarnega dušika na površino obdelkov ipd. velike le v relativnem, ne pa tudi v absolutnem smislu. Zelo zanimiva je tudi naslednja ugotovitev: razlike v sestavi endo plina in velikosti dušikovega vrednostnega števila N<sub>p</sub> so kljub veliki razliki v stopnji čistosti zemeljskega plina oz. propana relativno majhne.

Kritični vsebnosti propana C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> v metanu CH<sub>4</sub> in butana C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> v propanu sta tako visoki, da je spričo čistosti zemeljskega plina in propana iskati vzrok za sajenje v nepravilnem delovanju generatorja ali peči.

## 6 Zaključek

Primerjava zračnega faktorja, sestave in volumna (pretoka) endo plina s podatki iz literature, velikost izračunanega dušikovega vrednostnega števila N<sub>p</sub> in deleža ogljikovega monoksida CO v plinski atmosferi za nikotriranje kažejo glede na privzeto stopnjo disociacije amonijaka na to, da so rezultati orientacijskih izračunov za sestavo endo plina in plinske atmosfere dokaj blizu vrednostim, ki jih navaja literatura.

Razmeroma preprosti orientacijski izračuni so v marsičem izostrili našo kvantitativno predstavo, obenem pa nas opozarjajo kako pomembno je za izvajanje kvalitetnega nikotriranja poznati osnovno sestavo nosilca ogljikovodikov (zemeljskega plina ali propana), zlasti pa kemijsko sestavo plinske atmosfere v peči (kisikov potencial!) in stopnjo disociacije amonijaka.

## 7 Literatura

- 1 V.B.Modylevky, P.S.Movchan, ..., Gas nitriding with automatic control of dissociation of ammonia, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, 1976, 9, 32-34;
- 2 H.Kluemper-Westkamp, F.Hoffmann, P.Mayr, B.Edenhofer, *Sensorkontrolliertes Nitrocarburieren*, *Haerterei-Technische Mitteilungen HTM*, 46, (1991), 6, 367-374;
- 3 H.J.Berg, H.J.Spies, S.Boehmer, Einsatz eines Nitriersensors fuer die praezisere Steuerung von Gasnitrierprozessen, *Haerterei-Technische Mitteilungen HTM*, 46, (1991), 6, 375-378;
- 4 R.Hoffmann, Nutzung von Sauerstoffsonden zur Kontrolle und Steuerung von Nitrier- und Nitrocarburieratmosphaer-

en, *Haerterei-Technische Mitteilungen HTM*, 48, (1993), 4, 255-258;

- 5 H.Zimdars, H.J.Berg, H.J.Spies S.Boehmer, Einsatz von Sauerstoffmeßzellen zur Kontrolle von Ofenatmosphaeren beim Nitrieren und Nitrocarburieren, *Haerterei-Technische Mitteilungen HTM*, 48, (1993), 4, 259-262;
- 6 Waermebehandlung unter kontrollierter Atmosphaere im IPSEN-Ofen, III-A-01.01- navodila za delo s pečmi f.IPSEN;
- 7 I.Pantelić, *Tehnologija termičke obrade čelika 1. del*, Novi Sad 1974, str. 259, tabela C.22;
- 8 *Metallurški priročnik*, Tehniška založba Slovenije, Ljubljana 1972, str.782, tabela 6;
- 9 R.Hoffmann, Aspekte des Kurzzeitnitrierens, *Haerterei-Technische Mitteilungen HTM*, 31, (1976), 3, 152-156;
- 10 G.Spur, Th.Stoeflerle, *Waermebehandeln*, *Handbuch der Fertigungstechnik*, 4/2, Carl Hanser, Muenchen (1987), 830 sl.184;



# Prenos ogljika v reži med dvema jekli

## The Transport of Carbon in the Gap Between Two Steels

S.Horvat, L.Kosec, V.Gontarev, FNT, Odsek za metalurgijo in materiale

D.Kmetič, IMT, Ljubljana

*Sprijetanje jekel pri platiranju z valjanjem je tem boljše, čim bolj sta si površini podobni po kemični sestavi. K temu veliko prispeva prenos elementov s površine enega na drugo jeklo. V fazi toplotne priprave pred valjanjem se lahko izvrši izmenjava kemičnih elementov med površinama. Pri tem je posebno pomemben prenos ogljika preko plinske faze, kar smo dokazali z eksperimentom in fizikalno-kemično analizo.*

*Ključne besede: prenos ogljika, aktivnost, difuzija*

*The sticking of steels by cladding is better if their surfaces have a similar chemical composition. The great importance has the transport of elements from one to another surface. In the stage of heat treatment before rolling the exchange of elements between surfaces can occur. The transport of carbon by gas phase is the most important process and was demonstrated experimentally and theoretically.*

*Key words: carbon transport, activity, diffusion*

### 1 Uvod

Gospodarnost in posebne mehanske in tehnološke lastnosti vzpodbujajo uporabo sestavljenih materialov, kompozitov ali compoundov. Značilen primer so rezilni noži. Ti morajo poleg lastnosti orodja (trdnost, obrabna obstojnost, trdota) imeti tudi primerno žilavost. Pri večini orodnih jekel je žilavost majhna. V pomoč jim je opora iz žilavega maloogljivega jekla. Tako sestavljeni material omogoča boljše izrabo uporabnih lastnosti obeh jekel in je tudi cenejši.

Sestavljene materiale izdelujemo z valjanjem paketov iz orodnega in konstrukcijskega jekla pri določenih pogojih. Trdnost vezne plasti je v največji meri odvisna od njene mikrostrukture.

Stični površini sta običajno hrapavi, zato ne predstavljata idealnih difuzijskih parov. Direktna difuzija preko kontakta dveh trdnih snovi je omejena le na zelo majhne površine. Rezultati kljub temu kažejo na relativno velik in hiter prenos snovi med obema površinama.

Prenos ogljika preko parne faze je zanemarljiv, kar vodi k razmišljanju, da se ogljik prenaša preko plinske faze, mešanice CO/CO<sub>2</sub>, ki nastane z reakcijo med kisikom v špranji in ogljikom iz jekla. Takšno razmišljanje smo skušali podpreti z eksperimentalnimi dokazi.

### 2 Teoretični del

Sestavljene materiale izdelujemo iz jekel, ki se glede koncentracije ogljika in legiranih elementov zelo razlikujejo. Pri toplotni obdelavi takih kompozitov se ogljik prerazporedi med obe jekli.

Če predpostavimo, da tvorita jekli idealni difuzijski par, bo prenos ogljika potekal z difuzijo preko stične površine. Gonilna sila je gradient kemičnega potenciala ogljika:

$$\Delta \bar{G}_C = -R \cdot T \cdot \ln a_C$$

Ogljik bo difundiral v smeri zmanjšanja svoje aktivnosti. Aktivnost je odvisna od temperature, koncentracije in vrste legiranih elementov ter koncentracije ogljika.

V feritu se topi le malo ogljika, zato je aktivnost ogljika že pri zelo nizki koncentraciji enaka 1 in z naraščanjem koncentracije ostaja konstantna. V austenitnem področju aktivnost ogljika narašča z njegovo koncentracijo in doseže vrednost 1 na črti S-E v diagramu Fe-Fe<sub>3</sub>C. Povišanje temperature v austenitnem področju znižuje aktivnost ogljika.

Legirni elementi različno vplivajo na aktivnost ogljika, odvisno od vrste elementa in njegove koncentracije. Praviloma karbidotvorni elementi znižajo, elementi, ki ne tvorijo stabilnih karbidov, pa zvišajo aktivnost ogljika v austenitu. V feritu je, zaradi zelo nizke topnosti ogljika, določanje njegove aktivnosti težavno.

Aktivnost ogljika v odvisnosti od različnih faktorjev se določa eksperimentalno. Računamo jo lahko s pomočjo empiričnih enačb. V sistemu Fe-C izračunamo aktivnost ogljika v odvisnosti od temperature in koncentracije ogljika po enačbi:

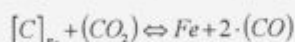
$$\log a_C = \log \left( \frac{x_C}{1 - 2 \cdot x_C} \right) + \frac{2300}{T} - 0.92 + \frac{3860}{T} \cdot \left( \frac{x_C}{1 - x_C} \right)$$

V sistemih, kjer so prisotni še legirni elementi, moramo upoštevati tudi njihov vpliv. Enačba za računanje aktivnosti glasi:

$$\log a_c = \log \left( \frac{x_c}{1 - (1+z) \cdot x_c} \right) + \frac{2080}{T} - 0.640 + g_c^z \cdot x_c,$$

kjer je  $x_c$  molski delež ogljika,  $g_c^z$  eksperimentalno določen interakcijski koeficient in  $z = 4$ .

V neidealnih primerih, ko imata jekli hrapavo površino, difuzija poteka le omejeno preko dotikališč trdnih jekel. Med jekloma je prisotna plinska faza, ki omogoča prenos ogljika:



Ravnotežna konstanta reakcije je:

$$K = p_{CO}^2 / p_{CO_2} \cdot a_c$$

Smer reakcije je odvisna od temperature, sestave plina in koncentracije ogljika v jeklih. Ker je sestava plina odvisna od aktivnosti ogljika, sta smer in intenziteta reakcije odvisni tudi od aktivnosti.

### 3 Eksperimentalno delo

Sestavili smo zaprt sistem, v katerem smo hkrati žarili dve zlitini (jekli) z različno koncentracijo oziroma aktivnostjo ogljika. S takim sistemom smo dosegli naslednje: zaradi velike razdalje med vzorci difuzija ni bila možna; prenos ogljika preko parne faze ni mogoč, saj bi nastale pare na hladnem delu kondenzirale.

Zlitina z veliko aktivnostjo ogljika je bila siva litina s 3.17% C, jeklo OCR 12 z 2.1% C in približno 12 % Cr ter jeklo C 60 s približno 0.6 % C. Vsi so bili v obliki ostružkov. Material z nizko aktivnostjo ogljika je bila folija tehnično čistega železa. Za primerjavo smo folijo žarili v peči 1 skupaj z ostružki in v peči 2, kjer ni bilo ostružkov. Žarjenje je potekalo pri 925°C. Na vzorcih smo nato ocenili koncentracijo ogljika in izmerili koncentraciji CO in CO<sub>2</sub> v plinu.

Poskuse smo izvedli na dva načina. V obeh primerih je bila masa zlitine z več ogljika (izvor) za več kot red velikosti večja od prejemnika ogljika. Izvor ogljika je bil v obliki ostružkov, zato je imel veliko površino in ta ni bila ovira prenosu ogljika v plinasto fazo. Prostornina poskusnega prostora je bila približno 1.5 litra.

Po enem načinu smo z argonom zmanjšali delež kisika v sistemu, po drugem pa smo ves kisik v sistemu vezali v mešanico CO in CO<sub>2</sub>. Prvo peč z ostružki izvora ogljika smo prižgali najprej, tako da je zmanjkalo prostega kisika preden smo začeli ogrevati drugo peč. Kroženje atmosfere v sistemu smo dosegli s plinsko črpalko. V sistem je bila vključena tudi pipeta za jemanje vzorca za plinsko analizo.

### 4 Rezultati in diskusija

Pri poskusu s sivo litino sta vzorca čistega železa v obeh pečeh naogljichena. V vzorcu iz peči 1 je bila koncentracija ogljika

nadevtektoidna, v vzorcu iz peči 2 pa podedvtektoidna. V ostružkih sive litine pa je bilo razogljichenje neenakomerno.

Podobne rezultate smo opazili tudi pri poskusch z jeklom OCR 12. V vzorcu iz peči 1 je bilo naogljichenje večje (~ 0.6 % C) kot v vzorcu v peči 2 (~ 0.4 % C). Naogljichenje je manjše kot pri poskusu s sivo litino. Ostružki OCR 12 so razogljicheni in delno oksidirani. Pri poskusu z jeklom C 60 je naogljichenje mnogo manjše, ostružki jekla C 60 pa so močno razogljicheni.

Sestava nastalega plina je bila pri poskusch s sivo litino in jeklom naslednja:

	vol. % CO	vol. % CO <sub>2</sub>
siva litina	15.05	0.05
OCR 12	9.20	0.03
C 60	12.90	0.98

Vzorci so se naogljicheni različno, odvisno od izvora ogljika. Največje naogljichenje je pri poskusch s sivo litino, kjer sta koncentracija in aktivnost ogljika največji. Z zmanjšanjem aktivnosti ogljika se zmanjša tudi naogljichenje pri poskusch z jeklom OCR 12 in C 60.

Poskusi so potekali pri temperaturi 925°C, ko so imeli izvori ogljika austenitno mikrostrukturo, prejemnik pa je bil v modifikaciji Fe - γ. Zaradi gradienta ogljikovega potenciala je prišlo do reakcije razogljichenje-naogljichenje. Mikrostruktura vzorcev po končanih poskusch je bila iz ferita oziroma cementita in perlita, odvisno od koncentracije ogljika v izvoru.

Vzorci tehnično čistega železa, ki smo jih žarili v peči 1 skupaj z ostružki, so se naogljicheni bolj kot vzorci v peči 2. To je bolj verjetno posledica razlik v sestavi atmosfere med pečema kot pa možnost še drugega načina prenosa v peči 1.

V plinskih mešanicah smo izmerili plina CO in CO<sub>2</sub>. Razmerje p<sub>CO</sub>/p<sub>CO<sub>2</sub></sub>, ki je sorazmerno z aktivnostjo ogljika, je največje pri izvoru iz sive litine, manjše pri OCR 12 in najmanjše pri izvoru iz C 60.

Izračunali smo, da naj bi bila pri temperaturi 925°C koncentracija ogljika na površini tehnično čistega železa, ki se je naogljichenalo iz izvora ledeburitnega kromovega jekla OCR 12 približno 0.6%, pri izvoru iz ogljikovega jekla z 0.6% C, pa približno 0.3%. S poskusch so bile izmerjene v tanki foliji tehnično čistega železa praktično enake koncentracije ogljika.

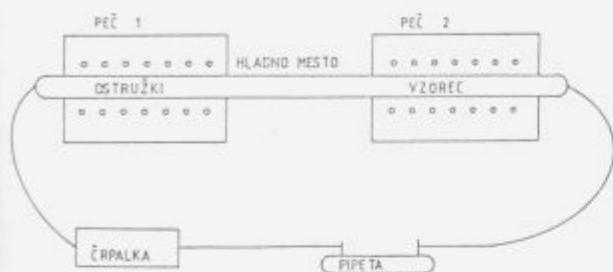
### 5 Zaključek

Cilj našega dela je bil dokazati, da se v špranji med jekli v sestavljenih materialih prenaša ogljik s plinsko mešanico CO / CO<sub>2</sub>.

Za eksperiment smo izvedli preizkusni sistem, ki je povsem izključeval prenos ogljika preko parne faze in z difuzijo v trdnem preko stičnih površin. Rezultati so potrdili prenos ogljika preko plinske faze. Ogljik se je prenašal iz zlitine z večjo aktivnostjo v jeklo z nižjo aktivnostjo. Stopnja naogljichenja je bila sorazmerna aktivnosti ogljika v zlitini, ki je služila kot izvor ogljika.

Poskus, ki smo ga opravili, kaže nedvoumno na to, da je v ozkih režah med jekloma različne kemične sestave možen

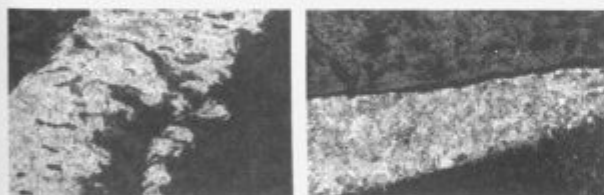
prenos ogljika s pomočjo plinske faze sestavljene iz CO in CO<sub>2</sub>. Ta poskus pa ne dokazuje, da v ozki reži ne poteka izparevanje ogljika. Ogljik ima enega najmanjših parnih tlakov od vseh kemičnih elementov. K temu prispevajo tudi relativno razredčena raztopina ogljika v austenitu in nizka delovna temperatura pri platiranju. Ogljikovi atomi, ki bi na ta način zapustili površino zlitine-izvora, bi se prav verjetno vključili v krožni proces prenosa ogljika s plinsko mešanico CO in CO<sub>2</sub>.



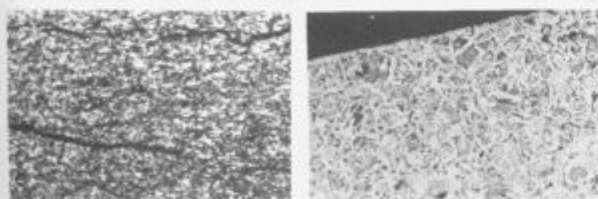
Slika 1. Shema eksperimenta  
Figure 1. Plan of the experiment

## 6 Literatura

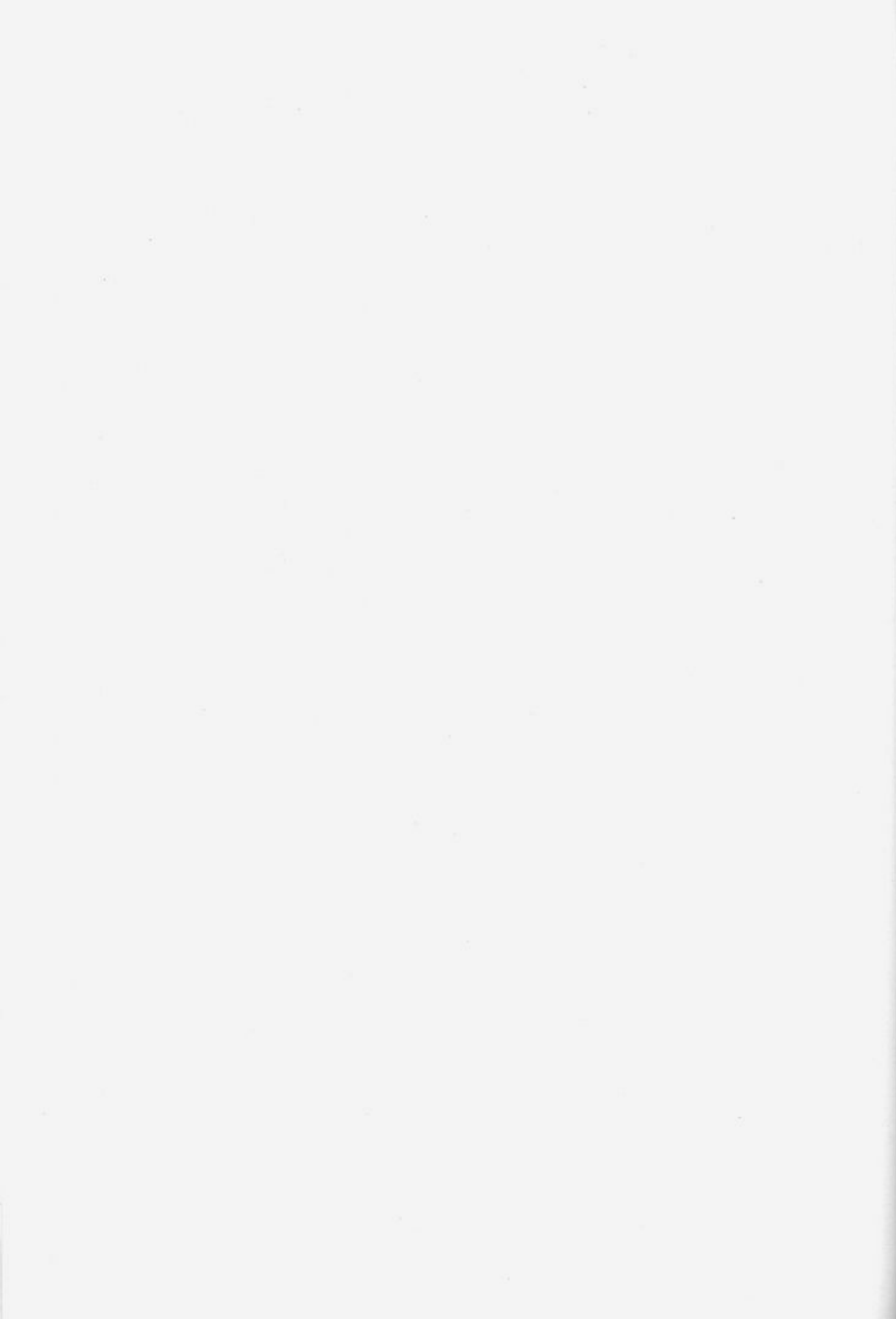
- 1 Moore, J.W. (1955): Physical Chemistry. Prentice Hall, Inc., s. 102-117.
- 2 Darken, L./ Gurry, R. (1953): Physical Chemistry of Metals. Mc.Graw-Hill Book Company, Inc., s. 137-283.
- 3 Gaskell, R.D. (1981): Introduction to Metallurgical Thermodynamics. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, s. 304-325, s. 426-433.
- 4 Mogutnov, B.M./ Tomilin, I.A./ Švarcman, L.A. (1972): Termodinamika železo - uglevodist'ih splavov. Izdatel'stvo Metalurgija, Moskva, s. 121-217
- 5 Heinal, P. (1982): On the Activity of Carbon in Ferrite. Czech. J.Phys. B 32, s. 1126-1142.
- 6 William, R./ Bodsworth, C. (1971): Carbon Activities in Iron Alloy Avstenites. Chemical Metallurgy of Iron and Steel Symposium. Proceedings of the " International Symposium on Metallurgical Chemistry", Published by The Iron and Steel Institute, London, s. 353-355.
- 7 Seith, W. (1955): Diffusion in Metallen. Berlin Springer Verlag.
- 8 Kmetič, D. (1985): Raziskave procesa valjanja compound jekel; (Poročilo Metalurškega inštituta, Ljubljana)



Slika 2. Mikrostrukture sive litine (izvora) in naogljčenega železa  
Figure 2. Microstructure of the cast iron (source) and the carburized iron



Slika 3. Mikrostrukture ledeburitnega jekla OCR 12 (izvora) in naogljčenega železa  
Figure 3. Microstructure of ledeburite steel OCR 12 (source) and carburized iron





## Specialni dodajni materiali in elektrode

### Special welding materials and electrodes

**J. Rodič, K. Habijan, J. Dolenc, MIL-PP d.o.o., Ljubljana**

**A. Rodič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana**

**D. Sikošek, SIKO-ŽJ d.o.o. Jesenice**

**I. Kos, K. Zalesnik, METAL, Ravne**

*Rezultat projekta je razvoj nove napredne tehnologije horizontalnega kontinuirnega litja (HKL) za štiri značilne skupine dodajnih materialov za varjenje:*

- palice sive litine
- palice zlitin na osnovi kobalta - stelitov
- kolobarji žice čistega niklja in nikelj-kromove zlitine
- kolobarji in palice zlitin na osnovi niklja in bakra.

*Predstavljena je inovativna tehnološka pot od horizontalnega kontinuirnega litja preko FUHR-ovega hladnega valjanja do konvencionalnega hladnega vlečenja z vmesno toplotno obdelavo.*

*Opravljen so bile sistematične raziskave strjevalnih struktur in mikrostruktur v toku tehnološkega procesa za optimiranje parametrov litja in doseganje zahtevanih lastnosti proizvodov.*

*Ključne besede: dodajni materiali, elektrode, horizontalno kontinuirno litje palic in žice, siva litina, posebne zlitine.*

*The result of the project was a development of new advanced technology of horizontal continuous casting (HCC) for four characteristic groups of welding materials:*

- rods of gray iron
- rods of cobalt base alloys - stellites
- coils of pure nickel and nickel-chromium wire
- coils and rods of nickel and copper base alloys.

*There is presented innovative technological procedure from horizontal continuous casting over FUHR's system of cold rolling to conventional cold drawing with intermediate heat treatment.*

*Systematic metallographic research of solidified structures and microstructures obtained during technological procedure was a base for optimizing of casting parameters and for achieving of requested properties of products.*

*Key words: welding materials, electrodes, horizontal continuous casting of rods and wire, gray iron, special alloys*

#### 1 Uvod

V okviru projekta smo s sofinanciranjem Ministrstva za znanost in tehnologijo iz inovacijskega sklada razvili tudi novo zanimivo tehnološko pot v kombinaciji horizontalnega kontinuirnega litja kolobarjev, hladnega valjanja na Fuhr-ovi liniji in hladnega vlečenja z ustrežno vmesno

toplotno obdelavo.

Ta tehnologija je bila preizkušena na različnih zlitinah, od katerih predstavljamo najzanimivejšo Cu-Ni zlitino, poznano pod imenom MONEL 60 za gole žice in MONEL 190 za oplaščene elektrode.

Z raziskovalnim programom razvojnega projekta smo hoteli ugotoviti uporabnost in tehnološko-ekonomsko primernost nove tehnologije horizontalnega kontinuirnega litja (HKL) za proizvodnjo specialnih dodajnih materialov, ki smo jih razdelili v tri značilne skupine.

Za vsako skupino materialov smo izbrali tipične predstavnike in v nadaljevanju podajamo kratko predstavitev dosežkov projekta, ki ga je vodil J. Rodič.

## 2 Struktura projekta

Po raziskovanih materialih in razvoju proizvodov je bil projekt razdeljen na tri dele:

- Elektrode sive litine
- Zlitine na osnovi kobalta
- Zlitine na osnovi niklja

Za predelavne zlitine je bil projekt še posebej usmerjen k razvoju nove tehnološke poti predelave.

### 3 Elektrode sive litine

Osvojena je HKL tehnologija celotnega asortimenta in ponudba je naslednja:

gole palice MILVAL  $\Phi$  4, 6, 8, 10 mm ..... MIL-PP  
oplaščene elektrode VAL  $\Phi$  4, 6, 8 mm .... SŽ-FIPROM-ELEKTRODE

Standardi: DIN 8573G FeC-1 AWS A5.15-82 RCI

Kemijska sestava: 3,30% C 3,50% Si 0,40% Mn

Trdota vara je nad 200 HB.

Uporaba: Toplo plamensko in ročno obločno zvarjanje in navarjanje sive litine z lamelnim grafitom, temprane litine in spajanje sive litine z jeklom.

Varjenec je potrebno predgrevati na 600-700°C in zagotoviti počasno ohlajanje.

### 4 Zlitine na osnovi kobalta

V toku triletnega projekta je bila uspešno osvojena tehnologija horizontalnega kontinuirnega litja kobaltovih zlitin - stelitov.

Kakovost in zadovoljiva konkurenčnost je potrjena z izvozom v ZDA in 8 zapadnoevropskih držav.

Asortiment proizvodnega programa stelitnih dodajnih materialov za gole in opláščene elektrode je naslednji:

Dimenzije:  $\Phi$  3,2 - 4 - 5 - 6 - 6,4 - 8 mm lito  
 $\Phi$  2,0 + 3,0 mm brušeno  
Dolžine: 250 + 450 mm, 1 m, 2 m, 3 m, 4 m

Zlitine:	C%	Si%	Mn%	Cr%	Ni%	W%	Mo%	Co%
MILIT 6	1,25	1,4	0,5	28,5	1,2	4,75	-	61
MILIT 12	1,45	1,2	-	28,75	2	8,25	-	56
MILFOR 12	1,9	1,2	-	29	-	9	-	57
MILIT 1	2,5	1,2	0,5	30	2	13	0,5	50
MILIT 21	0,25	0,5	0,3	28	3	-	5,5	61
MILIT F	1,8	1,0	0,5	25	23	12	-	35

## 5 Zlitine na osnovi niklja

### 5.1 Plastično predelavne zlitine

Za raziskave in razvoj tehnologije je bila izbrana zlitina MONEL 60, ki je z razmerjem 30% Cu-70% Ni tipičen predstavnik številne skupine zlitin od čistega niklja do zlitin z najrazličnejšimi dodatki drugih legirnih elementov.

### 5.2 Plastično nepredelavne zlitine

To je skupina zlitin za navarjanje slojev odpornih proti obrabi na številne vrste orodij in konstrukcijskih delov.

Za raziskave smo izbrali zanimivo zlitino:

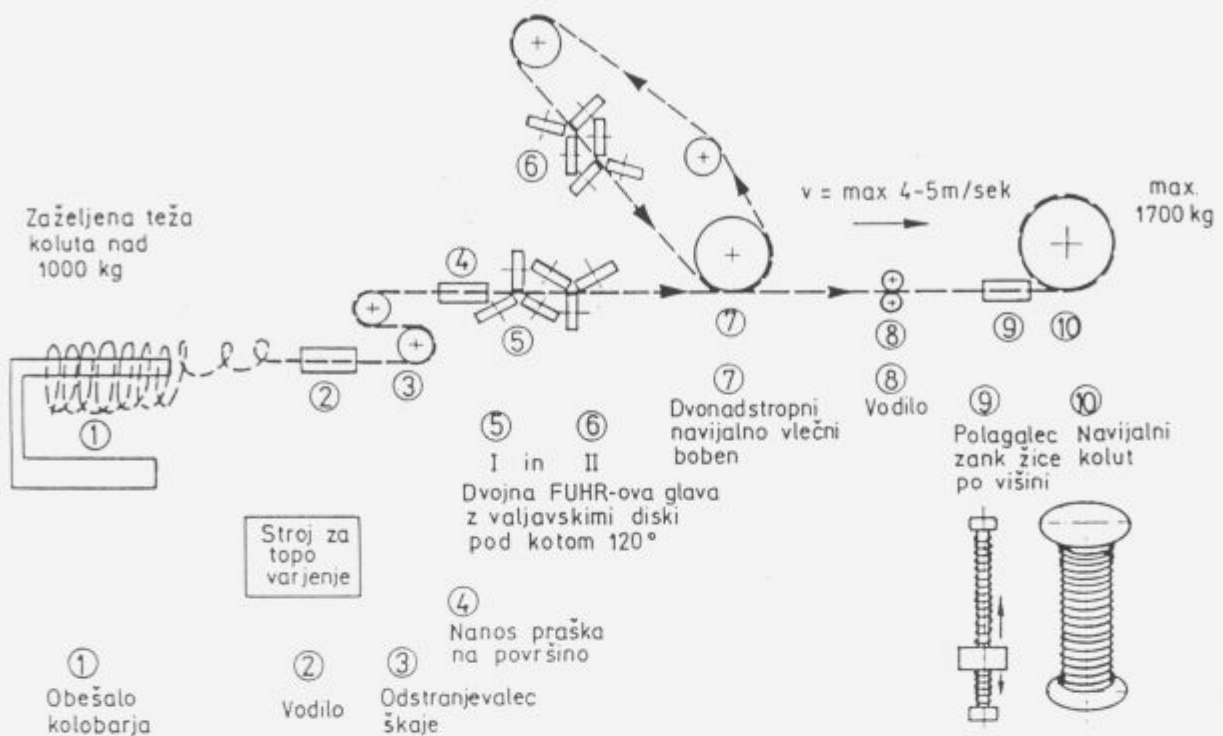
RNiCr-B 0,6% C 13% Cr 4% Si 4% Fe  
3% B in ost. 75% Ni,

ki je zelo poznana zaradi ugodnih specifičnih lastnosti in se uporablja še v dveh variantah sestave.

## 6 Inovativna tehnološka pot za plastično predelavo HKL-žic plastično predelavnih zlitin

6.1 Posamezne faze tehnološke poti so:

1. HORIZONTALNO KONTINUIRNO LITJE (HKL)  $\Phi$  8 mm v kolobarjih
2. Sestavljanje kolobarjev s topim varjenjem
3. ZAČETNA PLASTIČNA PREDELAVA S HLADNIM VLEČNIM VALJANJEM NA FUHR-ovi LINIJI OD  $\Phi$  8 mm na  $\Phi$  5,8 mm (brez predhodne toplotne obdelave lite žice)
- MAKSIMALNA REDUKCIJA V ENEM HITREM PREHODU ZNAŠA ca. 47% IN JE UGODNO IZHODIŠČE ZA UČINKOVITO REKRISTALIZACIJO.
4. Previjanje kolobarjev s hladnim vlečenjem od  $\Phi$  5,8 mm na  $\Phi$  5,5 mm
5. TOPLOTNA OBDELAVA ZA REKRISTALIZACIJO HLADNO VALJANE ŽICE V KOLOBARJIH
6. KLASIČNO HLADNO VLEČENJE Z VMESNO REKRISTALIZACIJO IN FINALIZACIJO (individualno ali na industrijski kontinuirno žični liniji).



Shema 1. Shema hladnega valjanja s FUHR-ovim sistemom

Figure 1. Schematic of cold rolling with FUHR's system

## 6.2 Shema Fuhrove vlečno-valjavske linije

Možne so naslednje stopnje:

Varianta	Začetna dimenzija	I. dvojna glava	II. dvojna glava	Minimalni končni premer
A	Φ8 mm	Φ 8 → Φ 7,1	Φ 7,1 → Φ 5,8	Φ5,8 mm
B	Φ12 mm Φ8 mm	Φ12 → Φ 10 Φ 8 → Φ 7,1	Φ 10 → Φ 8 Φ 7,1 → Φ 5,8	Φ8 mm Φ5,8 mm

## 6.3 Preizkus tehnološke poti

Za preizkus celotne tehnološke poti smo izbrali zlitino MILMON 60 s sestavo:

0,03% C 1% Si 3,3% Mn 28% Cu 65% Ni 2% Ti 0,5% Al

Značilne mehanske lastnosti	Re N/mm <sup>2</sup>	Rm N/mm <sup>2</sup>	A%	Z%
HKL žica Φ 8 mm surova	380	540	38	38
Hladno valjana žica Φ 6 mm	720	810	12,5	48
Hladno valjana žica Φ 5,8 mm	-	900	2	22
Gašena 700°C	300	580	41	58
Gašena 1000°C	200	520	44	54

Za izvoz v ZDA smo izdelali industrijske količine golih elektrod **MONEL 60**  $\Phi$  4 mm (5/32"),  $\Phi$  3,2 mm (1/8") in  $\Phi$  2,4 mm (3/32"), laboratorijsko pa so na Jesenicah izdelali tudi oplasčene elektrode **MONEL 190**  $\Phi$  4 mm (5/32").

Začetno plastično predelavo s hladnim valjanjem surove HKL žice  $\Phi$  8 mm brez predhodne toplotne obdelave smo v industrijsko-proizvodnih pogojih uspešno preizkusili še z zlitinama **INCONEL 601** in **INCOLOY 135**

INCONEL 601	s sestavo	0,03% C	0,3% Si
0,5% Mn	23,5% Cr	59,5% Ni	0,25% Ti
1,6% Al	14% Fe		

INCOLOY 135	s sestavo	0,05% C	0,4% Si
2% Mn	29% Cr	36% Ni	3,75% Mo
	1,8% Cu	26% Fe	

## 7 Zaključek

Razvojne raziskave so izpolnile vsa pričakovanja in v toku projekta je bila kakovost novih proizvodov in tehnologije večkrat potrjena z izvozom na zahtevna zapadna tržišča.

## Kobaltove zlitine v lesni industriji

### Cobalt-base Alloys in Wood Cutting Industry

**J. Rodič, K. Habijan, J. Dolenc, A. Jagodic, MIL-PP d.o.o. Ljubljana, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana**

**A. Rodič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana**

*Nanašanje kobaltovih zlitin - stelitov na zobe žag izboljša rezalno sposobnost in podaljšuje vzdržljivost žag. Za stelitiranje žag v lesni industriji se uporabljata dve specialni tehniki. Značilnost prve je nataljevanje konice zob v kokili, druge pa uporovno navarjanje oblikovanih delcev na zobe. Pri prvi se uporabljajo drobne palice okroglih presekov, pri drugi pa palice nekonvencionalnih presekov.*

*Na osnovi izkušenj s stelitiranimi žagami se vse bolj uveljavlja tudi nanašanje stelitov na rezilne in obrabi izpostavljene dele industrijskih nožev, orodij in konstrukcijskih delov.*

*Izvirna novost je nova alternativna tehnologija horizontalnega kontinuirnega litja in zgoščevanja palic posebnih presekov, kakršne so se doslej izdelovale samo s tehnologijo prahov.*

*"HKL-HIP FORMMILITI" (to je blagovna znamka MIL-PP d.o.o., LJUBLJANA) predstavljajo cenejšo alternativo in dopolnitev poznane asortimenta "PM FORMSTELITOV" firme DELORO.*

*FORMMILIT-i so vzbudili zanimanje na evropskem tržišču in predstavljajo del celovite ponudbe domače proizvodnje kobaltovih zlitin - stelitov za domače potrebe in za izvoz.*

*Ključne besede: kobaltove zlitine, kontinuirno litje palic, lesna industrija, žaganje lesa, stelitiranje, žage, industrijski noži*

*Beneficial effects of saw teeth tipping with cobalt base alloys - stellites are improving cutting ability and lifetime of saws in wood cutting industry. There are two special technics known for stellite tipping of saws. Characteristic of the first is melting of stellite in the mould embracing the tooth and characteristic of the second is resistance welding of preformed piece on the tip of tooth. For the first one thin round rods and for the second one rods of nonconventional sections are used.*

*Good experience with stellite tipping of saws could be successfully applied for the development of stellite deposition on industrial knives, tools and constructional parts to improve cutting ability, abrasive resistance and lifetime.*

*An original novelty represents the development of the new alternative technology of horizontal continuous casting and thermal compacting in the production of formstellite-rods, which were until now produced only with powder technology.*

*"HCC-HIP FORMMILITES" (trade mark of MIL-PP d.o.o., LJUBLJANA) represent an economic alternative and a supplement to the known assortment of "PM-FORMSTELLITES" (produced by DELORO).*

*FORMMILITES have created particular interest on the european market and perform an important part in the complete offer of domestic production of cobalt base alloys for domestic needs and export.*

*Key words: cobalt based alloys, continuous casting of rods, wood industry, woodcutting, stellite-tipping, saws, industrial knives*

## 1 Uvod

Na 44. posvetovanju o materialih in kovinskih gradivih (6.-8. oktobra 1993 v Portorožu) so bili predstavljeni raziskovalno razvojni dosežki ob zaključevanju projekta *KOBALTOVE ZLITINE V LESNI INDUSTRIJI*, ki ga je MZT sofinanciralo v letih 1992 - 1993 iz sredstev inovacijskega sklada in obsega

*I. del: STELITIRANJE ŽAG IN TEHNOLOŠKO-INOVA TIVNI RAZVOJNI PROGRAM Z ASORTIMENTOM NOVIH PROIZVODOV "FORMMILIT".*

Kot logično nadaljevanje dosedanjega uspešnega razvoja so bile v predstavitve vključene tudi priprave za

*II. del: STELITIRANJE INDUSTRIJSKIH NOŽEV IN ORODIJ.*

pri čemer so se v pripravah in načrtovanju razvoja s predpoizkusi dosedanjim izvajalcem priključili še sodelavci naslednjih podjetij: SIKO ŽJ d.o.o. Jesenice, SŽ NOŽI RAVNE d.o.o., COMMERSALD S.p.A. - Italija, ROSCO GmbH - Avstrija, HETTIGER SCHWEISSTECHNIK - Nemčija.

Ta drugi del odpira povsem novo področje inovativne tehnologije, ki bo preseglo sam okvir stelitiranja in lesne industrije tako, da obeta še mnogo večje učinke z razvojem novih tehnologij in uporabo novih namensko razvitih materialov.

O zasnovi celotnega projekta, o poteku dvoletnega programa, o dosedanjih ugotovitvah in inovativnih dosežkih smo že dokaj izčrpno poročali<sup>1,2,3</sup>.

Projekt "STELITIRANJE ŽAG" je kot prvi del okvirnega projekta uspešno zaključen, zato se bomo v nadaljnjem omejili le na povzetek, oceno rezultatov in inovativnih dosežkov ter na nekaj ključnih ugotovitev, pomembnih za nadaljnje usmeritve razvoja na specifičnem interdisciplinarnem področju.

Povzetek in predstavitve že prepletajo dopolnitve s predlogi nadaljevanja projekta pod naslovom "STELITIRANJE INDUSTRIJSKIH NOŽEV IN ORODIJ". V tem podprojektu lahko zelo racionalno uporabimo, prilagodimo in optimiramo dosedanje ugotovitve in dosežke ter jih seveda dopolnimo z novim inovativnim programom.

## 2 Pomen stelitiranja žag

Ob načrtovanju projekta napovedane in pričakovane prednosti uporabe **stelitiranih žag** v primerjavi s standardnimi jeklenimi in trdokovinskimi<sup>3</sup> so bile z rezultati preizkušanja dokazane in neizpodbitno utemeljene. Te prednosti so naslednje:

- povečana rezna zmogljivost
- večja produktivnost žaganja

- zmanjšanje zastojev
- boljša natančnost reza
- tanjši rez in boljši izplen lesa
- manjša občutljivost in lažje popravljanje poškodovanih zob
- zmanjšanje porabe energije
- splošno zmanjšanje proizvodnih stroškov in izboljšanje kakovosti ter zanesljivosti
- omogočanje rezanja pri najtežjih pogojih.

Vse te prednosti so vezane na stelitiran zob žage, ki je predstavljal osrednji predmet raziskovalnega projekta<sup>1</sup>.

Vse izkušnje zbrane pri stelitiranju žag dovoljujejo utemeljeno sklepanje o lastnostih, uporabnosti in določenih prednostih stelitiranja nožev in orodij, zato so tehnike stelitiranja prepletene tudi s temi proizvodi.

## 3 Tehnike stelitiranja

Obloga konice zoba ali nanos na rezilni del noža oziroma orodja s posebno kobaltovo zlitino, odporno proti obrabi tudi pri povišani temperaturi, omogoča bistveno izboljšanje rezne sposobnosti rezilnega roba in podaljšanje vzdržljivosti.

Stelitiranje je posebno priporočljivo pri žaganju, rezanju ali obdelavi svežega lesa, ki zahteva dobro korozijsko obstojnost rezalnega orodja.

Obvladovanje tehnike stelitiranja nam odpira tudi področja uporabe drugih materialov.

Vse različne tehnike stelitiranja smo poskušali razvrstiti v štiri značilne skupine, ki jih v nadaljevanju kratko predstavljamo. Posamezne tehnike smo že podrobneje opisali<sup>1,2</sup> in jih samo za primerjavo predstavljamo, nekoliko več podrobnosti pa podajamo pri novostih, ki naj bi bile predmet nadaljevanja razvojnih raziskav.

**Tehnika stelitiranja A** predstavlja nataljevanje zob vkokili. Poznana je pod imenom ALLIGATOR-VOLLMEER in že podrobno opisana<sup>1,2,3</sup>.

Nataljevanje stelita v kalupu daje obliko zoba. Stranske ploskve brusimo samo na novo stelitiranem zobu, cepilni kot brusimo pri vsakem ostrenju, od časa do časa pa prebrusimo tudi prosti kot.

**Tehnika stelitiranja B** predstavlja novost v našem razvoju in predmet raziskovalno-razvojnega programa v naslednjem drugem delu projekta. Zato je opis nekoliko podrobnejši z zasnovo tipizacije in cilji.

Posebej naj omenimo, da bi bilo mogoče z optimiranjem tipizacije stelitiranih polizdelkov močno racionalizirati proizvodnjo in skrajšati dobavne roke, ker bi dolge stelitirane polizdelke držali na minimalni zalogi in jih po potrebi rezali na dolžino in obdelovali na mero.

### STELITIRANI POLIZDELKI

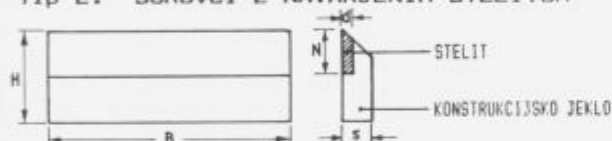
#### Tip 1: STELIT-COMPOUND



$H_{max} = 30, 35$   
 $S_{max} = 2 \div 3$   
 $N_{max} = 10 \div 15$   
 B - dolžina je mnogokratnik izdelkov

- RAZNE VRSTE SKOBELNIKOV
- PROFILIRANI NOŽI
- POSEBNE VRSTE NOŽEV

#### Tip 2: SUROVCI Z NAVARJENIM STELITOM



$H_{max} = 30 \div 300$  (blankete 55 in 70)  
 $S_{max} = 3 - 4 - 5 - 10 - 20$   
 $N_{max} = 18, 33$  in po dogovoru  
 $S_{max} = 1,5 \div 6$  po dogovoru  
 B - dolžina je mnogokratnik izdelkov

- STANDARDNE STELITIRANE BLANKETE
- RAZNI PROFILIRANI NOŽI
- SEKIROSTROJ NOŽI
- DRUGI INDUSTRIJSKI NOŽI

#### Tip 3: STELITIRANA ORODJA

Shema 1: Navarjanje stelitov na nože s TIG ali plazmo - palice

Figure 1: Stellite deposition on the knives with TIG or with PLASMA technic - rods

Namesto dragih orodnih jekel bi za osnovni material uporabljali krojeno mikrolegirano pločevino ali nelegirana kovana in valjana jekla.

Najpomembnejša prednost pa je, da odpade zelo zahtevna toplotna obdelava in, da je možna obdelava vpenjalnih delov, ko je rezilni del že končan in s tem je mogoče brez težav zagotavljati boljšo točnost.

Uporaba je samo nakazana, številna posebna orodja pa nakazujejo možnosti racionalizacije tehnologije v nadaljnjem razvoju.

Tehnika stelitiranja C, ki predstavlja uporovno navarjanje stelitov, je bila podrobneje opisana<sup>1,2</sup> kot tehnika ISELI in v zvezi z razvojem stelitiranih palic nekonvencionalnih<sup>3</sup>, t.j. trapeznih ali paralelogramskih presekov pod imenom FORMMILITI, v povezavi s kompaktiranjem po HIP postopku<sup>8</sup>.

Pri stelitiranju zob na žagah trapezne formmilita podajamo z vrha, paralelogramske pa od strani.

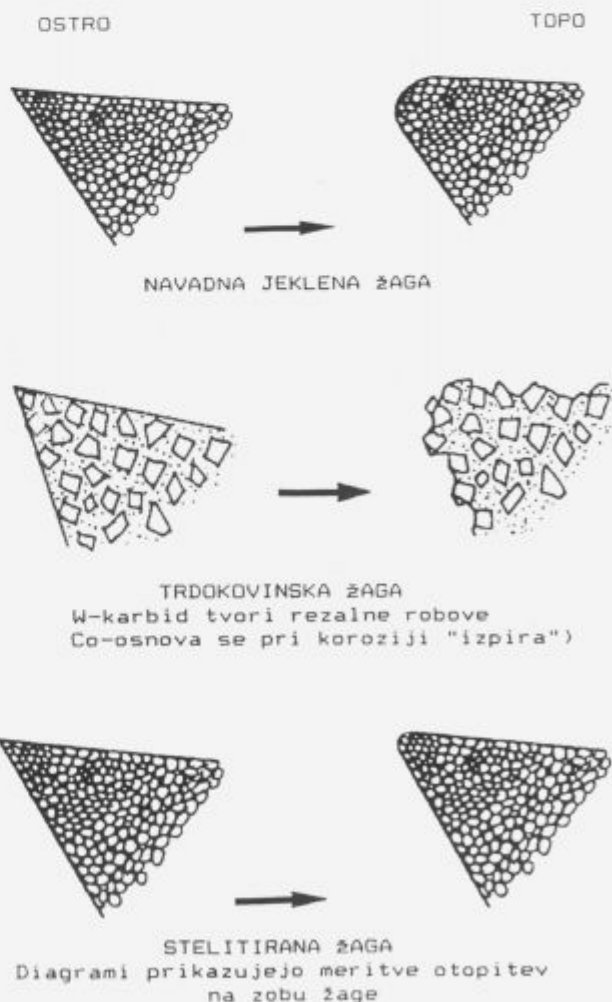
Tehnika stelitiranja D predstavlja nanašanje stelitnih prahov na delovno površino orodja s plazmo, pri

čemer je tehnika znana pod imenom PTA (Plasma Transferred Arc)<sup>5,6,7</sup>. Ta tehnika navarjanja je avtomatizirana ali celo robotizirana za najzahtevnejše uporabe.

Uporablja se za dolge nože in orodja posebnih oblik, pri čemer je odločilnega pomena zanesljiva enakomernost neprekinjenega nanašanja in zagotavljanje minimalnih deformacij. Tipično področje, na katerem že imamo nekaj dragocenih izkušenj, predstavljajo noži za furnir in pritisne letve, dolžine tudi nad 5 m.

Poleg stelitnih prahov se za druge nože in orodja uporabljajo tudi druge vrste prahov.

Opravljeni poizkusi so dali obetajoče ugotovitve za nadaljnji razvoj.



Shema 2: Značilnosti otopitve zob  
 Figure 2: Characteristics of teeth dulling

#### 4 Materiali, potrebni za stelitiranje, osvojeni za domačo proizvodnjo in izvoz

Za tehniko stelitiranja pod A in B naj bodo stelitne palice čim tanjše. Glede na tehnološke možnosti je standardna dimenzija stelitnih palic  $\Phi 3,2 \text{ mm} \times 2000 \div 4000 \text{ mm}$ , za tehniko pod B pa tudi  $\Phi 4 \text{ mm}$  poljubnih dolžin.

MIL-PP dobavlja te proizvode v kvalitetah MILFOR 12, MILIT 12 in MILIT 6.

Letni izvoz teh palic je ob zaključku prvega dela razvojnega projekta že presegel 5 t.

Za tehniko stelitiranja pod C se uporabljajo HKL palice stelitov  $\Phi 4 \text{ mm}$ ,  $\Phi 5 \text{ mm}$ ,  $\Phi 6 \text{ mm}$ ,  $\Phi 6,4 \text{ mm}$ .

Za ISELI-tehniko stelitiranja je mnogo bolj utemeljena uporaba formstelitov izdelanih po PM- ali pa po alternativni HKL-tehnologiji. V obeh izvedbah so palice kompaktirane.

Za tehniko stelitiranja pod D se uporablja prah stelita z granulacijo 65-150  $\mu\text{m}$

IMT in MIL-PP sta že izdelala in v sodelovanju s tujimi partnerji preizkusila probne količine vodno atomiziranega prahu MILFOR 12, ki je dal pri poizkusnem navarjanju sekirostroj-~~no~~žev zadovoljive rezultate. V nadaljnjem programu predlaganega projekta bodo opravljene sistematične raziskave, za kar so že pripravljene surovci osnovnega materiala in tudi potrebna količina prahu MILFOR 12.

Povzetek s pregledom potrebnih materialov, ki so že vsi na razpolago iz domače proizvodnje, podaja naslednja tabela:

TEHNIKA	POTREBNI MATERIALI
A in B	PALICE STELITOV MILFOR 12, MILIT 12, MILIT 6 $\Phi 3,2 \text{ mm}$ in $\Phi 4 \text{ mm}$ DOLŽINE 2 m ali 4 m
C	PALICE STELITOV MILFOR 12 TUDI KOMPAKTIRANE $\Phi 4 \text{ mm}$ , $\Phi 5 \text{ mm}$ , $\Phi 6 \text{ mm}$ , $\Phi 6,4 \text{ mm}$ FORMMILITI - KOMPAKTIRANI MILLES 12-NORMAL IN MILFOR 12-HARD TRAPEZ IN PARALELOGRAM T 3,0 T 3,4 T 3,8 T 4,8 T 5,8 P 5,0 P 6,5
D	PRAHOVI GRANULACIJE 65 - 150 $\mu\text{m}$ PRAH MILFOR 12 IZDELAN NA IMT JE DAL DOBRE REZULTATE

#### 5 Tehnologija "HKL" za litje drobnih palic okroglih in nekonvencionalnih presekov

Osnovna tehnologija horizontalnega kontinuirnega litja (HKL) stelitnih zlitin je bila v preteklih dveh letih dobro vpeljana in standardizirana.

Glede na to, da so za posamezne tehnike stelitiranja potrebne specifične dimenzije, oblike in kakovostne karakteristike stelitnih palic, se je izkazala potreba za

- optimiranje obstoječe HKL tehnologije in
- inovativni razvoj tehnologije za novi asortiment proizvodov pod imenom "FORMMILITI", pri čemer je vključeno tudi industrij sko kompaktiranje s HIP postopkom<sup>8</sup>.

##### OPTIMIRANJE TEHNOLOGIJE:

Za navarjanje s taljenjem stelitov se uporabljajo čim tanjše palice, katerih proizvodnja zahteva obvladovanje številnih parametrov horizontalnega kontinuirnega litja, od katerih so odvisni pogoji strjevanja. O raziskavah strjevanja in obvladovanju številnih parametrov smo že poročali na posvetovanju v Portorožu 1992<sup>3</sup>.

Na MIL-PP je uspelo uliti nekaj vzorcev HKL žic v zelo zanimivi dimenziji  $\Phi 2,5 \text{ mm}$ , vendar se je izkazalo, da pri tako drobnih palicah ni mogoče zagotoviti ustrezne uspešnosti litja, zato še vedno ostaja najmanjša HKL dimenzija  $\Phi 3,2 \text{ mm}$ .

##### INOVATIVNI RAZVOJ:

Za proizvodnjo palic, ki se uporabljajo v tehniki upornega navarjanja delcev smo:

- razvili in osvojili novo alternativno tehnologijo horizontalnega kontinuirnega litja nekonvencionalnih presekov, pri čemer je MIL-PP doslej na svetovnem tržišču edini dobavitelj litih form- stelitov
- z mednarodno kooperacijo zagotovili tudi možnost dobave litih in kompaktiranih palic raznih presekov dolžine 1m.

Tudi o formmilitih in kompaktiranju smo že poročali<sup>3</sup>, ob zaključku projekta pa lahko trdimo, da obvladujemo celotni asortiman, kar smo dosegli po večstopenjskem prilagajanju zahtevam trga. Danes je asortiment standardiziran in doseženi so prvi uspehi plasmaja na tržišču, ki dokaj zadržano in nezaupljivo sprejema novosti.

Röntgenski posnetki palic<sup>8</sup> iz redne proizvodnje MIL-PP dokazujejo, da HIP-anje pod določenimi pogoji zanesljivo zagotavlja popolno kompaktnost in zapre vse mikro- unkerje in mikroporoznost, kar je za uporabo teh proizvodov izredno pomembno!

Za potrebe HIP-anja formmilitov dolžine 1 m se moamo posluževati inozemskih kooperacij, saj sta nam doslej v Evropi poznana in dostopna samo dva centra s HIP napravami ustreznih možnosti.



“HKL-HIP FORM-MILITI” iz proizvodnega programa MIL-PP d.o.o. nudijo uporabnikom cenejšo alternativo in dopolnitev ponudbe “PM-FORM-STELITOV” iz programa firme DELORO.

Po tehnološko osvojenem programu moramo le ugotoviti, da je uveljavljanje HKL-HIP FORM-MILITOV na tržišču še v začetni fazi in zanesljive perspektive še niso povsem določene.

### 6 Značilnosti otopitve rezalnega roba

S preiskavo obrabljenih zob na žagah je bila ugotovljena bistvena razlika v mehanizmu obrabe rezalnega roba med jeklenimi in trdokovinskimi zobmi<sup>1</sup>. V toku projekta smo s praktičnimi poizkusi lahko potrdili, da je mehanizem obrabe stelitiranih zob podoben tistemu, ki je značilen za jeklene zobe, le da je odpornost proti obrabi pri stelitiranih zobeh precej boljša. Prej objavljeno primerjalno shemo<sup>1</sup> dopolnjujemo s stelitirano žago (shema 2)

Nekaj uvodnih preiskav je potrdilo, da je ta primejalna shema mehanizmov dobro uporabna tudi pri primerjalnih ocenah obrabe stelitiranih industrijskih nožev in orodij.

Za kvantitativno merjenje otopitve rezalnih robov je mogoče tudi pri stelitiranih industrijskih nožih in drugih rezalnih orodjih uporabljati enako metodo kot pri žagah<sup>1</sup>. Namesto primerjav z dolžino reza je možno vrednotenje s številom rezov do določene stopnje otopitve (slika 3)

### 7 “HKL-HIP FORM-MILITI” v proizvodnem programu MIL-PP d.o.o.

- Uporaba formmilitov omogoča
- prihranek pri porabi stelitov
  - do 60% krajši čas brušenja
  - manjšo porabo brusnih plošč

Zato je kljub višji ceni ekonomsko močno utemeljena!

### 8 Sklep

Žage, stelitirane po kakršni koli tehnologiji, imajo pomembne prednosti v primerjavi z navadnimi jeklenimi in tudi s trdokovinskimi. To velja posebno pri rezanju svežega lesa in pri tankih rezih. Rezanje exotov pa večinoma z navadno žago sploh ni mogoče.

Pri načinu otopitve zoba ima velik pomen korozijska odpornost zlitine same in spoja z osnovo.

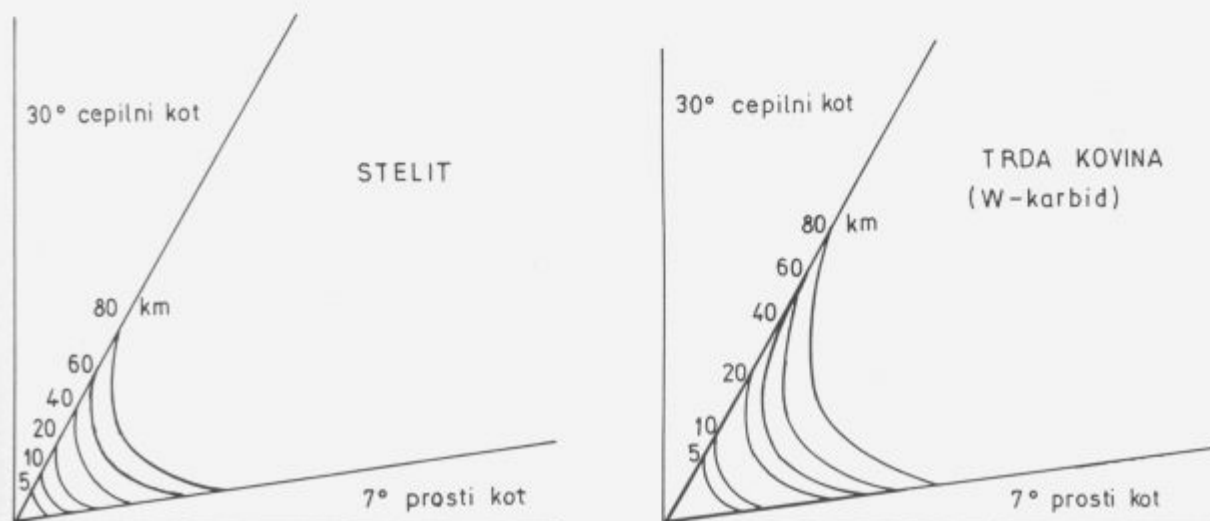
Kislinski ekstrakti svežega lesa napadajo kobalt v osnovni masi trdih kovin in s tem poslabšajo odpornost proti izpadanju wolframovih karbidov. Način obrabe odločilno vpliva na vzdržljivost. Te znane ugotovitve, ki so osnova za uveljavitev stelitiranja žag in orodij, v napredni lesni industriji, so bile v projektu samo neizpodbitno potrjene.

*Najpomembnejši dosežek projekta je razvoj proizvodnje celotnega potrebnega asortimenta materialov za domače potrebe in za izvoz, ob pomembnem inovativnem dosežku razvoja HKL-FORM-MILITOV. Prvi rezultati sistematičnega vzpodbujanja kažejo, da se bo stelitiranje tudi pri nas hitro uveljavilo.*


### 9 Literatura

- <sup>1</sup> Rodič J.: Kobaltove zlitine v lesni industriji / Cobalt Base Alloys in Woodcutting Industry; Železarski zbornik 25 (1991) št. 4, str. 127-138
- <sup>2</sup> Rodič J.: Proizvodnja kobaltovih zlitin za napredno tehnologijo stelitiranja žaginih listov / Production of Cobalt-base Alloys for Advanced Technology in Stellite-tipping of Saws; LES 44 (1992) 5-6 str. 189-195,202.
- <sup>3</sup> Rodič J., K. Habijan, A. Rodič: Razvoj nove tehnologije “HKL” za litje drobnih palic nekonvencionalnih presekov; Kovine, zlitine, tehnologije 27 (1992) št. 1-2, str.

Slika 3: Merjenje otopitve rezalnega roba  
Figure 3: Measuring of cutting edge dulling

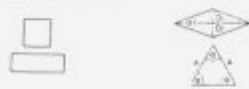


STANDARDNI ASORTIMENT V KVALITETI MILFOR 12 je naslednji:

TRAPEZ	Oznaka	$A_{min}$	$B_{min}$	$H_{min}$
	"T 5,8"	5,80	5,35	4,00
	"T 4,8"	5,00	4,40	4,25
	"T 4,3"	4,25	3,85	3,00
	"T 3,8"	3,90	3,50	3,00
	"T 3,4"	3,45	3,15	2,75
	"T 3,0"	3,10	2,75	2,70

PARALELOGRAM	Oznaka	$H_{min}$	$D_{min}$
	"P 6,5"	6,30	4,20
	"P 5,0"	4,90	3,30

DRUGE MOŽNE OBLIKE SD 6E:



**Slika 4:** Standardni asortiment FORMMILITOV v kvaliteti MILFOR 12 HARD in MILLES 12 NORMAL.

**Figure 4:** Standard assortment of FORMMILITES of grades MILFOR 12 HARD and MILLES 12 NORMAL.

39-42

- 4 Schmaus H.: Stellite von Kreissägen, Bandsägen und Gattersägen; Vortrag anlässlich des Rosenheimer Winterseminars für die Sägeindustrie am 15.01.1992
- 5 Commersald: Una soluzione globale ai problemi di usura-Reportage '92
- 6 Andersson O.: PTA SURFACING, Höganäs information HF 91-1
- 7 Hettiger F.: Schweißtechnik (prospekt)
- 8 Rodič J.: HIP Compacting of HCC-Stellite Tipping Rods of Grade 12, Interno strokovno tehnično poročilo

## Utrujenost valjev za valjanje kovin v vročem

### Thermal Fatigue of Hot Rolling Rolls

G.Plimon, L.Kosec, FNT, Odsek za metalurgijo in materiale

F.Mlakar, SŽ Štore-Valji

*Valji za delo v vročem se poškodujejo zaradi številnih razpok, ki začno na površini in so posledica temperaturne utrujenosti. Na začetek in širjenje razpok vplivata tudi geometrija površine zaradi mehanske obdelave in mikrostruktura zlitine.*

*Temperaturni utrujenosti se pridruži tudi oksidacija zlitine, ki potencira vpliv temperaturnega utrujanja z nastankom oksidnega klina.*

*Ključne besede: temperaturna utrujenost, mikrostruktura, začetek in širjenje razpok*

*Hot rolling rolls are often failed due to the numerous cracks, which are initiated on the surface. They are created as the result of thermal fatigue. The initiation and the propagation of cracks are influenced by the surface geometry and by the alloy microstructure.*

*The oxidation of alloy associated with the temperature fatigue is intensified by the thermal fatigue with formation of the oxide wedge.*

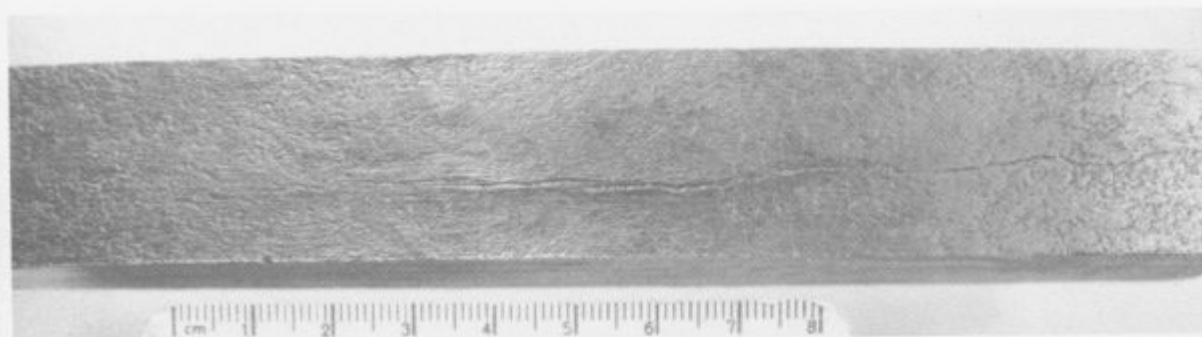
*Key words: thermal fatigue, microstructure, crack initiation and propagation*

Valji za preoblikovanje kovin v vročem so najbolj pogosto izdelani iz različnih jekel in litin. Poškodujejo se zaradi obrabe ali porušitev. Obremenjeni so zaradi mehanskih sil, ki so potrebne za preoblikovanje in s silami, ki so posledica temperaturnih sprememb.

Del površine je med preoblikovanjem v stiku s kovino; po preoblikovanju pa se ohladi. Temperaturno polje v valjih se spreminja, s čimer je izpolnjen eden od pogojev za temperaturno utrujenost zlitine valja. Pri delovnih temperaturah pa ni zanemarljiv tudi učinek atmosfere, ki

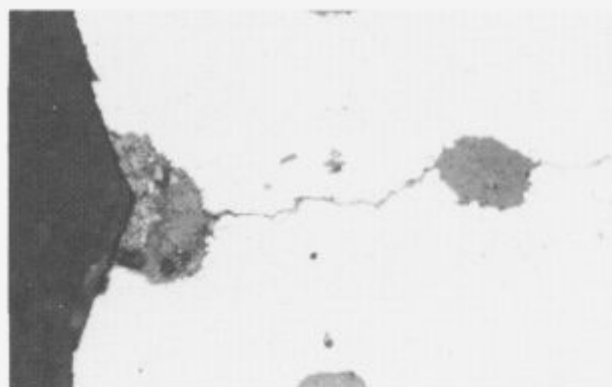
se pokaže v oksidaciji površine valja in razpok. Temperaturna utrujenost je mikrostrukturno občutljiva lastnost, saj sta nastanek in napredovanje razpok odvisna od mikrostrukture zlitine. Nastanek razpok je odvisen tudi od geometrije površine valjev, ki je posledica mehanske obdelave ali drugih vplivov.

Značilne poškodbe na preiskanih valjih so številne razpoke, ki lahko kulminirajo v porušitvi valja. Površine valjev so pokrite s plastjo škaja, ki zakrije temena mnogih razpok (Slika 1). Okvirna kemična sestava zlitin preisko-

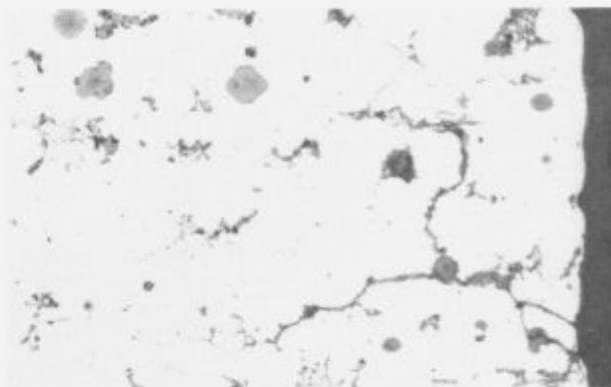


**Slika 1:** Razpoke zaradi temperaturne utrujenosti na valju za vroče valjanje kovin. Valj je prekrit s škajo, zato so temena vseh razpok ne vidijo.

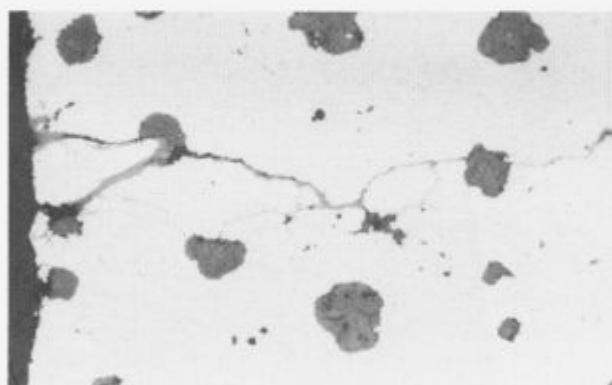
**Figure 1:** Thermal fatigue cracks on hot rolling mill surface. Surface is covered with scale. Only some bright cracks are visible.



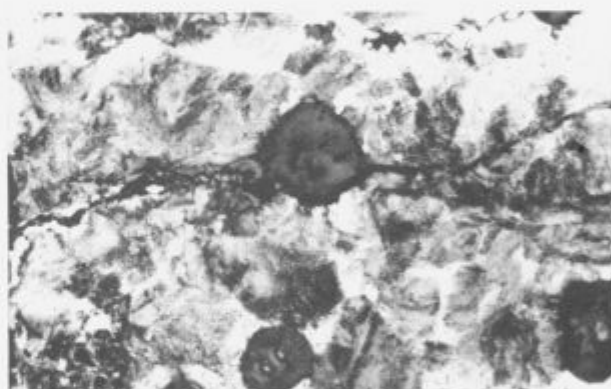
**Slika 2:** Utrujenostna razpoka začne na meji grafitne nodule 100×  
**Figure 2:** Thermal crack initiation at graphite nodula on the surface 100×



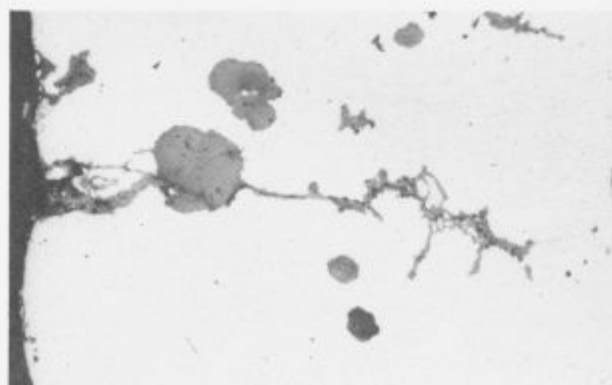
**Slika 5:** Temperaturno utrudenostna razpoka spremeni smer in se razcepi v grafitni noduli; 50×  
**Figure 5:** Thermal fatigue crack changes direction and divided in two cracks in graphite nodula; 50×



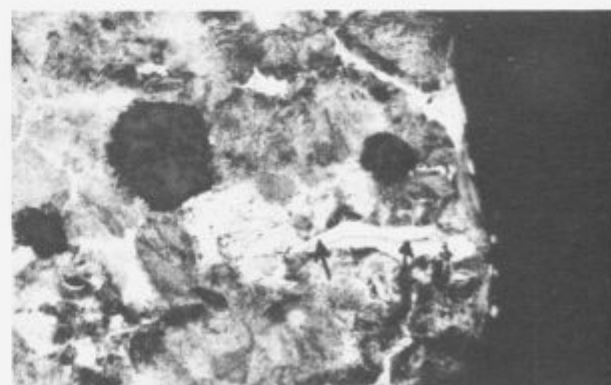
**Slika 3:** Združitev dveh utrudenostnih razpok, ki začneta v plitvih zajedah na površini valja 100×  
**Figure 3:** Coalescence of two thermal fatigue cracks 100×



**Slika 6:** Utrujenostna razpoka začne v feritu v zajedi na površini; 200×  
**Figure 6:** Thermal fatigue crack initiates in ferite; 200×



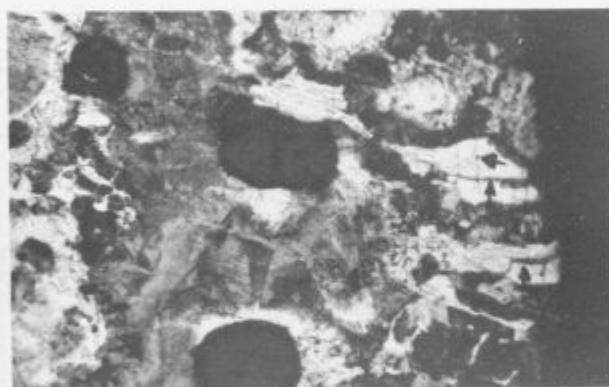
**Slika 4:** Razpoke skozi vermikularni in nodularni grafit; 100×  
**Figure 4:** Thermal fatigue cracks propagate through graphite; 100×



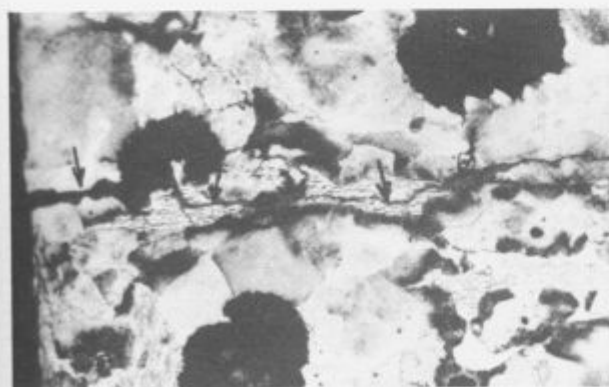
**Slika 7:** Razpoke v ledeburitu na površini, kjer ni plitkih zajed; 200×  
**Figure 7:** Cracks in ledeburite at the surface; 200×



Slika 8: Oksidni klin ob meji in po ledeburitu 100×  
Figure 8: Oxide wedge in connection with ledeburite 100×



Slika 9: Radialne in osne razpoke v ledeburitu na površini valja; 200×  
Figure 9: Cracks in two perpendicular directions in ledeburite; 200×



Slika 10: Utrujenostna razpoka skozi ferit, ob noduli in skozi ledeburit; 200×  
Figure 10: Thermal fatigue crack propagates in ferrite and ledeburite and at graphite metal boundary; 200×

vanih valjev je naslednja: 3.2 - 3.6 % ogljika, 1.8 - 2.2 % silicija, 0.6 - 0.7 % mangana, max. 0.1 % fosforja, max. 0.015 % žvepla, 2 - 2.5 % niklja, 0.2 - 0.4 % molibdena in 0.06 - 0.07 % magnezija.

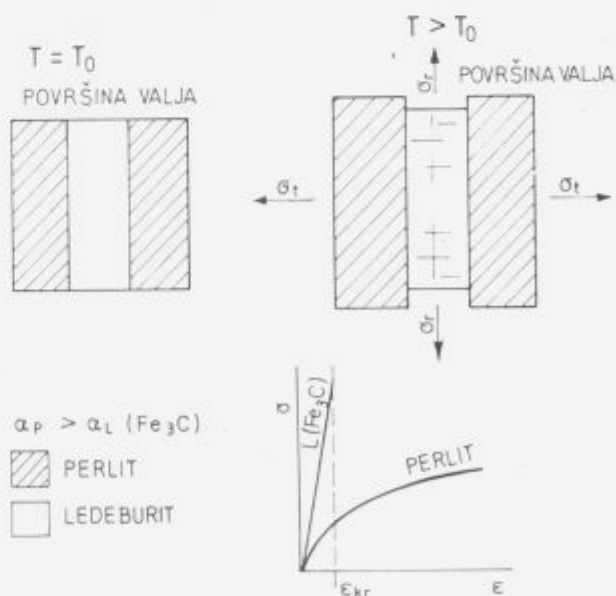
Mikrostruktura valjev na površini je iz več sestavin. Ogljik je v obliki nodularnega ali vermikularnega grafita in v obliki karbidov (ledeburit, perlit in bainit). Upoštevanja vredni sestavini mikrostrukture sta prosti ferit in nekovinski vključki.

Raziskovali smo:

- morfološke in mikrostrukturne značilnosti mest na površini, kjer so začele razpoke
- povezavo utrujenostnih razpok z nodularnim in vermikularnim grafitom ter drugimi mikrostrukturnimi sestavinami zlitine
- pogostost, velikost in smeri razpok
- vpliv okolice na rast in površino razpok (oksidacija) (Slike 2-10).

Nastanek in širjenje razpok je odvisno od integritete površine (geometrijskih značilnosti, mikrostrukture zlitine), napetostno deformacijskega polja na površini ter vpliva okolice.

Površine preiskanih valjev so imele periodičen profil, ki je posledica mehanske obdelave. Nižine na valoviti površini valja so praviloma začetki utrujenostnih razpok. Taka mesta so posebno ugodna za nastanek razpok, če je v mikrostrukturi na tem mestu ferit ali popuščeni bainit (po daljšem času



Slika 11: Shema nastanka temperaturnih razpok v ledeburitu in krivulja napetost-deformacija dveh sestavin mikrostrukture, ledeburita (oz. cementita) in perlita

Figure 11: Thermal cracks in ledeburite; stress-strain curve for ledeburite and perlite



Slika 12: Shema rasti in delovanja oksidnega klina

Figure 12: Scheme of growth and influence of oxide wedge on crack propagation

dela). Nastanek olajša tudi grafit. Bolj poredko začno razpoke v zajedah, kjer je perlit.

Veliko utrujenostnih razpok začne v ledeburitu na površini ali tik pod njo. Razvijejo se iz trenutnih (statičnih) razpok, ki nastanejo v ledeburitu zaradi temperaturnih napetosti. Te so posledica različne temperaturne razteznosti ledeburita (cementita) in okolišnje matice iz perlita ali popuščene bainita pri spreminjanju temperature na površini valja. Trenutna porušitev je zelo pogosta v ledeburitnih zrnih na površini do globine 100  $\mu\text{m}$  (temperaturna razteznost cementita je pribl.  $6.2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , perlita pa pribl.  $12 \cdot 10^{-6}$  do  $15 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) (Slika 11)

Utrujenostne razpoke se lahko širijo v vseh sestavinah mikrostrukture. Razpoka lahko prereže grafitno nodulo, največkrat pa jo obide po meji med nodulo in kovinsko osnovo. Razpoka se širi tudi skozi vermikularni grafit.

Utrujenostne razpoke se širijo po feritu, popuščnem bainitu ali perlitu. Kadar sreča razpoka ledeburitno zrno ubere lahko dve poti, ali po meji s kovinsko osnovo ali skozi ledeburit.

Napredovanje utrujenostnih razpok zelo pospeši oksidacija stene razpok. Tako nastanejo oksidni klini, ki zaradi povečanega volumna v primeri s kovino iz katere so nastali, povzročajo v svoji okolici, posebej še na vrhu razpoke, natezne napetosti. Zaradi temperaturnega širjenja oksidni klini v osni ravnini razpokajo, s čimer se oksidacija še pospeši. Na ta način postaja oksid vedno bolj klinaste oblike. V kombinaciji temperaturne utrujenosti in oksidacije poškodbe zelo hitro napredujejo in lahko izzovejo celo luščenje posameznih delov površine (Slika 11).

Površina valja se med delom segreje na temperature, pri katerih postane mikrostruktura nestabilna. V opazovanih primerih je bil bainit bolj podvržen popuščanju kot perlit.

Temperaturno utrujenost valjev bi lahko omejili z naslednjimi ukrepi:

- z bolj gladko površino valjev brez valovitega profila, ki deluje kot koncentrador napetosti
- z odpravo ferita in ledeburita iz površinske plasti valja (vsaj do globine 100 mm)
- s povečano temperaturno stabilnostjo mikrostrukture
- s kontroliranimi pogoji valjanja (najmanjše temperaturne razlike v temperaturnih krogih)

#### Literatura

- <sup>1</sup> W.L.Roberts: Hot rolling of Steel, Manufacturing Engineering and Materials, 1983, 365 - 580
- <sup>2</sup> F.Kosel, L.Kosec: Toplotno razpokanje orodij za delo v vročem, Strojniški vestnik, 1983, 7-9, 151 - 158
- <sup>3</sup> S.S.Manson: Thermal Stress and Low Cycle Fatigue, McGraw-Hill, 1966

# Mikrostruktura zlitin aluminija z veliko koncentracijo železa izdelanih po postopku hitrega strjevanja

## Microstructure of Rapidly Solidified Aluminum Alloy with High Contents of Iron

M. Bizjak, Gimnazija J. Vega Idrija

L. Kosec, A. Smolej, Odsek za metalurgijo in materiale, FNT, Univerza v Ljubljani

*Mikrostruktura zlitin aluminija z veliko koncentracijo železa se po prerezu trakov, izdelanih po postopku hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu, spreminja in je odvisna od koncentracije legiranih elementov in debeline trakov. Atomi prehodnih elementov periodnega sistema so omejeno topni v trdnem aluminiju in imajo tudi majhno difuzijsko sposobnost. Izločki bogati s temi elementi so lahko z osnovo koherentni ali tudi ne. Povzročajo disperzijsko in izločevalno utrjevanje ter bistveno vplivajo na mehanske lastnosti tudi pri povišanih temperaturah.*

*Ključne besede: hitro strjevanje, disperzijsko utrjevanje, izločki drobni, izločki grobi.*

*Microstructure of rapid solidification aluminum alloy with high contents of iron produced on a single roller, changes the thickness of ribbon dependent on iron contents and ribbon thickness. Transition metals typically have limited solubility and low diffusivity in aluminum. Transition elements can form precipitates which are coherent or noncoherent with the matrices and cause age and dispersion - hardening and effects the mechanical properties of the elevated temperatures.*

*Key words: rapid solidification, dispersion - hardening, fine precipitate, coarse precipitate.*

### 1 Uvod

Z uporabo postopkov hitrega strjevanja so v zadnjih desetih letih razvili tro in štiri komponentne zlitine na osnovi aluminija in železa s pridanimi legiranimi elementi kot so: cerij, cirkonij, molibden, vanadij itd. Zlitine imajo dobre mehanske lastnosti tudi pri povišanih temperaturah<sup>1</sup>.

Prehodni elementi imajo omejeno sposobnost difuzije. Difuzijske karakteristike omogočajo, da se zadržijo v prenasičeni trdni raztopini ali pa se izločajo drobni delci, ki so enakomerno porazdeljeni po osnovi. Nagnjenost prehodnih elementov k difuziji se sicer poveča z naraščajočo gibljivostjo atomov pri povišanih temperaturah, vendar sta mobilizacija in transport atomov še vedno omejeni, da ne nastajajo grobi delci. Tako nekoherentni in koherentni delci so stabilni pri povišanih temperaturah in povzročajo disperzijsko in izločevalno utrjevanje.

Omenjeni delci so vzrok za povečanje trdnosti in modula elastičnosti, ki sta proporcionalna z volumenskim deležem delcev. Na preoblikovalnost in žilavost pa ima velik vpliv porazdelitev in velikost delcev.<sup>1</sup> Pri velikih izločkih se pojavijo lokalne deformacije, ki so lahko vzrok za napetostno korozijo. Preoblikovalnost in žilavost sta pomembni lastnosti, zato ima uporaba postopkov hitrega

strjevanja velik pomen pri izdelavi zlitin z velikim deležem majhnih izločkov. Pri izdelavi zlitin z omenjenimi postopki se lahko pojavljajo tudi veliki delci.

### 2 Eksperimentalno delo

Hitro strjene trakove zlitin aluminija z železom smo izdelali po postopku hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu. Debeline trakov preskusnih zlitin analiziranih na IMT s pomočjo klasične kemijske analize so podane v tabeli 1.<sup>2</sup>

Tabela 1. Debeline trakov zlitine Al Fe 8.2, izdelanih po postopku hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu.

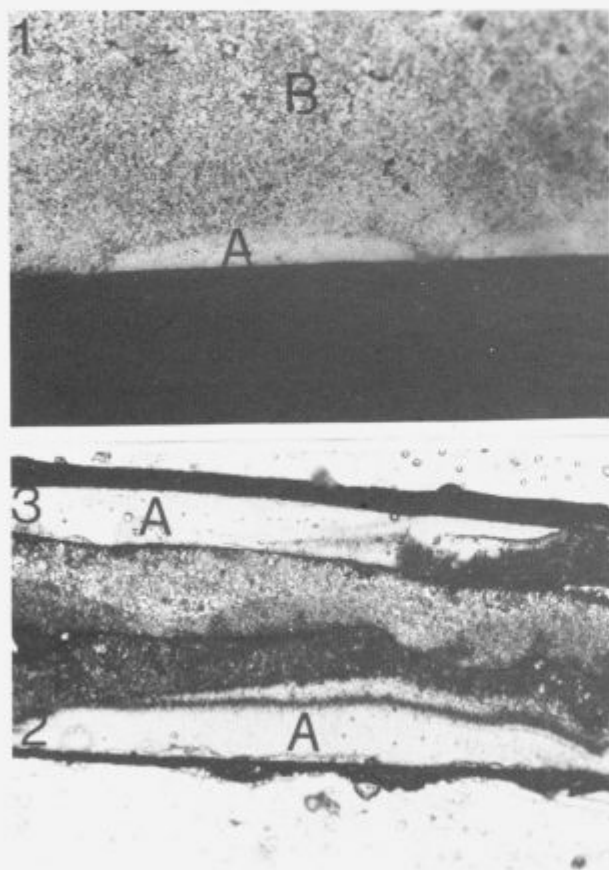
Vzorec	Povprečna debelina traku(um)	Opomba
1	76	Kontinuirano liti trakovi
2	43	Kontinuirano liti trakovi
3	22	Diskontinuirano liti trakovi

Zlitino aluminija z železom smo pod tlakom argona brizgali na vrteči se kolut. Za vsako debelino traku smo nastavili različne obodne hitrosti koluta in sicer od 29 do 45m/s. Mikrostrukturo trakov smo analizirali s svetlobnim mikroskopom (OM), rasterskim elektronskim mikroskopom

(REM) in transmissijsko elektronsko mikroskopijo (TEM).

### 3 Rezultati in diskusija

Na nastanek trakov izdelanih po postopku hitrega strjevanja vpliva prenos toplote in gibnine.<sup>3</sup> Toplotni tok je usmerjen pravokotno na kolut, medtem ko je smer prenosa gibnine vzporedna s smerjo vrtočnega se koluta. Mehanizem nastajanja trakov ne vpliva samo na dimenzije, ampak tudi na mikrostrukturo. Podhladitev taline je z neposrednim kontaktom s kolutom zelo velika, zato se začne strjevanje že v peti.<sup>3</sup> Pri strjevanju se sprošča latentna toplota, ki jo moramo odvajati in zaradi prenosa toplote preko dodatne strjene plasti, so podhladitve taline ob ločnici dosti manjše in s tem tudi hitrosti nadaljnjega strjevanja. Mikroskopske preiskave zlitine so potrdile, da zlitine nimajo enake mikrostrukture po debelini traku, temveč je sestavljena iz dveh plasti (slika 1).



Slika 1. Mikrostruktura vzdolžnega prereza traku, različnih debelin zlitine AlFe 8.2, pov. 500x

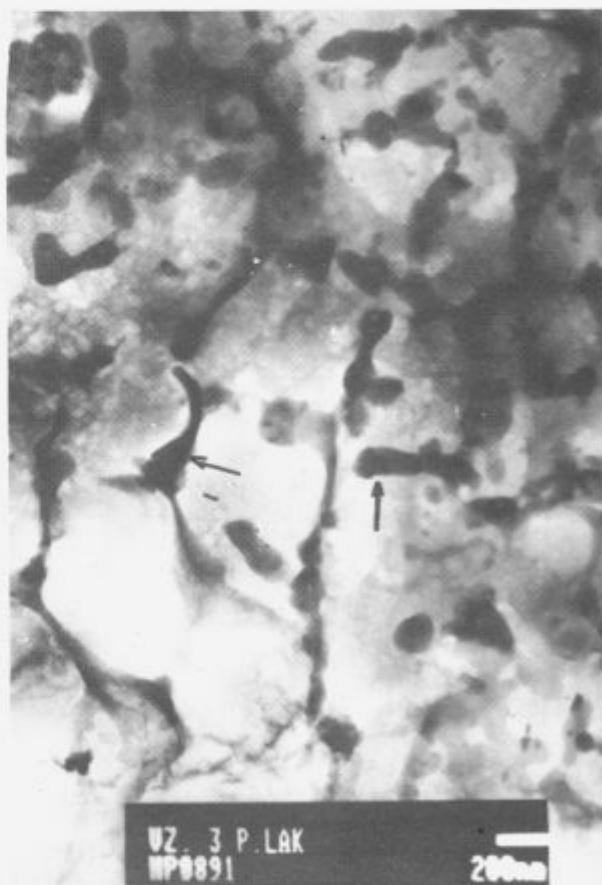
Figure 1. Microstructure of longitudinal cross section for different ribbon thickness made of Al-Fe alloy with 8.2 mass%

Cona A predstavlja mikrocelično zgradbo, ki vsebuje majhne precipitate, enakomerno porazdeljene po osnovi. S prehodom iz cone A v cono B se celice povečajo tudi do 15 $\times$ , precipitati pa se zbirajo v stenah celic.<sup>1</sup> Volumenski delež drobne celične mikrostrukture se spreminja in je odvisen od debeline trakov in je podan v tabeli 2.

Tabela 2. Delež drobne celične mikrostrukture v trakovih različnih debelin zlitine Al Fe 8.2

Vzorec	Povprečna debelina traku(um)	Delež cone A %
1	76	9
2	43	40
3	22	100

Zaradi velike podhladitve taline oziroma hitrosti strjevanja je difuzija na dolge razdalje omejena in s tem je tudi masni tok topljenca omejen. Pojavile se bodo kali faze bogate na aluminiju. Nastale kali rastejo v talini, presežna vrednost topljenca pa tvori stene celic. To pogojuje drobno celično mikrostrukturo. V prehodnem področju iz cone A v B se hitrost strjevanja manjša, zato se celice večajo, večji pa so tudi izločki na stenah celic (slika 2). Velikost celic je proporcionalna hitrosti ohlajanja.

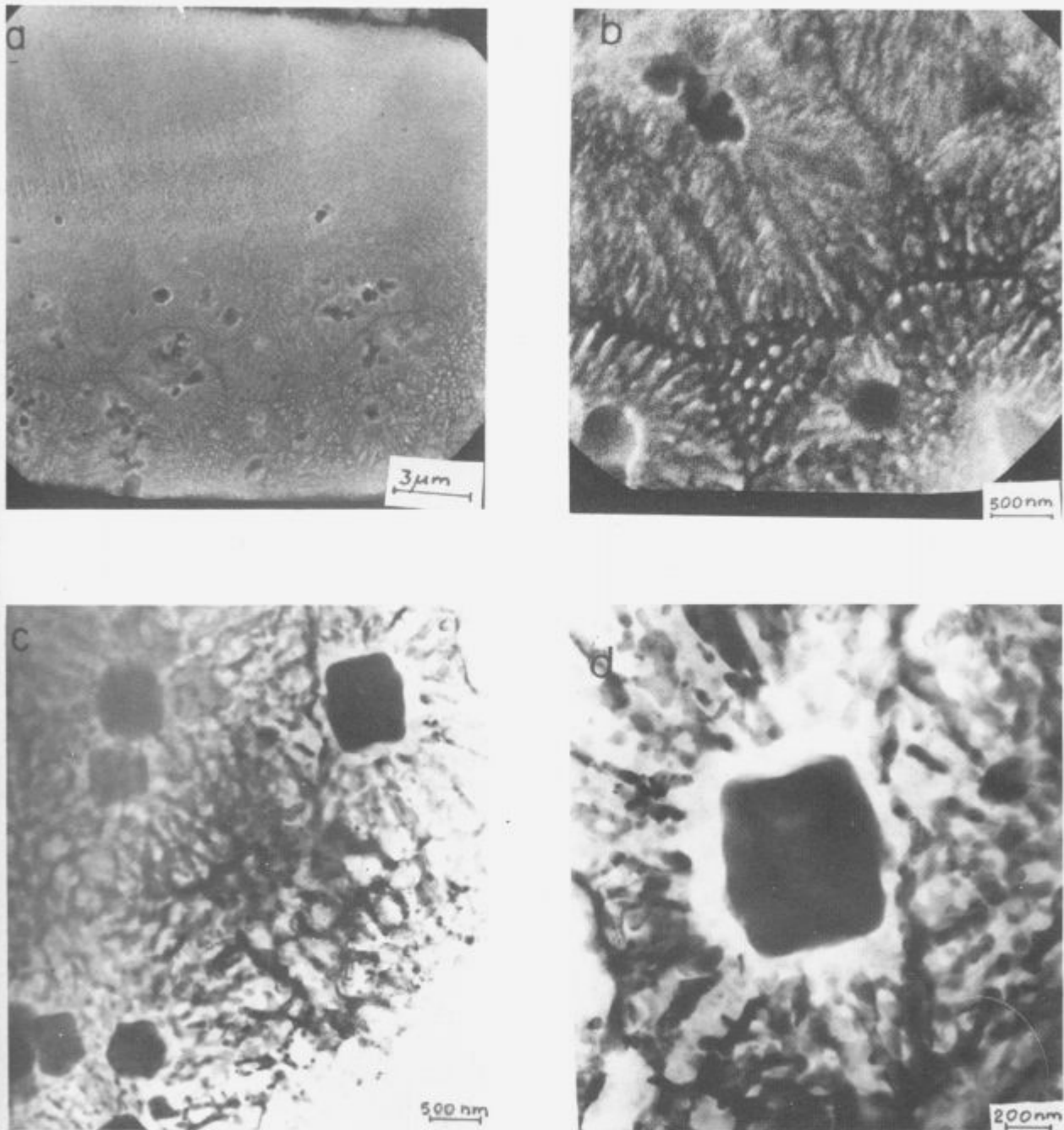


Slika 2. Celična mikrostruktura zlitine Al Fe 8.2 na prehodu v cono B

Figure 2. TEM micrograph of the cellular microstructures passes into zone B for the Al-Fe alloy with 8.2 mass%

Opisani postopek strjevanja pa ne velja preko celega preseka. Na sliki 3 in 4 vidimo zelo velike izločke v pasu traku, ki ga označujemo s cono B. Nameščeni so v sredini





Slika 3. Mikrostruktura zlitine AlFe 8.2, SEM slike a in b ter TEM slike c in d.

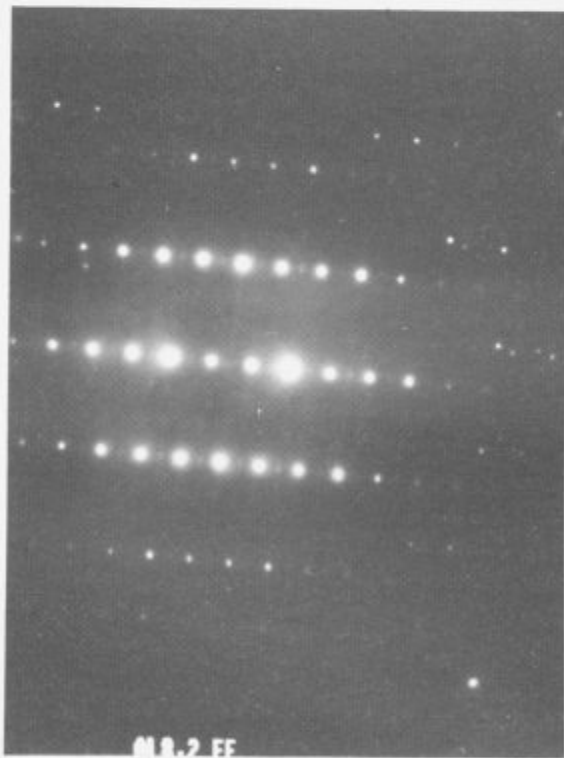
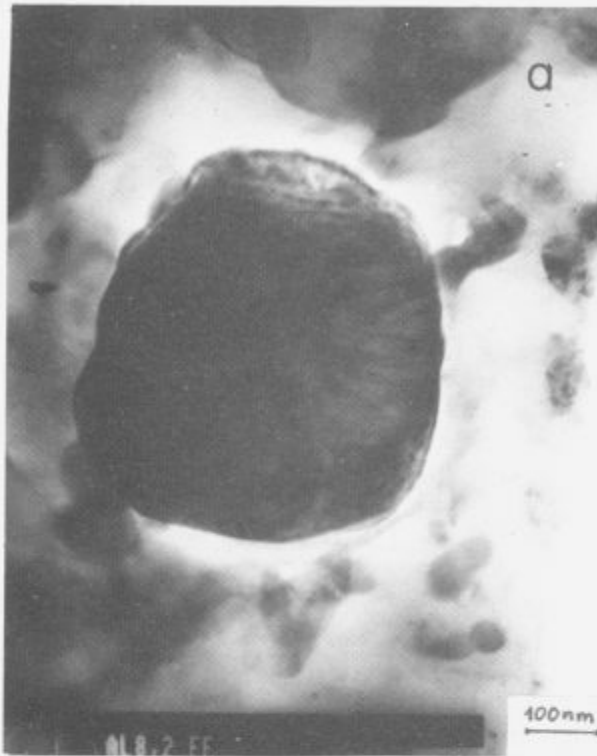
Figure 3. Microstructure of longitudinal cross section of Al-Fe alloy with 8.2 mass%, REM (a, b) and TEM (c, d).

lokalne strjevalne fronte. Po tem je moč sklepati, da najprej nastanejo kali faze, ki je bogata na železu. Te faze rastejo toliko časa, dokler ni količina aluminija na mejni ploskvi trdne in tekoče faze dovolj velika, da povzroči nastajanje celične mikrostrukture, ki se razrašča radialno, dokler ne zadene na drugo strjevalno fronto.

Na mikroposnetkih vidimo zelo velike delce, ki se nahajajo v sredini lokalne strjevalne fronte.

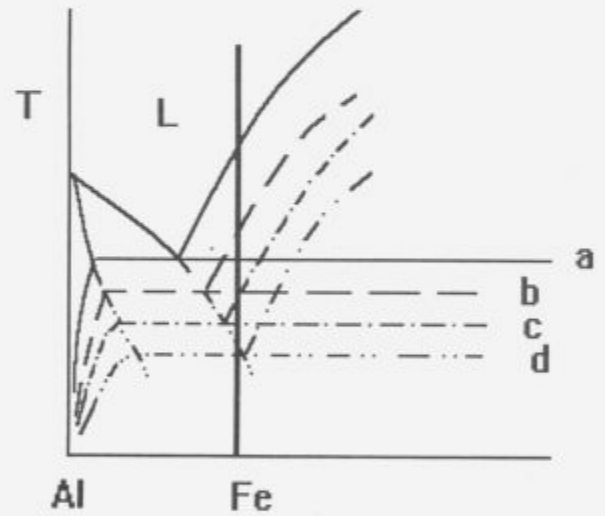
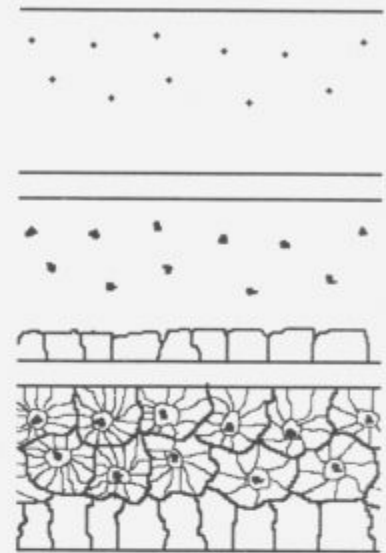
Dobljene rezultate dopolnjuje in ilustrira tudi analiza delca faze bogate na železu. Kristalna zgradba ugotovljena z uklonom elektronov pripada fazi  $Al_{13}Fe_4$ .

Torej obstajata dve možni poti za začetek strjevanja. Ali se najprej pojavijo kali faze bogate na aluminiju, ali kali faze bogate na železu? Nastanek kali je istočasen. Kali faze bogate na aluminiju se pojavijo na površini, ki je v kontaktu s kolutom, medtem ko nastanejo kali faze bogate z železom



Slika 4. TEM slika (a) in uklonska slika elektronov (b)  
Figure 4. TEM mikrograph (a) and diffraction pattern (b)

na prosti strani traku (v coni B). Postopek strjevanja je prikazan na sliki 5.



Slika 5. Ilustracija strjevanja od čase tvorbe kali do konca strjevanja in ilustracija vpliva podhladitve na fazni diagram z evtektikom.<sup>4</sup>

Figure 5. Schematics illustrating the sequence of solidification and effect of undercooling on eutectic phase diagram

#### 4 Zaključki

Strjevanje se začne istočasno z nastankom kali faze bogate z aluminijem in nastankom kali faze bogate z železom.

Velikosti delcev nastale faze bogate z železom so znatno večje od ostalih delcev.

Pri prehodu iz cone A v B se velikosti celic znatno povečajo, večji so tudi delci bogati na železu, ki se izločajo na stenah celic.

Na delež drobne celične mikrostrukture ne vpliva samo vsebnost železa v zlitini,<sup>2</sup> temveč tudi debelina trakov. Z manjšanjem debeline trakov se večja delež drobne celične mikrostrukture in pri določeni debelini imamo samo še drobno celično mikrostrukturo.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> M.A. Zaidi: Materials Science and Engineering, 98 (1988) 221 - 226
- <sup>2</sup> M. Bizjak, L. Kosec, A. Smolej: Kovine, zlitine, tehnologije, letnik 27, št.1-2, 1993, 115-118
- <sup>3</sup> Laszlo Granasy: Transaction of the Japan Institute of Metals, 27 (1986) 51-60
- <sup>4</sup> R. K. Garrett, Jr., T. H. Sanders, Jr.: Proceeding of the Symposium Chemistry and Physics of Rapidly Solidified Materials, AIME, St.Louis, Missouri, October 26-27, 1982



# Vpliv kakovosti katranske smole na fizikalne lastnosti anod

## Influence of Quality of the Coal-tar Pitches on the Physical Anode Properties

V.Gontarev, J.Lamut, M.Pirnat, *Odsek za metalurgijo in materiale, FNT, Univerza v Ljubljani*  
M.Purg, *TALUM, Kidričevo*

*Na vzorcih predpečenih anod z različno vsebnostjo netopne faze  $\alpha$  (QI - delci) v antracenu smo proučevali fizikalne in kemične lastnosti, kot so navidezna gostota, električna prevodnost, tlačna trdnost in karboksi-reaktivnost.*

*Ključne besede: netopni delci v quinolinu, vezna smola, vzorci predpečenih anod (pri proizvodnji aluminija), navidezna gostota*

*Physical and chemical properties, such as apparent density, electrical resistivity, compressive strength and carboxy-reactivity of the prebaked anode samples differing mainly in QI - amount in the binder pitches have been investigated.*

*Key words: QI - quinoline insolubles, binder pitch, prebaked anode samples, apparent density*

### 1 Uvod

Zaradi velike količine ogljika ter odličnih veznih lastnosti so premoške smole zelo primerne kot vezni material pri izdelavi predpečenih anod za industrijo aluminija.

Za izdelavo visoko kvalitetnih smol je treba opraviti karbonizacijo premoga pri visokih temperaturah. Smole so kompleksne mešanice poliaromatskih in heterocikličnih molekul in jih običajno ločujemo glede na količino netopne faze  $\alpha$  ali kratko QI (Quinoline Insoluble). Quinoline ( $C_9H_7N$ ) je brezbarvna tekočina, ki se ne meša z vodo. Uporablja se kot topilo. Količina ostanka smole po raztapljanju v quinolinu je zelo dober pokazatelj kakovosti vezne smole. QI (ostanek po raztapljanju v quinolinu) je mešanica številnih delcev različnih lastnosti, ki imajo velik vpliv na električno prevodnost ter na ostale mehanske lastnosti.

### 2 Nastanek in vrste netopnega ostanka

Smola nastane pri procesu koksanja z destilacijo katranov. Med procesom destilacije nastanejo določeni trdni delci, ki so najpomembnejši sestavni deli smole. Te trdne delce določajo z zaporedno ekstrakcijo, pri čemer se uporabljajo različna organska topila.

*Primarni QI-delci* nastanejo pri termičnem razkroju in nepopolnem zgorevanju hlapnih sestavin med procesom koksanja. Označujejo jih tudi kot  $\alpha_1$ -frakcijo<sup>1,2</sup>. So netopni v quinolinu. Njihova struktura je kroglasta. Velikost posameznih krogel je manjša od 2 mm, razmerje C/H pa je večje od 3.5.

*Sekundarni QI* se tvori s polimerizacijo aromatskih molekul v smoli pri povišanih temperaturah. Razmerje C/H je manjše od 3. Sekundarni delci nastajajo v tekoči fazi, pri čemer delujejo

primarni QI-delci kot katalizatorji in zvišujejo njihovo hitrost nastajanja. Sekundarni QI-delci so običajno večji od primarnih QI-delcev.

*Preostali delci* so sestavljeni iz koksa in zoglenelih delcev, ki so nastali pri izparevanju katrana. Ti delci so precej veliki in nepravilnih oblik.

*Pepel* je ostanek iz premoških surovin za proizvodnjo katrana.

Pri elektroliznem pridobivanju aluminija morajo imeti anode veliko gostoto in mehansko trdnost, majhno električno upornost ter nizko reaktivnost v  $CO_2$ -atmosferi in zraku. Te lastnosti so odvisne od afinitete vezne smole glede na polnilni koks in njegove strukture po procesu pečenja. Majhna električna upornost in reaktivnost koksa vezne smole zahteva zgradbo tekočega tipa, medtem ko zahteva mehanska trdnost mozaično zgradbo. Te različne zahteve moramo uravnavati z optimirano količino QI ( $\alpha$ -faze) v vezni smoli. Pri iskanju optimirane količine  $\alpha$ -faze smo izdelali vzorce anod s 4 različnimi količinami  $\alpha$ -faze v vezni smoli.

### 3 Eksperimentalno delo

**EKSTRAKCIJA  $\alpha$ -FAZE:** Katranska smola se raztaplja pol ure v antracenskem olju (100 ml) pri temperaturi 250°C. Sledi filtriranje ter izpiranje s piridinom, nato pa še s toluenom. Piridin in toluen se segrejeta do temperature, ki je blizu njenega vrelišča. Ostane le še netopna  $\alpha$ -faza (QI) v antracenu. Iz 1 g zatehte smo dobili okoli 8 %  $\alpha$ -faze.

**IZDELAVA VZORCEV:** V naših anodnih vzorcih je bilo 15 % vezne smole. Količina netopne  $\alpha$ -faze v vezni smoli anodnih vzorcev pa je bila 8, 10, 12.5 in 15.5 %.

Anodni vzorci so bili valjaste oblike. Stiskanje nepečenih vzorcev je potekalo na stiskalnici s silo 205 kN. Po stiskanju je sledilo 5 urno pečenje pri temperaturi 1100°C. Ciklus segrevanja na 1100°C je trajal 25 ur.

Na anodnih vzorcih z različno količino  $\alpha$  - faze v vezni smoli smo proučevali realno in navidezno gostoto, porušno trdnost, karboksireaktivnost in specifično električno upornost.

REZULTATI PREISKAV: Na anodnih vzorcih z različno količino netopne  $\alpha$  - faze v vezni smoli smo proučevali naslednje fizikalne in kemične parametre:

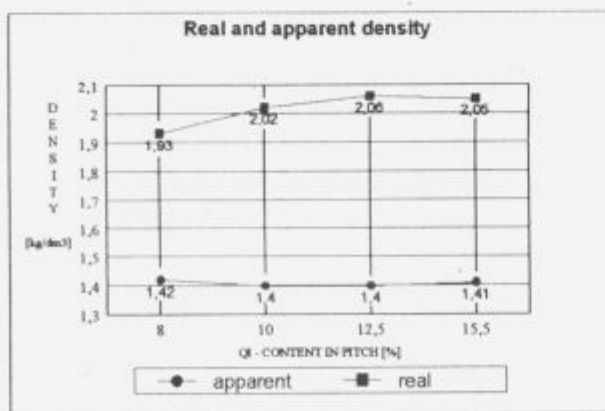
- realno in navidezno gostoto (slika 1)
- tlačno trdnost (slika 2)
- specifično električno upornost (slika 3)
- karboksi-reaktivnost in količino nastalega prahu po odgorevanju v CO<sub>2</sub>-atmosferi (slika 4)
- nezgoreli ostanek po odgorevanju v CO<sub>2</sub> - atmosferi.

Realna gostota vzorcev je dosegla svoj maksimum pri okrog 12.5 %  $\alpha$ -faze v vezni smoli. Navidezna gostota pečenih vzorcev pa je praktično neodvisna od količine  $\alpha$ -faze (slika 1).

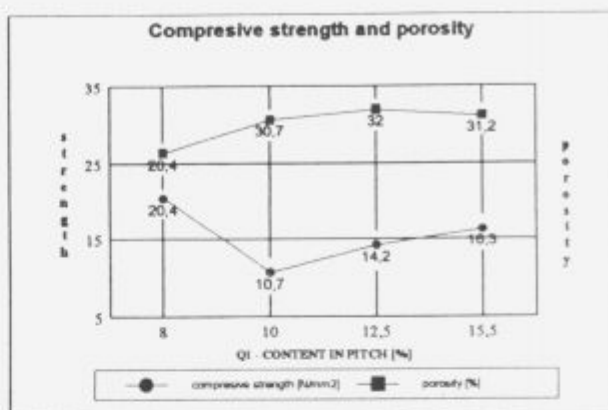
Tlačna trdnost pečenih vzorcev dosega svoj minimum pri 10 %  $\alpha$  - faze (10.7 N/mm<sup>2</sup>), nato pa postopoma narašča do vrednosti 16.3 N/mm<sup>2</sup> pri 15.5 %  $\alpha$  - faze v vezni smoli (slika 2). Poroznost vzorcev dosega svoj maksimum pri 12.5 %  $\alpha$ -faze.

Specifična električna upornost  $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$  ali  $\mu\Omega\text{m}$  ima najvišjo vrednost pri 8 % (380) ter najmanjšo (134) pri 15.5 %  $\alpha$  - faze v vezni smoli (slika 3).

Pri meritvah odgora v CO<sub>2</sub>-atmosferi smo ugotovili veliko krhljivost vzorcev, ki so vsebovali 15.5 % netopne  $\alpha$ -faze v vezni smoli. Najmanjši odger s CO<sub>2</sub> ter količina prahu je bila v območju od 10 do 12.5 %  $\alpha$  - faze (slika 4). Količina nezgorelega ostanka je bila največja, kar potrjuje, da so v tem območju od 10 do 12.5 %  $\alpha$  - faze optimalni pogoji (slika 5).

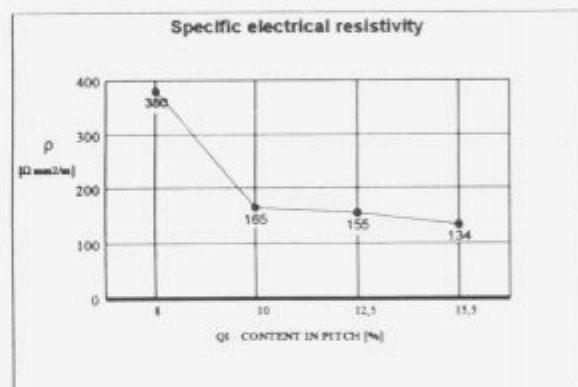


Slika 1. Realna in navidezna gostota vzorcev pečenih anod  
Figure 1. Real and apparent density of the prebaked anode samples vs. QI - content in the binder pitch



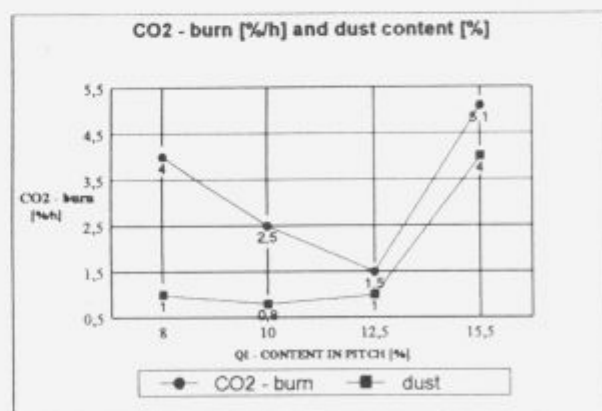
Slika 2. Tlačna trdnost in poroznost anodnih vzorcev z različno količino netopne  $\alpha$ -faze v vezni smoli

Figure 2. Compressive strength and porosity vs. QI - content



Slika 3. Specifična električna upornost pečenih vzorcev

Figure 3. Specific electrical resistivity vs. QI - content



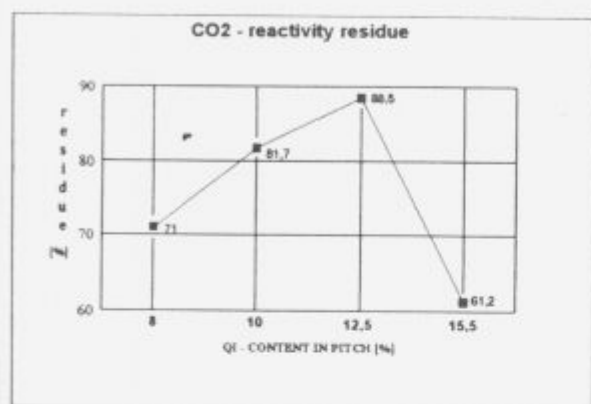
Slika 4. Odgor in količina prahu pri odgorevanju v CO<sub>2</sub>-atmosferi v odvisnosti od količine  $\alpha$ -netopne faze v vezni smoli

Figure 4. CO<sub>2</sub> - burn [%/h] and dust content [%] vs. QI - content

#### 4 Diskusija rezultatov in zaključki

Raziskovali smo fizikalno kemične lastnosti pečenih ogljikovih anod (realno in navidezno gostoto, tlačno trdnost, specifično električno upornost, karboksi-reaktivnost ter količino prahu in

nezgorelega ostanka po odgorevanju v CO<sub>2</sub> - atmosferi). Količina vezne smole je bila 15 % in je bila enaka v vseh vzorcih. Rezultati raziskav so podani v slikah od 1 do 5.



Slika 5. Nezgoreli ostanek v odvisnosti od količine  $\alpha$ -netopne faze v vezni smoli

Figure 5. CO<sub>2</sub> - reactivity residue vs. QI - content

Že s prostim očesom je bilo vidno, da so bile anode z 10 do 12.5 % netopne  $\alpha$  - faze v vezni smoli najtrdnjše in niso bile krušljive že ob stisku s prsti.

Karboksi-reaktivnost, količina prahu in nezgorelega ostanka po žarenju v CO<sub>2</sub> - atmosferi dosegajo optimalne vrednosti pri 10 do 12.5 %  $\alpha$  - faze v vezni smoli (sliki 4 in 5).

Naše optimalne vrednosti za količino prahu (od 0.8 do 1.0 %) odgovarjajo tudi vrednostim v literaturi<sup>1-8</sup>, kjer navajajo količine, ki so okrog 2.1 % prahu<sup>2</sup>. Večje količine prahu (od 5.1 do 5.5 %) pa nastopajo pri višjih količinah  $\alpha$  - faze<sup>1</sup> v vezni smoli (od 12.5 do 14.9 %).

Ostanek po žarenju v CO<sub>2</sub>-atmosferi (slika 5) je tudi v soglasju s tujo literaturo<sup>1-7</sup>, kjer navajajo vrednosti od 75 do 90 %.

Navidezna gostota pečenih anodnih vzorcev (slika 1) je le nekoliko nižja<sup>1,2,6</sup> in je skoraj neodvisna od količine netopne  $\alpha$  - faze v vezni smoli. Literatura navaja vrednosti od 1.46 do 1.5 kg/dm<sup>3</sup>.

Poroznost naših vzorcev je velika (slika 2), kar je vzrok v premajhni količini vezne smole v anodnih vzorcih, ki naj bi bila vsaj 16 % - 29 %, poroznost<sup>1,3</sup> odgovarja optimalnim količinam QI - faze v vezni smoli.

Vrednosti za tlačno trdnost in specifično električno upornost (sliki 2 in 3) odstopajo od literaturnih podatkov<sup>1,2,3</sup>, kar si lahko spet razložimo s premajhno količino vezne smole v anodi<sup>8</sup>. Specifična električna upornost (slika 4) je reda velikosti od 61 do 85  $\mu\Omega\text{m}^{1,2,7}$ .

Naše raziskave so potrdile vpliv veznega faktorja QI ( $\alpha$ -faze) na anodne lastnosti. Optimalne količine  $\alpha$ -faze v vezni smoli so okrog 9-10%, kar ustreza tudi literaturnim podat-

kom<sup>1-7</sup>. Povečati je potrebno količino vezne smole v anodah na 16% tako, da se zmanjša poroznost in specifična električna prevodnost ter obenem poveča tlačno trdnost.

## 5 Literatura

- 1 BOENIGK, W. and NIEHOFF A. Influence of QI content on binder pitch performance. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 615-619, 1991, New York.
- 2 RHEDEY, P.J. Laboratory evaluation of a low quinoline insolubles coal-tar pitch as anode binder. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 605-608, 1990, New York.
- 3 ITSKOV, M.L., YANKO, E.A., DYBLIN, N.P. and DENISENKO, V.J. Influence of quinoline-insolubles content in electrode pitches on quality of aluminium cells carbon anodes. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 621-631, 1990, New York.
- 4 SAINT ROMAIN, J.L., LAGASSIE, P., BERTAU, R. and SOUFFREY, B. QI in coal tar characteristics. Part 1: Investigation of coke oven parameters acting on tar characteristics. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 591-595, 1990, New York.
- 5 SAINT ROMAIN, J.L. and LAGASSIE, P. QI in coal tars pitches. Part 2: Program developed by HGD to understand, to follow and to anticipate the coke oven tars evolution. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 597-603, 1990, New York.
- 6 JONES, S.S. and BART, E.F. The role of primary quinoline insolubles in pitch-coke bond formation in anode carbon. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 609-613, 1991, New York.
- 7 BELITSKUS, D.L. and HILL, W.W. Properties of bench scale anodes produced using binder pitches varying in primary and secondary QI contents. Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society, 577-589, 1990, New York.
- 8 GONTAREV, V., KAISERSBERGER, B., BANKO, Z., ERCEGOVIĆ, I. and DEBELJAK, S. Študij anodnih procesov pri razvoju elektrolizne celice s predpečeno anodo. Poročilo Katedre za ekstraktivno metalurgijo, FNT, 1985, Univerza v Ljubljani.





# Vpliv toplotne predelave in specifične deformacije na preoblikovalno trdnost zlitine AlMg3 pri predelavi v hladnem stanju

## Influence of Heat Treatment and Heat Working and Deformation on Yield Stress of the Alloy AlMg3 by Cold Working

Trajanka Vasevska, Impol, Sl. Bistrica

*Raziskave so pokazale, da preoblikovalne lastnosti zlitin, pri predelavi v hladnem stanju z valjanjem in vlečenjem, so odvisne od tipa predhodne tople predelave (valjanje, stiskanje ali žarjenje). Dobljeni rezultati so se potrdili v praksi.*

*Ključne besede: preoblikovalnost, topla in hladna predelava, parcialna redukcija, skupna redukcija, raztržna (natezna) trdnost, raztezna trdnost (meja plastičnosti)*

*Research showed that cold working properties of alloys by cold rolling and drawing depend on the type of alloy, previous heat working and heat treatment (rolling, extrusion or annealing). Results of this researches are confirmed in the practical work.*

*Key words; deformability, hot and cold working, partial reduction, total reduction, tensile strength, yield strength.*

### 1 Uvod

V okviru raziskav aluminjskih zlitin, ki so zanimive za tržišče, so bile opravljene tudi obsežnejše raziskave lastnosti zlitine AlMg3. Ta zlitina predstavlja standardni proizvodni program IMPOL-a.

V prispevku je prikazan vpliv toplote predelave in specifične deformacije na preoblikovalno trdnost zlitine AlMg3 pri predelavi z valjanjem in vlečenjem. Za začetno stanje in različne parcialne redukcije  $\epsilon$  s hladno obdelavo.

- toplo valjana pločevina za  $\epsilon = 0,1; 0,2; 0,3$  ter  $\epsilon_{sk} = 0,8$
- toplo valjana in mehko žarjena pločevina za  $\epsilon = 0,1; 0,2; 0,3$  ter  $\epsilon_{sk} = 0,9$
- stiskane palice za  $K = 0,1; 0,2$  ter  $K_{sk} = 0,5$

Cilj prispevka je prikazati uporabnikom lastnosti zlitine AlMg3 in možnosti uporabe polizdelkov (pločevine, palice) iz teh zlitin.

### 2 Značilnosti zlitine AlMg3

#### 2.1 Oznaka in kemijska sestava [5]

standard	DIN 1725	Int. Reg. Record	IMPOL
oznaka	AlMg3	5754	P30 (P31; P33)

#### Kemijska sestava

elementi	Si max.	Fe max.	Cu max.	Mn max.	Mg	Cr max.	Zn max.	Ti max.	Al	Mn+Cr	drugo
	0,4	0,4	0,1	0,5	od 2,6 do 3,6	0,3	0,2	0,15	ost.	od 0,1 do 0,6	posamezno 0,05 skupno 0,15

#### 2.2 Fizikalne lastnosti [5]

Specifična teža	2,66	Kg/dm <sup>3</sup>
Tališče	593 - 645	°C
Modul elastičnosti E	6800 - 7200 67088 - 70607	kp/mm <sup>2</sup> N/mm <sup>2</sup>

Modul torzije G	2700 26477	kp/mm <sup>2</sup> N/mm <sup>2</sup>
Toplotna prevodnost pri 20 °C	1,25	J · K <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
Linearni toplotni razteznostni koeficijent	×10 <sup>-6</sup> 23	cm/cm
20 - 100 °C	24 - 25	cm/cm
20 - 200 °C	25,7	cm/cm
Električna upornost pri 20 °C	za stanje 0 5,5	μΩ × cm <sup>2</sup> /cm
Električna prevodnost pri 20 °C	za stanje 0 18	MS. /m <sup>-1</sup>

### 2.3 Mehanske lastnosti

standard	stanje	R <sub>m</sub> N/mm <sup>2</sup>	R <sub>p0,2</sub> N/mm <sup>2</sup> min.	A <sub>5</sub> % min	A <sub>10</sub> % min	HB 2,5/62,5 ≈
DIN 1745 za valjane izdelke	W19 (0) odžarjeno F19 top. valj.	190 - 230	80	20	17	50
		min 190	80	10	-	60
DIN 1747 za stiskane palice	W18 (0) odžarjeno F18 stiskano	min. 180	80	16	14	45
		min. 180	80	14	12	45

Z hladno obdelavo se lahko dosežejo večje mehanske lastnosti. Ta zlitina ne spreminja mehanskih lastnosti pri temperaturah do -200 °C [3].

### 2.4 Korozijska obstojnost

Čeprav te zlitine niso primerne za toplotno utrjevanje, se velikokrat po hladni deformaciji uporablja žarjenje za odpravo napetosti, ki so nastale pri hladni deformaciji. Pri izbiri temperature moramo paziti na to, da se izognemo temperaturnemu intervalu od 100-200°C, ker se v tem območju po mejah zrn izloča faza Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, ki je anoda glede na osnovo in povzroča napetostno korozijo.

AlMg3 je zlitina, ki v primerjavi z drugimi zlitinami kaže zelo veliko korozijsko obstojnost v podeželski, obmorski, industrijski in tropski atmosferi ter v morski vodi [2].

Njena korozijska obstojnost se poveča s površinsko zaščito z:

- navadnim anodiziranjem z debelino plasti do 25 μm
- trdim anodiziranjem z debelino plasti (57; 93 ; 157) μm in trdoto po Vickers(15g) (489;532;404) in Vickers(50g) (493;522;407) [4].

Elektrodni potencial (V) [1; I]	trdna raztopina ali osnova
- 1,24	Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> (faza)
- 0,87	Al+ 3Mg (trdna raztopina)
- 0,85	Al99,95

### 2.5 Spajanje zlitine AlMg3

Pomembna značilnost tega materiala je, da se uporablja pri spajanju konstrukcij iz aluminijevih zlitin:

- kot varilni material S-AlMg3 za naslednje zlitine:  
*AlMg3; AlMgMn; AlMg1; AlMg2;*

*(AlMgSi0,5; AlMgSi0,8) neanodizirani*

*G-AlMg3; G-AlMg3(Cu); G-AlMg3Si*

z uporabo postopkov WIG (TIG), MIG in plamenskega varjenja [5].

- posebej če je potreben trdnejši in proti koroziji obstojni lot.

- kot kovice AlMg3 za zlitine:

*AlMg3; AlMg5; AlMg2Mn0,8; AlMg4,5Mn;*

*AlMgSi0,5; AlMgSi0,7*

Strižne sile so po viru [5]:

za *AlMg3 (W18) 115 (N/mm<sup>2</sup>)* in za *AlMg3 (G26) 135 (N/mm<sup>2</sup>)*

### 2.6 Tehnološke značilnosti [1;II,III]

Zlitina AlMg3 se lahko predeluje (preoblikuje) z:

- litjem v kokilah in pesek
- valjanjem
- stiskanjem
- kovanjem v utopih in prosto
- vlečenjem
- globokim vlekom

S primerno predelevo se dobijo izdelki kot so: pločevina, trakovi, rondele, palice, žice, ...

Z njihovo finalizacijo dobimo široko paleto proizvodov.

### 3 Predelava

#### 3.1 Predelava v toplem stanju

Karakteristično za to zlitino je, da način predelave določa temperaturni interval predelave. Pri valjanju v toplem stanju ima zlitina širši temperaturni interval od temperaturnega intervala pri stiskanju.

$$\Delta T = T_{\max} - T_{\min} \quad (1)$$

$\Delta T$  je za oba načina predelave majhen v primerjavi s čistim Al in povzroča nerealno oceno o preoblikovalnih lastnostih te zlitine. Zakonitosti, ki veljajo pri predelavi čistega Al, se ne morejo v celoti uporabiti za zlitino AlMg3.

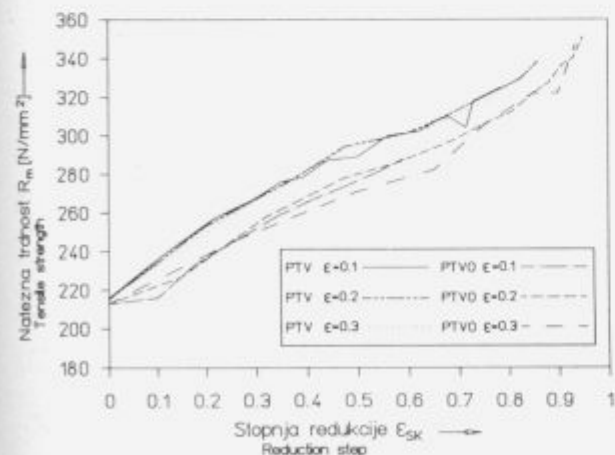
V literaturi se velikokrat navaja, da se ta zlitina zelo težko predeluje v toplem stanju. To je sicer res, a le v primeru, ko niso določeni pravi pogoji predelave. To navaja k temu, da se mnogi uporabniki izogibajo te zlitine in si z uporabo drugih zlitin povečajo stroške za izdelke.

#### 3.2 Predelava v hladnem stanju

Zlitina AlMg3 spada v skupino materialov, katerim z določeno redukcijo zvišamo trdnost. Plastičnost zlitine v hladnem je odvisna od načina tople predelave. V hladnem se predeluje z valjanjem, vlečenjem... Vsak postopek obdelave ima svojo funkcijo utrjevanja materiala. Za pravilno vodenje proizvodnje moramo spoznati to funkcijo.

### 4 Rezultati raziskav

Podani so rezultati, ki so povprečje preizkusov zelo številnih mehanskih preizkusov ter metalografskih in kemijskih analiz. Raziskana sta bila dva načina hladne predelave: valjanje in vlečenje.

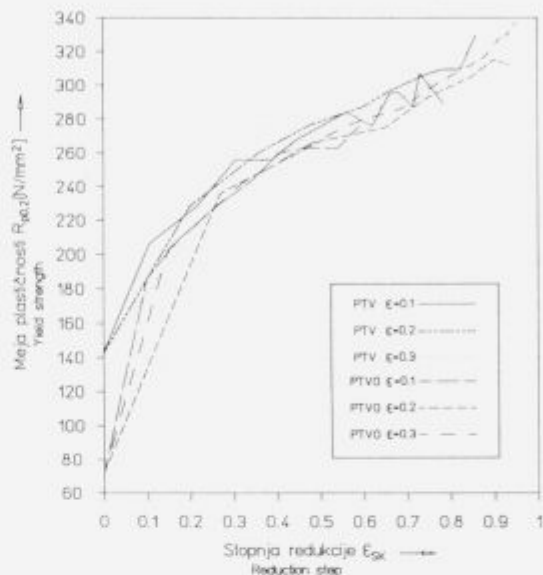


Slika 1: Primerjava spremembe natezne trdnosti  $R_m$  za vhodno kvaliteto PTV in PTVO z  $\epsilon = 0,1; 0,2; 0,3$  za enako  $\epsilon_{sk}$

Picture 1: Comparison of tensile strength between hot rolled (PTV), cold rolled and annealed (PTVO) strip with  $\epsilon = 0,1; 0,2; 0,3$  for equal  $\epsilon_{sk}$

#### 4.1 Valjana zlitina AlMg3

Prikazan utrjevanja tople valjanega (PTV) in tople valjanega in dodatno odžarjenega (PTVO) materiala. Da je v materialu po toplem valjanju ostalo še nekaj napetosti, vidimo iz spremembe vrednosti meje plastičnosti po žarjenju (Slika 2).



Slika 2: Primerjava spremembe meje plastičnosti  $R_{p0,2}$  za vhodno kvaliteto PTV in PTVO z  $\epsilon = 0,1; 0,2; 0,3$  za enako  $\epsilon_{sk}$

Picture 2: Comparison of yield strength between hot rolled (PTV), cold rolled and annealed (PTVO) strip with  $\epsilon = 0,1; 0,2; 0,3$  for equal  $\epsilon_{sk}$

Na sliki 1 in sliki 2 so rezultati za natezno trdnost in mejo plastičnosti za material (PTV) in (PTVO) po različnih parcialnih deformacijah  $\epsilon=0,1; 0,2; 0,3$  pri hladni predelavi za enako  $\epsilon_{sk}$ .

$$\epsilon = 1 - \frac{h_{n+1}}{h_n} = (0,1; 0,2; 0,3) \quad (2)$$

$$\epsilon_{sk} = 1 - \frac{h_{n+1}}{h_0} \quad (3)$$

h - debelina pločevine (mm)

n - število prevlekov pri hladni obdelavi

n = 1,2,3... (n=0 za PTV in PTVO)

$\epsilon$  - parcialna redukcija

$\epsilon_{sk}$  - skupna redukcija

Iz slike 1 in slike 2 je očitno, da način predelave oz. stopnja parcialne redukcije za enako stanje (PTV) ali (PTVO) zelo malo vpliva na vrednosti natezne trdnosti za enako skupno redukcijo

$$R_m(\max) - R_m(\min) = cca 7 \text{ N/mm}^2,$$

medtem, ko je razlika minimalnih vrednosti  $R_m$  za (PTV) in (PTVO) večja.

Mejo plastičnosti se hitro poveča pri majhni stopnji redukcije. To pomeni, da pri tej zlitini ni dolge poti do večje trdnosti.

Očitno je, da ni vseeno kakšno vhodno stanje materiala (PTV) in (PTVO) imamo pri hladni predelavi in da so končni rezultati za  $R_m$  in  $R_{p0,2}$  močno odvisni od vhodnega materiala za dani  $\epsilon_{sk}$ .

#### 4.2 Predelava zlitine AlMg3 s stiskanjem in vlečenjem

Na **sliki 3** so prikazani rezultati sprememb natezne trdnosti in meje plastičnosti pri vlečenju palic s parcialno redukcije od ene do druge dimenzije  $K=0,1; 0,2$  za enako skupno redukcijo  $K_{sk}$ .

$$K = 1 - \frac{d_{m+1}^2}{d_m^2} = (0,1; 0,2) \quad (4)$$

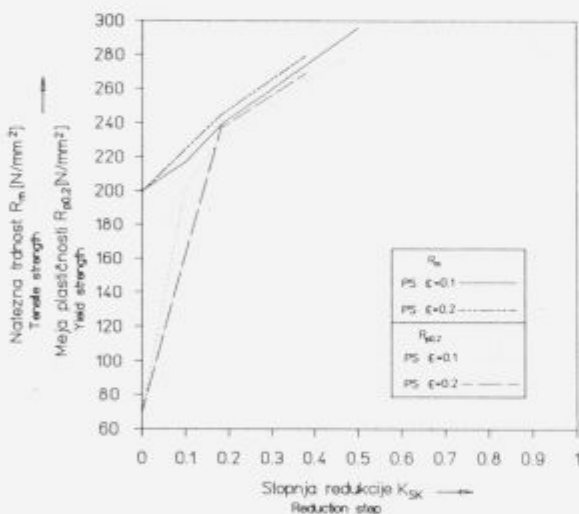
$$K_{sk} = 1 - \frac{d_{m+1}^2}{d_0^2} \quad (5)$$

d - premer palic (mm)

m - zaporedna številka prevleka  $m=1,2,3...$  ( $m=0$  za stiskano kvaliteto)

K - parcialna redukcije od enega do drugega prevleka

$K_{sk}$  - skupna redukcija



**Slika 3:** Primerjava spremembe natezne trdnosti  $R_m$  in meje plastičnosti  $R_{p0,2}$  za PS z  $K=0,1; 0,2$  za enaki  $K_{sk}$ .

**Picture 3:** Comparison of tensile strength  $R_m$  and yield strength  $R_{p0,2}$  for extruded rod (PS) with  $K=0,1; 0,2$  for equal  $K_{sk}$ .

Ne glede na način hladne predelave (valjanje ali vlečenje) je zakonitost utrjevanja materiala pri obeh enaka, s tem, da z manjšo stopnjo skupne redukcije dosežemo večje vrednosti za  $R_m$  in  $R_{p0,2}$  pri vlečenju.

#### 5 Zaključek

Iz rezultatov v poglavju 4.1 in 4.2 je očitno, da moramo biti pri hlani predelavi zlitine AlMg3 vedno pozorni na predhodno toplo predelavo (valjanje, stiskanje,... in odžarjenje), saj je njen vpliv na končne vrednosti  $R_m$  in  $R_{p0,2}$  velik.

Če upoštevamo določene pogoje pri predelavi te zlitine, so lastnosti konstantne.

Zlitina AlMg3 je pri predelavi pokazala izjemno plastičnost. Lahko prenaša velike stopnje redukcije  $\epsilon$ ,  $\epsilon_{sk}$ ,  $K$  in  $K_{sk}$ , kar je razvidno iz množice drugih podatkov, ki zaradi omejenosti prostora niso predstavljeni.

#### 6 Literatura

- 1 Kent R. Van Horn, ALUMINIUM; Vol.I Properties, Physical Metallurgy and Phase Diagrams; Vol.II Design and Application; Vol.III Fabrication and Finishing, - ASM International Metals Park, Ohio, USA 1967
- 2 Leopold Vehovar, Korozija kovin in korozijsko preizkušanje; samozaložba - Ljubljana 1991
- 3 Čedomir Petrovič, Osnove tehnologije elektrotehničnega materiala; Naučna Knjiga - Beograd 1970
- 4 S.Wernick, R.Pinter and P.G.Sheasby, The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys; fifth edition vol.2;- ASM International Metals Park, Ohio, U.S.A.; Finishing Publications LTD.-Teddington, Meddlessex, England 1980.
- 5 W. Nufnegel, unter Mitarbeit zahlreich Fachkollegen; ALUMINIUM-Taschenbuch; 3., datenaktualisierter Druck; Aluminium Zenrale, Düsseldorf, 1988.

# Mikrostruktura laserskih zvarov kovin in zlitin za elektroniko

## Laser Welds Microstructure of Metals and Alloys for Electronics

S. Spruk, L. Koller, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61111 Ljubljana*

M. Jenko, A. Rodič, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 61001 Ljubljana*

L. Kosec, *Odsek za metalurgijo in materiale, FNT-Univerza v Ljubljani*

*V prispevku opisujemo vpliv energije laserskega snopa na mikrostrukturo zvarov naslednjih parov kovin in zlitin: - relejno mehkomagnetno železo z galvansko nanoseno plastjo Ni-zlitina CuNi30Fe. Mikrostrukturo laserskih zvarov smo preiskali z optično in SEM mikroskopijo, test mikrotrdote po Vickersu pa smo uporabili za merjenje trdote na različnih delih zvara.*

*Ključne besede: lasersko varjenje, laserski zvari, mikrostruktura, mikrotrdota*

*The microstructure of laser welds depends on physical and chemical processes occurring in melting and heat affected zone, and hence is essential for obtaining the vacuum tight welds in electronics. In the paper the influence of the laser beam energy on the welds microstructure of the following metal-alloy pairs is given: - relay soft magnetic iron Ni galvanic plated- CuNi30Fe alloy. The microstructure of laser welds were characterized using conventional optic and SEM microscopy. A Vicker's microhardness tester was used to determine the hardness at various locations in the welds.*

*Key words: laser welding, laser welds, microstructure, microhardness*

### 1 Uvod

Elektronska industrija je bila med prvimi, ki je pričela za varjenje uporabljati laser. Zaradi fleksibilnosti, sposobnosti doseganja velikih hitrosti in možnosti kontrole laserske toplote, je laser posebno primeren za hermetično inkapsulacijo elektronskih elementov (1). Za doseganje kvalitetnih laserskih zvarov lahko uporabljamo pulzirajoče ali kontinuirne laserske varilnike. S posameznimi visoko energijskimi pulzi dobimo točkaste zve, lahko pa s kontinuirnimi ali ponavljajočimi pulzi varimo šivno (2,5). Hitrost varjenja je določena s frekvenco laserskih pulzov in s premerom raztaljene cone. Primerna je hitrost, pri kateri pokriva vsak laserski pulz 3/4 premera raztaljene cone prejšnjega pulza. Pri frekvenci pulzov 20 Hz je ustrezna hitrost pomikanja žarka 2mm/sek (3). Moč laserskega pulza spreminjamo z napetostjo, s trajanjem pulza in z velikostjo zaslonke pred lasersko komoro. Pri varjenju nastanejo tri karakteristične cone :

- talilna cona
- cona mešanja oz. prehodna cona, v kateri pride do sprememb mikrostrukture in lastnosti
- daleč od zvara popolnoma nedotaknjena osnova

Prostornina talilne in temperaturno vplivne cone se

zmanjšuje, ko gostota moči laserskega žarka narašča. Če postane talilna cona prevelika, lahko pride do poroznosti zvara, ker absorpcija prekomerne moči povzroči lokalno izparevanje.

Laserski zvar je karakteriziran z naslednjimi medsebojno povezanimi lastnostmi:

- Ogrevanje omejeno na majhno področje
- Nizke preostale napetosti
- Majhne deformacije

Raziskali smo vpliv energije laserskega snopa na mikrostrukturo zvarov naslednjih parov kovin in zlitin: relejno mehkomagnetno železo z galvansko nanoseno plastjo Ni-CuNi30Fe, njihovo mikrostrukturo ter mikrotrdoto po Vickersu.

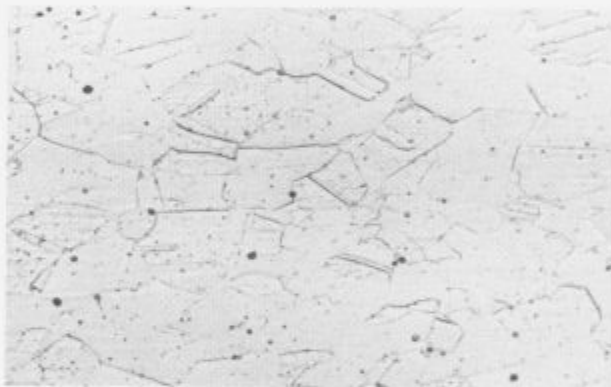
### 2 Eksperimentalno delo

Uporabili smo zlitino s sestavo 30% Ni; 1% Mn; 0,7% Fe in 68,3% Cu, debeline 0,25 mm ter čisto mehkomagnetno železo Vacofer S2, zaščiteno z galvansko plastjo niklja, debeline 4  $\mu$ m. Za kontinuirne zve smo uporabili pulzirajoči laserski varilnik J. K. Lasers, system 2000 welding z lasersko palico Nd-steklo(4). Izhodno energijo smo spreminjali od 4,5 J do 5,5 J, trajanje laserskega pulza pa je bilo 9 ms.

Frekvenca pulzov je bila 20 Hz. Zaščitni plin  $N_2$  s pretokom 2 l/min smo uporabili, da bi med procesom laserskega varjenja zaščitili zvar pred atmosfero. Zvare smo nato prečno prerezali in izdelali obruse. S pomočjo elektronskega mikroanalizatorja JEOL JSM-35 smo določili sestavo zvara, na podlagi katere smo izbrali primerno jedkalo. Mikrostrukturo laserskih zvarov ter njihovo kvaliteto smo preiskali z optično in SEM mikroskopijo. Mikrotrdoto smo izmerili na različnih mestih zvara po Vickersu z obremenitvijo 15 gr.

### 3 Rezultati

Za varjenje smo uporabili dve kovini oz. zlitini s popolnoma različno kemijsko sestavo. Osnovna mikrostruktura zlitine CuNi30Fe je čista trdna raztopina, ki ima velikost zrna 9 po ASTM primerjalni tabeli (zrna z dvojčičnimi lamelami). Pločevina je bila hladno deformirana; zrna so razpotegnjena v smeri hladnega preoblikovanja (slika 1).

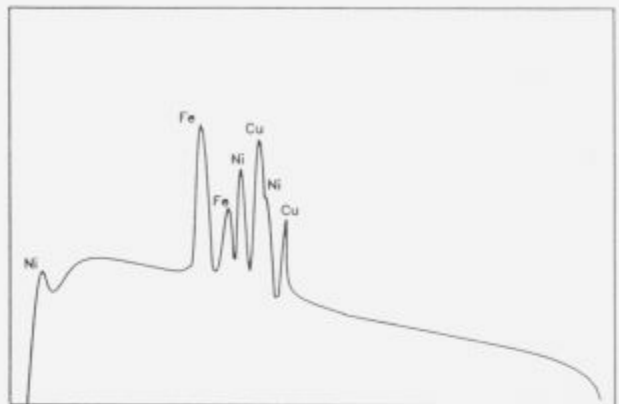


Slika 1: Osnovna mikrostruktura zlitine CuNi30Fe, jedkano v  $FeCl_3$  v alkoholu, 500 $\times$

Figure 1: Microstructure of CuNi30Fe alloy, etched with  $FeCl_3$  in alcohol, 500 $\times$

Druga komponenta varjenja je sintrano mehkomagnetno železo Vacofer S2. S predhodnimi poizkusi smo ugotovili, da je primerna protikorozijska zaščita železa galvanski nanos niklja, debeline 4  $\mu m$  (6,7). Glede na različno kemijsko sestavo obeh komponent varjenja, smo za vsako komponento uporabili drugo jedkalo. Najprej smo vse obruse jedkali v nitalu, da smo dobili mikrostrukturo železa, nato pa še v  $FeCl_3$  v alkoholu, da smo dobili mikrostrukturo zlitine CuNi30Fe ter zvara. Z elektronskim mikroanalizatorjem smo določili sestavo zvara: 34% Fe, 24% Ni ter 42% Cu, za katero je primerno jedkalo  $FeCl_3$  v alkoholu (slika 2).

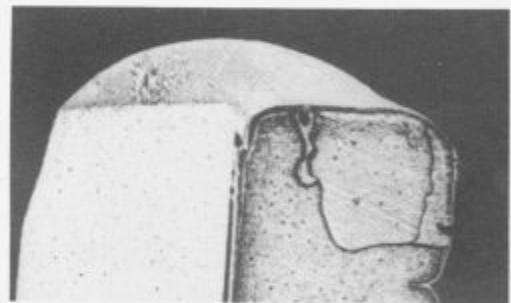
Na sliki 3 je prikazana celotna mikrostruktura laserskega zvara CuNi30Fe-Fe. S slike je razvidno, da je med procesom laserskega varjenja na strani Fe-zvar prišlo do prekrystalizacije faze  $\alpha$  v  $\gamma$ . Zato imamo na strani železa manjšo velikost feritnih zrn kot je v osnovni mikrostrukturi pred varjenjem. Na strani CuNi30Fe-zvar je med laserskim varjenjem prišlo do raztapljanja zlitine CuNi30Fe, nastala je cona mešanja, ki ima strjevalno mikrostrukturo, ta pa se nadaljuje v mikrostrukturo osnovne zlitine. Sam zvar je kvaliteten, brez poroznosti in ima tipično strjevalno mikrostrukturo.



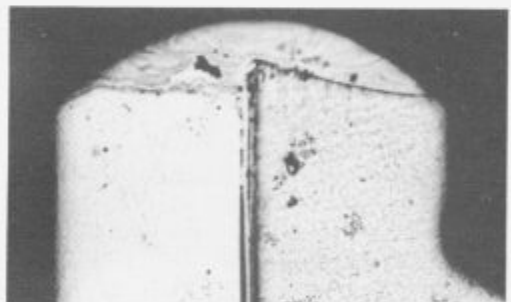
Slika 2: EDX spekter laserskega zvara zlitine CuNi30Fe in čistega železa Vacofer S2.

Figure 2: EDX spectrum of laser weld between CuNi30Fe alloy and pure iron Vacofer S2

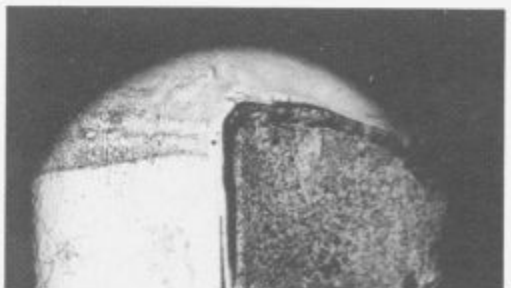
### Energija laserskega žarka v J



4,5



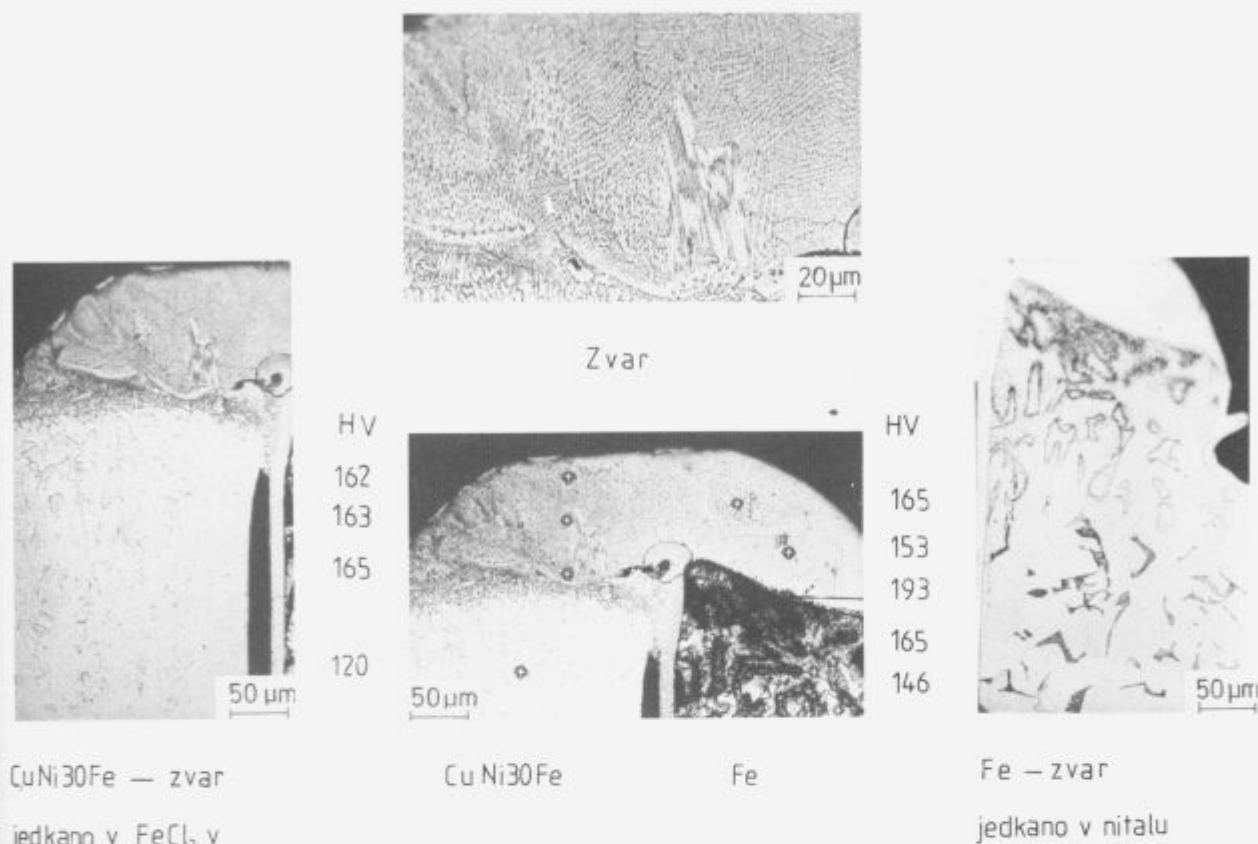
5



5,8

Slika 4: Vpliv energije laserskega žarka na izoblikovanje zvara, jedkano v  $FeCl_3$  v alkoholu, 100 $\times$

Figure 4: Influence of the laser beam energy on the weld form, etched with  $FeCl_3$  in alcohol, 100 $\times$



**Slika 3:** Mikrostruktura laserskega zvara zlitine CuNi30Fe in čistega železa Vacofer S2 ter rezultati merjenja mikrotrdot po Vickersu  
**Figure 3:** Microstructure of laser weld between CuNi30Fe alloy and pure iron Vacofer S2 and the results of Vickers microhardness measurement

Na **sliki 3** so podani rezultati merjenja mikrotrdot po Vickersu z obtežbo 15 gr. Iz rezultatov je razvidno, da je poprečna mikrotrdota samega zvara 163 HV, zlitina CuNi30Fe ima mikrotrdoto 120 HV, železo Vacofer S2 pa 150 HV. Najtrše mesto v zvaru je v coni mešanja na strani Fe-zvar, ki ima mikrotrdoto 193 HV.

Na **sliki 4** je prikazan vpliv energije laserskega žarka na izoblikovanje zvara. S slike je razvidno, da z rastočo energijo raste cona mešanja na strani kovine z nižjim tališčem (zvar - CuNi30Fe), medtem ko ostaja cona mešanja na strani kovine z višjim tališčem konstantna (zvar-Fe).

#### 4 Sklepi

Za doseganje vakuumsko tesnih laserskih zvarov v elektroniki je poleg geometrije zvara, pravilne izbire materiala obeh komponent varjenja in primerne protikorozijske zaščite železa, potrebno poznavanje fizikalno kemijskih procesov, ki potekajo med varjenjem v talilni coni in od katerih je odvisna njihova mikrostruktura. Z raziskavo smo ugotovili, da z rastočo energijo raste cona mešanja na strani kovine z nižjim tališčem (CuNi30Fe), medtem ko ostaja cona mešanja na strani kovine z višjim tališčem konstantna (Fe). Najvišjo trdoto v zvaru (193 HV) smo izmerili v coni mešanja na strani Fe-zvar. S preiskavo mikrostrukture smo ugotovili, da je na strani Fe-zvar pri-

šlo do prekristalizacije faze  $\alpha$  v  $\gamma$ , zato so tu prisotna manjša feritna zrna kot v osnovni mikrostrukturi Fe. Na strani CuNi30Fe-zvar pa je med procesom laserskega varjenja prišlo do raztapljanja zlitine CuNi30Fe in nastala je cona mešanja. Sam zvar je kvaliteten, brez poroznosti in ima tipično strjevalno mikrostrukturo.

#### 5 Zahvala

Delo je finančno podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Slovenije, Ljubljana. (Projekt P2-5166-0204-93)

#### 6 Literatura

- 1 R.C.Crofer, Application of lasers in manufacturing, Laser welding, cutting and surface treatment, The welding institute, Abington Cambridge CB1 6AL, England 1984
- 2 J.Norrish, Advanced Welding Processes, Institute of Physics Publishing, London 1992
- 3 M.Jenko, B.Jenko, L.Koller, D.Railič, A. Miklavčič, B. Miklavž, B. Kordiš: Študij laserskega varjenja kovin in zlitin za elektroniko, IEVT poročilo P-646/D1, 1989
- 4 J.K.Lasers: Systems 2000 for Welding, Manual
- 5 J.Wilson, J.F.B.Hawkes, Lasers, Principles and Applications, Prentice Hall, London, 1987
- 6 S. Spruk, M. Jenko, L. Koller, D. Railič: Vacuum tight laser welds, Vacuum 43, p.769-771, 1992

S. Spruk: Mikrostruktura laserskih zvarov kovin in zlitin za elektroniko

<sup>7</sup> S. Spruk, M. Jenko, L. Koller, D. Raičič: Vacuum tight laser welds for hermetical encapsulation of electronic parts, Vacuum 44, p.461-463 1993



# Pasivni postopek saniranja kislih izcednih voda

## Passive Treatment of Acid Mine Drainage

M. Obal, S. Rozman, Rudarski inštitut Ljubljana, Slovenčeva 93

A. Osojnik, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana, Lepi pot 11

*Zbrani rezultati nakazujejo možnost uporabe pasivnega tretmana kot alternativnega postopka za klasične fizikalno-kemijske procese saniranja kislih izcednih voda. S ciljem zvišati pH vrednost in izločiti prisotne kovinske ione, vključuje pasivni način obdelave voda procese nevtralizacije, oksidacije ali redukcije, sorpcije in precipitacije. Rezultati kažejo, da je pri izbranih pogojih v laboratorijskem merilu, možno izločiti iz kisle izcedne vode do 94 % železa, do 97,5 % cinka, do 99,3 % svineca ter do 99 % bakra. pH vrednost efluenta preide iz šibko kislega v nevtralno območje.*

*Ključne besede : pasivni postopek, kisle izcedne vode, težke kovine, apnenec, vermikuliti, zeoliti*

*The results presented demonstrate the principle of passive treatment. Passive treatment as alternative to classic physical and chemical techniques involves a range of mechanisms (neutralization, oxidation or reduction, sorption and precipitation) to raise the pH of mine drainage acid waters and remove metals. Results indicated, that at choosen condition in laboratory tests many heavy metals could be removed, up to 94 % of the iron, 97,5 % of the zinc, 99,3 % of the lead and up to 99 % of the copper. The pH value of solutions raises from weakly acid to neutral.*

*Key words : passive treatment, acid mine drainage, heavy metals, limestone, vermiculite, zeolites*

### 1 Uvod

V svetu zanimanje za alternativne postopke čiščenja odpadnih voda narašča vzporedno z naraščajočo skrbjo za v okolju omejeno količino razpoložljive pitne vode. Pri tem ne gre le za uporabo komparativnih postopkov za čiščenje komunalnih odpadnih voda in izcednih voda deponij komunalnih in mešanih odpadkov, temveč se ta način vse bolj uveljavlja tudi za čiščenje izcednih voda rudarskih in metalurških hald.

Po svoji sestavi so opuščene in še dejavne rudarske (rudniki metalov ali premogovniki) in metalurške halde lahko zelo heterogene. V njih se poleg večje ali manjše vsebnosti težkih in barvnih kovin, nahajajo tudi večje količine različnih odpadnih materialov. Le ti vsebujejo različne kemikalije, organske snovi in olja, ki pri razgradnji izločajo strupene stranske produkte. Padavine (dež, sneg) pri pronicanju spirajo in odnašajo s seboj toksične komponente razgradnje deponiranih materialov. Nesani-rane halde oz. nastajajoče izcedne vode tako predstavljajo trajni izvor nevarnosti kontaminacije ne le površinskih voda, temveč tudi podtalnice in lokalnih vodnih virov še desetletja po prenehanju odlaganja materialov.<sup>3,4</sup>

V članku so podani rezultati laboratorijskih raziskav

možnosti uporabe alternativnih metod čiščenja kislih izcednih voda s povišano vsebnostjo železa, cinka, svineca in bakra.

### 2 "Pasivni" postopki sanacije izcednih voda

V severni Ameriki ter Kanadi v tehnologiji čiščenja izcednih voda rudarskih in delno tudi metalurških hald, kontaminiranih z ioni kovin, že od začetka 80-tih let, po letu 1985 tudi v zahodni Evropi, drage klasične kemijske postopke čiščenja vse pogosteje zamenjuje t.i. "pasivni" postopek.

Najbolj pogost način uporabe pasivnega procesa, so v odvisnosti od influenta, različno med seboj povezane faze nevtralizacije, cone vsedanja precipitiranih komponent, biološke razgradnje in sorpcije toksičnih snovi. To je zaključen ekosistem, za katerega se vedno bolj uporablja izraz zgrajeno močvirje (constructed wetland) namesto umetno močvirje (artificial wetland). Prednost tega sistema v procesih saniranja izcednih voda, je njegovo samovzdrževanje, ob sočasno visoki sposobnosti zmanjševanja količine raztopljenih snovi, npr. kationov kovin in spremljajočih anionov (sulfat, sulfid, nitrat, nitrit, itd). To so tiste komponente, po katerih se razlikuje kislá izcedna voda hald od deževnice.

S ciljem očistiti izcedne vode do zahtevanih normativov

za izpust v odvodnik ter v odvisnosti od vrste polutantov v vodi, je potrebno nameniti pozornost predvsem načrtovanju dimenzije sistema in njegovi hidravlični prevodnosti.<sup>3,4</sup>

## 2.1 Procesi, ki spreminjajo lastnosti kisle izcedne vode

Različni fizikalni, kemijski in biološki procesi prispevajo k spremembam kemijskih lastnosti kisle izcedne vode. V začetni fazi pri pasivnem načinu čiščenja kislih izcednih voda je osnovni mehanizem oksidacija železa, v nekaterih primerih tudi mangana in aluminija ter oksidacija in hidroliza ostalih prisotnih kovinskih ionov (Pb, Zn, Cu, Ni, Ag, Cd, itd.). Sledi precipitacija v obliki hidroksidov v vsedalni coni ali v močvirju. V zadnji fazi se s procesi sorpcije, običajno z naravnimi sorbenti, izločijo kovine do sledov.<sup>4,8</sup>

### 2.1.1 Nevtralizacija in precipitacija

Kje so vzroki za kislost izcednih voda hald mineralnih in sekundarnih kovinskih surovin? Rude bakra, cinka, niklja, srebra, svinca, itd. vsebujejo sulfidne minerale že kot sestavno komponento rude, ali kot spremljajoče jalovinske minerale. Deponirani sulfidni minerali, predvsem pirit in pirotin, vzpostavljeni meteorni vodi in kisiku iz zraka, oksidirajo in hidrolizirajo. S pronicanjem atmosferilij skozi produkte razgradnje se povišuje vsebnosti hidronijevih ionov v vodi. Posledica je zmanjševanje vrednosti pH-ja vode, če v sistemu ni prisoten nevtralizacijski material v prebitku (npr. kalcit). S padcem pH < 6 se hitrost oksidacije prisotnih kovin naglo zmanjša, izločanje izoborjenih kovin preneha. Zato je bazičnost raztopine pomembna iz treh razlogov:

- nevtralizira se kislost vode,
- omogoči se precipitacija prisotnih kovin,
- deluje kot puferski sistem.

Brez dodatka dragih kemikalij, se alkaliteta lahko ustvari z vzpostavitvijo dveh procesov:

- redukcijo sulfatov s pomočjo bakterij,
- raztapljanjem apnenca ali drugih karbonatnih kamnin.<sup>1,5</sup>

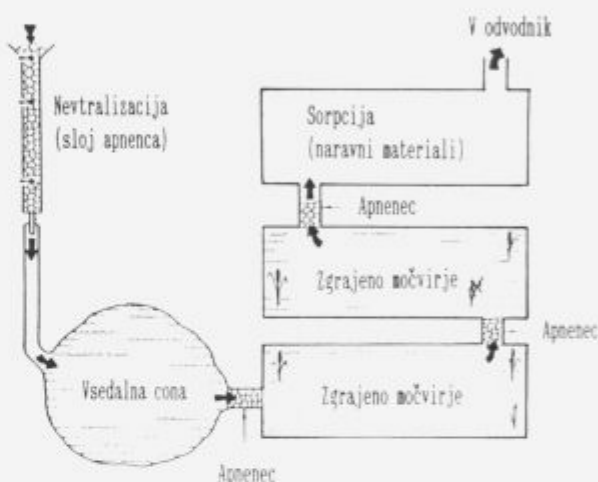
Apnenec kot eno izmed najcenejših nevtralizacijskih sredstev, se uspešno uporablja pri pasivnem načinu čiščenja kislih izcednih voda. Pri kontaktu s kisló izcedno vodo, se apnenec raztaplja.

Hitrost raztapljanja apnenca je odvisna predvsem od razmerja prisotnih različnih karbonatov, primarno kalcita  $\text{CaCO}_3$  (optimalno > 90 %), dolomita  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  in magnezita  $\text{MgCO}_3$  ter količine prisotnega  $\text{CO}_2$ .

Nevtralizacija poteka idealno v zaprtém sistemu apnenec-kisla izcedna voda, ker je železo prisotno v reducirani Fe(II) obliki. V tem anionskem okolju železovi ioni ne oksidirajo, na zmih apnenca se ne tvori železov (III) oksihidroksid  $\text{FeOOH}$ , temveč ostanejo čista in se raztapljajo. Posledica teh procesov je zviševanje vrednosti pH-ja raztopine. Železo in ostale prisotne kovine v ionski obliki tako prehajajo skozi nasipan sloj apnenca v vsedalno cono ali v zgrajeno močvirje, kjer poteče reakcije oksidacije, hidrolize in precipitacije kovin v bazični puférni raztopini.<sup>5,8</sup>

### 2.1.2 Biološka razgradnja in sorpcija

Delno razbremenjena voda teče iz nevtralizacijske ali vsedalne cone skozi močvirje, kjer močvirne rastline, modrozelené alge in mikroorganizmi ter močvirsko dno izločijo del težkih in barvnih kovin. Končno teče voda še skozi nasipan sloj naravnih sorpcijskih materialov, kjer poteče sorpcija preostanka kovinskih ionov do sledov (slika 1).<sup>4</sup>



Slika 1: Primer pasivnega tretmana kislih izcednih voda (delno korigiran Morrison-ov postopek)

Figure 1: Layout of the Morrison passive treatment system

Od naravnih materialov z dovolj visoko sorpcijsko sposobnostjo se uporabljajo različni glineni materiali, npr. zeoliti, vermikuliti. Bentoniti pa se zaradi svojih tiksotropičnih lastnosti uporabljajo v kombinaciji s folijami za izdelavo dna sistema pasivega čiščenja.

Tako vermikulitom kot zeolitom daje visoko sposobnost izmenjave ionov med raztopino in kristalno rešetko struktura obeh materialov.

Vermikulit je železov magnezijev listnati silikat, ki ima pod vplivom temperaturnega šoka sposobnost razlivanja v smeri osi c. V praksi se običajno razlivanje vermikulita označi kot proces ekspandiranja.

Rešetka vermikulita je sestavljena iz dveh tetraedrskih slojev, med katerima je centralni oktaedrski sloj. Sloji v rešetki so med seboj ločeni z vodnimi molekulami. Triplastna kristalna rešetka dobi negativni naboj s substitucijo ionov v tetraedrskem ali oktaedrskem sloju, lahko tudi v obeh. V tetraedrskem sloju se  $\text{Si}^{4+}$  zamenja z  $\text{Al}^{3+}$ , v oktaedrskem  $\text{Al}^{3+}$  z  $\text{Mg}^{2+}$  in  $\text{Fe}^{2+}$ . Nastali negativni naboj nevtralizirajo izmenjalni kationi ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), prisotni v interlaminarnem področju. Zamenjava kationov v rešetki vpliva na vrednost kationske izmenjalne kapacite, ki za

vermikulite različnih nahajališč niha v območju vrednosti 90-100 meq/100 g suhe snovi.<sup>6</sup>

Zeolite se uvršča med hidratirane alkalijske in zemljo-alkalijske alumosilikate. Rešetka je sestavljena iz primarnih tetraedrijskih enot  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_4^{5-}$  in tudi  $\text{FeO}_4^{5-}$ , ki imajo skupne atome kisika. Tako se vsak od štirih kisikovih atomov, veže na dva silicijeva atoma. Zeolit dobi svojo strukturo ne le v eni plasti, temveč prostorsko premeženo s sistemom kanalov in por, molekularnih dimenzij, konstantnih za določen tip zeolita. V odvisnosti od zasedbe s kationi, lahko prihaja do sprememb v prostornini kanalov, kar daje zeolitom specifične lastnosti -sposobnost vgradnje drugih ionov in molekul. V teh procesih nastopa zeolit v funkciji molekularnega sita.

Pri naravnih zeolitih je ugotovljeno, da na vrednost izmenjalne kapacitete vpliva razmerje Si/Al v kristalni rešetki. Pri nižjih vrednostih razmerja je dosežena višja izmenjalna kapaciteta (230 - 380 meq/100 g).<sup>7</sup>

### 3 Potek del in rezultati

Na osnovi rezultatov opravljenih kemijskih analiz realnih vzorcev izcednih voda, ki omogočajo predvideti območje kontaminiranosti, so bili v laboratoriju simulirani pogoji pasivne obdelave sintetičnih raztopin ionov kovin ( $\text{Fe}^{2+}$  oz.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  in  $\text{Cu}^{2+}$ ). Vhodna vsebnost železa je bila v območju od 0-5 mg/l, ostalih kovin od 0-4 mg/l.

Faza biološke razgradnje s huminskimi substancami še ni dokončno raziskana, zato so podani le rezultati nevtralizacije z apnencem ter sorpcije s klinoptilolitom in

vermikulitom. Optimalni pogoji precipitacije izven nevtralizacijske cone še niso dokončno določeni, raziskave se bodo v tej smeri nadaljevale.

Uporabljena je bila zrnatostapneneca 2-5 mm, nahajališče Stahovica, ki zagotavlja dovolj veliko reaktivno površino in tudi relativno dobro hidravlično prevodnost. Vsebnost aktivne komponente - kalcita  $\text{CaCO}_3$ , je bila zadovoljiva, > 90 %.

Kot klinoptilolit je bil uporabljen zeolitni tuf iz nahajališča Zaloška Gorica, zrnivosti 2-5 mm, z vsebnostjo aktivne komponente cca 50 %.

Vermikulit zrnivosti 1mm, nahajališče Kovdor, je bil uporabljen v razlistani in nerazlistani obliki. Vsebnost grita v izbranem sorpcijskem sredstvu ustreza zahtevam ISO (< 15 %).

Med raziskavo so bili merjeni oz. določeni parametri :  
- sprememba vrednosti pH tekoče faze,  
- sprememba vsebnosti prisotnih kovin na različnih stopnjah procesa.

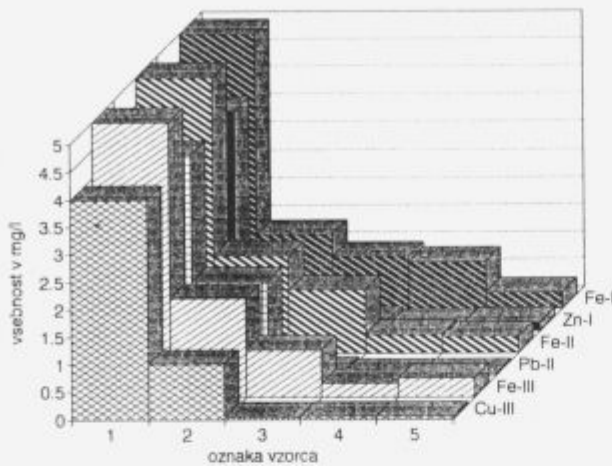
V tabeli 1 in diagramu 1 so zbrani dobljeni rezultati dveh faz pasivnega tretmana (nevtralizacija in sorpcija) sintetičnih raztopin pri vzpostavljenih hidrodinamičnih pogojih ( pretok  $5\text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$ ).

Isti postopek nevtralizacije in precipitacije ter sorpcije je bil opravljen z realnimi izcednimi vodami že opuščenih rudnikov svinca in cinka, Ponoviče (železo in cink) in Sitarjevec (železo, svinec, cink in srebro v sledovih). Rezultati so zbrani v tabeli 2 in diagramu 2.

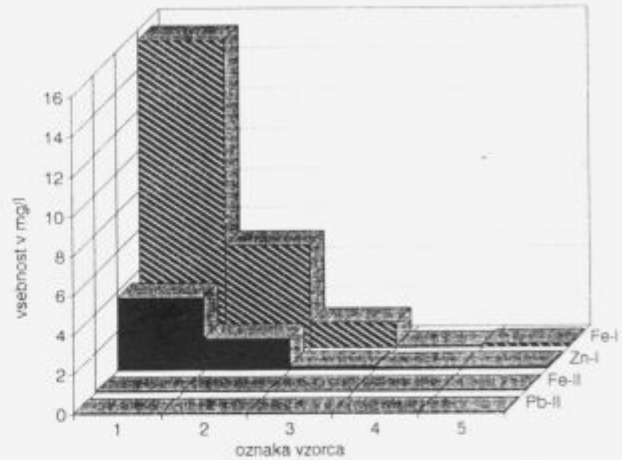
Tabela 1 : Pasivni postopek obdelave sintetičnih raztopin kovin

Table 1 : Passive treatment of synthetical metal solution

SESTAVA SINTETIČNIH RAZTOPIN IZCEDNIH VODA							
Oznaka vzorca	Vsebnost prisotnih kovin v mg/l				pH	Sorpcija v %	
	Fe	Pb	Zn	Cu		Fe	Ostalo
Raztopina Fe-I + Zn-I							
1	5.00		4.00		5.4		
2	1.35		0.55		6.6	73.0	86.3
3	0.95		0.18		7.4	81.0	95.5
4	0.85		0.10		6.9	83.0	97.5
5	0.30		0.15		7.0	94.0	96.3
Raztopina Fe-II + Pb-II							
1	5.00	4.00			4.3		
2	1.77	1.70			6.4	64.6	57.5
3	1.15	0.07			7.9	77.0	98.3
4	0.33	0.03			6.9	93.4	99.3
5	0.30	0.03			7.1	94.0	99.3
Raztopina Fe-III + Cu-III							
1	5.00			4.00	4.3		
2	1.80			1.00	6.1	64.0	75.0
3	0.85			0.04	7.5	83.0	99.0
4	0.25			0.05	6.8	95.0	98.8
5	0.35			0.05	7.1	93.0	98.8



**Diagram 1** : Vsebnost kovin v različnih fazah procesa  
**Diagram 1** : Metal content in different phases of process



**Diagram 2** : Vsebnost kovin v različnih fazah procesa  
**Diagram 2** : Metal content in different phases of process

#### 4 Zaključek

Trenutno še ne moremo trditi, da popolnoma razumemo naravo in pomen različnih stopenj procesa pasivnega čiščenja izcednih voda. V svetu so se sprva za potrebe komunale, v zadnjem desetletju pa tudi za rudarstvo, že naučili uporabljati te mehanizme in izdelovati čistilne naprave, ki poleg nasipanih slojev apnenca ter naravnih sorbentov, vključujejo tudi umetna močvirja.

Na trenutni stopnji raziskave, faza biološkega čiščenja še ni dokončno raziskana, zato so podani le rezultati zmanjševanja kislosti ter sorpcije prisotnih kovinskih ionov.

Zaključki so sledeči:

- pri prehodu kisle raztopine železa v kombinaciji s svincem,

oz. cinkom, oz. bakrom skozi nasipan sloj apnenca, prihaja do nevtralizacije raztopine ter precipitacije kovinskih hidroksidov. Vsebnost železa se zniža od 64 - 73 %, cinka za do 86 %, bakra za do 75 % in svineca za do 57 %;

- pri prehodu delno razbremenjene vode skozi naravni material z dovolj visoko sposobnostjo sorpcije, se izloči še preostala količina ionov kovin. Vsebnosti pod MDK so dosežene pri vseh treh preizkušanih naravnih sorbentih. Prednost uporabe nerazlitanege vermikulita pred razlitane je v možnosti termične regeneracije.

Raziskave se bodo v letu 1994 nadaljevale z razširitevjo območij kontaminiranosti že uporabljenih in tudi novih ionov barvnih kovin ter s spreminjanjem hidrodinamičnih pogojev.

**Tabela 2** : Pasivni postopek obdelave realnih izcednih voda  
**Table 2** : Passive treatment of mine drainage

SESTAVA IZCEDNIH VODA:							
Oznaka vzorca	Vsebnost prisotnih kovin v mg/l				pH	Sorpcija v %	
	Fe	Pb	Zn	Cu		Fe	Ostalo
<b>Siterjevec</b>							
1	15.50	0.05	3.70	0.05	5.4		
2	5.20	0.05	1.60	0.05	6.5	66.5	56.8
3	1.30	0.05	0.18	0.05	6.9	91.6	95.1
4	0.10	0.05	0.13	0.05	6.9	99.4	96.5
5	0.20	0.05	0.11	0.05	7.0	98.7	97.0
<b>Ponovice</b>							
1	0.05	0.05	1.80	0.05	4.3		
2	0.05	0.05	0.77	0.05	6.4		57.5
3	0.05	0.05	0.15	0.05	7.9		91.7
4	0.05	0.05	0.09	0.05	6.9		5.0
5	0.05	0.05	0.15	0.05	7.1		91.7

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> ACID MINE DRAINAGE RESEARCH IN CANADA CIM Bulletin, April 1993, Vol 86, No. 969, str. 29-30
- <sup>2</sup> K.H.Rees : MINERALS IN WASTE AND EFFLUENT TREATMENT Industrial Minerals, May 1993, str. 29-39
- <sup>3</sup> PASSIVE TREATMENT OF COAL MINE DRAINAGE Course Notes for Pennsylvania DER Workshop, Ebensburg, PA, January 15, 1992
- <sup>4</sup> R.S.Naim, R.S.Hadin, G.R.atzlaf: A PRELIMINARY REVIEW OF THE USE OF ANIONIC LIMESTONE DRAINS IN THE PASSIVE TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE 12<sup>th</sup> annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium Ramada Inn, Morgentown, West Virginia, April 3-4, 1991
- <sup>5</sup> D.H.Dvorak, R.S.Hedin, H.M.Edenborn, S.L.Gustafson : TREATMENT OF METAL-CONTAMINATED WATER USING BACTERIAL SULFATE REDUCTION: RESULT FROM PILOT SCALE REACTORS Second Int. Conf.on the Abatement of Acidic Drainage, Vol.1, September 16-18, 1991, Montreal
- <sup>6</sup> M.Obal, S.Rozman, D.Mazij, F.Dobravec: USPEŠNOST UPORABE VERMIKULITA KOT SREDSTVA ZA IZLOČANJE KATIONOV IN ANIONOV IZ ODPADNIH VODA KOT SUBSTITUCIJA ZA SEDANJE TEHNOLOGIJE FLOKULACIJE IN BILOŠKEGA ČIŠČENJA Poročila RIL, Ljubljana, 1992
- <sup>7</sup> M.Obal, S.Rozman, M.Kolenc, A.Osojnik : TEHNOLOŠKE RAZISKAVE UPORABNOSTI NARAVNIH ZEOLITOV IZ LEŽIŠČA ZALOŠKA GORICA ZA ČIŠČENJE ODPADNIH VODA V RUDARSTVU IN METELURGIJI (I., II., III. del) Poročila RIL, Ljubljana 1990-1992
- <sup>8</sup> T.N.Eisenberg, W.P.Booner, Nai-Syun R.Chang, K.M.Guss, J.R.Wauford: TREATMENT OF PLATING RINSEWATERS Pollution Control, November 1985, str.41-45



## Modeliranje strjevanja pri kontinuiranem ulivanju z dvojno recipročno robno integralsko metodo

### Modelling of continuous casting solidification by boundary element method with dual reciprocity

A.Košir, B.Šarler, Institut "Jožef Stefan", Univerza v Ljubljani, Jamova 39, Ljubljana

*V članku pokažemo, kako uporabimo novo numerično metodo robnih elementov z dvojno recipročnostjo pri simulaciji strjevanja kovine ob pogojih, kakršni nastopajo pri kontinuiranem ulivanju. Kontinuirano ulivanje fizikalno opišemo s prenosom energije v nestisljivi snovi s fazno spremembo. Toplotni tok v snovi definira Fourierov zakon, pri čemer upoštevamo temperaturno odvisne lastnosti snovi.*

*Parcialno energijsko transportno-difuzijsko enačbo za dvofazno zmes pomnožimo z Greenovo funkcijo in jo integriramo po območju. Zaradi temperaturno odvisne toplotne prevodnosti temperaturo transformiramo po Kirchhoffu. Z dvakratno uporabo recipročnosti transformiramo integrale po območju na njegov rob. Območje in njegov rob diskretiziramo. Polje na robu območja opišemo z odsekoma ravnimi in konstantnimi robnimi elementi. Polje na območju predstavimo s prostorskimi zlepki  $1+r$  in z linearnimi časovnimi zlepki. Časovna integracija sledi novi shemi, ki sta jo predlagala Voller in Swaminathan.*

*Analizirali smo občutljivost numeričnih rešitev za strjevanje neskončnega dvodimenzionalnega vogala in za enofazno enodimenzionalno klasično Stefanovo nalogo v odvisnosti od prostorske in časovne diskretizacije, Stefanovega števila in širine talilnega intervala.*

*Ključne besede: kontinuirano ulivanje, metoda robnih elementov, metoda dvojne recipročnosti, Stefanova naloga, prenos toplote in snovi.*

*This paper describes the application of the new dual reciprocity boundary element method for the energy transport in melting and solidification of metal in continuous casting process with realistic operational parameters. The continuous casting is described with energy transport in systems composed of incompressible phase-change material, with Fourier constitutive heat flux relation, and includes temperature dependent material properties.*

*The discretization of the Kirchhoff's transformed and heat source term reformulated governing equation is structured by the Green's function of the Laplace equation, the  $1+r$  space spline dual reciprocity boundary-only representation of the domain integrals, and straight line boundary elements with constant space and linear time splines. The timestep iterations follow the new Voller and Swaminathan scheme.*

*The sensitivity of the results with respect to space-time discretization, Stefan number, and melting interval was investigated on a two-phase analytical solution for the solidification of an infinite rectangular corner and on the classical one-phase Stefan problem.*

*Key words: continuous casting, boundary element method, dual reciprocity method, Stefan problem, heat and mass transfer.*

## 1 Uvod

Raziskovanje sistemov s tekočo in trdno fazo običajno zahteva interdisciplinarno teoretsko, eksperimentalno in numerično modeliranje faznih prehodov, mehanike trdnin in transportnih pojavov. Njegov vpliv na številne bazične in aplikativne raziskave je zelo širok, kar kaže tudi izčrpen zbornik<sup>1</sup>, opremljen z referencami in s ključnimi besedami.

Odkar je Wrobel<sup>2</sup> pokazal, da je numerična metoda robnih elementov (BEM) primerna tudi za diskretno aproksimativno reševanje nelinearnih transportnih enačb, se to metodo skuša uporabiti tudi pri problemih s taljenjem in strjevanjem.

## 2 Formulacija problema

Vzemimo fiksirano povezano območje  $\Omega$ , ki ga omejuje rob  $\Gamma$ . Na tem območju naj bo snov s stalno gostoto  $\rho_0$ , temperaturno odvisnima toplotno prevodnostjo  $k_T$  in specifično toploto  $c_T$ , kjer  $\mathcal{P} = S$  označuje trdno fazo in  $\mathcal{P} = L$  tekočo fazo.

Spremembo entalpije opisuje konvektivno-difuzijska enačba za kontinuumsko znes

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (f_S \rho_0 H_S + f_L \rho_0 H_L) + \\ & + \nabla \cdot (f_S \rho_0 V_S H_S + f_L \rho_0 V_L H_L) \\ & = -\nabla \cdot (f_S F_S + f_L F_L) + f_S q_S + f_L q_L \end{aligned} \quad (1)$$

Krajevno in časovno odvisni koeficient  $f_{\mathcal{P}}(\mathbf{p}, t)$  predstavlja volumski delež določene faze in je normiran z enačbo  $f_S + f_L = 1$ .

Specifična entalpija  $H_{\mathcal{P}}$  za vsako izmed faz je enaka

$$H_S = c_S(T_H)T_H + \int_{T_H}^T c_S(\theta) d\theta, \quad (2)$$

$$H_L = c_L(T_H)T_H + \int_{T_H}^T c_L(\theta) d\theta + H_m^0, \quad (3)$$

kjer je  $T_H$  poljubna referenčna temperatura in  $H_m^0$  specifična tališna entalpija.

Hitrosti delcev vsake izmed faz  $\mathbf{V}_{\mathcal{P}}(\mathbf{p}, t)$  sta v modelu čistega enosneega strjevanja enaki  $\mathbf{V}_S(\mathbf{p}, t) = \mathbf{V}_L(\mathbf{p}, t) = \mathbf{V}(\mathbf{p}, t)$  in različni v modelu čistega stebričastega strjevanja, pri čemer vzamemo, da trdna faza v opazovanem sistemu miruje ali se giblje s stalno hitrostjo,  $\mathbf{V}_L(\mathbf{p}, t) = \mathbf{V}(\mathbf{p}, t)$ ,  $\mathbf{V}_S(\mathbf{p}, t) = \mathbf{V}_{\text{sys}}$ .

Toplotna tokova v vsaki izmed faz sta odvisna od različnih toplotnih prevodnosti v vsaki izmed faz in sta po Fourieru

enaka

$$\mathbf{F}_{\mathcal{P}} = -k_{\mathcal{P}} \nabla T$$

Konvektivno-difuzijsko enačbo (1) lahko zapišemo v obliki

$$\begin{aligned} & \rho_0 c \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_0 \left[ \left( f_S c_S - \frac{df_L}{dT} H_S \right) \mathbf{V}_S \right. \\ & \left. + \left( f_L c_L - \frac{df_L}{dT} H_L \right) \mathbf{V}_L \right] \cdot \nabla T \\ & = \nabla \cdot (k \nabla T) + q - \rho_0 H_{LS} \frac{df_L}{dT} \frac{dT}{dt} \end{aligned} \quad (4)$$

pri čemer smo vpeljali oznaki za intenzivnost toplotnih izvorov in za razliko specifičnih entalpij med fazama

$$q = f_S q_S + f_L q_L, \quad H_{LS} = H_L - H_S. \quad (5)$$

Toplotna prevodnost in specifična toplota zmesi sta

$$k = k_0 + k_T = f_S k_S + f_L k_L, \quad c = c_0 + c_T = f_S c_S + f_L c_L, \quad (6)$$

kjer konstanti  $k_0, c_0$ , predstavljata srednjo vrednost količin na izbranem temperaturnem intervalu in funkciji  $k_T(T), c_T(T)$ , zajemata temperaturno odvisni deli količin.

Začetno temperaturo v točki  $\mathbf{p}$  ob času  $t_0$  določa funkcija  $T_0$

$$T(\mathbf{p}, t_0) = T_0(\mathbf{p}), \quad \mathbf{p} \in \Omega \oplus \Gamma. \quad (7)$$

Rob območja  $\Gamma$  razdelimo na ne nujno povezane dele  $\Gamma^D, \Gamma^N, \Gamma^R$ , na katerih veljajo Dirichletovi, Neumannovi oziroma Robinovi robni pogoji  $\Gamma = \Gamma^D \oplus \Gamma^N \oplus \Gamma^R$ . Robne pogoje v robni točki  $\mathbf{p}$  ob času  $t, t_0 \leq t \leq t_0 + \Delta t$ , določajo predpisane funkcije  $T_{\Gamma}, F_{\Gamma}$  in  $h$ ,

$$T(\mathbf{p}, t) = T_{\Gamma}(\mathbf{p}, t), \quad \mathbf{p} \in \Gamma^D, \quad (8)$$

$$-k \nabla T(\mathbf{p}, t) \cdot \mathbf{n}_{\Gamma}(\mathbf{p}) = F_{\Gamma}(\mathbf{p}, t), \quad \mathbf{p} \in \Gamma^N, \quad (9)$$

$$-k \nabla T(\mathbf{p}, t) \cdot \mathbf{n}_{\Gamma}(\mathbf{p}) = h [T(\mathbf{p}, t) - T_{\Gamma}(\mathbf{p}, t)], \quad \mathbf{p} \in \Gamma^R, \quad (10)$$

ki morejo biti odvisne tudi od površinske temperature. Z dodatno zahtevo

$$-k \nabla T(\mathbf{p}, t) \cdot \mathbf{n}_{\Gamma}(\mathbf{p}) = h [T(\mathbf{p}, t) - T_{\Gamma}(\mathbf{p}, t)], \quad \mathbf{p} \in \Gamma^R, \quad (11)$$

problem dobro pogojimo.



S Kirchhoffovo transformacijo lineariziramo difuzijski člen

$$T = T_r + \int_{r_r}^r \frac{k(\theta)}{k_0} d\theta = T + \int_{r_r}^r \frac{k_r(\theta)}{k_0} d\theta, \quad (12)$$

kjer je  $T_r$  poljubna referenčna temperatura Kirchhoffove transformiranke.

Enačbo (4) pomnožimo z Greenovo funkcijo za Laplaceovo enačbo  $T^*(\mathbf{p}; \mathbf{s})$  in jo integriramo po vsem območju in po času  $[\Omega] \times [t_0, t_0 + \Delta t]$ .

Po daljšem računu, ki je podrobno predstavljen v <sup>6</sup>, dobimo robno območno integralsko enačbo

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \rho_0 c_0 T(\mathbf{p}, t_0 + \Delta t) T^*(\mathbf{p}, \mathbf{s}) d\Omega \\ & - \int_{\Omega} \rho_0 c_0 T(\mathbf{p}, t_0) T^*(\mathbf{p}, \mathbf{s}) d\Omega \\ & + \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \int_{\Omega} \Lambda \cdot \nabla T T^* d\Omega dt \\ & = \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \int_{\Gamma} k_0 T^* \nabla T \cdot d\Gamma dt \\ & - \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \int_{\Gamma} k_0 T \nabla T^* \cdot d\Gamma dt \\ & + \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} c^*(\Omega, \mathbf{s}) k_0 T(\mathbf{s}, t) dt \\ & + \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \int_{\Omega} \left[ q + Y \frac{\partial T}{\partial t} \right] T^* d\Omega dt, \end{aligned} \quad (13)$$

pri čemer smo vpeljali naslednje funkcije

$$\begin{aligned} \Lambda = \rho_0 \frac{k_0}{k} & \left[ \left( (1 - f_L) c_s - \frac{df_L}{dT} H_s \right) \mathbf{V}_s \right. \\ & \left. + \left[ f_L c_L + \frac{df_L}{dT} H_L \right] \mathbf{V}_L \right], \end{aligned} \quad (15)$$

$$Y = \rho_0 \left[ c_0 - \frac{k_0}{k} \left( c + H_{LS} \frac{df_L}{dT} \frac{\partial f_L}{\partial T} \right) \right], \quad (16)$$

$$c^*(\Omega, \mathbf{s}) = \int_{\Omega} \nabla^2 T(\mathbf{p}, \mathbf{s}) d\Omega \quad (17)$$

Greenova funkcija v dveh dimenzijah je enaka

$$T_r^*(\mathbf{p}, \mathbf{s}) = \frac{1}{2\pi} \log \frac{r_0}{|\mathbf{p} - \mathbf{s}|}$$

Začetni in robni pogoji (8)-(10) se po Kirchhoffu transformirajo v

$$T(\mathbf{p}, t_0) = \int_{r_r}^{r_0} \frac{k}{k_0} d\theta, \quad \mathbf{p} \in \Omega \oplus \Gamma, \quad (18)$$

$$T(\mathbf{p}, t) = \int_{r_r}^{r_0} \frac{k}{k_0} d\theta, \quad \mathbf{p} \in \Gamma^D, \quad (19)$$

$$-k_0 \nabla T(\mathbf{p}, t) \cdot \mathbf{n}_r(\mathbf{p}) = F_r; \quad \mathbf{p} \in \Gamma^N, \quad (20)$$

$$\begin{aligned} & -k_0 \nabla T(\mathbf{p}, t) \cdot \mathbf{n}_r(\mathbf{p}) = \\ & = h \left[ T(\mathbf{p}, t) - T_r - \int_{r_r}^{r(\mathbf{p}, t)} \frac{k_r}{k} d\theta \right]; \quad \mathbf{p} \in \Gamma^R. \end{aligned} \quad (21)$$

### 3 Rešitveni postopek

Iščemo numerično rešitev enačbe (14) po času  $t = t_0 + \Delta t$  ob podanih začetnih in robnih pogojih. Začetni čas je označen s  $t_0$  in pozitivni časovni korak z  $\Delta t$ . Pri reševanju enačbe (14) uporabimo dvojno recipročnost<sup>7</sup>, s katero integracijsko domeno prestavimo z območja na njegov rob. S to koristno metodo poljubno skalarno funkcijo  $\mathcal{F}(\mathbf{p}, t)$  na območju  $\Omega$  aproksimiramo z  $n = 1, 2, \dots, N$  prostorskimi  $\psi_n^p(\mathbf{p})$  in časovnimi zlepkami  $\psi_n'(t)$ ,

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\mathbf{p}, t) & \approx \psi_n^p(\mathbf{p}) \psi_n'(t), \quad \mathcal{F}(\mathbf{p}_m, t) = \psi_{nm}^p \psi_n'(t), \\ \psi_n'(t) & = [\psi_{nm}^p]^{-1} \mathcal{F}(\mathbf{p}_m, t). \end{aligned} \quad (22)$$

Kjerkoli mogoče je v besedilu uporabljena Einsteinova vsota.

Iz definicije funkcije  $\hat{\psi}_n^p$ ,

$$\nabla^2 \hat{\psi}_n^p(\mathbf{p}) = \psi_n^p(\mathbf{p}), \quad (23)$$

in iz druge Greenove enakosti sledi, da se lahko z Greenovo funkcijo  $T^*$  uteženi integrali funkcij  $\mathcal{F}(\mathbf{p}, t)$  in  $\mathcal{G}(\mathbf{p}, t) \nabla \mathcal{F}(\mathbf{p}, t)$ , kjer je  $\mathcal{G}$  poljubna vektorska funkcija, na območju  $\Omega$  transformirajo v vrsto  $N$  integralov po robu območja,

$$\int_{\Omega} \mathcal{F} T^* d\Omega \approx \psi_n^p(\mathbf{s}) [\psi_{nm}^p]^{-1} \mathcal{F}(\mathbf{p}_m, t), \quad (24)$$

$$\int_{\Omega} \mathcal{G} \cdot \nabla \mathcal{F} T^* d\Omega \approx \psi_n^p(\mathbf{s}) [\psi_{nm}^p]^{-1} \cdot \quad (25)$$

$$\cdot \mathcal{G}(\mathbf{p}_m, t) \cdot \nabla \psi_n^p(\mathbf{p}_m) [\psi_{nm}^p]^{-1} \mathcal{F}(\mathbf{p}_m, t),$$

$$\psi_n(s) = \left[ \int_{\Gamma} T^* \nabla \hat{\psi}_n^p \cdot d\Gamma - \int_{\Gamma} \hat{\psi}_n^p \nabla T^* \cdot d\Gamma + c^*(\Omega, s) \hat{\psi}_n^p(s) \right] \quad (26)$$

Učinkovitost transformacije (24,25) je močno odvisna od izbire prostorskih zlepkov  $\hat{\psi}_n^p$ . Po predlogu Partridge et al.<sup>7</sup> smo izbrali za prostorske zlepke funkcije

$$\psi_n^p(p) = \sum_{i_p=0}^{I_p} |p - p_n|^{i_p}, \quad \hat{\psi}_n^p(p) = \sum_{i_p=0}^{I_p} \frac{|p - p_n|^{i_p+2}}{(i_p+2)^2}, \quad (27)$$

s prvim redom razvoja,  $I_p = 1$ . Numerični rešitveni postopek za nelinearno integralno enačbo (14) sam po sebi zahteva iteracijo po časovnem koraku. Pri časovni iteraciji upoštevamo nelinearna člena  $\Lambda$  and  $Y$  po nedavno razviti robustni in točni shemi Vollerja in Swaminathana<sup>8</sup>. Bistvene prilagoditve te sheme za dvojno recipročno metodo vsebuje enačba (34).

Osnovno enačbo (14) diskretiziramo z linearnimi časovnimi zlepkami prek časovnega intervala  $[t_0, t_0 + \Delta t]$ . Rob diskretiziramo z  $N_{\Gamma}$  robnimi odseki ravnimi elementi  $\Gamma_k$  z odseki konstantnimi vrednostmi. Prvih  $N_{\Gamma}$  točk polja  $p_n$ , ki jih upoštevamo v zlepkah (27), sovpada z geometrijskimi središči robnih elementov, naslednjih  $N_{\Omega}$  točk pa je lahko poljubno posejanih po notranjosti območja  $\Omega$ .

Enačbo (14) rešimo, tako da konstruiramo sistem  $j=1, 2, \dots, N$  algebraičnih enačb. Te enačbe določa diskretizirana enačba (14), kjer točka izvora  $s$  sovpada s točko polja  $p_n$ . Izvedeni sistem algebraičnih enačb zapišemo v simbolični obliki

$$\begin{aligned} & F_{jm}^{i_0+\Delta t} T^i(p_m, t_0 + \Delta t) + T_{jm}^{i_0+\Delta t} \cdot \nabla T^i(p_m, t_0 + \Delta t) \\ & = F_{jm}^{i_0} T(p_m, t_0) + T_{jm}^{i_0} \cdot \nabla T(p_m, t_0) + \\ & + q_{jm}^{i_0+\Delta t} q(p_m, t_0 + \Delta t) + q_{jm}^{i_0} q(p_m, t_0), \end{aligned} \quad (28)$$

ki jo moramo pred reševanjem preurediti ustrezno robnim pogojem. Zgornji indeks  $i$  označuje vrednost spremenljivke pri  $i$ -ti iteraciji. Matrični elementi so določeni z enačbami

$$\begin{aligned} F_{jm}^{i_0+\Delta t} & = \frac{\Delta t}{2} \psi_n(s_j) [\psi_{nm}]^{-1} \Lambda'_{i_0+\Delta t} \cdot \nabla \psi'_i(p_n) [\psi_{nm}]^{-1} \\ & + \psi_n(s_j) [\psi_{nm}^p]^{-1} \left[ \rho_0 c_0 - Y'_{i_0+\Delta t} + \frac{1}{2} \left( \frac{dY}{dT} \right)'_{i_0+\Delta t} \right] \\ & + \delta_{km} \frac{\Delta t k_0}{2} \int_{\Gamma_k} \nabla T^*(p; s_j) \cdot d\Gamma + \delta_{jm} \frac{\Delta t c^*(\Omega, s_j) k_0}{2}, \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} F_{jm}^{i_0} & = -\frac{\Delta t}{2} \psi_n(s_j) [\psi_{nm}]^{-1} \Lambda [T(p_n, t_0)] \cdot \\ & \cdot \nabla \psi'_i(p_n) [\psi_{nm}]^{-1} + \psi_n(s_j) [\psi_{nm}^p]^{-1} \\ & \cdot \left[ \rho_0 c_0 - Y [T(p_n, t_0)] + \frac{1}{2} \left( \frac{dY}{dT} \right) \right] \\ & \cdot [T(p_n, t_0)] T(p_n, t_0) - \delta_{km} \frac{\Delta t k_0}{2} \\ & \cdot \int_{\Gamma_k} \nabla T^*(p; s_j) \cdot d\Gamma + \delta_{jm} \frac{\Delta t c^*(\Omega, s_j) k_0}{2}, \end{aligned} \quad (30)$$

$$T_{jm}^{i_0+\Delta t} = -T_{jm}^{i_0} = -\delta_{km} \frac{\Delta t k_0}{2} \int_{\Gamma_k} T^*(p; s_j) d\Gamma, \quad (31)$$

$$q_{jm}^{i_0+\Delta t} = q_{jm}^{i_0} = \psi_n(s_j) [\psi_{nm}^p]^{-1} \frac{\Delta t}{2}. \quad (32)$$

Vrednost  $\Xi_{i_0+\Delta t}$ , kjer  $\Xi$  označuje bodisi  $\Lambda$  bodisi  $Y$ , pri  $(i+1)$ -iti iteraciji izračunamo iz prejšnjih iteracij  $i$  in  $(i-1)$  z enačbo

$$\Xi_{i_0+\Delta t}^{i+1} = \Xi [T^i(p_m, t_0 + \Delta t)] + \frac{d\Xi}{dT} [T^i(p_m, t_0 + \Delta t)] \quad (33)$$

$$\begin{aligned} & [T^i(p_m, t_0 + \Delta t) - T^{i-1}(p_m, t_0 + \Delta t)], \\ & \left( \frac{d\Xi}{dT} \right)_{i_0+\Delta t}^{i+1} = \frac{d\Xi}{dT} [T^i(p_m, t_0 + \Delta t)] \times \\ & \times [2 T^i(p_m, t_0 + \Delta t) - T^{i-1}(p_m, t_0 + \Delta t)]. \end{aligned} \quad (34)$$

časovno iteracijo ustavimo, ko absolutna vrednost razlike Kirchhoffove spremenljivke v dveh zaporednih korakih v vseh mrežnih točkah  $p_m$  ne presega vnaprej določenega pozitivnega števila  $T_{\delta}$ .

#### 4 Numerični primeri

Da bi preverili obnašanje rešitvenega postopka, smo si izbrali dva različna fizikalna testna primera. Prvi je standardni dvodimenzionalni testni primer strjevanja polneskončnega pravokotnega vogala, drugi je klasični enodimenzionalni enofazni Stefanov problem. Rešitev prvega problema smo primerjali s polanalitično rešitvijo<sup>9</sup> in rešitev drugega problema z analitično rešitvijo<sup>10</sup>.

Računsko območje predstavlja kvadrat  $0 \leq x \leq 1.5 \times 0 \leq y \leq 1.5$ . V obeh primerih smo za snovne lastnosti izbrali reprezentativne enotske vrednosti  $\rho_0 = 1$ ,  $c_S = c_L = 1$ ,  $k_S = k_L = 1$  in temperaturo tališča  $T_M^o = 1$ .

V testnem primeru 1 je v kvadratu ob začetnem času tekočina s temperaturo  $T_0 = 1.3$ . Na straneh  $x = 0$  in  $y = 0$  veljajo Dirichletovi robni pogoji s stalno temperaturo  $T_\Gamma = 0$  in na straneh  $x = 1.5$  and  $y = 1.5$  Neumannovi robni pogoji s popolno izolacijo  $F_\Gamma = 0$ .

V testnem primeru 2 je v kvadratu ob začetnem času tekočina pri temperaturi tališča  $T_0 = 1.0$ . Na stranici  $y = 0$  velja Dirichletov pogoj s temperaturo  $T_\Gamma = 0$  in na preostalih straneh Neumannov pogoj s popolno izolacijo  $F_\Gamma = 0$ .

Ostri fazni prehod pri temperaturi  $T_M^o$  zaradi večje numerične stabilnosti rešitvenega postopka nadomestimo s talilnim intervalom od  $T_S^o - T_M^o - \Delta T_M^o$  do  $T_S^o - T_M^o + \Delta T_M^o$ . Delež tekoče frakcije določa enačba

$$f_L = \begin{cases} 0, & T < T_S^o, \\ (T - T_S^o) / (T_L^o - T_S^o), & T_S^o \leq T \leq T_L^o, \\ 1, & T > T_L^o, \end{cases} \quad (35)$$

Numerično izračunane temperature  $T_{cal} = \psi_n^e(p)\psi_n^e(t)$  smo primerjali z  $N_{com} = 10201$  temperaturo, izračunano s primerjalno metodo<sup>9, 10</sup> na enakomerni mreži  $p_{com}$ , kjer so točke postavljene v sečišča premic  $y = konst.$  in  $x = konst.$ , kot kaže **slika 1**. Največja absolutna napaka  $T_{max}$  in povprečna absolutna napaka  $T_{ave}$  numerične rešitve sta definirani z enačbama

$$T_{max} = \max_n |T_{cal}(p_{com,n}, t) - T_{an}(p_{com,n}, t)|, \quad (36)$$

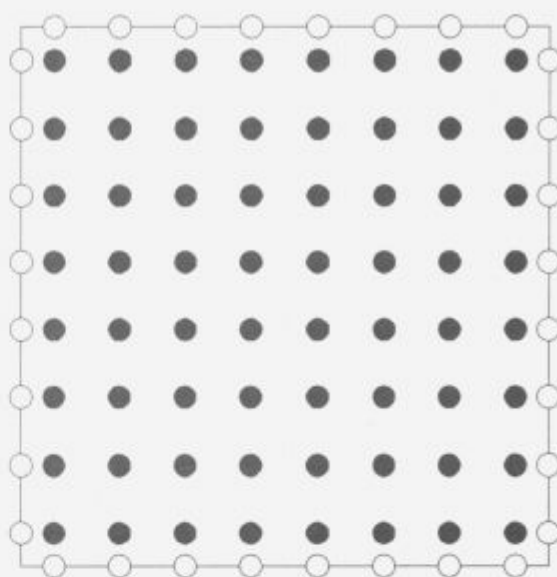
$$n = 1, 2, \dots, N_{com},$$

$$T_{ave} = \frac{1}{N_{com}} \sum_{n=1}^{N_{com}} |T_{cal}(p_{com,n}, t) - T_{an}(p_{com,n}, t)|, \quad (37)$$

Mejna razlika temperatur  $T_\delta$  v dveh zaporednih iteracijah je enaka 0.001.

**Tabela 1:** Vrednosti diskretizacijskih parametrov.

Mreža	$N_\Gamma$	$N_\Omega$	$N$
$^1M$	12	16	28
$^2M$	32	64	96
$^3M$	48	144	192
Korak			$\Delta t$
$^1\Delta t$			0.01
$^2\Delta t$			0.005
$^3\Delta t$			0.001



**Slika 1:** Razporeditev mrežnih točk v mreži  $^2M$ . Robne točke so označene s krožnicami  $\circ$  in notranje točke s polnimi krogi  $\bullet$ . Mreži  $^1M$  in  $^3M$  sta sestavljeni iz podobno razporejenih, vendar različno gosto posejanih točk.

**Figure 1:** Position of mesh points of  $^2M$  mesh. Boundary nodes are represented by empty circles  $\circ$  and inner nodes by full circles  $\bullet$ . Meshes  $^1M$  in  $^3M$  are similar, but with different number of points.

## 5 Zaključek

V članku je predstavljen eden izmed prvih poskusov, kako numerično rešiti večdimenzionalni problem s premečnim robom in s prenosom energije, kjer se integracija skrči le na konstantne fizikalne količine z roba območja. Pokažemo, da je uporabljena metoda primerna pri Stefanovih nalogah obravnavanega tipa.

Glavna prednost metode je preprostost uporabe različnih tipov robnih pogojev, preprosta generacija mreže, zmanjšanje števila spremenljivk in možnost uporabe pri problemih z geometrijskim premečnim robom. Glavna slabost metode je velikost končnega algebraičnega sistema enačb, ker moramo upoštevati tudi notranje točke. To slabost lahko odpravimo z učinkovito tehniko podstrukturiranja v kombinaciji z adaptivno strategijo, od katerih sta obe v razvoju.

## 6 Oznake

Latinske črke

$c, c_0, c_T$	specifična toplota, konstantni, spremenljivi del
$f$	volumski delež faze
$F$	toplotni tok
$h$	toplotna prestopnost
$H$	entalpija
$H_{LS}$	razlika entalpij

$H_M^0$	specifična talilna toplota
$k, k_0, k_T$	toplotna prevodnost, konstantni, spremenljivi del
$N_\Gamma, N_\Omega$	število robnih, notranjih točk
$\mathbf{p}, \mathbf{s}$	točka polja, izvora
$t, t_0$	čas, začetni čas
$\Delta t$	časovni korak
$T$	temperatura
$T^*$	Greenova funkcija
$T_0$	začetni pogoj
$T_\Gamma$	temperatura na robu
$T_s^0$	temperatura <i>solidus</i>
$T_w$	temperatura taljenja
$T_L^0$	temperatura <i>likvidus</i>
$\Delta T_M$	talilni interval
$\mathbf{V}$	hitrost
$q$	moč toplotnega izvora
$\mathcal{F}, \mathcal{G}$	skalarna, vektorska funkcija
$F, \mathbf{T}, \mathbf{q}$	matrični element

Grške črke

$\rho_0$	konstantna gostota
$\Gamma$	rob
$\Gamma_k$	$k$ -ti robni element
$\Omega$	območje
$\Lambda$	konvektivni člen
$\mathcal{T}$	Kirchoffova spremenljivka
$\Upsilon$	izvorni člen
$\Xi$	$\Lambda$ ali $\Upsilon$
$\Psi_n^p$	prostorski zlepek
$\Psi_n^t$	časovni zlepek
$\Psi$	integralni izraz

Spodnji indeksi

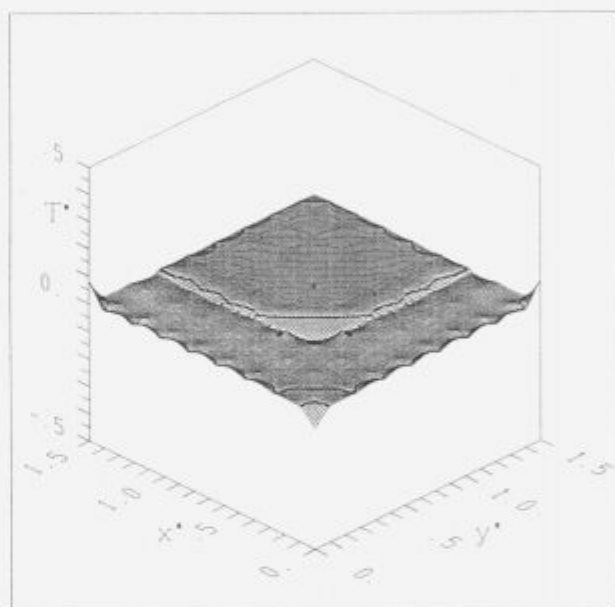
$\mathcal{P}$	faza
$\mathcal{S}, \mathcal{L}$	trdna, tekoča faza
$i$	iteracijski indeks
$jklmnu$	sumacijski indeks
ave	povprečje
cal	izračunano
com	primerjalno
max	maksimum
sys	sistem

Zgornji indeksi

$D$	Dirichletov robni pogoj
$N$	Neumannov robni pogoj
$R$	Robinov robni pogoj

**Tabela 2:** Testni primer II. Absolutna napaka numerično izračunanih temperatur na mreži  $^2M, ^3\Delta T$  ob času  $t = 0.1$  za različne latentne toplote in različne širine talilnega intervala. Specifične talilne toplote so zapovrstjo  $^1H_M^0, ^2H_M^0$  in  $^3H_M^0$  enake 0.25, 0.50 oziroma 1.00. Prvi dve vrstici sta bili izračunani pri širini talilnega intervala  $\Delta T_M = 0.01$  in zadnji dve pri  $\Delta T_M = 0.001$ .

napaka	specifična talilna toplota		
	$^1H_M^0$	$^2H_M^0$	$^3H_M^0$
$T_{max}$	0.276	0.513	0.649
$T_{ave}$	0.093	0.167	0.234
$T_{max}$	0.175	0.370	0.453
$T_{ave}$	0.062	0.113	0.150



**Slika 2:** Testni primer I. Aksonometrični pogled na napako interpolirane rešitve  $T^* = T_{cal} - T_{ana}$  pri diskretizaciji  $^2M, ^2\Delta t, \Delta H_M^0 = 0.25, \Delta T_M = 0.05$  in ob času  $t = 0.1$ . Poudarjene krivulje predstavljajo točno rešitev  $T^* = 0$ . Karakteristično je napaka za vse enoobmočne sheme zaradi ekstrapolacije največja v ogliščih kvadrata in ob medfaznem robu.

**Figure 2:** Test case I. Spatial view on error of interpolated solution  $T^* = T_{cal} - T_{ana}$  using discretization  $^2M, ^2\Delta t, \Delta H_M^0 = 0.25, \Delta T_M = 0.05$  at time  $t = 0.1$ . Bold curves represent accurate solution  $T^* = 0$ . Due to extrapolation and characteristically for one domain schemes the error is maximal on interphase boundary.

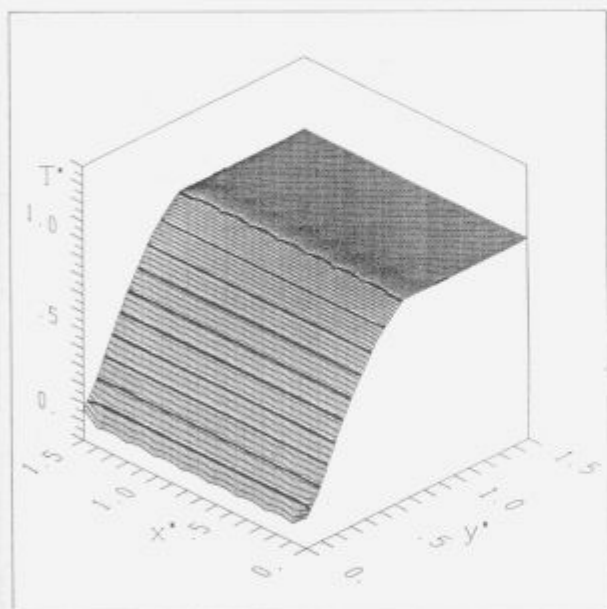
7 Zahvala

Predstavljena raziskava je del osnovnih raziskav projekta Računalniška mehanika taljenja in strjevanja. Avtorja se za podporo zahvalujeta Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije in Mednarodnemu biroju Raziskovalnega centra Jülich, Nemčija. Predstavljena metoda je bila uporabljena za simulacijo vertikalnega polkontinuiranega ulivanja

aluminijevih zlitin v IMPOL Slovenska Bistrica in TALUM Kidričevo, kontinuiranega ulivanja jekel v ACRONI Jesenice in horizon-talnega kontinuiranega ulivanja bakrovih zlitin v Mariborska Livarna Maribor.

**Tabela 3:** Testni primer I. Absolutna napaka numerično izračunane temperature pri  $H_M^0 = 0.25$  in  $\Delta T_M = 0.01$  ob času  $t = 0.1$  za različne prostorsko-časovne diskretizacije. Tabela prikazuje konvergenco metode z manjšanjem časovnega koraka in z gostenjem mreže. Čas računanja ene iteracije na mrežah  $^1M$ ,  $^2M$  ali  $^3M$  je približno 45, 200 oziroma 1000 sekund procesorskega časa na 25 MHz PC s procesorjem i486 in s prevajalnikom NDP Fortran 77.

napaka	diskretizacija				
	$^1M^1\Delta T$	$^1M^2\Delta T$	$^1M^3\Delta T$	$^2M^2\Delta T$	$^3M^2\Delta T$
$T_{max}[K]$	0.437	0.372	0.293	0.141	0.088
$T_{ave}[K]$	0.106	0.089	0.068	0.055	0.014



**Slika 3:** Testni primer II. Aksonometrični pogled na interpolirano rešitev pri diskretizaciji  $^2M^2\Delta t$  z vrednostmi  $\Delta H_M^0 = 0.5$ ,  $\Delta T_M = 0.01$  ob času  $t = 0.1$ . Poudarjene krivulje so izoterme pri  $T^* = 0.0, 0.1, 0.2, \dots, 1.0$ .

**Figure 3:** Test case II. Spatial view on interpolated solution using discretization  $^2M^2\Delta t$  by  $\Delta H_M^0 = 0.5$ ,  $\Delta T_M = 0.01$  at time  $t = 0.1$ . Bold curves represent isotherms  $T^* = 0.0, 0.1, 0.2, \dots, 1.0$ .

## 8 Literatura

- Šarler, B. - Bibliography on Stefan problem 1992, Technical report IJS-DP-6561, "Jožef Stefan" Institute, Ljubljana, 1992.
- Wrobel, L.C. and Brebbia, C.A. - An Overview of Boundary Element Applications to Nonlinear Heat Transfer Problems, Nonlinear Computational Mechanics - State of

the Art, Ed. Wriggers, P. and Wagner, W., Springer-Verlag, Berlin, pp.226-239, 1991.

- Šarler, B., Mavko, B. and Kuhn, G. - Chapter 16: A Survey of the Attempts for the Solution of Solid-Liquid Phase Change Problems by the Boundary Element Method, Computational Methods underline for Free and Moving Boundary Problems in Heat and Fluid Flow, Ed. Wrobel, L.C. and Brebbia, C.A. Computational Engineering Series, Elsevier Applied Science, London, pp.373-400, 1993.
- Bennon, W.D. and Incropera, F.P. - A Continuum Model for Momentum, Heat and Species Transport in Binary Solid-Liquid Phase Change Systems - I. Model Formulation, Int.J.Heat Mass Transfer, Vol.30, pp.2161-2170, 1987.
- Šarler, B., Mavko, B. and Kuhn, G. - A BEM Formulation for Momentum, Energy and Species Transport in Binary Solid-Liquid Phase Change Systems, Z. angew. Math. Mech., Vol.73, pp.T868-T873, 1993.
- B.Šarler, B.Mavko, G.Kuhn, Formulation of convection-conduction energy transport in multiconstituent solid-liquid phase change systems for BEM solution techniques, International Journal for Engineering Analysis by Boundary Elements, Vol.11, (1993), pp.109-117.
- Partridge, P.W., Brebbia, C.A. and Wrobel, L.C. - The Dual Reciprocity Boundary Element Method, Elsevier Applied Science, London, 1992.
- Voller, V.R. and Swaminathan, C.R. - General Source-Based Method for Solidification Phase Change, Num.Heat Transfer, Vol.19B, pp.175-189, 1991.
- Rathjen, K.A. and Jiji, L.M. - Heat Conduction With Melting or Freezing in a Corner, J.Heat Transfer, Vol.93, pp.101-109, 1971.
- Stefan, J. - Über Einige Probleme der Theorie der Wärmeleitung, Aus den Sitzungsberichten d.kais.Akademie d.Wissenschaften in Wien, Mathem.-naturw.Classe, Bd.XCVIII.Abth.II.a.März, 1889.
- Siegel, R. - Boundary Perturbation Method for Free Boundary Problem in Convectively Cooled Continuous Casting, J.Heat Transfer, Vol.230, pp.230-235, 1986.
- Dalhuijsen, A.L. and Segal, A. - Comparison of Finite Element Techniques for Solidification Problems, Int.J. Numer. Methods Eng., Vol.23, pp.1807-1829, 1986.



## Spremljanje parametrov kontinuiranega ulivanja na osebem računalniku - II

### Recording of Continuous Casting Process Parameters on Personal Computer - II

Igor Šalamun, Andrej Stritar, Božidar Šarler, Univerza v Ljubljani, Institut "Jožef Stefan", Odsek za reaktorsko tehniko

*Predstavljamo grafični programski paket za zbiranje, shranjevanje in prikazovanje parametrov kontinuiranega ulivanja. Programski paket zbira podatke operaterja, procesa in matematičnega modela, ter jih shranjuje v primerno kodirano bazo podatkov. Je primeren za spremljanje procesnih parametrov in primerjavo parametrov shranjenih v podatkovni bazi. Parametri procesa se prikazujejo v obliki shematskega prikaza na sliki procesa, kot vrednosti v obliki stolpičev, ali kot številčne vrednosti. Vrednosti parametrov shranjene v podatkovni bazi se prikazujejo v obliki grafov. Programski paket je sestavni del paketa za matematično modeliranje kontinuiranega ulivanja.*

*Ključne besede: kontinuirano ulivanje, komunikacija človek-stroj, spremljanje procesnih parametrov, prikazovanje zgodovine procesa*

*A computer code for the recording, storing and displaying parameters of continuous casting process. The computer code records data from the operator, process computer and mathematical model of continuous casting process and stores them into the database file. It is useful for monitoring process parameters and comparing the different data from the database files. The monitoring parameters are displayed as a part of a process picture, bars or numerical values. The data from database file are displayed as graphs. The computer code presents a part of the program package for the mathematical modelling of continuous casting process.*

*Key words: continuous casting, man-machine interface, recording of process parameters, displaying postprocessing results*

#### 1 Programski paket ConCast

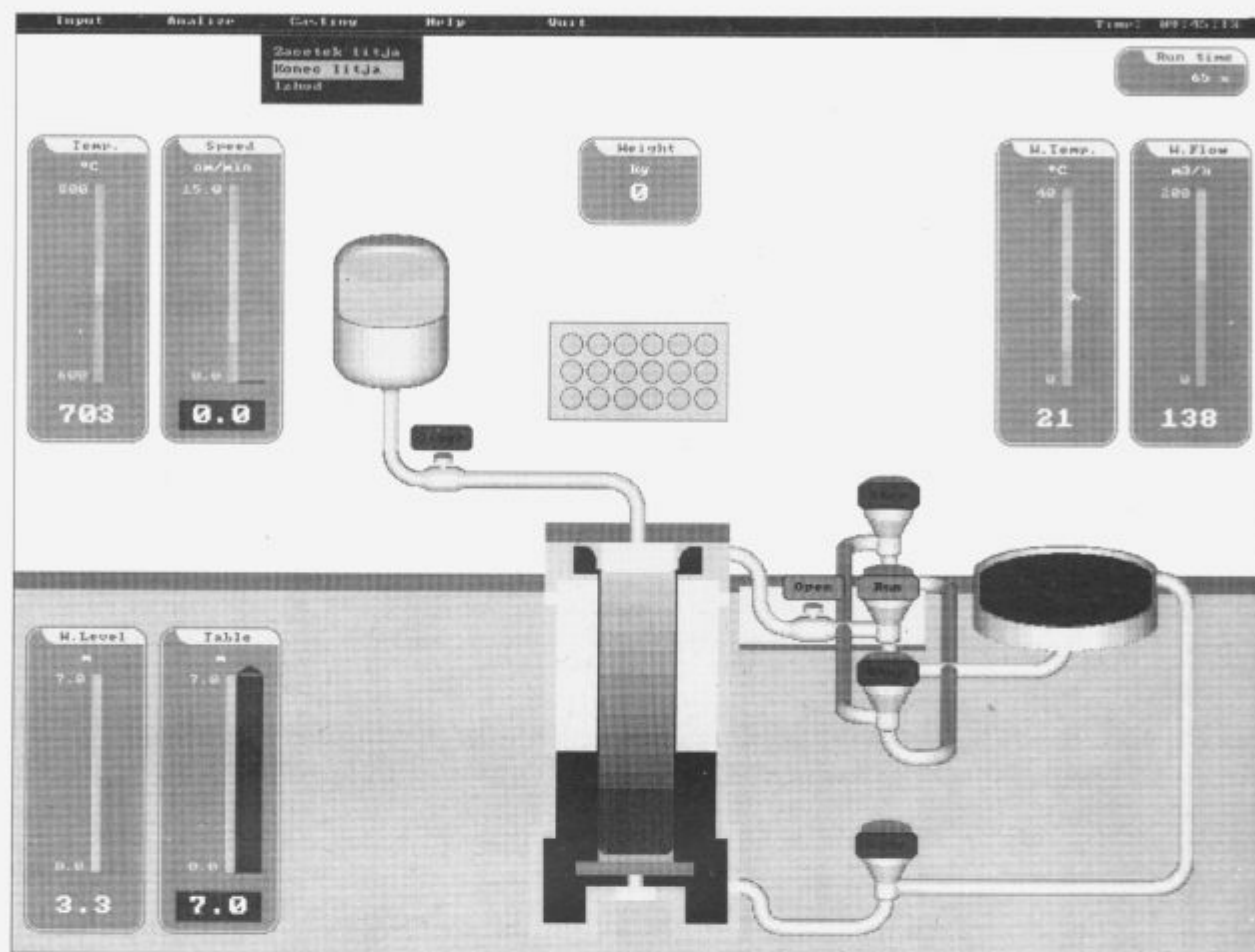
Razvoj računalniške tehnologije v osemdesetih letih tega stoletja je povzročil široko uporabo računalnikov v industriji. Računalniki so postajali vse manjši, zmogljivejši in cenejši. Z uveljavitvijo standarda osebnega računalnika se je pojavil na tržišču stroj, ki je dovolj zmogljiv za spremljanje, beleženje in prikazovanje parametrov procesa. Razvitih je bilo že tudi nekaj aplikacij, ki pokrivajo spremljanje parametrov pri kontinuiranem ulivanju<sup>1</sup>.

Številčne vrednosti parametrov procesa kontinuiranega ulivanja in matematičnih modelov kontinuiranega ulivanja dobijo svojo nazornost in uporabnost šele ob primerni grafični predstavitvi. Zato smo v okviru predkonkurenčnega projekta "Prenos toplote in snovi pri kontinuirnem ulivanju"<sup>2,3</sup> razvijali grafični paket, ki bo omogočal nazoren prikaz merjenih parametrov procesa v povezavi z matematičnim modelom. Napisan je za osebni računalnik (PC/AT), ki je opremljen z zmogljivo grafično kartico

ločljivosti 1024×768 točk in omogoča istočasen prikaz 256 barvnih odtenkov. Grafični paket razvijamo po stan-dardih predpisanih za novo generacijo komandnih sob jedrskih elektrarn, ki vključujejo grafične zaslone z visoko ločljivostjo. Standarde smo povzeli po priporočilih Ameriške uprave za jedrsko varnost<sup>4,5,6</sup>. V nadaljevanju so opisane različice programskega paketa razvitega za Impol Slovenska Bistrica in Acroni Jesenice.

#### 2 ConCast - Impol Slovenska Bistrica

V sodelovanju z Impol Slovenska Bistrica smo razvili grafični programski paket za spremljanje pomembnejših parametrov kontinuiranega ulivanja. Paket je razdeljen na tri osnovne dele. Pod imenom "Input" je možnost vnašanja novega delovnega naloga. Izbira "Casting" je namenjena za spremljanje parametrov kontinuiranega ulivanja glede na zahteve podane v delovnem nalogu. Tretji del, to je izbira "Analyze", pa je namenjen za predstavitev merjenih parametrov v obliki grafov. Skupno vsakemu delu je glavni



Slika 1: Prikaz najpomembnejših parametrov na shemi procesa

Figure 1: Presentation of the most significant parameters on the process flowsheet

meni, ki povezuje vse tri dele med seboj. Podatki med posamezni deli programa se prenašajo preko podatkovnih datotek.

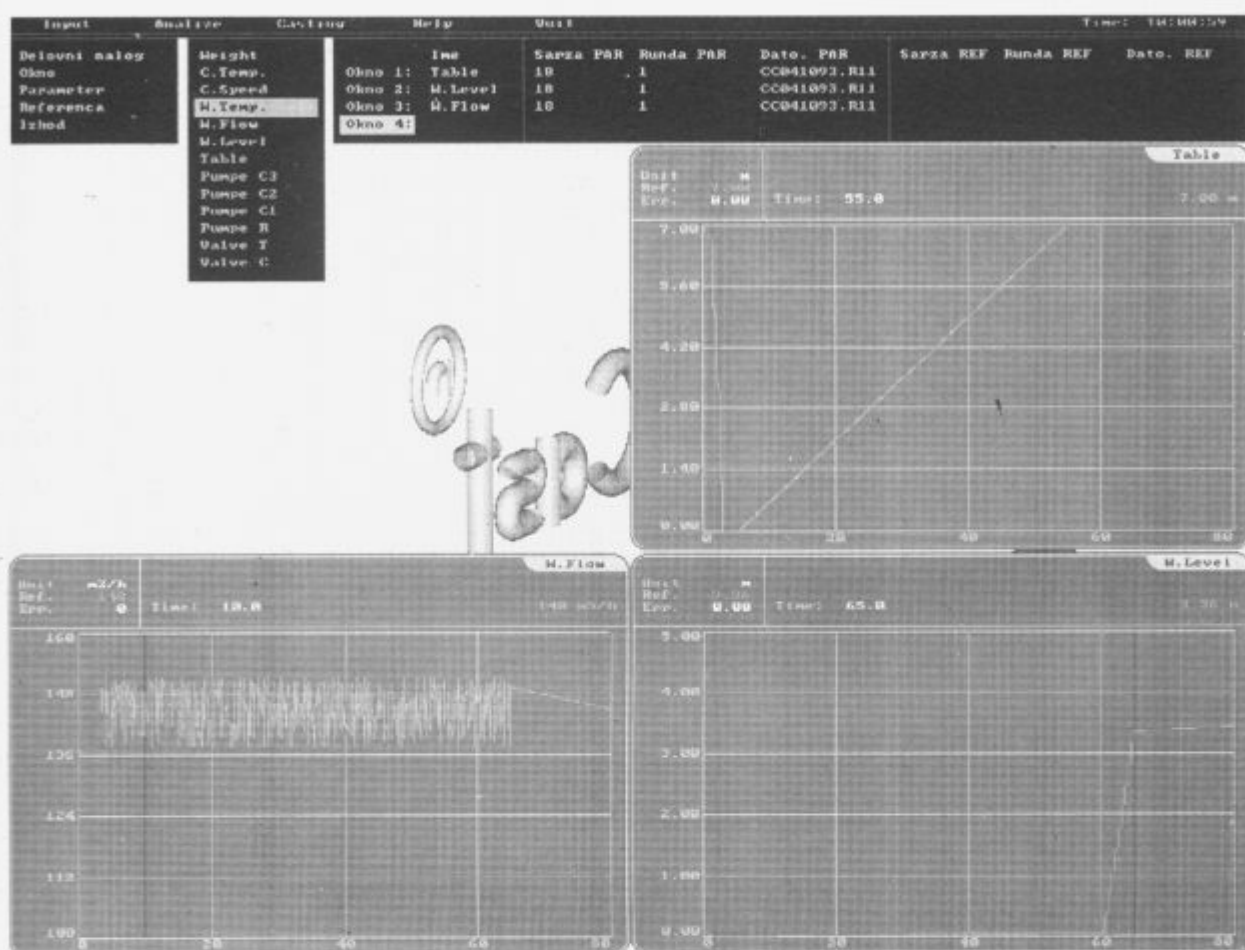
Izbira "Input" je namenjena planerju livnega postopka in omogoča pisanje delovnih nalogov, po katerih livarji izvajajo program ulivanja. Večino vnešenih parametrov delovnega naloga se vnaša preko izbir iz tabel. Program omogoča vnos, brisanje in popravljanje tabel zlitin. Pri vsaki izbiri se najprej izbere zlitino iz prve tabele, nato sledi tabela izbrane zlitine. Pri vnosu delovnega naloga se izbere šifra željene zlitine, na osnovi katere program izbere iz baze podatkov ustrezne parametre. Vsi predlagani parametri se morajo še potrditi (šifra zlitine, format, število ulivancev) in vnesti manjkajoče parametre (šarža). V delovni nalog je možno vnesti do štiri ulivanja. Ob koncu vpisa v delovni nalog se vpiše še datum izvajanja ulivanja, predlagan je datum naslednjega dne, oznaka izmene in ime planerja. Tako pripravljen delovni nalog je osnova za spremljanje parametrov pri ulivanju.

Parametri ulivanja se spremljajo pod izbiro "Casting" Na osnovi predhodno vnešenega delovnega naloga, tekočega datuma in tekočega časa, program izbere odgovarjajoč delovni nalog. Livar lahko popravlja vnešene parametre

glede na trenutno stanje livne naprave. Po končanem vnosu morebitnih popravkov livar starta spremljanje parametrov z izbiro "start" v tekoči tabeli delovnega naloga.

Na shemi procesa se prikazujejo najpomembnejši parametri ulivanja: temperatura taline, hitrost ulivanja, temperatura hladilne vode, pretok hladilne vode, višina vode v livnem jašku, višina mize, teža ulitega materiala, položaj ventilov, obratovalno stanje črpalk in tekoči čas ulivanja, kar prikazuje slika 1. Položaj ventilov in obratovalno stanje črpalk se prikazuje kot dvopoložajna oznaka odprt-zaprt oziroma deluje-stoji. Teža odlitega materiala in tekoči čas ulivanja sta predstavljena s številčnimi vrednostmi. Preostale vrednosti parametrov pa so prikazane v obliki stolpičev in s številčnimi vrednostmi. Stolpič je razdeljen na dve območji, dovoljeno območje in nezaželeno območje. Če parameter doseže nezaželeno območje, se stolpiček obarva rdeče, drugače pa je zelen. Tudi podlaga številčne vrednosti se obarva z rdečo barvo in ostane toliko časa rdeča, dokler livar ne resetira vrednosti parametra. Tako je zagotovljeno opozorilo livarju, da je v nekem trenutku določena spremenljivka dosegla nezaželeno vrednost. Višina mize in višina vode v livnem kanalu sta





Slika 2: Prikaz vrednosti shranjenih v podatkovni datoteki

Figure 2: Presentation of parameters values stored in database file

ponazorjena tudi s premikom mize in vode na sami shemi procesa. Tako dobi livar zelo nazoren prikaz o poteku ulivanja. Vrednosti vseh prikazanih parametrov se shranjujejo v datoteko za kasnejšo analizo ulivanja.

Spremljanje parametrov pri ulivanju se konča z izbiro "Konec ulivanja". V tem trenutku se ustavi beleženje parametrov in njihov prikaz na zaslonu. Livar dopolni manjkajoče podatke v delovnem nalogu in vsi podatki o pravkar končanem ulivanju se shranijo v odgovarjajoče podatkovne datoteke. Program je sedaj pripravljen na ponovno spremljanje ulivanja, seveda, če livar ni že odličil celotne runde predpisane z delovnim nalogom.

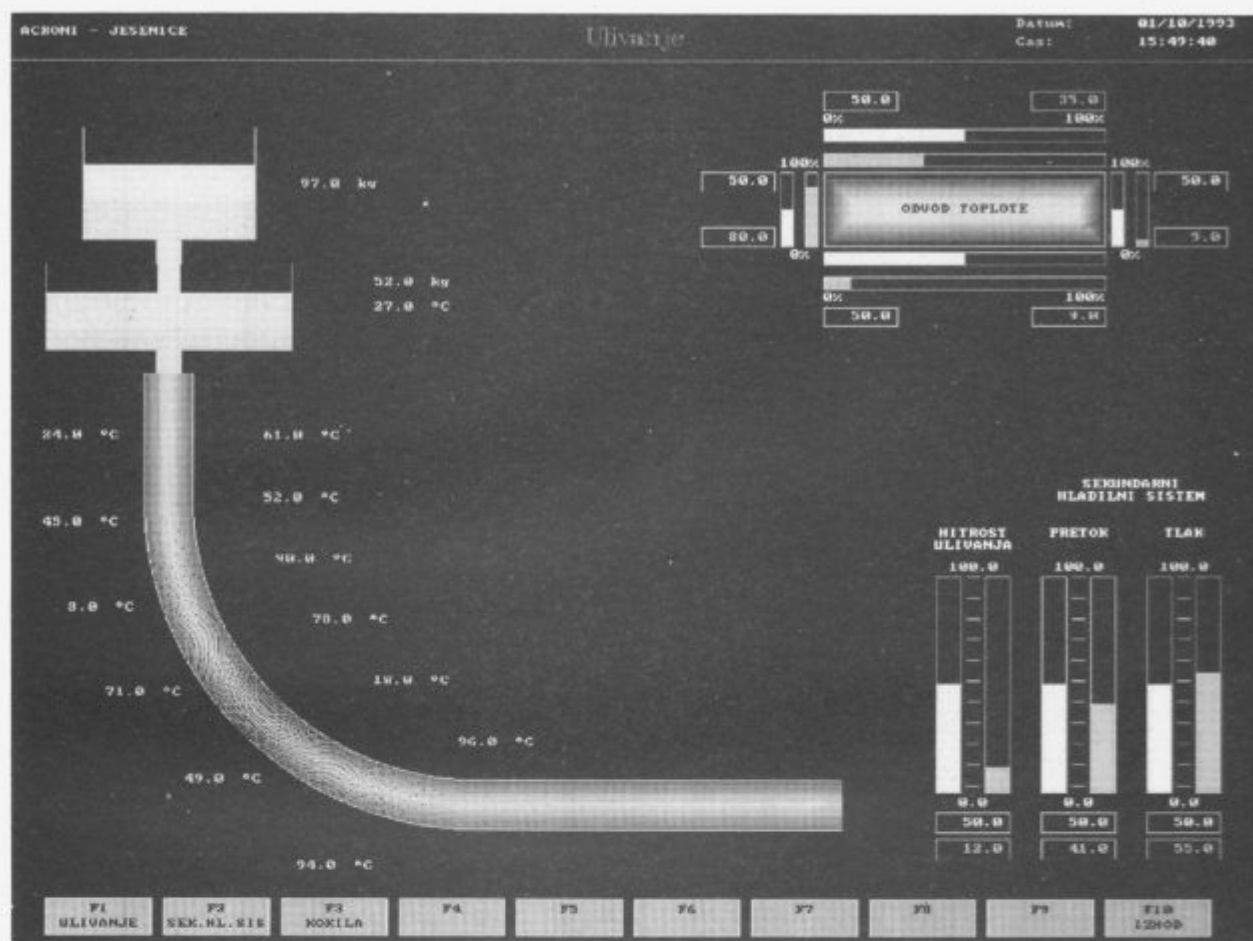
Shranjen časovni potek merjenih vrednosti se lahko pregleduje pod izbiro "Analize". Ta del programa omogoča primerjavo časovnega poteka vrednosti istih parametrov različnih ulivanj (različni delovni nalogi ali različne runde ulivanja). Prvo se izbere delovni nalog, nato rundo in na koncu še parameter. Na voljo so štiri okna, za vsak izbran parameter po eno okno, kar prikazuje **slika 2**. V vsakem oknu je izrisan potek izbranega parametra in tudi referenca, ki predstavlja isti parameter izbran iz druge podatkovne datoteke. Podatki o izbranih parametrih, referencah in

aktivnem oknu so v posebni tabeli. Vsako okno vsebuje ime parametra, številsko vrednost parametra in referenčno vrednost, ter razliko med parametrom in referenčno vrednostjo. S pomikom označevalne črte po časovni skali, se izpisujejo nove trenutne vrednosti parametra in referenčne vrednosti ter njuna razlika. Časovno skalo, kot tudi skalo parametra, lahko poljubno povečujemo ali zmanjšujemo glede na trenutne želje uporabnika programa.

### 3 ConCast - Acroni Jesenice

V sodelovanju z Acroni Jesenice smo razvili osnovni prikaz za spremljanje najpomembnejših parametrov ulivanja. Prikaz je sestavljen iz dveh osnovnih slik in je namenjen za neposredni prikaz parametrov ob ulivanju, kar prikazujeta **slika 3** in **slika 4**. Vrednosti posameznih parametrov se prikazujejo v obliki stolpčev in kot številске vrednosti. Vsaka slika ima glavo, v kateri se izpisuje ime prikazane slike, datum in čas. Na dnu vsake slike je glavni meni, ki obsega deset funkcijskih tipk, preko katerih se izbirajo željeni prikazi in omogoča tudi izhod iz programa.

**Slika 3** prikazuje prvo sliko "Ulivanje", na kateri se prikazuje temperatura ulivanca v vmesni ponovci, teža



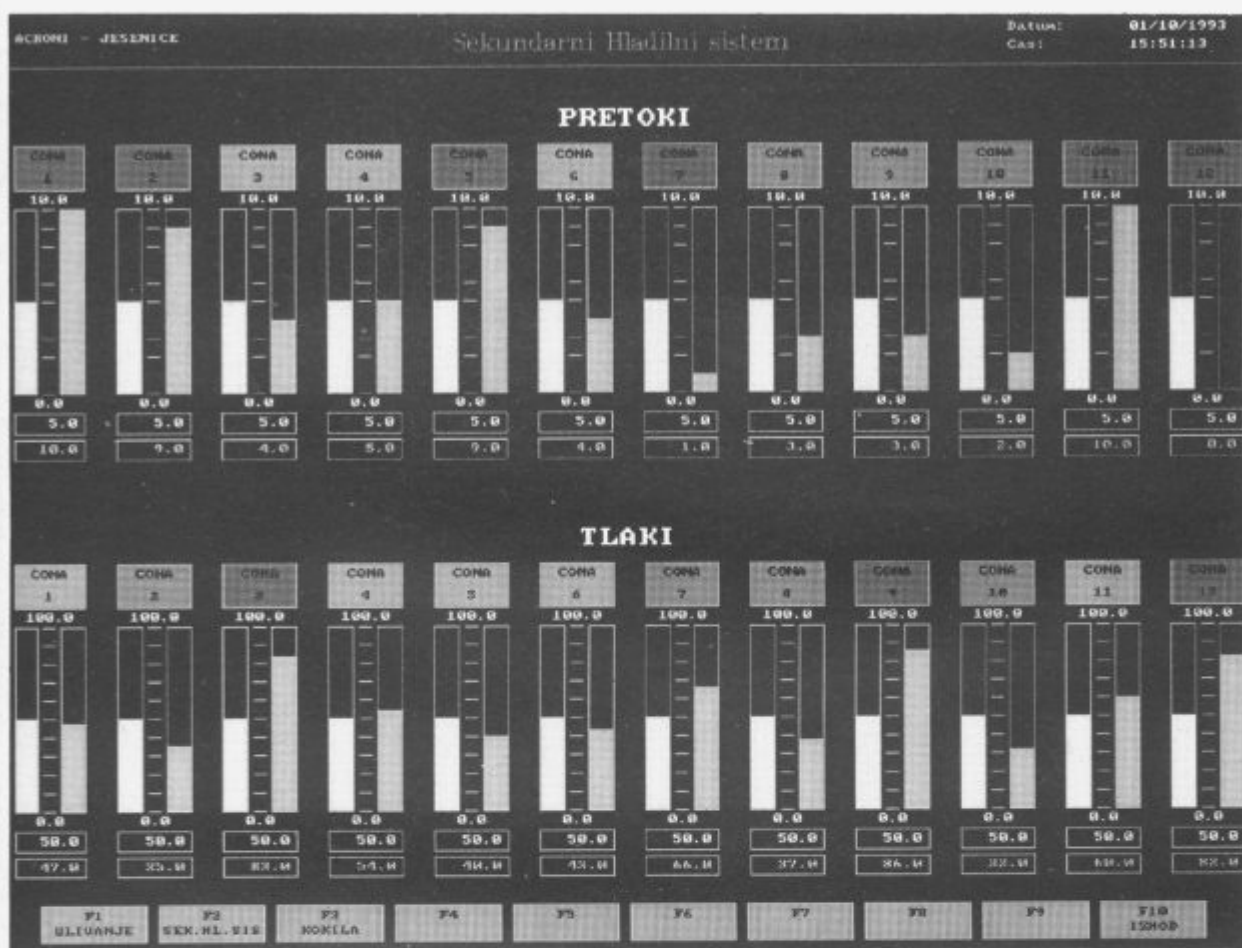
Slika 3: Slika "Ulivanje" (vrednosti parametrov niso realne)  
 Figure 3: Picture "Casting" (parameter values are not realistic)

materiala v ponovci in vmesni ponovci, ter temperatura hladila v dvanajstih conah vzdolž pomika ulivanca. Ti parametri se prikazujejo na sami shemi ulivanja. V obliki stolpičev in s številskimi vrednostmi se prikazujejo parametri hitrosti ulivanja ter tlak in pretok sekundarnega hladilnega sistema. Vsak parameter se prikazuje v dveh stolpcih in kot dve številski vrednosti. Prvi stolpec in zgornja številka vrednost sta sive barve in označujeta referenčno vrednost, desni stolpec in spodnja številka vrednost, ki sta cianidne barve pa prikazujeta trenutno vrednost danega parametra. Referenčna vrednost se lahko spreminja v odvisnosti od livnega programa. Vsak stolpec je razdeljen na deset delov. Na dnu stolpca je izpisana najmanjša vrednost stolpca, na vrhu stolpca pa največja vrednost, ki se lahko prikazuje še v obliki pomika stolpiča.

Do sedaj opisani parametri prikazani na sliki "Ulivanje" se merijo neposredno na merilnih mestih. Odvod toplote se ne more meriti neposredno, zato ga računamo

preko matematičnega modela. Parametri odvoda toplote se prikazujejo tudi na sliki "Ulivanje". Oblika ulivanca, s katerega se odvaja toplota je pravokotnik. Zaradi različnega odvoda toplote pri vseh štirih straneh kokile se podaja štiri parametre odvoda toplote, za vsako stranico posebej. Vsak parameter se tudi tu podaja v obliki stolpičev in kot številke vrednosti. Podaja se željena vrednost posameznega parametra in trenutna izračunana vrednost parametra. Dva parametra se podajata z vodoravnim, preostala parametra pa z navpičnim pomikom stolpiča. Podani sta tudi vrednosti obsega pomika stolpičev.

Druga slika prikaza parametrov "Sekundarni hladilni sistem" je prikazana na sliki 4. Ta slika obsega glavo in glavni funkciski meni ter prikaz pretokov in tlakov sekundarne hladilne vode v dvanajstih conah. Pretoki in tlaki sekundarne vode so prikazani v obliki stolpičev in kot številke vrednosti. Vsak pretok in tlak je označen s kvadratom z opisom cone. Barva kvadrata se spreminja



Slika 4: Slika "Sekundarni hladilni sistem" (vrednosti parametrov niso realne)

Figure 4: Picture "Secondary cooling system" (parameter values are not realistic)

glede na nastavljeno in dejansko vrednost parametra v posamezni coni. Parametri se tako prikazujejo v štirin-dvajsetih enotah.

Enota prikaza tlaka ali pretoka v posamezni coni obsega dva stolpična prikaza, dva prikaza v obliki številčne vrednosti in barvasto oznako odstopanja od željene vrednosti. Vsak parameter je podan s tremi obsegi. Najozži obseg je obseg dovoljenega odstopanja in je označen kot zelena barva pri oznaki cone. Drugi obseg - tolerančni obseg podaja vrednosti, ki so na meji med dovoljenim odstopanjem in odstopanjem, ki zahteva trenutno ukrepanje - oranžna barva. Tretji obseg je obseg nedovoljenih vrednosti - rdeča barva, ki tudi določa obseg pomika stolpiča. Vsak parameter je podan z željeno vrednostjo - siva barva in dejansko vrednostjo - cianidna barva. Stolpiči so razdeljeni na deset delov in imajo izpisano najmanjšo in največjo vrednost, ki jo še lahko prikazujejo. Prikaz vrednosti s številskimi vrednostmi ni omejen.

#### 4 Zaključek

Programski paket pomaga operaterju pri njegovem delu in je kvaliteten pripomoček ekspertu, pa naj bo to sama analiza tekočega ulivanja ali spoznavanje zakonitosti odvisnosti parametrov med samim ulivanjem. Programski paket je zgrajen tako, da bo v bodoče povezan z ekspertnim sistemom na podlagi računalniškega programa za prenos toplote in snovi, računalniškega programa za prenos toplote, snovi, gibalne količine in sestavin med kontinuiranim ulivanjem, ter računalniškega programa za regulacijo livne naprave, ki bo svetoval operaterju pri pripravi livnega programa in pri samem izvajanju ulivanja.

#### Osnovni viri

- E. Laitinen: On the Simulation and Control of the Continuous Casting Process, Report 43, University of Jyväskylä, Department of Mathematics, 1989.

- <sup>2</sup> B. Šarler: Prenos toplote in snovi pri kontinuirnem ulivanju, Projektna dokumentacija, Ljubljana 1991.
- <sup>3</sup> B. Šarler, B. Mavko, A. Stritar, A. Košir: Prenos toplote in snovi pri kontinuirnem ulivanju; Faza 1: Impol Slovenska bistrica, IJS Delovno poročilo 6390, Ljubljana 1992.
- <sup>4</sup> U.S. Nuclear Regulatory Commission: Clarification of TMI Action Plan Requirements, NUREG-0737 Supplement No. 1, Washington 1982.
- <sup>5</sup> U. S. Nuclear Regulatory Commission: Man-Machine Interface Issues in Nuclear Power Plants, NUREG/CR--5348, Washington 1989.
- <sup>6</sup> U. S. Nuclear Regulatory Commission: A Status Report Regarding Industry Implementation of Safety Parameter Display Systems, NUREG-1342, Washington 1989.

#### **Zahvala**

Zahvaljujemo se dipl. ing. Mojci Sabolič iz Impol Slovenska Bistrica za uspešno sodelovanje pri razvoju grafičnega paketa za prikaz parametrov kontinuiranega ulivanja in za njen prispevek pri izvedbi aplikacije projekta "Prenos toplote in snovi pri kontinuirnem ulivanju" za Impol Slovenska Bistrica.

# Razvoj in preiskava domačih kompleksnih cepiv za sivo litino z lamelastim grafitom

## Development and Analysis of Domestic Complex Inoculants for Grey Cast Iron with Flake Graphite

V. Uršič, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani,*

I. Surina, S. Semenič, *Tovarna dušika Ruše,*

M. Tonkovič-Prijanovič, *Belt Črnomelj*

*Rezultati kemijske in metalografske analize cepiv ter opis njihovega obnašanja v talilnem mikroskopu.*

*Ključne besede: cepiva, siva litina*

*The results of chemical and metallographic analysis of inoculants are given as well as the description of their behaviour in high-temperature microscope*

*Key words: inoculants, grey cast iron with flake graphite,*

### 1 Uvod

Cepiva - kompleksne zlitine - so nepogrešljiv material za proizvodnjo kakovostne sive litine, ker omogočajo doseganje ustreznih mikrostrukturnih značilnosti in lastnosti sive litine. Že vrsto let jih razvijajo v Tovarni dušika Ruše; namenjena so domači livarski industriji, uspešno pa jih prodajamo tudi na zahtevnih tujih tržiščih.

V okviru triletnega razvojno - raziskovalnega projekta: "Razvoj in implementacija sodobnih zlitin za livarstvo in jeklarstvo", za katerega je dala pobudo Tovarna dušika Ruše, sofinancira pa ga tudi Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, smo v prvem delu<sup>1</sup> podrobneje preiskali vzorce devetih domačih kompleksnih cepiv in enega tujega. Kemijska sestava in mikrostrukturne značilnosti cepiv in nodulatorjev so bile v predhodnih raziskavah že večkrat obravnavane<sup>2,7</sup>, tako da smo sedaj posebno pozornost namenili njihovem obnašanju v talilnem mikroskopu, saj lahko iz tega z dokajšnjo zanesljivostjo sklepamo kako bo potekalo njihovo raztapljanje v talinah.

### 2 Delo in rezultati

Vzorci cepiv smo želeli pred njihovim preiskovanjem v livarnah podrobneje analizirati in preiskati. Učinek in namembnost posameznega cepiva sta med drugim namreč precej odvisna od njegove kemijske sestave, konstitucije in od raztapljanja oziroma taljenja v talini.

#### 2.1 Kemijska sestava preiskovanih cepiv

S podrobno kemijsko analizo preiskovanih cepiv smo poleg količine silicija in železa, ki predstavljata osnovo

tovrstnih zlitin, določili tudi količinski delež nekaterih namensko dodanih elementov: Ba, Zr, Mg, Ca, Mn, Al, CeMM (tabela 1). Prevladujoči element v cepivih je silicij. Njegova količina je med 65 in 75 mas. %, le v cepivu RC 2 ga je samo 48 mas. %. Glede na delež silicija in železa v njih, smo cepiva prikazali v sistemu Fe - Si (slika 1). Količina barija je od 0.25 preko 2.6 in 4.3 do 6.1 mas. %. Cirkonija je med 1.9 in 4.8 mas. %. Mangan je prisoten v enem cepivu z barijem (RBM 59) in v dveh cepivih s cirkonijem (RZM 33, RZM 55) in ga je med 2.5 in 6.3 mas. %. V cepivu RC 2 je prisotnega 2.5 mas. % magnezija in 0.40 mas. % CeMM. V vseh cepivih sta prisotna tudi aluminij in kalcij; količina prvega je med 0.60 in 1.80 mas. %, drugega pa od 0.50 preko 1.50 do 3.60 mas. %. Tuje cepivo SB 5 lahko glede na količino barija v njem primerjamo z ruškim cepivom RB 25.

#### 2.2 Opredelitev mikrostrukturnih značilnosti

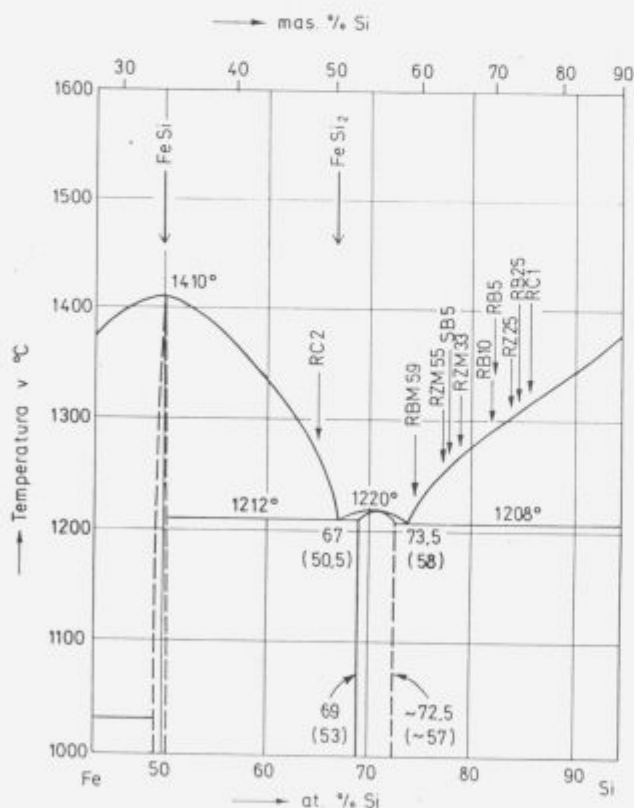
Za ugotavljanje porazdelitve elementov in sestave različnih faz smo modifikatorje podrobneje pregledali z optičnim mikroskopom in elektronskim mikroanalizatorjem. Praviloma smo morali v vzorcih pregledati po več področjih, saj gre za zelo nehomogene zlitine, strjene v neravnotežnih pogojih.

Kot primer navajamo fazno analizo modifikatorja RZ 25. Zanj je značilno, da vsebuje velik delež silicija - okoli 72 mas. %, glavni legirni element v njem pa je cirkonij, ki ga je okoli 3.3 mas. %. Na sliki 2 je posnetek značilne mikrostrukture. V temnejši osnovi, ki jo sestavljata dve fazi, so svetlejšje lamele. Z mikroanalizatorjem smo ugotovili, da sestavljata osnovo silicij (ta se pri strjevanju prvi izloči iz taline) in FeSi<sub>3</sub> (slika 3). Lamelle, ki so ostro ločene od osnove, sestavlja cirkonij. Ta je prednostno vezan na železo v eni izmed intermetalnih spojin, ki topi nekaj silicija in sicer

**Tabela 1:** Kemijska sestava preiskovanih cepiv (mas.%)

**Table 1:** Chemical Composition of Investigated Inoculants (mass %)

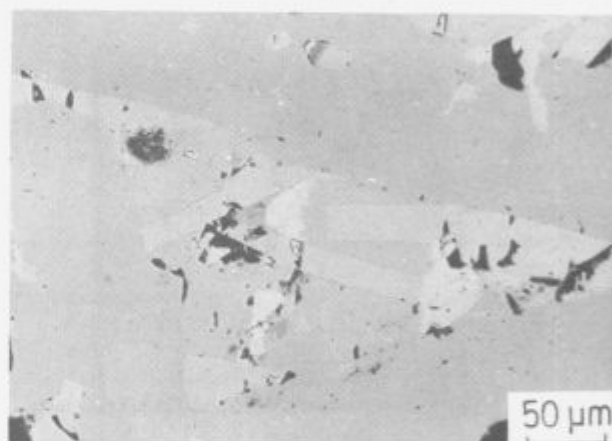
Modifikator	Si	Al	Ca	Ba Zr Mg CeMM Mn Fe					
				(mas. %)					
RB 25	79.9	1.59	0.9	2.59	-	-	-	-	ostalo
RB 5	69.6	1.82	1.7	6.09	-	-	-	-	ostalo
RB 10	69.4	1.71	1.4	0.25	-	-	-	-	ostalo
RZ 25	71.9	1.80	1.07	-	3.32	-	-	-	ostalo
RC 1	74.8	1.60	2.84	-	1.88	-	-	-	ostalo
RC 2	48.0	0.89	1.21	-	2.23	2.50	0.40	-	ostalo
RBM 59	59.8	1.77	3.60	4.36	-	-	-	6.26	ostalo
RZM 59	64.8	1.38	0.72	-	3.08	-	-	2.48	ostalo
RZM 55	62.4	0.60	0.54	-	4.75	-	-	5.42	ostalo
SB 5	63.0	1.58	1.23	2.32	-	-	-	-	ostalo



**Slika 1:** Izrez iz faznega diagrama Fe - Si

**Figure 1:** Binary Phase Diagram Fe - Si

v obliki heterogenega zloga, nastalega v nazadnje strjenih področjih. V pregledanem območju se pojavljajo še večji vključki iz spojin kalcija in aluminija.



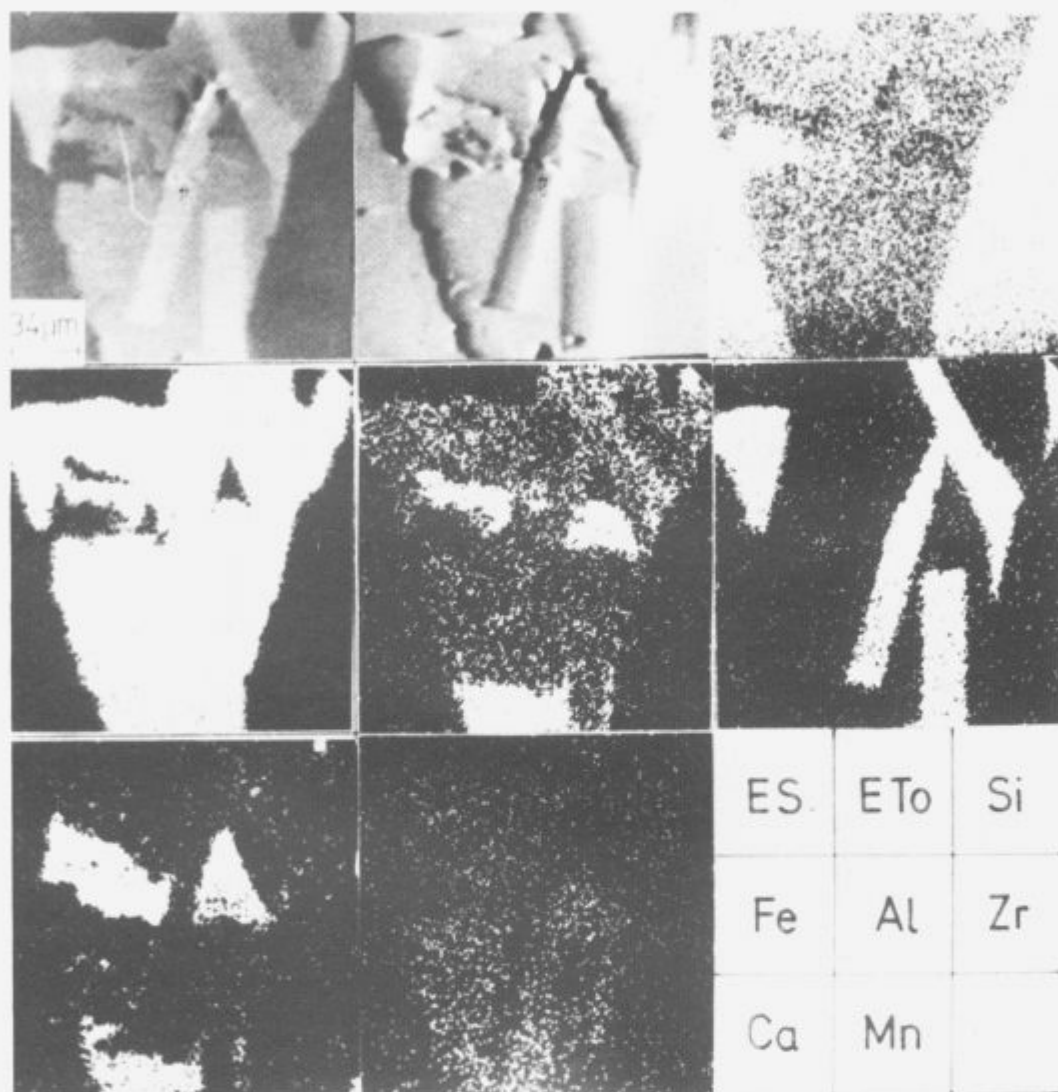
**Slika 2:** Mikrostruktura cepiva RZ 25 (nejedkano)

**Figure 2:** Microstructure of Inoculant RZ 25 (Unetched)

### 2.3 Raziskava taljenja cepiv

Potek raztapljanja oziroma taljenja cepiva v talini občutno vpliva na proces in učinek cepljenja. Doslej so zato obnašanje cepiv po vnosu v talino že velikokrat obravnavali /8/ in predpostavili več možnih mehanizmov, s katerimi bi ga lahko zadovoljivo pojasnili. Nas pa je zanimalo, kako se cepivo obnaša pri segrevanju do višjih temperatur neodvisno od medija, kateremu je dodan in če lahko tudi na ta način pridemo do uporabnih ugotovitev.

Preiskave smo opravili s talilnim mikroskopom, kjer smo za posamezna cepiva določali temperaturo, pri kateri se je začelo mehčanje in nataljevanje ter temperaturo, pri kateri je prišlo do popolnega staljenja vzorcev. Ti so bili v kosovnati obliki in smo zato lahko v talilnem mikroskopu segrevali posamezna kompaktna, ustrezno velika zrna.



Slika 3: SEM - posnetek cepiva RZ 25 (mesto s slike 2)

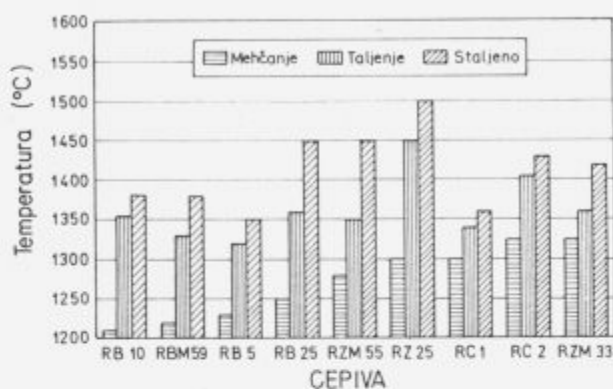
Figure 3: SEM Micrograph of Inoculant RZ 25 (Area from figure 2)

Na **sliki 4** so preiskovani modifikatorji razvrščeni po temperaturah začetka mehčanja. Najnižje temperature (1220-1250°C) smo ugotovili pri modifikatorjih z barijem, višje (1280-1325°C), pa pri modifikatorjih s cirkonijem. Temperature, pri katerih so se začeli vzorci natanjevali, so med 1330 in 1360 °C. Izraziteje odstopata modifikatorja RC 2 in RZ 25, pri katerih je bila ta temperatura precej višja - 1405 oz. 1450°C.

Na **sliki 5** pa so isti modifikatorji razvrščeni po temperaturah, pri katerih so se popolnoma stali - trdno zrno je prešlo v kapljico. Pri nekoliko nižjih temperaturah (1350-

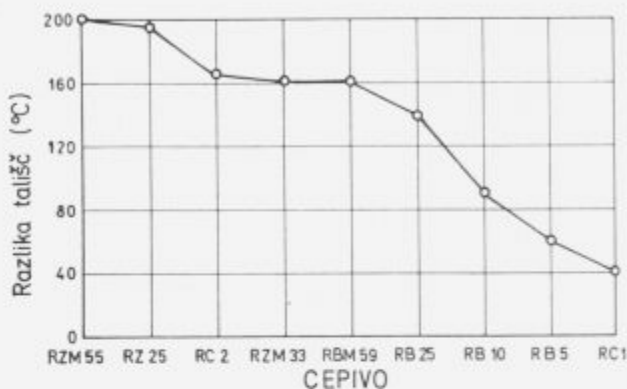
-1380°C) so se stali vzorci z barijem, pri višjih (1420-1500°C) pa vzorci s cirkonijem. Predpostavljamo, da večja vsebnost cirkonija in mangana zviša tališče cepiv.

Tališča večkomponentnih cepiv, določena v talilnem mikroskopu so bila v vseh primerih višja od tališč, ki izhajajo iz binarnega faznega diagrama Fe-Si. Ta razlika je od 40 do 200°C. Manjše razlike (60-140°C) ugotavljamo pri modifikatorjih z barijem, večje (160-200 °C) pa takrat, ko sta v zlitini cirkonij in mangan (**slika 6**). Občutne razlike pripisujemo večkomponentni kompleksni sestavi preiskovanih modifikatorjev, s čemer je povezana različna stabil-



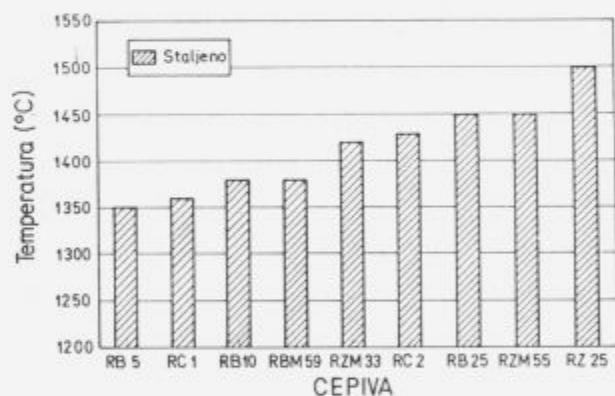
Slika 4: Cepiva, razvrščena po temperaturi, pri kateri se začnejo mehčati

Figure 4: Inoculants vs. Softening Temperature



Slika 6: Razlika med tališči, določenimi s talilnim mikroskopom in tališči po faznem sistemu Fe - Si (°C)

Figure 6: Difference between Melting Points of Inoculants Determined by High-Temperature Microscope and Melting Points According to the Binary Phase Diagram Fe - Si (in °C)



Slika 5: Cepiva, razvrščena po temperaturi, pri kateri se povsem stalijo

Figure 5: Inoculants vs. Melting Temperature

nost pri povišanih temperaturah. Te razlike se bodo pozneje prav gotovo odrazile tudi pri poteku raztapljanja cepiva v talini ter pri intenzivnosti in trajanju cepilnega učinka, ki ga bomo ugotavljali pri našem nadaljnjem delu.

### 3 Zaključek

V okviru večletnega projekta, ki zajema področje izdelave in uvajanja sodobnih domačih cepiv, smo opravili načrtovan obseg raziskav za prvo leto. Preiskali smo deset vzorcev zelo različnih zlitin na osnovi FeSi, katerim so med drugim dodani cirkonij, barij in mangan. Določili smo njihovo kemijsko sestavo in analizirali mikrostrukturo. Z delom na talilnem mikroskopu smo ugotovili, da se različni modifikatorji pri segrevanju različno obnašajo, kar povezujemo z njihovo kompleksno kemijsko sestavo.

Z nadaljnjim delom, ko bomo v polindustrijskem obsegu preiskovali cepiva v eni izmed livarn kakovostne sive litine, si bomo naše znanje še razširili, tako da bomo lahko uporabnikom argumentirano priporočali ustrezna cepiva za posamezne vrste litin in za različno proizvodno - tehnološke pogoje.

### 4 Literatura

- V. Uršič, I. Surina, S. Semenič, M. Tonkovič-Prijanovič: Razvoj in uvajanje kompleksnih modifikatorjev - I. del, Projekt 42-0392: Razvoj in implementacija sodobnih zlitin za livarstvo in jeklarstvo, Poročila Inštituta za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani, avgust 1992,
- V. Uršič, Z. Malenšek, I. Surina, J. Koželnik, R. Jud, M. Strohmeier: Osvajanje proizvodnje modifikatorjev za sivo litino; Poročila metalurškega inštituta v Ljubljani, 1980, štev. 857,
- V. Uršič, Z. Malenšek, I. Surina, R. Jud, M. Strohmeier, J. Koželnik: Osvajanje proizvodnje modifikatorjev za sivo litino; Poročila metalurškega inštituta v Ljubljani, 1981, štev. 937,
- V. Uršič, Z. Malenšek, I. Surina, M. Tonkovič, I. Tertinek, A. Plesničar: Razvoj in preiskovanje kompleksnega cepiva C 2 za sivo litino; Poročila metalurškega inštituta v Ljubljani, 1986, štev. 030,
- V. Uršič, S. Spaič: Raziskava nodulatorjev za proizvodnjo sive litine s kroglastim grafitom; Rudarsko-metalurški zbornik 1983/4, str. 421 - 431,
- V. Uršič, Z. Malenšek, I. Surina, J. Požar: Domači nodulator za Inmold-postopek; Livarski vestnik 1985, štev. 3, str. 84 - 96,
- V. Uršič, Z. Malenšek, I. Surina, M. Strohmeier: Domači



nodulator za Flotret-postopek; Livarski vestnik 1987, števil. 1, str. 1 - 11,

- <sup>8</sup> J.Müller, W.Siefer: Entwicklung wirksamer Impftechniken zur Erreichung fehlerfreier Gussstücke aus Gusseisen mit Lamellengraphit und Gusseisen mit Kugelgraphit mit guten mechanischen Eigenschaften unter Ausnutzung strömungstechnischer Möglichkeiten-Teil 1; Giessereiforschung 45(1993) Nr. 3, str. 92 - 98,



## Uvajanje programske opreme za procesno vodenje na potisno peč

### Introduction of Software for the Process Control on the Pusher Type Furnace

T. Kolenko, M. Hodošček, T. Šuštar, Univerza v Ljubljani, Ljubljana

B. Glogovac, IMT, Ljubljana

*Raziskava obravnava uvajanje programske opreme za zajemanje in obdelavo merilnih signalov ter nadzor ogrevanja plošč v potisni peči. Izdelava programske opreme temelji na meritvah dvajsetih obratovalnih parametrov potisne peči in petih temperatur v testni plošči, posnetih s sistemom za zajemanje meritvenih podatkov med procesom ogrevanja. S pomočjo teh podatkov simuliramo na osebni računalniku testne fizikalne veličine, ki aproksimirajo realne obratovalne razmere. Simulirane obratovalne razmere prenašamo preko vmesnika RS-232 na drug osebni računalnik, na katerem je programska oprema za izračun trenutne porabe kemijske toplote goriva, temperaturne porazdelitve kot tudi akumulacije toplote v ploščah in iz teh postavk trenutnega izkoristka kemijske toplote goriva v realnem času.*

*Ključne besede: procesna simulacija, osebni računalnik, vmesnik RS-232*

*The research deals with an applicability of the data acquisition and on-line handling software for monitoring the slabs reheating in the pusher type furnace. The development of the software is based on the measurements of twenty process parameters of the pusher type furnace and five temperatures in the test slab obtained by the data acquisition system. By the use of these data test physical quantities approximating real performance conditions are simulated. The simulated performance conditions are transferred over the RS-232 interface to another PC computer, which calculates on-line the chemical heat of fuel, temperature distribution in the slabs, heat accumulated in the slabs and from those items the instantaneous efficiency of chemical heat of fuel.*

*Key words: process simulation, PC computer, interface RS-232*

#### 1 Uvod

Uvajanje programske opreme za procesno vodenje na potisno peč je zahtevna naloga. Programska oprema mora zagotoviti nadzor nad temperaturno porazdelitvijo v ploščah vzdolž peči in učinkovitostjo uporabe kemijske toplote goriva. Zato smo razvili v okviru procesne opreme program za zajemanje in pretvarjanje signalov senzorjev ter program za računanje temperaturne porazdelitve in akumulirane toplote ter porabe kemijske energije goriva. Zbrali smo podatke o zaslonkah in merilnih pretvornikih, ki so montirani na peči za nadzor porabe plina ter izračunali ustrezne pretvorne faktorje za preračunavanje tokovnih merilnih signalov v  $\text{m}^3/\text{h}$  in izdelali matematični model ogrevanja plošč.

Med procesom ogrevanja poraba goriva niha iz različnih vzrokov. Zato je s stališča nadzora optimalne porabe goriva smiselno uvesti trenutni termični izkoristek, ki ga računamo s pomočjo meritev porabe plina in matematičnega modela ogrevanja plošč v potisni peči.

Za globinske peči je podal ustrezno termodinamično analizo ogrevanja kovin z definicijo trenutnega termičnega izkoristka že E. Kostowski<sup>1</sup>. Podobno predvidevajo znižanje specifične porabe energije na potisni peči in dveh pečeh z dviznimi mizami v valjarni firme Krupp Stahl AG z uvedbo stalnega izračunavanja toplotne bilance v procesno vodenje peči<sup>2</sup>.

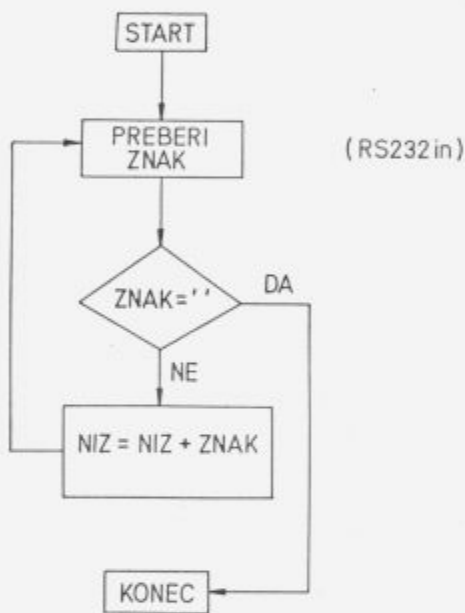
Model, s katerim opisujemo proces ogrevanja, upošteva dolžino peči, način in lastnosti obzidave peči, debelino plinske plasti, sestavo dimnih plinov, razmerje notranjega površja peči in površja vložka, enostransko in dvostransko ogrevanje v peči, emisijski koeficient, toplotno prevodnost in specifično toplotno vložka kot funkcije temperature in temperaturno porazdelitev površja sten vzdolž peči. Podrobno je opisan v nekaterih predhodnih člankih.<sup>3,4,5,6</sup>

Raziskava je obsegala izdelavo matematičnega modela za delo v realnem času in vgraditev modela v programsko opremo za avtomatsko akvizicijo in preračunavanje signalov merilnih

pretvornikov. Graditi model za delo v realnem času na delujočem sistemu ni smotno, ker lahko s tem motimo delovni proces. Zato smo na osnovi meritev obratovalnih parametrov razvili simulator testnih pogojev, ki aproksimirajo realne obratovalne razmere v potisni peči. S pomočjo simulatorja je možno sprotno testiranje razvoja programske opreme za spremljanje toplotno tehničnih parametrov v realnem času.

## 2 Eksperimentalno delo

Raziskava je v okviru eksperimentalnega dela obsegala zajemanje 25 signalov merilnih pretvornikov na peči s sistemom za akvizicijo meritvenih podatkov. Tipični zapis podatkov o obratovalnih parametrih s sistemom za akvizicijo meritev je v tabeli 1.



Slika 1. Podprogram "readw" za branje znakov na serijskem vhodu s funkcijo RS-232in

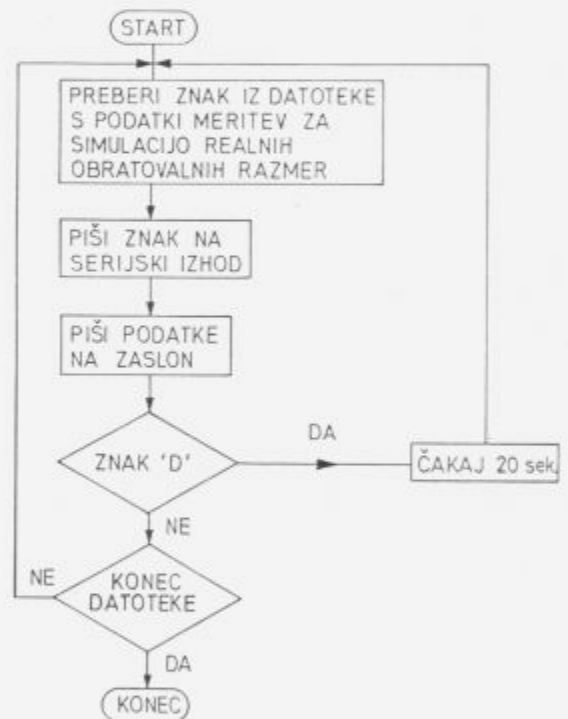
Figure 1. Procedure "readw" for reading characters on the serial port with the function RS-232in

## 3 Simulacija procesnega sistema za nadzor ogrevanja plošč

Simulacijo procesnega sistema sestavljajo dva osebna računalnika, ki sta povezana z vmesnikoma RS-232, ustrežna

programska oprema za komunikacijo med računalnikoma in matematični model procesa ogrevanja v potisni peči. Prvi računalnik deluje kot simulator testnih fizikalnih veličin, ki aproksimirajo realne obratovalne razmere v potisni peči.

Realne obratovalne razmere so zapisane v obliki merilnih signalov v datoteki na trdem disku, kamor smo jih prepisali iz sistema za akvizicijo merilnih signalov, s katerim smo posneli podatke med prehodom testne plošče skozi potisno peč. Z ustreznim programom beremo podatke o realnih obratovalnih razmerah iz datoteke na trdem disku in jih pošiljamo preko vmesnika RS-232 na drug osebni računalnik. Na tem računalniku je programska oprema za sprejem meritvenih podatkov in direkten izračun trenutne porabe kemijske toplote goriva, temperaturne porazdelitve kot tudi akumulacije toplote v ploščah in iz teh postavk trenutnega izkoristka kemijske toplote goriva. Sprejeti podatki so v enakem formatu, kot ga ima sistem za akvizicijo meritvenih podatkov, kar omogoča enostaven prenos procesnega nadzora na potisno peč.



Slika 2. Program "DATALOG" za pisanje znakov na serijski izhod

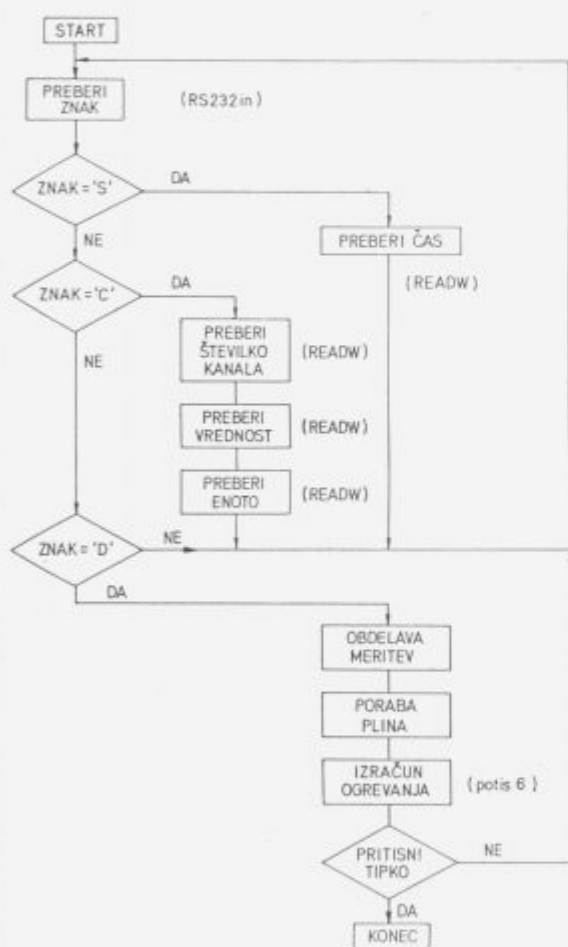
Figure 2. Program "DATALOG" for writing characters on the serial port

Tabela 1. Tipični zapis podatkov o obratovalnih parametrih s sistemom za akvizicijo podatkov  
Table 1. Typical data record of process parameters by the use of data acquisition system

S	T 1	08:04:23.8	C 001	1253.83	STC	C 002	1251.22	STC	C 003	01311.6	STC	
C	004	01320.6	STC	C 005	01310.0	STC	C 006	01309.9	STC	C 007	04.4869	mAd
C	008	04.7289	mAd	C 009	05.1241	mAd	C 010	05.6239	mAd	C 011	04.2012	mAd
C	012	04.3756	mAd	C 013	04.4339	mAd	C 014	04.7129	mAd	C 015	04.0674	mAd
C	016	04.1985	mAd	C 017	04.7355	mAd	C 018	05.0876	mAd	C 019	11.0479	mAd
C	020	05.0870	mAd	C 021	0052.40	dgC	C 022	0088.45	dgC	C 023	0055.23	dgC
C	024	0054.70	dgC	C 025	0065.33	dgC	D	T 1				

Za branje posameznih besed smo napisali podprogram "readw", ki ustreza formatu prejetih podatkov (slika 1). Podprogram prebere s pomočjo funkcije za branje znak na serijskem vhodu in ga doda nizu. To ponavlja toliko časa, dokler ni znak enak presledku. V nizu zbrani znaki predstavljajo besedo.

Podatke beremo iz datoteke na disku prvega računalnika znak za znakom in jih pišemo na serijski izhod s pomočjo ustreznega programa (slika 2). Obenem razbiramo posamezne skupine znakov in jih izpisujemo na zaslon zaradi kontrole. Ko je odposlana skupina znakov, ki jih prikazuje tabela 1, je programiran zastoj pošiljanja nekaj sekund, da drugi računalnik lahko prispele podatke razbere v posamezne veličine in izvede račun ogrevanja (slika 3).



Slika 3. Program "ANAL19" za branje znakov na serijskem vhodu in izračun ogrevanja.

Figure 3. Program "ANAL19" for reading characters on the serial port and heating calculation.

Na drugem računalniku uporabimo program ("ANAL19"), s katerim razbiramo podatke prebrane na serijskem vhodu (Slika 3).

V primeru, da je prebrani znak "S", razberemo s podprogramom "readw" nadaljnje znake, ki prispejo na serijski

vhod, kot čas začetka meritev na kanalih sistema za akvizicijo meritev. V primeru, da je prebrani znak "C", razberemo s podprogramom "readw" znake do prvega presledka, ki jih shranimo v spremenljivko številka kanala. Naslednji niz znakov shranimo v spremenljivko vrednost. Zadnji niz znakov shranimo v spremenljivko enota. Ko je prispel znak enak "D" zaključimo z dešifracijo podatkov, in začnemo z njihovo obdelavo. Podatke na kanalih 8, 10, 12, 14, 16 in 18 npr. preračunamo v "m<sup>3</sup>/h", seštejemo in kot skupno porabo plina prenesemo v podprogram za izračun ogrevanja vseh plošč v peči in trenutnega termičnega izkoristka.

#### 4 Rezultati raziskave

Rezultat raziskave je programska oprema za spremljanje procesa ogrevanja plošč v potisni peči s stališča neoporečnosti ogrevanja in gospodarnosti porabe goriva za ogrevanje v realnem času. V programski opremi smo povezali avtomatsko akvizicijo signalov merilnih pretvornikov, njihovo nadaljnjo obdelavo v ustrezne fizikalne veličine in matematični model ogrevanja. Podatki meritev in rezultati matematičnega modela omogočajo izračunavanje trenutnega termičnega izkoristka t.j. deleža akumulirane toplote v ploščah v razmerju do kemijske toplote goriva. Na koncu članka je prikazan izsek iz obširnega računalniškega izpisa simulacije ogrevanja v realnem času. Meritve potekajo na vsaki dve minuti. Račun ogrevanja poteka vedno od začetka zadnjih dveh minut. V izpisu je številka kanala, enota fizikalne veličine in vrednost. Ob vsakem pomiku izpišemo zgodovino ogrevanja plošče, ki je prišla iz peči. Za vsako polje peči je v prvi vrsti izpisano za ploščo:

- čas bivanja plošče v polju,
- povprečna temperatura plošče,
- največja temperaturna diferenca v plošči,
- toplotna prevodnost in specifična toplota,
- temperatura sten peči,
- temperatura na spodnjem in zgornjem površju plošče,
- izračunana toplotna prestopnost in temperatura dimnih plinov nad ploščami,
- izračunana toplotna prestopnost in temperatura dimnih plinov pod ploščami,

in v drugi vrsti:

- akumulacija toplote v plošči v posameznem polju,
- vsota akumulirane toplote v plošči,
- akumulacija toplote v vseh ploščah, ki so v peči, ko se opazovana plošča nahaja v posameznem polju,
- poraba plina v času bivanja plošče v posameznem polju in ustrezna kemijska toplota,
- termični izkoristek kemijske toplote.

Porabo plina v m<sup>3</sup>/h prenesemo v podprogram za račun ogrevanja, kjer poteka računanje temperaturnega profila in akumulirane toplote na 5 sek vedno od začetka do konca zadnjih dveh minut. Porabo plina vsakih 5 sek seštevamo od pomika do pomika. Po vsakem pomiku jo postavimo zopet na 0.

V prikazanem izpisu lahko preverimo pravilnost časovnega izpisovanja. Ko so bili izpisani rezultati 50. pomika, je ostalo do konca zadnjih dveh minut še 30 sekund. Nato so sledile 4 meritve na 2 minuti. Zadnji dve minuti sta v intervalu od 30 + 3×120 = 390 do 510 sekund od predhodnega pomika. V tem

intervalu je nastopil po 420 sekundah, kot je razvidno iz podatka o trajanju bivanja plošče v 21. polju, 51. pomik. Do konca zadnjih dveh minut, do koder poteka račun ogrevanja, je torej minilo od 51. pomika še 90 sekund, kar se ujema s podatkom na koncu izpisa.

## 5 Sklep

Razvoj programske opreme za nadzor ogrevanja plošč in gospodarnosti porabe goriva v potisni peči temelji na meritvah signalov merilnih pretvornikov, ki so bili posneti s sistemom za akvizicijo meritvenih podatkov na peči v realni velikosti. Pri razvoju je bil povdarek na pripravi programa za delo v realnem času. V ta namen smo sestavili simulator testnih signalov merilnih pretvornikov, ki aproksimirajo realne obratovalne razmere. Simulacijo nadzora sestavljata dva osebna računalnika povezana preko serijskega vmesnika RS-232. Sistem za akvizicijo merilnih signalov, osebni računalnik in programsko opremo je možno uporabiti na peči v realnem času ali tudi za naknadne analize procesa ogrevanja.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> Kostowski: Minimaler Brennstoffverbrauch beim Erwärmen von Metallen, Gas wärme international, Band 27 (1978), Heft 10, 558-563
- <sup>2</sup> Brod H., G. Thiemann, H. Voigt in D. Wick: Optimierung der Wiedererwärmungsöfen des Warmbreitbandwalzwerkes der Krupp Stahl AG, Stahl und Eisen 112 (1992) Nr. 8, 41-52
- <sup>3</sup> Kolenko T., B. Sicherl, B. Glogovac, A. Mandelc, B. Brudar: A Simulation of Heating Process in the Pusher Furnace for the Determination of the Furnace Throughput, 1<sup>st</sup> European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, Lizbona, 1988
- <sup>4</sup> Kolenko T., M. Hodošček, B. Glogovac, A. Mandelc, P. Sekloča: Računalniški model ogrevanja plošč v potisni peči, Zbornik 39. posveta o metalurgiji in kovinskih gradivih, Ljubljana 1988
- <sup>5</sup> Kolenko T., B. Glogovac, D. Novak, D. Žagar, B. Omejc: Konceptualna rešitev procesnega vodenja ogrevanja vložka v potisni peči, Kovine zlitine tehnologije, 26, (1992) št. 1-2
- <sup>6</sup> Kolenko T., M. Debelak, B. Glogovac: Ugotavljanje začetnega temperaturnega stanja vročih plošč pri zalaganju v potisno peč, ŽEZB, 25 (1991) 2

## IZSEK IZPISA ZGODOVINE OGREVANJA PLOŠČ IN OBDELAVE MERILNIH SIGNALOV

Izpisal za 50.-ti pomik

časovni interval od pomika 30.000 sek

poraba: 13.7 m<sup>3</sup>

Meritev: 274 12:37:39.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h
1230	1243	1310	1317	1309	1310	2618	325	6453	800	1367	193	2687
14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	Kanali
O2	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	% O2	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C
314	279	42	568	76	9	8	1327	1252	1332	1288	1293	

Konec meritev 274, Časovni interval od pomika: 150.0 sek, poraba: 72.0 m<sup>3</sup>

Meritev: 275 12:39:39.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h
1228	1245	1306	1316	1310	1310	2616	337	6610	817	1408	195	2717
14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	Kanali
m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	Pa	% O2	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C
342	266	41	580	75	8	8	1359	1265	1348	1328	1295	

Konec meritev: 275, Časovni interval od pomika: 270.0 sek, poraba: 132.3 m<sup>3</sup>

Meritev: 276 12:41:39.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h
1228	1245	1306	1316	1310	1310	2616	337	6610	817	1408	195	2717
14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	Kanali
m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	Pa	% O2	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C
342	266	41	580	75	8	8	1359	1265	1348	1328	1295	

Konec meritev: 276, Časovni interval od pomika: 390.0 sek, poraba: 192.5 m<sup>3</sup>

Meritev: 277 12:43:39.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h
1228	1245	1306	1316	1310	1310	2616	337	6610	817	1408	195	2717
14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	Kanali
m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	m3/h	Pa	% O2	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C	st.C
342	266	41	580	75	8	8	1359	1265	1348	1328	1295	

Konec meritev: 277

51. interval oz. slab:

čas = 539 min 0 s

odsek	min	s	t-	dif	lam	cp	pec	temperature	alfaz	tdplz	alfas	tdpls
1	21	0	130	38	50.3	497	760	141 158	51	833	43	742
			akumulacija	40	40	1351	kJ/kg	441 m <sup>3</sup>	2110	kJ/kg	eta:	64.1
2	13	0	190	40	48.9	523	762	201 219	56	838	47	746
			akumulacija	26	66	762	kJ/kg	243 m <sup>3</sup>	1164	kJ/kg	eta:	65.4
3	13	0	247	42	47.3	544	765	259 278	62	843	53	750
			akumulacija	26	93	753	kJ/kg	279 m <sup>3</sup>	1333	kJ/kg	eta:	56.5
4	11	0	299	42	45.8	560	768	318 328	68	847	64	812
			akumulacija	24	117	701	kJ/kg	248 m <sup>3</sup>	1184	kJ/kg	eta:	59.2
5	12	0	354	42	44.2	575	771	374 383	75	851	71	815
			akumulacija	27	144	776	kJ/kg	295 m <sup>3</sup>	1412	kJ/kg	eta:	55.0
6	12	0	407	43	42.6	591	775	428 437	83	854	78	819
			akumulacija	27	171	767	kJ/kg	317 m <sup>3</sup>	1516	kJ/kg	eta:	50.6

T. Kolenko: Uvajanje programske opreme za procesno vodenje na potisno peč

7	11	0	452	44	41.0	625	780	473	483	91	857	85	821
			akumulacija	24	195	700	kJ/kg	287	m3	1372	kJ/kg	eta:	51.0
8	12	0	501	47	39.3	671	800	526	533	102	874	98	850
			akumulacija	28	223	763	kJ/kg	325	m3	1554	kJ/kg	eta:	49.1
9	11	0	554	66	37.4	724	880	581	601	127	964	116	904
			akumulacija	31	254	698	kJ/kg	288	m3	1379	kJ/kg	eta:	50.6
10	12	0	623	95	34.7	827	970	659	690	162	1067	145	994
			akumulacija	43	297	761	kJ/kg	314	m3	1503	kJ/kg	eta:	50.6
11	34	0	810	166	26.3	784	1120	847	933	262	1224	212	1077
			akumulacija	154	451	1835	kJ/kg	727	m3	3475	kJ/kg	eta:	52.8
12	6	0	866	191	25.8	628	1180	926	1005	300	1291	257	1184
			akumulacija	31	482	294	kJ/kg	111	m3	532	kJ/kg	eta:	55.3
13	17	0	1039	142	28.0	652	1240	1094	1137	349	1319	324	1261
			akumulacija	103	585	885	kJ/kg	341	m3	1633	kJ/kg	eta:	54.2
14	12	0	1139	106	29.2	665	1280	1205	1208	379	1345	379	1348
			akumulacija	61	646	626	kJ/kg	242	m3	1158	kJ/kg	eta:	54.0
15	17	0	1215	50	30.1	672	1280	1247	1247	382	1317	382	1317
			akumulacija	53	699	892	kJ/kg	347	m3	1662	kJ/kg	eta:	53.7
16	12	0	1246	31	30.3	677	1280	1266	1266	287	1323	287	1323
			akumulacija	23	722	629	kJ/kg	253	m3	1209	kJ/kg	eta:	52.0
17	11	0	1254	24	30.3	678	1280	1247	1272	355	1298	0	0
			akumulacija	10	731	599	kJ/kg	243	m3	1162	kJ/kg	eta:	51.6
18	12	0	1259	24	30.3	679	1280	1251	1274	344	1294	0	0
			akumulacija	8	739	676	kJ/kg	284	m3	1357	kJ/kg	eta:	49.8
19	11	0	1262	21	30.4	679	1280	1255	1276	333	1291	0	0
			akumulacija	6	745	635	kJ/kg	292	m3	1398	kJ/kg	eta:	45.5
20	11	0	1265	17	30.4	680	1280	1259	1276	324	1290	0	0
			akumulacija	6	751	653	kJ/kg	307	m3	1470	kJ/kg	eta:	44.4
21	7	0	1267	16	30.4	680	1280	1261	1277	314	1290	0	0
			akumulacija	4	754	436	kJ/kg	208	m3	993	kJ/kg	eta:	43.9

časovnih korakov = 6, 651

Izpisal za 51.-ti pomik

časovni interval od pomika 90.000sek

poraba: 45.2 m3



# Celotna toplotna prestopnost na vložek pri ogrevanju plošč v potisni peči

## Total Heat Transfer Coefficient for Slab Reheating in the Pusher Type Furnace

B. Glogovac, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana*

T. Kolenko, B. Sicherl, F. Pavlin, *FNT Univerza v Ljubljani*

Raziskana je možnost določanja celotne toplotne prestopnosti pri ogrevanju plošč v potisni peči iz osnovnih zakonitosti prenosa toplote. Izračunane vrednosti temeljijo na matematičnem modelu procesa ogrevanja v peči in meritvah temperatur notranjega površja sten. Rezultati so prikazani za zgornje in spodnje cone peči v diagramih v odvisnosti od dolžine peči.

**Ključne besede:** celotna toplotna prestopnost, procesna simulacija, meritve

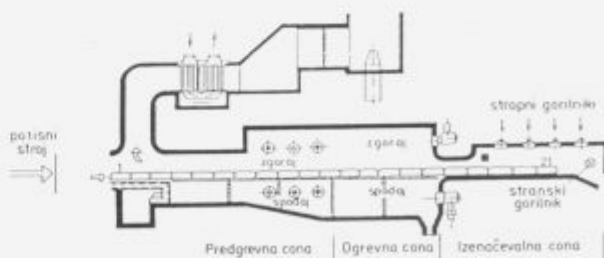
The feasibility study to calculate the total heat transfer coefficient for the slab reheating in the pusher type furnace from the first heat transfer principles has been carried out. The calculated values are based on the mathematical model of the reheating process in the furnace and measurements of inner surface wall temperatures. The results are given in diagrams for the top and bottom zones of the furnace as a function of furnace length.

**Key words:** total heat transfer coefficient, process simulation, measurements

### 1 Uvod

Ogrevanje slabov (plošč) v potisni peči ima vse značilnosti nestacionarnega procesa. Zaradi neenakomernega pomika ogrevanca skozi peč, in pogostih zastojev valjanja, ter pri zalaganju toplih konti ulitih slabov, poteka ogrevanje pri začetnih in robnih pogojih, ki jih ni možno v celoti zajeti z meritvami. Zato je poleg uporabe dodatnih merilnih senzorjev, merilnih pretvornikov in sistema za avtomatsko zajemanje in obdelavo podatkov bilo potrebno razviti model prenosa toplote na vložek, ki omogoča simulacijo poteka ogrevanja pri različnih obratovalnih pogojih. Potisna peč v valjarni Bluming - Štekel Acroni Jesenice je rekonstruirana tako, da so izboljšani samo posamezni deli konstrukcije peči. Zaradi prostorskih problemov in zahtevnosti investicije dolžina peči ni podaljšana. Na relativno kratki koristni dolžini peči (22m) je instalirano šest regulacijskih con z kombinacijo stropnih, čelnih in stranskih gorilnikov (Slika 1), kjer je izredno prisoten medsebojni vpliv posameznih con. Meritve so pokazale, da se v potisni peči slabi ogrevajo pri robnih in začetnih pogojih, ki so za to peč specifični in jih ni možno enostavno nadomestiti z literaturnimi podatki. Za verifikacijo uporabnosti modela so bile potrebne obsežne meritve in primerjave izračunanih in izmerjenih podatkov. Meritve temperature z vlečnimi termoelementi, pri hladno založenih slabih so omogočile verifikacijo modela prenosa toplote v peči in simulacijo poteka ogrevanja tudi pri tople založenih konti ulitih slabih. Pri reševanju omenjenih problemov smo izhajali iz fizikalnih zakonitosti prenosa toplote<sup>(1-4)</sup>

in možnosti izračuna temperature dimnih plinov iz bilance toplotnih tokov na notranjo površino stene peči. Osnovna prednost metode se kaže v zanesljivosti in uporabnosti rezultatov za računalniški nadzor in vodenje, saj temperaturo stene lahko v praksi merimo na več mestih po celotni dolžini peči s termoelementi. Pri meritvah je bilo potrebno poleg obstoječe stalno instalirane merilne opreme, uporabiti vrsto kontrolnih merilnih senzorjev in merilnih pretvornikov za kompletno analizo dimnih plinov, ter za meritve temperatur, pretokov in tlakov.



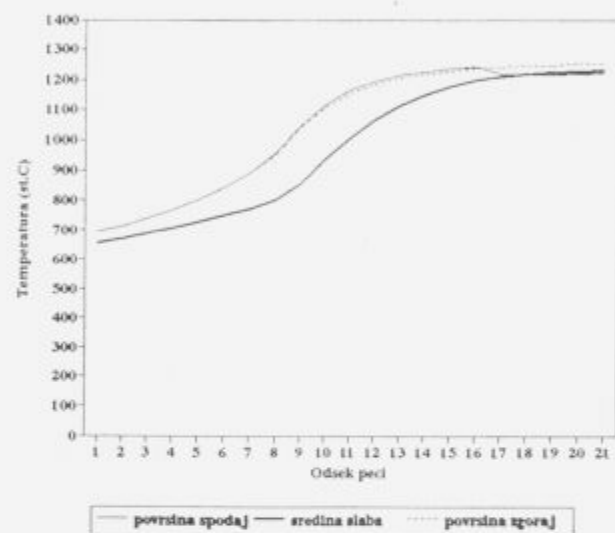
Slika 1. Prerez potisne peči

Figure 1. Section trough slab reheat furnace

### 2 Metode dela in rezultati

Začetne temperature porazdelitve v konti ulitem slabu pri zalaganju v potisno peč v vročem stanju, kot tudi potek

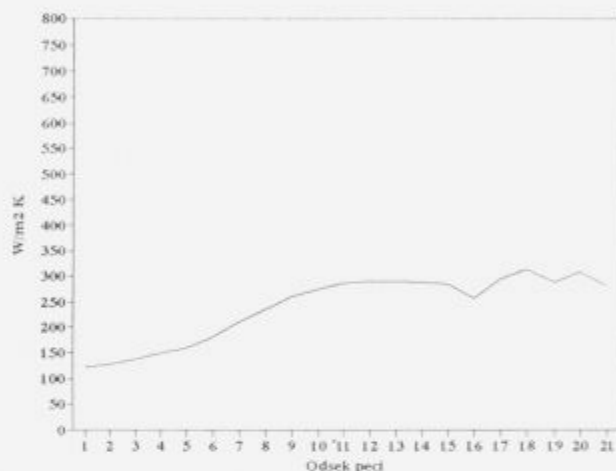
temperature na zgornji in spodnji površini ter po preseku slaba, ni mogoče meriti v pogojih normalnega obratovanja. Začetno temperaturno stanje slabov ni enolično ampak se spreminja odvisno od obratovalnih pogojev. Rezultati izračunov <sup>(3)</sup> kažejo, da pridejo slabi pred peč z enakomerno temperaturno porazdelitvijo, kar nam pri računalniškem vodenju potisne peči omogoča določiti začetno stanje z meritvijo temperature površja slaba. Velikost temperature je odvisna od časa, ki mine od trenutka zlaganja slabov pod prenosni pokrov in pogojev ohlajanja do transporta v peč. Na podlagi meritev temperatur toplih slabov neposredno pred zalaganjem v peč smo za simulacijo ogrevanja (Slika 2) računali z začetno povprečno temperaturo slaba 650°C.



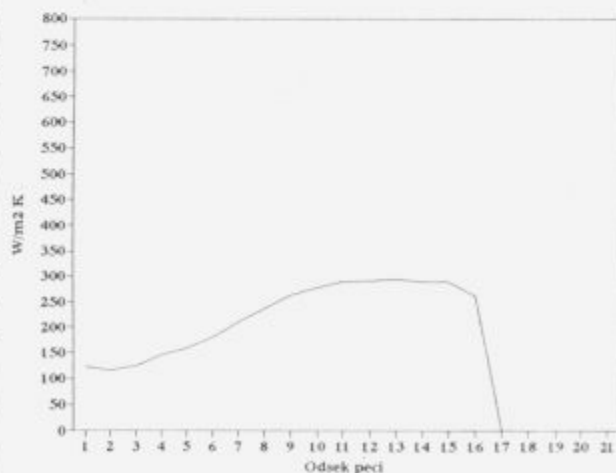
Slika 2. Izračunani potek ogrevanja slaba  
Figure 2. Calculated slab heating curves

Pri izračunu celotne toplotne prestopnosti na vložek povežemo dogajanja v sistemu - dimni plin - stena peči - vložek z matematičnim modelom prenosa toplote v vsakem posameznem segmentu peči. Potisno peč (Slika 1) razdelimo na segmente tako, da je število navideznih segmentov peči enako številu slabov v peči. Pozicije slaba v peči označimo od 1 na vstopu do 21 na izstopu. Tako je čas med pomiki enak času zadrževanja slaba v posameznem segmentu peči. Pri ogrevanju slabov v potisni peči nastopajo vsi trije načini prenosa toplote: prevajanje, konvekcija in sevanje. Za izračun toplotnega toka na zgornjo in spodnjo površino slaba v vsakem navideznem segmentu peči računamo temperaturo dimnih plinov iz bilance toplotnih tokov na steno peči. Za temperaturo površine slaba vzamemo temperaturo, ki jo je slab imel pri vstopu v segment peči. Temperaturo notranje površine stene peči merimo s termoelementom in v segmentih, kjer to ni možno z optičnim pirometrom ali z interpolacijo med merjenimi veličinami v sosednjih točkah. Na ta način je možno iz bilance toplotnih tokov na steno peči izračunati bilančno temperaturo dimnih plinov in celotno toplotno prestopnost na vložek v vsakem navideznem segmentu peči. Celotno toplotno prestopnost na vložek in temperaturni potek ogrevanja slaba smo simulirali za različne začetne pogoje od 500 do 700°C in porazdelitve toplotnih obremenitev posameznih con peči. Na slikah 2, 3 in 4 je prikazan

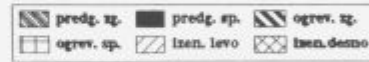
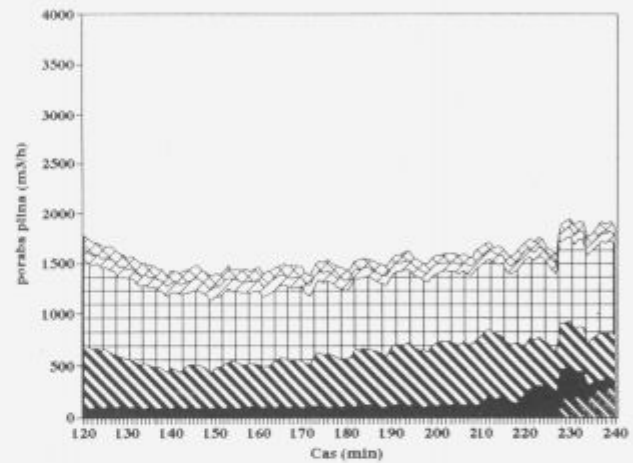
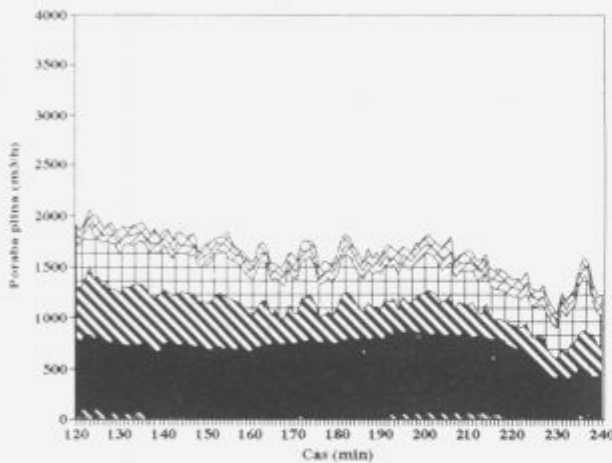
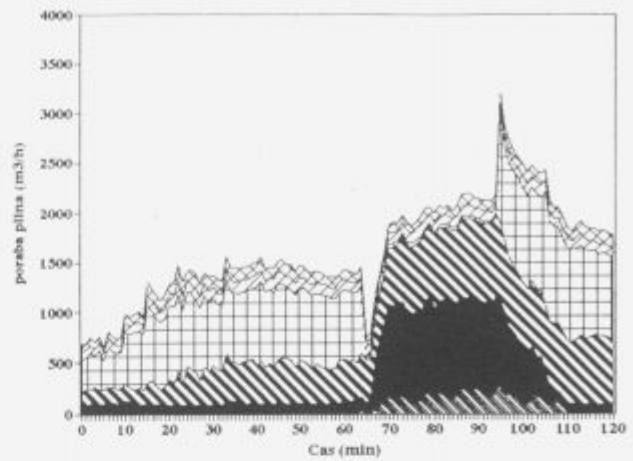
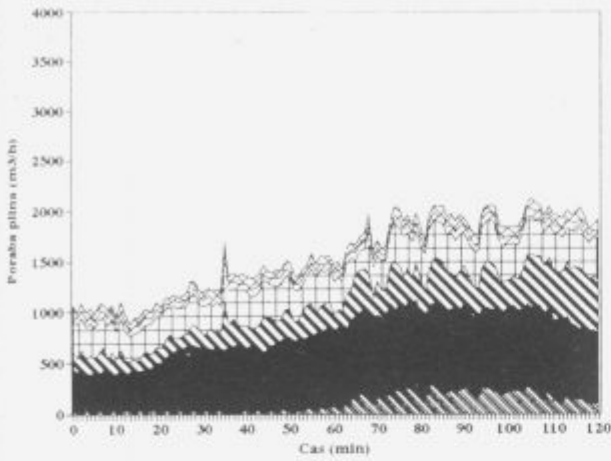
primer poteka ogrevanja vroče založenih slabov z začetno povprečno temperaturo 650°C in celotno toplotno prestopnostjo na zgornjo in spodnjo površino slaba v posameznih segmentih peči. Slika 5 kaže potek porazdelitve toplotnih obremenitev con, pri katerem je značilna visoka toplotna obremenitev spodnje cone predgrevanja. Slika 6 kaže nekoliko izboljššan režim ogrevanja, vendar je pri tem potrebno upoštevati, da zaradi minimalnih toplotnih obremenitev posameznih con nastopajo problemi nestabilnosti delovanja regulacije. Povečana toplotna obremenitev cone predgrevanja je bila samo v kratkem času zalaganja hladnih plošč za valjanje debele pločevine.



Slika 3. Celotna toplotna prestopnost na vložek (zgoraj)  
Figure 3. Total heat transfer coefficient to the slab underside



Slika 4. Celotna toplotna prestopnost na vložek (spodaj)  
Figure 4. Total heat transfer coefficient to the slab upperside



Slika 5. Porazdelitev plina po conah peči

Figure 5. Distribution of fuel consumption by zones

Slika 6. Porazdelitev plina po conah peči

Figure 6. Distribution of fuel consumption by zones

Rezultati simulacije poteka ogrevanja (Slika 2), kažejo da je, pri maksimalno nastavljeni temperaturi predgrevalne cone, temperaturna diferenca po prerezu slaba na koncu ogrevanja 30°C. Pri znižanju temperature v predgrevalni coni za 100°C se dobi bolj ugodna hitrost ogrevanja površine materiala, vendar se pri tem poveča temperaturna diferenca po prerezu slaba na 46°C. Rezultati izračunov kažejo, da je s simulacijo poteka ogrevanja možno tudi pri zalaganju toplih konti ulitih slabov optimirati osnovne parametre vodenja ogrevanja kot so končna temperatura, hitrost ogrevanja površine slaba in temperaturna diferenca po prerezu slaba na koncu ogrevanja. Meritve in izračuni so pokazali potrebo po optimizaciji tehnoloških režimov ogrevanja in nadaljnjih konstrukcijskih izboljšavah, ki jih bomo dokončno opredelili v nadaljevanju raziskave.

### 3 Zaključki

Model prenosa toplote v peči in izračun celotne toplotne prestopnosti na vložek v posameznih navidezni segmentih peči je možno uporabiti za naslednje namene:

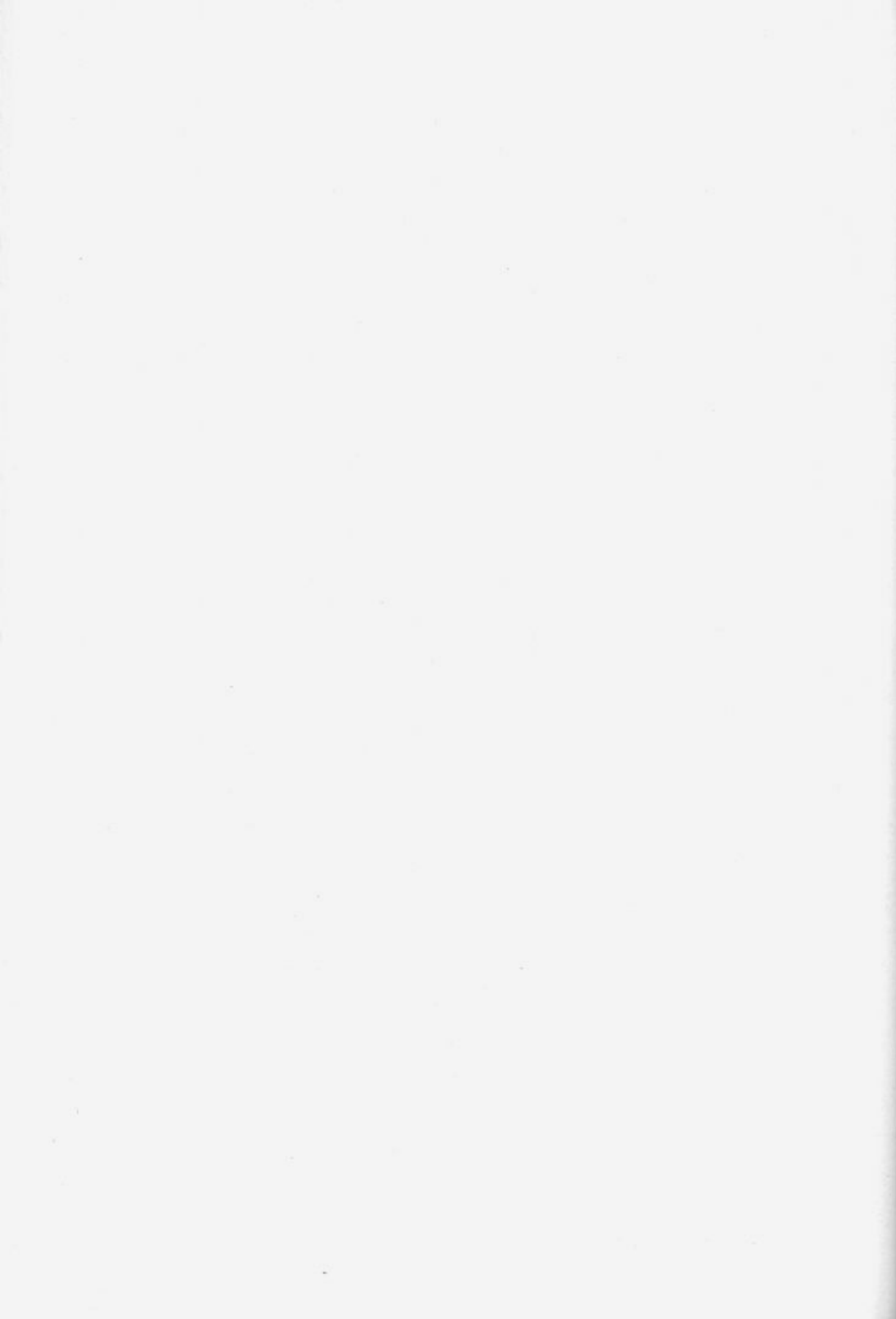
- študij poteka ogrevanja jekel pri simulaciji različnih

vplivnih parametrov,

- konstruiranje novih ogrevnih peči,
- konstrukcijske izboljšave obstoječih ogrevnih peči,
- optimizacijo režimov ogrevanja različnih vrst jekel in formatov vložka,
- optimizacijo porabe energije
- uvajanje sistema računalniškega nadzora in vodenja peči.

### 4 Literatura

- 1 Holman J.P.: Heat Transfer, Sixth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York (1986)
- 2 Heiligenstädt, W.: Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen, Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, (1966)
- 3 Kolenko T., M. Debeleč, B. Glogovac, D. Mikec, A. Mandelc: Ugotavljanje začetnega temperaturnega stanja vložka pri toplem zalaganju, Poročilo FNT, Ljubljana, december 1990
- 4 Kornörfer U.: Mathematisches Modell zur Beschreibung der Wärmeübertragung in Stoböfen, Diss., Karlsruhe, 1975



## Nova generacija Mn - Zn feritov za močnostne aplikacije

### A new generation Mn-Zn ferrites for power applications

Andrej Žnidaršič - ISKRA Feriti, Ljubljana

Miha Drofenik - Inštitut Jozef Štefan, Ljubljana

*Študirali smo feritne materiale uporabne v različnih napetostnih pretvornikih. Izboljšali smo njihove magnetne lastnosti, zvišali začetno permeabilnost  $\mu$  in nasičenjsko magnetizacijo  $B_s$ , ter znižali magnetne izgube  $P/V$  na enoto volumna. Z razvojem nove generacije močnostnih Mn-Zn feritov, s komercialnimi imeni 35G, 45G, smo razširili proizvodni program tržno zanimivih visokokvalitetnih feritnih materialov za vgradnjo v frekvenčnem področju do 500 kHz.*

*Ključne besede : magnetni materiali, močnostni feriti, napetostni pretvorniki, frekvenčno področje, začetna permeabilnost, predmagnetizacija, magnetne izgube*

*The popular frequency range for switching power supplies is from 10 to 300 kHz at present, but it is more likely to be 500 kHz to some MHz in the near future.*

*It is well-known that predominant losses in Mn-Zn ferrite are hysteresis and eddy current losses. The main motivation for using ferrite in transformers cores are very low eddy current losses. Eddy current loss can be reduced by increasing the resistivity of the ferrite which depends on the grain boundary resistivity and the grain resistivity.*

*Three type of additions can be distinguished with respect to the kind of incorporation in the basic ferrite. The first type of addition acts indirectly via liquid phase formation and influence the microstructural development during sintering.*

*Additions of the second type modify the grain boundary chemistry and increase the grain boundary resistivity, as for example Ca, Si. In the third type of additives cations are soluble in the spinel lattice, as for example Ta, Sn etc. They effect the intrinsic properties such as magnetization, anisotropy, resistivity and after effects.*

*The desired chemical composition must lead to a high saturation magnetization and a total anisotropy, optimized according to the operating frequency, the operating temperature and the ceramic microstructure.*

*The quality of the raw material determines the ferrite quality. The microstructure of high frequency power ferrite must be controlled very carefully. So for synthesising a power ferrite with high performances, in the raw material impurities content and powder reactivity before firing have to be controlled precisely.*

*Firing is a very important step in the process, because it is during this step that the ferrite is definitively synthesized and that the microstructure is performed. So atmosphere control in firing profile have to be carefully chosen.*

*Our main goal was to obtain a fine and uniform microstructure and this has been possible by controlling sintering temperature, heating rate and high temperature soak time. Moreover, during the firing, the oxygen partial pressure  $pO_2$  determines the  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  ratio and then increases the resistivity by decreasing the hopping mechanism.*

*A new power ferrite designated as 35G and 45G for switching power supplies in frequency range*

*up to 500 kHz, has been successfully developed and put in the market already.*

*Key words : magnetic materials, power ferrites, voltage converters, frequency domain, initial permeability, premagnetization, magnetic losses*

## 1 Uvod

Feriti so in ostajajo tehnično zelo pomembni oksidni materiali. Obseg in uporaba feritnih jeder se na različnih področjih elektronike zelo spreminja, odvisno od razvoja in aplikativnih sposobnosti samih feritov, kot tudi drugih pasivnih in aktivnih komponent. S prehodom od analogne na digitalno telekomunikacijsko tehniko se večajo potrebe po širokopasovnih prenosnikih, s prodorom elektronike na različna področja tehnike pa naraščajo potrebe po necentraliziranih tokovnih virih, impulznih napetostnih pretvornikih itd., v katerih so vgrajeni visokofrekvenčni moloizgubni močnostni Mn - Zn feriti. Potrebe po prenosu večjih moči ob istočasnih zahtevah po miniaturizaciji pa narekujejo raziskave v smeri razvoja novih feritnih materialov z nizkimi magnetnimi izgubami v širokem frekvenčnem področju.

Z razvojem nove generacije močnostnih Mn - Zn feritnih materialov in izpopolnjenih geometrijskih oblik jeder, ki omogočajo prenose večjih moči, prodira uporaba feritnih jeder tudi na področje širokopotrošne in profesionalne elektronike (napajalniki, linijski transformatorji, impulzni transformatorji, vrstični transformatorji, impulzni napetostni pretvorniki, razne dušilke, varilne elektrode), torej na področje energetske elektronike. Uporaba in razvoj MOSFET in hitrih bipolarnih tranzistorjev omogoča delovanje in uporabo različnih napetostnih pretvornikov pri frekvencah tudi nad 500 kHz. Delovanju pri tako visokih frekvencah morajo biti prilagojene tudi lastnosti močnostnih feritnih materialov in jeder. Feritni materiali uporabni v navedenih aplikacijah in širokem frekvenčnem področju od 20 kHz do 500 kHz se odlikujejo po visoki nasičenjski gostoti  $B_s$ , Curievi temperaturi  $T_c$ , notranji upornosti ( $\rho$ ) in začetni permeabilnosti  $\mu_i$ , prilagojeni delovni (uporabni) frekvenci, ter po nizkih temperaturno in frekvenčno odvisnih magnetnih izgubah ( $P/V$ ), ki dosegajo minimalno vrednost pri delovni temperaturi magnetnega sklopa. Pri delovnih frekvencah Mn-Zn feritnega jedra  $f = 500$  kHz je zelo pomembna temperaturna odvisnost magnetnih izgub. Magnetne izgube v splošnem naraščajo z rastočo frekvenco, kar povzroča segrevanje feritnega jedra in celotnega magnetnega sklopa. Zato je zelo pomembno, da imajo močnostni Mn-Zn feritni materiali visoko Curieovo temperaturo  $T_c \geq 200^\circ\text{C}$ , kar dosežemo s primerno kemijsko sestavo bogato z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , ter visoko nasičenjsko gostoto pri delovni temperaturi  $T_{del} = 90$  do  $105^\circ\text{C}$ . Magnetne izgube ustreznega Mn-Zn ferita morajo imeti negativni temperaturni koeficient in doseči minimalno vrednost na področju delovne temperature magnetnega sklopa. Na magnetne izgube feritnega materiala vplivajo različni faktorji, kot so: kemijska sestava, valenca ionov, nečistoče, dodatki (Sn, Ti, Ca, Ta), pore in njihova porazdelitev, ter pojavi na mejah med zrni. Zato je potrebno za zmanjšanje magnetnih izgub preprečiti vse navedene vplive, dobro obvladovati tehnološki proces izdelave feritnih jeder, posebno pripravo feritnega prahu in sintranje. Pri feritih z visoko nasičenjsko gostoto in nizko magnetokri-

stalno anizotropijo, dosežemo sicer visoke permeabilnosti, vendar pa nizke specifične upornosti zaradi prisotnosti  $\text{Fe}^{2+}$  hopping efekta  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$ , ki zvišujejo magnetne izgube zaradi vrtnčastih tokov. Hopping efekt začne postopoma naraščati, ko prekoračimo delovno frekvenco  $f \geq 100$  kHz. Dušenje omenjenega efekta je možno z zvišanjem specifične upornosti, kar dosežemo z dopiranjem različnih malih dodatkov (npr.  $\text{Ti}^{4+}$ ). Ti zasedejo v kristalni rešetki B mesta v bližini  $\text{Fe}^{2+}$  iona in tako preprečijo gibanje elektronov med  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{Fe}^{3+}$ . Druga možnost dušenja omenjenega efekta ter s tem zmanjševanja magnetnih izgub, kot posledico vrtnčastih tokov, je tvorba izolacijskega filma na mejah med zrni, kar dosežemo z dopiranjem različnih malih dodatkov (npr.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ). Kemijska setava samih zrn se pri tem ne spreminja, dopanti se koncentrirajo na mejah med zrni, kar omogoča ohranjanje nizkih magnetnih izgub feritnega materiala. Tretja možnost zvišanja specifične upornosti in s tem zmanjšanja magnetnih izgub, je pravilen razvoj mikrostrukture končnega feritnega materiala, na katero vplivamo predvsem s fazo sintranja. Če je mikrostruktura nehomogena in se kemijska sestava v posameznih zrnih spreminja je distribucija magnetnega pretoka in permeabilnosti v zrnih neenakomerna. Ker razmerje med gostoto magnetnega pretoka B in močnostnimi izgubami ni linearno, povzroči nehomogenost magnetnega pretoka zvišanje magnetnih izgub v samem feritu. Zato pri pripravi močnostnih feritnih materialov uporabnih pri višjih frekvencah uporabljamo zelo čiste vhodne surovine, rast zrn pri sintranju pa zaviramo z uvajanjem raznih dodatkov (npr.  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ).

## 2 Tipične magnetne lastnosti

Močnostni Mn - Zn feriti so poleg trajnih keramičnih magnetnih materialov, komercialno najuspešnejše področje, s trendom rasti cca. 10-15 % na leto. Potrebe po prenosu večjih moči ob istočasnih zahtevah po miniaturizaciji, usmerjajo raziskave v razvoj novih materialov, novih geometrijsko prilagojenih oblik, kakor tudi v smeri izboljšave že obstoječih feritnih materialov.

Tudi v Feritih, edinemu proizvajalcu feritnih materialov na področju Slovenije, se zavedamo, da brez seznanjanja in prilaganja hitrim tehnološkim dosežkom, ki jih vsak dan doživljamo na področju širokopotrošne in profesionalne elektronike, ni mogoče dolgo ostati na zahtevnih trgih razvitega sveta, kamor smo zaradi majhnosti našega tržišča prisiljeni izvažati cca. 80 % celotnega proizvodnjega programa. Zaprtost in skope informacije na področju tržno zanimivih elementov za elektroniko povzročajo, da veliko pozornost posvečamo lastni razvojni dejavnosti, v tesnem sodelovanju z IJS - K 5. Rezultat skupnega razvojnega dela mešanega tima R.O. - Feriti in IJS - K 5 je tudi razvoj in uvajanje redne proizvodnje nove generacije močnostnih Mn - Zn feritov, s katerimi smo se izenačili z

**Tabela 1.** Močnostni Mn - Zn ferit uporaben v frekvenčnem področju do 300 kHz**Table 1.** Mn-Zn power ferrite for application in frequency range up to 300 kHz

Material	$\mu_i$	P/V (mW/cm <sup>3</sup> ) 25°C	f=100 kHz 100°C	B=0.1T 25°C	B (mT) 100°C
45G - ISKRA	2300	≤ 170	≤ 110	≥ 500	≥ 320
N67 - SIEMENS	2300	≤ 160	≤ 100	≥ 510	≥ 320
3C85- PHILIPS	2000	≤ 230	≤ 165	≥ 500	≥ 330

**Tabela 2.** Močnostni Mn - Zn ferit uporaben v frekvenčnem področju do 500 kHz**Table 2.** Mn-Zn power ferrite for application in frequency range up to 500 kHz

Material	$\mu_i$	P/V (mW/cm <sup>3</sup> ) 25°C	f=500 kHz 100°C	B=50 mT 25°C	B (mT) 100°C
35G - ISKRA	2000	≤ 300	≤ 230	≥ 500	≥ 330
N87 - SIEMENS	2300	≤ 290	≤ 240	≥ 510	≥ 320
3F3 - PHILIPS	2000	≤ 225	≤ 230	≥ 500	≥ 330

materiali, ki jih proizvajata renomirana proizvajalca Siemens in Philips.

### 3 Zaključek

Recesija, ki je zajela svetovni trg elektronske industrije v letih 1991, 1992, in se v določeni meri prenesla tudi v leto 1993, je močno vplivala na strukturo povpraševanja po feritnih materialih. Klasični program feritnih materialov, ki je v preteklem obdobju obvladoval predvsem področje zabavne elektronike in različne telekomunikacijske sisteme, zaradi zasičenosti, predvsem pa sprememb v tehnologiji izdelave, vse bolj izgublja svoj prvotni namen. Glede na trende, ki se pojavljajo na področju elektronske industrije v smeri video teleanematike, prenosne telefonije, satelitskih telekomunikacij, zabavne elektronike (HDTV) in napajalnikov različnih oblik in dimenzij, se spreminja tudi struktura tržno zanimivih Mn-Zn feritnih materialov. Najvišjo stopnjo rasti predstavljajo visokofrekvenčni močnostni Mn - Zn feriti, ki pokrivajo frekvenčno področje od 200 kHz do 500 kHz, vgrajeni v različnih napetostnih pretvornikih in napajalnikih, med katerimi so prav gotovo najpomembnejši SMPS (Switch Mode Power Supplies), ki pomenijo pravo revolucijo v omenjenem razvoju. Razvoj omenjenih napajalnikov sovпада z razvojem hitrih bipolarnih tranzistorjev, ki usmerjene signale na vходу spremenijo v pulze visokih frekvenc, ter jih nato s feritnimi transformatorji transformiramo na zahtevano izhodno napetost.

Z razvojem nove generacije močnostnih Mn - Zn feritov, smo razširili svoj program tržno zanimivih

visokokvalitetnih Mn - Zn feritnih materialov, ter se po lastnostih izenačili s Siemensom in Philipsom, ki sta trenutno edina evropska proizvajalca omenjenih kvalitet.

Zaradi hitrih sprememb, ki jih vsak dan doživljamo na področju elektronike, usmerjamo svoje nadaljne razvojne akcije skladno s trendi svetovnih proizvajalcev v razvoj višje frekvenčnih Mn-Zn feritov, ki bodo vgrajeni v različnih visokonapetostnih transformatorjih v frekvenčnem področju do 1 MHz, ter novo kvaliteto visokopermeabilnih Mn - Zn feritov ( $\mu_i = 15000$ ), ki bodo vgrajeni v različnih transformatorjih, induktorjih, ter visokoselektivnih filterih na področju profesionalne, prenosne in zabavne elektronike, ter telefonije, zaradi prodora miniaturizacije in prehoda iz analognih na digitalne telefonske sisteme.

### 4 Reference

- 1 A. ŽNIDARŠIČ : Vpliv Sn<sup>4+</sup> na Mn - Zn ferite za močnostne aplikacije - SD 91, Portorož
- 2 A. ŽNIDARŠIČ , M. LIMPEL , G. DRAŽIČ , M. DROFENIK, Investigation of power ferrites - ECERS second conference - Augsburg 1991 - ZRN
- 3 A. ŽNIDARŠIČ , M. LIMPEL , G. DRAŽIČ , M. DROFENIK, Influence of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on microstructure in low loss power ferrites - MIEL SD 92 , Portorož
- 4 A. ŽNIDARŠIČ , M. LIMPEL , M. DROFENIK : Microstructure control in low loss power ferrites - ICF 6 1992 -Tokyo, Japonska
- 5 A. ŽNIDARŠIČ : Mn - Zn feriti za močnostne aplikacije Prvo slovensko posvetovanje - ELEKTRIČNENAPRA-

VE - SPEN 92, Maribor

- 6 A. ŽNIDARŠIČ, M. LIMPEL, M. DROFENIK - Doping of ferrites for high frequency switching power supplies European Ceramic society, 3<sup>th</sup> Conference, September 1993, Madrid
- 7 A. ŽNIDARŠIČ, M. LIMPEL, M. DROFENIK - The effect of additives on magnetic properties and microstructure of Mn-Zn ferrites for high frequency power supplies, MIEL-SD 93, September 1993, Bled



## Rezultati poskusne monolitne obzidave vmesnih ponovc pri kontinuirnem ulivanju jekla

### Results of Experimental Monolithic Linings of Tundishes for Continuous Casting of Steel

J. Šoba, A. Eleršek, H. Mikuž, *Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij Ljubljana*  
F. Golčman, R. Grabner, *Železarna Štore, Jeklo d.o.o.*

*Zasnovan je bil sodoben način ognjevzdržne monolitne obzidave vmesnih ponovc: delovni sloj iz brizgane lahke magnezitno-olivinske mase, trajni sloj iz vibracijskega betona z ultrazvokovsebnostjo cementa na osnovi andaluzita ter zunanji izolacijski sloj iz malte na osnovi vermikulita. Debeline slojev so bile izbrane optimalno glede na konstrukcijske in toplotno izolacijske zahteve. Uvedeno je bilo vgrajevanje gostega betona s pomočjo enovite vibracijske šablone. Rezultati dela z dvema poskusnima ponovcema so pokazali, da lahko pričakujemo znatne prihranke pri stroških na tono proizvedenega jekla, ker je bila življenjska doba poskusnih ponovc več kot dvakrat daljša kot pri dosedanji obzidavi iz šamotne opeke.*

*Ključne besede: ognjevzdržni materiali, monolitna obzidava, vmesna ponovca, beton z ultrazvokovsebnostjo cementa*

*Modern monolithic refractory tundish lining was designed: working layer of sprayed lightweight magnesia-olivine mortar, permanent layer of ultralow cement castable on andalusite basis, and exterior insulation layer of vermiculite basis mortar. Installation of dense concrete by means of monolithic vibrating form was introduced. The results of operation of two tundishes showed that remarkable savings of costs per unit of produced steel could be expected, because the service life of trial tundish linings amounted to more than two lives of classical fireclay brick ones.*

*Key words: refractories, monolithic lining, tundish, ultralow cement castable*

#### 1 Uvod

Pomemben sestavni del naprave za kontinuirno ulivanje jekla je vmesna ponovca, ki zagotavlja enakomerno preliivanje taline jekla na večje število vzporednih kontinuirnih žil. Klasično ognjevzdržno obzidavo vmesne ponovce - izolacijski sloj iz šamotne opeke, trajno obzidavo iz šamotne opeke in delovni sloj iz goste magnezitne malte - je v svetu zamenjala obzidava iz monolitnih slojev. Ti so po lastnostih prilagojeni pogojem, ki jih zahteva metalurški proces, poglavito pa je, da se vgrajujejo s postopki, ki zahtevajo manj časa in manjše število delavcev kot zidanje z opeko. Takšni postopki so npr. nabrizgavanje in vibracijsko ulivanje ognjevzdržnih mas, ki so pri najsoodobnejših jeklarskih obratih že avtomatizirani. Lastnosti sodobnih monolitnih materialov so takšne, da zagotavljajo bistveno daljšo življenjsko dobo v primerjavi s klasično obzidavo.

#### 2 Predvideni potek obzidavanja

Predvideli smo naslednji potek obzidavanja: na pločevino

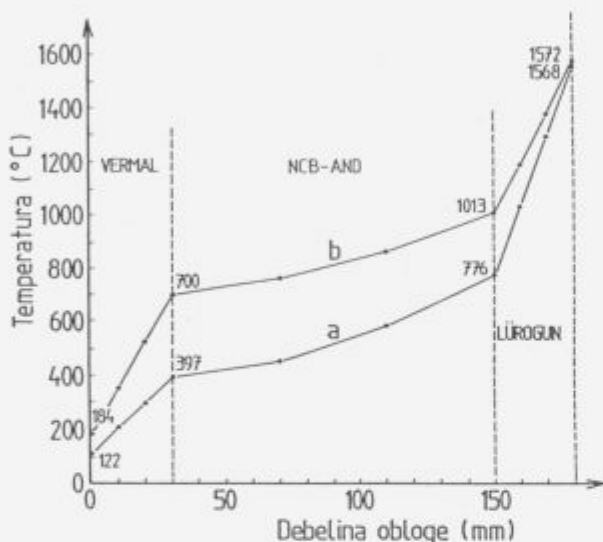
ohišja ponovce opremljeno z ustreznimi sidri najprej ročno ali strojno naneseemo zunanjo izolacijsko maso. Po otrditvi in sušenju v ponovco pritrdimo enodelno kovinsko šablono opremljeno z elektromotorji - vibratorji. Med zunanji izolacijski sloj in vibracijsko šablono vgradimo trajno obzidavo ustrezne debeline. Po primerni toplotni obdelavi trajne obzidave z brizganjem naneseemo notranji delovni izolacijski sloj.

#### 3 Določitev debelin posameznih slojev

Debeline posameznih slojev smo izbrali tako, da smo pregledali sestave monolitnih oblog vmesnih ponovc iz razpoložljive literature (1), (2) in primerjali najpogosteje uporabljene debeline s tistimi, ki smo jih določili z izračuni prehoda toplote skozi obzidavo pri pogojih obratovanja.

Za izračun temperatur na različnih mestih prereza obloge smo uporabili lasten računalniški program "Nestacionarni prehod toplote skozi sestavljeno steno" (NPTSSS). Pri računanju izbiramo debeline posameznih slojev ter njihove fizikalne lastnosti: gostoto, toplotno prevodnost in speci-

fično toploto ter potek temperature na vroči strani obloge, t.j. v ponovci, v odvisnosti od časa. S primerno izbranimi debelinami in materiali slojev dosežemo take temperature na stičnih ploskvah slojev, ki jih uporabljeni materiali še prenesajo brez škode, pa tudi temperatura na zunanem plašču ponovce ni previsoka, kar pomeni, da ni prevelikih toplotnih izgub. Na **diagramu 1** prikazujemo dva računška poteka temperatur po prerezu obloge pri končno izbranih debelinah in materialih obloge. Prvi prikazuje stanje po 2 urah predgrevanja s temperaturo 1200°C in 2 urah preliivanja taline s temperaturo 1580°C, drugi pa stanje po 4 urah predgrevanja in 4 urah preliivanja pri istih temperaturah.



**Diagram 1.** Potek temperature po debelini trislojne obzidave ob koncu dveh načinov obratovanja: a) predgrevanje 2 uri pri 1200°C, preliivanje 2 uri pri 1580°C b) predgrevanje 4 ure in preliivanje 4 ure pri istih temperaturah.

**Diagram 1.** Variation of temperature within three-layer lining at the end of two operation cycles: a) preheating 2 hours at 1200°C, casting 2 hours at 1580°C b) preheating 4 hours and casting 4 hours at the same temperatures.

Končno izbrane debeline slojev so bile: zunanja izolacija 30 mm, trajna obzidava 120 mm in delovna obzidava 30 mm. Temperature na stičnih ploskvah, ki so razvidne iz diagrama 1, ne presegajo mejnih temperatur uporabe materialov.

#### 4 Izbira materialov posameznih slojev

##### Zunanja izolacija:

Ker so toplotni izračuni pokazali, da temperatura na bolj vroči strani tega sloja ne presega 1000°C, smo izbrali lahki izolacijski beton razvit na ZRMK z nazivom VERMAL Z1. Ta je primeren za ročno in za strojno nanašanje in ima v svežem stanju odličen oprijem na pločevino ponovce. Lastnosti VERMALA Z1 so prikazane v **tabeli 1**.

##### Trajna obzidava:

Na vroči strani tega sloja je pričakovati temperature med 750 in 1350°C. Alumosilikatni material mora zato vsebo-

**Tabela 1:** Lastnosti lahkega izolacijskega betona VERMAL Z1

prostorninska masa:	600 kg/m <sup>3</sup>
tlačna trdnost v sušenem stanju:	0,8 MPa
toplotna prevodnost pri	
200°C:	0,116 W/mK
400°C:	0,138 W/mK
600°C:	0,163 W/mK
800°C:	0,192 W/mK
temperatura uporabe:	1000 °C

vati nad 40 % aluminijevega oksida, vendar ne preko 80 %, ker bi se preveč poslabšala odpornost proti hitrim temperaturnim spremembam in povišala gostota. Po pregledu lastnosti različnih vrst monolitnih materialov iz literature smo se odločili, da razvijemo HIGH-TECH beton z nizko, skoraj že ultranizko vsebnostjo visokoaluminatnega cementa, ki bo imel za ognjevzdržni agregat alumosilikat andaluzit vsebujoč 60 % aluminijevega oksida. Ta beton je imel po navedbah iz literature eno najvišjih odpornosti na hitre temperaturne spremembe in eno najdaljših trajnosti. Lastnosti novo razvitega betona za vibracijsko vgrajevanje z oznako NCB-AND so prikazane v **tabeli 2**.

**Tabela 2:** Lastnosti betona za trajno obzidavo NCB-AND

prostorninska masa	pri 110°C:	2600 kg/m <sup>3</sup>
	pri 1200°C:	2550 kg/m <sup>3</sup>
tlačna trdnost	pri 110°C:	17 MPa
	pri 1350°C:	33 MPa
upogibna trdnost	pri 110°C:	2 MPa
	pri 1350°C:	4 MPa
trajne dimenzijske spremembe po odžigu 4 ure pri 1350°C:		+ 0,6 %
povprečni linearni raztezostni koeficient med 20 in 1500°C:		6,5 · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
temperatura uporabe: 1550°C		
toplotna prevodnost pri 1000°C:		2,4 W/mK
zamesna voda pri vgrajevanju:		5,4 - 6,2 %

Pomembna lastnost tega betona je, da se po prvem segrevanju na visoko temperaturo trajno razširi. Okoli nove dolžine se nato pri uporabi reverzibilno razteza in krči z navedenim raztezostnim koeficientom. Ta lastnost omogoča, da v velikih jeklnah betonirajo v enem kosu kadi dimenzij tudi do 8 × 1,5 m. V ilustracijo opisane lastnosti prikazujemo v diagramu 2 dilatogram neodžganega in odžganega betona NCB-AND.

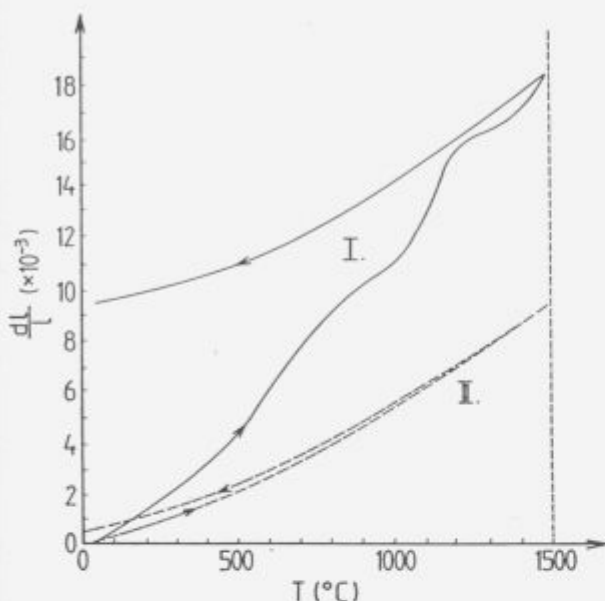


Diagram 2. Dilatogram neodžganega (I) in odžganega (II) betona NCB-AND v območju med 20 in 1500°C

Diagram 2. Thermal expansion of unfired (I) and fired (II) castable NCB-AND in the range between 20 and 1500°C

#### Notranja delovna obzidava:

Na osnovi naših večletnih kontaktov s strokovnjaki firme Lungen iz Nemčije smo za notranji vroči izolacijski sloj predlagali njihovo brizgano maso Lütogun 0837. Ker ta, za razliko od do tedaj uporabljane mase firme Radex, vsebuje poleg sinter magnezita kot osnovnega agregata tudi magnezijev silikat olivin, je še lažja in bolj toplotno izolativna, predvsem pa cenejša. Gledano s stališča prihrankov na toplotni energiji je izredno pomembno, da se sloj z dobro toplotno izolativnostjo nahaja na vroči strani obloge. Tedaj bo manj toplote prešlo iz taline jekla na oblogo in talina se bo manj ohladila.

Navedena masa je potrošni material: po vsakem litju se izstrese iz ohlajene ponovce z ostanki taline in žindre, nato pa se ponovno strojno nabrizga na še toplo trajno oblogo. Zato je pomembno, da se notranja izolacija vmesne ponovce pri visokih temperaturah ne lepi na podlago, kar dosežemo z ustrezno sestavo in dodatki. Lastnosti uporabljene mase Lütogun so podane v tabeli 3.

#### 5 Vgrajevanje posameznih slojev

##### Zunanja izolacija:

Izolacijsko malto VERMAL Z1 so mešali v mešalniku tipa Viktor v količinah po 25 kg s predpisano količino vode. Nato so jo nanašali v debelini 3 cm na ohišje ponovce z zidarskim orodjem. Masa je imela odličan oprijem na podlago. Pustili so jo otrjevati več dni na zraku, nakar so jo sušili 8 ur pri 150°C s plinskim gorilnikom.

Tabela 3: Lastnosti izolacijske mase Lütogun 0837 za nabrizgavanje delovnega sloja

prostorninska masa	sušene mase pri 110°C: odžgane pri 1200°C:	1570 kg/m <sup>3</sup> 1550 kg/m <sup>3</sup>
toplotna prevodnost pri 1400°C:		0,51 W/mK
temperatura uporabe:		1750°C

##### Trajna obzidava:

Predpogoj za izvedbo monolitne trajne obzidave je bila izdelava dobre vibracijske šablone. Izdelali so jo v Železarni Štore. Dimenzionirali so jo na podlagi predlaganih dimenzij posameznih slojev obzidave in velikosti ponovce. Material zanjo je bilo konstrukcijsko jeklo Č.0545 v debelini 5 mm. Zaradi velikih dimenzij je bila ojačana s kotnimi profili. Hkrati so bila izdelana mesta za pritrditev 4 elektromotorjev -vibratorjev. Tri odprtine za izlivne školjke v dnu ponovce je bilo možno oblikovati tako, da so bili na dnu šablone pritrjeni 3 škatlasti opaži. Spoj med šablono in ohišjem vmesne ponovce je bil zaradi močnih vibracij izveden preko 6 vijakov na podložnih ploščah iz gume.

Beton NCB-AND so mešali v šaržah po 230 kg z velikim mešalnikom tipa Viktor in ga ročno vsipavali med šablono in zunanjo izolacijo. Med in ob koncu vgradnje so beton zgoščevali z vibriranjem šablone, pri čemer se je dovolj hitro razlival. Za vgradnjo 4,5 tone betona je bilo potrebno delo 5 oseb 1 uro. Po treh urah je beton toliko otrdel, da so lahko odstranili šablono z žerjavom.

Toplotna obdelava trajne obloge je bila naslednja: 48 ur sušenje pri cca. 100°C, dvig temperature na 700°C v 24 urah, držanje te temperature 6 ur, nato dvig na 800°C 4 ure ter držanje 6 ur pri tej temperaturi in slednjič ohlajanje.

##### Zunanja izolacija:

Obrizg smo izvajali z aparatom MAI 220. Sušenje je trajalo cca. 15 minut do temperature 150°C, nato je sledil porast v eni uri do 600°C ter v nadaljnjih dveh urah do 1200°C, ko je postala ponovca dovolj ogreta za litje.

#### 6 Obnašanje vmesnih ponovc v uporabi

Po opisanem postopku sta bili obzidani dve vmesni ponovci 3,6 × 1,2 × 0,6 m za prelivanje 10 t jekla. Od 1. avgusta 1992 do 7. septembra 1993 je bilo z vsako opravljenih 104 odlivanj. Ponovci sta še v uporabi. Na trajni obzidavi so se pojavile razpoke v mrežasti obliki, ki so se le počasi širile. Odpadanje materiala na stičiščih razpok in tudi porušitev ali izpadanje posameznih delov se ni pojavilo. Ocenjujejo, da bi ena od vmesnih ponovc lahko vzdržala še enkrat toliko prelivanj, druga pa manj.

Positivni učinki na metalurški proces so bili: - manjša poraba brizgane notranje izolacije zaradi večje ravnosti trajne obzidave in enakomernejše debeline; - lažje luščenje delovne obloge na obračalni napravi - niso bili več potrebni

fizični posegi z možnostjo mehanskih poškodb trajne obzidave; - padec temperature taline med livno ponovco in vmesno ponovco merjen po 10 minutah prelivanja je bil enak, kot pri klasični obzidavi, kasnejši padec med odlivanjem pa je bil manjši in je znašal povprečno 4,4°C.

Po podatkih Železarne Štore so bili stroški obzidave vmesne ponovce pri trajni obzidavi iz šamotne opeke 1,416 DEM, pri novi monolitni obzidavi pa 1,26 DEM na tono proizvedenega jekla. Pri tem izračunu so upoštevali, da znaša trajnost klasične obzidave 40 šarž, monolitne obzidave pa 104 šarže.

## 7 Zaključek

Uspešna poskusna obzidava vmesnih ponovc v Železarni Štore je bila rezultat sodelovanja strokovnjakov Jeklarne, ZRMK in tujega partnerja. Kolikor nam je poznano, je bila to tudi prva aplikacija doma razvitega ognjevzdržnega materiala na osnovi andaluzitnega agregata. Potrjuje koncept razvoja ognjevzdržnih materialov, po katerem jih je treba sestavljati tako iz razpoložljivih domačih kot neobhodno potrebnih uvoženih surovin. Kupovanje gotovih uvoženih mas in njihove aplikacije po tujih navodilih so dostikrat cenovno ugodne, toda dolgoročno gledano s tem siromašimo naše znanje na tem področju in odjedamo zaslužek domačim proizvajalcem ognjevzdržnih materialov. Z dobrim poznavanjem tržišča ognjevzdržnih surovin v Evropi in širše ter ob nižji ceni dela pri nas bi lahko tudi doma proizvajali te materiale po evropskih cenah.

## 8 Literatura

- <sup>1</sup> W. Krönert: Development Trends in Refractory Materials for Continuous Casting Applications. Interceram, Special Issue 1987, Vol. 36, str. 10 - 18
- <sup>2</sup> R. Avis, B. Clavaud, J.P. Radal: Monolithic Permanent Linings in Tundishes. Interceram, Special Issue 1987, Vol. 36, str. 33 - 38.

# Ognjevzdržni oblikovanci iz betona z nizko vsebnostjo cementa

## Shaped Refractory Products Made of Low Cement Castables

A. Eleršek, J. Šoba, H. Mikuž, *Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij Ljubljana*

*Ognjevzdržni betoni z nizko vsebnostjo cementa predstavljajo novo generacijo betonov v asortimentu ognjevzdržnih materialov. Na ZRMK smo razvili tudi tehnološke postopke izdelave oblikovancev iz tega betona. Zaradi različnih prednosti so oblikovanci uporabni predvsem pri zahtevah po izvedbi specialnih oblik za specifična mesta vgradnje. Z različnimi aplikacijami smo potrdili njihovo kakovost in uporabnost.*

*Ključne besede: ognjevzdržni materiali, oblikovanci, oblikovanje s stiskanjem, oblikovanje z vibriranjem*

*Low cement refractory castables make part of a new generation of refractory materials. Methods of manufacture of various shapes from these castables have been developed on ZRMK Ljubljana. Because of many advantages, the shapes can be used in cases where special forms and specific sites of instalation are required. Their quality and applicability was confirmed by several successful instalations.*

*Key words: refractories, shapes, pressure shaping, vibration shaping*

### 1 Glavne karakteristike betona z nizko vsebnostjo cementa

Ognjevzdržni betoni z nizko vsebnostjo cementa (NCB), predstavljajo novo generacijo betonov v asortimentu ognjevzdržnih materialov. Pri teh betonih dosežemo s pravilno izbiro granulacije agregata in specialnih dodatkov zelo nizko vsebnost cementa (8 do 3 % in celo nižje) ter temu ustrezno majhno količino zamesne vode (7 do 3,5 %). Zaradi visoke zgoščenosti imajo relativno nizko poroznost, visoke trdnosti in dobro obrabno ter korozijsko odpornost.

Zaradi majhne potrebne količine zamesne vode in sorazmerno visokih trdnosti (predvsem visoka upogibna trdnost), omogočajo ti betoni hitrejšo segrevanje (tempranje) in s tem krajše čase remontov. Njihova trdnost se s povišano temperaturo stopnjuje, tako da se ta v primerjavi z običajnimi betoni tudi v območju med 600 in 1000°C ne zniža.

Nizkocementni betoni se vgrajujejo v opaže predvsem z vibriranjem, lahko pa tudi z nabijanjem. Možna je tudi uporaba tehnologije torkretiranja (nabrizgavanja) na pripravljeno podlago. Za povečanje odpornosti proti hitrim temperaturnim spremembam jih lahko armiramo s toplotno obstojnimi jeklenimi vlakni, eksplozijska odpornost pri prvem segrevanju pa se lahko poviša s posebnimi dodatki.

### 2 Oblikovanci iz betona z nizko vsebnostjo cementa

Oblikovanci (prefabricirani elementi) iz betona so zanimivi predvsem zaradi možnosti izvedbe specialnih oblik za specifična mesta vgradnje. Zaradi tega smo v ZRMK z razvojem betona z nizko vsebnostjo cementa razvili tudi tehnološke načine izdelave oblikovancev. Oblikovanje betona v kalupu omogoča izdelavo raznovrstnih oblik z majhnimi tolerancami, ki so lahko prilagojene posameznim posebnim zahtevam v različnih toplotnih napravah. Ker so ti oblikovanci prefabricirani, jih je po potrebi možno tudi odžgati na nizko temperaturo. Tako odpade normalno tempranje ognjevzdržne obloge, ki je še posebej težavno v napravah, v katerih je regulacija temperaturnega režima otežkočena.

Oblikovanje je možno izvesti na dva načina; z vibriranjem ali stiskanjem. Vibriranje oblikovancev omogoča enostavnejše in predvsem cenejše kalupe, tolerance v izmerah oblikovancev pa so večje kot pri stiskanih. Vgrajevanje betona v kalup, ki se vibrira na vibracijski mizi je mogoče izvesti na dva načina, s pomičnim kalupom in pritisko ploščo ali pa v razstavljivem kalupu. Prvi način omogoča kompaktnjšo vgradnjo betona, kar daje oblikovancu nekoliko višjo gostoto in trdnost. Z drugim načinom pa je omogočeno oblikovanje raznovrstnejših oblik in manjših dimenzijskih toleranc izdelka. Vibriranje betona v kalupu je možno izvesti tudi z vibracijsko iglo, kar ustreza predvsem pri večjih dimenzijah oblikovanega elementa.

Stiskanje oblikovancev s hidravlično stiskalnico omogoča oblikovanje betona z visokimi pritiski. Pri tem načinu oblikovanja je potreba po zamesni vodi še nekoliko nižja, kar ugodno vpliva na gostoto in trdnost izdelka. Oblikovanci so takoj po stisku trdnjši od vibriranih, to pa omogoča izdelavo preciznejših oblik in manipulacijo brez podložnih plošč. Seveda pa so kalupi za stiskanje neprimerno dražji od kalupov za vibriranje. Specifični pritiski stiskanja so lahko zelo visoki (tudi 60 MPa in več), odvisni pa so od moči stiskalnice in velikosti oblikovanca (za formalni format opeke je potrebna pritisna sila 1870 kN za spec. pritisek 60 MPa).

Izdelava tovrstnih oblikovancev omogoča način vgradnje s prefabriciranimi elementi. Tak način vgradnje zmanjšuje čas, ki je potreben za remont, omogoča pa tudi hitro zamenjavo posameznih poškodovanih mest. Prednost izdelave oblikovancev iz betona v primerjavi s klasičnimi ognjevzdržnimi oblikovanci je v tem, da se lahko vgrajujejo neodžgani ali pa odžgani na nizko temperaturo (1000 - 1100°C), kar pomeni prihranek energije pri izdelavi.

### 3 Lastne raziskave

Za določitev glavnih lastnosti betonskih oblikovancev smo opravili nekaj laboratorijskih preiskav, s katerimi smo želeli ugotoviti predvsem vpliv oblikovanja na trdnost izdelkov. Beton z nizko vsebnostjo cementa smo izdelali na osnovi zrna normalnega črnega korunda (NKO) in visokogliničnega cementa. Dodana zamesna voda je bila pri stiskanih oblikovancih 4,1 %, pri vibriranih oblikovancih pa 5,1 %. Oblikovance, valjčke D=50 mm, H=50 mm in ploščice 160×90×23 mm, smo stiskali s hidravlično stiskalnico z različnimi pritiski oz. vibrirali na vibracijski mizi z obtežbo zgornje površine.

Po negi betona 3 dni pri cca 100 % relativni vlagi in naknadnem osušenju pri 110°C smo določili tlačno in upogibno trdnost ter prostorninsko maso oblikovancev. Rezultati preiskav so podani v spodnjih tabelah:

#### Stiskani oblikovanci (valjčki in ploščice)

Specifični pritisek stiskanja v MPa	Tlačna trdnost (v MPa)	Upogibna trdnost (v MPa)	Prostorninska masa (v kg/m <sup>3</sup> )	
			valjčki	ploščice
20	45	-	3030	-
30	50	9,6	3080	3000
46	67	13,2	3100	3010
61	93	15,6	3140	3100

#### Vibrirani oblikovanci (valjčki, ploščice)

Oblikovanci	Tlačna trdnost (v MPa)	Upogibna trdnost (v MPa)	Prostorninska masa (v kg/m <sup>3</sup> )
Valjčki	58	-	3010
Ploščice	-	17,1	3000

Na industrijski hidravlični stiskalnici smo oblikovali zidak normalnega formata (250 × 125 × 65 mm) s specifičnim pritiskom 53 MPa. Iz zidaka smo izvrtali valjček (D=50, H=50 mm) in izrezali prizmo (40 × 40 × 160 mm) ter določili trdnost in prostorninsko maso:

tlačna trdnost:	78 MPa
upogibna trdnost:	17,9 MPa
prostorninska masa:	3150 kg/m <sup>3</sup>

Vsi oblikovanci (stiskani in vibrirani) so se zelo dobro oblikovali.

#### Diskusija rezultatov preiskav in sklepi

- Pri stiskanju oblikovancev se trdnosti (tlačna in upogibna) povečujeta z rastočim pritiskom stiskanja (tlačna trdnost: 3 × pritisek, 2 × trdnost upogibna trdnost: 2 × pritisek, 1,6 × trdnost)
- Prostorninska masa (gostota) se z rastočim pritiskom stiskanja povečuje
- Primerjava med oblikovanjem s stiskanjem in vibriranjem kaže, da so trdnosti vibriranih oblikovancev visoke (tlačna kot cca 40 MPa pritiska in upogibna kot pri cca 60 MPa pritiska). Sledi ugotovitev, da tudi oblikovanci z vibriranjem dosežejo zadovoljive trdnosti.
- Za doseganje visokih trdnosti stiskanih oblikovancev je potreben visok pritisek stiskanja, ki pa je omejen z močjo stiskalnice in velikostjo oblikovanca.

#### 4 Aplikacije

Z dosedanjo vgradnjo raznovrstnih oblikovancev iz betona z nizko vsebnostjo cementa v različne toplotne naprave, smo potrdili kakovost tovrstnih izdelkov in njihovo uporabno vrednost. Vse do sedaj aplicirane oblikovance smo izdelali po načinu vibriranja in to deloma zaradi cenejših kalupov, deloma pa zaradi zahtevnih oblik izdelkov.

## Opis pomembnejših aplikacij

### 1) Oblikovanci za obzidavo povratnih kanalov v parnih kotlih toplarne v Ljubljani

- Oblikovanci so bili izdelani z agregatom iz črnega korunda. Stene kanala so podvržene močni abraziji letečega premoga, zato se zahteva visoka abrazijska odpornost obloge. Teža oblikovanca cca 7 kg.
- Kakovost betona (110°C): tlačna trdnost 56 MPa, prostorninska masa 3160 kg/m<sup>3</sup>, obrus pod 3 cm<sup>3</sup>/50cm<sup>2</sup>
- Uspešnost: zelo dobra, večkratno povečanje trajnosti v primerjavi s prejšnjimi samotnimi oblikovanci

### 2) Oblikovanci za gorilnike premogovega prahu v parnem kotlu toplarne v Ljubljani

- Oblikovanci specialne oblike so bili izdelani z agregati iz črnega korunda. Zaradi močne abrazije, ki jo povzroča vpihovanje premogovega prahu, se zahteva visoka abrazijska odpornost, zaradi hitrega segrevanja pa tudi odpornost na temperaturne spremembe. Teža oblikovancev do 9 kg.
- Kakovost betona (110°C): tlačna trdnost 65 MPa, prostorninska masa 2970 kg/m<sup>3</sup>, obrus pod 3 cm<sup>3</sup>/50cm<sup>2</sup>
- Uspešnost: zelo dobra v dosedanji krajši dobi opazovanja

### 3) Prefabricirani poskusni element za koračno peč v železarni Štore

- Oblikovani element je bil izdelan s korundnim agregatom, beton je bil vgrajen v kalup z vibracijsko iglo, element je bil predhodno odžgan na 1000°C. Poskusna vgradnja naj bi pokazala možnost uvedbe novega načina vgradnje s prefabriciranimi elementi, kar bi močno skrajšalo čas remonta. Teža oblikovancev cca 196 kg
- Uspešnost: zelo dobra v dobi obratovanja enega leta

### 4) Segmenti žleba za pretakanje tekočega aluminija v Impolu.

Segmenti so izdelani na vibracijski mizi v modelu. Izdelani so s porcelanskim zdrobom s posebnim dodatkom proti omočenju s talino in odžgani na 1000°C. Teža segmenta cca 37 kg. Uspešnost: Dvoletna uporaba je pokazala daljšo trajnost, kot uvoženi material.

### 5) Segmenti za oblogo vzdrževalne peči za Al.

- Segmente smo izdelali za novo izvedbo vzdrževalne peči v livarni Roč. Peč je v končni fazi izdelave. Izdelani so v opaznih modelih z vibracijsko iglo ter odžgani na 1000°C. Izdelani so s porcelanskim zdrobom in posebnimi dodatkom proti omočenju s talino. Teža elementov: 50 do 150 kg.

### 6) Poskusni elementi montažnih sobnih kaminov za keramiko Novo mesto.

- Segmente smo izdelali kot poskusne dele za novo vrsto kaminov. Izdelani so s porcelanskim agregatom in vibrirani v modelih na vibracijski mizi. Teža segmenta cca

100 kg.

- Kakovost betona: tlačna trdnost 28,4 MPa, upogibna trdnost 4,5 MPa, prostorninska masa 2140 kg/m<sup>3</sup>
- Uspešnost: v preizkusu novega kamina so se zelo dobro obnesli, tudi pri direktnem segrevanju z ognjem, brez možnosti regulacije porasta temperature.

### 7) Poskusni žgalni pladnji za keramiko Iskra.

- Žgalne pladnje smo izdelali iz nizkocementnega betona s korundnim agregatom v kalupih na vibracijski mizi. Nadomestili naj bi dosedanje kordieritne pladnje iz uvoza. Preizkus uporabnosti še traja v Iskri.

### 8) Razni elementi, kot so:

- zaščitne tuljave pirometerskih cevi za meritev temp. neposredno v tekočem aluminiju (dobro poskusno obnašanje)
- šobe za iztok jeklene taline iz vmesne ponovce (dobro obnašanje pri preizkusu)
- monoblok čepi za regulacijo iztoka jeklene taline iz vmesne ponovce (dobro obnašanje pri preizkusih in priprava za serijsko proizvodnjo)

Vsi elementi so izdelani v kalupih na vibracijski mizi.

## 5 Sklepi

Z dosedanjimi raziskavami možnosti oblikovanja betonov z nizko vsebnostjo cementa v kalupih smo dokazali, da je tehnološko možno oblikovanje betona tako s stiskanjem kot z vibriranjem. Z obema tehnološkima postopkoma smo dobili dobre rezultate pri izdelavi in kakovosti izdelkov.

S tehnološkim postopkom vibriranja v kalupih je mogoče izdelovati raznovrstne izdelke tudi zahtevnejših oblik. Uspešno nam je izdelati tudi oblikovance zelo neugodnih geometrijskih oblik, kot so npr. cevi. S tehnološkim postopkom stiskanja je možno izdelovati oblikovance zelo preciznih dimenzij, s stopnjevanjem pritiska stiskanja pa lahko znižujemo gostoto in trdnost izdelka.

Z aplikacijami raznovrstnih izdelkov v različnih napravah smo dokazali uspešnost uporabe tovrstnih oblikovancev, saj so se v vseh dosedanjih primerih dobro obnesli. Beton z nizko vsebnostjo cementa nam z možnostjo oblikovanja izdelkov v kalupih nudi možnosti izdelave različnih oblikovancev zahtevnih oblik. Izdelava raznih prefabriciranih elementov omogoča montažno vgradnjo ognjevzdržnih oblog in s tem skrajšanje časa montaže. S predhodnim odžigom na nizko temperaturo pa preprečimo tudi nevarnosti eksplozije. V primerjavi s klasičnimi ognjevzdržnimi oblikovanci porabimo za izdelavo teh v končni fazi manj energije, bolj ekonomična pa je tudi tehnološka proizvodna linija. Z uporabo raznovrstnih agregatov in variranjem veziva ter drugih dodatkov pa lahko uporabimo ognjevzdržne betonske oblikovance za zelo raznovrstne namene uporabe.





# Mikrovalovni materiali z visoko dielektričnostjo

## Microwave materials with high permittivity

**Matjaž Valant, Danilo Suvorov, Institut "Jožef Stefan", Univerza v Ljubljani, Jamova 39, 61000, Ljubljana, Slovenija**

*Pri razvoju mikrovalovne dielektrične keramike na osnovi sistema  $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$  smo morali najprej določiti področje sestav v faznem diagramu, s katerimi lahko izdelamo keramiko z optimalnimi mikrovalovnimi lastnostmi. Temperaturno stabilnost smo uravnavali z dodajanjem  $Bi_2O_3$ . Z ustrezno kemično in termično obdelavo prahu ter optimalno količino dopantov ( $MnO_2$ ,  $WO_3$ ) smo izdelali mikrovalovno keramiko s komercialno zahtevanimi lastnostmi.*

*Izmerjene dielektrične lastnosti keramike s sestavami iz veznice  $La_{2/3}TiO_3-LaAlO_3$  kažejo veliko odvisnost od spreminjajoče se kristalne strukture vzdolž veznice. Razvit je bil tudi postopek dopiranja teh sestav z  $Bi_2O_3$  ter raziskan vpliv  $Bi_2O_3$  na dielektrične lastnosti te keramike.*

*Ključne besede: mikrovalovna keramika, resonator, dielektrične lastnosti, titanati, oksidi redkih zemelj,  $La_2O_3$*

*Development of microwave ceramics based on  $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$  system required few stages. First we had to determine a phase diagram region, where selected microwave dielectric properties can be obtained. Temperature stability was controlled by varying the amount of  $Bi_2O_3$  addition. With suitable chemical and thermal treatment of calcined powder and after addition of  $MnO_2$  and  $WO_3$ , it was possible to produce a microwave ceramics with commercially demanded properties.*

*Measured microwave properties exhibit dependency on changing crystal structure along the tie line between  $La_{2/3}TiO_3$  and  $LaAlO_3$ . We also developed a method of doping this material with  $Bi_2O_3$  and at the same time we examined the influence of  $Bi_2O_3$  on the dielectric properties of ceramics, based on the  $La_{2/3}TiO_3-LaAlO_3$  system.*

*Keywords: microwave ceramics, resonator, dielectric properties, titanates, rare earth oxides,  $La_2O_3$*

### 1 Uvod

Zamenjava togih valovodov in koaksialnih linij z mikrostrip linijami ter zamenjava votlinskega resonatorja z dielektričnim, je znatno pospešila miniaturizacijo mikrovalovnih vezij. To je omogočilo razvoj mobilne telekomunikacijske opreme, kjer se zaradi precejšnje zasedenosti nižje ležečih frekvenčnih območij, za prenos informacij uporabljajo predvsem frekvence v območju od 500 MHz do 15 GHz. Radarska oprema, satelitske antene, mobilni telefoni ter pagerji postajajo vse bolj dostopni širši množici potrošnikov, kar zvišuje dobičke v celi verigi proizvajalcev te opreme. To spodbuja nadaljni razvoj, posebna pozornost pa je posvečena razvoju materialov za dielektrične resonatorje. Materiali za proizvod-

njo mikrovalovnih keramičnih komponent se delijo v več razredov glede na njihovo dielektrično konstanto ter faktor kvalitete, ki opisuje energijske izgube v materialu. Za višja frekvenčna območja se uporabljajo materiali z dielektričnostmi od 20 do 40. Večinoma so to  $(Zr,Sn)TiO_4$ , materiali iz sistema  $BaTi_4O_9-Ba_2Ti_9O_{20}$  ali pa tako imenovani mikrovalovni perovskiti (npr.  $Ba(Sn,Mg,Ta)O_3$ ). Dosegajo visoke faktorje kvalitete od 50000 do 200000.

V nižjih frekvenčnih območjih uporabljamo materiale z dielektričnostjo nad 85. S tem dosežemo primerno majhno dimenzijo dielektričnih resonatorjev. Večina takšnih mikrovalovnih keramičnih komponent se izdeluje iz materialov na osnovi sistema  $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$  (v nadaljnjem B-N-T), ki se jim za uravnavanje temperaturnega koeficienta reso-

nančne frekvence dodaja še  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup> ali  $\text{PbO}$ <sup>2</sup>. Temperaturni koeficient takšne keramike mora znašati  $0 \pm 1$  ppm/K, faktor kvalitete pa mora presegati vrednost 5000.

Spojina  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  brez dodatne stabilizacije ni obstojna. Razpada na  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  in  $\text{La}_2\text{Ti}_9\text{O}_{21}$ . Obe spojini imata piroklorno strukturo, za katero je značilna nizka dielektrična konstanta. Že dolgo so poznane nekatere metode stabilizacije perovskitne spojine  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ , pri katerih reducujemo  $\text{Ti}^{4+}$  v  $\text{Ti}^{3+}$  ali dodajamo alkalijske ione. Takšna stabilizacija izrazito negativno vpliva na dielektrične lastnosti spojine, zato je ta spojina postala zanimiv dielektričen material šele ob ugotovitvi, da jo je mogoče stabilizirati tudi z majhnim dodatkom  $\text{LaAlO}_3$ <sup>3</sup>.

V članku predstavljamo poleg razvoja novega mikrovalovnega materiala iz sistema  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  tudi karakterizacijo dielektričnih lastnosti sestav iz veznice  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3\text{-LaAlO}_3$ , postopek dopiranja teh sestav z  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ter vpliv  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na dielektrične lastnosti.

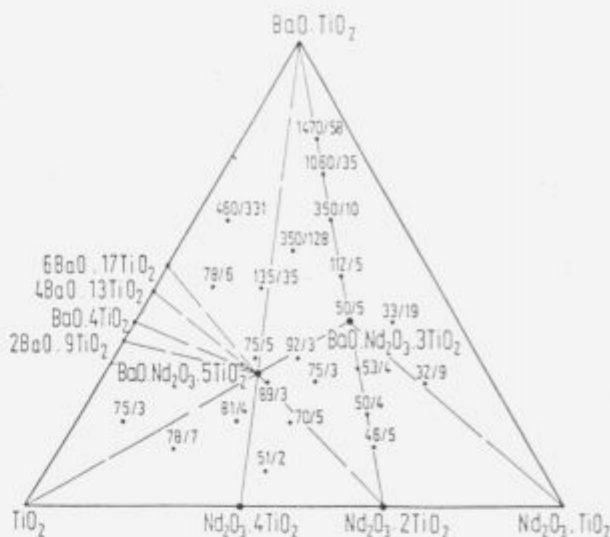
## 2 Sistem $\text{BaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

Večina že razvitih mikrovalovnih materialov na osnovi sistema  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  se s svojo sestavo v faznem diagramu nahaja v področju med BNT4, N2T9 in NT2 (slika 1)<sup>2</sup>. Temperaturna stabilnost takšnega mikrovalovnega materiala se uravnava z deležem NT2 faze. NT2 faza ima edina negativni temperaturni koeficient resonančne frekvence, ki kompenzira pozitivni koeficient ostalih faz. Slaba stran takšnega prilagajanja je v nizkem faktorju kvalitete faze NT2, ki znižuje celokupni faktor kvalitete. Pri našem delu smo se poskušali temu izogniti tako, da smo sestavo premaknili na veznico med BNT4 in BT4, temperaturni koeficient pa smo uravnavali z dodatkom  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

V prvi fazi dela smo prahove za mikrovalovno keramiko pripravljali po klasičnem keramičnem postopku s kalciniranjem. Najboljše mikrovalovne dielektrične lastnosti smo dosegali s keramiko, ki je vsebovala 90 % faze BNT4 in 10 % faze BT4. Ugotovili smo, da morajo biti, zaradi visokega parnega tlaka  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pri povišanih temperaturah, časi sintranja kratki (15 minut). Dielektričnost takšne keramike je bila 88, kar je dovolj visoko, vendar pa faktor kvalitete ni presegel 3000, hkrati pa nam tudi temperaturnega koeficienta resonančne frekvence ni uspelo znižati pod 6 ppm/K.

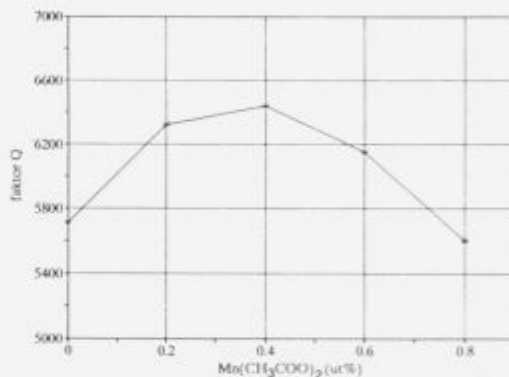
Vzrok za nizek faktor kvalitete in visok temperaturni koeficient resonančne frekvence je predvsem v visoki stopnji nehomogenosti izhodnega prahu. To povzroči visoko vsebnost nezaželjenih faz v sintrani keramiki. Na mikrovalovne dielektrične lastnosti posebej slabo vplivajo z barijem bogatejši polititanati (npr. B4T13, B6T17), ki nastajajo kot reakcijski intermedijati med procesom termične obdelave.

O'Bryan in sodelavci<sup>5</sup> so na podoben problem naleteli pri razvoju mikrovalovne keramike iz sistema BT4-B2T9. Z luženjem praha v mineralnih kislinah jim je uspelo selektivno raztopiti z barijem bogatejšo spojino, ki so se tvorile med procesom kalcinacije. Ker se tudi pri našem delu sestava keramike nahaja v področju nastajanja barijevih polititanatov, smo poskusili uporabiti isto metodo. Prah po kalciniranju smo lužili v 7.8 M raztopini  $\text{HNO}_3$  tri ure.

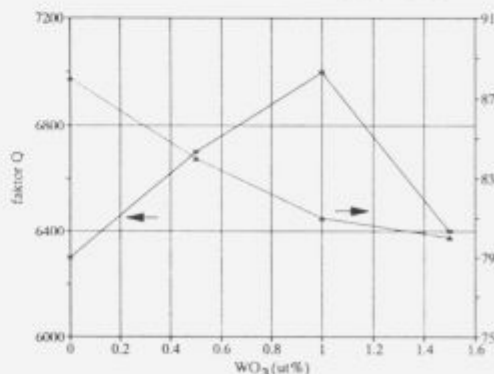


Slika 1: Fazni diagram sistema  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ <sup>4</sup>  
Figure 1: Phase diagram of the system  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ <sup>4</sup>

Sintranje je potekalo 15 minut pri temperaturi 1320°C. Dielektričnost tako pripravljene keramike je ostala enako visoka (nad 88), faktor kvalitete se je zvišal na 5800, temperaturni koeficient resonančne frekvence pa se je znižal na  $0(\pm 3)$  ppm/K.



Slika 2: Vpliv dodatka  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  na faktor kvalitete keramike na osnovi sistema  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$   
Figure 2: Influence of addition of  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  on the Q-value of ceramics based on the  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system



Slika 3: Vpliv dodatka  $\text{WO}_3$  na mikrovalovne lastnosti keramike na osnovi sistema  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$   
Figure 3: Influence of addition of  $\text{WO}_3$  on the microwave properties of ceramics based on the  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system

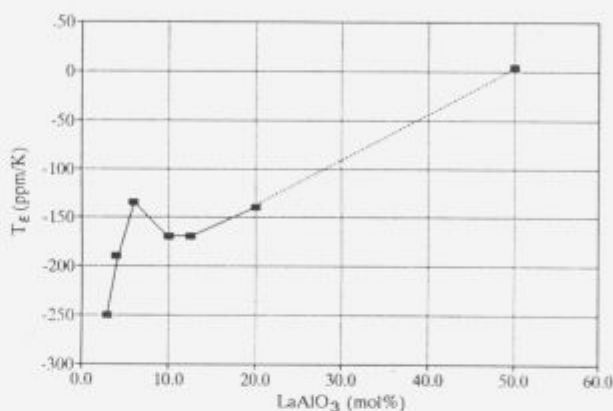
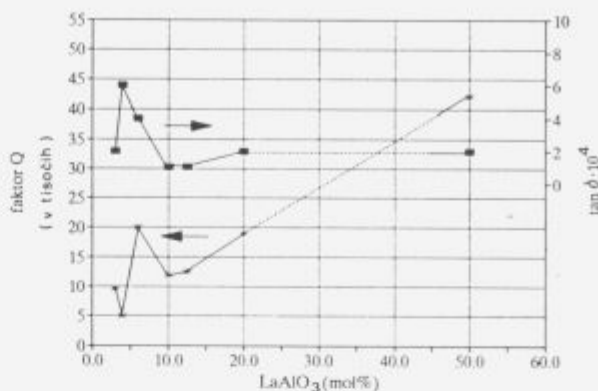
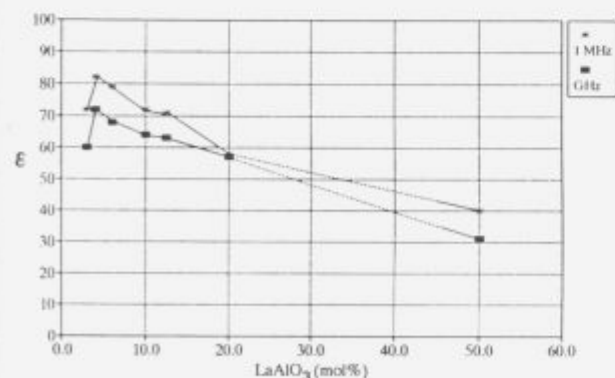
Nadaljnje izboljšanje faktorja kvalitete lahko dosežemo z dodatki, kot sta  $MnO_2$  in  $WO_3$ . Ker je količina dodanega  $MnO_2$  majhna, smo v našem primeru zaradi boljše porazdelitve mangana dodajali vodotopen  $Mn(CH_3COO)_2$ . Ugotovili smo, da je optimalen dodatek 0.4 ut%  $Mn(CH_3COO)_2$ . V tem primeru se faktor kvalitete zviša na 6400, medtem ko ostale mikrovalovne dielektrične lastnosti ostanejo nespremenjene (slika 2). Poleg  $Mn(CH_3COO)_2$  smo dodajali mikrovalovni keramiki še  $WO_3$ . Ob dodatku 1 ut%  $WO_3$  se faktor kvalitete še dodatno zviša na 7000, vendar ob tem pride do znižanja dielektričnosti na 80 (slika 3).

### 3 Sistem $La_{2/3}TiO_3$ - $LaAlO_3$

Dielektrične meritve vzorcev z različno vsebnostjo  $LaAlO_3$  so zajemale meritve dielektričnosti, temperaturnega koeficienta dielektrične konstante in dielektričnih izgub pri 1 MHz ter meritve faktorja kvalitete in dielektričnosti v mikrovalovnem področju. Meritve so bile izvedene na vzorcih s 3, 4, 6, 10, 12.5, 20 in 50 mol%  $LaAlO_3$  (slika 3).

Pri vzorcu s 3 mol%  $LaAlO_3$  stabilizacija perovskitne faze ni popolna. Vzorec vsebuje nizkodielektrične piroklorne faze, kar se odraža na izmerjeni dielektričnosti, ki znaša 60/72 (GHz/MHz). V vzorcu s 4 mol%  $LaAlO_3$  ni več prisotnih piroklornih faz, zato je dielektričnost višja (68/82). Nadaljne višanje vsebnosti  $LaAlO_3$  povzroča nižanje dielektričnosti, tako da ima vzorec s 50 mol%  $LaAlO_3$  dielektričnost le 31/40. Dielektričnost čistega  $LaAlO_3$ , merjena pri 1 MHz, je  $13^3$ .

Iz meritev dielektričnih izgub je razvidno, da so večinoma nizke ( $\tan \delta = 1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$ ), razen pri sestavi s 4 mol%  $LaAlO_3$ , kjer je zgoščevanje keramike slabo, hkrati pa se pojavi tudi znaten delež reduciranega  $Ti^{3+}$ . Tudi faktor kvalitete se z višanjem vsebnosti  $LaAlO_3$  na splošno povečuje. Izstopa vzorec s 6 mol%  $LaAlO_3$ , saj ima faktor kvalitete kar 20000.



Slika 4: Dielektrične meritve različnih vzorcev s sestavo iz sistema  $La_{2/3}TiO_3-LaAlO_3$ ; a) dielektričnost, b) faktor Q in  $\tan \delta$ , c) temperaturni koeficient dielektričnosti

Figure 4: Dielectric measurements of different samples based on the  $La_{2/3}TiO_3-LaAlO_3$  system; a) permittivity, b) Q-value and  $\tan \delta$ , c) temperature coefficient of permittivity

Temperaturni koeficient dielektrične konstante se z višanjem vsebnosti  $LaAlO_3$  viša. Pri sestavi s 6 mol%  $LaAlO_3$  opazimo lokalni maksimum, po katerem temperaturni koeficient upade za približno 50 ppm/K, vendar začne takoj zatem spet naraščati. Pri sestavi s 50 mol%  $LaAlO_3$  znaša temperaturni koeficient že +4 ppm/K.

Rezultate dielektričnih merjenj lahko strnemo v ugotovitve, da so dielektrične lastnosti vzorcev z vsebnostjo  $LaAlO_3$  okoli 50 mol% zelo obetavne, saj je takšna keramika po svojih lastnostih podobna komercialno dosegljivim materialom istega tipa. Pri vzorcih z nižjo vsebnostjo  $LaAlO_3$  je osnovni problem nizek temperaturni koeficient dielektrične konstante.

V nadaljnjem delu smo poskušali temperaturni koeficient zvišati z dopiranjem z  $Bi_2O_3$ .  $Bi_2O_3$  naj bi se v  $La_{2/3}TiO_3$  vgrajeval pri njegovem nastajanju, ne pa s kasnejšo difuzijo v to fazo. Ker poteka sinteza  $La_{2/3}TiO_3$  pri temperaturah okoli  $1400^\circ C$ , je v izhodnem prahu izredno težko obdržati  $Bi_2O_3$ , saj ima pri teh temperaturah visok parni tlak. Sintezo zato izvajamo v zaprti posodi iz kremenca. Temperaturni koeficient dielektričnosti kontroliramo s spreminjanjem parametrov termične obdelave. V primeru, ko vsebuje keramika 12 mol%  $Bi_2O_3$ , znaša temperaturni koeficient -20 ppm/K, dielektričnost, merjena pri 1 MHz, pade iz 82 na 75, dielektrične izgube pa znašajo  $1 \cdot 10^{-4}$ .

#### 4 Zaključek

Razvili smo mikrovalovno keramiko iz sistema  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Sestava te keramike se nahaja na veznici med BNT4 in BT4. Uravnavanje temperaturnega koeficienta dielektrične konstante smo dosegli z dodatkom  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , nadaljnje zvišanje faktorja kvalitete pa z dodatkom  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Dielektričnost takšne keramike znaša 88, faktor kvalitete 6400, temperaturni koeficient resonančne frekvence pa  $0 (\pm 3)$  ppm/K. Faktor kvalitete lahko z dodatkom 1 ut%  $\text{WO}_3$  zvišamo celo na 7000, vendar se ob tem dielektričnost zniža na 80.

Dielektrične meritve keramike s sestavo iz veznice  $\text{La}_{20}\text{TiO}_3\text{-LaAlO}_3$  so pokazale, da ima keramika s 50 mol%  $\text{LaAlO}_3$  mikrovalovne lastnosti, primerljive z lastnostmi komercialno dosegljivih mikrovalovnih keramik. Nizek temperaturni koeficient dielektričnosti sestave s 4 mol%  $\text{LaAlO}_3$  smo uspeli zvišati iz -250 ppm/K na -20ppm/K z dopiranjem z  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Dielektričnost takšne keramike je znašala 75,  $\tan \delta$  pa  $1 \cdot 10^{-4}$ .

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> D. Kolar, S. Gaberšček, Z. Stadler, D. Suvorov; *Ferroelectrics*; 27, 1980, 269-272
- <sup>2</sup> K. Wakino, K. Minai, H. Tamura; *J. Am. Ceram. Soc.*; 67, (4), 1984, 278-281
- <sup>3</sup> S. Škapin; Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, FNT, december 1992
- <sup>4</sup> D. Kolar, S. Gaberšček, D. Suvorov; *Ber. Dt. Keram. Ges.*; 55, (7), 1978, 346-348
- <sup>5</sup> H. M. O'Bryan, jr., J. Thomson, J. K. Plourde; *Ber. Dt. Keram. Ges.*; 55, (7), 1978, 348-351

# Hidrotermalna sinteza feritov

## Hydrothermal synthesis of ferrites

M. Rozman, M. Drogenik, *Institut Jožef Stefan, Univerza v Ljubljani, Jamova 39, Ljubljana, Slovenija*

*S hidrotermalno sintezo smo pripravili MnZn ferit. Spremljali smo nastanek ferita v odvisnosti od pH suspenzije. Dobljen feritni prah smo karakterizirali z uporabo TEM, SEM, rentgenske praškovne analize, TGA ter z merjenjem magnetizacije. Preiskusili smo tudi termično stabilnost prahu v različnih atmosferah.*

*Ključni besedi: MnZn feriti, hidrotermalna sinteza*

*MnZn ferrite was prepared by hydrothermal synthesis. The formation of MnZn ferrite was identified at various pH values of the starting suspension. Ferrite powder was analysed with TEM, SEM, XRD, TG and magnetic measurements. Thermal stability in different atmospheres as checked.*

*Key words: MnZn ferrites, hydrothermal synthesis*

### 1 Uvod

Fini keramični prahovi postajajo pomemben dejavnik v modernih keramičnih raziskavah. Znanih je več različnih načinov za pripravo keramičnih prahov z majhnimi delci, kot npr. koprecipitacija, razpršilno sušenje oz. zmrzovanje, sol-gel postopek in hidrotermalni postopek. Med temi postopki je hidrotermalna sinteza zelo perspektivna. To je tipična sinteza, za katero je značilno, da nastanejo fini delci iz mnogo manjših delcev kot so skupki atomov, molekule, ioni ali atomi. Zaradi relativno nizke temperature, pri kateri sinteza poteka, postaja hidrotermalni postopek vzporedno z višanjem cene energije privlačen za sintezo keramičnih prahov. Zaradi homogenosti, enakomerne zrnivosti ter sinterabilnosti teh prahov je možno, da bo hidrotermalna sinteza postala zelo pomembna pri sintezi keramičnih prahov za elektronsko keramiko v bližnji prihodnosti<sup>(1,2)</sup>.

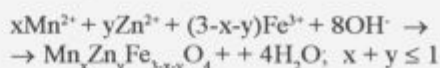
Znani sta dve hidrotermalni metodi, ki vodita do sinteze MnZn feritov; i) nevtralizacija in oksidacija zmesi kovinskih hidroksoidov, ki vsebujejo Fe<sup>2+</sup> (3) in ii) nevtralizacija raztopine, ki vsebuje trivalentno železo z amonijakom<sup>(4)</sup>. Med nadzorovano hidrotermalno sintezo ferita iz zmesi, ki vsebuje poleg Fe<sup>2+</sup> oz. Fe<sup>3+</sup> ionov še ustrezno količino Zn<sup>2+</sup> in Mn<sup>2+</sup> ionov lahko dobimo homogen monodisperzen feritni prah. Oblika in velikost delcev ter njihova kristaliničnost sta povezani s kontrolo temperature, pritiska in pH raztopine med hidrotermalnim postopkom. Namen našega dela je bil študij povezave med homogenostjo in morfologijo feritnega prahu v odvisnosti od pH suspenzije.

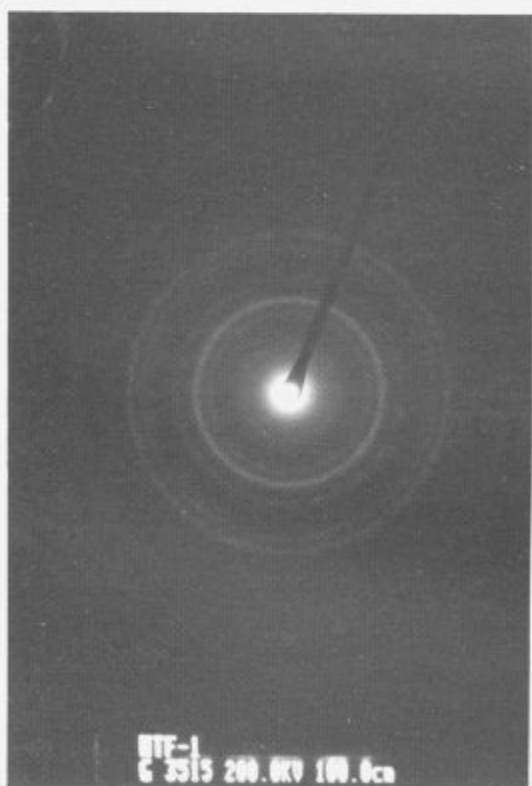
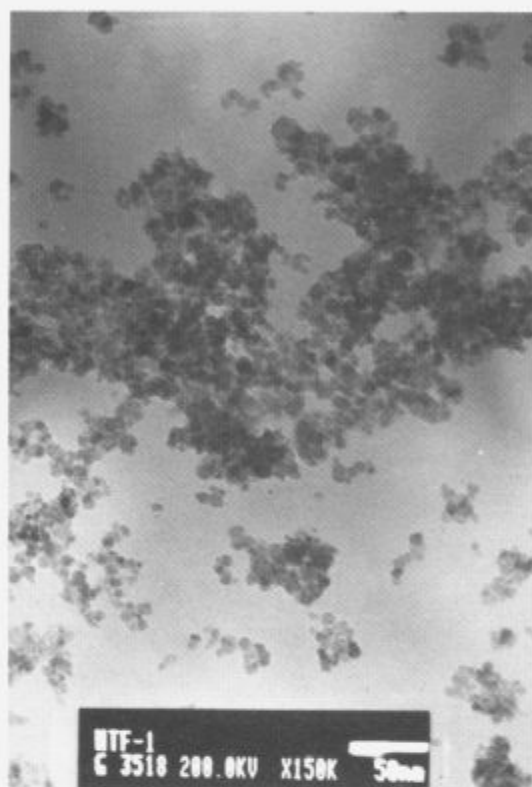
### 2 Eksperimentalno delo

Za hidrotermalno sintezo MnZn ferita smo uporabili raztopino ustreznih nitratov. Stehiometrično množino nitratov (izhodna sestava je bila Mn<sub>1/2</sub>Zn<sub>1/2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) smo raztopili v deionizirani vodi ter raztopino (začetni pH ≈ 1) obarjali z razredčenim amonijevim hidroksidom. Končni pH suspenzije smo spreminjali od 7.6 - 11. Sinteza je potekala v avtoklavu dve uri pri temperaturi 145°C. Po opravljeni sintezi smo posodo ohladili, vsebino filtrirali in prah sprali z etanolom. Dobljen feritni prah smo karakterizirali z uporabo praškovne rentgenske analize, transmisijske elektronske mikroskopije in SEM. Opravili smo tudi magnetne meritve ter izmerili magnetizacijo ferita pri sobni temperaturi. Sestavo ferita smo določili z energijsko disperzivno analizo (EDXS).

### 3 Rezultati in diskusija

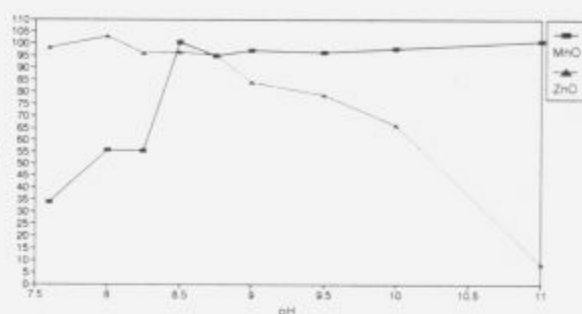
Prahi MnZn ferita, pripravljene s hidrotermalno sintezo, so bili kristalinični ter monodisperzni (slika 1). Povprečna velikost zrn je bila pod 10 nm. Določili smo jo s pomočjo zveze, ki povezuje širino rentgenskega uklona s povprečno velikostjo kristalinitov  $d_x = 8 \text{ nm}$ ;  $d_x = 0.94 \lambda / \beta \cos \Phi$ . Naše raziskave hidrotermalne sinteze MnZn ferita so pokazale, da je potek hidrotermalne sinteze pri konstantni temperaturi in pritisku močno odvisen od pH vrednosti suspenzije. Hidrotermalna sinteza MnZn ferita je povezana s sledečo kemijsko reakcijo<sup>(5)</sup>:





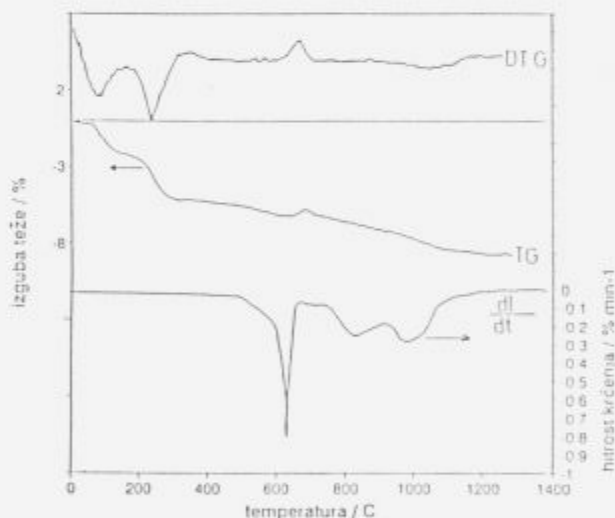
**Slika 1:** TEM posnetek (s pripadajočo elektronsko difrakcijo) feritnega prahu, pripravljenega s hidrotermalno sintezo pri 145°C ter času 2 uri. Izmerjena povprečna velikost delcev  $d_x = 8$  nm

**Figure 1:** TEM image and electron diffraction pattern of hydrothermal prepared (145°C, 2 hours) ferrite powder. Measured medium grain size  $d_x = 8$  nm.



**Slika 2:** Razmerje med izmerjeno in teoretično vsebnostjo (v mol %) MnO oz. ZnO v  $Mn_{1/2}Zn_{1/2}Fe_2O_4$  v odvisnosti od pH vrednosti suspenzije.

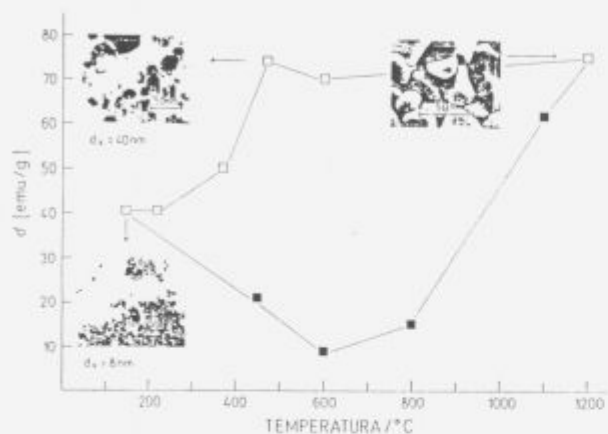
**Figure 2:** Ratio (in mol %) of measured and theoretical MnO and ZnO content in  $Mn_{1/2}Zn_{1/2}Fe_2O_4$  as a function of suspension pH value.



**Slika 3:** Termogravimetrična analize (TG, DTG) ter skrček med žganjem  $\Delta L / \Delta TL$  MnZn ferita na zraku.

**Figure 3:** Thermogravimetric analysis (TG, DTG) and shrinkage rate  $\Delta L / \Delta TL$  of MnZn Ferrite during firing in air.

Reakcija poteka v prisotnosti  $OH^-$  ionov in je zaradi tega odvisna od pH vrednosti raztopine. Na **sliki 2** je sestava ferita v odvisnosti od pH suspenzije pri 145°C in ustreznem ravnotežnem pritisku. Rezultati kažejo, da obstaja relativno ozko območje pH (okoli pH = 8,5), kjer je možno sintetizirati stehiometričen ferit  $Mn_{1/2}Zn_{1/2}Fe_2O_4$ . Pri višjih vrednostih pH se v ferit ne vgradi dovolj cinkovih ionov  $Zn^{2+}$ , medtem ko se pri nižjih vrednostih pH ne vgrajuje ustrezna množina  $Mn^{2+}$  ionov, ki ostanejo v matični raztopini. Mikroanaliza posameznega kristalita MnZn ferita, sintetiziranega pri pH = 8,5 je potrdila, da imajo



Slika 4: Magnetizacija v odvisnosti od temperature žganja v atmosferi brez prisotnosti kisika (□) in v atmosferi kontaminirani s kisikom (■) ter ustrezne slike prahov.

Figure 4: Magnetisation of MnZn ferrite versus firing temperature in inert atmosphere (□) and atmosphere contaminated with oxygen (■) and pictures of corresponding powders.

hidrotermalno pripravljene MnZn ferite željeno kemijsko sestavo.

Termogravimetrična analiza ferita (slika 3) je v skladu s splošno znanimi ugotovitvami v zvezi s spremembo stehiometrije ferita pri višjih temperaturah, t.j. nastankom ravnotežne množine  $Fe^{2+}$  ionov pri višji temperaturi (nad  $800^{\circ}C$ ) in ustreznim izpustom kisika<sup>(6)</sup>. Izguba teže pri nižjih temperaturah (pod  $350^{\circ}C$ ) je posledica prisotnosti vlage in nečistoč (amonijev nitrat).

Razlika med preiskovanim feritnim prahom in prahovi, pripravljenimi na klasični keramični način, je v tem, da pri hidrotermalno pripravljenih feritih poteče skoraj popolna oksidacija mangana  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$  pri  $690^{\circ}C$ , ki povzroči razpad MnZn ferita. Sorazmerno velika specifična površina MnZn ferita,  $d = 10nm$  ( $S = 6/d \approx 120 m^2/g$ ), ter kemijska afiniteta  $Mn^{2+}$  do oksidacije<sup>(7)</sup> vodi do razkroja  $Mn_{1/2}Zn_{1/2}Fe_2O_3$  na  $ZnFe_2O_4$ ,  $Mn_2O_3$  ter  $\alpha-Fe_2O_3$ <sup>(8)</sup>. Odvod dilatometrične krivulje (na sliki 3 spodaj) ima tri maksimume. Prvi najizrazitejši pri  $650^{\circ}C$ , je posledica zgoraj omenjene oksidacije  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$  in razpada MnZn ferita. Ostala dva sta povezana s skrčkom pri sintranju.

Meritve magnetizacije so v skladu z navedenim. Na sliki 4 je prikazana magnetizacija MnZn ferita, žganega v vakuumu ter žganega v dušiku onesnaženim s kisikom ( $\approx 0,01 vol\%O_2$ ). V inertni atmosferi (vakuum) zadržijo feritni delci svojo kemijsko sestavo. Magnetizacija nano delcev ferita je odvisna od njihove narave - velikosti, kristalne strukture in kemijske sestave. Feritni delci velikosti okoli 10 nm so superparamagnetni<sup>(9)</sup>; zaradi tega je

njihova navidezna magnetizacija nižja od dejanske<sup>(10)</sup>. Z višanjem temperature žganja zrna rastejo in delci pri  $40 nm$  prerastejo kritično velikost ter izgubijo superparamagnetne lastnosti. Magnetizacija doseže vrednost, značilno za to sestavo MnZn ferita<sup>(11)</sup>. Pozneje se magnetizacija bistveno ne spreminja. V primeru, ko segrevamo feritni prah v pretoku plina kontaminiranega s kisikom, MnZn ferit razpada, kar vodi do močnega znižanja magnetizacije. Pri temperaturah nad  $800^{\circ}C$ , ko postane  $Mn^{2+}$  stabilen ion, MnZn ferit ponovno nastaja in magnetizacija se poveča. Reaktivnost feritnih prahov, z velikostjo zrn v nano področju, s kisikom se bistveno razlikuje od konvencionalnih feritnih prahov s povprečno zrnovostjo zrn  $\approx 1 \mu m$ . Nano-zrna ferita popolnoma razpadejo med segrevanjem na zraku še preden doseže MnZn ferit temperaturo, pri kateri je stabilen. Feritni prah postane heterogen in spremenijo se mu vse bistvene lastnosti, ki so potrebne za kontroliran razvoj keramične mikrostrukture med sintranjem. Če hočemo izrabiti prednosti hidrotermalno sintetiziranih MnZn feritnih prahov, moramo v kritičnem temperaturnem območju ferite segrevati v zelo čisti atmosferi. Pri temperaturah nad  $800^{\circ}C$ , ko postane MnZn ferit na zraku stabilen, bo tekel proces sintranja MnZn feritov na zraku nemoteno. V tem primeru bo možno izrabiti vse prednosti, ki jih omogoča hidrotermalno pripravljene MnZn ferite omogoča, t.j. kontroliran razvoj keramične mikrostrukture.

#### 4 Sklep

Sestava in izkoristek MnZn ferita, sintetiziranega pri temperaturi  $145^{\circ}C$ , sta močno odvisni od pH suspenzije. Morfologija feritnega prahu ni bistveno odvisna od temperature in časa sinteze.

Dobljen MnZn feritni prah je monodisperzen z okroglimi delci velikosti 8 nm. Feritni prah je superparamagnet in občutljiv na oksidacijo. Med segrevanjem na zraku postane feritni prah heterogen in njegove magnetizacija se močno zmanjša.

#### 5 Literatura

- 1 S. Komarneni, R. Roy, E. Brevel, M. Ollinen, Y. Suwa, "Hydrothermal Route to Ultrafine Powders Utilizing Single and Diphasic Gels", *Advanced Ceramic Materials*, 1(1) 87-92 (1986)
- 2 W. J. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders", *Cer. Bull.* 67(19), 1673 (1988)
- 3 F. Hasegawa, K. Watanabe, K. Nakatsuka, "Size Control of Mn-Zn Ferrite Particles Synthesized by the Hydrothermal Process", *Ferrites, Proceedings of the ICF 6 1992*, p. 125
- 4 S. Komarneni, E. Fregean, E. Breval and R. Roy, "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrites and their Sintering", *J. Am. Cer. Soc.*, 7(11), C-26-C-28 (1988)
- 5 G. Schikorr, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212-233(1933)
- 6 P. I. Slick, "A Thermogravimetric Study of the Equilibrium Relations between a MnZn Ferrite and  $O_2/N_2$  Atmosphere", *Proceedings of the International Conference on Ferrites*, Ed. Sugimoto, Tokyo 1970, p. 81
- 7 R. Marinean, M Paulus, "Chart of  $P(O_2)$  versus Tempe-

- rature and Oxidation Degree for MnZn Ferrites", IEEE Transaction on Magnetics, Mag 11(5), 1312 (1975)
- <sup>8</sup> M. Rozman, D. Kolar, M. Drogenik, Synthesis of doped MnZn Ferrite by Chemical Method, 3rd Euro-Ceramics, Vol1: Processing of Ceramics, 1993, p. 341.
- <sup>9</sup> T. Pannaparayil, R. Marande, S. Komarneni, "Magnetic Properties of High-density Ferrites", J. Appl. Phys. 89(1), 5349 (1991)
- <sup>10</sup> P. W. Selwood, "Chemisorption and Magnetisation", Academic Press, London 1975, p. 17
- <sup>11</sup> J. Smith, H. P. J. Jijn, "Ferrites", Phillips Tech. Library 1962, Eindhoven, p. 182



# Mehanizem tvorbe kalcijevega sulfoaluminata $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ in vpliv $\text{Fe}_2\text{O}_3$ na njegov nastanek

## The Mechanism of the Formation of Calcium Sulphoaluminate $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ and the Influence of $\text{Fe}_2\text{O}_3$ on its Formation

N. Zupančič, D. Kolar, D. Sušnik, Z. Samardžija, Institut "Jožef Stefan", Univerza v Ljubljani, Jamova 39, 61000 Ljubljana

Podani so izsledki raziskav v sistemu  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$  v razmerjih za tvorbo kalcijevega sulfoaluminata  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$ . Prisotnost  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kot izhodnega oksida ali v obliki monokalcijevega ferita  $\text{CF}$  močno pospeši tvorbo  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$  v primerjavi s tvorbo  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ . V zaporedju reakcij monokalcijev aluminat  $\text{CA}$  tvori trdno raztopino s  $\text{CF}$ , ki hitreje reagira s  $\text{CaSO}_4$  kot čisti  $\text{CA}$ . Ob presežku  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v sistemu nastaja talina, ki povzroči rast velikih zrn kalcijevega sulfoaluminata s sestavo  $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\bar{\text{S}}$ , kjer  $x$  narašča z večanjem vsebnosti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Meritve ekspanzije sulfoaluminatnih klinkerjev so pokazale, da zamenjava deleža  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  ne vpliva bistveno na stopnjo ekspanzije.

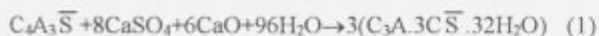
**Ključne besede:** ekspanzivni cement, kalcijev sulfoaluminatni klinker

The research results on the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$  in ratios suitable for formation of calcium sulphoaluminate  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$  are reported.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as a starting oxide or in the form of monocalcium ferrite  $\text{CF}$  strongly accelerates the formation of  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$  as compared to the formation of pure  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ . In a sequence of reactions, monocalcium aluminate  $\text{CA}$  forms a liquid phase with  $\text{CF}$ , which is more reactive with  $\text{CaSO}_4$  as compared to pure  $\text{CA}$ . With the excess of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in the system, a liquid phase forms, which causes the growth of big grains of calcium sulphoaluminate with the composition  $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\bar{\text{S}}$ , where the value of  $x$  grows with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentration. The measurements of the expansion of sulphoaluminate clinkers have shown, that the exchange of a part of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doesn't influence the rate of expansion significantly.

**Key words:** expansive cements, calcium sulphoaluminate clinker

### 1 Uvod

Kalcijev sulfoaluminat  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ \* je glavni mineral sulfoaluminatnega klinkerja, ki se kot ekspanzivni agens dodaja portland cementu za pripravo ekspanzivnega cementa tip K. Ekspanzivne komponente sulfoaluminatnega klinkerja so poleg  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  še prosti  $\text{CaSO}_4$  in  $\text{CaO}$ , ki v optimalnem molskem razmerju 1:8:6 z vodo hidratizirajo v etringit  $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{C}\bar{\text{S}}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , ki povzroča ekspanzijo in kompenzira skrček pri strjevanju cementa<sup>1</sup>:



Poleg oksidov za tvorbo ekspanzivnih komponent  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{CaSO}_4$ , vsebujejo naravne surovine za proizvodnjo sulfo-

aluminatnega klinkerja poleg ostalih primesi navadno tudi znatne količine  $\text{SiO}_2$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pri tvorbi  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  je  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nezaželjen, ker tvori aluminatno fazo in na ta račun nastaja manj  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ . Aluminatna faza ne prispeva k začetnim trdnostim cementa, vendar pa trdnost s časom narašča in po daljšem času dosega zadovoljive vrednosti. Aluminatna faza ima tudi mineralizatorski učinek na tvorbo klinkerjevih mineralov. Ugotovljeno je bilo, da  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zniža potrebno temperaturo za tvorbo  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ <sup>2</sup>. Cementi z večjo vsebnostjo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se žejejo pri nižji temperaturi in so zato energijsko varčni<sup>3</sup>.

Sistem  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$  je v literaturi dobro obdelan, manj literaturnih podatkov pa se nanaša izključno na sistem  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ <sup>4,5</sup>. Sulfoaluminatna faza v cementnem

\* Uporabljen je cementna nomenklatura: C=CaO, A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F=Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\bar{\text{S}}$ =SO<sub>3</sub>, C=CO<sub>2</sub>, H=H<sub>2</sub>O

klinkerju je trdna raztopina hipotetičnega " $\text{C}_4\text{F}_3\bar{\text{S}}$ " v  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ .<sup>4</sup> Tvorba trdne raztopine je rezultat izomorfne zamenjave  $\text{Fe}^{3+}$  z  $\text{Al}^{3+}$ . Pri  $1300^\circ\text{C}$  je bila ugotovljena meja topnosti ca 9ut.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ . Hidratacijski produkt sulfoaluminoferitne faze je etringit, ki ima del  $\text{Al}^{3+}$  zamenjanih z  $\text{Fe}^{3+}$  ioni, njegove hidravlične lastnosti pa so odvisne od sestave sulfoaluminoferitne faze.<sup>5</sup>

Namen našega dela je bil podrobneje raziskati reakcije v sistemu  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4$  in vpliv  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na mehanizem tvorbe  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , zasledovati morfologijo in sestavo sulfoaluminoferitne faze ter okvirno raziskati njene ekspanzivne lastnosti.

## 2 Eksperimentalni del

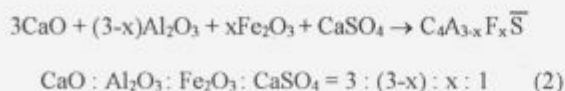
Različna molska razmerja p.a. kemikalij  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{CaSO}_4$  smo homogenizirali v alkoholu, sušili in stiskali v tablete. Tablete smo žgali na korundni podlagi med  $900^\circ\text{C}$  in  $1300^\circ\text{C}$  in zakalili na zraku. V drugem delu eksperimentov smo za izhodne materiale uporabili predhodno pripravljene CA, CF in  $\text{CaSO}_4$ . CA smo dobili z žganjem ustrezne mešanice  $\text{CaO}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pri  $1380^\circ\text{C}$  36h in CF z žganjem  $\text{CaO}$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pri  $1100^\circ\text{C}$  5h. Komponente CA, CF in  $\text{C}_4\bar{\text{S}}$  različnih utežnih razmerij smo suho homogenizirali, stiskali, žgali med  $1100^\circ\text{C}$  in  $1250^\circ\text{C}$  in zakalili na zraku.

Za kvantitativno določanje  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  v mešanici nezreagiranih komponent smo uporabili rentgensko kvantitativno analizo\*\* po Chungu<sup>6</sup> z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kot notranjim standardom. Pri tem je bil referenčni pik za določanje  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  pri  $d=0.376\text{nm}$  in za  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pri  $d=0.255\text{nm}$ . Mikrostrukture smo preiskovali z optičnim in vrstičnim elektronskim mikroskopom z EDS kvantitativno analizo\*\*\*.

Ekspanzivne lastnosti sulfoaluminoferitnih klinkerjev smo preiskovali z mehanskim dilatometrom. Vodocementno razmerje je bilo v vseh primerih 0.4.

## 3 Rezultati in razprava

Reakcijo nastanka kalcijeve sulfoaluminoferitne faze podaja enačba:

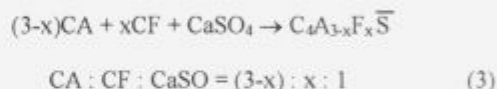


kjer  $x$  predstavlja delež  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  namesto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Tabela 1** prikazuje rezultate rentgenske analize dveh vzorcev z  $x=0$  (čisti  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ) in  $x=0.2$ , žganih pri različnih pogojih.

V sestavi  $3\text{CaCO}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4$  je zaporedje reakcij: dekarbonacija  $\text{CaCO}_3$ , tvorba CA iz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{CaO}$  pri  $900^\circ\text{C}$

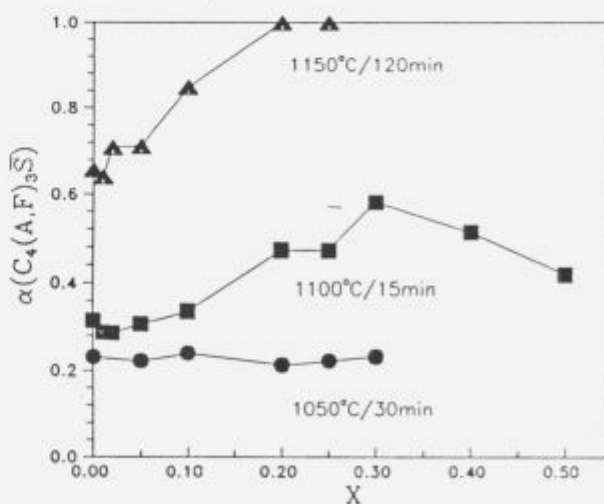
in tvorba  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  z reakcijo  $3(\text{CA}) + \text{CaSO}_4$ . V mešanici, ki vsebuje  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se že pri  $700^\circ\text{C}$  tvori  $\text{C}_2\text{F}$ , ker je  $\text{CaO}$  v prebitku glede na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ki po žganju pri  $1050^\circ\text{C}$  izgine. Sklepamo, da nastaja kalcijeva aluminoferitna faza  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$  v mejah topnosti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ . **Slika 1** prikazuje rezultate rentgenske kvantitativne analize nastalega  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  v mešanici nezreagiranih CA in  $\text{CaSO}_4$  v odvisnosti od  $x$ , kot ga podaja enačba (2). Pri  $1050^\circ\text{C}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne vpliva na hitrost tvorbe  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$ . Pri  $1100^\circ\text{C}$  in  $1150^\circ\text{C}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pospeši reakcijo z maksimalnim učinkom pri  $x=0.3$  (7.6ut.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), kar ustreza meji topnosti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ <sup>2</sup> in hkrati tudi meji topnosti CF v CA pri  $1145^\circ\text{C}$  glede na fazni diagram. Pri vzorcih z  $x$  višjim od 0.3 presežni  $\text{C}_2\text{F}$  reagira s CA in tvori aluminoferitno fazo na račun  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$ .

V drugem delu smo preiskovali vpliv CF na hitrost nastajanja  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$  v mešanici CA in  $\text{CaSO}_4$ , kjer je bil delež CA zamenjan s CF, kar predstavlja enačba:



Hitrost te reakcije je bila manjša zaradi bistveno večje zrnivosti izhodnega materiala. Pri temperaturah med  $1100^\circ\text{C}$  in  $1250^\circ\text{C}$  je v primeru vzorca z  $x=0.25$  nastalo dvakrat do trikrat več produkta kot v vzorcu z  $x=0$  pri istih pogojih žganja.

V obeh nizih eksperimentov se je glavna difrakcijska linija za  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  (0.376nm) z naraščajočim  $x$  premaknila proti višjim vrednostim, kar je posledica zamenjave večjega  $\text{Fe}^{3+}$  z manjšim  $\text{Al}^{3+}$  ionom. Tvorba  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$  je pospešena v primerjavi s tvorbo  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  v temperaturnem območju, ko CA reagira s  $\text{CaSO}_4$  v prisotnosti  $\text{C}_2\text{F}$  ali CF.



**Slika 1:** Odvisnost vsebnosti  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$ , nastalega ob različnih pogojih žganja, od  $x$  glede na enačbo (2)

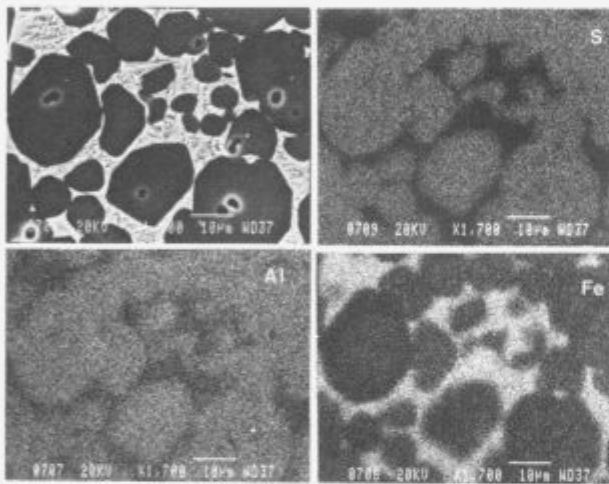
**Figure 1:** The dependence of the amount of  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$  formed at various firing conditions on  $x$ , regarding the equations (2)

\*\* Phillips PW 1710 difraktometer

\*\*\* JEOL JXA 840A EPMA

**Tabela 1:** Zaporedje nastajanja faz v sistemih  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4$  in  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4$

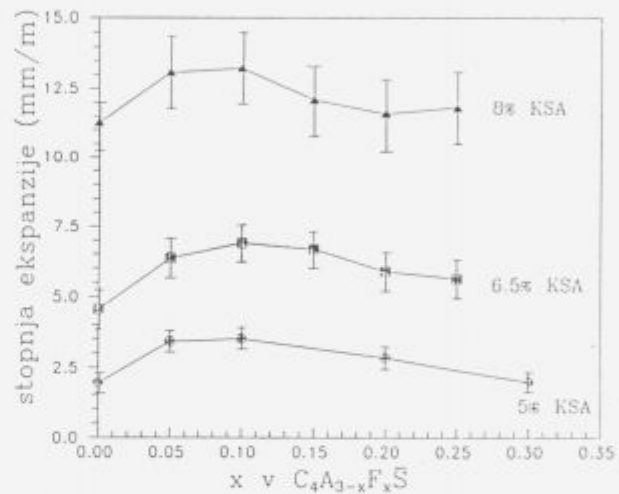
pogoji	$x = 0$	$x = 0.2$
žganja	$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaSO}_4 = 3:3:1$	$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaSO}_4 = 3: 2.8 : 0.2 : 1$
700°C/2h	$\text{C}\bar{\text{C}}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{A}$	$\text{C}\bar{\text{C}}, \text{C}_2\text{F}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{A}$
800°C/2h	$\text{C}\bar{\text{C}}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{A}, \text{C}$	$\text{C}\bar{\text{C}}, \text{C}_2\text{F}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{A}$
900°C/2h	$\text{C}\bar{\text{S}}, \text{A}, \text{C}, \text{CA}, \text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	$\text{C}\bar{\text{S}}, \text{C}_2\text{F}, \text{A}, \text{C}, \text{CA}, \text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}_{\text{ss}}$
1000°C/2h	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{CA}, \text{A}, \text{C}$	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}_{\text{ss}}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{CA}, \text{C}_2\text{F}$
1050°C/2h	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{CA}$	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}_{\text{ss}}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{CA}$



**Slika 2:** Posnetek SEM in odgovarjajoči mappingi za elemente S, Al in Fe vzorca 30ut.%M(CF)-70ut.%M( $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ), žganega pri 1300°C/22h

**Figure 2:** SEM micrograph and corresponding mappings for the elements S, Al and Fe in the 30w%M(CF) - 70w%M( $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ) sample fired at 1300°C 22h

Drugi del raziskave je zajemal vpliv taline na nastanek  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$ . V stehiometrično mešanico oksidov za tvorbo  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  so bili dodani različni deleži  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , kompenzirani s CaO za tvorbo CF. Glede na prejšnje rezultate je tvorba  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$  končana pri 1200°C. Presežna oksida CaO in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tvorita CF, ki se pri 1216°C glede na fazni diagram tali. **Slika 2** prikazuje mikrostrukturo in porazdelitev elementov S, Al in Fe v vzorcu 30ut.%M(CF)-70ut.% M( $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ) (M označuje oksidno mešanico za tvorbo spojine), žganem pri 1300°C 22h. Velika črna zrna so kalcijeva sulfoaluminoferitna faza, ki ustreza formuli  $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\bar{\text{S}}$ . Intersticijska faza je heterogen kalcijev aluminoferit s spreminjajočim razmerjem  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Svetlejša področja ustrezajo sestavi z višjo vsebnostjo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . EDS točkovne analize zrn sulfoaluminoferitne faze vzorcev z različno vsebnostjo M(CF), žganih pri 1300°C 22h, so pokazale, da x narašča z deležem CF mešanici. Maksimalna vrednost x je 0.32 (8.1ut.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) s sipanjem rezultatov  $\pm 6\%$ .



**Slika 3:** Stopnja ekspanzije v odvisnosti od zamenjave deleža  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v kalcijevem sulfoaluminatnem (KSA) klinkerju

**Figure 3:** The dependence of the rate of the expansion on the exchange of a part of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in calcium sulfoaluminat (KSA) clinker

**Slika 3** prikazuje rezultate meritev stopnje ekspanzije ekspanzivnih cementov tip K, pripravljenih iz sulfoaluminatnih klinkerjev, kjer je delež  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zamenjan s  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Cementne mešanice so bile pripravljene s homogenizacijo 5%, 6.5% in 8% sulfoaluminatnega klinkerja in portland cementnega klinkerja cementarne Anhovo. Sestava sulfoaluminatnega klinkerja je ustrezala optimalnemu razmerju za tvorbo etringita:



Glede na ocenjeno napako eksperimentalne metode  $\pm 10\%$  je razvidno, da zamenjava deleža  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne vpliva bistveno na stopnjo ekspanzije oz. jo celo rahlo poveča.

#### 4 Sklepi

1. V mešanici CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{CaSO}_4$  za tvorbo  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  zamenjava deleža  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  močno pospeši tvorbo sulfoalu-

moferitne faze s sestavo  $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\bar{\text{S}}$ . Enak efekt je dosežen v reakcijski mešanici CA in  $\text{CaSO}_4$  z zamenjavo deleža CA s CF. Dejstvo, da ima  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mineralizatorski učinek, lahko pojasnimo s tem, da v primerjavi s čistim CA trdna raztopina C(A,F) hitreje reagira s  $\text{CaSO}_4$ .

2. V mešanici CF- $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  se nad  $1200^\circ\text{C}$  pojavi talina, ki povzroči rast velikih zrn  $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\bar{\text{S}}$ , pri čemer je vrednost x odvisna od deleža CF v mešanici. Maksimalna topnost pri  $1300^\circ\text{C}$  ustreza  $x=0.32$  (8.1 ut.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) $\pm$ 6%.

3. V mešanici naravnih surovin za kalcijev sulfoaluminatni klinker vsebnost  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v količinah, ki ustrezajo topnosti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , znatno pospeši reakcijo in s tem zniža potrebno temperaturo žganja.

4. Zamenjava deleža  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pri pripravi sulfoaluminatnega klinkerja ne vpliva bistveno na ekspanzijo ekspanzivnega cementa tip K, oziroma jo celo rahlo poveča.

## 5 Zahvala

Raziskavo je finančno omogočilo Ministrstvo za Znanost in Tehnologijo Republike Slovenije.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> Mehta, P.K., Polivka, M., Cement 2, (1980-1981), 80-98.
- <sup>2</sup> Yanmou, W., Jun'an, D., Muzhem, S., Proc. 8<sup>th</sup> ICCI Brasil, Theme 1, Vol. II, (1986), 300-305.
- <sup>3</sup> Mehta, P.K., World Cement Technology 11, (1980), 166-177.
- <sup>4</sup> Boikova, A.I., Grischenko, L.V., Tsement 11, (1989), 5-7.
- <sup>5</sup> Samchenko, S.V., Tsement 3, (1989), 19-20.
- <sup>6</sup> Chung, F.H., J. Appl. Cryst. 7, (1973), 519-525.

# Sinteza katodnega materiala za visokotemperaturne gorivne celice

## Synthesis of cathode materials for SOFC

Danjela Kuščer, Marko Hrovat, Janez Holc, Drago Kolar, Dimitrij Sušnik, Institut Jožef Stefan, Univerza v Ljubljani, Jamova 39, Ljubljana, Slovenija

*Sintetizirali smo perovskitne materiale na osnovi nedopiranega in s SrO dopiranega  $\text{LaMnO}_3$ , ki se uporabljajo za katode gorivnih celic s trdnim elektrolitom. Z rentgensko praškovo analizo smo preiskovali vpliv načina priprave na fazno sestavo sintetiziranih spojin. Ugotovili smo, da z dobro homogenizacijo izhodnih prahov lahko že pri temperaturah žganja do  $1200^\circ\text{C}$  dobimo čiste spojine, ki so uporabne za izdelavo katodnega materiala. Mikrostrukture smo posneli na elektronskem vrstičnem mikroskopu. Izmerili smo termične razteznostne koeficiente in odvisnosti upornosti od temperature ter posneli krivulje sintranja.*

*Ključne besede: visoko temperaturne gorivne celice, perovskitne katode, sinteza,  $\text{LaMnO}_3$*

*Perovskite materials for the solid oxide fuel cells, based on undoped and SrO doped  $\text{LaMnO}_3$  were synthesized. X-ray powder diffraction analysis was used for the evaluation of preparation procedures on the phase composition of synthesized compounds. Thorough homogenisation of starting materials ( $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  in  $\text{La}(\text{OH})_3$ ) is needed to synthesise single phase perovskites. Microstructures were examined by scanning electron microscope. Thermal expansion coefficients and resistivity vs. temperature were measured.*

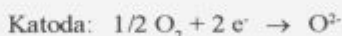
*Key words: Solid oxide fuel cells, perovskite cathodes, synthesis,  $\text{LaMnO}_3$*

### 1 Uvod

Gorivna celica je element, ki pretvarja kemijsko energijo goriva neposredno v električno energijo. V raziskave in razvoj gorivnih celic se na svetu investira približno eno milijardo USD letno. Visokotemperaturne gorivne celice s trdnim oksidnim elektrolitom (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) delujejo pri temperaturah do  $1000^\circ\text{C}$ . Njihove prednosti so visok izkoristek, 50-60% in razmeroma dolga življenjska doba, do 50000 ur. Dušikovi oksidi se ne tvorijo in količina nastalega  $\text{CO}_2$  za kWh je za približno 50 % manjša kot pri "klasičnem" pridobivanju električne energije v termoelektrarnah to je pri pretvorbi kemijske energije v mehansko in nato električno<sup>1-4</sup>.

Trdni elektrolit je z  $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilizirana  $\text{ZrO}_2$  keramika. Ionska prevodnost  $\text{ZrO}_2$  (8%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) je približno  $0,09 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  pri  $1000^\circ\text{C}$ . Na strani katode kisik sprejme elektrone in kot ion potuje skozi gosto  $\text{ZrO}_2$  keramiko. Kisikovi ioni elektrone oddajo na strani anode in reagirajo z gorivom, ki je običajno vodik ali mešanica vodika in ogljikovega monoksida. Oksidant prihaja na katodo, reducent, to je gorivo, pa na anodo. Preko elektrolita, ki preprečuje neposredno mešanje oksidanta in goriva, prehajajo kisikovi ioni zaradi gradienta koncentracije kisika

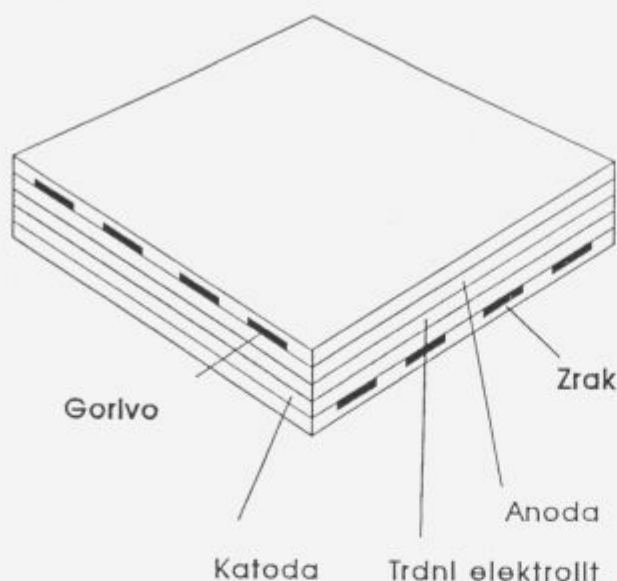
od katode k anodi, v nasprotni smeri pa poteka tok elektronov. Elektrodne reakcije so sledeče:



Shema ene od možnih izvedb visokotemperaturne gorivne celice s trdnim oksidnim elektrolitom je prikazana na sliki 1. Pri takšni ploščati konstrukciji zrak teče po kanalih ob katodi, gorivo pa ob anodi.

Zaradi visoke temperature delovanja gorivnih celic s trdnim elektrolitom se lahko za elektrodo na oksidirajoči strani (katoda) uporabljajo samo plemenite kovine, na primer platina, ali pa oksidi z nizko električno upornostjo. Pri uporabi platine je problem dolgoročna stabilnost električnih lastnosti ter izparevanje, predvsem pa visoka cena. Zato se za katodo danes v glavnem preiskujejo (pol)prevodni oksidi - perovskiti - na osnovi  $\text{LaCoO}_3$  in  $\text{LaMnO}_3$ , dopirani s kalcijem ali stroncijem<sup>1,5,6</sup>.

Elektroda mora imeti nizko specifično upornost, biti mora porozna, da prepušča kisik do trdnega elektrolita. Tudi koeficient termičnega raztezka mora biti blizu koeficientu raztezka keramičnega elektrolita.



**Slika 1:** Shema ploščate visokotemperaturne gorivne celice s trdnim oksidnim elektrolitom. Zrak teče po kanalih ob katodi, gorivo pa ob anodi<sup>1</sup>.

**Figure 1:** Schematic representation of high temperature solid electrolyte fuel cell. Air flow through opening within cathode and fuel within anode.

V tem delu opisujemo sintezo in meritve nekaterih lastnosti  $\text{LaMnO}_3$  in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  katodnih materialov.

## 2 Eksperimentalno delo

$\text{LaMnO}_3$  in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  smo sintetizirali iz  $\text{MnO}_2$  (Ventron 99.9%),  $\text{La}(\text{OH})_3$  (Ventron 99.9%) in  $\text{SrCO}_3$  (Ventron 99.99%). Prahove smo homogenizirali v izopropil alkoholu na dva načina: v ahatni tarilnici in krogelnem planetarnem mlinu. Tablete smo stisnili s pritiskom 100 MPa in jih kalcinirali štiri ure pri 1000°C. Po kalcinaciji smo material zmelali in ponovno stisnili tablete, ki smo jih žgali 20 ur pri 1200°C.

Fazno sestavo smo analizirali z rentgensko praškovno analizo z difraktometrom Philips. Krivulje zgoščevanja žganih materialov smo posneli s segrevalnim mikroskopom Leitz do 1600°C. Hitrost segrevanja je bila 10K/minuto. Mikrostrukture poliranih vzorcev smo posneli z vrstičnim elektronskim mikroskopom Jeol. Izmerili smo koeficiente termičnega raztezka z aparaturo Netzsch in odvisnost električne upornosti od temperature v območju od sobne temperature do 900°C.

## 3 Rezultati in diskusija

V tabeli 1 so zbrani rezultati rentgenske praškovne analize vzorcev, ki so bili pripravljani s homogenizacijo v ahatni tarilnici ali planetarnem mlinu. Iz faze sestave vzorcev je razvidno, kako pomembna je temeljita homogenizacija izhodnih prahov, če želimo pri relativno nizki temperaturi žganja (1200°C) sintetizirati čiste spojine<sup>7</sup>. Literatura navaja, da so potrebne za pripravo perovskitov iz oksidov višje temperature, od 1300 do 1450°C. Kot je razvidno iz tabele

1, perovskiti v našem primeru pa nastanejo že po 20 urnem žganju pri 1200°C

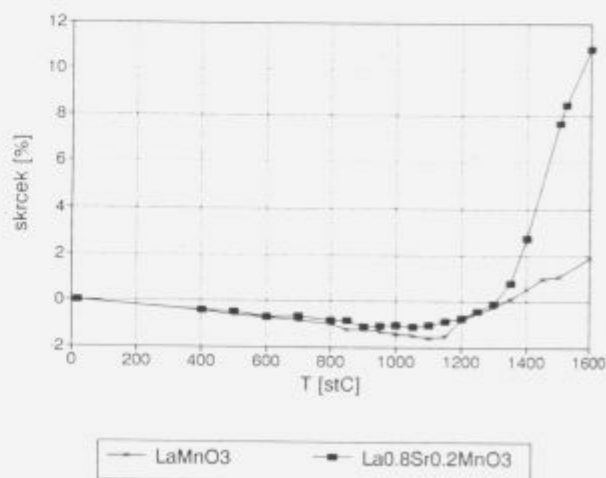
Izmerjeni termični razteznostni koeficient  $\text{LaMnO}_3$  je  $10.6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$   $12.3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ , kar se ujema s podatki iz literature<sup>6</sup>. Dodatek SrO namreč poveča termični razteznostni koeficient  $\text{LaMnO}_3$ .

Krivulji zgoščevanja sta prikazani na sliki 2.  $\text{LaMnO}_3$  in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  se pričneta zgoščevati med 1100 in 1200°C. Končni skrček  $\text{LaMnO}_3$  je 2 %,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  pa 11%. Mikrostrukтури obeh materialov, žganih 20 ur pri 1200°C, sta prikazani na sliki 3. Iz posnetkov mikrostruktur vidimo, da je mikrostruktura  $\text{LaMnO}_3$  manj porozna kot mikrostruktura  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , kar pa se ne ujema s potekom krivulj zgoščevanja. Iz krivulj zgoščevanja na sliki 3 je razvidno, da je sicer začetna hitrost zgoščevanja  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  večja, vendar, kot kažejo posnetki mikrostrukture, po daljšem času žganja (v našem primeru 20 ur)  $\text{LaMnO}_3$  doseže višjo gostoto, kar navaja tudi literatura<sup>7</sup>. Večja poroznost katodnega materiala je zaželjena zaradi lažje difuzije kisika do  $\text{ZrO}_2$  trdnega elektrolita.

Diagram na sliki 4 kaže odvisnost specifične upornosti od temperature. Kot je razvidno iz slike 4, so specifične upornosti obeh materialov izredno nizke (manj kot 1 Ohm cm). Upornost  $\text{LaMnO}_3$  pri sobni temperaturi je višja kot upornost  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , vendar upornost  $\text{LaMnO}_3$  s temperaturo bolj strmo pada. Nad 200°C je njegova specifična upornost približno tretjina specifične upornosti  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ . Višja upornost  $\text{LaMnO}_3$  pri nižjih temperaturah je verjetno posledica višjih prehodnih upornosti na meji elektroda-material.

## 4 Sklep

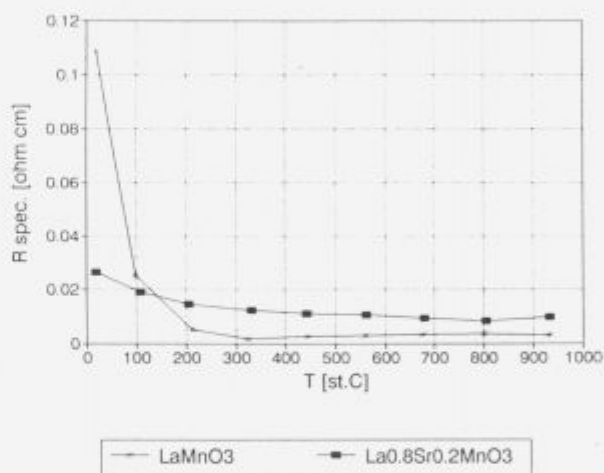
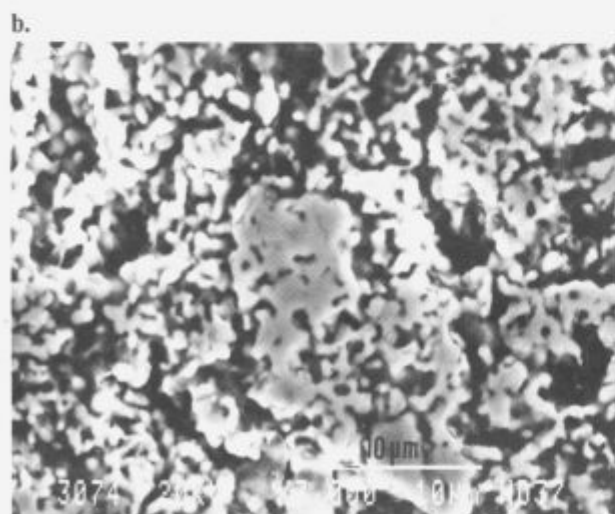
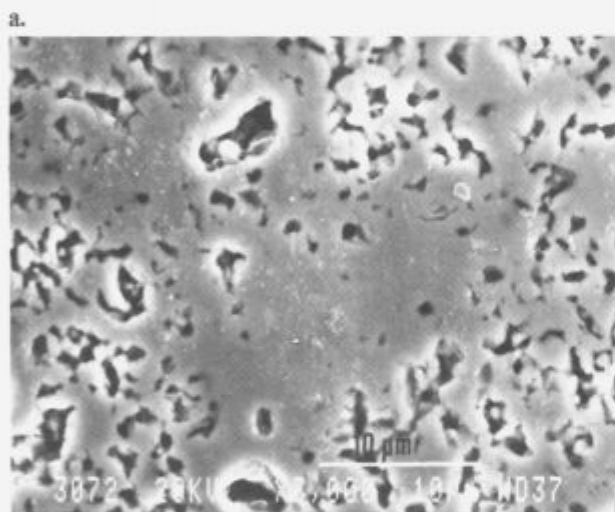
S sintezo iz oksidov smo pri relativno nizki temperaturi (1200 °C, 20 ur) uspeli pripraviti  $\text{LaMnO}_3$  in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  brez prisotnega prostega  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ki z zračno vlago tvori  $\text{La}(\text{OH})_3$  in sta uporabna za pripravo



**Slika 2:** Krivulji zgoščevanja  $\text{LaMnO}_3$  in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ .  
**Figure 2:** Densification curves for  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  samples.

Tabela 1: Fazna sestava v odvisnosti od načina priprave

IZHODNI PRAHOVI	HOMOGENIZACIJA	ŽGANJE	FAZE
$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{MnO}_2$ (La:Mn=1:1)	homogenizirano v ahatni tarilnici	1100°C 20 ur + 1200°C 40 ur	$\text{LaMnO}_3, \text{La}(\text{OH})_3$
$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{MnO}_2$ (2,5 in 10 % pribitka $\text{MnO}_2$ )	homogenizirano v ahatni tarilnici	900°C 2 uri + 1200°C 20 ur	$\text{LaMnO}_3, \text{La}(\text{OH})_3$
$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{MnO}_2$ (La:Mn=1:1)	homogenizirano v mlinu	1000°C 4 ure + 1200°C 20 ur	$\text{LaMnO}_3$
$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{MnO}_2 + \text{SrCO}_3$	homogenizirano v mlinu	1000°C 4 ure + 1200°C 20 ur	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$

Slika 4: Odvisnost specifične upornosti  $\text{LaMnO}_3$  in  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  od temperature.Figure 4: Specific electrical resistivity of  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  samples vs. temperature.

katodnega materiala. Predpogoj za nastanek čistih spojin pri tej temperaturi je temeljita homogenizacija izhodnih prahov. Literatura za isti postopek sinteze navaja vsaj 100 °C višjo temperaturo.

Izmerjeni termični razteznostni koeficient  $\text{LaMnO}_3$  je  $10.6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  in za  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$   $12.3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ , kar je blizu razteznostnega koeficienta  $\text{ZrO}_2$ . Iz krivulj zgoščevanja je razvidno, da se obe spojini pričneta zgoščevati med 1100 in 1200°C. Izmerjena specifična električna upornost  $\text{LaMnO}_3$  je pri višjih temperaturah približno 2/3 nižja kot specifična upornost  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ .

#### Zahvala

Zahvaljujemo se Ministrstvu za znanost in tehnologijo republike Slovenije za finančno pomoč.

Slika 3: Mikrostrukturi nedopiranega in s SrO dopiranega  $\text{LaMnO}_3$ , žganega 20 ur pri 1200°Ca)  $\text{LaMnO}_3$  b)  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ Figure 3: Microstructures of undoped and SrO doped  $\text{LaMnO}_3$  samples fired at 1200°C for 20 hours.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> N. Q. Minh, High temperature fuel cells; Part 2: The solid oxide cell, *Chemtech*, (2), (1991), 120-126
- <sup>2</sup> K. Kendall, Ceramics in fuel cells, *Cer. Bull.*, 70, (7), (1991), 1159-1160
- <sup>3</sup> J. Glanz, Can fuel cells go where no device has gone before?, *Research and Development*, 35, (6), (1993), 36-40
- <sup>4</sup> M. Mogensen, N. Christiansen, Fuel cells - familiar principles for electricity generation, *Europhys. News*, 24, (1993), 7-9
- <sup>5</sup> L. G. J. de Haart, K. J. de Vries, A. P. M. Carvalho, J. R. Frade, F. M. B. Marques, Evolution of porous ceramic cathode layers for solid oxide fuel cells, *Mat. Res. Bull.* 26 (6), (1991), 507-517
- <sup>6</sup> A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  for high temperature solid electrolyte fuel cells, *Mat. Res. Bull.*, 24, (3), (1989), 367-380
- <sup>7</sup> N. Q. Minh, Ceramic fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, (3), (1993), 563-588



# Brezazbestni torni kompoziti

## Non-asbestos friction composites

Zmago Stadler, SINTER, Ljubljana

*Raziskave vpliva dodatka bakrenih oziroma jelenih vlaken na torne in mehanske lastnosti kompozita so pokazale, da vsak dodatek vpliva na določen segment tornih lastnosti. Zato sta oba dodatka pomembna pri zasnovi uporabnega tornega kompozita.*

*Ključne besede: brezazbestni torni kompoziti, vsebnost kovin, torne lastnosti*

*The article describes the influence of copper and steel fibres addition on mechanical and friction properties of the friction composite. Each of them affect on different segments of the friction properties. Because of that both materials should be present in a good, usable friction composite formulation.*

*Key words: non-asbestos friction composites, metals content, friction properties*

### 1 Uvod

Zaradi dokazane škodljivosti azbestnih vlaken se v zadnjem času vedno pogosteje uporabljajo brezazbestni torni kompoziti na področju zavornih elementov za vozila, delovne stroje in naprave.

V prispevku navajamo rezultate razvojnega dela na področju brezazbestnih tornih kompozitnih materialov. Razložena je osnovna vlaknata struktura iz organskih, anorganskih in kovinskih vlaken, ki nadomešča azbestna vlakna v tornem kompozitu. Natančneje je prikazan vpliv dodatka kovinskih vlaken (jeklena vlakna, bakrena vlakna) na frikcijske, mehanske lastnosti in ostale fizikalne lastnosti torne obloge.

Meritve tornih in fizikalnih lastnosti so bile narejene na zavornih ploščicah serijskih dimenzij in oblik. Uporabljeni so bili tudi serijski zavorni sistemi in zavorni diski. Pogoji meritev naj bi bili torej čimbolj podobni realnim pogojem zaviranja v vozilih.

### 2 Eksperimentalno delo

Mešanice za izdelavo zavornih ploščic so bile izdelane v laboratorijskem turbolentnem mešalcu TM 20, GOSTOL ki omogoča intenzivno mešanje vlaknatih in praškastih komponent v suhem. Uporabili smo surovine za izdelavo frikcijske mase znanih svetovnih proizvajalcev. Jeklena volna (vlakna) nemškega proizvajalca STAX je imela nasipno prostornino 155 - 180 ml/100g, bakrena vlakna so imela dimenzijo 60  $\mu\text{m}$   $\times$  3 mm (proizvajalec: HAREX, Nemčija). Iz tako pripravljene frikcijske mase smo s postopkom toplega preoblikovanja mase (P=100 bar, T=130-170°C, t=6-10 minut) izdelali zavorne ploščice za VW GOLF WVA št. 20889. Po fazi naknadnega utrjevanja in brušenja le-teh na predpisano debelino, so bile

zavorne ploščice pripravljene za testiranje.

Meritve tornih in mehanskih lastnosti smo izvedli na avtomatski napravi za testiranje zavornih oblog KRAUSS RWS 75B po standardnem programu P-VW3212 in po lastnih programih meritev pri stalnih temperaturah (30 zaviranj pri stalni temperaturi).

### 3 Rezultati in diskusija

Vzorci za testiranje so bili pripravljene na osnovi sestav frikcijske mase, v kateri smo zamenjali polnila, ki nimajo neposrednega vpliva na torne in mehanske lastnosti (npr. barit, magnezijev oksid) z ustrežno količino bakrenih oziroma jeklenih vlaken. Ostale sestavine v frikcijski masi kot npr. korektorji trenja, organska in anorganska vlakna ter vezivne smole so ostale nespremenjene. V maso smo dodali 5, 10 in 15 mas. % bakrenih vlaken ter 10, 20 in 30 mas. % jeklenih vlaken.

Torne in mehanske lastnosti vzorcev z dodatkom bakrenih vlaken so podane v tabeli 1. V isti tabeli so prikazani povprečni torni koeficienti sestav pri konstantni temperaturi, kakor tudi gostota in odprta poroznost torne obloge. Za primerjavo so podane lastnosti torne obloge brez dodatka kovinskih vlaken.

Vidimo, da dodatek bakrenih vlaken zvišuje srednji torni koeficient zavorne obloge ( $\mu$  sr) (Slika 1), kar je pričakovano, saj imajo kovine zelo visoke torne koeficiente (Cu npr. 0,60). Opazno je tudi izboljšanje mehanske trdnosti tornega kompozita (višja strižna sila porušitve), predvsem zaradi ojačanja osnovnega skeleta z bakrenimi vlakni. Dodatek bakrenih vlaken v maso zvišuje torni koeficient pri maksimalni temperaturi med testom ( $\mu$ F), kar je zelo pomemben faktor pri oceni kvalitete zavornih oblog (Slika 2). Dodatek bakra torej zmanjšuje slabljenje zavornega učinka

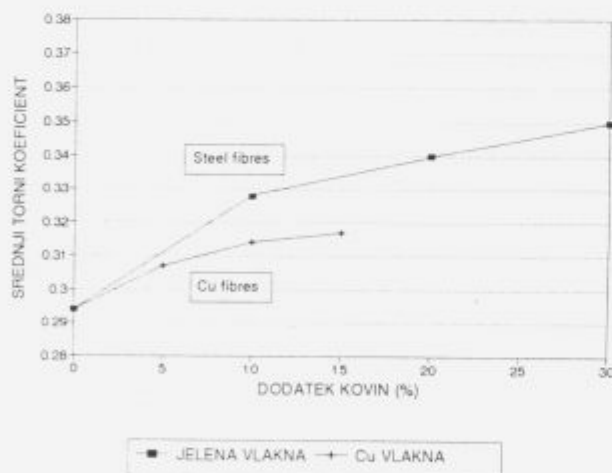
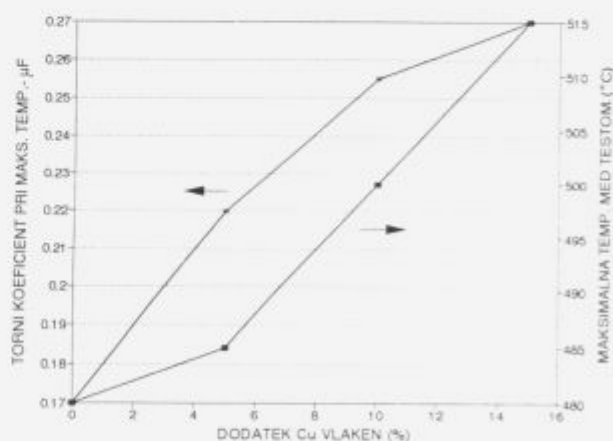
**Tabela 1:** Torne in mehanske lastnosti vzorcev zavornih oblog z različnimi dodatki kovinskih vlaken

OZNAKA dodatek kov. vlakn (%)	110	111	112	113	114	115	116
$\mu$ (200°C) *	0,28	0,34	0,37	0,33	0,32	0,34	0,40
$\mu$ (350°C)	0,33	0,31	0,36	0,31	0,33	0,34	0,38
$\mu$ (500°C)	0,23	0,25	0,25	0,27	0,26	0,25	0,29
$\mu_{sr}$ **	0,294	0,307	0,314	0,317	0,328	0,34	0,35
$\mu_K$	0,27	0,29	0,30	0,32	0,32	0,34	0,36
$\mu_F(T_m(°C))$	0,17 (480)	0,22 (485)	0,255 (500)	0,27 (515)	0,18 (480)	0,20 (500)	0,25 (530)
$\mu_{min}$	0,10	0,09	0,12	0,13	0,09	0,19	0,16
$\mu_{max}$	0,37	0,45	0,46	0,45	0,44	0,45	0,46
obraba (g)	1,07	1,03	1,25	1,57	1,37	1,70	1,91
silna pretrga (kN)	19,5	19,0	18	26,5	23	28,5	31,5
gostota (g/cm <sup>3</sup> )	1,76	1,93	2,04	2,08	1,95	2,09	2,18
odprta poroznost (vol. %)	12,8	13,5	11,7	9,0	11,2	9,5	8,8

\* meritev povprečnega tornega koeficienta pri konst. temperaturi

\*\* meritve v skladu z metodo P-VW 3212

Oznake v tabeli pomenijo:

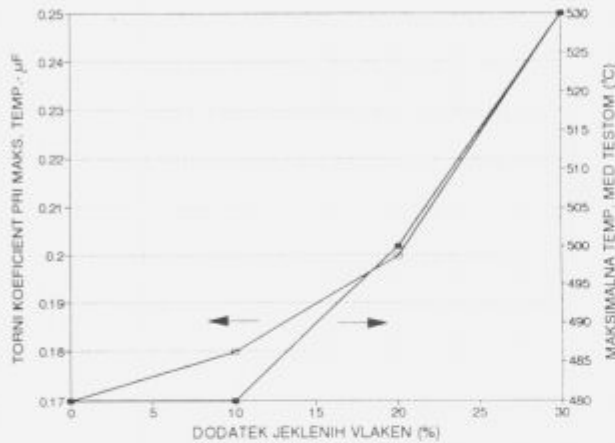
 $\mu$  - povprečni torni koeficient pri konstantni temperaturi $\mu_{sr}$  - srednji torni koeficient $\mu_K$  - torni koeficient v hladnem (50°C) $\mu_F$  - torni koeficient pri najvišji temperaturi, doseženi med testom ( $T_m$ ) $\mu_{min}$  - minimalni torni koeficient $\mu_{max}$  - maksimalni torni koeficient**Slika 1:** Srednji torni koeficient v odvisnosti od dodatka jeklenih oziroma bakrenih vlaken**Figure 1:** Copper and steel fibres content versus average coefficient of friction**Slika 2:** Odvisnost tornega koeficienta pri maksimalni temperaturi ( $\mu_F$ ) od dodatka bakrenih vlaken**Figure 2:** Copper fibres content versus coefficient of friction at maximal temperature ( $\mu_F$ )

(fading) v začetni fazi zaviranja. Višja vrednost bakrenih vlaken v zavorni oblogi povečuje gostoto te obloge, medtem ko se odprta poroznost obloge zmanjšuje. Zmanjšanje poroznosti si predvsem razlagamo z višjo gostoto. Sicer bi

pričakovali ravno obratno; več vlaknatih komponent v torni oblogi višja odprta poroznost.

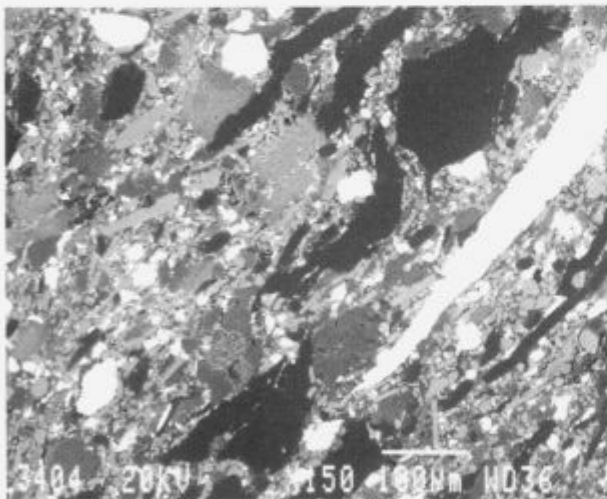
Dodatek jeklenih vlaken (volne) zvišuje srednji torni koeficient zavorne obloge  $\mu_{sr}$  (Slika 1) celo močnejše kot dodatek bakrenih vlaken. Vzrok je v večji stični površini

jeklenih vlaken (volne) z neenakomerni preseki U in L oblike, medtem ko imajo Cu vlakna pretežno okrogli presek (Slika 4,5). Tudi tu je opazno izboljšanje strižne trdnosti tornega kompozita zaradi ojačitve osnovnega skeleta z jeklenimi vlakni. Slabši pa je učinek jeklenih vlaken na slabljenje zavornega učinka (fading). Dosegli smo precej nižji torni koeficient pri maksimalni temperaturi ( $\mu_F$ ) med testom (Slika 3) v primerjavi z dodatkom bakrenih vlaken.



Slika 3: Odvisnost tornega koeficienta pri maksimalni temperaturi ( $\mu_F$ ) od dodatka jeklenih vlaken

Figure 3: Steel fibres content versus coefficient of friction at maximal temperature ( $\mu_F$ )

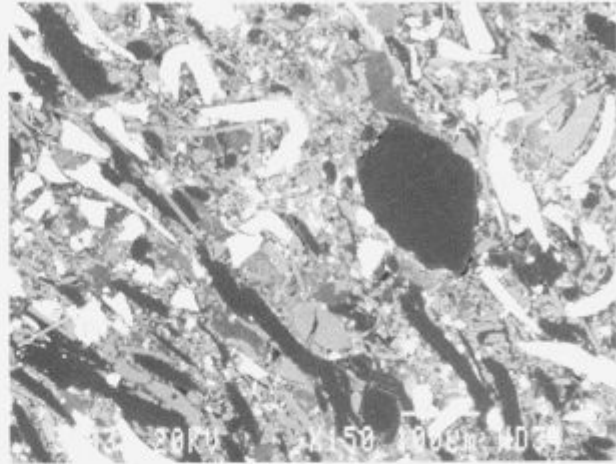


Slika 4: Mikrostruktura tornega kompozita z dodatkom 15% bakrenih vlaken, povečava 100 $\times$

Figure 4: Microstructure of friction composite with 15% of copper fibres, magnification 100 $\times$

Tudi v primeru dodajanja jeklene volne v frikcijsko maso se zviša gostota zavorne obloge in zniža odprta poroznost tornega kompozita.

Primerjanje rezultatov obeh kovinskih dodatkov v tornem kompozitnem materialu nam pove, da imata oba dodatka, tako bakrena vlakna kot jeklena volna, zelo po-



Slika 5: Mikrostruktura tornega kompozita z dodatkom 30% jeklenih vlaken, povečava 100 $\times$

Figure 5: Microstructure of friction composite with 30% of steel fibres, magnification 100 $\times$

dobne vplive na torne in mehanske lastnosti zavorne obloge.

Ostojajo sicer določene razlike v vplivu na srednji torni koeficient ( $\mu_{sr}$ ), ki pa je pogojena z samo teksturo obeh kovinskih vlaknatih dodatkov. Nekoliko ugodneje vpliva dodatek bakrenih vlaken na zmanjšanje učinka slabljenja zaviranja - fading, kar ni zanemarljiva ugotovitev.

#### 4 Sklepi

1. Dodatek bakrenih vlaken v tornem kompozitu povzroči zvišanje srednjega tornega koeficienta in ima pozitiven vpliv na zmanjšanje slabljenja zavornega učinka pri maksimalnih temperaturah.
2. Prisotnost jeklenih vlaken v tornem kompozitu povzroči zvišanje srednjega tornega koeficienta. Vpliv na zmanjšanje slabljenja zavornega učinka ni tako izrazit.
3. Oba kovinska vlaknata dodatka vplivata na zvišanje mehanske trdnosti kompozita in gostote.
4. Pričakovanega učinka na zvišanje odprte poroznosti nismo dosegli. Vzrok je verjetno v višji gostoti zavorne obloge pri višjem dodatku kovinskih komponent. Višja gostota je pogojena z samim postopkom toplega preoblikovanja mase oziroma pravilnega razmerja med minimalo mehansko trdnostjo in gostoto zavorne obloge.

#### 5 Literatura

1. K. Friedrich, Friction and Wear of Polymer Composites, Elsevier Science Publishing Co., 1986
2. M. Burchhart, Fahrwerktechnik: Bremsdynamik und Pkw-Bremsanlagen, Vogel Verlag, 1991
3. A. Wirt, R.W. Whitaker, An energy dispersive X-ray and imaging X-ray photoelectron spectroscopical study of transfer film chemistry and influence on friction coefficient, J. Phys. D: Appl. Phys., 25, (1992), A38-A43



# Razvoj in značilnosti grobozrnate korundne keramike

## Development and Characteristics of Coarse-grained Alumina Ceramics

A.Šventner Kosmos, IEVT, Teslova 30, 61111 Ljubljana

Z.Samardžija, D.Sušnik, D.Kolar, IJS, Jamova 39, 61000 Ljubljana

*Za izdelavo spoja keramike s kovino se uporablja 96% korundna keramika. Spoji imajo najboljše lastnosti, če so izdelani na grobozrnati keramiki. Velikost zrn, ki je običajna za to keramiko, je nekaj 10  $\mu\text{m}$ .*

*Sintranje take keramike poteka v prisotnosti taline iz sistema  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ . Faza, ki pri tem nastane med korundnimi zrn, ni homogena in pri analizi ugotovimo področja z različnimi sestavami.*

*Predstavljeno je zgoščevanje in razvoj mikrostrukture med sintranjem keramike, pripravljene iz komercialnih granulotov, v odvisnosti od temperature in časa sintranja. Mikrostruktura kaže bimodalno porazdelitev velikosti zrn. S kvantitativno analizo smo določili značilne parametre, potrebne za načrtovanje eksperimentalnih pogojev za optimizacijo mikrostruktur.*

*Ključne besede: Spoji keramika-kovina, grobozrnat  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mikrostruktura  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lastnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,*

*Ceramic-metal seals are made of 96% alumina ceramics. Optimum characteristics of the seals are achieved on the coarse-grained ceramics, that means a grain diameter of few 10  $\mu\text{m}$ .*

*Such ceramics is sintered in the presence of  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  melt. This intergranular phase is unhomogenous, many areas with different chemical composition were found with EDS.*

*The microstructure development during sintering of ceramics made from the commercial granulates in the dependence of sintering time and temperature is presented. The characteristic parameters needed for planing of the experimental conditions for microstructure optimization were determined.*

*Key words: Ceramic-metal seals, coarse grained alumina, alumina microstructure, alumina characteristics*

### 1 Uvod

Ena od možnosti za spajanje keramike s kovino je tudi spoj po MoMn metalizacijskem postopku. V ta namen se uporablja korundna keramika, ki vsebuje 96%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in steklasto fazo. Ta faza je sestavljena iz  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  in  $\text{SiO}_2$  (1). Njena vloga je dvojna: med sintranjem keramike omogoči korundna zrna in omogoči bolj enakomerno rast, pri metalizaciji reagira z  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in migrira v MoMn plast, kjer zapolni pore med Mo zrn. Omogoči tudi migracijo Mn iz metalizacijske plasti v keramiko. S tem je zagotovljena mehanska trdnost in dobra adhezija spoja (2).

Spoji keramike s kovino morajo biti visoko vakuumsko tesni, imeti morajo natezno trdnost nad 100 MN/m<sup>2</sup>. Literatura (3) navaja povezavo med velikostjo zrn keramike in natezno trdnostjo spoja: trdnost spoja narašča z velikostjo zrn, zato so zaželena zrna velikosti nekaj 10  $\mu\text{m}$ , ki so tudi običajna za komercialne vzorce.

V preiskavi smo analizirali vzorec komercialne keramike Kyocera ter za komercialne 96% granulate ugotavljali pogoje sintranja in zgoščevanja s poudarkom na velikosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zrn.

### 2 Eksperimentalni del

Komercialni vzorec keramike Kyocera, ki se uporablja za MoMn metalizacijo, smo za analizo razrezali in pripravili obrus za preiskavo na SEM Jeol JXA 840A ter optično mikroskopijo. Del vzorca smo zmleli v vidia vibracijskem mlinu za kvantitativno kemijsko analizo. Vzorce za sintranje smo pripravili iz dveh komercialnih granulotov firme Mar-tinswerk. Granulata smo s tlakom 200MPa stisnili v tablete  $\Phi$  16mm in višine cca 14 mm. Tako pripravljene vzorce smo sintrali na zraku pri temperaturi 1600 in 1650°C od 4 ure do 32 ur in pri temperaturi 1650°C 5 in 10 ur. Hitrost segrevanja je bila 1.5°C/min. Gostote smo izmerili po Arhimedovi metodi z vodo, pripravili mikrostrukture in po

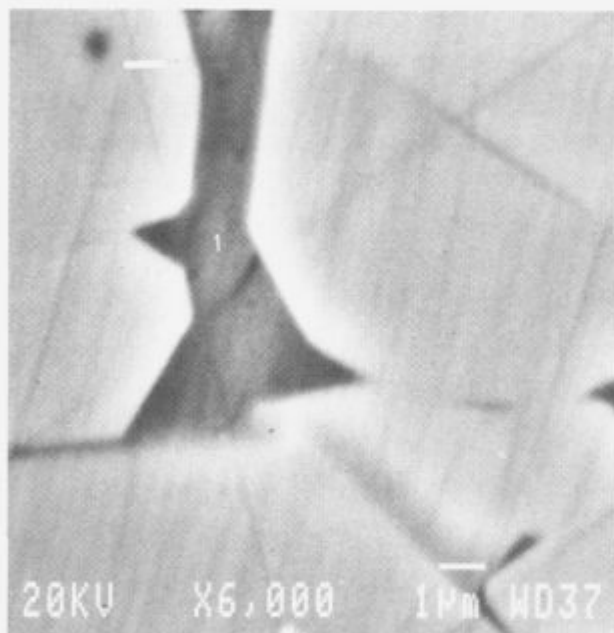
termičnem jedkanju izmerili velikost korundnih zrn. Velikost zrn smo merili s fotografij s pomočjo digitalizacijske tablice in programa "DIGI", ki je bil razvit na IJS.

### 3 Rezultati in diskusija

Rezultati EDS analize vzorca keramike Kyocera so pokazali, da tekoča faza med  $Al_2O_3$  zrni ni homogena. Detektiramo področja s tremi različnimi sestavami, ki so podane v tabeli 1 in prikazane na slikah 1 in 2.

Tabela 1: Rezultati EDS analize področij in kemijske analize keramike Kyocera

področje	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	+	+			+
2	+	+	+	+	+
3		+			+
keramika/ut.% (kem. analiza)	1.5 %	0.17%	<0.08%	0.04%	98.2%

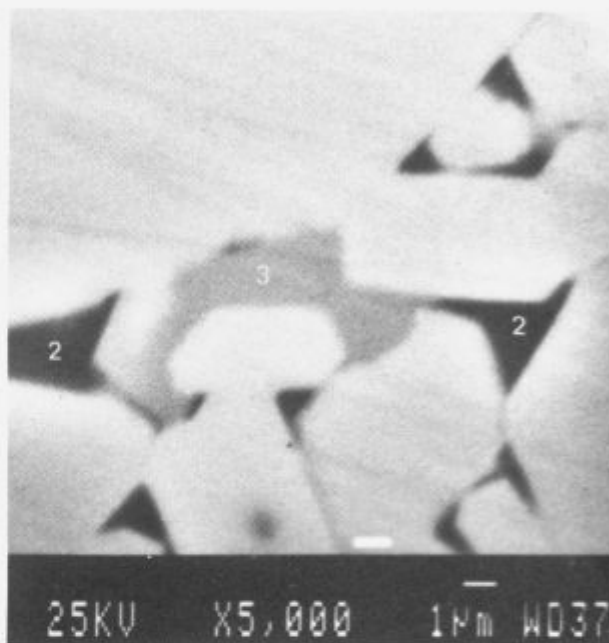


Slika 1. Tekoča faza v keramiki področje s Kyocera, področje s sestavo 1

Figure 1. Liquid phase in Kyocera ceramics, area with composition 1

Največ je področij s sestavo 1, ki jo sestavljajo magnezijevi alumosilikati. Steklasta faza v področju 2, kjer se pojavlja tudi CaO, vedno vsebuje Na<sub>2</sub>O, ki je nečistoča in najverjetneje izvira iz glinice. Določili smo tudi področja, ki vsebujejo le  $Al_2O_3$  in MgO in po semikvanti analizi odgovarjajo spinelu. Podobne rezultate pri analizi take keramike je dobil Tomasewski (4), ki pa navaja le področja z anortitno in spinelno fazo.

Kvantitativna kemijska analiza vzorca Kyocera je pokazala, da je keramika za MoMn metalizacijo le nominalno



Slika 2. Tekoča faza v keramiki Kyocera, področje s sestavi 2 in 3

Figure 2. Liquid phase in Kyocera ceramics, areas with compositions 2 and 3

96%  $Al_2O_3$ , dejansko pa vsebuje le približno 2% tekoče faze (tabela 1).

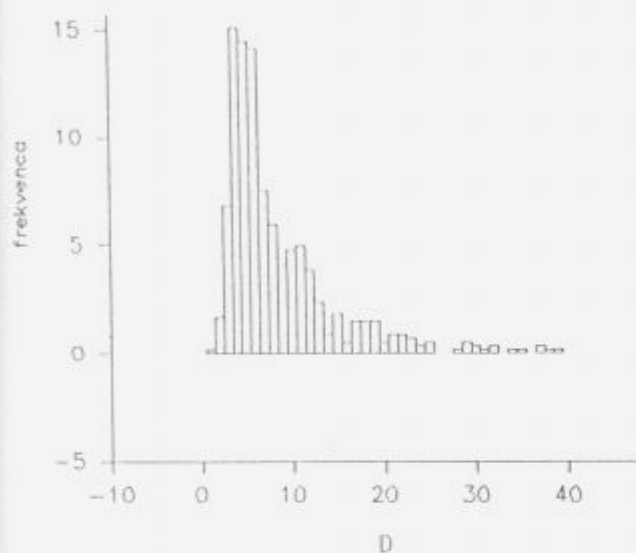
Za izdelavo vzorcev za sintranje smo uporabili dva komercialna 96% granulata firme Martinswerk s sestavama, ki sta podani v tabeli 2.

Proizvajalec priporoča temperaturo sintranja 1600°C. Da bi dobili dovolj velika zrna, smo vzorce sintrali pri tej in višji temperaturi. Rezultati meritev gostot (tabela 3) kažejo, da je pri 1650°C gostota podobna kot pri 1600°C, pride pa do medsebojnega lepljenja vzorcev; ne moremo jih ločiti, ne da bi jih poškodovali. Pri podaljšanih časih sintranja pri 1600°C se gostota znižuje; po 8 urah je gostota najvišja. Na osnovi ocene teoretične gostote 96%  $Al_2O_3$  znaša ocenjena preostala poroznost 3.34%. Pri daljših časih sintranja začne gostota padati, vendar se tu vzorci ne lepijo. Zato je 1600°C maksimalna sprejemljiva temperatura sintranja. S podaljšanim časom sintranja sicer vplivamo na povprečno velikost zrn: od velikosti 3-4 μm po 4 urah na 1600°C zrastejo zrna na 7-8 μm po času 32 ur, vendar ne dosežemo željenih vrednosti. Pri krajših časih sintranja je porazdelitev velikosti zrn log-normalna, pri daljših časih pa nastaja bimodalna porazdelitev (slika 3), ki je značilna za keramiko Kyocera. Pogrobitve mikrostrukture z nadaljnjim podaljševanjem časa sintranja je možna, vendar bi zadovoljive rezultate dobili šele pri bistveno daljših časih, kar pa s stališča tehnologije proizvodnje ni sprejemljivo.

**Tabela 2:** Sestava granulotov v utežnih % po navedbi proizvajalca (5,6)

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
KMS-96 N	96	1.8	0.9	1.3	0.1	0.03
KMS-96 S	96	2.9	1.0	-	0.1	0.03

Oznaka S pomeni stari granulot (iz leta 1989), N pa novi granulot (iz leta 1992).



**Slika 3.** Porazdelitev velikosti zrn v vzorcu KMS-96 S, ki je bil sintran 32 ur pri 1600°C

**Figure 3.** Grain size distribution in sample KMS-96 S, sintered 32 hours at 1600°C

**Tabela 3:** Gostote vzorcev pri različnih časih sintranja v g/cm<sup>3</sup>

čas sintranja pri 1600°C [h]

vzorec	4	8	12	16	32
KMS-96 N	3.74	3.76	3.71	3.70	3.67
KMS-96 S	3.74	3.76	3.72	3.71	3.67

čas sintranja pri 1650°C [h]

vzorec	5	10
KMS-96 S	3.74	3.72

Iz analize komercialnega vzorca Kyocera sledi, da je keramika več kot 96% in da vsebuje približno 2% sekundarne faze. Slepamo, da manjša vsebnost dodatkov omogoča

sintranje pri višjih temperaturah (nad 1600°C) in verjetno pri krajših časih brez lepljenja vzorcev. Domneve bomo potrdili s poskusi na vzorcih z zmanjšano vsebnostjo tekoče faze (2%), ki jih bomo sintrali tudi pri temperaturah, višjih od 1600°C. Poleg tega bomo spreminjali sestavo dodatka, ki med sintranjem tvori tekočo fazo, tako da se bomo približali sestavi komercialnega vzorca Kyocera. Optimizirali bomo tudi način dodajanja: da bi dosegli čimbolj homogeno porazdelitev med korundna zrna, bomo dodatke dodali v obliki raztopine.

#### 4 Sklepi

- analiza komercialnega vzorca je pokazala, da je keramika le nominalno 96%, dejanska vsebnost dodatkov je približno 2%. Strjena talina med korundnimi zrnji ni homogena, ugotovili smo vsaj 3 različne sestave.
- najvišja možna temperatura sintranja za preiskovani granulot je 1600°C. Tudi po daljšem času sintranja (32 ur) ni bilo mogoče doseči povprečne velikosti zrn  $G > 10 \mu\text{m}$ .
- v nadaljnjem delu načrtujemo pripravo vzorcev z manjšo vsebnostjo dodatkov (2%), spreminjanje sestave dodatkov in vnos dodatkov v obliki raztopine, kar naj bi zagotovilo bolj enakomerno porazdelitev med korundnimi zrnji.

#### 5 Literatura

- 1 L.I.Belič: Disertacija, Reakcije na fazni meji keramika-metalizacijska plast, Oddelek za kemijo, FNT Univerza v Ljubljani, (1992) 41
- 2 M.E.Twentyman: High-Temperature Metallizing, Part 1, J.Mat.Sci., 10 (1975) 765-776
- 3 J.R.Floyd: Effect of Composition on Crystal Size of Alumina Ceramics on Metal to Ceramics Bond Strength, Am.Ceram.Soc.Bull., 42(2) (1963) 65-70
- 4 H.Tomaszewski: SEM, TEM and EPMA Study of Intergranular Phases in Alumina Ceramics, Ceramic International, 8(3) (1982) 115-117
- 5 Datasheet Martoxid KMS-96, Martinswerk, 1989
- 6 Datasheet Martoxid KMS-96, Martinswerk, 1992

Delo je omogočilo MZT Republike Slovenije.





# Mehanske in morfološke lastnosti mešanic termoplastičnega poliuretana s stiren-akrilonitrili

## Mechanical and Morphological Properties of Blends of Thermoplastic Polyurethane with Styrene-acrylonitrile

B. Žerjal, Univerza v Mariboru, EPF, Inštitut za tehnologijo

*Študirali smo mehanske lastnosti in morfologijo mešanic termoplastičnega poliuretana (TPU) s stiren-akrilonitrili (SAN). Vzorce smo pripravili z ekstruzijo in gnetenjem. Za določanje adhezije med TPU in SAN smo uporabili paralelni model s prazninami. Vrednosti adhezijskega parametra so za vse mešanice manjše od 1, zato je adhezija med termoplastičnim poliuretanom in stiren-akrilonitriлом šibka.*

*Ključne besede: mešanice polimerov, termoplastični poliuretan, stiren-akrilonitril, morfologija, mehanske lastnosti, adhezija*

*The mechanical properties and morphology of blends of thermoplastic polyurethane (TPU) with styrene-acrylonitrile (SAN) were studied. The samples were prepared by extrusion and moulding. The parallel voids model for determination the adhesion between TPU and SAN were used. The adhesion parameters for all blends are less than 1, therefore the adhesion between thermoplastic polyurethane and styrene-acrylonitrile is weak.*

*Key words: polymer blends, thermoplastic polyurethane, styrene-acrylonitrile, morphology, mechanical properties, adhesion*

### 1 Uvod

Lastnosti večfaznih mešanic polimerov na osnovi inženjskih termoplastov so odvisne od morfologije polimera in narave interfaz med posameznimi polimeri.

V delu so prikazane mehanske lastnosti mešanic termoplastičnega poliuretana (TPU) s stiren-akrilonitrili (SAN). Proučevali smo vpliv količine akrilonitrila v SAN in načina priprave vzorcev na mehanske lastnosti ter morfologijo mešanic TPU/SAN. S paralelnim modelom s prazninami za večkomponentne sisteme smo izračunali parameter, ki opredeljuje adhezijo med TPU in SAN.

### 2 Teoretični del

V literaturi je opisanih več modelov za opis in napovedovanje mehanskih lastnosti mešanic polimerov.

Paralelni in serijski model<sup>1,3</sup> sta uporabna za oceno zgornjih in spodnjih mej modulov elastičnosti. Kernerjeva enačba<sup>4,6</sup> omogoča napovedovanje modulov elastičnosti kopolimerov, mešanic polimerov in kompozitov.

Halpin in sodelavci<sup>4,6</sup> so modificirali Kernerjevo enačbo za sisteme, kjer je modul elastičnosti matrike večji

kot modul elastičnosti disperzne faze ter obratno.

Hashin<sup>7</sup> je razvil model, v katerem predpostavlja, da so disperzni delci sferični in enakomerno distribuirani brez interakcij.

Najmlajši je paralelni model s prazninami<sup>8</sup> (parallel voids model), ki je tudi najbolj uporaben za mešanice polimerov. Model je bil razvit iz suspenzijskega modela v naslednjo obliko:

$$E = \lambda_R v E_1 + (1 - v) E_2$$

V enačbi pomeni  $E$  modul elastičnosti ( $E$  modul elastičnosti mešanice,  $E_1$  modul elastičnosti ojačitvenega materiala,  $E_2$  modul elastičnosti matrike),  $v$  volumski delež ojačitvenega materiala,  $\lambda_R$  pa parameter, ki predstavlja adhezijo na fazni meji za dvokomponentno mešanico. Vrednost  $\lambda_R = 1$  pomeni, da med faznimi mejami ni praznin in disperzni delci so dobro povezani z matriko,  $\lambda_R < 1$  pove, da je adhezija med fazami šibka in da so med njimi praznine,  $\lambda_R > 1$  pa ponazarja, da je razpoložljiv volumen disperznih delcev velik, ki skupaj z matriko tvori interfeze. V zadnjem primeru je mogoče izračunati debelino interfeze ob predpostavki, da so delci sferični.

### 3 Eksperimentalni del

#### 3.1 Materiali

Za pripravo mešanic TPU/SAN34 in TPU/SAN24 so bili uporabljeni naslednji polimerni materiali:

- komercialni termoplastični poliestrski poliuretan, Elastollan C 90 A, BASF,
- komercialna kopolimera stiren-akrilonitril,
- SAN34, Luran 388 S, z 32,9% akrilonitrila, BASF in
- SAN24, Luran 368 R, s 23,6 % akrilonitrila, BASF.

Komercialni TPU je bil analiziran s  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopijo in ugotovljeno je bilo, da je trdi segment iz 4,4' diizocianato-difenil metana (MDI) in 1,4-butan diola (BD), mehki segment pa tvori poliester iz adipinske kisline in 1,6-heksan diola.

#### 3.2 Priprava vzorcev

Vzorci granulotov so bili pred uporabo sušeni 24 ur pri 60°C. Mešanice polimerov TPU/SAN34 in TPU/SAN24 različnih masnih razmerij so bile pripravljene z ekstrudiranjem in gnetenjem.

Ekstrudirane vzorce smo pripravili na ekstruderju Ktron-soder AG 5702, Niederlenz pri  $T_1 = T_2 = T_3 = T_4 = 220^\circ\text{C}$  in  $T_5 = 213^\circ\text{C}$  ter številu vrtljajev  $30\text{ min}^{-1}$ . Ekstrudat je bil stisnjen na stiskalnici Temp z vodnim hlajenjem. Vzorci so bili 5 minut predgreti, stiskani pri temperaturi  $210^\circ\text{C}$  in tlaku 173 barov 10 minut ter ohlajeni do sobne temperature.

Gnetene vzorce smo pripravili v Brabenderjevem gnetilniku. Vzorce smo mešali pri  $195^\circ\text{C}$  10 minut in vrtilni frekvenci rotorjev  $50\text{ min}^{-1}$ . Nato smo jih zmleli in stiskali na laboratorijski stiskalnici Schwabenthan pri tlaku 150 barov in temperaturi  $220^\circ\text{C}$ .

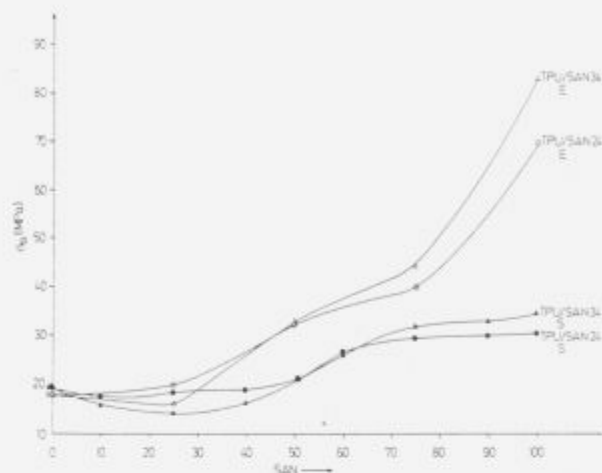
#### 3.3 Metode preiskav

Mehanske lastnosti za ekstrudirane vzorce smo izmerili na dinamometru Schenck, za gnetene vzorce pa na dinamometru Adamic Lhormargy D 420 na preizkušancih v obliki filmov po standardu DIN 53455. Morfologijo mešanic smo opredelili s SEM na mikroskopu JEOL 840 A pri pospeševalni napetosti 10 kV. Lomljene površine smo jedkali z metil etil ketonom.

### 4 Rezultati in diskusija

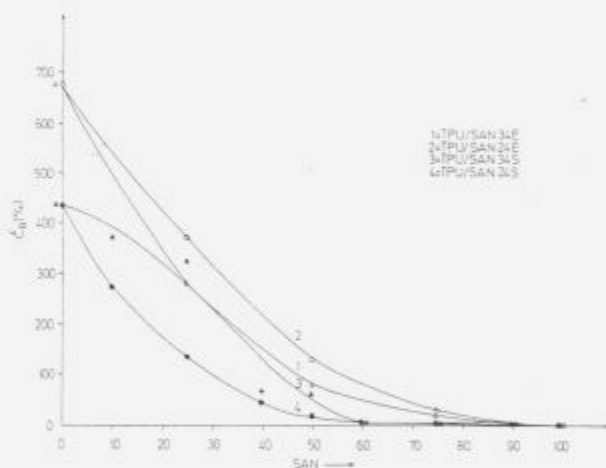
Rezultat meritev pretržne trdnosti, raztezka pri pretrgu in modulov elastičnosti v odvisnosti od sestave mešanice prikazujejo **slika 1 in 2** ter **tabela 1**. Sigmoidalni potek krivulj pretržne trdnosti v odvisnosti od sestave (**slika 1**) kaže na nemešljivost mešanic TPU/SAN34 in TPU/SAN24 v celotnem koncentracijskem območju<sup>9</sup>. Prevojnica točka med kontinuirno in diskontinuirno fazo se nahaja pri 50% SAN v mešanici. Ordinatni razpon S krivulje je večji pri mešanici TPU/SAN34 kot pri TPU/SAN24, kar kaže, da je interakcijsko delovanje v mešanici, ki vsebuje več akrilonitrila večje.

Minimum na krivuljah pretržne trdnosti v odvisnosti od sestave pri sestavi TPU/SAN 75/25 pripisujemo ločitvi



**Slika 1:** Pretržna trdnost v odvisnosti od sestave mešanic TPU/SAN za ekstrudirane vzorce (E) in gnetene vzorce (S)

**Figure 1:** Tensile strength at break vs. composition of TPU/SAN blends for extruded (E) and moulded (S) samples



**Slika 2:** Raztezek pri pretrgu v odvisnosti od sestave mešanic TPU/SAN za ekstrudirane vzorce (E) in gnetene vzorce (S)

**Figure 2:** Elongation at break vs. composition of TPU/SAN blends for extruded (E) and moulded (S) samples

trdih in mehkih segmentov v TPU in dejstvu, da delci SAN delujejo kot napake.

Iz **slike 1** vidimo, da je potek krivulj pretržne trdnosti pri ekstrudiranih in gnetenih vzorcih do sestave 50/50 podoben, v območju kjer prevladuje SAN pa so vrednosti bistveno različne. Ocenjujemo, da elastomerni delci TPU v matriki SAN povzročajo lokalne deformacije, ki se različno obnašajo pri ekstrudiranju kot stiskanju. **Slika 2** prikazuje raztezek pri pretrgu v odvisnosti od sestave mešanice. Krivulje kažejo paraboličen padec, pri čemer so raztezki pri pretrgu za mešanice pripravljene z ekstrudiranjem veliko višji kot pri vzorcih pripravljenih z gnetenjem. Sklepati je mogoče na večjo degradacijo termoplastičnega poliuretana in s tem na znižanje raztezka pri pretrgu. Termogravimetrične meritve so potrdile predvidevanja<sup>11-12</sup>.

Tabela 1: Nekateri rezultati za mešanice TPU/SAN

Table 1: Some data for TPU/SAN blends

Konc. SAN (mas. %)	Modul elastičnosti (MPa)	Volumski delež SAN	$\lambda_R$
TPU / SAN34			
0	23	0	-
25	79	0,2694	0,1004
50	400	0,4747	0,3220
75	1175	0,7685	0,6617
100	2300	1	-
TPU / SAN24			
0	23	0	-
25	76	0,2712	0,1023
50	367	0,5275	0,3163
75	1090	0,7701	0,6600
100	2134	1	-

**Tabela 1** kaže, da se moduli elastičnosti z dodatkom SAN bistveno povečujejo pri mešanicah TPU/SAN34 in TPU/SAN24.

Z uporabo paralelnega modela s prazninami smo iz modulov elastičnosti izračunali parameter, ki določa adhezijo med TPU in SAN. Rezultati v **tabeli 1** kažejo, da je vrednost  $\lambda_R$  pri vseh sestavah mešanic TPU/SAN34 in TPU/SAN24 manjša od 1, pri čemer so te vrednosti večje pri mešanicah TPU/SAN34. Ugotavljamo, da je adhezija med TPU in SAN šibka zaradi praznin med SAN in TPU. Rezultati so primerljivi s Carrotijevimi<sup>13</sup> za proučevane mešanice poliamidov z akrilonitril-butadien-stirenom.

Meritve SEM so pokazale, da je SAN homogeno porazdeljen v matriki TPU. Gostota SAN narašča s povečano koncentracijo SAN v mešanicah.

## 5 Zaključek

Proučevali smo mehanske lastnosti in morfologijo mešanic termoplastičnega poliuretana s stiren-akrilonitrili.

Na osnovi paralelnega modela s prazninami smo izračunali adhezijski parameter in ugotovili, da je ta pri vseh sestavah mešanic manjši od 1, zato je adhezija med TPU in SAN šibka in med polimeroma se nahajajo prazni prostori.

## 6 Literatura

- Nielsen, L.E.: Predicting the Properties of Polymer of Mixture: Mixture Rules in Science and Technology, Dekker, New York, (1978).
- Nielsen, L.E.: Mechanical Properties of Polymer and Composites, Marcel Dekker, New York, Vol.2, (1974), Chapter 7.
- Dickie, R.A.: in Polymer Blends Ed. by Paul, D.R. and Newman, S., Academic Press, New York, Vol.2, (1978),

Chapter 7.

- Zhao, J., Yang, M., Zheng, Y., Shen, Z., Polymer-supported rare earth catalysts for styrene polymerization, Chinese Journal of Polymer Science, 9, 1, (1991), 55.
- Kalfoglou, N.K., Property-Composition Dependence of Polyurethane-Poly(vinyl Chloride) Polyblends, J. Appl. Polym. Sci., 26, (1981), 823.
- Lewis, T.B., Nielsen, L.E., Dynamic Mechanical Properties of Particulate-Filled Composites, J. Appl. Polym. Sci., 14, (1970), 1449.
- Arridge, R.G.C., Polymer Blends and Alloys, Blackie Academic and Professional, London (1993), 126 - 162.
- Dobkowski, Z.: Polymer Blends, Vol. 2, Plenum Press New York, (1982).
- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John and Sons, Vol.12, (1985).
- Žerjal, B., Musil, V., Jelčić, Ž., Šmit, I., Malavašič, T., Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Blends and Copolymers of Styrene and Acrylonitrile, Intern. Polymer Processing VII (1992) 2.
- Žerjal, B., Ban, I., Ulčnik, M., Malavašič, T., Termogravimetrijsko proučevanje mješavina polimera, 11. dani društva plastičara i gumaraca, Knjiga povzetkov, Zagreb, (1993), 26.
- Ulčnik, M., Žerjal, B., Ban, I., Termogravimetrija - metoda za opredeljevanje lastnosti mešanic polimerov, v tisku.
- Carrot, C., Guillet J., May, J.F., Plastic, Rubber and Composites Processing and Applications 16 (1991), 61-66.



# Dinamične lastnosti mešanic elastomer/polietilen

## Dynamic Properties of Elastomer/polyethylene Blends

Z. Šušterič, Sava Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut

*Delo obravnava dinamične lastnosti vulkanizatov mešanic nekaterih elastomerov s polietilenom nizke gostote (PE-LD). Pri temperaturah pod tališčem je polietilen v mešanicah z elastomerom v delno kristalnem stanju in zaradi dodatnega premreževanja in disipacije deformacijske energije deluje ojačevalno. Nad tališčem, ko je polietilen v celoti v amorfne stanju, je njegovo delovanje večinoma nevtrarno, včasih celo mehčalno, kar izboljšuje predelovalne lastnosti mešanic.*

*Ključne besede: dinamične lastnosti, mešanice elastomer/PE-LD*

*The work deals with dynamic mechanical properties of crosslinked blends of some elastomers with low density polyethylene (PE-LD). At temperatures below the melting point, the polyethylene's semicrystallinity causes it to act reinforcingly in such blends, providing additional crosslinkages and causing energy dissipation. Above the melting point, when entirely in amorphous state, the polyethylene's action is mainly neutral, sometimes even softening, what improves the processing properties of the blends.*

*Key words: dynamic properties, elastomer/PE-LD blends*

### 1 Uvod

Glede na namen uporabe imajo mešanice nemešljivih polimerov pogosto ustrežnejše lastnosti kot polimeri ki sestavljajo mešanico<sup>1</sup>. Zaradi tega so mnogi gumeni izdelki narejeni iz mešanic elastomerov (kavčukov), ki so v termodinamičnem smislu nemešljivi. V teh primerih je običajno ena komponenta kontinuirna, druga ali druge pa ostajajo v večjih ali manjših domenah. V mešanicah samih elastomerov so pri pogojih uporabe večinoma vse komponente v gumenem (amorfne) stanju.

Drugače je pri vse več uporabljenih mešanicah elastomerov s termoplasti in termoseti. V primerjavi z elastomeri imajo termoplasti in termoseti večinoma visoka tališča in temperature steklastega prehoda, tako da so v mešanicah z elastomeri pri pogojih uporabe največkrat v delno kristalnem ali v steklastem stanju. Domene v teh stanjih delujejo kot dodatna premreževala in disipatorji deformacijske energije, torej ojačevalno. Pri povišanih temperaturah so takšne domene v amorfne stanju ter v določenih primerih delujejo kot mehčala, kar izboljšuje predelavnost mešanic.

Pričujoče delo obravnava dinamične lastnosti vulkanizatov mešanic nekaterih elastomerov s polietilenom nizke gostote (PE-LD). Čeprav so temperaturna območja uporabe teh mešanic omejena, imajo mešanice elastomerov z PE-LD za gumarstvo koristne lastnosti. Te mešanice so tudi razmeroma poceni zaradi nizke cene PE-LD.

### 2 Teoretični del

Zaradi razmeroma velike razvejanosti PE-LD je njegova stopnja kristalizacije pri normalnih pogojih 50 % - 60 %, s tališčem okoli 115°C. Kristali PE-LD nastopajo v obliki tankih kristalnih lamel, med katerimi so neorientirane vezne molekule, ki tvorijo amorfnu fazo. Običajno se kristali kažejo tudi v večjih lamelnih agregacijah kroglaste oblike - sferulitih, katerih povezava z lamelno kristalizacijo je bila odkrita šele nedavno<sup>2</sup>. Iz posameznih sferulitov lamele segajo v amorfnu fazo, s katero tvorijo vezni del, ki drži snov skupaj.

V mešanicah z elastomeri pri manjših deformacijah in pod tališčem PE-LD zaradi navedenih karakteristik deluje kot ojačevalno polnilo, nad tališčem pa v nekaterih primerih celo kot mehčalo. Prosti volumen je zaradi močne razvejanosti PE-LD razmeroma velik in to zmanjšuje viskoznost mešanic. Dinamične lastnosti vulkanizatov takšnih mešanic so odločilno odvisne od stopnje kristalizacije ter fenomenološko podobne dinamičnim lastnostim mešanic elastomerov z aktivnimi polnili, kot so saje ali amorfnu silicijev dioksid (silika). V mešanicah s sajami so nosilci dinamičnih lastnosti pri majhnih deformacijah aglomeracijske mreže saj s šibko Van der Waalovo vezavo<sup>3</sup>. Z naraščanjem deformacije te mreže postopoma razpadajo, posledica tega pa je pojemanje dinamičnega modula elastičnosti  $E'$ , ki predstavlja mero za v snovi akumulirano deformacijsko energijo, proti določeni končni vrednosti, ko preostanejo le še interakcije elastomer-polnilo. Po drugi strani modul

izgub  $E''$ , ki predstavlja mero za energijske izgube pri deformiranju, ob razpadanju aglomeracijske mreže saj najprej naraste, preide skozi maksimum in nato pojema proti nizki končni vrednosti<sup>3</sup>.

V mešanicah elastomerov z PE-LD pri temperaturah pod tališčem in pri majhnih amplitudah deformacije je pretežni nosilec dinamičnih lastnosti PE-LD s svojo kristalno fazo, pri čemer je vloga elastomera, podobno kot pri mešanicah s sajami, tem manjša, čim večja je vsebnost PE-LD. Z naraščajočo amplitudo deformacije notranje trenje in s tem energijska izguba naraščata, kar povzroča razpad in taljenje kristalov PE-LD.  $E'$  pri tem pojema proti nizki konstantni vrednosti, ki pa je nižja od ustrežajoče vrednosti  $E'$  mešanic s sajami, kar je razumljivo, saj amorfni PE-LD ne deluje ojačevalno. Ker je z naraščajočo amplitudo deformacije vse več amorfnega PE-LD v mešanici, modul izgub  $E''$  po dosegu maksimuma pojema proti nizki konstantni vrednosti, ki je prav tako nižja od ustrežajoče vrednosti pri elastomerih s sajami. Stopnja kristalizacije PE-LD pojema z naraščajočo temperaturo, s tem pa tudi dinamični funkciji  $E'$  in  $E''$ . Pri nižjih temperaturah je pojemanje  $E'$  in  $E''$  podobno kot pri mešanicah s sajami, pri višjih pa je znatno močnejše. To je posledica razmeroma nizkega tališča PE-LD, medtem ko ostanejo interakcije elastomer-saje močne do znatno višjih temperatur<sup>4</sup>.

### 3 Eksperimentalni del

Eksperimentalni del obsega merjenje dinamičnih funkcij  $E'$  in  $E''$  mešanic elastomerov z PE-LD pri različnih vsebnostih, amplitudah deformacije in temperaturah ter pri frekvencah platoja.

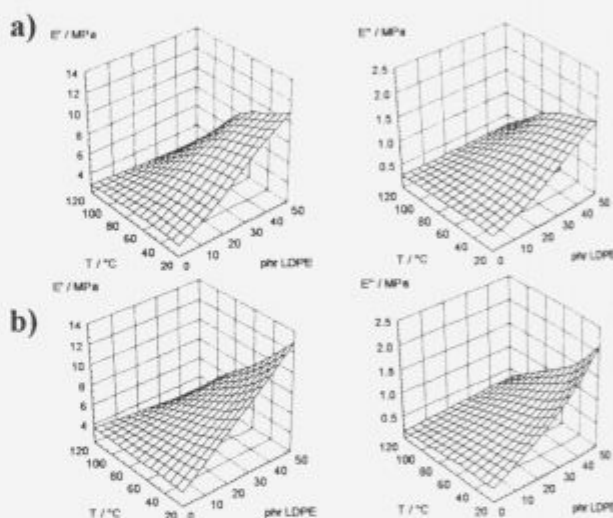
Kot osnova so bili izbrani naslednji elastomeri: naravni kavčuk (NR), stiren-butadienski kavčuk (SBR) in etilenpropilen dienski kavčuk (EPDM). Z mešalnikom je bil vmešan PE-LD z gostoto  $915 \text{ kg/m}^3$  -  $935 \text{ kg/m}^3$  v utežnem razmerju 10, 20, 30, 40 in 50 delov na 100 delov elastomera (phr). Uporabljeni so bili tipični vulkanizacijski sistemi za izbrane elastomere. Narejeni sta bili dve varianti mešanic EPDM z PE-LD. Pri prvi je bil uporabljen peroksidni vulkanizacijski sistem. Z namenom ugotoviti delež peroksidnega sistema, ki odpade na premreževanje PE-LD v mešanici, je bil pri drugi varianti uporabljen vulkanizacijski sistem z žveplom, ki PE-LD ne premrežuje. Vulkanizacija je bila izvedena pri  $150^\circ\text{C}$ , vulkanizacijski časi pa so bili določeni reometrijsko.

Z Goettfertovim Elastodynam, aparatom za merjenje dinamičnih lastnosti, sta bili v frekvenčnem območju 40 Hz - 80 Hz (frekvenčno območje platoja, kjer so dinamične lastnosti neodvisne od frekvence) izmerjeni dinamični funkciji  $E'$  in  $E''$ . Merjenja so bila izvedena pri amplitudah deformacije 5 % - 25 % ob 10 % predeformaciji v temperaturnem območju  $25^\circ\text{C}$  -  $120^\circ\text{C}$ . Izbrano deformacijsko območje predstavlja območje praktične uporabe dinamično deformiranih gumenih izdelkov.

### 4 Rezultati in razprava

Glede na to, da so si odvisnosti dinamičnih funkcij  $E'$  in  $E''$  od vsebnosti PE-LD podobne pri vseh z žveplom premreženih mešanicah, so te odvisnosti pri različnih temperaturah po-

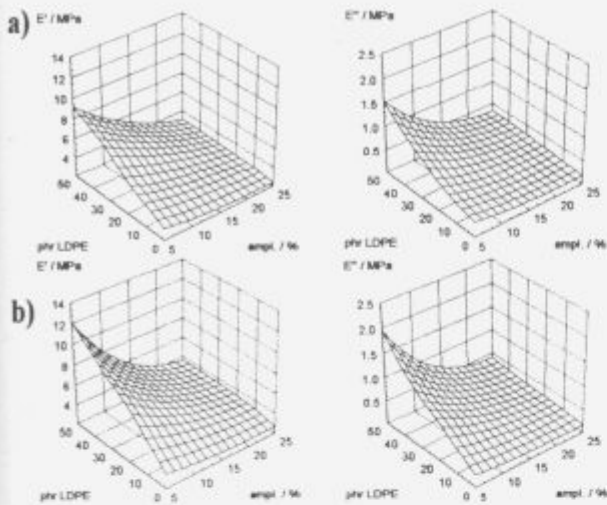
dane na slikah 1a in 1b le za varianti mešanic EPDM/PE-LD, premreženi z žveplom in peroksidom, ki se kvalitativno razlikujeta. Kot je možno razbrati s slik,  $E'$  in  $E''$  rasteta s vsebnostjo PE-LD in pojemata z naraščajočo temperaturo v obeh primerih. Primerjava odvisnosti na slikah 1a in 1b pokaže počasnejšo rast pri višjih vsebnostih PE-LD v peroksidno premreženih mešanicah. Ker premreževanje v splošnem ovira kristalizacijo, je stopnja kristalizacije v teh mešanicah pri višjih vsebnostih PE-LD nekoliko manjša v primerjavi s stopnjo kristalizacije v mešanicah, premreženih z žveplom. To je razvidno tudi na slikah 2a in 2b, ki prikazujeta odvisnost dinamičnih funkcij peroksidno in žvepleno premreženih mešanic EPDM/PE-LD od amplitude deformacije pri različnih vsebnostih PE-LD in sobni temperaturi. Sliki 1a in 1b še pokažeta, da pri visokih temperaturah PE-LD deluje kot mehčalo v obeh primerih.



Slika 1. Odvisnost dinamičnih funkcij od vsebnosti PE-LD v a) peroksidno premreženem in b) z žveplom premreženem EPDM pri amplitudi deformacije 5 % in različnih temperaturah

Figure 1. Dependence of dynamic functions on PE-LD content in a) peroxide crosslinked and b) sulphur crosslinked EPDM at 5% strain amplitude and various temperatures

Slike 3a-c prikazujejo primerjavo dinamičnih lastnosti mešanic naravnega in stiren-butadienskega kavčuka z PE-LD in mešanic istih kavčukov s sajami srednje aktivnosti N-330, ob enaki utežni vsebnosti PE-LD in saj. Študije s sajami so bile izdelane že prej<sup>4</sup>. Slika 3a podaja odvisnost  $E'$  in  $E''$  od vsebnosti PE-LD in N-330 v mešanicah NR/PE-LD, SBR/PE-LD, NR/N-330 in SBR/N-330 pri amplitudi deformacije 5 % in sobni temperaturi. Pri teh pogojih so rezultati z PE-LD primerljivi ali celo nekoliko boljši, če je želja doseči čim višji  $E'$  ob zmernem  $E''$ . Pri večjih amplitudah deformacije (slika 3b) ter pri vsebnosti 50 phr PE-LD in saj imajo dinamične funkcije mešanic s sajami višje vrednosti, zlasti  $E'$ . Znatne razlike se pokažejo tudi pri višjih temperaturah, kar je prikazano na sliki 3c. Pri nizki amplitudi deformacije so vrednosti  $E'$  do nekako  $80^\circ\text{C}$  primerljive, nato pa  $E'$  mešanic z PE-LD naglo



Slika 2. Odvisnost dinamičnih funkcij a) peroksidno premreženega in b) žveplom premreženega EPDM z različnimi vsebnostmi PE-LD od amplitude deformacije pri temperaturi 25°C

Figure 2. Dependence of dynamic functions of a) peroxide crosslinked and b) sulphur crosslinked EPDM with various PE-LD contents on strain amplitude at 25°C

pojema. Iz slike je razvidno, da so mešanice elastomerov s sajami toplotno stabilnejše.

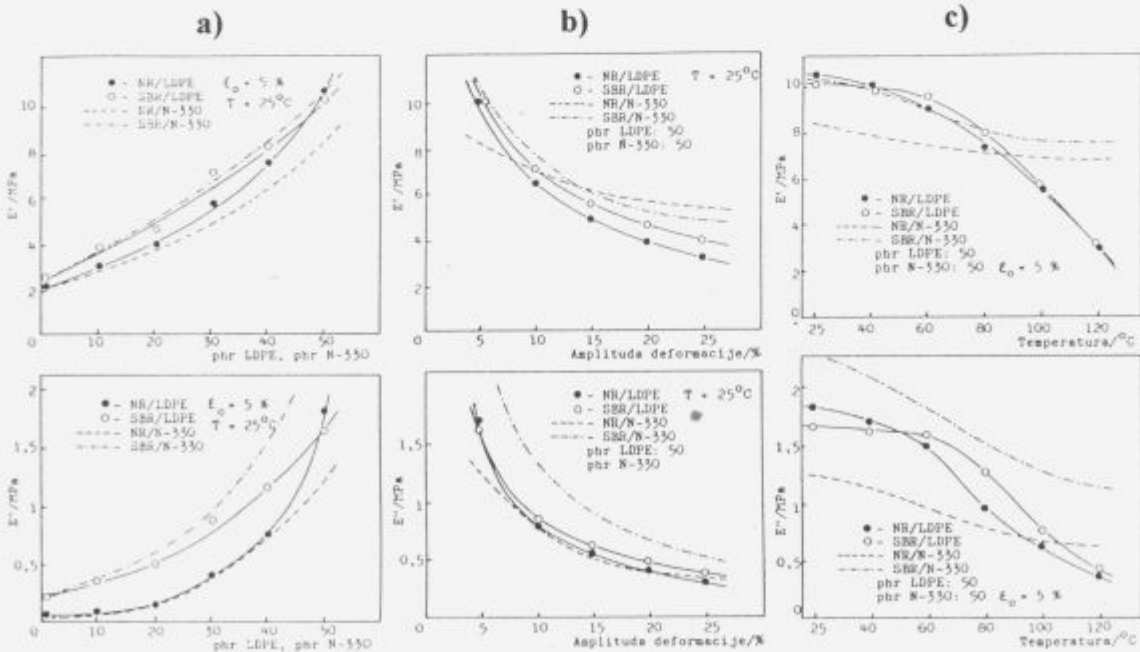
### 5 Zaključek

Pri temperaturah znatno pod tališčem in majhnih amplitudah deformacije ima PE-LD v elastomerih ob visoki

disipaciji energije močan ojačevalni učinek, podoben ojačevalnemu učinku saj srednje aktivnosti. Dinamični funkciji, dinamični modul elastičnosti  $E'$  in modul izgub  $E''$ , ki predstavljata mero za ojačevalni učinek in energijske izgube, pojemata pri elastomernih mešanicah s PE-LD hitreje kot pri ustreznih mešanicah s sajami. Iz tega je razvidno, da so slednje deformacijsko in toplotno stabilnejše od mešanic s PE-LD. To se odraža tudi v končnih vrednostih dinamičnih funkcij (pri večjih amplitudah deformacije), ki so pri mešanicah s PE-LD nižje kot pri mešanicah s sajami. Podobno velja tudi za razmerje dinamičnih funkcij ustrežajočih mešanic pri višjih temperaturah. Kljub temu pa je na podlagi merjenj možno povzeti, da s stališča dinamičnih lastnosti pri neprevisokih temperaturah in amplitudah deformacije lahko PE-LD ob ustrezni vsebnosti v elastomerih nadomesti aktivna polnila srednje aktivnosti.

### 6 Literatura

- 1 L. A. Utracki: Polymer Alloys and Blends, Hanser Publishers, Munich, 1990.
- 2 D. C. Bassett: Electron Microscopy and Quantitative Polymer Morphology, 4th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials, EPF, Baden-Baden, 1992.
- 3 A. R. Payne: Hysteresis of Rubber Vulkanizates, J. Polym. Sci., C., 48 169-195 (1974).
- 4 Z. Šušterič: Quantitative Determination of Low Strain Dynamic Functions of Carbon Black Filled Rubber Vulkanizates by Statistical Analysis of the Black Secondary Agglomeration Network, Makromol. Chem., Makromol. Symp. 23 329-342 (1989).



Slika 3. Primerjava odvisnosti dinamičnih funkcij mešanic NR in SBR z PE-LD oz. N-330: a) od vsebnosti PE-LD oz. N-330 pri amplitudi deformacije 5 % in temperaturi 25°C, b) od amplitude deformacije pri polnjenju 50 phr PE-LD oz. N-330 in temperaturi 25°C in c) od temperature pri polnjenju 50phr PE-LD oz. N-330 in amplitudi deformacije 5%

Figure 3. Comparison of the dependences of dynamic functions in NR and SBR based blends with PE-LD and carbon black N-330, respectively: a) on PE-LD and N-330 contents at 5% strain amplitude at 25°C, b) on strain amplitude at 50 phr contents of PE-LD and N-330 at 25°C, and c) on temperature at 50 phr contents of PE-LD and N-330 and at 5% strain amplitude





# Vpliv dodatkov poliuretanskih ionomerov na vulkanizacijo matrik naravnega in akrilonitrilnega kavčuka ter vplivi matrike akrilonitrilnega vulkanizata na "in situ" poliadicije poliuretanskih ionomerov

## Influence of Polyurethane Ionomers on Vulcanization of Natural and Nitrile Rubber Based Matrices and Influence of Nitrile Vulcanizates on "in situ" Polyaddition Reactions

Ilija Dimitrievski, Sava Kranj, Razvojno tehnološki institut, Škofjeloška 6, 64000 Kranj  
Tatjana Malavašič, Kemijski institut, Hajdrihova 19, 61000 Ljubljana

Študirali smo vpliv poliuretanskih ionomerov na lastnosti mešanic in vulkanizatov z naravnim in akrilonitrilnim kavčukom, z ozirom na lastnosti, mešljivost in potek vulkanizacije. V delu eksperimentov smo poliuretanske ionomere sintetizirali "in situ" v matriki nitrilnega kavčuka.

*Ključne besede:* mešanice, vulkanizati, poliuretanski ionomeri, kavčuki, lastnosti, premreženje, poliadicija uretanov, NBR matrika

*The blends of natural and nitrile rubber as well as their vulcanizates with polyurethane ionomers were prepared. In a series of experiments the polyurethane ionomers were synthesised "in situ" in the nitrile rubber matrix. The influence of the polyurethane ionomers on the properties and miscibility of the blends and on the course and kinetics of vulcanization were studied.*

*Key words:* blends, vulcanizates, polyurethane ionomers, rubbers, properties, vulcanization, polyaddition of polyurethanes, NBR-matrix

### 1 Uvod

Raziskave na področju priprave novih polimernih materialov zelenih lastnosti z mešanjem in dodatno funkcionalizacijo obstoječih, so postale najbolj podprto področje razvoja polimerov in polimernih zlitin. Težišče raziskovalnega dela se je preusmerilo od iskanja parov mešljivih polimernih sistemov k iskanju poti, kako stabilizirati strukturo sicer med seboj najpogosteje nemešljivih sistemov. Uporaba "tretje" komponente, ki deluje kot kompatibilizator med dvema nemešljivima polimeroma, ki je v praksi že dolgo znana, s funkcionalizacijo osnovnih polimerov, dobiva nov pomen. Poliuretani in poliuretanski ionomeri, še posebej, če so premreženi, so poznani po dobri obstojnosti na olje in mehansko obrabo. Po strukturi so kompleksni materiali sestavljeni iz mehkih in trdih segmentov, ki so lahko liofilni ali liofobni, neionski, anionski ali kation-ski, ter kot taki predstavljajo potencialno tretjo komponento oz. gradnik za funkcionalizacijo masovnih polimerov npr. elastomerov. Zato smo se lotili sistematične priprave mešanic in vulkanizatov naravnega in akrilonitrilnega kavčuka z raztopinsko sintetiziranimi linearnimi poliuretanskimi ionomeri in študirali vplive na potek vulkanizacije. V naslednji stopnji smo pripravili mešanice akrilonitrilnega kavčuka s komponentami za sintezo poliuretanskih ionomerov "in situ".

### 2 Teoretske osnove

#### Uretanske reakcije

Linearni (termoplastični) poliuretani nastajajo z reakcijo med dioli in diizocianati:<sup>1</sup>



uretanska skupina

Premrežene produkte dobimo z uporabo vsaj ene trifunkcionalne komponente ali z reakcijo med diizocianati in nastalo uretansko skupino ob tvorbi allofonatov. Po Carver-ju in Hollingworthu<sup>2</sup> je poliuretanska reakcija 2. reda.<sup>3,4</sup>

#### Premreževanje elastomerov - vulkanizacija

Reakcije premreženja elastomerov so prvega reda<sup>5</sup>, zato velja zveza:

$$dX/dt = k(1 - X) \quad (2)$$

$X$  predstavlja razmerje med številom nastalih vezi v času  $t$  in številom vseh vezi. Ker je strižni modul oz. navor na reometru premo sorazmeren nastalim vezem, enačbo (2) lahko zapišemo tudi:

$$dX/dt = (M_H - M_L)^{-1} dM/dt \quad (3)$$

Pri tem sta  $M_L$  najnižja in  $M_H$  najvišja vrednost navora.

### Mešljivost

Osnovno enačbo za Gibbsovo prosto energijo mešanja lahko zapišemo tudi drugače<sup>6</sup>:

$$\frac{\Delta G_M}{kT} = \frac{V}{V_r} v_1 v_2 \chi_{12} \left(1 - \frac{2}{z}\right) + N_c \left[ v_1 \ln v_1 + v_2 \ln v_2 \right] \quad (4)$$

V enačbi (4)  $V$  predstavlja volumen vzorca - običajno vzamemo  $1 \text{ cm}^3$ ,  $V_r$  - referenčni volumen ene celice v prostorski matriki,  $z$  koordinacijsko število (6 do 12) in  $N_c$  število celic monomernih enot na  $1 \text{ cm}^3$ . V slučaju polimerne mešanice dveh polimerov gre interakcijski parameter  $\chi_{12} \rightarrow 0$  in velja zveza:

$$\chi_{int} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{x_1^{0.5}} + \frac{1}{x_2^{0.5}} \right]^2,$$

pri čemer  $x$  pomeni stopnjo polimerizacije. Drugi člen desne strani enačbe (4) je vedno negativen, dočim prvi predstavlja toploto mešanja  $\Delta H_M$ , ki je lahko pozitivna ali negativna, odvisno od predznaka  $\chi_{12}$ . Za polimerne sisteme je  $\chi_{mes}$  vedno zelo majhna vrednost. Iz tega sledi, da je le zelo omejeno število mešanic termodinamsko stabilnih. Obenem enačba (4) predpostavlja, da ne pride do volumskih sprememb oz. gostote, ter zanemarljive velike razlike volumnov celic v matriki. To pomanjkljivost sta skušala popraviti Flory ter Sanchez s teorijo o tečenju z uporabo reduciranih parametrov.

### Fazno ločevanje in kinetika

Polimerne mešanice so v večini primerov stabilne le v omejenih intervalih sestave - temperatura. Oba člena v enačbi (4) sta zelo majhna. Zadošča le majhna sprememba enega ali drugega, da pride do spremembe faznega diagrama. Poznamo dva osnovna mehanizma, po katerih se komponenti v nestabilnem sistemu začeta fazno ločevati:

- NG (nucleation and growth) je običajni mehanizem faznega ločevanja nasičenih raztopin. Nastajajoče okrogle domene rastejo s časom  $t$ .
- SD (spinodal decomposition) do katerega pride že pri zelo majhnih potencialnih razlikah, ob pozitivnem difuzijskem koeficientu. Izločena faza se ureja v cilindrični obliki.

Oba pojava sta lahko istočasna. Za začetno stanje izločanja sta Cahn in Hilliard predlagala naslednjo difuzijsko enačbo<sup>6</sup>:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = M \left[ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \Phi} \right) \nabla^2 \Phi - 2K \nabla^4 \Phi \right] \quad (5)$$

$\Phi$  predstavlja izločeno frakcijo,  $G$  prosto energijo,  $M$  gibljivostni koeficient,  $K$  koeficient energijskega gradienta sestave in proste energije.

### 3 Eksperimentalno delo

Pripravili smo tri serije mešanic in vulkanizatov iz naravnega kavčuka (NR), polibutadien-akrilo-nitrilnega kavčuka (NBR) in poliuretanskih ionomerov (PUI) in sicer:

- A. binarne mešanice in vulkanizate NR ali NBR z 0 - 43 phr PUI
- B. ternarne mešanice z razmerjem NR/NBR od 0 do 100 % in 10 phr PUI in
- C. reaktivne mešanice komponent PUI v matrici NBR z vulkanizacijskim sistemom

Uporabljeni materiali in postopki priprave za seriji A in B so natančneje opisani drugje<sup>7,8</sup>. Kot osnova za pripravo vulkanizacijske zmesi sta izbrani standardizirani zmesi po ASTM D 3184-80 za NR in ASTM D 3185-82 za NBR brez polnil.

Reaktivne mešanice NBR in PUI različne sestave (serija C) za reakcijo "in situ", smo pripravili po Box - Hunterjevi statistični shemi. Pri PUI komponenti smo spreminjali razmerja med mehkiimi in trdimi segmenti, kot tudi količino in tip ionskih podaljševal verige in sicer:

- 0 do 2 mola polioksidtetrametilen diola (POTMD, m.t. 650, BASF)
- 0 do 2 mola 2,2 (dihidroksimetil) propionske kisline (PA, Janssen) za kationomer (PUC)
- 0 do 2 mola N-metildietanol amina (NMDEA, Merck) za anionomer (PUA)

(Skupna količina PA in NMDEA v sistemu je bila konstantna - 1 mol.)

- 1 mol trimetilol propana (TMP, p.a. Fluka) je bil konstanten in
- 4,4' diizocianato-difenil metan (MDI, Desmodur MS 44, Bayer) v 5 mol % prebitni količini glede na količino hidroksilnih skupin.

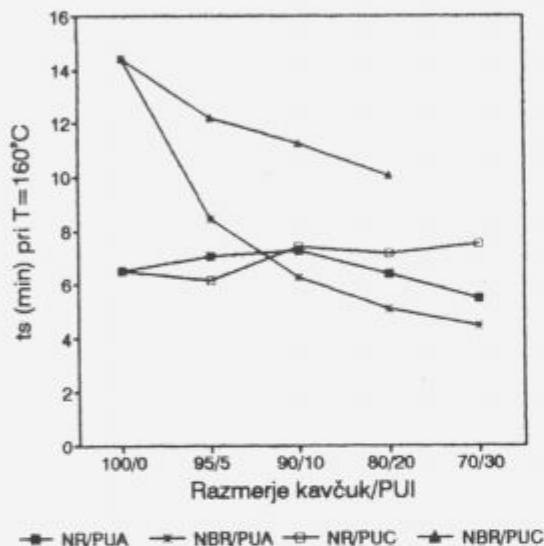
Pospeševalec iz serije A in B, N-terc-butil-2-benzothioazolsulfenamid (TBBS, Santocure NS, Monsanto), ki vsebuje aktivni vodik, smo nadomestili z dicikloheksilbenzotiazol sulfenamidom (DCBS, Santocure DCBS, Monsanto) z isto molsko koncentracijo. Prvo stopnjo priprave mešanic, vmešavanje PUI komponent v NBR matriko, smo izvedli na laboratorijskem dvovaljčniku pri 70°C. Mešanice smo karakterizirali z merjenjem viskoznosti na kapilarnem (Goettfert Rheograph 2001) in Mooney viskozimetru (tip 100), ter določili reakcijsko kinetiko za PUI s pomočjo diferenčne dinamične kalorimetrije - DSC (Perkin - Elmer DSC 7). Dodajanje vulkanizacijskega sistema (druga stopnja), smo izvedli skladno z ASTM D 3187-81a na laboratorijskem dvovaljčniku pri 50°C. V vmesnem času smo vzorce hranili v PE-foliji pri temperaturi do +5°C. Potek reakcije vulkanizacije NBR in poliadicije PUI smo spremljali s pomočjo reometra (Monsanto, tip 2001) pri 180°C in kalorimetrično s programiranim segrevanjem v DSC. Fazno strukturo lomljenih vulkanizatov smo ocenili iz elektronskih mikrofotografij.<sup>9,10</sup>

#### 4 Rezultati in diskusija

##### Vpliv PUI na kinetiko vulkanizacije

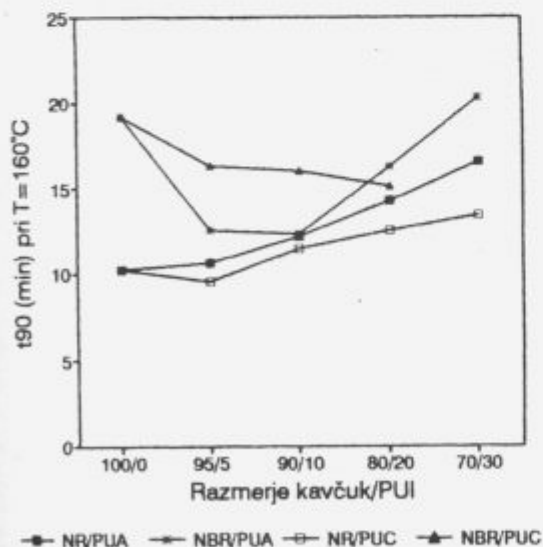
Na vulkanizacijske začetke -  $t_s$  in čas doseganja 90 % vulkanizacije -  $t_{90}$  pri izbrani temperaturi vpliva dodatek PUI, pri večjih dodatkih je opazen predvsem učinek razredčenja.

Pri dodajanju PUI v NR se oba učinka kompenzirata in v preizkušanih zmesih NR/PUI ni prišlo do sprememb  $t_s$  (slika 1).



Slika 1. Čas začetkov vulkanizacije -  $t_s$  NR/PUI in NBR/PUI mešanice v odvisnosti od vsebnosti PUI.

Figure 1. Scorch time -  $t_s$  of NR/PUI and NBR/PUI blends as a function of PUI content.



Slika 2. Čas 90 % vulkanizacije -  $t_{90}$  za NR/PUI in NBR/PUI mešanice v odvisnosti od vsebnosti PUI.

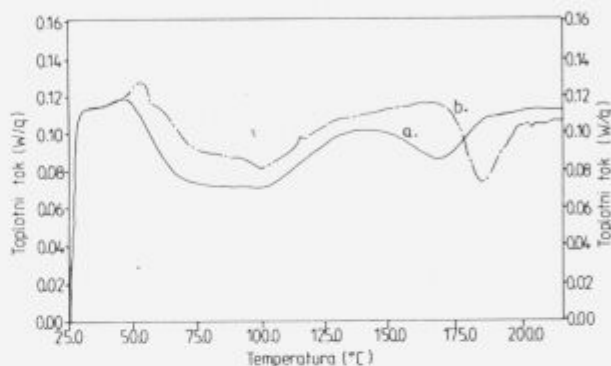
Figure 2. Time of 90 % vulcanization  $t_{90}$  yield of NR/PUI and NBR/PUI blends as a function of PUI content.

Znatno pospeševalni učinek imajo PUI in še posebej PUA v zmesih z NBR, ki je opazen še pri visokih deležih PUI.

Pospeševalni učinki so opazni tudi pri  $t_{90}$  (slika 2) v zmesih NBR/PUI, vendar le pri deležih PUI do 10 %. Pri večjih deležih se v vseh primerih časi vulkanizacije podaljšajo in prevladajo učinki razredčevanja vulkanizacijskega sistema.

##### Premreženje in kinetika izocianatnih reakcij

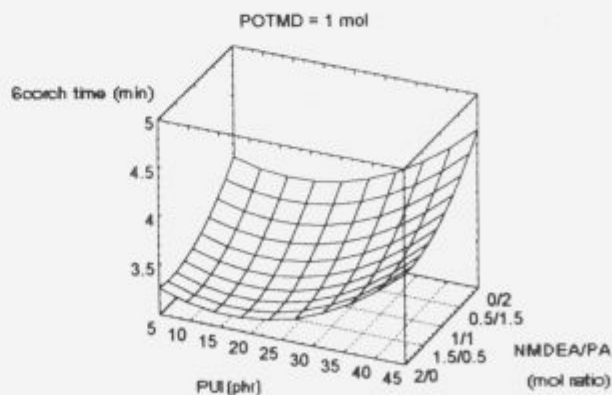
Poliadiacijska reakcija med hidroksilnimi spojinami (di in trioli) se prične že po vmešanju MDI. Kljub takojšnji ohladitvi mešanice smo dobili pri DSC meritvah nižje vrednosti za entalpijo polimerizacije kot običajno (cca 85 kJ/mol uretanskih skupin) (slika 3).



Slika 3. Premreženje in kinetika izocianatnih reakcij uretanske "in situ" reakcije NBR/PUI mešanice.

Figure 3. Differential scanning calorimetry of urethane in situ crosslinking reactions of NBR/PUI blends.

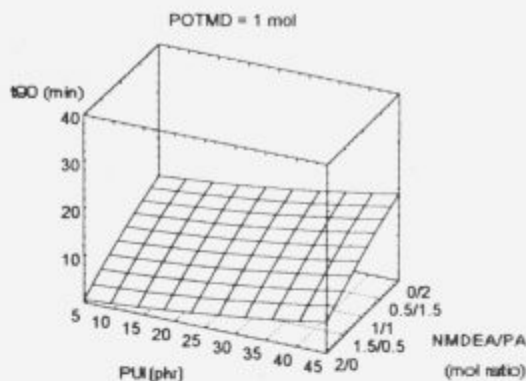
Za vse mešanice serije C smo ugotovili, da poteka reakcija prvega do drugega reda. Podaljšanje  $t_s$  in  $t_{90}$  z naraščanjem vsebnosti PA v PUI si lahko razlagamo z učinkom razredčenja vulkanizacijskega sistema in zaviralnim delovanjem PA, ki zniža učinkovitost DCBS-pospeševalca (sliki 4 in 5).



Slika 4. Čas začetkov vulkanizacije NBR/PUI mešanice v odvisnosti od deleža PUI in razmerja NMDEA/PA.

Figure 4. Scorch time of NBR/PUI blends as a function of PUI content and NMDEA/PA ratio.

Dokaz, da je prišlo do premreženja PUI, sta mikrofotografiji nejedkane a) in z DMF jedkane b) površine loma vulkanizata na sliki 6. DMF kot dobro topilo raztopi termoplastični PUI. Pri vzorcih iz serije A in B so ostali prazni prostori na mestih kjer je bil PUI.



Slika 5. Čas 90 % vulkanizacije NBR/PUI mešanic v odvisnosti od deleža PUI in razmerja NMDEA/PA.

Figure 5. Time of 90 % vulcanization yield of NBR/PUI blends as a function of PUI content and NMDEA/PA ratio.

### Breknenje v bencinu

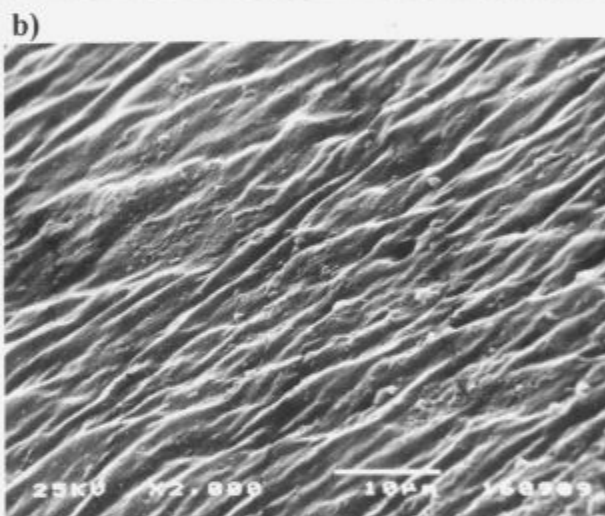
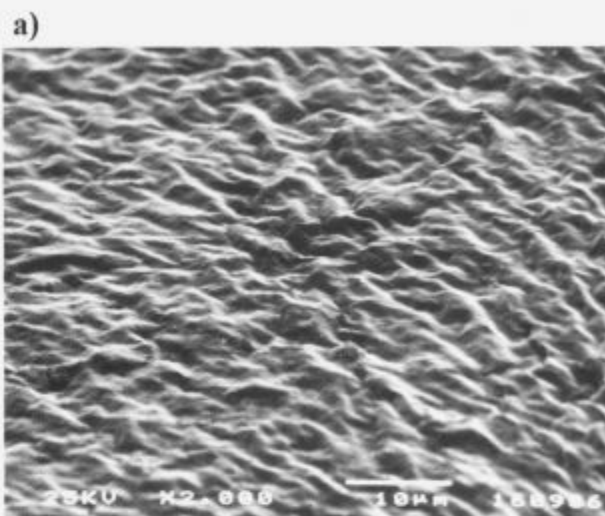
Pri vulkanizatih vseh NBR/PUI in NR/PUI mešanic se je znižala stopnja breknenja v bencinu. Učinek količine in vrste PUI na breknenje vulkanizatov iz serije C je razviden iz slike 7.

### 5 Zaključki

1. Dodatki poliuretanskih ionomerov delujejo kot pospeševalo začetkov vulkanizacije  $t_s$  in časov doseganja 90 % vulkanizacije le v vulkanizacijskih mešanicah nitrilnega kavčuka. Pospeševalni učinek poliuretanskega anionomera je močnejši kot poliuretanskega kationomera, kar si razlagamo s prisotnostjo trietilamina kot sredstva za nevtralizacijo karboksilne skupine v poliuretanskem anionomeru in obratno s prisotnostjo kloridnega aniona za nevtralizacijo N-metildietanol amina v poliuretanskem kationomeru.
2. Z večanjem deleža poliuretanskih ionomerov prevlada učinek razredčenja in časi vulkanizacije se podaljšajo.
3. Reakcije nastajanja poliuretana "in situ" v matriki nitrilnega kavčuka so prvega in pretežno drugega reda. Pri opisanih pogojih mešanja potekajo že takoj ob vmešanju komponent v matriko.
4. Z večanjem deleža propionske kisline se podaljšujejo  $t_s$  in  $t_{90}$ , ker kislina nevtralizira pospeševalni učinek aaminskih pospeševalcev. Pri večjih deležih poliuretanskih ionomerov je prisoten razredčevalni učinek.
5. Zaradi prisotnosti trimetilolpropana je v matriki nitrilnega vulkanizata nastal premrežen poliuretanski ionomer, ki ni topen v DMF.
6. Z vgradnjo poliuretanskih ionomerov v matriko nitrilnega vulkanizata se zniža stopnja breknenja v bencinu, kar ima lahko praktičen pomen za izdelke odporne na bencin in organske ogljikovodike.

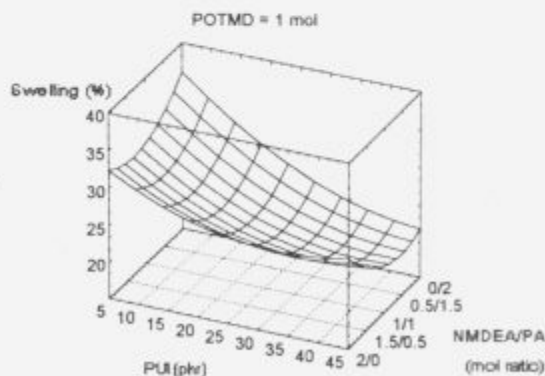
### 6 Literatura

1. G. Örtel, Editor Polyurethane Handbook, Hauser Publ., New York, 1985.
2. F. W. Carver in B. L. Hollingworth, Tech. Memo. 24/M/60, Explosives and Development Establishment, Ministry of Aviation, England.
3. J. W. Baker in Gaunt, J. Chem. Soc., 2, 19, 24, 27, 1949.



Slika 6. Elektronska mikroskopija kriogeno lomljene površine vulkanizata NBR/PUI mešanic: a) originalna in b) po jedkanju z DMF.

Figure 6. SEM of the cryogenically fractured surfaces of NBR/PUI blend vulcanizates: a) original and b) with DMF etched.



Slika 7. Breknenje vulkanizatov NBR/PUI mešanic v bencinu v odvisnosti od vsebnosti PUI in razmerja NMDEA/PA.

Figure 7. Swelling in gasoline of NBR/PUI blend vulcanizates as a function of PUI content and NMDEA/PA ratio.

- <sup>4</sup> D. J. Lyman, Polyurethanes, Step - Growth Polymerizations, D. H. Solomon - Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 100, 1972.
- <sup>5</sup> W. Hofman, Rubber Chem. and Technol., 37, 137, 1964.
- <sup>6</sup> L. H. Sperling, Introduction to physical polymer science, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1992.
- <sup>7</sup> I. Dimitrievski, Z. Šušterič and T. Malavašič, Study of Some Elastomers and polyurethane ionomer blends, Advances in Polymer Blends and Alloys Technology (K. Finlayson Ed.), Vol. 4, 11-29, Technomic Publ. Co., 1993.
- <sup>8</sup> I. Dimitrievski, Z. Šušterič in T. Malavašič, Binarne mešanice NR, NBR s termoplastičnimi poliuretanskimi ionomeri, Obzornik 2, 1992.
- <sup>9</sup> I. Dimitrievski and T. Malavašič, In situ prepared IPN's from nitrile rubber and polyurethane ionomers, 4<sup>th</sup> EPF, Poster 41, Baden-Baden, 1992.
- <sup>10</sup> I. Dimitrievski, Z. Šušterič and T. Malavašič, Effect of macrodiol on the physical properties of in situ prepared IPN's from NBR and PUI, APM - 93, Poster, Dresden, 1993



# Uporaba koagentov pri peroksidnem premreževanju etilen-propilen-dienskega kavčuka

## Application of Co-Agents for EPDM Peroxide Crosslinking

Tatjana Marinović, SAVA Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut, Škofjeloška cesta 6, 64000 Kranj

*Preučevali smo vpliv koagentov za pospeševanje peroksidnega premreževanja EPDM. Poleg premreževanja potekajo tudi druge reakcije, npr. cepljenje verig. Posledica so slabše fizikalne lastnosti. Uporabili smo različne komercialne koagente, da bi izboljšali premreževanje.*

*Ključne besede: etilen-propilen-dienski kavčuk, peroksidno premreževanje, koagent, kinetika, učinkovitost premreževanja*

*The influence of coagent on EPDM peroxide curing has been studied. Apart from crosslinking, other reactions, such as chain scission occur, accounting for poorer physical properties. Some selected commercial coagents have been used to increase the crosslinking efficiency.*

*Key words: ethylene propylene diene rubber, peroxide cure, coagent, crosslinking kinetics, efficiency*

### 1 Uvod

Med procesom peroksidnega premreževanja etilen-propilen-dienskega kavčuka (EPDM) po mehanizmu prostih radikalov<sup>1</sup> potekajo poleg reakcij premreževanja tudi reakcije cepljenja verig oziroma depolimerizacije<sup>2,3</sup>. Učinkovitost procesa je za uporabljeni peroksid odvisna od doseženega razmerja reakcij in je pogojena s strukturo polimera<sup>4</sup>.

Za doseganje večje gostote premreženja se kot pomoč uporabljajo različni koagenti, ki se lahko hitro adirajo na polimerne radikale<sup>5-7</sup>. To so, razen žvepla, nizko- in visokomolekularne nenasitene spojine, ki reakcijo usmerjajo v potek za premreženje koristnih reakcij. Večina koagentov spada v skupino metakrilatov, cianuratov in polimerov z visoko vsebnostjo vinilnih skupin. Uporabili smo več koagentov, spremljali potek in kinetiko reakcij premreževanja ter poskušali opredeliti reakcijski mehanizem.

### 2 Eksperimentalni del

Za pripravo kavčukovih zmesi smo uporabili EPDM s 55% propilena, 4% etilidennorborena, z Mooneyjevo viskoznostjo 67 (ISO 289), proizvajalca DSM. Kot iniciator smo izbrali 1,1-bis(t-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksan, komercialni izdelek firme Akzo, s 40% aktivne snovi. Uporabljeni koagenti in ustrezne oznake zmesi so navedene v tabeli 1. Zmesi brez polnila in z dodatki za izboljšanje predelave in disperzije kemikalij smo pripravili v mešalni glavi plastikorderja firme Brabender pri temperaturi 60°C in hitrosti vrtenja 60 min<sup>-1</sup>. Reakcijo premreževanja smo spremljali z vulkametrom z

oscilirajočim rotorjem, Monsanto Rheometer 100S (ISO 3417). Zmesi smo vulkanizirali v stiskalnici pri temperaturi 150°C in optimalnih časih, dobljenih iz vulkamske krivulje. Doseženo gostoto premreženja smo ocenili po kriterijih, ki temeljijo na elastičnem odzivu elastomerne mreže, in sicer:

- kot razliko med maksimalno in minimalno vrednostjo navora vulkanizacijske krivulje ( $M_{max} - M_{min}$ ),
- z Youngovim modulom elastičnosti
- s faktorjem ravnotežnega breknjenja v n-heptanu

### 3 Rezultati in razprava

Z uporabo izbranih koagentov, razen žvepla, narašča gostota premreženja EPDM (tabela 1), in sicer kot posledica njihovega sodelovanja v procesu peroksidnega premreževanja. Po razpadu organskih peroksidov nastali radikali sprožijo odvzem vodika z različnih mest na polimerni verigi. Šele potem lahko nastali polimerni radikali premrežujejo<sup>2,4</sup>. Z energijskega vidika je najpomembnejša prva stopnja reakcije, to je termični razpad peroksida<sup>5</sup>, pri čemer čisti peroksidi razpadejo hitreje kot raztopljeni<sup>8</sup>.

Vpliv koagenta na kinetiko, verjetno tudi na mehanizem reakcije premreževanja, ponazarjajo vulkamske krivulje. Navor, ki ga merimo, je sorazmeren stopnji premreženja oziroma številu nastalih vezi C-C, naklon tangente v vsaki točki krivulje pa predstavlja hitrost reakcije. Porazdelitev hitrosti premreževanja (slika 1) in naklon Arrheniusove premice sta različna za različne koagente. Izračuni aktivacijske energije kažejo, da se ta zniža v prisotnosti koagentov.

Na potek in rezultat premreževanja vplivajo lastnosti

**Tabela 1.** Primerjava učinkov različnih koagentov na peroksidno premreževanja EPDM-a**Table 1.** Comparison of different coagents' effects in peroxide-cured EPDM

Oznaka zmesi	A	B	C	D	E	F
Koagent*	-	S	maleimid	cianurat	metakrilat	1,2 BR
Delež /phr	-	0,4	0,8	2	2	4,8
Aktivacijska energija /kJmol <sup>-1</sup>	114	104	56	102	98	118
$(M_{max}-M_{min}) /dNm$ (160oC)	26,0	15,7	30,5	33,4	30,1	30,6
	(180oC)	21,1	15,3	29,9	32,4	29,3
Faktor breknjenja	3,361	5,443	2,707	2,020	3,038	3,175
Youngov modul /Nmm <sup>-2</sup>	2,45	1,91	2,70	3,04	2,66	2,63
Modul 100 /Nmm <sup>-2</sup>	1,3	0,9	1,7	1,7	1,5	1,6
Natezna trdnost /Nmm <sup>-2</sup>	2,6	2,9	2,3	2,8	2,7	3,3
Raztezek /%	260	450	140	160	190	200
Trdota /ShxA	49	44	54	55	53	52
Zaostala tlačna deformacija /% sobna temperatura	5,2	9,0	3,2	2,8	4,2	5,2
	70°C	19,0	40,4	14,1	10,8	14,8

\* A: -, brez koagenta

B: S, žveplo, Kali Chemie

C: maleimid (n,n,-m-fenil bismaleimid), HVA-2, DuPont

D: cianurat (trialilcianurat na 50% silike), Perkalink 300, Akzo

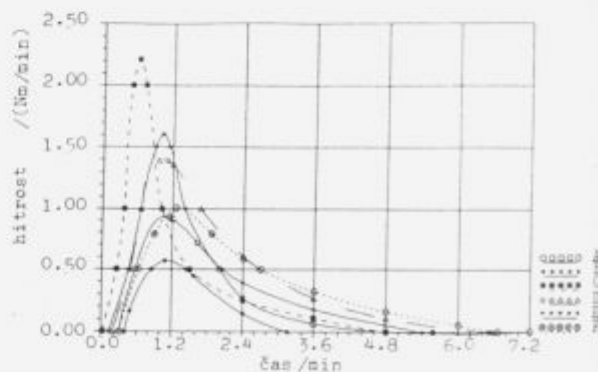
E: metakrilat (etilenglikoldimetakrilat na 50% silike), Perkalink 401, Akzo

F: 1,2 BR (vinilbutadien na 60% silike), Pertac GR, Kettlitz

intermediatov, in sicer njihova stabilnost in reaktivnost, ki sta močno povezani s steričnimi vplivi velikih molekul<sup>2-4</sup>. Včasih povzročijo vzporedne reakcije cepljenja verig in izomerizacijo, ki ne sprožijo premreževanja, kar pa znižuje gostoto premreženja. Uporabljeni koagenti, ki vsebujejo več kot eno dvojno vez, stabilizirajo radikale, ki sodelujejo v reakciji premreževanja<sup>5</sup>.

V prisotnosti koagentov je padec maksimalnega navora vulkamske krivulje pri povišanju temperature manjši, in sicer do 5% v primerjavi z 20% brez koagenta. To pomeni, da so termično pospešene cepitvene reakcije pri temperaturi 180°C močno zastopane v premreževalnem procesu brez koagenta. Rezultati utemeljujejo vlogo koagenta pri stabilizaciji radikalov in preusmeritvi v premreževanje. Mehaničen sodelovanja koagenta je odvisen od kemične sestave in strukture<sup>5,9</sup>.

Koagenti so lahko radikalska past in se skupaj z radikalom vgradijo v mrežo, ali samo posredujejo v prenosu

**Slika 1.** Porazdelitev hitrosti premreževanja za različne koagente**Figure 1.** Crosslinking rates' time distribution for different coagents



elektronov. Hipotezo o morebitni vgrajenosti nekaterih koagentov v mrežo potrjujejo le razlike v termični stabilnosti premreženih vzorcev, in sicer pri preizkusu tlačne deformacije pri povišani temperaturi. Posebno stabilen se je pokazal vzorec 1,2 BR, kar je možno pripisati prisotnosti dvojnih vezi le v stranski verigi.

#### 4 Zaključek

Rezultati kažejo vpliv koagentov na premreževanje EPDM s peroksidom. Potrjujejo tudi, da koagenti ne vplivajo na razpad peroksida, temveč pomagajo pri stabilizaciji polimernih radikalov in preusmeritvi v reakcije medse-bojnega povezovanja v mrežo.

Lastnosti nastalih premreženih produktov so lahko posledica različnih mehanizmov sodelovanja koagentov v reakciji.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> J. A. Brydson, Rubber Chemistry, Applied Science Publishers LTD, London (1987), pogl. 8, 247.
- <sup>2</sup> W. Hofmann, Vernetzungsmittel in Ethylen-Propylenkautschuk, Kautschuk Gummi Kunstst. 40, 308, 1987.
- <sup>3</sup> L. G. Hernandez, A. R. Diaz and J. L. Gonzalez, Different curing systems for ethylene-propylene elastomers, Rubber Chem. Technol. 65, 869, 1992.
- <sup>4</sup> F. P. Baldwin and G. Ver Strate, Polyolefin elastomers based on ethylene and propylene, Rubber Chem. Technol. 45, 709, 1972.
- <sup>5</sup> R. C. Keller, Peroxide curing of EP elastomers, Rubber Chem. Technol. 61, 238, 1988.
- <sup>6</sup> W. C. Endstra, Application of co-agents for peroxide crosslinking, Kautschuk Gummi Kunstst. 43, 790, 1990.
- <sup>7</sup> R. E. Drake, Property modifications of EPDM rubber with liquid 1,2-polybutadiene resins, Elastomers, 114, 28, 1982.
- <sup>8</sup> F. Severini and R. Gallo, Differential scanning calorimetry study of the thermal decomposition of peroxides in the absence of a solvent, J. Ther. Anal., 30, 841, 1985.
- <sup>9</sup> H. G. Dikland, L. van der Does and A. Bantjes, FT-IR Spectroscopy, a mayor tool for the analysis of peroxide vulcanization process in the presence of coagents, I. Mechanism of EPM peroxide vulcanization with aromatic bis (allyl) esters as coagents, Rubber Chem. Technol. 66, 196, 1993.



# Uporaba nevronske mreže in statističnih metod pri razvoju premaznih sredstev

## Surface Coating Formulation Using Neural Networks and Statistical Methods

N. Leskovšek, *COLOR, Medvode*

L. Tušar, M. Tušar, *SRC d.o.o., Ljubljana*

J. Zupan, *Kemijski inštitut, Ljubljana*

*Z metodo statističnega načrtovanja eksperimentov in modeliranja s polinomi in z nevronske mreže smo razvili metodo za avtomatično določanje receptur za pečnosušeče premaze. Celotno delo je potekalo v naslednjih fazah: definicija problema, izbira načrta eksperimentov, modeliranje, statistična analiza in grafična predstavitev rezultatov. Nevronske mreže v fazi modeliranja predstavljajo vpeljavo nove metode.*

*Ključne besede: pečnosušeči premaz, načrtovanje eksperimentov, modeliranje, nevronske mreže, statistična analiza, grafična analiza.*

*Formulations of high solid clearcoat cured at high temperatures were examined by the statistical experimental design and modelling by analytical function and neural network. The procedure can be summed up in the following phases: problem definition, experimental design selection, performing the experiments, modelling, statistical analysis, and graphical representation of results. The new contribution in the present work is the use of neural networks in the modelling phase.*

*Key words: clearcoat, experimental design, modelling, neural networks, statistic analysis, graphical analysis.*

### 1 Uvod

Pojem, ki bo nedvomno zaznamoval devetdeseta leta našega stoletja v svetovnem gospodarstvu, je kakovost. Pri tem pa ne mislimo samo na kakovost izdelkov, marveč tudi na kakovost celotnega proizvodnega procesa. Statistično načrtovanje poskusov in modeliranje sta pomembnejši fazi v procesu zagotavljanja kakovosti. Omogočata nam, da že v fazi razvoja izdelka ali procesa zagotovimo obvladovanje kakovosti in ekonomičnost proizvodov<sup>1,2</sup>.

Vsak izdelek, npr. premazno sredstvo, ki ga sestavlja več deset komponent, zahteva sistematičen pristop k optimizaciji recepture, saj različne vsebnosti posameznih komponent pogojujejo lastnosti premaza<sup>3,4</sup>. Dandanes se še vse preveč uporablja metoda poskusa in napake ("trial and error"), ki zahteva veliko število poskusov in nepredvidljiv čas razvoja novega izdelka. Pri tej metodi niti ne vemo, ali je določen lokalni ali globalni optimum recepture. V veliki večini primerov lahko določimo le lokalno izboljšanje. Zato smo se v COLOR-ju odločili za metode strogo kontroliranega statističnega načrtovanja poskusov, ki omogočajo planiran razvoj izdelkov in uspešno modeliranje.

Na podlagi metod statističnega načrtovanja poskusov smo naredili modele in optimizirali recepturo pečnosušečega brezbarvnega premaza z višjo vsebnostjo suhe snovi, to pomeni z manjšo emisijo organskih topil v ozračje.

Kot novost smo v fazi modeliranja uporabili nevronske mreže in dobljeni model primerjali z modelom, ki smo ga dobili z matematičnimi metodami.

### 2 Metode

Postopek razvoja novega premaza je bil sestavljen iz sledečih faz:

1. Izbira sistema (definicija problema)
  - določitev dejavnikov, ki vplivajo na lastnosti izdelka
  - opredelitev vseh lastnosti izdelka in določitev načina merjenja le-teh, ter določitev območij znotraj katerih želimo posamezne dejavnike spreminjati in optimizirati
2. Izbira vrste eksperimentalnega načrta
3. Izvedba eksperimentov

#### 4. Modeliranje z več metodami

5. Statistična analiza rezultatov dobljenih z različnimi modeli (grafične predstavitve rezultatov)

6. Izbira optimalne recepture.

#### 1. Definicije problema in izbira dejavnikov ter lastnosti

Določiti moramo vse dejavnike, (faktorji, neodvisne spremenljivke, parametri) za katere domnevamo, da vplivajo na kakovost oziroma lastnosti izbranega izdelka. Za vsak dejavnik posebej moramo določiti območje, znotraj katerega dejavnik lahko spreminjamo. To so spodnje in zgornje meje dejavnika. Izbrane vrednosti dejavnikov znotraj teh meja imenujemo nivoje. Izbira nivojev je odvisna od prehodnega poznavanja sistema. Pri tem moramo paziti, da ne izberemo preozkega območja, v katerem ni globalnega maksimuma.

Pri opredelitvi lastnosti (odgovori, odvisne spremenljivke) izdelka si lahko v veliki meri pomagamo z zahtevami po kakovosti, ki jih postavljajo kupci izdelkov ali standardi za posamezne izdelke. Če so lastnosti določene s standardi, so ponavadi določene tudi metode za njihovo merjenje, sicer moramo opredeliti tudi metode merjenja.

Obravnavani sistem smo določili s tremi dejavniki, od tega sta dva sestavni deli recepture (koncentracija polimera in koncentracija katalizatorja), tretji pa je temperatura zamreževanja premaza. Slednji je pomemben zato, ker imajo uporabniki različne možnosti zamreževanja premazov. Vse dejavnike smo spreminjali na treh nivojih (+1, 0, -1).

Merili smo 6 lastnosti: trdoto, elastičnost, odpornost na udar in proti udar, odpornost na MIBK in prijem premaza na podlago. Debelina premaza ter čas zamreževanja premaza sta bila pri vseh poskusih neizpremenjena.

#### 2. Izbira vrste eksperimentalnega načrta

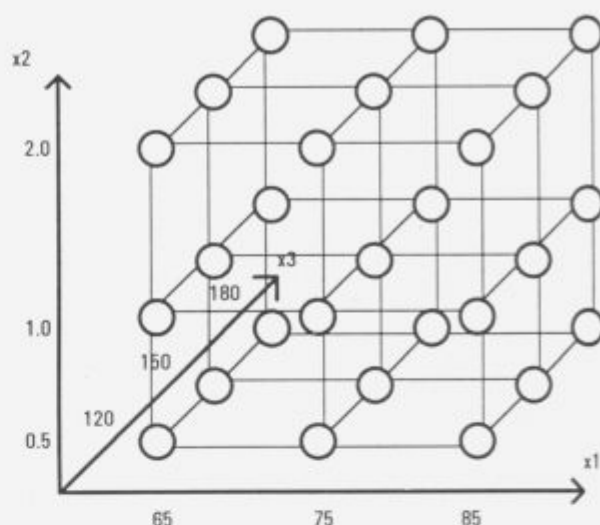
Število eksperimentov v načrtu je odvisno od števila izbranih dejavnikov in števila nivojev posameznega dejavnika<sup>1,2</sup>. Večje je število dejavnikov in nivojev, več eksperimentov vsebuje potreben načrt. Število eksperimentov pogosto omejuje tudi njihova cena.

Izbrati moramo načrt eksperimentov, ki nam da dober opis spreminjanja lastnosti sistema v odvisnosti od dejavnikov.

Uporabili smo popolni načrt za tri dejavnike na treh nivojih s 27 poskusi (Slika 1).

#### 3. Izvedba eksperimentov

Vse vzorce smo pripravili po eksperimentalnem načrtu in izvedli potrebne meritve za vseh 6 lastnosti pri vsakem vzorcu. Naredili smo 27 poskusov, ki jih določa eksperimentalni načrt in 15 poskusov za validacijo modela in preizkus optimalne točke. Pri izvedbi eksperimentov moramo paziti na dve stvari:



Slika 1: Tronivojski načrt za tri dejavnike, ki ga sestavlja 27 eksperimentov.

Figure 1: Three level experimental design for three factors with 27 experimental points.

- ponovljivost eksperimentov,
- vrstni red izvajanja eksperimentov po načrtu (vrstni red izvajanja naj bo naključen).

#### 4. Modeliranje

Modeliranje bi lahko na kratko definirali kot prilagajanje odzivnih površin (response surfaces) eksperimentalnim podatkom. Včasih so modeliranje izvajali predvsem z analitičnimi funkcijami (največ polinomi). Novost v tej fazi postopka in veliko prednost predstavlja modeliranje z nevronskimi mrežami<sup>5,6</sup>. Nevronske mreže so preprosta računalniška simulacija delovanja nevronske celice (učenja, pomnenja in odločanja). Pri modeliranju z nevronskimi mrežami in s polinomi so vhodni podatki isti. V primeru polinomov je potrebno za vsako lastnost narediti poseben model. Model za vse lastnosti skupaj lahko naredimo šele, ko izvedemo primerno transformacijo merjenih lastnosti (linearna kombinacija vseh lastnosti). Pri nevronskih mrežah pa lahko modeliramo vse lastnosti z eno samo mrežo.

Obstaja več razlik med polinomskimi in nevronskimi modeli<sup>6,7,8</sup>:

##### Polinomski model:

- za vsako merjeno lastnost potrebujemo poseben model - eksplicitno podano funkcijo,
- funkcija predstavlja neko naravno zakonitost, ki je ovrednotena s kvaliteto parametrov,
- za napovedovanje integralne lastnosti je potrebno narediti še model, ki je v splošnem popolnoma drugačen, kot so ostali modeli posameznih lastnosti

Nevronska mreža:

- za vse posamezne in za integralno lastnost imamo le en model - nevronska mrežo,
- posamezen nevron na izhodnem nivoju podaja vrednosti točno določene lastnosti,
- učenje nevronske mreže poteka istočasno za vse lastnosti.

Pri modeliranju z analitičnimi funkcijami smo uporabili polinome drugega reda.

$$Y_i = A_i x_1 + B_i x_2 + C_i x_3 + D_i x_1 x_1 + E_i x_2 x_2 + F_i x_3 x_3 + G_i x_1 x_2 + H_i x_1 x_3 + I_i x_2 x_3 + J_i$$

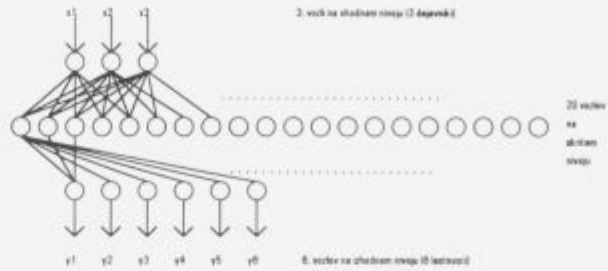
$i$  = lastnosti: trdota, elastičnost, MIBK, udar, kontra udar, oprijem, integralna lastnost.

$A_i, B_i, C_i, D_i, E_i, F_i, G_i, H_i, I_i, J_i$  = izračunani parametri so za vsako posamezno lastnost  $i$  različni.

Pri tem smo za vsako lastnost premaza določili drug model. Integralno lastnost premaza, ki je funkcija vseh lastnosti skupaj, smo dobili z uporabo optimizacijskega kriterija. Zanj smo izbrali linearno kombinacijo posameznih lastnosti premaza. Pri tem smo predpostavili, da vse lastnosti enakovredno prispevajo h končni lastnosti premaza. V primeru, da je za določenega kupca ena od lastnosti premaza pomembnejša, damo tej lastnosti večji pomen tako, da ji določimo večjo utež.

Pri modeliranju z nevronskimi mrežami smo uporabili 'back-propagation' algoritem<sup>5</sup>, ki sodi v skupino algoritmov z nadzorovanim učenjem. To pomeni, da mrežo učimo s tem, da spreminjamo njene uteži glede na primerjavo med izračunanimi in eksperimentalnimi vrednostmi. Z nevronskimi mrežami modeliramo tako, da najprej mrežo prilagodimo (učenje mreže) eksperimentalnim podatkom. Nato jo testiramo na podatkih, ki niso bili uporabljeni pri učenju in šele po testu lahko prilagojeno nevronska mrežo (naučena mreža) uporabljamo kot model.

Pred začetkom učenja nevronske mreže izberemo njeno arhitekturo (Slika 2). Vhodni podatki so 3 vhodni nevroni (temperatura, koncentracija katalizatorja in koncentracija polimera), izhodni podatki (6 nevronov) pa so lastnosti premaza (trdota, elastičnost, MIBK test, udar, kontra udar, oprijem). Bolj problematična je določitev števila skritih nivojev in števila nevronov na njih. V našem primeru smo izbrali samo en skriti nivo, ki ga sestavlja 20 nevronov. Na sliki 2 so prikazane samo nekatere povezave med nevroni. Dejansko je vsak nevron vhodnega nivoja povezan z vsakim nevronom skritega nivoja in vsak nevron skritega nivoja je naprej povezan z vsakim vozlom izhodnega nivoja. Arhitekturo nevronske mreže lahko določimo na podlagi izkušenj. Na koncu določimo še vrstni red podajanja vektorjev za treniranje in število iteracij učenja, ki je pogojeno z redom velikosti napak meritev.



Slika 2: Arhitektura nevronske mreže. Krogi predstavljajo nevrone. Narisane so samo nekatere povezave med nevroni, ostale so označene s pikami.

Figure 2: The architecture of the neural network. Neurons are marked with circles. Only some connections between neurons are drawn, the rest of them are marked with dots.

## 5 Statistična analiza podatkov in grafične predstavitve rezultatov.

Statistična analiza, ki nam odgovori na vprašanji ali je model primeren in kakšna je ponovljivost eksperimentov, je analiza variance<sup>1</sup>. Rezultat, ki smo ga dobili, so bili modeli, ki so nam za vsako razmerje dejavnikov napovedali lastnosti premaza. Tako smo lahko na osnovi modela, za vsako točko znotraj preiskovanega prostora, določili recepturo, kot tudi lastnosti premaza.

V tabeli 1 so predstavljene primerjave rezultatov analize variance za polinomske modele in nevronske mreže. Rezultati so podani za posamezne in integralno lastnost.

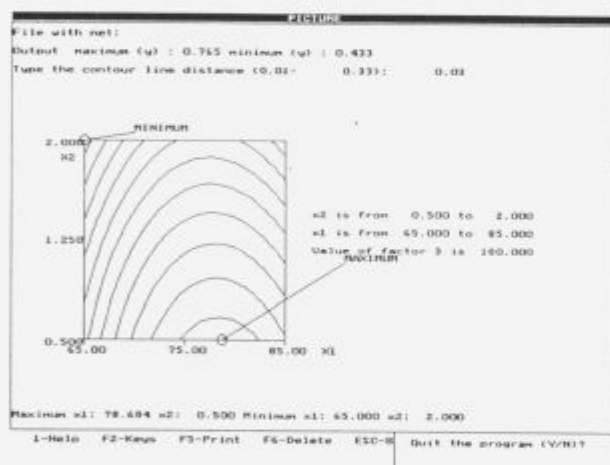
Iz vrednosti v tabeli 1 vidimo, da nevronske mreže predstavljajo boljši model za napovedovanje lastnosti premaznega sredstva. Na osnovi primerjave med  $F_{\text{lof}}$  in  $F_{\text{knt}}$  so skoraj vsi modeli, razen kvadratnega in nevronskega modela za oprijem in kvadratnega modela za MIBK, primerni. Primernost izbranih dejavnikov za opis izbranih lastnosti glede na  $C_3$  in  $C_4$  je najboljša v primeru MIBK testa in nato si sledijo vrednosti za oprijem, elastičnost, trdoto, integralno lastnost, kontra udar in udar.

Globalni optimum integralne lastnosti izračunamo pri kvadratnem modelu z odvajanjem, pri nevronske mreže pa na osnovi genetskega algoritma<sup>9</sup>. Predstavitev modela v trodimenzionalnem prostoru je omejena na predstavitev dveh dejavnikov in ene lastnosti istočasno in sicer v obliki kontur (Slika 3) ali trodimenzionalnih grafov. Področje optimalnih lastnosti je področje maksimuma. Vse recepture, katerih točke padejo v to območje, zagotavljajo izdelke podobnih t. j. optimalnih lastnosti. Graf tudi napove, kako

**Tabela 1:** Rezultati analize variance za polinomske kvadratne modele (Model: kv.p.) in nevronske mreže (Model: n.m.) za modele sledečih lastnosti: trdota, elastičnost, MIBK test, udar, kontra udar, oprijem in integralne lastnosti.  $C_1$  je kvadratni koren povprečja kvadratov napak,  $C_2$  je koeficient variacije,  $C_3$  je korelacijski koeficient,  $C_4$  je določitelni koeficient in  $C_5$  je standardna deviacija.

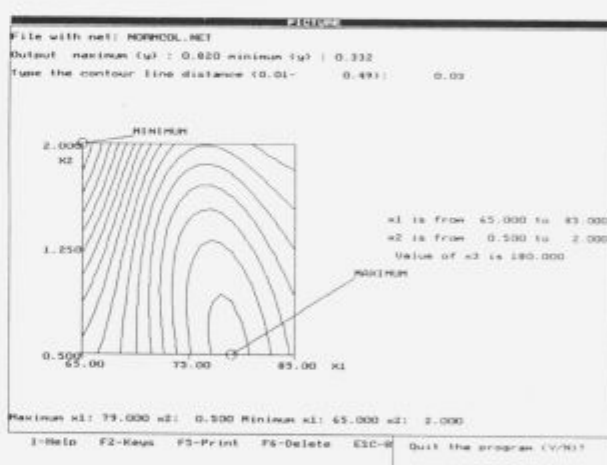
**Table 1:** Results of analysis of variance for quadratic polynomials (Model: kv.p.) and neural network (Model: n.m.) models for hardness, elasticity, MIBK test, direct impact, reverse impact, adhesion and common property.  $C_1$  is square root of error mean square,  $C_2$  is coefficient of variation,  $C_3$  is correlation coefficient,  $C_4$  is determination coefficient and  $C_5$  is standard deviation.

Lastnost	Model	Flof	Flof-krit.	Freg	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
trdota	kv.p.	1.6	2.317	6.8	29.0	20.9	0.83	0.87	36.11
	n.m.	0.7	2.317	11.9	28.98	20.9	0.83	0.87	24.15
elastičnost	kv.p.	1.8	2.317	12.9	0.4	4.5	0.89	0.92	0.53
	n.m.	1.2	2.317	18.7	0.42	4.5	0.89	0.92	0.39
MIBK test	kv.p.	16.8	5.143	28.7	5.8	6.1	0.99	0.99	22.42
	n.m.	3.1	3.339	145.1	5.82	6.1	0.99	0.99	9.3
udar	kv.p.	0.6	2.317	4.2	17.1	24.4	0.61	0.69	11.44
	n.m.	0.4	2.317	5.1	17.1	24.4	0.61	0.69	8.69
kontra udar	kv.p.	1.3	2.317	3.5	21.9	39.2	0.68	0.75	18.90
	n.m.	1.02	2.317	4.2	21.88	39.24	0.68	0.75	16.24
oprijem	kv.p.	47.2	5.143	3.0	0.1	38.2	0.98	0.99	0.98
	n.m.	25.5	5.143	8.52	0.1	38.2	0.98	0.99	0.65
skupna lastnost	kv.p.	3.2	3.339	1.8	0.1	10.6	0.82	0.86	0.09
	n.m.	0.9	2.317	11.6	0.1	10.6	0.82	0.86	0.05



**Slika 3:** Kvadratni model integralne lastnosti pri  $T=180^{\circ}\text{C}$  v odvisnosti od % katalizatorja (os  $x_1$ ) in % polimera (os  $x_2$ )

**Figure 3:** Quadric polynomial model of common property at  $180^{\circ}\text{C}$  depending on % of catalyst (axis  $x_1$ ) and % of polymer (axis  $x_2$ ).



**Slika 4:** Nevronske mreže model integralne lastnosti pri  $T=180^{\circ}\text{C}$  v odvisnosti od % katalizatorja (os  $x_1$ ) in % polimera (os  $x_2$ )

**Figure 4:** Neural network model at  $180^{\circ}\text{C}$  depending on % of catalyst (axis  $x_1$ ) and % of polymer (axis  $x_2$ ).

se bo spreminjala neka lastnost, če spreminjamo dejavnike in obratno.

Na slikah 3 in 4 je prikazana odvisnost integralne lastnosti izdelka od koncentracije polimera in koncentracije katalizatorja pri temperaturi zamreževanja  $180^{\circ}\text{C}$  za polinomske (slika 3) in nevronske mreže (slika 4). Kot vidimo, je območje optimalnih receptur pri obeh modelih skoraj identično. Vse recepture znotraj tega območja zagotavljajo izdelku (premažu) optimalne lastnosti. Izbiro recepture lahko znotraj določenega območja spreminjamo v odvisnosti od trenutnih pogojev (cene, zaloge) in zahtev tržišča.

Opisani postopek se je izkazal kot zelo uporaben tako za razvijanje popolnoma novih izdelkov, kjer sistemov ne poznamo dobro, kot tudi za izboljševanje že obstoječih izdelkov.

### 3 Zahvala

Avtorji se zahvaljujemo MZT, ki je delo sofinanciralo.

### 4 Literatura

- R.D. Moen, T.W. Nolan, L.P. Provost: Improving Quality Through Planned Experimentation, McGraw-Hill, New York, 1991.
- G. Taguchi: System of experimental design. Engineering methods to optimise quality and minimise costs, Don Clausing - Technical Editor for the English Edition, UNIPUB - Kraus International Publications White Plains, New York, 1988.
- J. T. Guthrie, J. Lin, J. Mikac: The Design and Analy-

sis of experiments involving Mixtures: A Model Based on Spline Interpolation', *JOCCA*, 2 (1992), 66-76.

- <sup>4</sup> K. J. H. Kruithof, H. J. W. van den Haak: 'A Study of Structure-Properties Relationship in Automotive Clearcoat Binders by Statistically Designed Experiments', *Journal of Coatings Technology*, Vol. 62, No. 790 (1990), 47-52.
- <sup>5</sup> D. E. Rumelhart, N. L. McClelland: *Parallel Distributed Processing Exploration in the Microstructure of Cognition*, Vols. 1 and 2, MIT Press, Cambridge, MA, 1986.
- <sup>6</sup> J. Zupan, J. Gasteiger: *Neural Networks for Chemists: An Introduction*, VCH, Weinheim, 1993.
- <sup>7</sup> M. Tušar, J. Zupan, J. Gasteiger: Neural networks in modelling chemistry, *J. Chim. Phys.*, 89 (1992), 1517-1529.
- <sup>8</sup> A. P. Weijer, I. Buydens, G. Kateman, H. M. Heuvel: Neural Network used as a soft modeling technique for quantitative description of relation between physical structure and mechanical properties of polyethylene terephthalene yarns, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 16(1992), 77-86.
- <sup>9</sup> L. Davis: *Handbook of genetic algorithms*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.





# Polimerne asimetrične porozne membrane

## Polymeric Asymmetric Porous Membranes

Č. Stropnik, Tehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru.

*Prikaz morfologije, tehnološkega oblikovanja in uporabe polimernih asimetričnih poroznih membran (PAPM). Kvalitativno so predstavljene teoretične osnove nastanka PAPM: razmešanje raztopine polimera v s polimerom bogato fazo (nosilni del membrane) in v s polimerom revno fazo (porozni del membrane) zaradi termodinamske nestabilnosti, ki jo povzroči difuzija netopila v in difuzija topila iz tanke plasti raztopine polimera po potopitvi v koagulacijsko kopel. V eksperimentalnem delu so predstavljeni nekateri značilni rezultati raziskav PAPM iz različnih materialov.*

*Ključne besede: polimerne asimetrične porozne membrane, fazna inverzija*

*A short description of the morphology of polymeric asymmetric porous membranes (PAPM) and their technological application are presented. The theoretical background of PAPM formation by phase inversion (coagulation process) is given briefly: demixing of the polymer solution into polymer rich (support part of the membrane) and polymer lean phase (porous structure of the membrane) is induced by the diffusion of the nonsolvent in and solvent out of its thin layer after its immersion into the coagulation bath. In the experimental part some typical investigation results of PAPM from various materials are presented.*

*Key words: polymeric asymmetric porous membranes, phase inversion*

### 1 Uvod

Namen prispevka je opisati morfologijo in tehnološko oblikovanje ter uporabo polimernih asimetričnih poroznih membran (PAPM), podati nekatere teoretične osnove njihove priprave s fazno inverzijo in prikazati nekaj značilnih rezultatov raziskovalnega dela.

1962 leta sta Loeb in Sourirajan<sup>1</sup> objavila in tudi patentirala postopek priprave asimetrične porozne membrane iz celuloznega acetata, s katero je bilo mogoče pod pogoji reverzne osmoze izločiti soli, predvsem natrijev klorid, iz morske vode. Razvoj separacijskih tehnik, ki uporabljajo kot svoj bistveni del za ločevanje polimerne membrane, se je nadaljeval z razvojem ultrafiltracijske tehnike (ločevanja predvsem polimernih snovi) in mikrofiltracijske tehnike (virusi, bakterije ipd.). K naštetim "klasičnim membranskim separacijskim tehnikam" lahko prištevamo tehniko ločevanja plinov in mogoče že tudi pervaporacijo in membransko destilacijo. Danes poteka siloviti razvoj na področju "elektro membran" ("elektroforeza", elektrodializa, ionsko-izmenjevalne membrane, bipolarne membrane, izoelektrične membrane, membrane iz elektroprevodnih polimerov), tekočinskih membran (liquid membranes) in na področju "facilitate transport membranes". Razvoj tehnološko uporabnih membran je potekal od ploščnih membran (flat sheet), preko spiralnih zvitkov (spiral wound) in cevni membran (tubular) do

voltilih vlaken (hollow fibers), ki imajo pri danem volumnu največjo površino. Za obseg konkretne uporabe membran so ilustrativni podatki o uporabi membranskih separacij v Ciba Geigy<sup>2</sup>: v uporabi je 25 različnih "klasičnih" membranskih postopkov, v fazi uvedbe pa naslednjih 25, pri čemer je 10 klasičnih, 15 pa "modernih (eksotičnih)".

### 2 Priprava asimetričnih poroznih membran s fazno inverzijo

Poznana je vrsta načinov priprave polimernih membran: sintranje uprašenega polimera, ustvarjanje por s (primerno) natezno silo (stretching), jedkanje "poškodbe" (track etching), prekrivanje (coating) in s povzročitvijo fazne inverzije v raztopini polimera. Slednje je mogoče povzročiti s spremembo temperature, z odparevanjem topila, s prehodom netopila iz pare faze v raztopino polimera ter z najpogostejšo metodo koagulacije raztopine polimera v koagulacijski kopeli, ki je netopilo za polimer. Po zadnji metodi praviloma nastanejo polimerne asimetrične porozne membrane (PAPM).

Tanko plast raztopine s sestavo x potopimo v netopilo; iz ternarnega diagrama netopilo(N,1), topilo(To,2), polimer (P-3) (slika 1) je razvidno, da se z difuzijo netopila v raztopino polimera in z difuzijo topila v koagulacijsko kopel spreminja sestava raztopine polimera. S puščicami so nakazane možne smeri spreminjanja sestave. Sistem preide iz

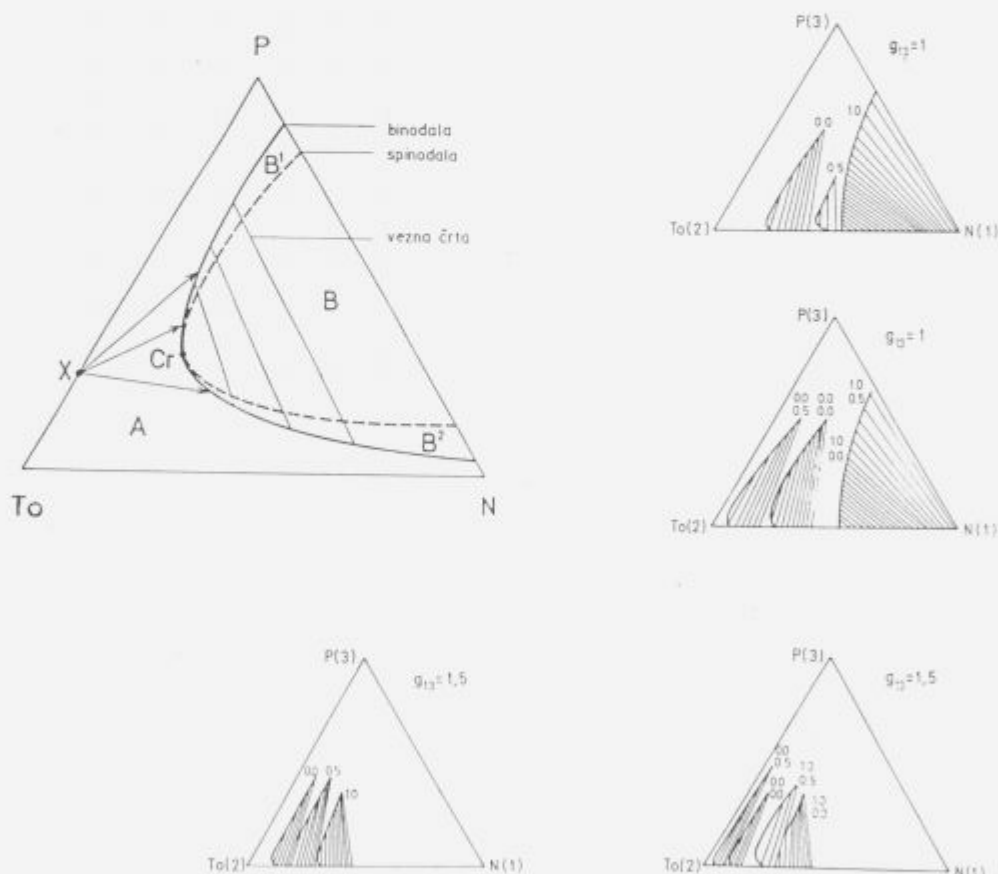
enofaznega območja A v dvofazno območje B, kjer se zaradi znižanja proste energije razmeša v dve fazi: v s polimerom bogato in v s polimerom revno fazo. V primeru razmešanja po mehanizmu jedrenja in rasti je od položaja v faznem diagramu odvisno, katera faza se bo pojavila kot jedro v matriki druge faze. Iz metastabilnih sestav B<sup>1</sup> (nad kritično točko C) bo jedrila tekoča, s polimerom revna faza v matriki s polimerom bogate faze ("trdna faza"), iz metastabilnih sestav B<sup>2</sup> (pod C) pa bodo nastala jedra s polimerom bogate faze v "tekoči", s polimerom revni fazi. Hitrost jedrenja in rasti jeder ter hitrost in način koalescence jeder so faktorji, ki določajo morfologijo membrane. Nosilni trdni del nastane s koagulacijo ("zamrznjenjem") s polimerom bogate faze, kanale, praznine in pore pa tvori s polimerom revna faza, ki se v nadaljnjem postopku izpere iz nastale membrane.

V primeru, ko difuzija topila in netopila poteka tako hitro, da sestava preide v nestabilno področje B brez jedrenja, nastopi spinodalno razmešanje faz, tudi potek takšnega razmešanja vpliva na morfologijo nastale membrane.

Navedeni procesi so kvantitativno (difuzija) in kvalitativno (razmešanje) predstavljeni v literaturi<sup>3-5</sup>. Izgled izračunanega ternarnega faznega diagrama (slika 1; manjši diagrami) pa določajo interakcijski parametri iz Flory-Hugginsove enačbe(1)<sup>6</sup>.

### 3 Eksperimentalni del

V našem laboratoriju za organsko ter polimerno kemijo in tehnologijo smo s fazno inverzijo (potopitev v koagulacijsko kopel) pripravili in karakterizirali že vrsto asi-



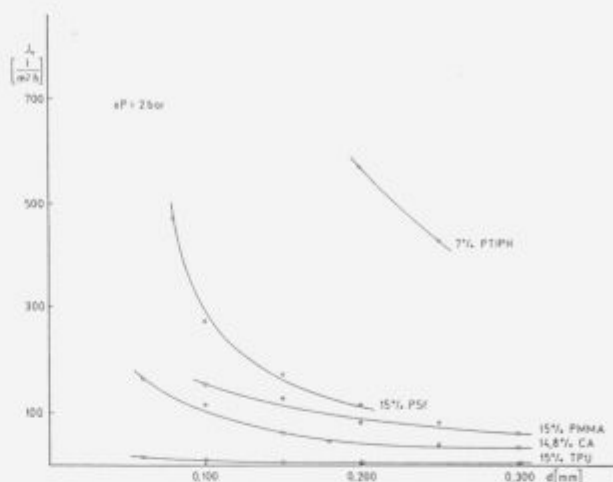
$$\Delta G_m / RT = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + g_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3 \quad (1)$$

Slika 1.: Fazni diagram za sistem netopilo (N,1)-topilo (To,2)-polimer (P,3), vpliv interakcijskih parametrov na izgled diagrama.  
Figure 1.: Phase diagram for nonsolvent (N,1)-solvent (To,2)-polymer (P,3), impact of the interaction parameters on its appearance.

metričnih poroznih membran iz različnih materialov. Delo smo pričeli s konvencionalnima polimeroma: celuloznim acetatom (CA, Merck: 11,1962) in polisulfonom (PSf, Aldrich Chemical Company: 18,244-3); nadaljevali smo s poli-metilmetakrilatom (PMMA, Aldrich Chemical Company: 18,226-5) in nekonvencionalnim termoplastičnim poliuretanom (TPU-*elastomer*, Elastollan 1190A, BASF); v laboratoriju smo tudi sintetizirali politereftaloilimino-fenilhidrazid (PTIPH; polikondenzacija tereftaloildiklorida in *p*-aminobenzhidrazida v *N,N*- dimetilacetamidu pri 0°C; nevtralizacija nastale HCl s kalcijevim karbonatom), ki je popolnoma aromatski poliamid. Pripravljene membrane smo karakterizirali z določitvijo pretoka deionizirane vode (pretočna celica AMICON 8400) in nekaterih mehanskih lastnosti (raztezek pri pretrgu; dinamometer Textechno Statigraph S), njihovo morfologijo pa smo opazovali s SEM (JEOL JSM-840A Scanning Microscope). Iz obsežnega eksperimentalnega gradiva smo izbrali nekatere značilne rezultate.

#### 4 Rezultati in diskusija

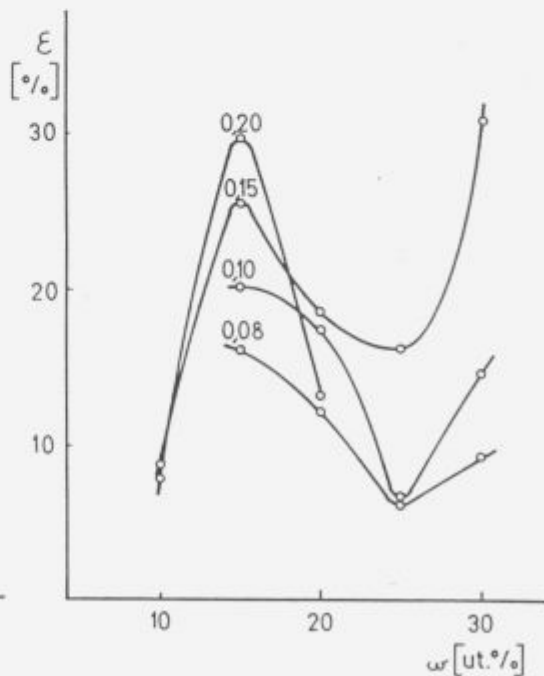
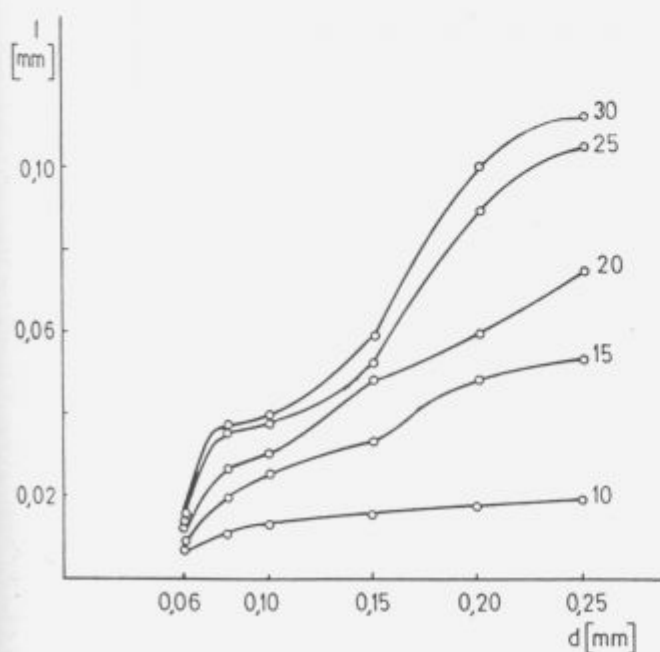
Na **sliki 2** je prikazana odvisnost skrčitve tanke plasti raztopine polimera od njene debeline pri nastanku membrane ter odvisnost raztezkov pri pretrgu od sestave raztopine PSf. Prevoji oziroma maksimumi in minimumi kažejo na spremembe v mehanizmu nastajanja asimetrične porozne membrane; na **sliki 3** (**3c** in **3d**) je predstavljena očitna razlika v morfologiji obeh membran. **Slika 3** kaže tudi široki spekter možnih morfologij membran: **3a** in **3b** sta membrani iz elastomernega TPU z ekstremno velikimi makroprazninami, pretok skozi te membrane pa je zelo nizek (**slika 4**); **3c** in **3d** sta membrani iz PSf, v katerih so



**Slika 4:** Pretok deionizirane vode skozi membrane iz različnih polimerov v odvisnosti od debeline nanosa raztopine polimera.

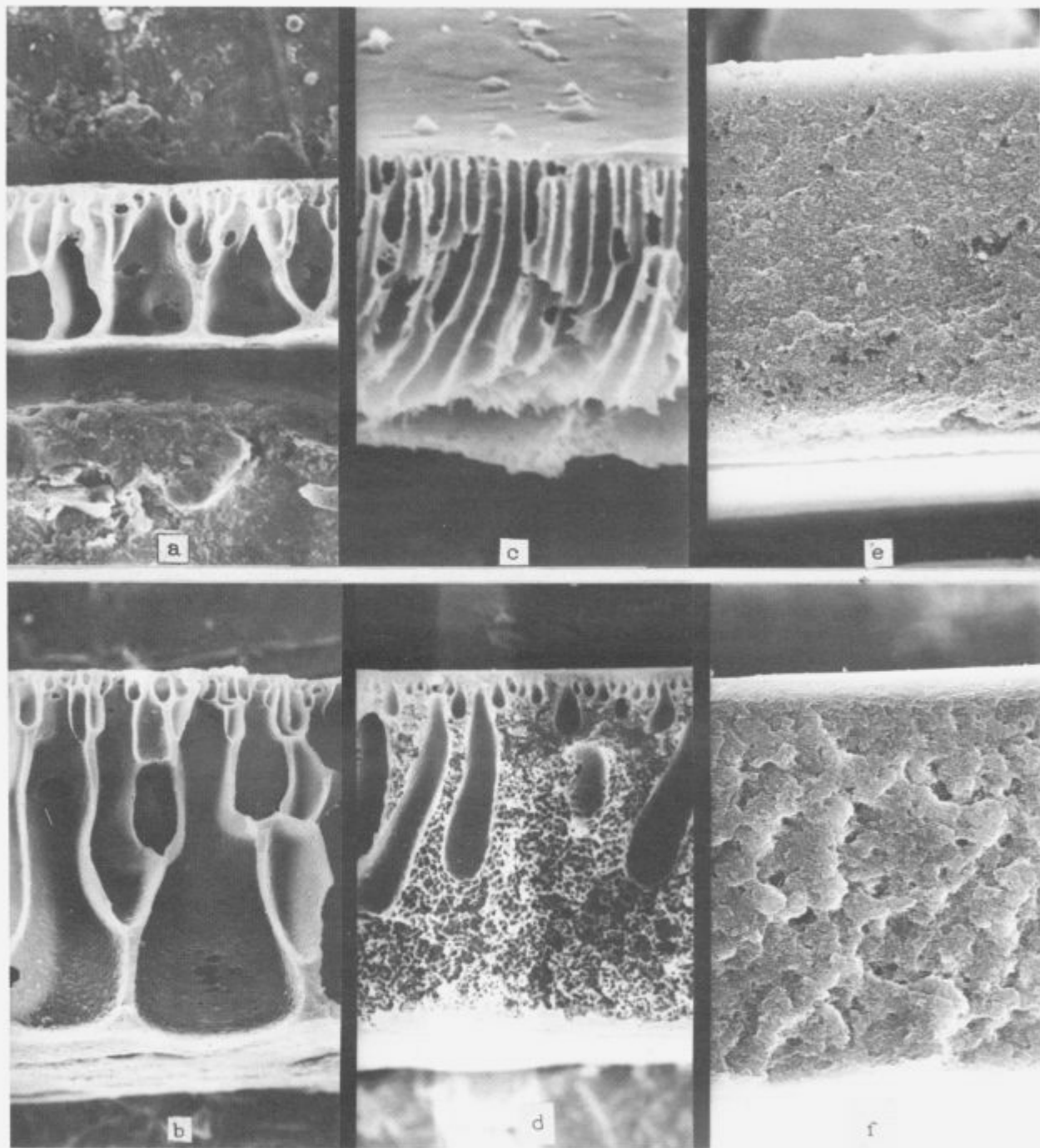
**Figure 4:** Dependence of deionised water fluxes through membranes from different polymers on the thickness of the casting solutions.

prisotni kanali in makropraznine; druga skrajnost sta membrani iz PMMA (**3e** in **3f**), ki kljub "gostemu" izgledu boljše prepuščata destilirano vodo kot membrani **3a** in **3b**. **Slika 4** pa poleg že navedenega prikazuje tudi odvisnost pretoka deionizirane vode v odvisnosti od debeline nanosa raztopine polimera za CA (nizki pretoki) in za PTIPH (zelo visoki pretoki zaradi nizke koncentracije polimera v tanki plasti raztopine polimera).



**Slika 2:** Skrčitev tanke plasti polimera pri nastanku PSf membran (parameter je sestava raztopine PSf) in raztezek pri pretrgu PSf membran (parameter je debelina nanosa raztopine PSf).

**Figure 2:** Shrinkage of the thin layer of PSf casting solution during the PAPM formation (concentration is parameter) and elongation at break for PSf membranes (the thickness of the casted solution is parameter).



Slika 3.: SEM posnetki PAMP: a), b) TPU (15%/100, 15%/300); c), d) PSf (15%/100, 30%/100); e), f) PMMA (15%/300, 20%/300). Merilo: vsaka oznaka predstavlja 10  $\mu\text{m}$ .

Figure 3.: SEM of PAMP : a), b) TPU (15%/100, 15%/300); c), d) PSf (15%/100, 30%/100); e), f) PMMA (15%/300, 20%/300). Scale: every mark represents 10  $\mu\text{m}$ .

## 5 Zaključki

Polimerne asimetrične porozne membrane (PAMP) nastanejo ob potopitvi tanke plasti raztopine polimera v netopilo; z induciranjem fazne inverzije nastaneta s polimerom bogata faza (nosilni del membrane) in s polimerom revna faza (porozni del membrane). Morfologija nastalih PAMP je zelo različna (membrane iz TPU z ekstremno velikimi makroprazninami, membrane iz PSf z "normalnimi" makroprazninami in membrane iz PMMA in CA, ki so brez makropraznin) in je v največji meri odvisna od polimera, v

manjši meri pa od interakcij med komponentami ternarnega sistema netopilo-topilo-polimer. Tudi pretoki za deionizirano vodo skozi membrano so odvisni od polimera pa tudi od debeline nanosa raztopine polimera pri pripravi PAMP. Odločilno za pretok deionizirane vode je vrhnja plast-opna:

membrane iz TPU z ekstremno velikimi makroprazninami slabše prepuščajo deionizirano vodo kot "goste" (popolnoma brez makropraznin) membrane iz PMMA.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> S.Loeb, S.Sourirajan: Sea Water Demineralisation by Means of an Osmotic Membrane; *Adv.Chem.Ser.*38 (1962), 117.
- <sup>2</sup> ICOM'93 (The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes), Heidelberg (30.8.-3.9.1993), Nemčija.
- <sup>3</sup> R.J.Ray, W.B.Krantz, R.L.Sani: Linear Stability Theory Model for Finger Formation in Asymmetric Membranes; *J.Membrane Sci.*,23, (1985), 155.
- <sup>4</sup> A.J.Reuvers, J.W.A.van den Berg, C.A.Smolders: Formation of Membranes by means of Immersion Precipitation. Part I. A Model to describe Mass Transfer during Immersion Precipitation; *J.Membrane Sci.*,34, (1987), 45.
- <sup>5</sup> C.S.Tsay, A.J.McHugh: Mass Transfer Modeling of Asymmetric Membrane Formation by Phase Inversion; *J.Polym.Sci.; Part B: Polym.Phys.*28, (1990),1327.
- <sup>6</sup> P.J.Flory: Principles of Polymer Chemistry; Cornell Univ. Press, Ithaca (1953),541.



# Priprava membran s fazno inverzijo na osnovi difuzijskih procesov

## Membrane Formation by Diffusion Induced Phase Separation

L.Germič, Tehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru

Membrane lahko pripravimo na različne načine, pri čemer je potopitev tanke plasti homogene raztopine polimera v koagulacijsko kopel ena izmed razširjenih metod. Pri uporabi amorfnih polimerov je tvorba membrane posledica L-L razmešanja, medtem ko je pri uporabi delno kristaliničnih polimerov nastanek membrane lahko posledica S-L razmešanja. Za proučevanje teh dveh mehanizmov in vplivov nanje smo uporabili amorfni alifatski poliamid ter delno kristalinični poliamid 6,6.

**Ključne besede:** nastanek membrane, obarjalna metoda, alifatski amorfni poliamid, poliamid 6,6.

Membranes can be prepared by various techniques. Immersion precipitation is the most widely used one. The liquid-liquid demixing process usually takes place in solutions with amorphous polymers, whereas the solid-liquid demixing process can take place when semi-crystalline polymers are used. Amorphous aliphatic polyamide and semi-crystalline polyamide 6,6 were used to study extensively these two different demixing processes.

**Key words:** membrane formation, immersion precipitation, aliphatic amorphous polyamide, polyamide 6,6.

### 1 Uvod

Večina komercialno dosegljivih membran je danes proizvedena s tako imenovanimi postopki fazne inverzije. Tvorba membrane se začne z raztopino polimera, iz katere se odstrani na določen način topilo, pri čemer preide polimer na kontroliran način iz tekočega v trdno stanje. Proces strjevanja je pogosto povzročen s preходом iz ene tekoče v dve tekoči (L-L razmešanje) ali v eno trdno in eno tekočo fazo (S-L razmešanje). S kontrolo fazne inverzije lahko dobimo membrane z različno morfologijo:

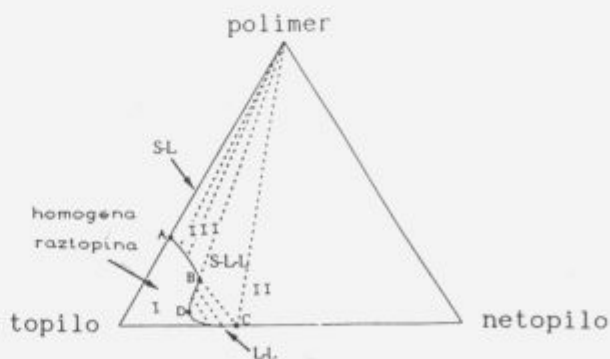
- membrane z ali brez povrhnjice,
- nosilna porozna plast (pod povrhnjico) z enakomerno ali spremenljivo porazdelitvijo por,
- prisotnost makropraznin.

### 2 Teorija

Fazna inverzija v ternarnem sistemu (potopitev homogene raztopine polimera v koagulacijsko kopel) daje membrane z asimetrično strukturo, to je z bolj ali manj debelo in gosto povrhnjico na površini in porozno nosilno plastjo iz istega materiala. Obarjanje raztopine polimera se prične zaradi difuzije netopila v in topila iz raztopine polimera.

Sistem vseh treh komponent v procesu nastajanja membrane lahko prikažemo s faznim diagramom. Po-

dročje I (slika 1) v ternarnem faznem diagramu predstavlja področje homogene raztopine, v področju II (slika 1) je raztopina nestabilna in se razmeša v dve tekoči fazi.



Slika 1.: Ternarni fazni diagram.

Figure 1.: Ternary phase diagram.

Področji sta ločeni med seboj z binodalo. Če se v procesu razmešanja sestava raztopine polimera spreminja tako, da prečka binodalo, se prične proces L-L razmešanja<sup>2,3,4</sup>, za katerega obstajata dve kinetični poti: nukleacija in rast ter spinodalno razmešanje. Raztopina se razmeša v dve tekoči fazi različnih sestav: na polimeru revno in na polimeru bogato fazo, ki sta povezani z veznimi črtami.

Za sistem, pri katerem je nastanek membrane posledica L-L razmešanja, obstajata dva tipa razmešanja<sup>4</sup>: trenutno in zakasnelo razmešanje. Posledica trenutnega načina razmešanja (pot sestave prečka binodalo neposredno po potopitvi v koagulacijsko kopel) so membrane brez ali z izredno tanko povrhnjico ter relativno odprto celično strukturo nosilne plasti. V primeru zakasnelega razmešanja se koncentracija polimera v zgornji plasti raztopine polimera lahko poveča še preden pride do razmešanja, kar rezultira v gosti, bolj ali manj debeli povrhnjici membrane in porozni nosilni plasti. Na način razmešanja in s tem na končno morfologijo membrane, imajo pomemben vpliv različni faktorji: izbira polimera, topila in netopila, sestava raztopine polimera in koagulacijske kopeli, temperatura in čas odparevanja topila iz raztopine polimera. Ob L-L načinu razmešanja lahko poteče obarjanje začetne raztopine polimera v področju III (S-L razmešanje).<sup>5,6</sup> Ta način razmešanja je prisoten v primeru, če je nastanek agregatov iz raztopine polimera kot posledica difuzije hitrejši kot L-L razmešanje. Agregati so skupki polimera z določeno urejenostjo. Če uporabljamo za pripravo membran delno kristalinične polimere, ima lahko proces kristalizacije pomembno vlogo pri nastajanju agregatov. Kristalizacija polimernih molekul v raztopini polimera je opisana z dvema procesoma: nastankom jeder in njihovo rastjo. Stabilna jedra nastanejo, če sta izpolnjena dva pogoja:

- znižanje proste energije,
- jedra morajo preseči kritično velikost.

Rastejo pa lahko samo stabilna jedra, pri čemer poteka masni prenos iz raztopine polimera k rastoči kristalinični fazi. Ta proces je omejen z difuzijo.

### 3 Eksperimentalni del

#### Materiali

Pri delu sta bila uporabljena dva alifatska poliamida, amorfni poliamid (aPA, Zytel 330 N.C.) in delno kristaliničen poliamid 6,6 (Zytel 1032 N.C.).

Za pripravo raztopin koncentracij 15-32 ut.% je bila kot topilo uporabljena mravljična kislina (Merck, w(ut.%) >98 %). Homogene raztopine polimera so bile nanešene v tanki plasti (300µm) na stekleno ploščo (30×30 cm) in nato potopljene v koagulacijsko kopel (deionizirana voda ali raztopina deionizirane vode in mravljične kisline-do 30 vol.% m.k.).

#### Merjenje prepustnosti svetlobe

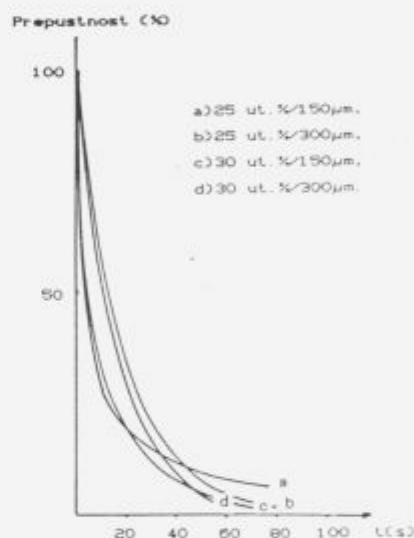
Hitrost razmešanja raztopine polimera po potopitvi v koagulacijsko kopel, je bila merjena s prepustnostjo svetlobe skozi tanko plast kot funkcija časa. Detektor na dnu koagulacijske kopeli je preko ojačevalca beležil intenziteto prepuščene svetlobe skozi raztopino polimera na rekorderju. Dokler je bila raztopina polimera bistra, je bila prepustnost svetlobe maksimalna. Ko pa se je pojavila motnost kot rezultat razmešanja, se je prepustnost svetlobe zmanjšala.

#### Rastrski elektronski mikroskop

Uporabljen je bil elektronski mikroskop JEOL JSM-840A. Vzorci membran so bili zlomljeni v tekočem dušiku in naperjeni z zlatom.

### 4 Rezultati in diskusija

Izbira polimera ima pomemben vpliv na morfologijo membran. V sistemu aPA, mravljična kislina in voda, difuzija topila iz in netopila v raztopino polimera povzroči fazno inverzijo z L-L razmešanjem, ki poteče takoj po potopitvi raztopine polimera v koagulacijsko kopel (slika 2). Posledica takšnega načina razmešanja so membrane s tanko, bolj ali manj porozno povrhnjico in celično strukturo nosilne plasti. Prisotne so tudi makropraznine, ki pa niso zaželjene, saj predstavljajo mehansko oslabitev (slika 3.a). Naraščanje koncentracije raztopine polimera vodi do naraščanja koncentracije polimera na stični plasti med raztopino polimera in koagulacijsko kopeljo. Takšne membrane imajo bolj gosto povrhnjico.



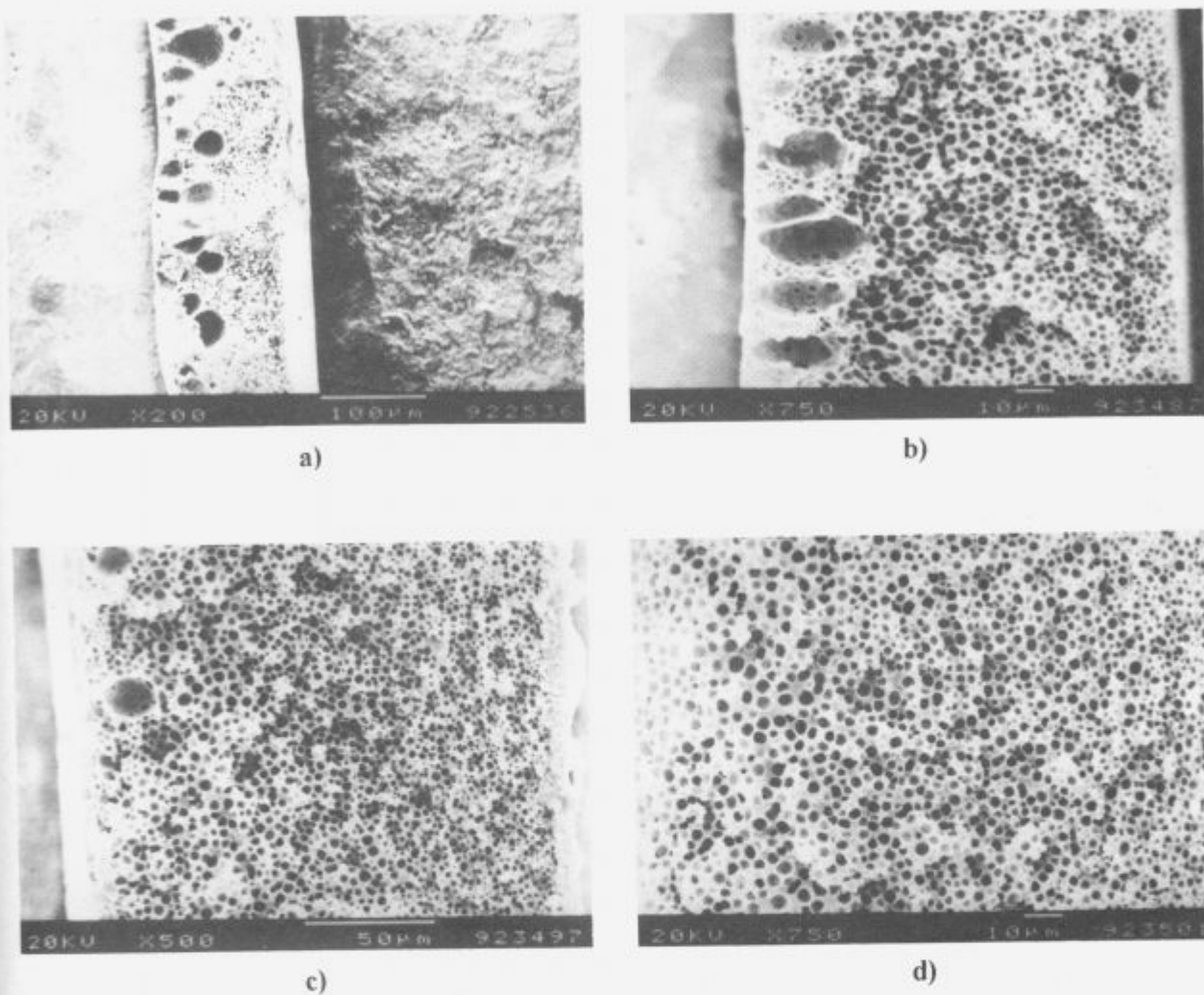
Slika 2.: Prepustnost svetlobe za membrane iz aPA pri različnih koncentracijah raztopine polimera in debelinah nanosa.

Figure 2.: Light transmission measurements for the amorphous polyamide solutions at different polymer concentration and different thickness of polymer solution.

Z naraščanjem koncentracije polimera se zmanjšajo tudi makropraznine (slika 3.b). Prisotnost topila v netopilu povzroči pomik od trenutnega k zakasnelemu L-L razmešanju. S tem imajo membrane debelejšo in bolj gosto povrhnjico. Makropraznine postanejo manjše in jih pri določeni koncentraciji ni več zaznati (slika 3.c in d).

Področje L-L razmešanja je prisotno tudi v primeru, če uporabimo delno kristaliničen poliamid 6,6. Pri nizkih koncentracijah polimera ( $W < 20$  ut.%) imajo membrane celično strukturo, kar je posledica L-L razmešanja (slika 4.a). Pri koncentracijah raztopine polimera med 25 ut.% in 30 ut.%, so membrane posledica S-L razmešanja, saj njihova morfologija kaže debelo, gosto povrhnjico in nosilno strukturo, sestavljeno iz bolj ali manj kroglast podobnih struktur-sferolitov, katerih oblika je odvisna od koncentracije raztopine polimera (slika 4.b,c).





a)

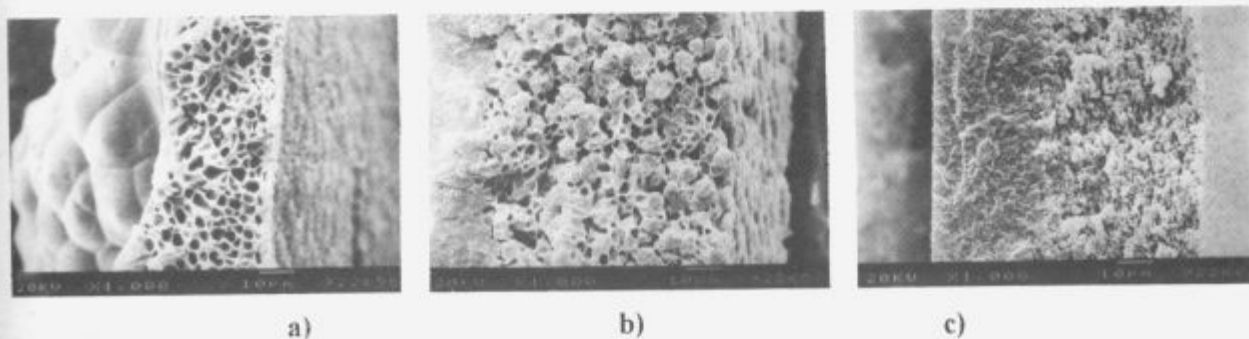
b)

c)

d)

Slika 3.: Membrane, pripravljene iz aPA: a)15 ut.%, b)32 ut.%, c)32 ut.%/20 vol.% m.k., d)32 ut.%/30 vol.% m.k..

Figure 3.: Membranes prepared from amorphous polyamide at different conditions: a)15 wt.%, b)32 wt.%, c) 32 wt.%/20 vol.% f.a., d) 32 wt.%/30 vol.% f.a..



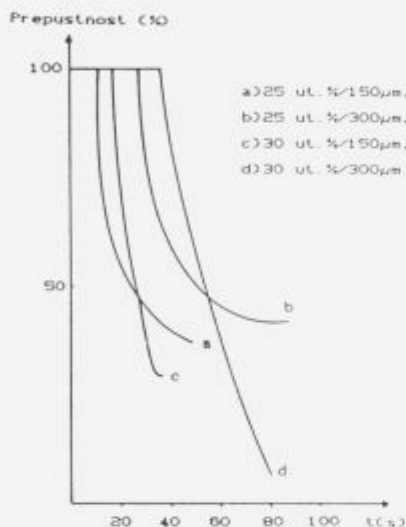
a)

b)

c)

Slika 4.: Membrane pripravljene iz različnih koncentracij raztopin poliamida 6,6 v mravljični kislini: a)20 ut.%, b)25 ut.%, c)30 ut.%  
Figure 4.: Membranes prepared from solutions with different concentrations of polyamide 6,6 in f.a.: a)20 wt.%, b)25 wt.%, c)30 wt.%.

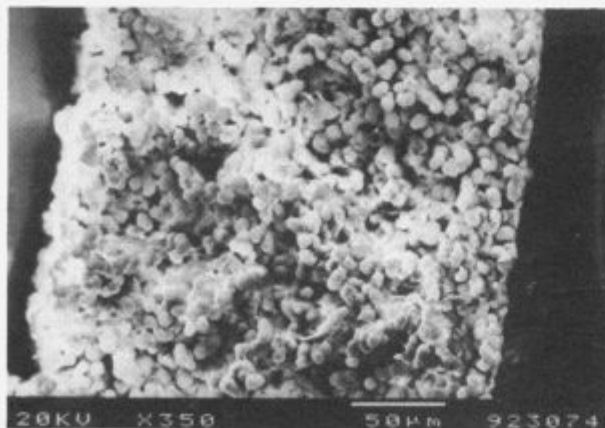
Nastanek jedra trdne faze je v primerjavi z nastankom dveh tekočih faz energetsko zahtevnejši. Tako lahko nastane jedro trdne faze le v primeru, če je na razpolago dovolj časa za S-L razmešanje. Viskoznost raztopine polimera pri nižjih koncentracijah je majhna, zato je difuzija razmeroma hitra in poteče L-L razmešanje. Z naraščanjem koncentracije raztopine polimera se poveča tudi viskoznost, s tem pa je čas, ko je sestava raztopine v S-L področju razmešanja, dovolj dolg, da lahko pride do nastanka in rasti jeder trdne faze (slika 5).



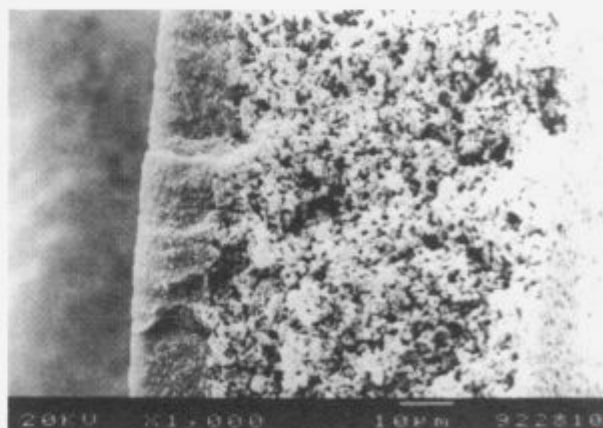
Slika 5: Prepustnost svetlobe za membrane iz poliamida 6,6 pri različnih koncentracijah raztopine polimera in debelinah nanosa.

Figure 5: Light transmission measurements for the polyamide 6,6 solutions at different polymer concentration and different thickness of polymer solution.

Dodatek netopila (vode) v raztopino polimera učinkuje podobno kot naraščanje koncentracije raztopine polimera.



a)



b)

Slika 6: Membrane, pripravljene iz poliamida 6,6: a)25 wt.%/5 vol.% H<sub>2</sub>O, b)25 wt.%/30 vol.% m.k.

Figure 6: Membranes prepared from solution of polyamide 6,6 in f.a. at different conditions: a)25 wt.%/5 vol.% H<sub>2</sub>O, b)25 wt.%/30 vol.% f.a.

Tako dodatek 5 vol.% vode k raztopini polimera s koncentracijo 25 wt.% daje membrano, ki je rezultat S-L razmešanja in strukturo, ki je sestavljena iz goste povrhnjice in sferolitov v spodnji plasti (slika 6.a). Velikost sferolitov se nekajkrat zmanjša, kar pomeni, da je struktura takšne membrane finejša. Struktura membran je finejša (št. gradbenih enot na enoto volumna je večje), če se poveča koncentracija raztopine polimera ali če povečamo koncentracijo netopila (vode) pri enaki koncentraciji. Dodatek topila v koagulacijsko kopel zelo podaljša čas razmešanja, kar omogoči nastanek in rast jeder trdne faze. Jedra trdne faze lahko zrastejo do znatne velikosti, njihova rast pa je seveda odvisna od koncentracije raztopine polimera. Zaradi nizke koncentracije polimera na stični plasti je nastala membrana z bolj odprto strukturo v povrhnjici (slika 6.b).

## 5 Zaključki

### Amorfni poliamid

1. Naraščanje koncentracije raztopine polimera daje membrano z debelejšo in bolj gosto povrhnjico, makropraznine se zmanjšajo.
2. Z dodajanjem topila v koagulacijsko kopel se način L-L razmešanja pomakne od trenutnega k zakasnelemu. Membrane postanejo bolj goste, makropraznine manjše oz. se ne pojavijo.

### Delno kristaliničen poliamid 6,6

1. S-L način razmešanja je primerljiv z L-L razmešanjem, če je na razpolago dovolj časa za nastanek in rast kristalnih jeder.
2. Nižje koncentracije raztopine polimera vodijo do L-L, višje koncentracije raztopine polimera pa do S-L razmešanja.
3. Z naraščanjem koncentracije raztopine polimera narašča debelina povrhnjice. Hkrati narašča število kristalnih jeder, kar povzroči njihovo manjšo končno velikost.
4. Z dodatkom topila v koagulacijsko kopel se zmanjša debelina povrhnjice, debelina membrane pa se poveča.

5. Dodatek netopila v raztopino polimera spremeni način razmešanja iz L-L v S-L.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> M.M.V. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Dordrecht, 1991.
- <sup>2</sup> F.W. Altena, C.A. Smolders, Calculation of liquid-liquid Phase Separation in a Ternary System of a Polymer in a Mixture of a Solvent and a Nonsolvent. *Macromolecules*, **15**, 1491 (1982).
- <sup>3</sup> J.G. Wijmans, F.W. Altena, C.A. Smolders, Diffusion during the Immersion Precipitation Process. *J. Polym. Phys.*, **22**, 519 (1984).
- <sup>4</sup> A.J. Reuvers, C.A. Smolders, Formation of Membranes by means of Immersion Precipitation. Part II. The Mechanism of Formation of Membranes prepared from the System Cellulose acetate-acetone-water. *J. Membr. Sci.*, **34**, 67 (1987).
- <sup>5</sup> D.Lloyd, J. Barlow, K. Kinzer, Microporous Membrane Formation via Thermally induced Phase Separation. *AIChE Symposium series*, **261**, 28 (1988).
- <sup>6</sup> D.Lloyd, S. Kim, K. Kinzer, Microporous Membrane Formation via Thermally-induced Phase Separation. II. Liquid-liquid Phase Separation. *J. Membr. Sci.*, **64**, 1 (1991)
- <sup>7</sup> A. Labudzinska, A. Wasiak, A. Ziabicki, Gelation of Concentrated Polymer Solutions. I. Structural Changes Accompanying the Isothermal Gelation of Polyacrylonitrile Solutions. *J. Poly. Sci.*, **16**, 2835 (1967).



# Prepletene polimerne mreže iz poliuretanov in poliakrilatov

## Interpenetrating Polymer Networks from Polyurethanes and Polyacrylates

A. Anžlovar, I. Anžur, T. Malavašič, *Kemijski inštitut, Ljubljana*

*Sintetizirali smo poliuretanske anionomere, poliakrilne kationomere in njihove prepletene mreže. Z IR spektroskopijo in DSC kalorimetrijo smo sledili zamreževanje, z DSC in SEM pa smo poskušali določiti morfologijo sintetiziranih polimernih mrež.*

*Ključne besede: prepletene polimerne mreže, poliuretanski anionomeri, poliakrilni kationomeri, zamreževanje, morfologija*

*Polyurethane anionomers, polyacrylic cationomers and their interpenetrating networks were synthesised. Crosslinking reactions were studied by IR spectroscopy and DSC calorimetry. An attempt was made to elucidate the morphology by DSC and SEM.*

*Key words: interpenetrating polymer network, polyurethane anionomers, polyacrylic cationomers, crosslinking, morphology*

### 1 Uvod

Prepletene polimerne mreže (IPN) so zmes dveh ali več vrst zamreženih polimerov, od katerih je najmanj ena sintetizirana ali zamrežena v prisotnosti druge<sup>1</sup>. Pri takih zmesih je ločevanje faz manj izrazito kot pri zmesih polimerov, pripravljenih z mehanskim mešanjem (blendi)<sup>2</sup>. S spreminjanjem sestave, zamreženja in drugih parametrov lahko kontroliramo spreminjamo morfologijo in lastnosti nastalih materialov<sup>3</sup>.

Pri sintezi prepletenih polimernih mrež je največji problem termodinamična nekompatibilnost, oziroma nemešljivost različnih polimerov, ki je posledica le nezatnega povečanja entropije pri mešanju polimerov. Entalpije mešanja so običajno pozitivne oziroma blizu ničle, lahko pa so tudi negativne, če so prisotne dodatne interakcije<sup>4</sup>. Z vgrajevanjem ionskih skupin nasprotnega naboja v polimere, ki jih mešamo, izboljšamo mešljivost in zmanjšamo ločevanje faz, lastnosti takih materialov so boljše<sup>5,6</sup>.

Namen našega dela je bil sintetizirati prepletene polimerne mreže na osnovi ionskih predpolimerov in raziskati vplive vgrajenih ionskih skupin na njihovo morfologijo.

### 2 Eksperimentalno delo

#### 2.1 Materiali

##### - Polimerne komponente:

PU anionomere-(PUa) (monomerna sestava: politetramilenoksid-PTMO, izoforondiizocian-IPDI, di-

metilolpropionska kislina-DMPK, butandiol-BD) smo sintetizirali po standardnem postopku<sup>7</sup> preko predpolimera, akrilne kationomere-(PAk) (sestava: etil akrilat-EA, dimetilaminoetil akrilat-DMAEM) pa v raztopini po mehanizmu radikalne verižne polimerizacije. Določili smo jim suho snov in povprečna molskih mas. Podatki o sintetiziranih polimerih so v tabeli 1.

##### - Zamreževala:

1,3,5 - tris (izocianatoheksametil) izocianurat - Desmodur DA (DDA), tehnični, Bayer, Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA), pract., Fluka

##### - Inicijator:

Azobisisobutironitril (AIBN), purum, Fluka

#### 2.2 Postopki

Polimerne mešanice, pri katerih je bilo molsko razmerje med karboksilnimi skupinami poliuretanov in terciarnimi aminske skupinami poliakrilatov 1:1, smo mešali ročno (A) in z mešalom (B). Dodali smo preračunano količino zamreževala za PUa (DDA) in PAk (EGDMA) ter inicijator (AIBN). Filme smo vlili na silikonizirano polipropilensko folijo in na steklo in jih sušili na zraku najmanj en teden, nato smo jih sušili še v vakuumskem sušilniku pri tlaku 80 kPa 3,5 ure pri sobni temperaturi, da smo odstranili ostanke topila. Prepletene polimerne mreže smo pripravili s segrevanjem filmov v sušilniku pri temperaturi 75°C 3 ure. Med postopkom zamreževanja potekata istočasno dve reakciji, radikalna reakcija zamreževanja poliakrilata z EGDMA in adicija DDA na OH skupine poliuretana.

### 2.3 Instrumentalne metode

- **Gelska izključitvena kromatografija (SEC)**  
Določevali smo povprečja molskih mas ( $M_w$ ,  $M_n$ ) sintetiziranih polimerov.
- **Infrardeča spektroskopija (IR)**  
Spremljali smo potek sinteze in sledili reakcije zamreževanja posameznih polimernih komponent (aparati Perkin Elmer 1420) Zamreženje polimernih mešanic smo spremljali v visokotemperaturni celici (aparati Perkin Elmer FTIR 1725X).
- **Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)**  
Sledili smo zamreževanje PAK in določali morfologijo prepletenih polimernih mrež.  $T_g$  polimernih komponent, polimernih zmesi in prepletenih polimernih mrež smo določali na aparatu Perkin Elmer DSC-7 (temperaturno območje od - 80°C do 100°C, hitrost segrevanja 20°C/min).
- **Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)**  
Morfologijo smo opredeljevali tudi z vrstično elektronsko mikroskopijo (aparati Bausch & Lomb NanoLab 2100). Filme smo ohladili v tekočem dušiku in jih prelomili. Lomljene površine smo metalizirali z zlitino zlata in paladija.
- **Jedrsko magnetna resonanca (NMR)**  
Interakcije med PUa in PAK smo določali z  $^1H$  in  $^{13}C$  NMR analizo polimernih komponent in njihovih zmesi (aparati Varian VXR - 300).

### 3 Rezultati

Podatki o sintetiziranih PUa in PAK so v **tabeli 1**, v **tabeli 2** pa so navedene sestave polimernih mešanic ter količine zamreževal in iniciatorja. Filmi polimernih mešanic in

prepletenih polimernih mrež so neprozorni, lepljivi, zelo raztegljivi in izredno mehki. Lepljivost je posledica neustrezne monomerne sestave PAK.

Primerjava  $^1H$  NMR spektrov polimernih komponent PUa-8 in PAK-9 ter njune zmesi pokaže, da se signal  $-N-(CH_2)_2$  skupine dimetilaminoetil metakrilata pri 2,3 ppm v spektru zmesi razširi in zniža. Primerjava  $^{13}C$  NMR spektrov komponent in njune zmesi pokaže, da v spektru zmesi izgine signal pri 41,3 ppm, ki pripada navedeni skupini v PAK. To kaže, da v zmesi poteka reakcija izmenjave protona med COOH skupinami PUa in terciarnimi amskimi skupinami PAK, posledica so interakcije med PUa in PAK.

Zamreženju PUa smo sledili z določanjem relativnih intenzitet NCO traku in ugotovili najvišjo stopnjo zamreženja pri segrevanju filma 90 min pri 50°C (**Tabela 3**).

Zamreženje PAK smo proučevali s sledenjem intenzitete signalov dvojnih vezi pri valovnem številu 1640  $cm^{-1}$  in 950  $cm^{-1}$ . **Slika 1** kaže IR spektre PAK-6, ki smo ga zamreževali pod različnimi pogoji. Po segrevanju 3 ure na 85°C trakova dvojnih vezi izgineta.

DSC analiza poteka zamreženja PAK-6 z 10% EGDMA pri 70°C in 80°C je pokazala, da zamreženje pri 80°C poteka že v 1 uri (**slika 2**).

Zamreženje polimernih mešanic v temperaturni celici pri 70°C smo sledili s FTIR (**slika 3**). Intenziteta NCO traku se s časom segrevanja zmanjšuje, po 2,5 urah se ne spreminja več. NCO trak ne izgine popolnoma zaradi presežne količine dodanega DDA.

**Tabela 1:** Sinteza poliuretanskih anionomerov (PUa) in kationskih akrilnih kopolimerov (PAk)

**Table 1:** Synthesis of polyurethane anionomers (PUa) and polyacrylic cationomers (PAk)

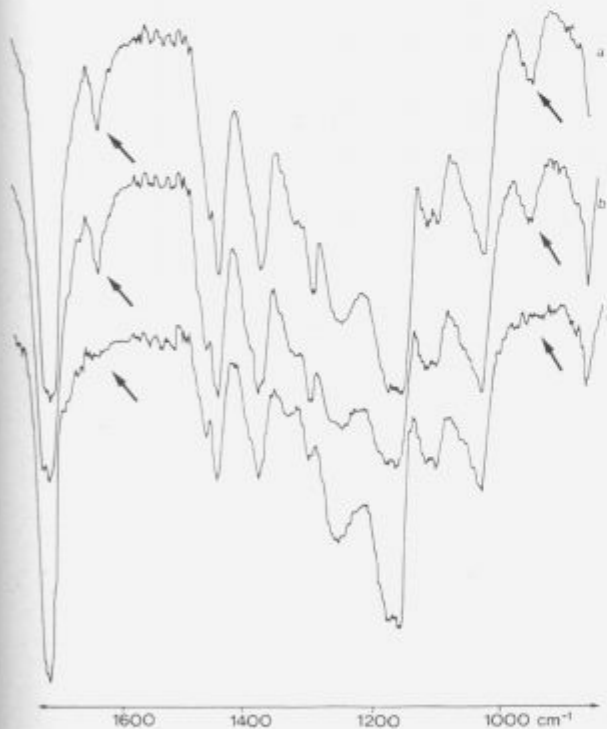
Oznaka sinteze	Delež ionskih skupin mekv/100g polim.	Suha snov %	Povprečja molskih mas g/mol		
			$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
PUa-1	0	50,1	30700	9700	3,2
PUa-2	5	51,0	25800	8300	3,1
PUa-3	15	54,1	24200	7900	3,1
PUa-4	25	55,3	21300	7100	3,0
PUa-5	25	54,1	25100	7900	3,2
PUa-6	35	55,1	22200	7000	3,2
PUa-7	45	52,0	18000	5900	3,1
PUa-8	45	52,1	21300	6800	3,1
PAk-1	0	49,4	365000	136000	2,7
PAk-2	5,0	42,6	96000	6000	16,0
PAk-3	5,0	53,5	110000	9700	11,3
PAk-4	13,7	56,6	98100	6000	16,3
PAk-5	22,6	41,7	30200	3100	9,8
PAk-6	22,6	47,5	69400	4300	16,3
PAk-7	24,8	39,6	88700	8200	10,8
PAk-8	31,8	53,6	71500	4700	15,1
PAk-9	41,0	49,2	54800	3700	14,7

**Tabela 2:** Sestava polimernih zmesi  
**Table 2:** The composition of polymer mixtures

Oznaka prepletene polimerne mreže	Oznaka PUa	Oznaka PAk	Polimerna komponenta		Zamreževalo		Iniciator AIBN m. %
			PUa m. %	PAk m. %	DDA m. %	EGDMA m. %	
IPN-1A	PUa-1	PAk-1	47,3	48,0	0,009	0,03	0,015
IPN-2A	PUa-3	PAk-4	45,1	49,0	0,008	0,03	0,017
IPN-3A	PUa-5	PAk-5	37,6	58,8	0,004	0,02	0,010
IPN-4A	PUa-7	PAk-9	42,0	52,2	0,009	0,03	0,016
IPN-5B	PUa-5	PAk-7	38,0	57,3	0,007	0,026	0,013
IPN-6B	PUa-4	PAk-6	41,8	53,8	0,024	0,0125	0,006
IPN-7B	PUa-4	PAk-5	39,4	57,4	0,0135	0,012	0,006
IPN-8B	PUa-7	PAk-9	42,9	53,8	0,015	0,012	0,006

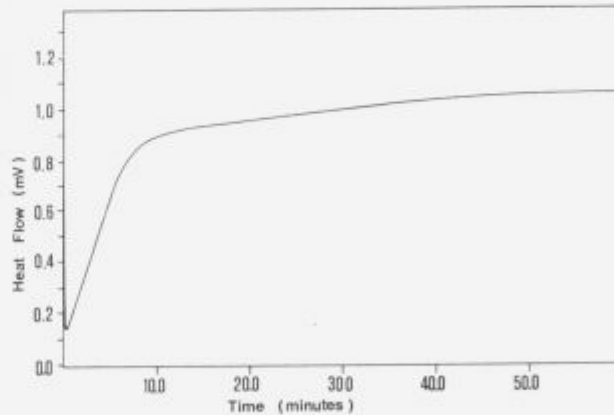
**Tabela 3:** Sprememba razmerja NCO trak/etrski trak med zamreževanjem vzorca PUa-5

potek zamreženja	razmerje NCO / etrski trak
takoj po vmešanju zamreževala	0,36
20 ur na sobni temperaturi	0,20
segrevanje pri 50°C 90 min.	0,125



**Slika 1:** IR spektri pri zamreževanju poliakrilnega kationomera PAK-6 z 10% EGDMA: a) takoj po mešanju, b) po 24h na sobni temperaturi, c) po 3 urnem segrevanju pri 85 °C

**Figure 1:** IR spectra during crosslinking of polyacrylic cationomer PAK-6 with 10% EGDMA: a) immediately after mixing, b) after 24h at room temperature, c) after 3 hours at 85 °C

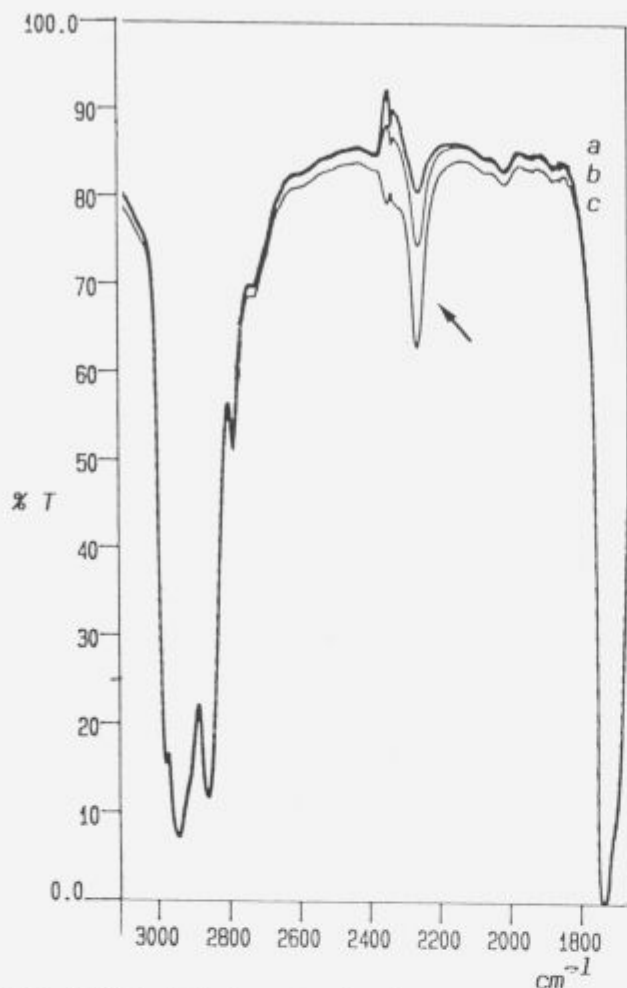


**Slika 2:** DSC krivulja zamreževanja poliakrilnega kationomera PAK-6 z 10% EGDMA pri 80°C

**Figure 2:** DSC curve of crosslinking reaction of polyacrylic cationomer PAK-6 with 10% EGDMA at 80°C

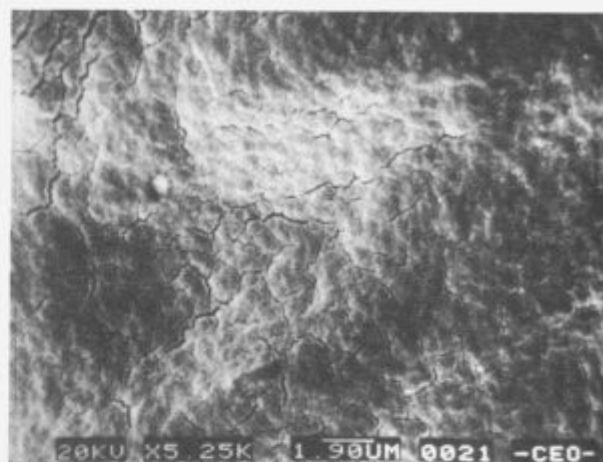
Na osnovi IR in DSC meritev smo ugotovili, da zamreženje v temperaturnem območju 70 - 80°C poteče že v treh urah.

Z DSC izmerjene  $T_g$  posameznih polimernih komponent, polimernih mešanic in prepletene polimerne mreže so v tabeli 4. Z izjemo IPN-2A in IPN-7B smo mešanicam in



Slika 3: FTIR spektri pri zamreževanju polimerne mešanice IPN-3A pri 70 °C: a) 10 min po mešanju, b) po 70 min segrevanja, c) po 140 min segrevanja

Figure 3: FTIR spectra during crosslinking reaction of polymer mixture IPN-3A at 70 °C: a) 10 min after mixing, b) after 70 min at 70 °C, c) after 140 min at 70 °C



Slika 4: SEM mikrografija vzorca IPN-7B (povečava 5000×)

Figure 4: SEM micrography of sample IPN-7B (magnification 5000×)

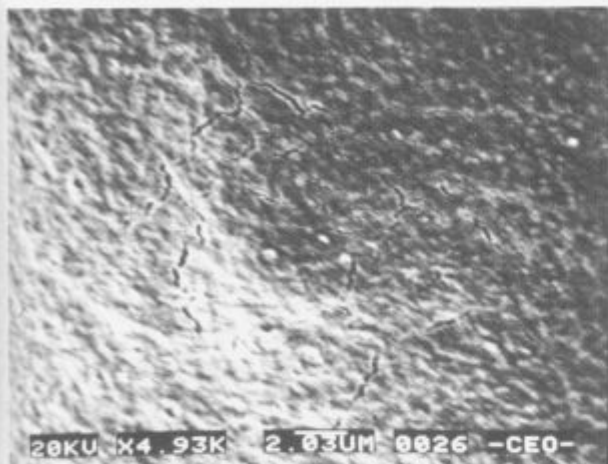
mrežam določili po dva  $T_g$ , ki sta enaka  $T_g$  polimernih komponent, kar kaže na slabo kompatibilnost uporabljenih polimerov. Pri polimernih mrežah s fino morfologijo dobimo namreč en sam  $T_g$ , ki ga lahko predhodno izračunamo po enačbi:  $1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$ , ( $w_1$  in  $w_2$  sta masna deleža polimernih komponent,  $T_{g1}$  in  $T_{g2}$  pa njuna  $T_g$ ).

Elektronski mikrografiji prepleteneh polimernih mrež vzorcev IPN-7B in IPN-8B pri povečavi 5000× sta na slikah 4 in 5. Morfologija prepleteneh polimernih mrež ni jasno vidna. Ocenjujemo pa, da je velikost delcev v strukturi prepleteneh mrež od 1 do 10  $\mu$ .

Tabela 4:  $T_g$  polimernih komponent, polimernih mešanic in prepleteneh polimernih mrež  
Table 4:  $T_g$  of polymer components, polymer mixtures and interpenetrating polymer networks

Prepletene polimerne mreže	Oznaka PUa	Oznaka PAK	$T_{g2}$ PUa K	$T_{g1}$ PAK K	$T_g$ polimernih mešanic		$T_g$ prepleteneh polimernih mrež	
					$T_{g1}$ K	$T_{g2}$ K	$T_{g1}$ K	$T_{g2}$ K
					IPN-1A	PUa-1	PAk-1	270.8
IPN-2A	PUa-3	PAk-4	285.4	261.4			249.5	-
IPN-3A	PUa-5	PAk-5	-	260.1			257.0	293.1
IPN-4A	PUa-7	PAk-9	295.2	260.6			256.9	287.5
IPN-5B	PUa-5	PAk-7	-	258.2			257.0	298.5
IPN-6B	PUa-4	PAk-6	285.1	259.7	257.9	295.3	260.3	283.1
IPN-7B	PUa-4	PAk-5	285.1	260.1	254.7	287.8	258.7	-
IPN-8B	PUa-7	PAk-9	295.2	260.6	257.5	285.4	256.8	288.5





Slika 5: SEM mikrografija vzorca IPN-8B (povečava 5000x)

Figure 5: SEM micrography of sample IPN-8B (magnification 5000x)

- <sup>6</sup> E.F.Cassidy, H.X.Xiao, K.C.Frisch, H.L.Frisch, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22 (1984) 1851
- <sup>7</sup> R.E.Tirpak, P.H.Markusch, J. Coat. Technol., 58 (1986) 49
- <sup>8</sup> D.Klempner, L.Berkowski, Interpenetrating Polymer Networks, v knjigi H.F.Mark, N.M.Bikales, G.C. Overberger, G.Menges, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, 1985, Vol. 8, 298

## 5 Zaključki

Izmerjene temperature steklastega prehoda in mikrografije prepletenih polimernih mrež kažejo, da je kljub visokim koncentracijam ionskih skupin in dokazanim interakcijam med polimeroma, kompatibilnost izbranih polimernih komponent slaba. Ker je za dobro mešljivost pomembna tudi molska masa polimernih komponent, domnevamo, da je ta pri izbranih polimerih, posebno poliakrilatih, previsoka. Raziskave nadaljujemo z uvedbo poliakrilatov spremenjene sestave in vrednotenjem lastnosti prepletenih polimernih mrež.

## 6 Zahvala

To delo je del projekta Polimeri in polimerne mreže v usnjarstvu, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

## 7 Literatura

- <sup>1</sup> L.H.Sperling, Source - Based Nomenclature for Polymer Blends, IPNs and Related Materials, Division of Polymer Chemistry Nomenclature Committee Document, 1984
- <sup>2</sup> D.Klempner, L.Berkowski, Interpenetrating Polymer Networks v knjigi H.F.Mark, N.M.Bikales, G.C. Overberger, G.Menges, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, 1985 Vol. 8, 279
- <sup>3</sup> A.J.Curtis, M.J.Covitch, D.A.Thomas, L.H.Sperling, Polym. Eng. Sci. 12 (1972) 101
- <sup>4</sup> A.Patsis, H.X.Xiao, K.C.Frisch, S.Al-Khatib, J. Coat. Technol. 58 (743) (1986) 41
- <sup>5</sup> H.X.Xiao, K.C.Frisch, H.L.Frisch, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 22 (1984) 1035



# Kopolimerizacija substituiranih acetilenov

## Copolymerization of Substituted Acetylenes

Stanko Leben, *Kemijski Inštitut, Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana*

Anton Šebenik, *FNT, Kemija in kemijska tehnologija, Aškerčeva 5, 61000 Ljubljana*

*2-etinilpiridin smo kopolimerizirali s fenilacetilenom in 1-halo-2-fenilacetileni s katalizatorji prehodnih kovin. Z NMR, IR, UV-Vis spektroskopijami, rentgensko difrakcijo in meritvami upornosti smo študirali vpliv vrste substituenta, monomera in katalizatorjev na potek kopolimerizacije, strukturo, konjugacijo in električne lastnosti. Uporabljeni katalizatorji niso imeli vpliva na strukturo kopolimerov. Glavna veriga v kopolimerih je bila zvita. Kopolimeri so bili amorfni in imeli so značaj polprevodnikov.*

*Ključne besede: kopolimerizacija, 2-etinilpiridin, fenilacetilen, 1-halo-2-fenilacetileni, struktura, prevodnost.*

*2-ethynylpyridine with phenylacetylene and 1-halo-2-phenylacetylenes was copolymerized by transition metal catalysts. The influence of the type of substituent, monomer and catalysts on the course of copolymerization, on the structure, conjugation and electrical properties of copolymers, using NMR, IR, UV-Vis spectroscopies, X-ray diffraction and resistivity measurements, were studied. The type of the catalyst has no significant influence on the structure of copolymers regardless to the used catalyst and cocatalyst combinations. The main chain of the studied copolymers is considerably twisted. All the copolymers were amorphous and of semiconducting character.*

*Key words: copolymerization, 2-ethynylpyridine, phenylacetylene, 1-halo-2-phenylacetylenes, structure, conductivity.*

### 1 Uvod

Električna prevodnost je bila do nedavnega specifična lastnost kovin, organski materiali pa so bili tipični predstavniki izolatorjev. V zadnjih letih so prišli do spoznanja, da lahko izboljšamo prevodnost polimerov z izbiro primerne polimerne verige, porazdelitvijo nabojev na monomernih enotah, gibljivostjo elektronov, urejenostjo verig, itd. Prevodnost polimerov je posledica visoke konjugacije v polimerni verigi. Poliacetilen (PA) je tipičen predstavnik takih polimerov. Možnosti kombiniranja kovinskih in polprevodnih lastnosti, preprosto pridobivanje, majhna gostota, nizka cena in dobre mehanske lastnosti so vzbudile veliko zanimanje na različnih področjih znanosti in tehnologije. Žal pa se je pokazalo, da je poliacetilen netopen v topilih in neobstojeen na zraku, kar je onemogočilo njegovo uporabo.

Polimeri, sintetizirani iz substituiranih acetilenov, imajo konjugirane dvojne vezi v glavni verigi in različne skupine na stranskih verigah. V nasprotju s poliacetilenom so substituirani poliacetileni stabilni na zraku in topni v organskih topilih. Katalizatorji, ki temeljijo na 5 in 6

skupini prehodnih kovin (Nb, Ta, Mo, W), so se izkazali uspešni za njihovo sintezo<sup>1-7</sup>. Mnoge halo-fenil-, fenil-, haloalkil- in alkilacetilene so polimerizirali s temi katalizatorji.

### 2 Eksperimentalno delo

1-kloro-2-fenilacetilen (KFA), 1-bromo-2-fenilacetilen (BFA) in 1-jodo-2-fenilacetilen (JFA) smo sintetizirali iz fenilacetilena<sup>8,9</sup> (FA) (Fluka, 97%), 2-etinilpiridin (2EP) pa iz 2-vinilpiridina<sup>10</sup> (Aldrich, 97%). Pred kopolimerizacijo smo monomere osušili in vakuumsko predestilirali. Koordinativne katalizatorje MoCl<sub>5</sub> (Merck) in WCl<sub>6</sub> (Aldrich), v kombinaciji s kokatalizatorji Ph<sub>3</sub>Sn (Merck), Me<sub>4</sub>Sn (Aldrich), Bu<sub>3</sub>Sn (Aldrich), Et<sub>3</sub>SiH (Aldrich), Ph<sub>3</sub>Sb (Fluka), Ph<sub>3</sub>Bi (Fluka) in katalizatorja Mo(CO)<sub>6</sub> (Merck) in W(CO)<sub>6</sub> (Merck) smo uporabljali brez čiščenja. Topila in inertni plin smo pred uporabo temeljito očistili.

Kopolimerizirali smo v Schlenkovi bučki ali kvarčnem reaktorju pri temperaturi od 0-60°C v toluenu ali CCl<sub>4</sub>, pri koncentraciji monomerov 1,0 M, v molskem razmerju monomerov 1:1, koncentraciji katalizatorja 10-60 mM, ko smo

**Tabela 1:** Eksperimentalni podatki kopolimerizacije 2EP s FA  
**Table 1:** Experimental data for the copolymerization of 2EP with PA

Številka	Katalizator	Temperatura (°C)	Čas (h)	Topilo (%)	Izkoristek (%)
1	WCl <sub>6</sub> .Ph <sub>4</sub> Sn	60	24	toluen	64
2	WCl <sub>6</sub> .Bu <sub>4</sub> Sn	60	24	toluen	51
3	WCl <sub>6</sub> .Me <sub>4</sub> Sn	60	24	toluen	51
4	MoCl <sub>5</sub> .Ph <sub>4</sub> Sn	60	24	toluen	36
5	WCl <sub>6</sub> .Et <sub>3</sub> SiH	60	24	toluen	53
6	WCl <sub>6</sub> .Ph <sub>3</sub> Bi	60	24	toluen	50
7	WCl <sub>6</sub> .Ph <sub>3</sub> Sb	60	24	toluen	50
8	W(CO) <sub>6</sub> .h v	60	23	CCl <sub>4</sub>	42
9	WCl <sub>6</sub> .Ph <sub>4</sub> Sn	30	24	CCl <sub>4</sub>	32
10	WCl <sub>6</sub> .Ph <sub>4</sub> Sn	30	4	toluen	18
11	WCl <sub>6</sub> .Ph <sub>4</sub> Sn	30	4	CCl <sub>4</sub>	20

Koncentracija katalizatorja WCl<sub>6</sub> = MoCl<sub>5</sub> = 40 mM, W(CO)<sub>6</sub> = 10 mM.

uporabljali kokatalizator v molskem razmerju 1:1 in trajanju kopolimerizacije do 72 ur. Katalizatorje iz kovinskih karbonilov smo pripravili z UV obsevanjem katalizatorja v CCl<sub>4</sub> s 125 W živosrebrno žarnico 1 uro, na oddaljenosti 5 cm in temperaturi 60°C. Kopolimere smo topili v metanolu ali DMSO in obarjali v etru, filtrirali in posušili do konstantne teže.

NMR spektre smo posneli na Varian VXR 300 MHz spektrometru, IR na FTIR-FTIS 15/80 Biorad Digilab Division in Perkin Elmer 1420 spektrofotometru. UV-Vis meritve smo izvršili na DMS 80 spektrometru, rentgensko difrakcijo pa na Philips PV-1710 Cu-K $\alpha$  difraktometru. Izmerili smo tudi upornost kopolimernih tabletk z megao-hmetrom Iskra MA 2075.

### 3 Rezultati in diskusija

S koordinativnimi katalizatorji (WCl<sub>6</sub>, MoCl<sub>5</sub> v kombinaciji z organokovinskimi kokatalizatorji in W(CO)<sub>6</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub>) smo kopolimerizirali 2-etinilpiridin s fenilacetilenom (2EP s FA), 2-etinilpiridin z 1-kloro-2-fenilacetilenom (2EP z KFA), 2-etinilpiridin z 1-bromo-2-fenilacetilenom (2EP z BFA) in 2-etinilpiridin z 1-jodo-2-fenilacetilenom (2EP z JFA). S katalizatorji na osnovi Mo in W kloridov smo dobili višje izkoristke kot pa s katalizatorji na osnovi Mo in W karbonilov. Najučinkovitejši kokatalizator je bil Ph<sub>4</sub>Sn (Tabela 1). S časom in naraščajočo temperaturo kopolimerizacije je naraščal izkoristek.

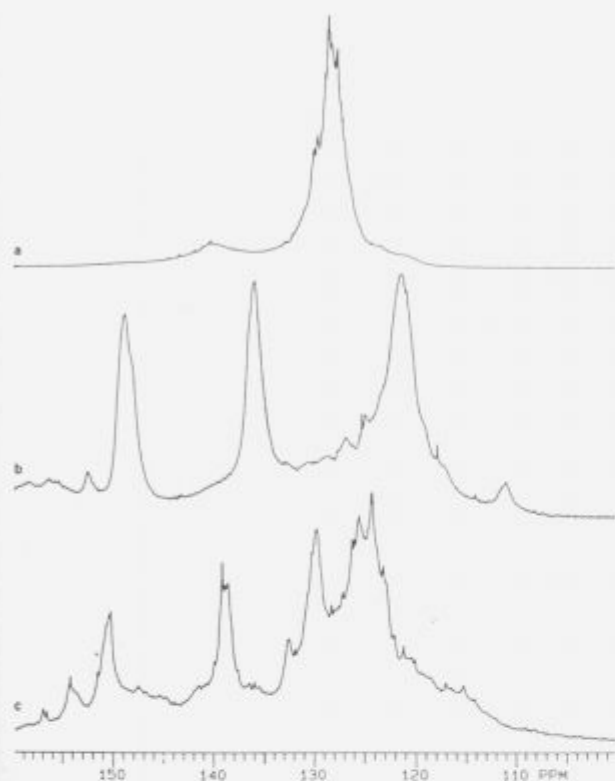
Prišli smo do pomembne ugotovitve pri poteku kopolimerizacije. Katalizatorji na osnovi W uspešno homopolimerizirajo 2EP in FA, so pa neuspešni pri homopolimerizaciji halofenilacetilenov<sup>6</sup>. Obratno pa katalizatorji na osnovi Mo manj uspešno homopolimerizirajo 2EP in FA, a so zelo uspešni pri homopolimerizaciji halofenilacetilenov. Pri homopolimerizaciji z Mo katalizatorji so halofenilacetileni reagirali hitreje kot pa 2EP in FA. Pri kopolimerizaciji pa je v večini zreagirala 2EP in nekaj ostalega monomera (FA, KFA, BFA, JFA). 2EP je reagiral na podoben način kot v homopolimerizaciji. Reaktivnost mono-

merov lahko koreliramo s steričnimi vplivi mono-mera, kot sta velikost in število substituentov. Te ugotovitve kažejo, da so sterično bolj ovirani acetileni manj reaktivni pri kopolimerizaciji, ne glede na njihovo zelo dobro reaktivnost pri homopolimerizaciji. Manj reaktivni monomer je naključno porazdeljen v P2EP verigi. Čeprav smo uporabili le nekaj katalizatorjev iz W in Mo vrst, lahko pričakujemo na osnovi rezultatov, da zgornja značilnost velja za vse W in Mo katalizatorje.

Slika 1 prikazuje <sup>13</sup>C NMR spektre homopolimerov poli-1-bromo-2-fenilacetilena (PBFA) in poli-2-etinilpiridina (P2EP) in kopolimera poli-2-etinilpiridina z poli-1-bromo-2-fenilacetilenom (P2EP z PBFA). NMR spektri kopolimerov so si podobni, kar kaže na podobno strukturo kopolimerov ne glede na vrsto katalizatorja in kombinacijo monomerov. Iz <sup>13</sup>C NMR spektrov lahko zaključimo, da je prišlo do kopolimerizacije. Določite signale so podane v tabeli 2. V <sup>1</sup>H NMR spektrih kopolimerov je prisoten le širok signal od 6,5 do 9,5 ppm, ki pripada protonom fenilnega in piridinskega obroča in protonom v polimerni verigi.

IR spektri kopolimerov kažejo aromatske C-H vibracije pri 3060 cm<sup>-1</sup> in prisotnost konjugiranih C=C dvojnih vezi (1650-1550 cm<sup>-1</sup>) in odsotnost C≡C trojnih vezi (2200-2100 cm<sup>-1</sup>).

Substituente (fenilni, piridinski obroč in halogeni) vezane na konjugirano verigo kopolimerov so imele enak vpliv na strukturo in električne lastnosti kot pri homopolimerizaciji. Spektroskopski rezultati potrjujejo konjugirano poliensko strukturo: (CX=C<sub>Y</sub>)<sub>n</sub>, kjer je X=H, Cl, Br, J in Y=fenil, 2-piridil. Sintetizirani kopolimeri imajo polprevodne lastnosti. Prevodnost kopolimerov je bila od 10<sup>-9</sup> do 10<sup>-11</sup> S/cm, energijska razlika pa od 1,6 do 2,2 eV. Konjugacija v kopolimerih je bila manjša od konjugacije poliacetilena<sup>11</sup> in večja od konjugacije poli(halo)fenilacetilenov<sup>7</sup>. Vsi zgoraj omenjeni kopolimeri so bili amorfni.



Slika 1:  $^{13}\text{C}$  NMR spektri homopolimerov a) PBFA, b) P2EP in kopolimera c) P2EP z PBFA.

Figure 1:  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of homopolymers a) PBFA, b) P2EP and of copolymer c) P2EP with PBFA.

Substitucija vodikovih atomov acetilena s skupinami, na katere se lahko razširi konjugacija, povzroča deformacijo verige. Posledica tega je zmanjšanje konjugacije med dvojnimi vezmi v verigi, ki je konjugacija s substituentami ne more nadomestiti. To povzroča povečanje energijske razlike za prehod iz valentnega v prevodni nivo in

zmanjšanje električne prevodnosti. V primerjavi s poliacetilenom so bili vsi kopolimeri obstojnejši na zraku.

#### 4 Zaključki

V kopolimerizaciji 2-etinilpiridina s fenilacetenom in 1-halo-2-fenilacetenom smo dobili boljše izkoristke, ko smo uporabljali volframove in molibdenove kloride v primerjavi z volframovimi in molibdenovimi karbonili. Reaktivnost monomerov v kopolimerizaciji lahko koreliramo s steričnimi vplivi monomerov. Vrsta katalizatorja ni vplivala na strukturo kopolimerov. Kopolimeri so bili amorfni s polprevodnimi značilnostmi.

#### 5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije.

#### 6 Literatura

1. T. Masuda, K. Yamamoto, T. Higashimura, *Polymer*, 23, 1663 (1982).
2. T. Masuda, T. Yoshimura, K. Tamura, T. Higashimura, *Macromolecules*, 20, 1734 (1987).
3. T. Masuda, T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, 17, 51 (1984).
4. T. Masuda, M. Yamagata, T. Higashimura, *Macromolecules*, 17, 126 (1984).
5. M. Yamagata, T. Masuda, T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22, 2275 (1984).
6. T. Masuda, T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, 81, 121 (1986).
7. A. Janevski, S. Leben, A. Šebenik, U. Osredkar, *Polym. Bull.*, 26, 473 (1991).
8. L. Brandsma and H. D. Verkruijsse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, 1981, Vol. 8, Ch. 3, p. 67.
9. L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier,

Tabela 2:  $^{13}\text{C}$  NMR asignacije ogljikovih atomov homopolimerov PBFA, P2EP in kopolimera P2EP z PBFA

Table 2:  $^{13}\text{C}$  NMR assignments for carbon atoms of homopolymers PBFA, P2EP and of copolymer P2EP with PBFA

Homopolimera PBFA P2EP	kemijski premik (ppm)	Kopolimer P2EP z PBFA	kemijski premik (ppm)
$\text{C}_{\beta}^{\text{Pi}}$	111	$\text{C}_{\beta}^{\text{Pi}}$	112-118
$\text{C}_{3,5}^{\text{Pi}}$	118-125	$\text{C}_{3,5}^{\text{Pi}}$	118-126
$\text{C}_{\beta}^{\text{Fe}}$	121-126	$\text{C}_{\beta}^{\text{Fe}}$	124-129
$\text{C}_{\beta\epsilon}^{\text{Pi}}$	126,5	$\text{C}_{\beta\epsilon}^{\text{Pi}}$	125-127,5
$\text{C}_{2,6}^{\text{Fe}}$	126-132,5	$\text{C}_{2,6}^{\text{Fe}}$	128-132,5
$\text{C}_4^{\text{Pi}}$	136	$\text{C}_4^{\text{Pi}}$	137,5-140,5
$(\text{C}_1, \text{C}_\alpha)^{\text{Fe}}$	137-142,5	$(\text{C}_1, \text{C}_\alpha)^{\text{Fe}}$	136-143
$\text{C}_6^{\text{Pi}}$	148,5	$\text{C}_6^{\text{Pi}}$	149-152
$(\text{C}_{2c}, \text{C}_{2t}, \text{C}_{\alpha c}, \text{C}_{\alpha t})^{\text{Pi}}$	151,5-159,5	$(\text{C}_{2c}, \text{C}_{2t}, \text{C}_{\alpha c}, \text{C}_{\alpha t})^{\text{Pi}}$	152,5-158,5

Pi - Piridin

Fe - Fenil

er, Amsterdam, 1971, Ch. 5, p. 99.

<sup>10</sup> L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1971, Ch. 6, p. 117.

<sup>11</sup> H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, Makromol. Chem., 179, 1565 (1978).

## Radikalska fotopolimerizacija stirena in akrilatov z disulfidnimi iniciatorji

### Radical Photopolymerization of Styrene and Acrylates with Disulfide Initiators

M. Opresnik, *Kemijski inštitut, Ljubljana*

A. Šebenik, *FNT, Kemija in kemijska tehnologija, Ljubljana*

*Z uporabo disulfidnih iniciatorjev in monomerov stirena, metil metakrilata in etil akrilata smo pod vplivom UV svetlobe sintetizirali polimere s pseudoživimi radikalskimi iniciatorskimi konci. Iniciatorji s polariziranimi aromatskimi obroči resonančno stabilizirajo makroiniciator in s tem povečajo hitrost polimerizacije. Izkoristki polimerizacije so največji pri bis(2,4,5-triklorofenil) disulfidu kot iniciatorju. Molska masa in izkoristek sta sorazmerna s časom polimerizacije. Poleg vrste iniciatorja vpliva na hitrost polimerizacije tudi vrsta monomera: najreaktivnejši je etil akrilat, najmanj reaktiven pa stiren. Dobljene polimere smo kot makroiniciatorje uporabili v drugi stopnji polimerizacije. Dobilimo blok-kopolimere, katerih izkoristek, molska masa in stopnja polimerizacije so odvisni od vrste in molske mase uporabljenega makroiniciatorja. Polidisperznost molskih mas je večja od 1, kar dokazuje, da polimerizacija ne poteka le po živem radikalskem, ampak tudi po mehanizmu prostih radikalov in kot UV fotopolimerizacija. Dobljene produkte smo opredelili z GPC kromatografijo in NMR spektroskopijo. Polimerom smo določili taktičnost in načine vezave končnih skupin na verigo.*

*Ključne besede: blok-kopolimerizacija, disulfid, etil akrilat (EA), GPC, metil metakrilat (MMA), NMR, psevdoživa radikalska fotopolimerizacija, stiren*

*Polymers with pseudo-living chain ends were synthesized from disulfide initiators and monomers such as styrene, MMA and EA under UV light. The formed macroinitiator is stabilized by the polarized aromatic ring and thus the polymerization rate is enhanced. The greatest yields are obtained with bis(2,4,5-trichlorophenyl) disulfide initiator. Molecular weights and yields are proportional to polymerization time. Beside the type of the initiator, the polymerization rate is influenced by the sort of monomer as follows: the most reactive monomer is EA, the least one is styrene. Polymers obtained in the first step were used as macroinitiators in the second step of polymerization. Block copolymers were obtained with yields, molecular weights and degrees of polymerization dependent on the type and molecular weight of the macroinitiator used. The molecular weight polydispersity is greater than 1 which shows that not only the living radical but also the free-radical and UV-photopolymerization mechanism is involved. The resulting polymers were characterized using GPC and NMR. The tacticities and end groups were determined.*

*Key words: block-copolymerization, disulfide, ethyl acrylate (EA), GPC, methyl methacrylate (MMA), NMR, pseudo-living radical photopolymerization, styrene*

#### 1 Uvod

Novi materiali, posebno še ekološko neoporečni, postajajo vedno zanimivejši za uporabnike, njim pa se prilagaja

tudi raziskovalna dejavnost. V večini primerov gre za polimerne materiale iz že znanih sestavin, vendar z drugimi dodatki ali z modificiranimi monomeri. Za lastnosti

polimernih materialov je zelo pomembna možnost načrtovanja strukture, tako glede vrste monomerov, njihovega zaporedja in razvejenosti kot glede funkcionalnih skupin na koncih verige.

Eden izmed postopkov, ki omogoča načrtovanje molskih mas in njihovih porazdelitev, blokov ter drugih značilnosti, ki označujejo polimerno molekulo, je tudi živa polimerizacija. Že leta 1956 je živo anionsko polimerizacijo razložil Szwarz<sup>1</sup>. Ker dandanes večino vseh polimernih materialov in še mnogo več vinilnih polimerov pripravimo po radikalskem postopku, so šle tudi raziskave v tej smeri in leta 1982 je Otsu<sup>2</sup> predlagal koncept iniferterja, ki se skuša vsaj v lastnostih produktov čim bolj približati živi radikalski polimerizaciji.

Harwood<sup>3</sup> je zbral izkušnje različnih avtorjev in definiral psevdoživo radikalsko polimerizacijo kot reakcijo med monomeri in iniciatorji, kjer dobimo polimere, ki imajo na koncih verige šibko vezane skupine. Te šibke vezi lahko termično ali fotokemično razcepimo, dobimo radikale, ti pa naprej vežejo monomerne enote. Terminacija spet vzpostavi verigo s šibkimi vezmi na koncih. Tako je vzpostavljen krožni reakcijski mehanizem, sestavljen iz iniciacije, propagacije, terminacije s primarnim radikalom in nato ponovne iniciacije. Če vse faze mehanizma idealno potekajo, se ciklus s terminacijo in ponovno iniciacijo večkrat ponovi in mehanizem ima značilnosti žive polimerizacije, produkt pa lastnosti živega polimera.

Če zanemarimo bimolekularno terminacijo, lahko zbirno ponazorimo psevdoživo radikalsko polimerizacijo kot vrivanje monomernih enot v šibko vez iniferterja, tako da na koncih verige ostaneta dela iniciatorja:



## 2 Eksperimentalno delo

Polimerizirali smo stiren, MMA in EA. Za iniciacijo smo uporabili naslednje disulfide: difenil disulfid (DPD), bis(2,4,5-triklorofenil) disulfid (TCPD), bis(2-aminofenil) disulfid (2APD), bis(4-aminofenil) disulfid (4APD), bis(2-nitrofenil) disulfid (NPD), difurfuril disulfid (DFD), dimetil disulfid (DMD), benzil metil disulfid (BMD), dibenzil disulfid (DBD), tetrametiluram disulfid (TMTD). Trdne iniciatorje s čistočo manjšo od 99% smo trikrat prekrystalizirali iz diklorometana.

Polimerizacija je potekala v dveh stopnjah. V prvi smo kot iniciatorje uporabljali disulfide, v drugi pa iz njih v prvi stopnji pripravljene polimere-makroiniciatorje. Bučko iz kvarčnega stekla smo prepihali z argonom in vanjo zatehtali 10 do 15 g monomera ter ustrezno količino iniciatorja, da je bilo v 1. stopnji razmerje koncentracij monomer : iniciator = 1000 : 1, v 2. stopnji pa razmerje mas monomer : makroiniciator = 100 : 1. Bučko smo namestili na hladilni plašč in zmes ob stalnem mešanju z magnetnim mešalom in prepihanju z argonom obsevali z UV svetilko z valovno dolžino svetlobe 254 nm. Osnovni čas polimerizacije je bil štiri ure. Temperaturo zmesi smo uravnavali s spreminjanjem pretoka vode v hladilnem plašču. Po reakciji smo polimerizacijsko zmes ob stalnem mešanju oborili v metanolu (PEA

v n-heksanu) in nučali skozi frito. Polimer smo raztopili v 25 ml kloroforma (PEA v THF). Postopek obarjanja, sušenja in ponovnega raztapljanja smo še dvakrat ponovili in na koncu sušili v vakuumu čez noč. Vzorce za GPC smo merili na tekočinskem kromatografu Perkin-Elmer LC 250 Eson Pce, tip kolon: PLgel (izdelovalec Polymer Laboratories), topilo: tetrahidrofur, pretok: 1 ml/min, detektorja: LC 235 DAD (le za polistiren) in LC 30 RID.

## 3 Rezultati in razprava

Fotopolimerizacija S, MMA in EA z disulfidi uspešno poteka v molskih razmerjih okrog 1000:1, z reakcijskimi časi nekaj ur in pri sobni temperaturi ob prepihanju s suhim argonom. Najmanj reaktiven je stiren, pri katerem je za izkoristke do 10 % potrebno povišati temperaturo na 35°C. Pri 20°C je EA mnogo reaktivnejši od MMA, saj reakcijska zmes v nekaterih primerih želira že po dveh urah. Številčna povprečja molskih mas PS so do 13.000, PMMA do 68.000 in PEA preko 120.000 (tabela 1). Z aromatskimi disulfidi dosežemo večje izkoristke in višje molske mase kot z alifatskimi.

Vpliv temperature na fotopolimerizacijo je očitni pri vseh treh monomerih, s tem da PEA pri 20°C že želira, PS pa ima komaj opazne izkoristke. Najboljši odziv na spremembo temperature je pri PMMA, pri katerem se od 20 do 35°C molske mase podvojijo, izkoristek pa početrvi (tabela 2).

Začetna koncentracija disulfida v raztopini monomera vpliva na izkoristek in molske mase produkta. V stirenu ni problemov s topnostjo aromatskih iniciatorjev in desetkrat večja koncentracija iniciatorja pomeni večji izkoristek in manjše molske mase PS (tabela 3). V MMA lahko največ podvojimo količino aromatskega disulfida, vendar taka koncentracija zmanjša obseg reakcije, pri EA pa poleg tega poveča delež netopnega, torej zamreženega produkta.

Časovni potek psevdožive radikalske polimerizacije S, MMA in EA kaže, da najhitreje reagira EA, daleč počasneje pa stiren (slika 1). Krivulje odvisnosti številčnega povprečja molskih mas od izkoristka reakcije so pri vseh treh podobne oblike: hitrejše naraščanje prve pol ure, nato pa počasnejše (pri PS od 0,4 %, pri PMMA od 2 %, pri PEA od 5 % pretvorbe monomera). Pri vseh monomerih se torej tudi molske mase povečujejo ves čas reakcije. Pri večjih molskih masah polimerov je manjši delež iniciatorskih koncev (slika 2).

Pogoj za ovrednotenje psevdoživosti polimerov je reaktivnost v prvi stopnji sintetiziranih makroiniciatorjev, PS, PMMA in PEA, od katerih le za PEA nismo dokazali nadaljnje reaktivnosti. Najbolj kompatibilen makroiniciator je PMMA, ki znatno ni reagiral le s stirenom, pa še to bolj zaradi majhne reaktivnosti slednjega, kar smo dokazali z naključno kopolimerizacijo obeh monomerov.

Zaradi dobrih uporabnih možnosti in predvsem uspešnih in raznovrstnih blok-kopolimerov smo najbolj raziskali reakcijo MMA na PS. Predvsem v sistemih z



**Tabela 1.** Polimerizacija stirena, MMA in EA z različnimi iniciatorji v masi pri 20°C; molško razmerje mon.:inic. = 1000:1 za stiren in MMA ter 500:1 za EA.

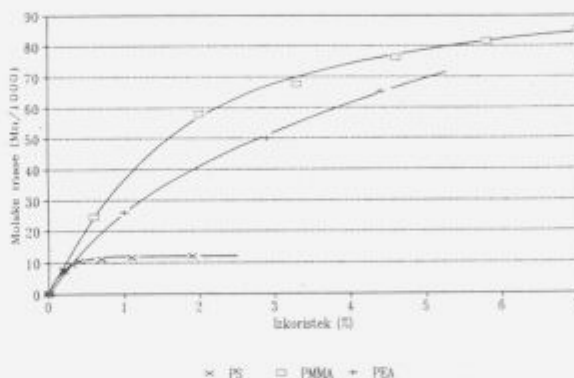
inic.	stiren		MMA		EA	
	izk. (%)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	izk.(%)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	izk.(%)	$\bar{M}_n$ (g/mol)
TCPD	2,9	9800	10,0	43700	25,3*	123000
DPD	2,0	6000	9,8	33600	18,8*	52800
4APD	2,2	10800	10,0	36600	0,6	24400
2APD	2,0	8600	9,9	31000	0,1	-
TMTD	1,0	12500	6,0	33500	2,1	128300
DMD	0,1	4700	3,2	86500	6,5	65700
BMD	0,1	-	3,2	35500	16,0	72000
DBD	0,1	-	2,1	13400	6,0	31000
DFD	0,1	-	0,6	31700	1,4	10000
NPD	0,1	-	2,5	60600	0,3	18000
brez	0,0	-	1,1	137500	0,0	-

\* reakcija prekinjena po 2 h zaradi želiranja

**Tabela 2.** Vpliv temperature reakcije na polimerizacijo stirena in MMA z DPD v masi po 4 h reakcije; molško razmerje mon.:inic. = 1000:1.

T(°C)	stiren		MMA	
	izk.(%)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	izk.(%)	$\bar{M}_n$ (g/mol)
20	2,0	6000	6,7	33600
25	3,6	7700	8,2	40800
30	4,7	8200	18,6	58500
35	4,6	10500	27,7	64300

aromatskimi iniciatorji smo s spreminjanjem začetne molske mase PS in časa reakcije uspeli sintetizirati blok-kopolimere z različnimi dolžinami posameznih verig, razmerjem med monomeroma, končnimi molskimi masami in iniciatorskimi konci verige. Dosežene molske mase blok-kopolimerov so lahko večje od molskih mas homopolimera, vedno pa so večje od molskih mas PS-makroiniciatorjev (slika 3).



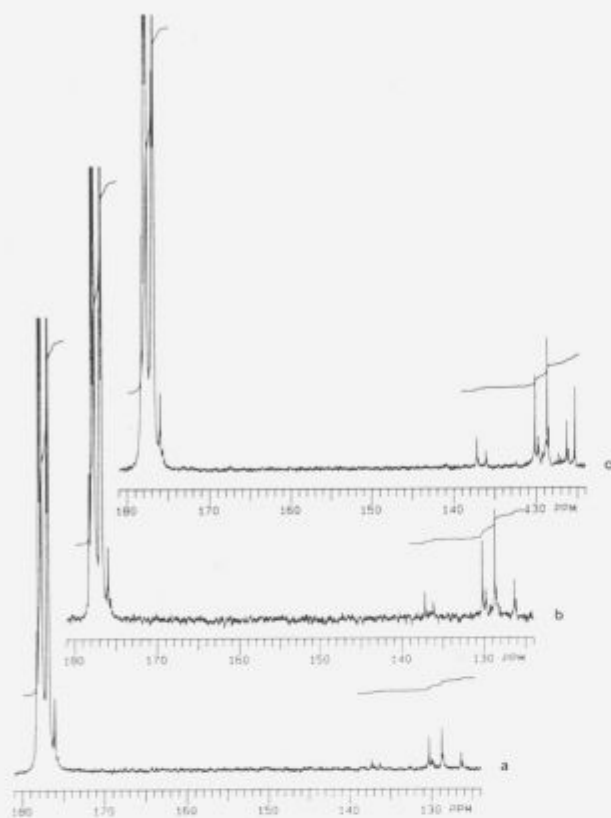
**Slika 1.** Časovni potek fotopolimerizacije stirena, MMA in EA s TCPD (molško razmerje 1000:1) pri 20°C.

**Figure 1.** The course of photopolymerization of styrene, MMA and EA with TCPD (molar ratio 1000:1) at 20°C.

**Tabela 3.** Vpliv začetne koncentracije posameznih iniciatorjev na polimerizacijo stirena v masi po 4 h reakcije pri 20°C.

mol.raz. mon.:inic.	TCPD		DPD		4APD	
	izkor. (%)	$\bar{M}_n$	izkor. (%)	$\bar{M}_n$	izkor. (%)	$\bar{M}_n$
2000:1	2,8	10100	2,4	9200	2,1	10500
1000:1	2,9	9800	2,0	8300	2,2	10800
500:1	3,1	6100	3,1	6800	2,9	10000
250:1	3,9	4900	3,2	5500	3,2	8100
100:1	4,9	5200*	3,4	6700	-	-

\* molško razmerje monomer:iniciator = 140:1



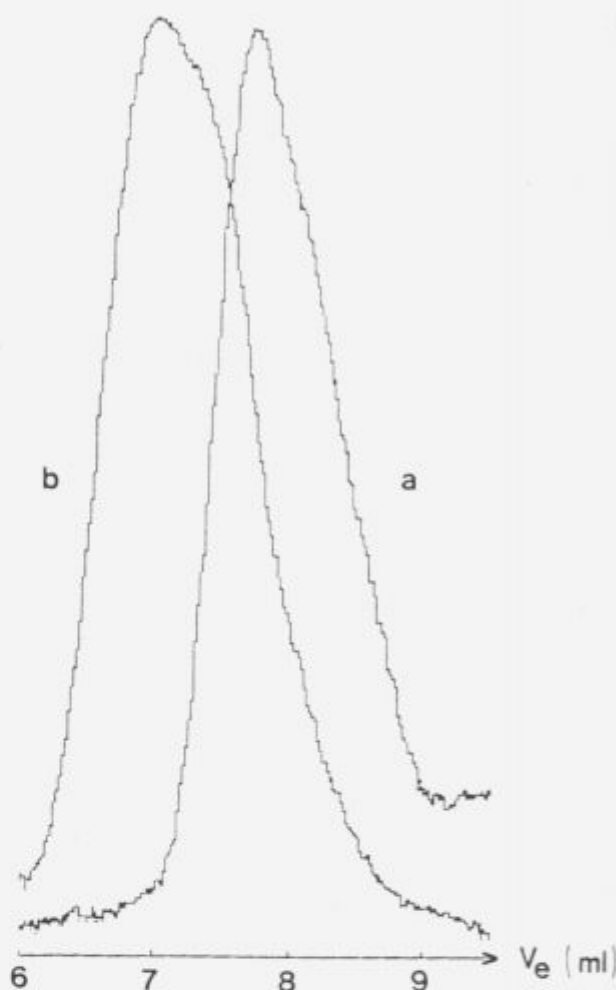
Slika 2. Aromatski in karbonilni del  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrov PEA / DPD z različnimi molskimi masami  $M_n$ : a) 99.900, b) 86.100, c) 36.700.

Figure 2. Aromatic and carbonyl region of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of PEA / DPD with various molecular weights  $M_n$ : a) 99.900, b) 86.100, c) 36.700.

Taktičnost PS in PMMA smo določili s  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopijo (za PEA ni razcepljenih signalov). Konfiguracijo PS smo določili iz metilenske skupine ter  $\text{C}_\beta$ -atoma v iniciatorskem koncu 4APD in po Bernoullijevi metodi izračunali  $P_i = 0,57$ . Konfiguracijo PMMA smo določili z analizo metilne (tudi  $^1\text{H}$ -NMR) in karbonilne skupine ter kvaternega ogljika<sup>4</sup>. Delež sindiotaktičnih diad je na različnih skupinah in za različne vzorce med 0,77 in 0,85, manjši pri PMMA, vezanih na PS-makroiniciator, ki povzroči, da je taktičnost PMMA bolj podobna taktičnosti PS.

#### 4 Zaključek

Perspektive psevdožive radikalne fotopolimerizacije z disulfidi so v smereh uporabe različnih novih monomerov in njihove kombinacije za tvorbo blokov. Z dovolj reaktivnimi in ustrezno substituiranimi disulfidi je mogoče sintetizirati polimere, ki imajo na koncih verige različne funkcionalne skupine, ki jih lahko uporabimo npr. za kondenzacijo z drugimi verigami ali za vezavo polimera na izbrani nosilec. Z ustreznimi monomeri, ki vsebujejo dobre izstopajoče skupine (npr. I, Br, Cl), lahko sintetiziramo cepljene psevdožive radikalne kopolimere.



Slika 3. GPC kromatograma blok-kopolimerizacije po prvi (a: PS / 4APD) in drugi (b: PMMA na PS/4APD) stopnji pri 20°C

Figure 3. GPC chromatograms of block-copolymerization after the first (a: PS / 4APD) and after the second (b: PMMA upon PS/4APD) step at 20°C.

#### 5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

#### 6 Literatura

- 1 M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2656
- 2 T. Otsu, M. Yoshida, Role of Initiator-Transfer Agent-Terminator (Iniferter) in Radical Polymerizations: Polymer Design by Organic Disulfides as Iniferters,

Makromol.Chem., Rapid Commun., 3 (1982) 127

<sup>3</sup> H.J.Harwood, Living Polymer Systems, Radical Polymerization, str. 429-437, v Encycl.Polym.Sci.Eng., Suppl.Vol., editor J.I.Kroschwitz, Wiley, New York, 1990

<sup>4</sup> M.Opresnik, Fotokemijska sinteza in karakterizacija psevdoživih radikalnih polimerov z disulfidnimi iniferterji, Doktorska disertacija, FNT Ljubljana, v pripravi



# Polimerizacija metil metakrilata s PVC-ksantantnim makroiniciatorjem

## Polymerization of Methyl Methacrylate Using PVC-xanthate Macroinitiator

F.Šemen, M.Huskić, A.Šebenik, Univerza v Ljubljani, Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo.

*Iz raztopine PVC in kalijevega n-propil ksantata smo sintetizirali PVC-ksantatni makroiniciator. Na makroiniciator smo pri različnih temperaturah, razmerjih reaktantov in časih polimerizacije pod vplivom UV svetlobe cepili metil metakrilat. Z ekstrakcijo z etanolom smo določili delež homopolimera. Makroiniciator, kopolimer in homopolimer smo opredelili z UV in NMR spektroskopijo.*

*Ključne besede: PVC, ksantat, metil metakrilat, polimerizacija, UV, NMR*

*The PVC-xanthate macroinitiator was synthesized from the THF/acetone solution of PVC and potassium n-propyl xanthate. With UV radiation methyl methacrylate was grafted onto the macroinitiator at different temperatures, times and with different ratios between reactants. The homopolymer was extracted with ethanol. The structure of macroinitiator, homopolymer and copolymer was determined by UV and NMR spectroscopy.*

*Key words: PVC, xanthate, methyl methacrylate, polymerization, UV, NMR*

### 1 Uvod

V zadnjem desetletju potekajo intenzivne raziskave na področju sinteze reaktivnih oziroma živih polimerov s katerimi lahko načrtujemo strukturo in uporabne lastnosti polimerov. Polimerizacije potekajo po radikalskem, kationskem ali anionskem mehanizmu. Pri tem se vse več pozornosti posveča radikalskemu mehanizmu. Velik del raziskav na področju radikalske polimerizacije poteka z žveplovimi spojinami, dialkil ditiokarbamati, ter substituiranimi alifatskimi in aromatskimi disulfidi<sup>1-5</sup>.

Ugotovili so, da reakcije potekajo večinoma po psevdoživem mehanizmu in, da spojine istočasno delujejo kot iniciatorji, prenašalci aktivnega mesta in zaključevalci verige.

Ksantati so organske žveplove spojine, katere so že uspešno uporabili kot iniciatorje za polimerizacijo nekaterih homopolimerov<sup>6-8</sup>. Največ raziskav pa poteka na kopolimerizaciji ksantirane celuloze z različnimi monomeri.

PVC v suspenziji ali raztopini reagira s kalijevimi ali natrijevimi ksantati in tiolati. Reakcija poteka po  $S_N2$  mehanizmu<sup>9-11</sup>. Pri tem se spremenijo fizikalne in termične lastnosti PVC.

### 2 Eksperimentalni del

#### 2.1 Sinteza PVC-ksantatnega makroiniciatorja:

20g PVC smo raztopili v 100g tetrahidrofurana (THF),

kalijev propilksantat pa v zmesi 50g THF in 50g acetona ter ga dodali raztopini PVC. Reakcija je potekala 24 ur pri 40°C, nato smo dobljeni makroiniciator oborili z destilirano vodo ter ga dvakrat čistili s ponovnim raztapljanjem v THF in obarjanjem z vodo.

#### 2.2 Polimerizacija metil metakrilata:

V kvarčno epruveto smo zatehtali 0.75g makroiniciatorja in ga raztopili v 8g THF. Dodali smo MMA v razmerju 1:1 in 1:5 glede na makroiniciator. Raztopino smo zamrznili v tekočem dušiku in vakuumirali. Polimerizirali smo v termostatu pri 30°C in 40°C z UV svetlobo valovne dolžine 254 nm. Po 4, 10 in 24 urah smo reakcijo prekinili z obarjanjem v heptanu.

Nekatere od tako dobljenih kopolimerov smo uporabili kot makroiniciatorje za ponovno polimerizacijo le, da smo zatehtali ustrezno večjo količino kopolimera. S tem smo ob predpostavki živega mehanizma obdržali enako razmerje med monomerom in številom aktivnih delcev.

#### 2.3 Analize:

Makroiniciator in kopolimere smo raztopili v destiliranem THF v koncentraciji 0.5 mg/g in posneli UV spektre v območju 400-200 nm.

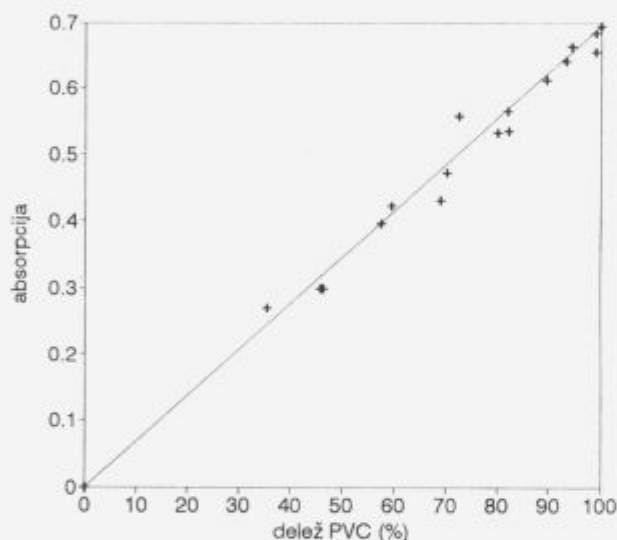
<sup>1</sup>H in <sup>13</sup>C NMR spektre smo snemali v raztopini devteriranega THF na Varian VXR 300 spektrometru.

Ekstrahirali smo v Soxlet aparatu.

### 3 Rezultati in diskusija

Ksantirani PVC ima v UV območju signal na 280 nm, katerega intenziteta je odvisna od količine vezanega ksantata. Ker je signal kalijevega ksantata pri 300 nm, lahko z UV spektroskopijo določamo tako delež vezanega ksantata kot tudi čistočo. Intenziteta uporabljenega makroinicijatorja je 0.7 kar pomeni, da je 0.9% Cl atomov zamenjanih z ksantatno skupino. Za izračun smo uporabili umeritveno krivuljo s-metil o-etil ksantata,  $\epsilon = 11300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Do enakega rezultata smo prišli tudi z  $^1\text{H}$ NMR spektroskopijo.

Z analizo kopolimerov smo ugotovili linearno zmanjševanje intenzitete z manjšanjem deleža PVC (Slika 1). To kaže na ohranjanje števila aktivnih delcev med polimerizacijo. Rahel signal smo zasledili tudi v etanolnem ekstraktu.



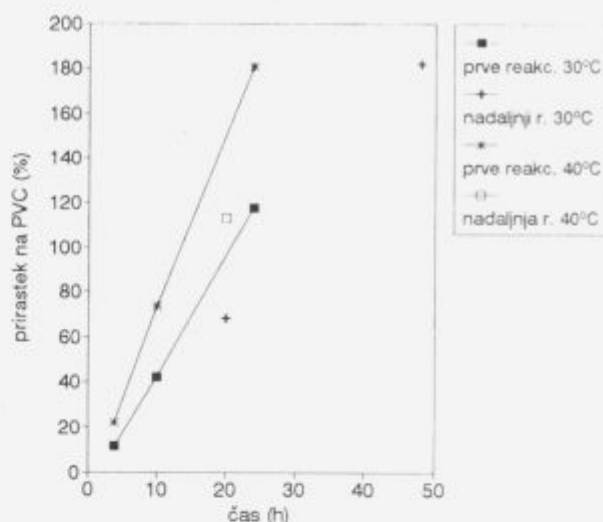
Slika 1: Odvisnost absorpcije UV svetlobe ( $\lambda=280 \text{ nm}$ ) od deleža PVC makroinicijatorja v kopolimerih.

Figure 1: The dependence of absorption of UV light ( $\lambda=280 \text{ nm}$ ) on content of macroinitiator in copolymer.

Slika 2 prikazuje odvisnost prirastka mase glede na PVC pri razmerju PVC : MMA = 1 : 5. V prvi stopnji vidimo linearno odvisnost od časa reakcije, medtem ko rezultati druge stopnje odstopajo. Prirastki so nižji od pričakovanih, kar lahko razložimo z zmanjšanjem števila aktivnih mest ali manjši absolutni koncentraciji MMA. Vidimo tudi, da je potreben določen čas da reakcija steče. Pri razmerju 1:1 je najvišji prirastek 25%.

Namen ekstrakcije je bil ločitev homopolimera od kopolimera in preostanka nezreagirane PVC. PMMA je popolnoma topen v 96% alkoholu in acetonu, višjemolekularni PVC pa je topen le v THF. Rezultati v tabeli 1 kažejo, nizko stopnjo homopolimerizacije v prvi stopnji reakcije in veliko večjo v drugi.

Z NMR spektroskopijo smo analizirali PVC, makroini-



Slika 2: Prirastki na PVC v odvisnosti od časa reakcije. Masno razmerje reaktantov PVC : MMA = 1 : 5, temperatura 30°C in 40°C.

Figure 2: The increase of the yield in dependence on the polymerization time. Weight ratio PVC : MMA = 1 : 5, T=30°C and 40°C. (■\*) first reaction, (□+) second reaction.

ciator, kopolimere in ekstrakte. Potrdili smo potek predvidene reakcije ksantiranja PVC in ugotovili, da poteka tudi stranska reakcija. V  $^1\text{H}$  spektru makroinicijatorja je triplet pri 0.9 ppm, ki je posledica stranske reakcije, kvartet metilne skupine ksantata pri 1 ppm,  $\text{CH}_2$  skupina je delno prekrita s signalom THF, medtem ko je signal  $\text{CH}_2\text{-O-}$  skupine popolnoma prekrit s signalom metinske skupine PVC. Povezavo teh treh signalov smo nedvoumno ugotovili z 2D COSY tehniko. Nastanek kvarteta si razlagamo z različno sterično vezavo ksantata na PVC. Zaradi različne okolice vezave dobimo dva tripleta, ki se delno prekrivata in tvorita kvartet. Stranska reakcija je zamreževanje, kar smo opazili pri merjenju molskih mas z GPC. Zaradi nastanka mikrogela merjenja niso bila mogoča.

Z NMR spektrom etanolnega ekstrakta smo potrdili vsebnost homopolimera nismo pa zaznali ksantatne skupine, kljub temu, da je opazna v UV spektru. Razlog za to je v premajhni količini ksantata. Spektri acetonske in THF faze kažejo, da se poskus ločitve kopolimera od morebiti neizreagirane PVC z acetonsko ekstrakcijo ni posrečil. Obe fazi vsebujeta kopolimer, le da je v acetonski fazi večji delež PMMA.

Tabela 1: Deleži posameznih faz ekstrahiranih vzorcev

VZOREC T(°C) / PVC : MMA / t(h)	DELEŽ PVC (%)	ETANOLNA F. (%)	ACETON. F. (%)	THF F. (%)
PVC-nPX	100	0,8	23,4	75,8
40/1:5/24	23,6	6,1	49,2	44,7
30/1:5/24	46,0	4,9	48,3	46,8
40/1:1/24	80,1	10,3	36,5	53,2
30/1:1/24	82,1	12,5	26,2	61,3
40/1:5/4	82,0	5,7	29,5	64,8
30/1:5/4	89,6	1,7	28,4	69,9
40/1:1/4	99,0	1,7	29,1	69,2
30/1:1/4	99,0	2,2	26,1	71,7
30/1:5/24+24	35,5	37,7	27,7	34,6
40/1:5/10+10	46,5	28,4	25,0	46,6
30/1:5/10+10	59,5	26,2	27,2	46,6

#### 4 Zaključki

S ksantiranjem PVC dobimo makroinicijator, katerega lahko uspešno uporabimo za sintezo kopolimerov. Ker se ohranja količina aktivnih delcev sklepamo na psevdoživi mehanizem. Pri obsevanju z UV svetlobo pride do razpada C-S vezi med PVC in ksantatom. Na nastale radikale se veže monomer (M) tako, da nastane cepljeni kopolimer C-M-S. Labilna vez se tako ohranja med reakcijo. Vse sklopitve po psevdoživem mehanizmu niso uspešne, zato poteka tudi homopolimerizacija.

#### 5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

#### 6 Literatura

- Y. Yagci, W. Schnabel: Light induced synthesis of block and graft copolymers, *Prog. polym. Sci.*, 15 551 1990
- A. Kuriyama, T. Otsu: Living radical polymerization of MMA with a tetrafunctional photoiniferter: Synthesis of a star polymer, *Polymer Journal*, 16 511 1984
- T. Otsu, T. Ogawa, T. Yamamoto, Solid-phase block copolymer synthesis by the iniferter technique, *Macromolecules*, 19 2087 1986
- M. Niwa, T. Matsumoto, H. Izumi, Kinetics of the photopolymerization of vinyl monomers by bis (isopropylxanthogen) disulfide. Design of block copolymers, *J. Macrom. Sci. Chem. A* 24 567 1987
- C. Van Kerckhoven, H. Van den Broeck, G. Smets, J. Huybrechts Dithiocarbamate telechelic polymers: Synthesis and block copolymerization, *Makromol. Chem.* 192 101 1991
- Y. Okada, T. Nakano, Y. Oono, Polymerization of MMA using O-ethyl dithiocarbonate-formic acid as an initiator, *Kobunshi Ronbunshu* 40 479 1983

- H. Yamakawa, S. Ozoe, Alkyl xanthate, production thereof, photo-polymerization initiator and polymerization employing the same, *Eur. pat. appl.*, 16 pp, 1991
- S. Aksoy, M. Balkan, K. Alyürük, Polymerization of propylene oxide and copolymerization of CS<sub>2</sub> and propylene oxide with xanthate salts, *Eur. Polym. J.* 25 935 1989
- S. Marian, G. Levin, Modification of PVC in solution or suspension by nucleophilic substitution, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 3295 1981
- G. Martinez, C. Mijangos, P. Terroba, J. Millán, Stereoselective substitution on PVC using phase transfer catalysts, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 26 1629 1988
- M. Takeishi, Y. Naito, M. Okawara, Surfactant effects on heterogeneous polymer reaction: Nucleophilic substitution of PVC in water, *Angew. Makromol. Chem.* 28 111 1973





## Analiza prehodnega pojava pri merjenju lezenja viskoelastičnih materialov

### Analysis of the Transient Phenomena in Creep Experiment of Viscoelastic Materials

R. Cvelbar, I. Emri, *Fakulteta za strojništvo, Laboratorij za eksperimentalno mehaniko, Aškerčeva 6, Ljubljana*

*Predstavljena je analiza prehodnega pojava pri izvedbi meritve modula lezenja viskoelastičnih materialov. Merilni sistem je popisan s šestmasnim mehanskim modelom. Pripadajoča diferencialna enačba je rešena za primer začetnih in robnih pogojev, ki zadovoljivo opišejo razmere v fazi obremenjevanja preizkušanca. Izdelan je kriterij (model), ki omogoča optimalno izbiro hitrosti (časa) obremenjevanja. Kriterij je eksperimentalno preverjen. Primerjava meritev s teoretičnim popisom prehodnega pojava potrjuje pravilnost postavljenega modela.*

*Ključne besede: Lezenje, relaksacija, prehodni pojavi, dinamika*

*The analysis of transient phenomenon in creep experiment of viscoelastic materials is presented. The testing apparatus has been modeled as mechanical system with six degree of freedom. The derived differential equation of motion has been solved for prescribed boundary and initial conditions.*

*An simple criterion, which enables selection of the optimal speed of loading, has been developed. The proposed criterion has been tested experimentally. The comparison of the theoretical and experimental results has confirmed the correctness of the analytical model.*

*Key words: Creep, relaxation, transient phenomena, dynamics*

#### 1 Uvod

Polimerni in kompozitni materiali postajajo vse pomembnejši tudi in inženirskih področjih. Uporaba teh viskoelastičnih materialov za izdelavo konstrukcijskih elementov, obremenjenih s temperaturo, vlago in/ali mehansko obremenitvijo, zahteva dobro poznavanje njihovih mehanskih lastnosti. Mehanske lastnosti viskoelastičnih materialov pri konstantnih robnih pogojih popisujejo materialne funkcije; v primeru strižne obremenitve sta to funkciji (modula) lezenja  $J(t)$  in relaksacije  $G(t)$ . Modula sta definirana kot odziv materiala na koračno obremenitev, ki je za modul lezenja napetost in za modul relaksacije deformacija<sup>1-2</sup>. V nadaljevanju se bomo omejili na analizo procesa merjenja modula lezenja pri strižni obremenitvi.

Lezenje tipičnega konstrukcijskega materiala (konstrukcijski materiali so običajno zamreženi), izpostavljenega obremenitvi, se pri sobni temperaturi po približno  $10^9$  sekund (cca. 10 let) praviloma stabilizira. Merjenje modula znotraj takega časovnega intervala je v praksi zelo težko izvedljivo in to iz dveh razlogov. Prvič: v fazi tehnološkega postopka je material izpostavljen obremenitvam v obliki hitrih sprememb temperature in tlaka, kar ima za posledico počasno spreminjanje vseh fizikalnih lastnosti materiala; fenomen poz-

namo kot fizikalno staranje materiala<sup>3</sup>. Pojav je posebno izrazit v bližini temperature faznega prehoda. V primeru merjenja funkcije lezenja v daljšem časovnem intervalu bo prišlo do interakcije obeh procesov. Rezultati, ki jih dobimo, so zato neuporabni. Drugič: natančno vzdrževanje konstantnih izotermnih in vlažnostnih pogojev pri tako dolgi meritvi je tehnično izjemno zahtevna naloga. Obema problemoma se izognemo z uporabo principa superpozicije časa in temperature<sup>4</sup>. V skladu s tem principom izvršimo meritve znotraj krajših časovnih intervalov pri različnih temperaturah. Tako dobljene segmente nato premaknemo vzdolž logaritemske-časovne skale in konstruiramo sumarno krivuljo-funkcijo lezenja. Da se izognemo opisanim težavam morajo biti posamezne meritve ustrezno kratke; optimalna dolžina posameznega segmenta je okoli štiri dekade.

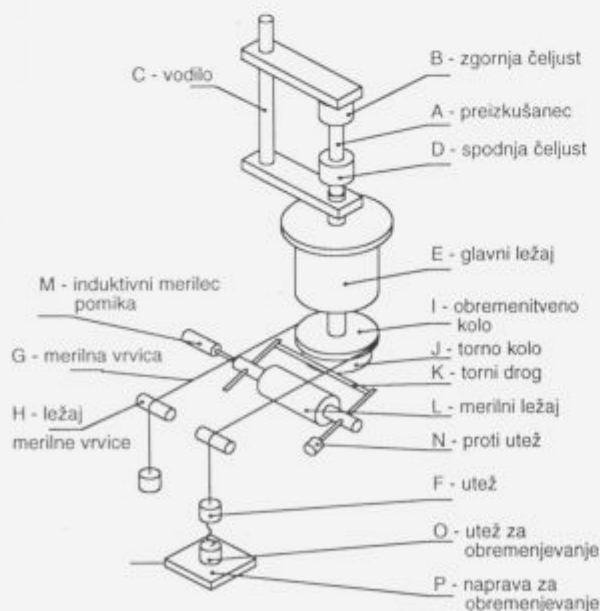
Zahtevo po čim "krajši" meritvi, lahko izpolnimo tako, da čas meritve premaknemo čim dalj v smeri negativne logaritemske skale. V realnem času to pomeni, da moramo pričeti z merjenjem čim bližje trenutku  $t = 0$ , ko obremenimo preizkušane. Če bi z merjenjem pričeli v trenutku  $t = 10^{-4}$  sekunde, bi štiri dekade dolgo meritev izvedli že v eni sekundi. Na žalost te zahteve ni mogoče enostavno izpolniti, ker naletimo na vrsto problemov. Nekaj teh problemov je analiziranih v nadaljevanju.

## 2 Opis problema

V skladu z linearno teorijo viskoelastičnosti je strižni modul lezenja  $J(t)$  definiran kot odziv materiala na koračno obremenitev v obliki strižne napetosti. Koračne obremenitve v praksi ne moremo izvesti, zato jo simuliramo z ramp funkcijo, i.e., preizkušane obremenimo do željenega napetostnega stanja  $\sigma_0$  izbrano hitrostjo  $\dot{\sigma}_0 = \sigma_0 / t_0$ , kjer je  $t_0$  čas obremenjevanja. Začetni del meritve je zaradi te zamenjave do časa, pri katerem je odziv sistema na obremenitev v obliki ramp funkcije enak odzivu, ki ga dobimo pri koračni obremenitvi, neuporaben <sup>5</sup>. S povečevanjem hitrosti obremenjevanja se ta časovni interval neuporabne meritve zmanjšuje proti nič.

Istočasno rast hitrosti obremenjevanja povečuje lastno nihanje preizkušanca in merilne naprave. Tako nastopi območje prehodnega pojava, znotraj katerega so rezultati meritve neuporabni. Z zmanjševanjem hitrosti obremenjevanja se bo intenziteta nihanja zmanjševala proti nič.

Napaka meritve je torej sestavljena iz napake zaradi zamenjave obremenitve v obliki koračne funkcije z ramp funkcijo in napake, ki se pojavi zaradi nihanja celotnega merilnega sistema. Časovni interval, znotraj katerega so rezultati meritve neuporabni, je torej pogojen z obema pojavoma. Če hitrost obremenjevanja povečujemo, bo prevladovala napaka zaradi nihanja sistema, v primeru zmanjševanja hitrosti obremenjevanja pa napaka zaradi zamenjave koračne funkcije obremenitve z ramp funkcijo. Prvi problem je čisto teoretične narave (izhaja iz definicije modula lezenja), zato je za samo izvedbo meritve pomembnejši problem prehodnega pojava, i.e., problem nihanja celotnega merilnega sistema.



Slika 1. Shema naprave za merjenje lezenja.  
Figure 1. Schematic of the apparatus for creep compliance measurements.

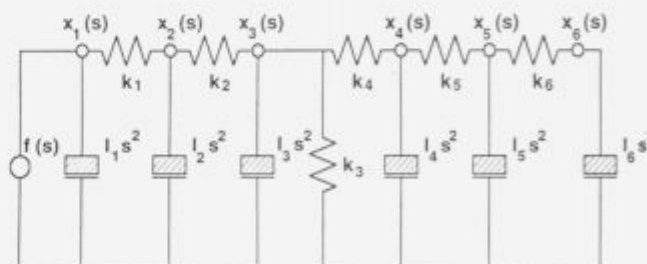
V nadaljevanju je podana analiza prehodnega pojava pri merjenju strižnega modula lezenja za merilne naprave, pri katerih je obremenitev realizirana s pomočjo uteži. Predstavljen je analitični model, ki omogoča izbiro optimalnega časa obremenjevanja danega preizkušanca. Kot primer je analiziran prehodni pojav na merilni napravi-torziometru, ki je bil razvit in izdelan v laboratoriju, kjer delata avtorja tega prispevka <sup>6</sup>.

## 3 Opis merilne naprave in mehanskega modela

Na sliki 1 je shematično prikazan primer naprave za merjenje strižnega modula lezenja, kjer je torzijska obremenitev realizirana s pomočjo uteži.

Na shemi je prikazan samo tisti del naprave, ki služi za ustvarjanje torzijskega momenta in merjenje deformacije preizkušanca. Ostali deli merilne naprave (komora za zagotavljanje izotermnih in konstantnih vlažnostnih pogojev ter sistem za zbiranje podatkov), ki ne vplivajo na potek prehodnega pojava, niso prikazani. Detaljni opis celotne naprave je podan drugje <sup>6</sup>.

Mehanski model merilne naprave je prikazan na sliki 2.  $I_1$  in  $I_5$  popisujeta vpliv uteži za napenjanje vrvice,  $I_2$  in  $I_4$  vpliv masnih vztrajnostnih momentov ležajev vrvice,  $I_6$  maso za obremenjevanje,  $I_3$  pa masni vztrajnostni moment elementov, na katere je vpet preizkušane (na sliki 1 so ti elementi označeni z D, E, I, J, K, L, M in N).  $k_1, k_2, k_4, k_5$ , in  $k_6$  so togosti posameznih delov merilne vrvice med masnimi elementi.  $k_3$  predstavlja torzijsko togost preizkušanca, ki je bil jeklena paličica (elastično telo) konstantne togosti, ker nas zanimajo dinamične lastnosti merilne naprave.



Slika 2. Mehanski model naprave za merjenje lezenja.  
Figure 2. Mechanical model diagram of the creep apparatus.

## 4 Analitična določitev kriterija za izbiro optimalne hitrosti obremenjevanja

Gibalna enačba opisane naprave je v Laplace-ovem prostoru podana v obliki,

$$s^2 [I] \{x(s)\} [k] \{x(s)\} = \{f(s)\} \quad (1)$$

kjer je  $[I]$  masna matrika,  $\{x(s)\}$  vektor generaliziranih pomikov,  $[k]$  togostna matrika in  $\{f(s)\}$  vektor generaliziranih vzbujevalnih sil.

Obremenitev preizkušanca s torzijskim momentom izvedemo z maso  $I_6$ , ki jo spustimo z napravo za spuščanje. Sistem je ob času nič in v fazi obremenjevanja izpostavljen razmeram, ki jih popisuje komplet robnih in začetnih pogojev za časovni interval  $0 \leq t \leq t_0$ :

začetni pogoji:

$$\text{- začetni pomiki } x_{0i} = 0; i = 1, 2, \dots, 6;$$

$$\text{- začetne hitrosti } \dot{x}_{0i} = 0; i = 1, 2, \dots, 6; \quad (2)$$

robni pogoji:

$$\text{- sile vzbujanja } F_{0i} = 0; i = 1, 2, \dots, 5;$$

$$F_{06} = I_6 g \frac{t}{t_0}$$

Rešitve enačbe (1), i.e. pomiki mas za časovni interval  $0 \leq t \leq t_0$  (faza obremenjevanja) in njeni odvodi, dajo začetne pogoje pri času  $t_0$  za nadaljnji izračun pomikov v času  $t \geq t_0$ . Robni pogoji sil vzbujanja za prvih pet mas ostanejo nespremenjeni, robni pogoj šeste pa je  $F_{06} = I_6 g$ .

Ko rešimo sistem za čas  $t \geq t_0$  in če zanemarimo vpliv višjih lastnih frekvenc, ker prispevajo manj kot 2%<sup>7</sup>, dobimo rešitev za deformacijo preizkušanca:

$$x_3(t) = m_{31} \frac{\bar{F}_{01}}{K_{11}} \left( 1 + \frac{\sin(\omega_1(t-t_0)) - \sin(\omega_1 t)}{\omega_1 t_0} \right) \quad (3)$$

kjer je  $m_{31}$  element modalne matrike  $[M]$ ,  $\omega_1$  je prva (najnižja) lastna frekvenca,  $\bar{K}_{11}$  je element togostne matrike,  $\bar{F}_{01}$  pa sila vzbujanja prve mase v sistemu glavnih koordinat.

Kot merilo intenzitete prehodnega pojava definiramo koeficient

$$A_{pr}(t_0) = \left| \frac{x_{3,max} - x_{3,st}}{x_{3,st}} \right| = \left| \frac{2 \sin(0.5 \omega_1 t_0)}{\omega_1 t_0} \right| \quad (4)$$

kjer je  $x_{3,max} = \text{MAX}\{x_3(t)\}$ ,  $x_{3,st}$  pa velikost statične deformacije preizkušanca pri dani obremenitvi.

Spreminjanje intenzitete prehodnega pojava (stopnje prenihanja) v odvisnosti od časa obremenjevanja je na sliki 3 prikazano s črtkano črto. Na isti sliki je s polno črto prikazana tudi ovojnica funkcije (4), ki povezuje točke največjih odstopanj. Enačba ovojnice je

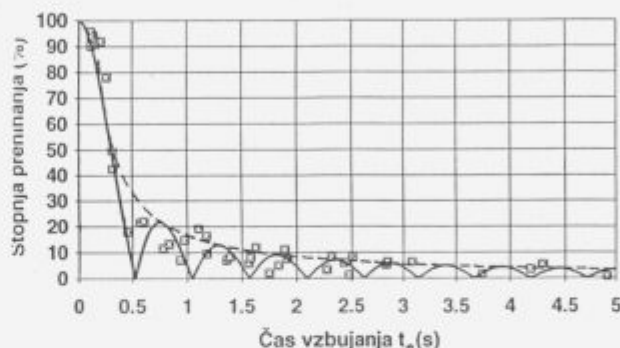
$$A_{pr,max}(t_0) = \frac{2}{\omega_1 t_0} \quad (5)$$

in predstavlja kriterij za izbiro optimalne hitrosti obremenjevanja preizkušanca. Analiza postavljenega kriterija in primerjava z meritvami prehodnega pojava na napravi, opisani v poglavju 3, je podana v razpravi.

## 5 Eksperimentalna verifikacija modela

Predlagani kriterij za izbiro optimalne hitrosti obremenjevanja preizkušanca smo preverili na napravi za merjenje procesa lezenja torzijsko obremenjenih preizkušancev, predstavljeno v poglavju 3. Zanimale so nas dinamične karakteristike preizkuševalnega sistema, zato smo meritve izvedli z okroglim elastičnim kovinskim preizkušancem<sup>7</sup>, premera 1,47 mm in dolžine 57 mm. Na sliki 3 so prikazani rezultati meritev stopnje prenihanja (prvega prenihaja) v odvisnosti od časa obremenjevanja  $t_0$ . Masa obremenjevanja je bila enaka 22,56 grama.

Analitično določene stopnje prenihanja



Slika 3. Primerjava izmerjenih in izračunanih stopenj prenihanja.

Figure 3. Comparison of the measured and analytically predicted levels of overshooting.

## 6 Diskusija in sklep

Ovojnica na sliki 3, ki povezuje točke največjih odstopanj, prikazuje predikcijo stopnje prenihanja v odvisnosti od časa obremenjevanja. Enačba ovojnice (5) predstavlja kriterij za izbiro optimalnega časa obremenjevanja. Pri izbrani dopustni stopnji prenihanja lahko iz enačbe (5) izračunamo minimalni potrebni čas obremenjevanja. Iz oblik funkcij (4) in (5) predstavljenih na sliki 3, je razvidno, da bo dejanska analitično predpostavljena stopnja prenihanja (4) manjša ali pa enaka tisti, ki jo predpisuje predlagani kriterij (5).

Na sliki 3 so prikazani tudi rezultati meritev stopnje prvega prenihaja v odvisnosti od časa obremenjevanja  $t_0$ . Sistem za spuščanje uteži (masa 6) ni omogočal natančne izbire hitrosti obremenjevanja, zato rezultati meritev niso enakomerno porazdeljeni. Iz slike je razvidno, da so glede na analitično rešitev (4), prikazano s črtkano črto, izmerjene vrednosti zamaknjene. Do zamika pride zaradi prisotnosti dušenja, ki ga v analitični rešitvi nismo upoštevali. Na isti sliki je s polno črto vrisan tudi predlagani kriterij. Ujemanje z rezultati meritev je dobro.

Na osnovi predstavljene analize lahko sklenemo, da predlagani kriterij dobro popiše prehodni pojav in ga lahko uporabimo za določitev optimalne izbire časa (hitrosti) obremenjevanja pri izvedbi meritev lezenja. Ta kriterij bo kot nadgradnja vključen v programski paket za krmiljenje meritev torzijskega lezenja na predstavljeni napravi.

## 7 Literatura

- <sup>1</sup> N.W. Tschoegl. The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior, Springer-Verlag, Berlin, 1989
- <sup>2</sup> J.J. Aklonis, W.J. MacKnight. Introduction to Polymer Viscoelasticity, Second Edition, John Wiley and Sons, New York, 1983
- <sup>3</sup> L.C.E. Struik. Physical Ageing in Amorphous Polymers and Other Materials, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978
- <sup>4</sup> M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 77, 3701-3712 (1955)
- <sup>5</sup> I. Emri, Strojniški vestnik, 78, 140-146 (1985)
- <sup>6</sup> P. Metlikovič (Magistrska naloga). Analiza procesa lezenja viskoelastičnih materialov pod vplivom strižne obremenitve, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana, 1989
- <sup>7</sup> R. Cvelbar (Diplomska naloga), Analiza prehodnega pojava pri merjenju lezenja viskoelastičnih materialov, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana, 1992

# Reakcije različnih diizocianatov z bis(hidroksimetil)propionsko kislino

## Reaction of Different Diisocyanates with Bis (hydroxymethyl) propionic Acid

Emma Žagar, Majda Žigon, Tatjana Malavašič, *Kemijski Inštitut, Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana, Slovenija*

Pripravili smo modelne spojine iz diizocianata (TDI 80, 2,4-TDI, MDI, HDI, IPDI) in dimetilolpropionske kisline (DMPK) v ca. 50 ut% koncentraciji v *N,N*-dimetilformamidu (DMF) pri temperaturi od 85°C do 120°C. Kinetiko reakcije smo določili z IR-spektroskopijo tako, da smo spremljali koncentracijo izocianatnih skupin do ca. 90% obsega reakcije z merjenjem padanja intenzitete absorpcije izocianatne (N=C) valenčne vibracije pri 2280 cm<sup>-1</sup> s časom. Ugotovili smo, da je reakcija drugega reda do obsega reakcije okoli 80%. Sintetizirane modelne spojine smo opredelili s SEC kromatografijo in z <sup>1</sup>H in <sup>13</sup>C NMR spektroskopijo.

**Ključne besede:** poliuretani (PU), reakcijska kinetika, ionomeri.

*Model polyurethane (PU) compounds based on diisocyanate (TDI 80, 2,4-TDI, MDI, HDI, IPDI) and bis(hydroxymethyl)propionic acid (DMPA) were prepared in N,N-dimethylformamide (DMF) in concentration of about 50 wt% at temperatures from 85°C to 120°C. The kinetics of the reaction was followed up to 90% conversion by measuring the change in the infrared absorption intensity of the isocyanate (N=C) stretching band at 2280 cm<sup>-1</sup> with time. Investigated reactions followed the second order model reasonably up to about 80% of conversion. The synthesized model compounds were characterized by SEC and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.*

**Key words:** polyurethanes (PU), reaction kinetics, ionomers.

### 1 Uvod

Poliadiacijska reakcija med diizocianati in dioli do poliuretanov je zelo kompleksna. Predlagali so različne mehanizme reakcije, vendar je danes splošno sprejet Bakerjev<sup>1</sup>.

Podrobno smo raziskali vpliv topila na hitrost reakcije in ugotovili, da je konstanta hitrosti reakcije (k) v polarnih topilih močno odvisna od solvatacije reaktantov, aktivnih kompleksov in produktov, od sposobnosti topila, da tvori H-vez z alkoholom ali diizocianatom<sup>6,7</sup>, od asocijacije molekul alkohola v inertnih apolarnih topilih<sup>2,4</sup> in od dielektrične konstante topila (ε)<sup>2,5</sup>. Poleg topila na hitrost reakcije vplivajo tudi drugi faktorji kot so: struktura, koncentracija reaktantov in razmerje med njimi, prisoten katalizator, temperatura, viskoznost, sekundarne reakcije...<sup>1-3,9-12</sup>

Namen našega dela je bil ugotoviti reaktivnost različnih diizocianatov za reakcijo z ionskim podaljševalom bis(hidroksimetil)propionsko kislino (DMPK) v polarnem organskem topilu *N,N*-dimetilformamidu (DMF).

### 2 Eksperimentalno delo

#### 2.1 Materiali

2,4-Toluendiizocianat (2,4-TDI), Fluka; toluen diizocianat (TDI 80), mešanica izomer 2,4:2,6=80:20, Bayer; 4,4'-difenilmetan diizocianat (MDI), Bayer; 1,6-heksametilen diizocianat (HDI), Fluka; izoforondiizocianat (IPDI), Fluka; bis(hidroksimetil)propionska kislina (DMPK), p.a., Jansen; *N,N*-dimetilformamid (DMF), p.a., Merck Alkaloid.

#### 2.2 Metode

Modelne PU ionomere smo sintetizirali v ekvimolarnem razmerju v ca. 50 ut% koncentraciji v DMF v inertni dušikovi atmosferi. Temperatura reakcije je bila različna za različno reaktivne diizocianate in je navedena v tekstu k **sliki 1**. Temperaturo smo vzdrževali na ±0,5°C natančno. Potek reakcije smo spremljali z IR spektroskopijo preko upadanja intenzitete izocianatnega traku (N=C) pri 2280 cm<sup>-1</sup> relativno na CH trak pri 2940 cm<sup>-1</sup>. IR spektre smo posneli vsakih 15 min z infrardečim spektrofotometrom (IR) PERKIN ELMER 1420. Sintezo smo zaključili, ko je

signal izocianatne skupine izginil. Kinetiko reakcije smo določili z metodo po Feger, Mollis in MacKnightu<sup>12</sup>.

Sintetizirane modelne spojine smo očistili s preobarjanjem in raztopili v DMSO-d<sub>6</sub> (30 ut%), da smo kemijsko strukturo preverili z <sup>1</sup>H in <sup>13</sup>C NMR spektroskopijo. Snemali smo na aparatu Varian VXR 300. Pogoji snemanja so navedeni na **sliki 3**.

Poprečja molskih mas sintetiziranih produktov smo izmerili z gelsko porazdelitveno kromatografijo (SEC) relativno na polistirenske standarde. Snemali smo na PERKIN ELMER tekočinskem kromatografu z detektorjema UV LC-235 DAD in diferenčnim refraktometrom LC-30. Uporabili smo predkolono in MIXED PL gel kolono (30cm × 7mm) z velikostjo delcev 4-5 μm, proizvajalca Polymer Laboratories. Hitrost pretoka topila tetrahidrofurana (THF) je bila 1 ml/min.

Stitracijo COOH skupin pokončani reakciji smo preverili, da te niso zreagirale z NCO skupinami.

### 3 Rezultati in diskusija

#### 3.1 Kinetika

Konstanto reakcijske hitrosti smo izračunali iz diagrama poprečna številčna stopnja polimerizacije ( $X_n$ ) proti času (t) po enačbi:  $X_n = [NCO]_0 kt + 1$  (**Tabela 1**).

Reakcija diizocianatov z DMPK v DMF ob ekvimolarnem razmerju reaktantov, je drugega reda do obsega reakcije približno 80%. Odvisnosti hitrosti reakcij od viskoznosti medija, ki proti koncu reakcije močno naraste, nismo opazili.

Aromatski diizocianati (MDI, TDI 80, 2,4-TDI) so bolj reaktivni od alifatskih diizocianatov (HDI, IPDI). Od aromatskih diizocianatov je simetrični MDI reaktivnejši od TDI 80 in 2,4-TDI, ker ima metilna skupina sterični deaktivacijski vpliv na o-izocianatne skupine. Enako velja za simetrični bolj reaktivni HDI in sterično ovirani aliciklični IPDI (**Tabela 1**). Vsi ti rezultati so v skladu s podatki Saundersa in Frischa<sup>1</sup>, dobljenimi na drugih sistemih.

Pri višjih obsegih reakcije (p>80%) pri vseh diizocianatih, razen pri TDI 80 in 2,4-TDI, hitrost reakcije naraste zaradi katalitičnega vpliva nastalih uretanskih skupin, ki imajo rahlo bazični značaj.

Avtokatalitični vpliv narašča z naraščajočo koncentracijo uretanskih skupin proti koncu reakcije. Sistema z alifatskima diizocianatoma (HDI, IPDI) sta bolj podvržena avtokatalizi kot sistemi z aromatskimi diizocianati, kjer porast hitrosti opazimo le pri sistemu z MDI, pri sistemih z 2,4-TDI in TDI 80 pa ne opazimo spremembe hitrosti reakcije<sup>1,3,9,10,12</sup>. (**Slika 1**)

#### 3.2 SEC analize

Rezultati SEC analiz so zbrani v **tabeli 1**. Primere SEC kromatogramov prikazuje **slika 2**. Poprečja molskih mas modelnih spojin so sorazmerna reaktivnosti diizocianatov oz. konstantam hitrosti, indeks polidisperznosti pa narašča z naraščajočim poprečjem molskih mas modelnih spojin.

#### 3.3 NMR analize

Z asignacijo vrhov v <sup>1</sup>H in <sup>13</sup>C NMR spektrih smo modelnim spojinam potrdili kemijsko strukturo in ugotovili, da v sistemih potekajo stranske reakcije v zanemarljivem obsegu. **Slika 3** prikazuje spektre nastalih modelnih spojin za sistema z 2,4-TDI in z MDI.

#### 3.4 Titracija karboksilnih skupin dimetilolpropionske kisline

S titracijo smo ugotovili, da sterično ovirana karboksilna (COOH) skupina ne reagira z izocianatno (NCO) skupino diizocianatov, kar dokazujejo tudi NMR spektri.

### 4 Zaključki

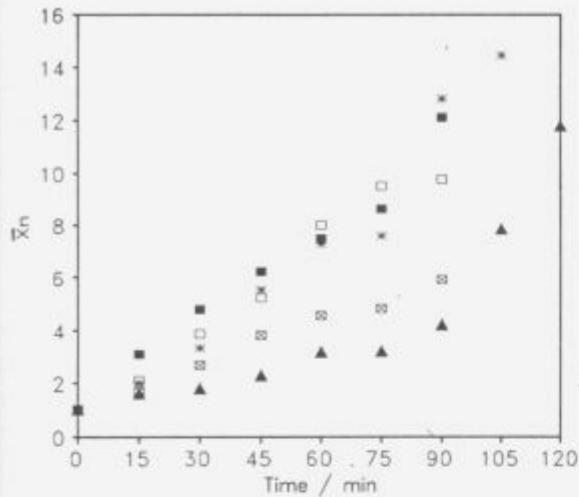
Adicijsko reakcijo med diizocianatom in DMPK v DMF ob ekvimolarnem razmerju reaktantov zadovoljivo opišemo z modelom drugega reda do visokih konverzij (okoli 80%).

Aromatski diizocianati so reaktivnejši od alifatskih. Reaktivnost uporabljenih diizocianatov takole upada: MDI > TDI 80 > 2,4-TDI > HDI > IPDI.

Pri obsegih reakcije nad 80% hitrost reakcije naraste, verjetno zaradi avtokatalize. Sistema z alifatskima diizocianatoma (HDI, IPDI) sta bolj podvržena avtokatalizi od sistemov z aromatskimi diizocianati, kjer manjši porast

**Tabela 1:** Poprečne konstante reakcijskih hitrosti, poprečja utežnih in številčnih molskih mas modelnih spojin.  
**Table 1:** Reaction rate constants, Molar mass averages and Index of polydispersity of the model compounds studied.

Diizocianat	Reakc. temp. °C	$k \cdot 10^2$ kg mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$\bar{M}_w$ g/mol	$\bar{M}_n$ g/mol	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
MDI	45	9,9±0,3	24.000	8.400	2,9
TDI 80	85	6,2±0,4	21.000	8.200	2,6
2,4-TDI	85	3,3±0,2	14.000	5.700	2,5
HDI	95	5,0±0,4	7.300	3.600	2,1
IPDI	120	2,1±0,1	7.700	3.700	2,1



(▲ ...IPDI; 120°C, ∞ ...2,4-TDI; 85°C, \* ...HDI; 95°C, ■ ...MDI; 45°C, □ ...TDI 80; 85°C)

Slika 1: Poprečna številčna stopnja polimerizacije ( $X_n$ ) proti času ( $t$ ), za reakcije različnih diizocianatov z DMPK v DMF pri temperaturah: 2,4-TDI: 85°C, TDI 80: 85°C, MDI: 45°C, HDI: 95°C, IPDI: 120°C.

Figure 1: Number average degree of polymerization ( $X_n$ ) vs. time ( $t$ ) for the reaction of DMPA with different diisocyanates in DMF at different temperatures: 2,4-TDI and TDI 80: 85°C, MDI: 45°C, HDI: 95°C, IPDI: 120°C.

hitrosti opazimo le pri sistemu z MDI.

Poprečna molskih mas modelnih spojin so sorazmerna reaktivnosti diizocianatov, oz. konstantam hitrosti reakcije.

NMR spektri modelnih ionomerov dokazujejo, da v naših sistemih potekajo stranske reakcije v zanemarljivem obsegu.

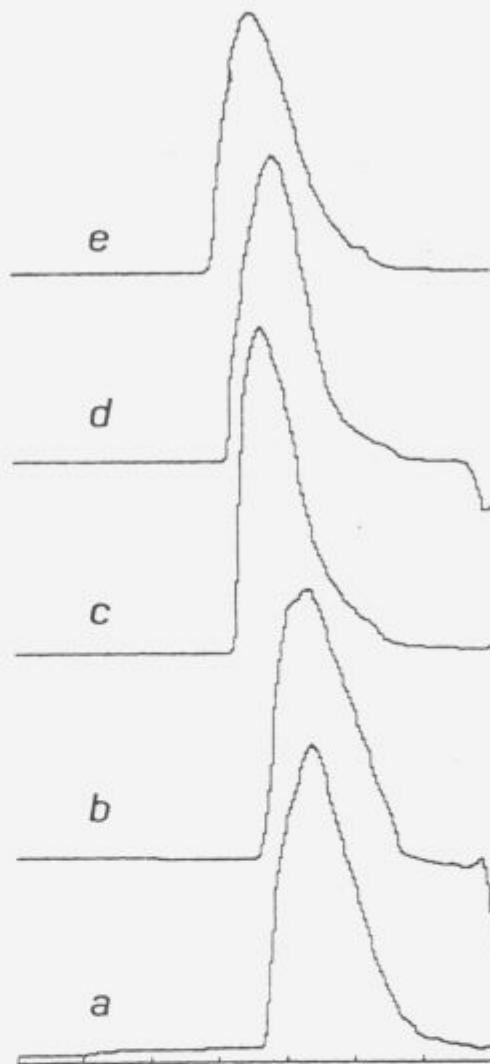
Karboksilne skupine DMPK ne vstopajo v reakcijo, ker so sterično ovirane.

## 5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

## 6 Literatura

- J.H.Saunders, K.C.Frisch, "Polyurethane Chemistry and Technology", Part I, Interscience Publishers Inc., New York, 1963.
- S.Ephraim, A.E.Woodward, R.B.Mesrobian, J.Amer.Chem.Soc., Kinetic studies of the reaction of phenylisocyanate with alcohols in various solvents, 80, 1326-1328, (1958).
- J.N.Greenfields, R.H.Peters, R.F.Stepto, Reaction of

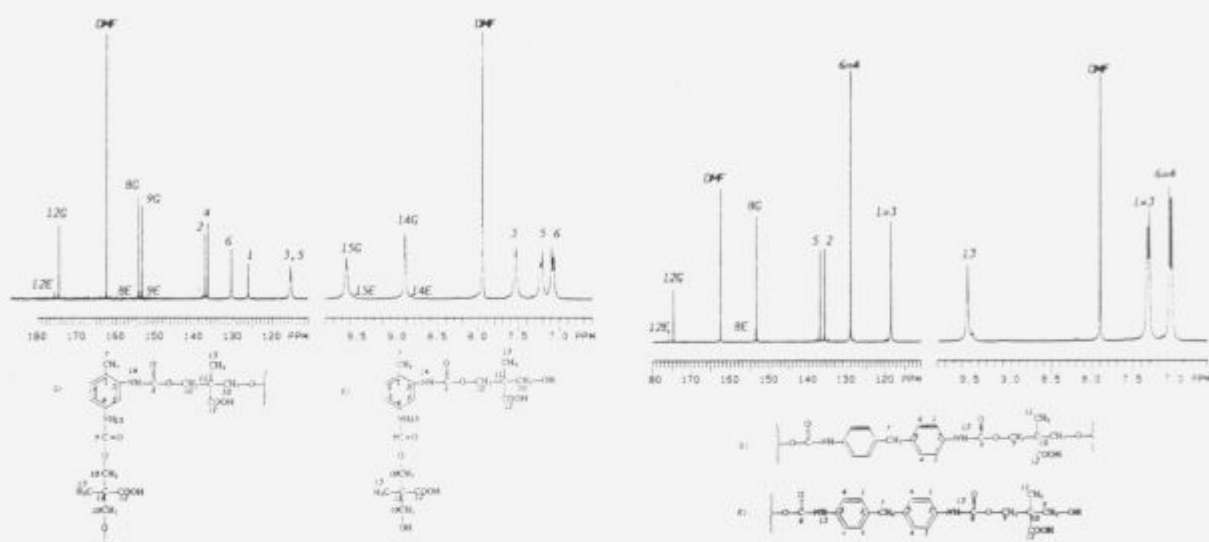


Slika 2: SEC kromatogrami modelnih spojin (a: IPDI, b: HDI, c: 2,4-TDI, d: TDI 80, e: MDI)

Figure 2: SEC curves of model compounds (a: IPDI, b: HDI, c: 2,4-TDI, d: TDI 80, e: MDI)

hexamethylene diisocyanate with alcohols, J.Chem.Soc., 5101-5110, (1964).

- A.Oberth, R.S.Bruehner, The effect of hydrogen bonding on the kinetics of the urethane reaction, J.Phys.Chem., 72, 845-855, (1968).
- W.Hager, K.Ueberreiter, Über die Kinetik der Reaktion von Hexamethylendiisocyanat mit 2-Ethyl-1,3-hexandiol in verschiedenen Lösungsmitteln, Makromol. Chem., 180, 939-948, (1979).
- A.H.Nguyen, E.Marechal, Infrared kinetic study of the catalyzed and uncatalyzed reaction of butanol-1 with  $\alpha$ -naphthylisocyanate in various solvents, J.Macromol.Sci.Chem., A16, 881-895, (1981).
- K.H.Matthews, R.A.Pethrick, Model studies on the cure of a polyurethane elastomer. Kinetics and physical prop-



Slika 3: NMR spektri modelnih spojin v DMSO-d<sub>6</sub> (30 ut%). Kemijske premike smo izračunali relativno na standard TMS. Pogoji snemanja:

<sup>1</sup>H NMR: Širina polja 4000 Hz, pulz 45°, čas med dvema pulzoma 2s, temperatura 25°C, število posnetkov 2000.

<sup>13</sup>C NMR: Širina polja 16501,7 Hz, pulz 90°, čas med dvema pulzoma 1s, temperatura 25°C, število posnetkov 2000.

Figure 3: NMR spectra of model compounds in DMSO-d<sub>6</sub> (30 wt%). The chemical shifts were calculated relative to TMS. Conditions:

<sup>1</sup>H NMR: Spectral width 4000 Hz, pulse angle 45°, relaxation delay 2s, temperature 25°C, number of accumulations 2000.

<sup>13</sup>C NMR: Spectral width 16501,7 Hz, pulse angle 90°, relaxation delay 1s, temperature 25°C, number of accumulations 2000.

- erties, *Eur. Polym. J.*, 27, 867-873, (1991).
- <sup>8</sup> F.M.B.Coutinho, M.C.G.Rocha, Kinetic study of the reactions between hydroxylated polybutadiene and isocyanates in chlorobenzene, *Eur. Polym. J.*, 27, 213-216, (1991).
  - <sup>9</sup> P.Krol, B.Atamanczuk, J.Pielichowski, Kinetic study of the polycondensation of diisocyanates with polyols, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 2139-2146, (1992).
  - <sup>10</sup> G.Anzuino, A.Pirro, O.Rossi, I.Polo Friz, Reaction of diisocyanates with alcohols I.Uncatalyzed reactions, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 13, 1657-1666, (1975).
  - <sup>11</sup> A.V.Cunliffe, A.Davis, M.Farey, J. Wright, The kinetics of the reaction of isophorone diisocyanate with monoalcohols, *Polymer*, 26, 301-306, (1985).
  - <sup>12</sup> C.Feger, S.E.Molis, S.Ling Hsu, W.J.MacKnight, Properties of partially cured networks. I. Curing kinetics of a model network, *Macromolecules*, 17, 1830-1834, (1984).
  - <sup>13</sup> T.Y.T.Chui, M.H.George, J.A.Barrie, Dilute solution behaviour of polyurethane ionomers, *Polymer*, 33, 5254-5258, (1992).
  - <sup>14</sup> C.Z.Yang, T.G.Grasel, J.L.Bell, R.A.Register, S. Z. Cooper, Carboxylate containing chain extended polyurethanes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 29, 581 (1991).
  - <sup>15</sup> J.F.Gerard, P.Le Percec, Q.Tho Pham, Polyuréthanes a propriétés emulsifiantes et électrolytiques, *Makromol. Chem.*, 189, 1719-1737, (1988).
  - <sup>16</sup> D.Wendisch, H.Reiff, D.Dieterich, Kernresonanzspektroskopische Beiträge zur Struktur und Stereochemie von (cyclo)aliphatischen Isocyanaten und deren Folgeprodukten, *Makromol. Chem.*, 141, 173-183, (1986).
  - <sup>17</sup> A.Kaji, Y.Arimatsu, M.Murano, <sup>13</sup>C NMR study of anomalous linkages in polyurethanes, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 30, 287-297, (1992).
  - <sup>18</sup> A.R.Ray, A.Bhowmick, <sup>13</sup>C NMR studies of polyether urethane ureas, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 28, 1009-1023, (1991).



# Termogravimetrija - metoda za opredeljevanje lastnosti mešanic polimerov

## Thermogravimetry - a Method for Characterization of Polymer Blends

M.Uličnik, B.Žerjal, EPF, Institut za tehnologijo, Maribor, Slovenija

I.Ban, TF, Oddelek za kemijsko tehnologijo, Maribor, Slovenija

*S termogravimetrično analizo je bila proučevana termična stabilnost čistega termoplastičnega poliuretana, stiren-akrilonitrilov ter njihovih mešanic v določenih razmerjih za vzorce, pripravljene iz raztopine in iz taline.*

*Ključne besede: mešanice, termoplastični poliuretan, stiren-akrilonitril, filmi, termogravimetrična analiza*

*Thermal stability of pure thermoplastic polyurethane, styrene-acrylonitrile and their blends prepared from solution and melt has been investigated using thermogravimetric analysis.*

*Key words: blends, thermoplastic polyurethane, styrene-acrylonitrile, films, thermogravimetric analysis*

### 1 Uvod

Študije razvoja polimerov kažejo, da so raziskave polimerov usmerjene v modifikacije obstoječih polimerov. Zaradi velikega tehnološkega pomena membranske separacijske tehnike je velik del raziskav s področja polimerov usmerjen na področje razvoja filmov, katerih efektivna debelina je do 250  $\mu\text{m}$ <sup>1</sup>. V praksi so ti materiali pogosto izpostavljeni visokim tlakom in temperaturam, zato sta struktura filmov in termična stabilnost pomembni.

S termogravimetrično analizo lahko proučujemo stabilnost ter vpliv strukture na degradacijske procese kopolimerov in njihovih mešanic<sup>2</sup>.

V delu so proučevani filmi iz mešanice termoplastičnega poliuretana (TPU) s kopolimeri stiren-akrilonitrila (SAN) z različnimi vsebnostmi akrilonitrila, pripravljene z dvema različnima metodama, stopnje razpada in temperature pričetka razpada posameznih polimerov v mešanicah ter dane korelacije med vzorci, pripravljenimi iz raztopine in iz taline.

### 2 Teoretični del

S termičnimi metodami lahko merimo fizikalne lastnosti vzorca kot funkcijo temperature ali časa<sup>2,3,4</sup>. Najpogosteje uporabljene metode so: diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC), termomehanska analiza (TMA) in termogravimetrična analiza (TGA).

Pri TGA običajno merimo spremembo mase vzorca kot funkcijo temperature. Meritve se pa lahko izvedemo tudi izotermno, kjer opazujemo maso vzorca kot funkcijo časa pri konstantni temperaturi. Termogravimetrično analizo lahko uporabimo za določevanje relativne termične stabilnosti, proučevanje vplivov na termično stabilnost, spremljanje vse-

nosti vlage in aditivov, študije kinetike degradacije, direktne kvantitativne analize različnih sistemov kopolimerov, določevanje oksidacijske stabilnosti kopolimerov idr.

Za izračun relativnega termičnega obnašanja polimerov pri enakih testnih pogojih poznamo več zvez (slika 1)<sup>5</sup>. Izgubo mase ( $m_{L1}$ ) prve stopnje razpada lahko izrazimo:

$$m_{L1} = \frac{m_{B1} - m_{A1}}{m_0} \cdot 100$$

kjer je

$m_{B1}$  masa vzorca pred prvo izgubo mase,  
 $m_{A1}$  masa vzorca po prvi izgubi mase in  
 $m_0$  začetna masa

Izguba mase ( $m_{L2}$ ) druge stopnje razpada pa je podana:

$$m_{L2} = \frac{m_{B2} - m_{A2}}{m_0} \cdot 100$$

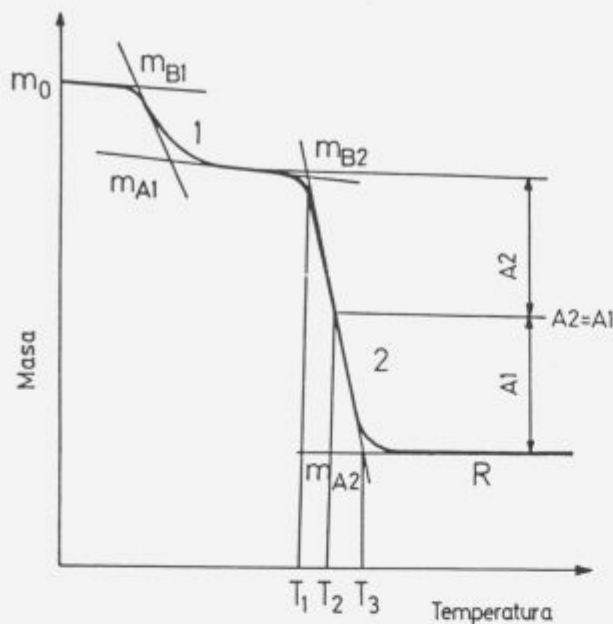
kjer je

$m_{B2}$  masa vzorca pred drugo izgubo mase,  
 $m_{A2}$  masa vzorca po drugi izgubi mase.

Ostanek (R) pa določimo z enačbo

$$R = \frac{m_A}{m_0} \cdot 100$$

kjer velja  $m_A = m_{A1} + m_{A2}$ .



Slika 1: Sprememba mase v odvisnosti od temperature  
Figure 1: Weight loss vs. temperature

### 3 Eksperimentalni del

#### 3.1 Uporabljeni materiali

Za pripravo mešanic TPU/SAN34 in TPU/SAN24 so bili uporabljeni naslednji polimerni materiali:

- komercialni termoplastični poliestrski poliuretani, Elastolan C90 A, BASF;
- komercialna kopolimera stiren-akrilonitril:
  - SAN34, Luran 338 S, z 32,9 % akrilonitrila, BASF in
  - SAN24, Luran 368 R, s 23,6 % akrilonitrila, BASF.

Komercialni TPU je bil predhodno analiziran s  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopijo in ugotovljeno je bilo, da je trdi segment iz 4,4'-diizocianato-difenil metana (MDI) in 1,4-butan diola (BD), mehki segment pa tvori poliester iz adipinske kisline in 1,6-heksan diola <sup>6</sup>.

Povprečne molske mase, izmerjene z gelsko kromatografijo (GPC) relativno na polistirenske standarde, znašajo za TPU 170.000, SAN34 130.000 in SAN24 160.000 <sup>6</sup>.

#### 3.2 Priprava vzorcev

Vzorci mešanic TPU/SAN34 in TPU/SAN24 masnih razmerij 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 in 0/100 so bili pripravljene iz raztopine in iz taline. 10% raztopine mešanic v dimetilformamidu so bile nanesene v tanki plasti (nominalna debelina nanosa 300  $\mu\text{m}$ ) na površino stekla in sušene 24 ur v vakuumskem sušilniku pri 40°C.

Granulati so bili sušeni 24 ur pri 60°C, mešanice pa pripravljene z ekstrudiranjem na ekstruderju Ktron-soder AG 5702, Niederlenz pri temperaturah  $T_1 = T_2 = T_3 = T_4 = 220^\circ\text{C}$  in  $T_5 = 213^\circ\text{C}$  ter številu vrtljajev 30  $\text{min}^{-1}$ . Ekstrudat je bil stisnjen na stiskalnici Temp z vodnim hlajenjem. Vzorci so bili 5 minut predgreti, stiskani pri temperaturi 210°C in tlaku 173 barov 10 minut ter ohlajeni do sobne temperature. <sup>6,7</sup>

### 3.3 Metoda preiskav

Termogravimetrična analiza vzorcev je bila opravljena na aparatu Mettler TA 3000 System. Termotehniko (TG 50) sestavljajo mikrotehniko in peč s temperaturnim območjem od 25°C do 1000°C ter termoanalitski procesor. Meritve so bile izvedene pri naslednjih pogojih: zatehta vzorca 5 do 10 mg, hitrost segrevanja 10°C  $\text{min}^{-1}$  in temperaturno območje od 150°C do 500°C.

### 4 Rezultati

Rezultati meritev s termogravimetrično analizo (tabela 1) kažejo, da čisti TPU razpade v eni stopnji. Temperatura pričetka razpada TPU je 202°C za vzorec, pripravljen iz raztopine, ter 246°C za vzorec, pripravljen iz taline <sup>7</sup>. Rezultati kažejo na relativno veliko temperaturno obstojnost TPU, ki je posledica aromatske strukture termoplastičnega poliuretana. Vzorci, pripravljene iz raztopine, razpadejo v temperaturnem območju od 150°C do 500°C 76%, vzorci, pripravljene iz taline, pa 85%.

Oba stiren-akrilonitrila (SAN34 in SAN24) razpadeta v eni stopnji ne glede na način priprave vzorcev. SAN z višjo vsebnostjo akrilonitrila (SAN34), pripravljene iz raztopine, razpade v temperaturnem območju od 216°C do 442°C 87,8%, iz taline pa 94,4% v temperaturnem območju od 302°C do 442°C. SAN z nižjo vsebnostjo akrilonitrila (SAN24) razpade 93% v temperaturnem območju od 231°C do 451°C, pripravljene iz raztopine, ter v temperaturnem območju od 295°C do 443°C 98% za vzorec, pripravljene iz taline.

Mešanice TPU/SAN34 in TPU/SAN24 razpadejo v dveh stopnjah v temperaturnem območju od 150°C do 500°C. Mešanice vzorcev, pripravljene iz raztopin, razpadejo 79-88% ter vzorcev, pripravljene iz talin, 88-94% neaditivno glede na čiste komponente.

Temperaturna območja razpadov, maksimalne temperature razpadov in izgube mas v posameznih stopnjah so prikazane v tabeli 1. Začetna temperatura razpada TPU se z dodatkom SAN34 oz. SAN24 zviša, vendar neaditivno glede na sestavo. Začetne temperature razpada SAN34 oz. SAN24 v mešanicah s TPU za vzorce, pripravljene iz taline in raztopine, so višje kot za čisti SAN. Iz slik 2 in 3 je razvidno, da termična stabilnost mešanic z naraščanjem vsebnosti SAN-a narašča ter da se z naraščanjem temperature od 150°C do 500°C postopno večja tudi izguba mase. Podobne rezultate so za sistem polietersulfon/poliamid dobili K.Liang in sodelavci. <sup>8</sup>

Začetne temperature razpada mešanic TPU/SAN, pripravljene iz raztopin, so nižje kot temperature mešanic, pripravljene iz talin. Iz slike 4 je razvidno, da je izguba mase za mešanice, pripravljene iz raztopin manjša kot za mešanice, pripravljene iz talin. Povečano temperaturno obstojnost obravnavanega čistega TPU ter mešanic TPU s SAN-i pripisujemo načinu priprave vzorcev, ki ima tudi velik vpliv na fazno ločitev mehkih in trdih segmentov v poliuretanu in s tem na morfologijo ločenih faz <sup>9</sup>.

Dobljeni rezultati kažejo, da imajo mešanice blok-kopolimerov TPU/SAN višjo temperaturno obstojnost kot čiste komponente ter da so mešanice, pripravljene iz raztopin, temperaturno manj obstojne kot mešanice, pripravljene iz talin, kar potrjuje teorija o filmih, izdelanih iz poliuretanov. <sup>8,9</sup>

**Tabela 1:** Temperaturna območja razpadov in izgube mas za mešanice TPU/SAN34 in TPU/SAN24 pripravljene iz raztopine in taline  
**Table 1:** Temperature ranges and weight losses for blends of TPU/SAN34 and TPU/SAN24 prepared from solution and melt

		Mešanica TPU/SAN iz raztopine			Mešanica TPU/SAN iz taline		
Sestava (g/g)	Temp.območje razpada (°C)	Temp.maks. razpada (°C)	Izguba mase (g)	Temp.območje razpada (°C)	Temp.maks. razpada (°C)	Izguba mase (g)	
<b>TPU/SAN34</b>							
100/0	202,0-481,5	383,0	76,6	246,5-486,5	354,0	85,0	
75/25	266,5-326,5	321,5	11,8	258,5-365,0	342,0	29,9	
	326,5-496,0	399,0	72,4	365,0-498,2	402,0	58,0	
50/50	213,0-435,0	379,0	77,4	265,5-338,0	335,0	9,2	
	435,0-446,0	496,0	7,5	338,0-467,0	406,0	80,5	
25/75	223,0-437,5	373,0	75,8	266,0-340,5	337,0	10,7	
	437,5-498,0	498,0	6,2	340,5-447,0	406,0	80,8	
0/100	216,5-442,5	396,0	87,8	302,0-442,0	407,0	97,4	
<b>TPU/SAN24</b>							
100/0	202,0-481,5	383,0	76,6	246,5-486,5	354,0	85,0	
75/25	235,0-346,5	332,0	19,4	258,0-363,0	337,0	37,8	
	346,5-480,0	391,0	59,8	363,0-476,0	396,5	51,2	
50/50	218,5-459,5	393,0	78,3	250,0-348,0	332,0	37,9	
	460,0-496,0	492,0	2,2	348,0-360,5	411,5	53,0	
25/75	215,5-448,0	390,0	3,3	276,0-371,0	354,0	16,6	
	448,5-496,0	496,0	84,5	371,0-455,0	410,0	77,5	
0/100	231,0-451,0	439,0	93,8	295,0-443,0	406,0	98,0	

## 5 Sklep

S termogravimetrično analizo so bile določene temperature pričetka razpada ter stopnje razpada za čisti TPU, SAN34, SAN24 ter za mešanice TPU/SAN34 in TPU/SAN24 v določenih razmerjih.

Vzorci so bili pripravljene iz 10% raztopine v dimetilformamidu, oz. z ekstrudiranjem mešanic granulotov določenih razmerij in nato stisnjeni v plošče.

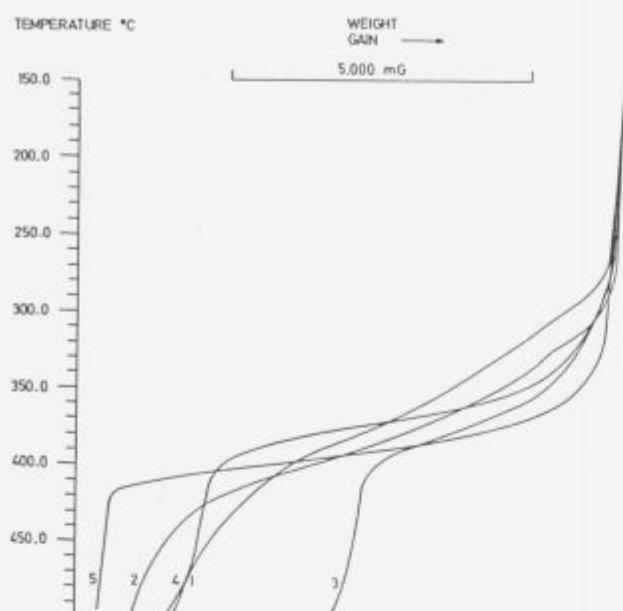
Temperatura pričetka razpada za čisti TPU znaša 202°C za vzorce, pripravljene iz raztopine, oz. 246°C za vzorce, pripravljene iz taline, in v temperaturnem območju od 150°C do 500°C razpade TPU 76% oz. 85%.

Vse mešanice TPU/SAN34 in TPU/SAN24 razpadejo v dveh stopnjah in njihova temperaturna obstojnost je višja kot obstojnost čistih komponent.

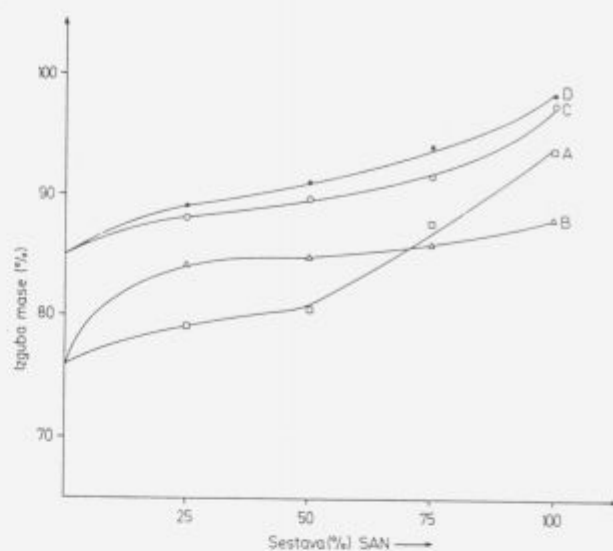
Vzorci, pripravljene iz raztopin, imajo nižje začetne temperature razpada, višje maksimalne temperature razpada ter nižje izgube mase kot vzorci, pripravljene iz talin.

## 6 Literatura

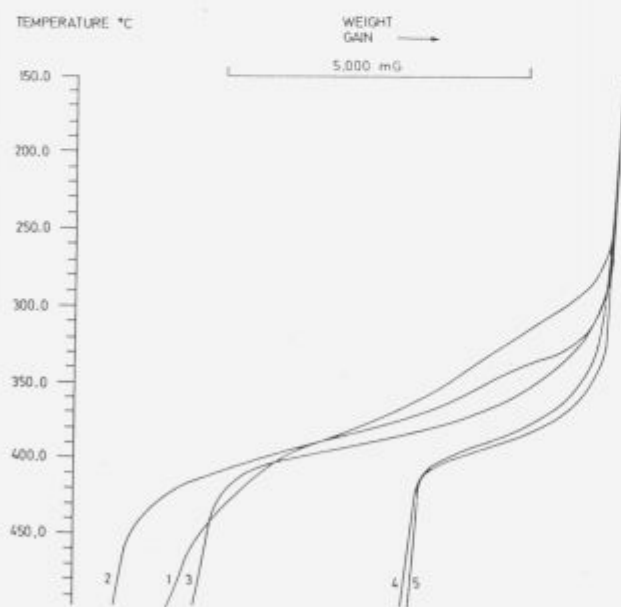
- Briston J.H.: Plastic Films, Longman Scientific & Technical, Essex, (1986), 1.
- Kämpf G.: Characterization of Plastics by Physical Methods, Hanser Publishers, Munchen, (1986), 177-196.
- Mendlandt WM.Weseley: Thermal Analysis, John Wiley and Sons, New York, (1986).
- Skoog D.A., Leary J.J.: Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, Orlando, (1992), 568-578.
- International Standard ISO 7111.
- Žerjal B.; Disertacija, FNT Ljubljana, (1990).
- Žerjal B., Ban I., Ulčnik M.; 11.Dani plastičara i gumaraca, Knjiga povzetkov, Zagreb, (1993), 26.
- Liang K., Wu L., Gabowicz J., Karasz F.E., MacKnight W.J.; Progress in Pacific Polymer Science, Springer Verlag, Berlin, (1991), 213-225.
- Foti S., Maravigna P., Montando G.; J.Poly.Sci.Poly.Chem., Ed.19, (1981), 161-169.
- Rek V.; 11.Dani plastičara i gumaraca, Knjiga povzetkov, Zagreb 1993, 5



**Slika 2:** TGA krivulje TPU/SAN34 mešanic iz raztopine  
**Figure 2:** TGA curves of TPU/SAN34 blends prepared from solution



**Slika 4:** Izguba mase kot funkcija sestave za vzorce mešanic TPU/SAN  
**Figure 4:** Weight-loss vs. composition for blends of TPU/SAN



**Slika 3:** TGA krivulje TPU/SAN24 mešanic iz raztopine  
**Figure 3:** TGA curves of TPU/SAN24 blends prepared from solution

# Kemijska modifikacija polimernih membran iz polisulfona

## Chemical Modification of Polysulfone Membranes

N. Verko, Č. Stropnik, Tehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru

Membrane iz polisulfona smo na površini kemijsko modificirali z vrsto Friedel-Craftsovih reakcij elektrofilne substitucije aromatskih delov molekule polisulfona. Na površino membrane smo vezali polarne in nepolarne skupine, ki tvorijo hidrofilno oziroma hidrofobno oblogo. S kemijsko modifikacijo površine membrane se spremenijo njene lastnosti v procesu mikrofiltracije, kot so njena prepustnost, antiabsorpcijske lastnosti in selektivnost membrane pri ločevanju snovi iz raztopine.

Ključne besede: polisulfon, membrane, kemijska modifikacija, reakcije po Friedel-Craftsu.

The surfaces of polysulfone membranes were chemically modified with a series of Friedel-Crafts electrophilic substitutions of aromatic rings in polysulfone molecules. Polar and nonpolar groups forming hydrophilic or hydrophobic coatings were bonded on the surface of membranes. With the chemical modification of membrane surfaces their properties were changed: permeability, antiabsorption properties and selectivity at separation of substances from solutions.

Key words: polysulfone, membranes, chemical modification, Friedel-Crafts reactions.

### 1 Uvod

Membrane iz polisulfona uporabljamo za mikrofiltracijo, to je proces ločevanja makromolekul, kjer tlačna razlika 0,1 do 2 bara povzroči pretok permeata skozi polimerno membrano.

Zaradi izboljšanja selektivnih lastnosti membrane in zmanjšanja koncentracijske polarizacije, ki se pojavi med procesom mikrofiltracije, površino membrane kemijsko modificiramo<sup>1,2</sup> z različnimi reagenti z reakcijo Friedel-Craftsove elektrofilne substitucije aromatskih delov molekule polisulfona. Reakcija z reagenti, ki imajo vezane polarne skupine, da površini membrane hidrofilni značaj, z nepolarnimi reagenti pa hidrofobni značaj. To bistveno vpliva na antiabsorpcijske<sup>3,4,5</sup> lastnosti membrane, na pretok raztopine skozi membrane in na selektivne lastnosti membrane.

### 2 Teorija

Med procesom mikrofiltracije pride s časom do koncentracijske polarizacije; pretok permeata se zmanjša, ker se topljenec nakopiči ob stenah por in se le-te zmanjšajo; nastopi močno povečanje koncentracije retentata ob membrani. Zmanjšan radij por povzroči zmanjšanje pretoka po Hagen-Poiseuille zakonu<sup>3</sup>:

$$J = \frac{n \cdot \pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot d}$$

J..... pretok skozi membrano  
r..... radij por

n..... število por na enoto površine  
 $\Delta P$  ... tlačna razlika  
d..... dolžina pore  
 $\eta$  ..... viskoznost raztopine

Membrane, pripravljene iz polimerov, ki vsebujejo polarne skupine, in membrane, ki imajo polarne skupine vezane le na površini, imajo sposobnost antiabsorpcije<sup>3,5,6</sup>; na površini membrane pride do zmanjšane koncentracijske polarizacije.

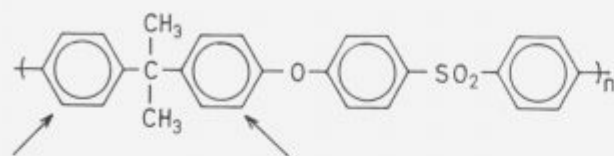
Antiabsorpcija se podaja z razmerjem med pretokom raztopine in med pretokom deionizirane vode skozi membrano in je v sorazmerju z razmerjem četrthih potenc radijev por.

$$\frac{r_s^4}{r_0^4} = \frac{J \cdot \eta}{J_0 \cdot \eta_0}$$

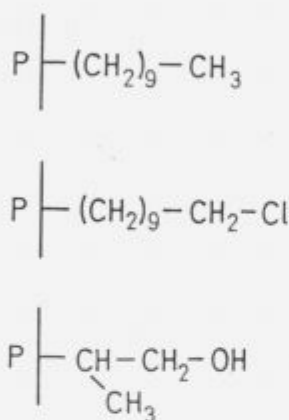
$r_s$ ..... efektivni radij por, ko je topljenec iz raztopine absorbiran v pore  
 $r_0$ ..... radij por pri pretoku deionizirane vode  
J..... pretok raztopine topljenca skozi membrano  
 $J_0$ ..... pretok deionizirane vode skozi membrano  
 $\eta$  ..... viskoznost raztopine topljenca  
 $\eta_0$ ..... viskoznost deionizirane vode

Reakcija elektrofilne aromatske substitucije najverjetneje poteka na obeh benzenovih jedrih polisulfona ob vezanih metilnih skupinah, ki benzenovi jedri sicer aktivirata na orto položaju, vendar pa poteče reakcija zaradi steričnih ovir metilnih skupin na meta položaju (shema 1).

Reakcija ne poteče na benzenovih jedrih ob sulfonski skupini, ker ju le-ta deaktivira. Iz reagenta se s pomočjo katalizatorja aluminijevega triklorida tvori karbokation, ki nastopa kot elektrofil v reakciji elektrofilne aromatske substitucije.



Shema 1: Kemijska formula polisulfona.  
Scheme 1: Chemical formula of Polysulfone.



Shema 2: Prikaz vezanih skupin na površino polisulfonske membrane.  
Scheme 2: Presentation of bonded groups on polysulfone membrane surface.

### 3 Eksperimentalni del

Kot osnovne reakcije kemijske modifikacije površine polisulfonske membrane smo izvedli reakcije alkiliranja (shema 2):

- z 1-klordekanom in trdnim katalizatorjem  $AlCl_3$
- z 1-klordekanom in heksanom v razmerju 1:1 in raztopino katalizatorskega kompleksa  $AlCl_3$  v nitrobenzenu
- z 1-klordekanom in heksanom v razmerju 1:10 in raztopino katalizatorskega kompleksa  $AlCl_3$  v nitrobenzenu
- z 1,10 -diklordekanom in raztopino katalizatorskega kompleksa  $AlCl_3$  v nitrobenzenu;
- s propilenoksidom in heksanom ter trdnim katalizatorjem  $AlCl_3$

Reakcije so potekale tako, da smo membrano iz polisulfona pritrdili na dno steklene cevi, z vrha pa smo uvedli reakcijsko zmes na gornjo površino membrane. Po določenem času (30 sekund, 60 sekund, 90 sekund) za reakcije z alkilhalogenidi in 10 minut za reakcije s propilenoksidom, smo reakcijsko zmes odlili, površino membrane pa sprali s heksanom in deionizirano vodo.

Merili smo pretoke deionizirane vode skozi kemijsko modificirane membrane in jih primerjali z vrednostmi pretokov za nemodificirane membrane.

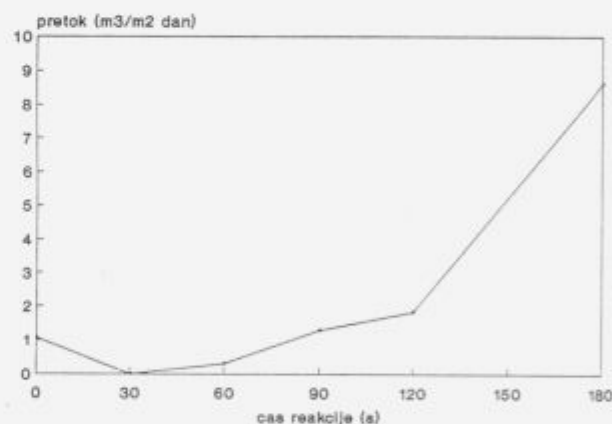
S kvalitativno elementno analizo smo v raztopini po razklopu membrane po Lassagneu določali kloridni ion in sicer za modificirano membrano z 1,10-diklordekanom in za nemodificirano membrano.

### 4 Rezultati in diskusija

Slika 1 prikazuje vrednosti pretokov deionizirane vode v odvisnosti od časa reakcije alkiliranja površine membrane z 1-klordekanom in trdnim katalizatorjem  $AlCl_3$ . Pri času reakcije nič se nahaja vrednost pretoka za nemodificirano membrano. Pri času reakcije 30 sekund pade vrednost pretoka deionizirane vode skoraj na nič. Predvidevamo, da se na površino membrane vežejo alkilne verige, kar tvori hidrofobno oblogo, ki povzroči padec pretoka deionizirane vode. Možno je tudi raztapljanje alkilirane površine membrane in ponovno obarvanje polimera na njeno površino.

Pri nadaljnjem povečevanju časa reakcije vrednosti pretokov deionizirane vode naraščajo. Pri času reakcije nad 180 sekund se membrana preluknja zaradi raztapljanja alkilirane površine membrane v reakcijski zmesi. Izmenično alkiliranje nemodificirane plasti membrane in raztapljanje alkilirane površine v reakcijski zmesi poteka do preluknjanja membrane.

ODVISNOST PRETOKA OD ČASA REAKCIJE  
(1-klordekan in trdni katalizator)



Slika 1: Odvisnost pretoka deionizirane vode od časa reakcije za 1-klordekan in trdni katalizator.

Figure 1: Deionised water fluxes in dependence on reaction time for 1-chlorodecan and solid catalyst.

Reakcijo alkiliranja površine membrane z 1-klordekanom in raztopino katalizatorskega kompleksa  $AlCl_3$  v nitrobenzenu smo izvedli z razredčitvijo reagenta s heksanom v razmerju 1:1 in 1:10. Izmerili smo pretoke deionizirane vode skozi tako modificirano membrano (slika 2). Pri času nič je vrednost pretoka deionizirane vode skozi nemodificirano membrano. Ko poteka reakcija 30 sekund, se alkilne verige predvidoma vežejo na površino membrane, in hidrofobna obloga povzroči padec pretoka. Pri času reakcije 90 sekund je vrednost pretoka deionizirane vode v primeru, ko smo reakcijo alkiliranja izvedli z zmesjo 1-klordekan : heksan (1:10) višja kot v primeru, ko smo reakcijo alkiliranja izvedli z zmesjo 1-klordekan : heksan (1:1).

Med vrednostmi pretokov deionizirane vode za reakcijo z 1-klordekanom in trdnim katalizatorjem  $AlCl_3$  in za reakcijo z

1-klordekanom, razredčenim s heksanom in katalizatorskim kompleksom  $AlCl_3$  v nitrobenzenu, ni bistvene razlike.

sidu, je vrednost pretoka deionizirane vode višja. Predvidevamo, da je to posledica večje gostote hidrofilne obloge.

### 5 Zaključki

S kemijsko modifikacijo površine membrane lahko reguliramo ključne lastnosti membrane, ki so pomembne pri ločevanju snovi v procesu mikrofiltracije. Vplivamo lahko na njeno prepustnost, zmanjšanje koncentracijske polarizacije retentata ob membrani med procesom mikrofiltracije in izboljšamo lahko njeno selektivnost pri ločevanju snovi iz raztopine.

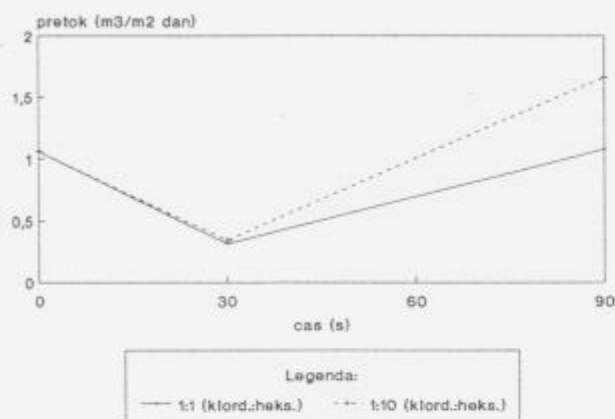
Z reakcijami z alkilhalogenidi se tvori na površini membrane hidrofobna obloga, kar povzroči zmanjšanje pretokov deionizirane vode skozi tako modificirane membrane. V raztopini po razklopu membrane, modificirane z 1,10-diklordekanom smo določili kloridni ion, kar kaže na to, da najverjetneje potekajo reakcije alkiliranja aromatskih jeder po Friedel-Craftsu v verigah polisulfona.

Z reakcijami propilenoksida na površino polisulfonske membrane se preko krajših alkilnih verig vežejo hidroksilne skupine, ki tvorijo na površini membrane hidrofilno oblogo; pretok deionizirane vode se poveča.

### 6 Literatura

- 1 D.C.Sherrington: Syntheses and separations using functional polymers, John Wiley, New York, 1988
- 2 D.C.Sherrington: Polymer-supported reactions in organic synthesis, John Wiley, New York, 1980
- 3 A.Higuchi, N.Iwata, M.Tsubaki, T.Nakagawa: Surface-modified polysulfone hollow fibers, J.Appl.Polym.Sci. 36, 1753,(1988)
- 4 A.Noshay, L.M.Robeson: Sulfonated polysulfone, J.Appl. Polym.Sci.20,1885, (1976)
- 5 A.Higuchi, T.Nakagawa: Surface modified polysulfone hollow fibers, III. Fibers Having a Hydroxide Group, J.Appl.Polym.Sci.41, 1973, (1990)
- 6 A.Higuchi, T.Nakagawa: Surface modified polysulfone hollow fibers, II. Fibers Having CH CH CH SO Segments and Immersed in HCl Solution, J.Appl.Polym.Sci.40, 709, (1990)

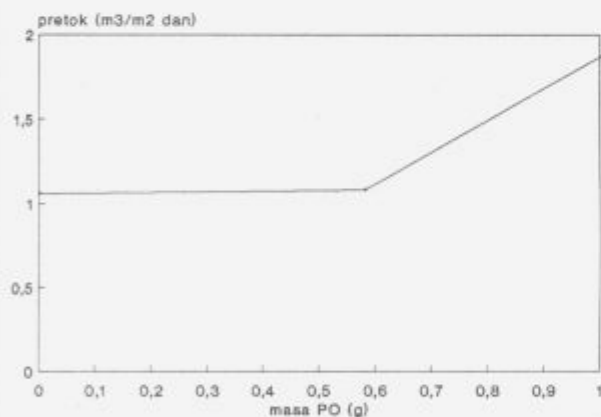
ODVISNOST PRETOKA OD ČASA REAKCIJE  
(1-klordekan in kat.kompleks v razt.)



Slika 2: Odvisnosti pretoka deionizirane vode od časa reakcije za 1-klordekan in katalizatorski kompleks v raztopini.

Figure 2: Deionised water fluxes in dependence on reaction time for 1-chlorodecan and catalyst complex in solution.

ODVISNOST PRETOKA DEIONIZIRANE VODE OD KOLIČINE PROPILEN OKSIDA (PO)



Slika 3: Odvisnost pretoka deionizirane vode od količine propilen oksida(PO) v reakcijski zmesi.

Figure 3: Deionised water fluxes in dependence on amount of propyleneoxide in reaction mixture.

S kvalitativno elementno analizo smo po razklopu membrane po Lassagneu v raztopini določili kloridni ion v primeru z 1,10-diklordekanom modificirane membrane; po razklopu nemodificirane membrane kloridnega iona nismo dokazali.

Slika 3 prikazuje vrednosti pretokov deionizirane vode v odvisnosti od vsebnosti propilenoksida (PO) v reakcijski zmesi. V primeru, ko je reakcijska zmes bogatejša na propilen ok-





# Imobilizacija tripsina na površino membrane iz celuloznega acetata

## Immobilization of Trypsin on the Surface of Cellulosic Acetate Membranes

A. Bezjak, Č. Stropnik, Tehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru.

Poznana je vrsta metod imobilizacije encimov na trdne nosilce. Opisana metoda temelji na kovalentni vezavi tripsina na površino porozne membrane iz celuloznega acetata. Izvedena je korelacija med pretočnimi lastnostmi in debelino membran brez imobiliziranega encima in membran, na katere smo imobilizirali encim. Količino vezanega encima kot beljakovine smo določili z Lowry-jevo metodo, z uporabo Anson-ove metode pa smo poskušali določiti aktivnost imobiliziranega encima.

**Ključne besede:** membrana, aktivacija, imobilizacija, aktivnost encima

Many methods of the enzyme immobilization have been reported. In this paper described method is based on the formation of covalent linkage between the trypsin and the surface of cellulosic acetate porous membrane. Corelation between the flux properties and thickness of the membranes before and after immobilization of the trypsin was made. For determination of the quantity of the immobilized trypsin Lowry procedure was used; we tried to determine the activity of the immobilized trypsin by using the Anson procedure.

**Key words:** membrane, activation, immobilization, activity of the trypsin

### 1 Uvod

Imobilizacija je lokalizacija molekul encima v času kontinuirnega procesa katalize<sup>1,2</sup>. Uporaba imobiliziranih encimov kaže vrsto prednosti pred uporabo v vodi topnih encimov:

- 1) lahko jih brez ponovnega čiščenja večkrat uporabimo
- 2) ne onesnažujejo produktov bioreakcij
- 3) kažejo večjo obstojnost v širšem območju temperature in pH
- 4) običajno so manj občutljivi na delovanje aktivatorjev in inhibitorjev.

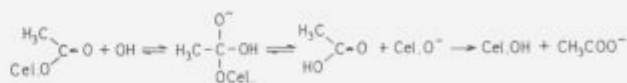
Poznamo veliko različnih metod imobilizacije encimov, ki jih v splošnem klasificiramo na fizikalne in kemijske.

### 2 Eksperimentalni del

Pripravili smo homogeno raztopino iz 14,8 g celuloznega acetata (CA) (Aldrich-Chemie, deklarirana vsebnost acetilnih skupin je 39,8%) v 63,0 g acetona (Fluka), po osmih urah mešanja pa smo dodali raztopino 2,3 g Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Kemika) v 19,9 ml vode. Membrano smo izdelali s procesom fazne inverzije.

Membrani iz CA smo izmerili pretok deionizirane vode in debelino: J<sub>v</sub> = 28,9 l/m<sup>2</sup> h, d = 78,8 μm.

Tako pripravljeno membrano smo na površini hidrolizirali z uporabo NaOH različnih koncentracij (0,1; 0,5 in 1,0 mol/l).

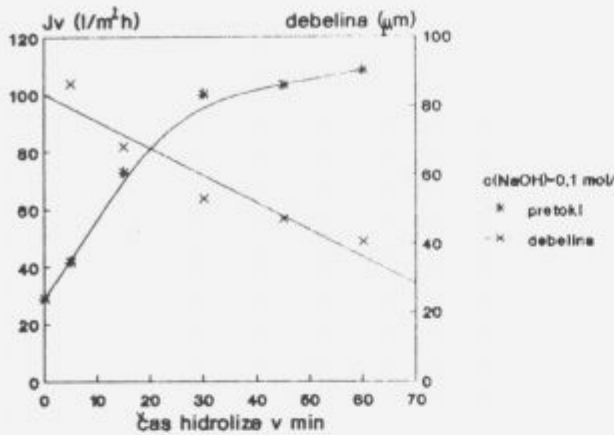


Shema 1: Bazično katalizirana hidroliza celuloznega acetata.

Scheme 1: Basic catalysed hydrolysis of cellulose acetate.

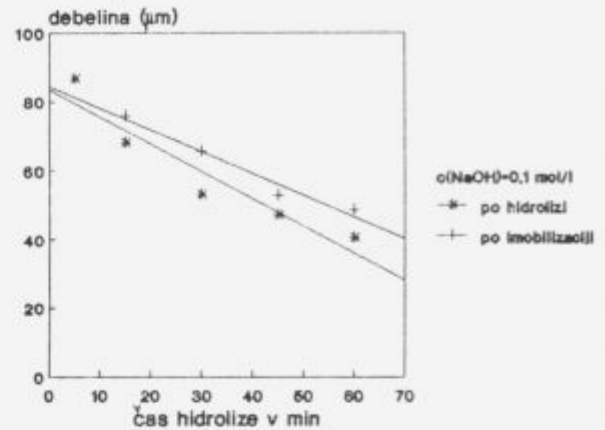
Hidroliza membrane je povzročila povečanje pretokov deionizirane vode in tanjšanje debeline membrane, kar potrjuje, da NaOH delno raztaplja membrano.

Za aktivacijo površinsko hidrolizirane membrane iz CA smo uporabili TCT<sup>2,3</sup> (1,3,5-triklorotriazin, Merck), ki je pogosto uporabljen reagent. Na hidrolizirano membrano smo nalili nasičeno raztopino TCT v benzenu, ki onemogoča hidrolizo TCT. Pri tej nukleofilni aromatski substituciji je potekla zamenjava enega klorovega atoma triazinskega obroča s hidroksilno skupino na celulozi. Reakcija aktivacije membrane je potekala 1 min, nato smo (po spiranju z benzenom) imobilizirali tripsin (Difco): 20 ml vodne raz-



Slika 1: Odvisnost pretokov deionizirane vode in debelin membrane od časa hidrolize,  $C(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/l}$ .

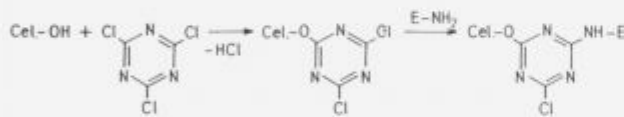
Figure 1: The deionised water fluxes and thicknesses of the membrane as a function of hydrolysis time,  $C(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/l}$ .



Slika 2: Primerjava debeline membran po hidrolizi in po imobilizaciji.

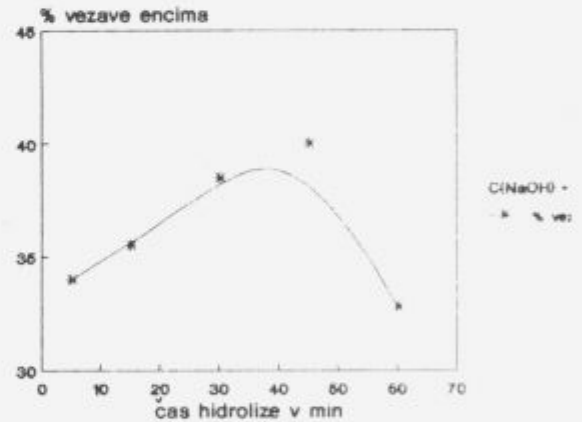
Figure 2: Comparison of the membranes thickness after the hydrolysis and after the immobilization.

topine tripsina (2,5 g/100 ml) smo nalili na membrano. Reakcija je potekala 10 min, nato smo membrano spirali z deionizirano vodo. Na shemi 2 predstavlja  $\text{E-NH}_2$  tripsin z aktivno amino skupino na proteinskem delu encima (E), preko katere lahko poteka imobilizacija.



Shema 2: Reakcija aktivacije membrane in imobilizacije tripsina.

Scheme 2: Activation of the membrane surface and trypsin immobilization.



Slika 3: Odstotek vezanega encima kot beljakovine v odvisnosti od časa hidrolize.

Figure 3: Per cent of immobilized protein as a function of hydrolysis time.

Imobilizacija encima povzroči povečanje debeline membrane.

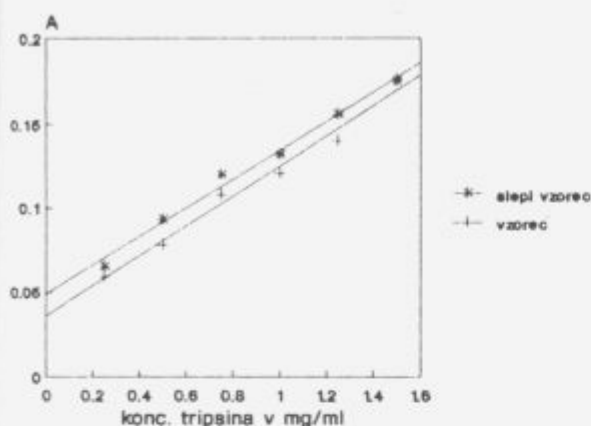
Določitev količine vezanega encima kot beljakovine: Uporabili smo Lowry-jevo metodo<sup>4,5</sup>, po kateri količino proteina določimo spektrofotometrično. Metoda temelji na določanju količine aminokislin, saj dajeta L-triptofan in L-tirozin s Folin-Ciocalteu-ovim fenolnim reagentom (Kemika) modro obarvane komplekse. Absorbanco smo merili na aparatu Specol 10 pri 600 nm. Količino vezanega encima kot beljakovine smo v odvisnosti od časa hidrolize določili iz umeritvene krivulje.

Določitev aktivnosti imobiliziranega tripsina:

Za določitev aktivnosti imobiliziranega tripsina smo uporabili Anson-ovo metodo<sup>6,7</sup>. Tripsin razgrajuje kazein (Merck) na produkte, ki so topni v trikloroacetni kislini in absorbirajo svetlobo pri 280 nm. Umeritveno krivuljo smo pripravili tako, da je reakcija med kazeinom (1 g kazeina/100 ml fosfatnega pufra,  $\text{pH}=7,6$ ) in vodno raztopino tripsina

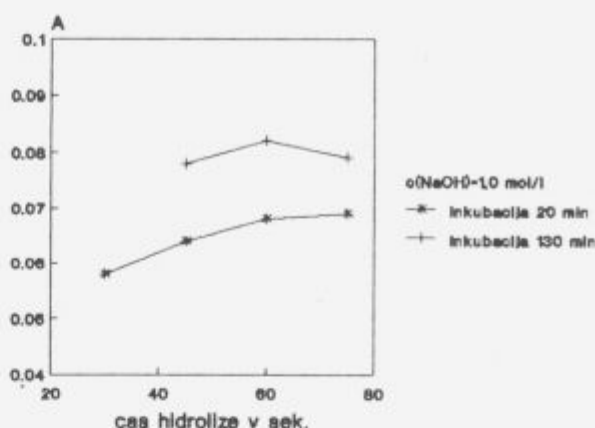
(različne koncentracije) potekala 20 minut pri temperaturi  $35^\circ\text{C}$  in smo jo prekinili z dodatkom trikloroacetne kisline. S centrifugiranjem smo odstranili nerazgrajen kazein, raztopini pa izmerili absorbanco pri 280 nm; ker so bile vrednosti absorbanca za slepi vzorec višje kot za vzorec, smo posneli UV-VIS spekter.

Poskušali smo določiti aktivnost imobiliziranega encima. Pri reakciji med kazeinom in na površino CA membrane imobiliziranim tripsinom, ki smo jo vodili 20 min, so imele izmerjene vrednosti absorbanca nižjo vrednost od slepega vzorca. S podaljšanjem časa reakcije na 130 min so se izmerjene vrednosti absorbanca povišale,



Slika 4: Umeritvena krivulja za določitev aktivnosti tripsina, imobiliziranega na površino membrane.

Figure 4: The calibration curve for determination the activity of on the membrane surface immobilized trypsin.



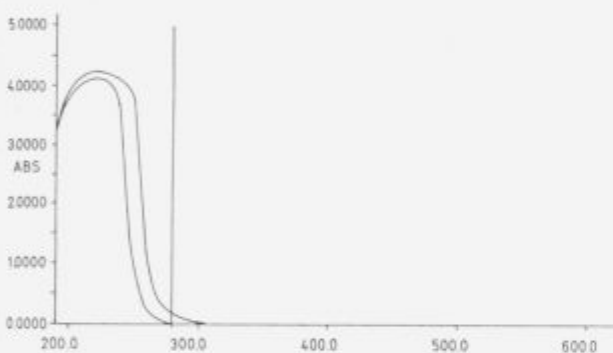
Slika 6: Vpliv podaljšanja časa inkubacije.

Figure 6: Influence of the incubating time extension.

liziranega encima nismo mogli določiti, zato predpostavljamo, da opisana metoda za naš primer ni dovolj občutljiva.

#### 4 Literatura

- O. Zaborzky: Immobilized Enzymes, CRT Press, Inc., Boca Raton, Fla. (1973)
- R.A. Messing: Immobilized Enzymes for Industrial Reactors, Academic Press, New York (1975)
- G. Kay, E.M. Crook: Coupling of enzymes to cellulose using chloro-S-triazines, *Nature*, **216** (1967) 524
- O. Folin, V. Ciocalteu: On Tyrosine and Tryptophane determinations in proteins, *J. Biol. Chem.*, **73** (1927) 627
- O.H. Lowry, N.J. Rosebrough, A.L. Farr, R.J. Randall: Protein measurement with the Folin phenol reagent, *J. Biol. Chem.* **193** (1951) 265
- M.L. Anson: The estimation of pepsin, trypsin, papain and cathepsin with hemoglobin, *J. Gen. Physiol.* **22** (1939) 79,
- Bergmeyer H.U., Gawehn K.: Methoden der enzymatischen Analyse, Verlag Chemie Weinheim, (1975) 1056.



Slika 5: UV-VIS spekter v trikloroacetni kislini topnih produktov reakcije med kazeinom in tripsinom.

Figure 5: UV-VIS spectra in trichloroacetic acid soluble products of reaction between casein and trypsin.

vendar še vedno niso bile primerne za izračun proteolitske aktivnosti encima. Po spiranju z 0,9% raztopino NaCl so bile izmerjene vrednosti absorbance še nižje.

#### 3 Zaključki

Ugotovili smo, da je proces imobilizacije v stopnji hidrolize povzročil tanjšanje membrane in s tem zmanjšanje njene mehanske odpornosti, kar omejuje uporabnost membrane. Glede na določitev količine vezanega encima kot beljakovine smo ugotovili, da je optimalni čas hidrolize pri uporabi 0,1 M NaOH 30 do 45 min, 0,5 M NaOH 3 min in pri 1,0 M NaOH 1,5 min. Iz UV-VIS spektra (slika 5) je razvidno, da je razlika v absorbanci pri 280 nm (ki je v sredini med vrednostjo nič in maksimalno vrednost pri 250 nm) med slepim vzorcem in vzorcem zelo majhna. Ta razlika popolnoma izgine pri 250 nm. Aktivnosti imobi-



# Sinteza in karakterizacija poliestrskih zamreževal

## Synthesis and Characterization of Polyester Crosslinking Agents

M. Kastelic, *Color, 61215 Medvode*

M. Žigon, T. Malavašič, *Kemijski inštitut, P.O.B. 30, 61115 Ljubljana*

*Pri sintezi trifunkcionalnih poliestrov, zamreževal za epoksidne smole, smo izhajali iz trimetilolpropana, adipinske kisline in različnih diolov: etilenglikola (EG) in višjih homologov (2EG, 3EG, 4EG, poli-EG PEG 400), 1,2-propilenglikola (PG), 1,4-butandiola (BD), 1,5-pentandiola (PD) in politetrametilenglikola (PTMO 650). Poliestre smo opredelili z infrardečo kromatografijo (SEC) in z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), s katero smo zasledovali tudi potek zamreženja epoksidnih smol. Sintetizirana poliestrska zamreževala povečajo fleksibilnost zamreženih epoksidnih smol, kar kažejo nižje vrednosti temperature steklastega prehoda ( $T_g$ ) v primerjavi s  $T_g$  vrednostmi epoksidnih smol, zamreženih samo v prisotnosti pospeševala.*

*Ključne besede: poliestri, sinteza, opredelitev, epoksidne smole, zamreževanje.*

*Various trifunctional polyesters, based on trimethylolpropane, adipic acid and different diols, were synthesized as crosslinking agents for epoxy resins. The following diols were selected: an ethylene glycol homologous series (EG, 2EG, 3EG, 4EG, poly-EG PEG 400), 1,2-propylene glycol (PG), 1,4-butanediol (BD), 1,5-pentanediol (PD), and polytetramethylene glycol (PTMO 650). The synthesized polyesters were characterized by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), size exclusion chromatography (SEC) and differential scanning calorimetry (DSC), which was also used for measuring the curing reaction of epoxy resins. Epoxy resins crosslinked with the polyesters had lower glass transition temperatures ( $T_g$ ) than epoxy resins, crosslinked in the presence of a catalyst only, which indicated that the synthesized polyesters increase the flexibility of the cured epoxy resins.*

*Key words: polyesters, synthesis, characterization, epoxy resins, crosslinking.*

### 1 Uvod

Epoksidne smole običajno zamrežujemo s spojinami z aktivnimi vodikovimi atomi, pri čemer nastanejo tridimenzionalni netopni in netačljivi produkti, ki se odlikujejo z zelo dobrimi kemičnimi, mehanskimi, termičnimi in električnimi lastnostmi. Vrsto smole in zamreževala izberemo glede na želene fizikalne in kemične lastnosti, postopek predelave in glede na področje uporabe<sup>1</sup>. Pri premaznih sistemih se kot zamreževala običajno uporabljajo poliestri, ki nastajajo pri reakciji diolov ali poliolov z di- ali polikarboksilnimi kisljinami. Z ustreznimi kombinacijami kislin in alkoholov je mogoče pripraviti produkte z različnimi kemijskimi in mehanskimi lastnostmi<sup>2,3</sup>. Namen našega dela je bil sintetizirati trifunkcionalne poliestre kot zamreževala za epoksidne smole, jih opredeliti in ugotoviti njihov vpliv na lastnosti zamreženih produktov.

### 2 Eksperimentalno delo

#### 2.1 Materiali

Za sintezo poliestrov smo uporabili trimetilolpropan (TMP, Perstorp Poliols), adipinsko kislino (AK, Bass) in različne diole: etilenglikol (EG, Kemika), dietilenglikol (2EG, JLC-Chemie), trietilenglikol (3EG, Fluka), tetraetilenglikol (4EG, Fluka), polietilenglikol (PEG 400, Riedel-de-Haen), 1,2-propilenglikol (PG, Alkaloid), 1,4-butandiol (BD, Fluka), 1,5-pentandiol (PD, Merck) in politetrametilenglikol (PTMO 650, BASF). Zamreževali smo dve vrsti epoksidnih smol: Araldit GT 7004 z višjo povprečno molsko maso (Ciba Geigy) in Rütapox 0164, t.j. diglicidileter bisfenola A (Bakelite). Pospeševalo je bil 1-metilimidazol (Aldrich).

#### 2.2 Sinteza

Sinteza je potekala v inertni atmosferi v talini pri temper-

aturi  $195 \pm 2^\circ\text{C}$ . Reaktante smo dozirali istočasno. Reakcijo smo ustavili po 4-5 urah, ko se je vrednost kislinskega števila ustalila. Sintetizirani poliestri so brezbarvni do rahlo rumeno obarvani pastozni produkti.

### 2.3 Metode

Infrardeče (IR) spektre smo posneli na IR spektrometru firme Perkin - Elmer, model 1420. Porazdelitev molske mase smo izmerili s tekočinskim kromatografom firme Perkin-Elmer primerjalno na polistirenske standarde. Uporabili smo detektor diferenčni refraktometer, kolono PLgel 5 $\mu\text{m}$  Mixed in mobilno fazo tetrahidrofuran (THF) s pretokom 1 ml/min.  $^1\text{H}$  in  $^{13}\text{C}$  NMR spektre poliestrov smo posneli na spektrometru Varian VXR 300 v devteriranem kloroformu. Temperaturo steklastega prehoda ( $T_g$ ) in potek zamreženja epoksidnih smol smo merili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin-Elmer, DSC-7. Za določitev  $T_g$  smo vzorce segrevali v območju od  $-70^\circ\text{C}$  do  $+100^\circ\text{C}$  s hitrostjo  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , potek zamreženja pa smo spremljali v temperaturnem območju od  $25^\circ\text{C}$  do  $250^\circ\text{C}$  s hitrostjo segrevanja  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Kinetične parametre smo izračunali s programom Perkin Elmer, DSC Kinetics V-100. Za meritve poteka zamreženja smo pripravili zmesi epoksidnih smol in poliestrov v ekvivalentnem razmerju karboksilnih in epoksidnih skupin, z dodatkom 2 mol% pospeševala 1-metilimidazola.

## 3 Rezultati in diskusija

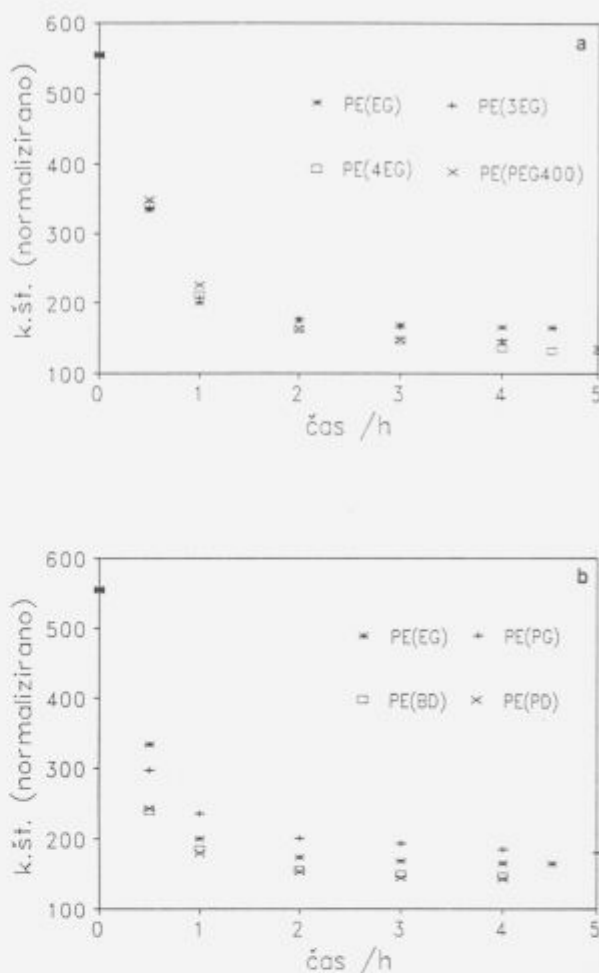
### 3.1 Sinteza

Potek reakcije smo zasledovali s spremembo kislinskega števila v odvisnosti od časa (slika 1). Po hitrem začetku hitrost reakcije s časom pada, kar je posledica zmanjševanja koncentracije in reaktivnosti funkcionalnih skupin ter naraščanja viskoznosti reakcijske zmesi. Pri homologih etilenglikola (slika 1a) ni večjih razlik v hitrosti reakcij. Primerjava poliestrov, ki se med seboj razlikujejo po številu  $-\text{CH}_2-$  skupin v molekuli (slika 1b) pa kaže, da je reakcija potekala približno enako hitro pri PD in BD, nekoliko počasneje pri EG in najpočasneje pri PG, kar smo pripisali manj reaktivni sekundarni hidroksilni skupini in sterični oviranosti zaradi razvejane strukture PG.

### 3.2 Opredelitev sintetiziranih produktov

Strukturo produktov smo določili z IR in NMR spektroskopijo<sup>4</sup>. Zaestrenje trimetilolpropana in diolov poteka preko karboksilnih skupin adipinske kisline. Zaradi prebitka kisline so verige poliestrov zaključene s funkcionalnimi karboksilnimi skupinami. V nekaterih vzorcih (PE(PG), PE(EG) in PE(BD)) je prisotna tudi nezreagirana adipinska kislina, kar potrjujejo tudi rezultati SEC analize. Z izključitveno kromatografijo (SEC) smo določili porazdelitev molske mase poliestrov (tabela 1), pri nekaterih sintezah pa smo spremljali tudi potek reakcije (slika 2). Najnižjo porazdelitev molske mase ima poliester PE(PEG<sub>400</sub>), najnižja povprečna molske mase pa ima produkt PE(PG), kar nakazuje manjšo reaktivnost PG v primerjavi z drugimi dioli.

Vrednosti  $T_g$  poliestrov padajo od  $-47,7^\circ\text{C}$  do  $-56,1^\circ\text{C}$  (slika 3), sorazmerno s številom  $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$  skupin v diolu.



Slika 1: Sprememba normaliziranega kislinskega števila v odvisnosti od časa reakcije za sintezo poliestrov (a) PE(EG), PE(3EG), PE(4EG) in PE(PEG 400) ter (b) PE(EG), PE(PG), PE(BD) in PE(PD).

Figure 1: Normalized acid value as a function of reaction time for the synthesis of polyesters (a) PE(EG), PE(3EG), PE(4EG) and PE(PEG 400), and (b) PE(EG), PE(PG), PE(BD) and PE(PD).

Zniževanje  $T_g$  je povezano z zmanjševanjem energijske bariere za rotacijo okoli  $\text{CH}_2-\text{O}$  vezi, kar prispeva k večji fleksibilnosti verige.  $T_g$  se znižuje tudi s številom  $-(\text{CH}_2)_n-$  skupin diola. Po Grievesonu<sup>5</sup> vredost  $T_g$  pada do  $n=8$ , podobno kot pri drugih homolognih serijah, nato pa zaradi kristalizacije v metilenskem delu polimera narašča.

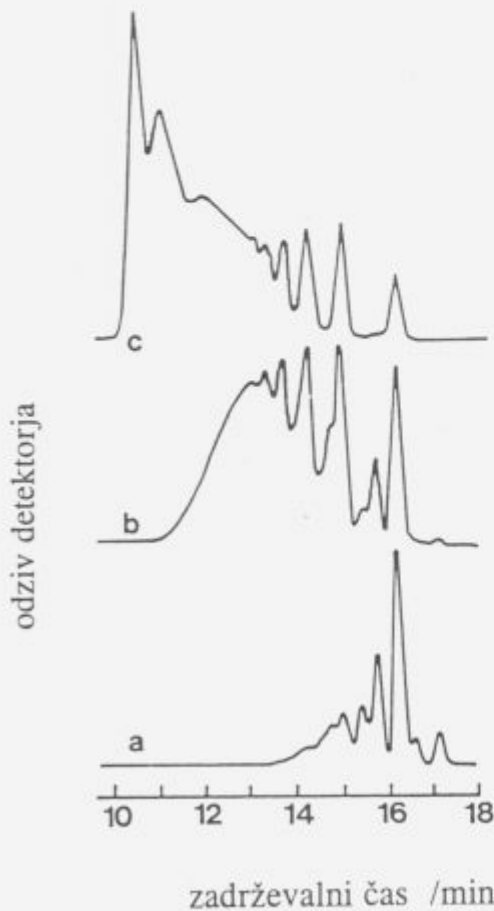
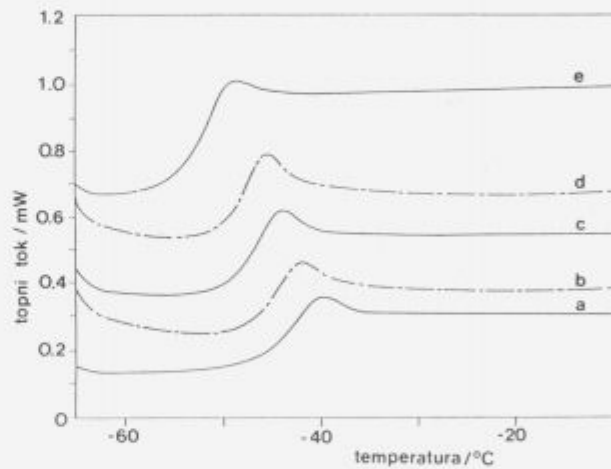
### 3.3 Zamreževanje epoksidnih smol s sintetiziranimi poliestri

Kinetični parametri za zamreženje nizkomolekularne (Rütapox 0164) in višjemolekularne epoksidne smole (Araldit GT 7004) so zbrani v tabeli 2.

Glede na to, katero epoksidno smolo smo uporabili, jih lahko razvrstimo v dve skupini: za Rütapox 0164 so entalpije reakcij ( $\Delta H$ ), izračunane na ekvivalent kislinskih oz. epoksidnih skupin,  $\approx -80$  kJ/mol, za Araldit 7004

**Tabela 1:** Porazdelitev molske mase sintetiziranih poliestrov**Table 1:** Molar mass distribution of synthesized polyesters

Poliester	Povprečja molske mase		Indeks polidisperznosti $M_w/M_n$
	$M_n$ g/mol	$M_w$ g/mol	
PE(EG)	1.700	6.870	4,04
PE(2EG)	2.460	11.570	4,69
PE(3EG)	2.320	9.800	4,22
PE(4EG)	3.060	12.260	4,01
PE(PG)	1.600	5.180	3,23
PE(BD)	2.420	12.090	4,99
PE(PD)	2.660	11.670	4,39
PE(PTHF <sub>650</sub> )	3.450	11.250	3,44
PE(PEG <sub>400</sub> )	2.600	7.560	2,91

**Slika 2:** SEC krivulje reakcijskih produktov sinteze PE(BD) po (a) 15 min, (b) 30 min in (c) končni produkt**Figure 2:** SEC curves of the reaction products of the synthesis PE(BD) after (a) 15 min, (b) 30 min and (c) final product**Slika 3:** DSC krivulje poliestrov (a) PE(EG), (b) PE(2EG), (c) PE(3EG), (d) PE(4EG) in (e) PE(PEG 400).**Figure 3:** DSC curves of polyesters (a) PE(EG), (b) PE(2EG), (c) PE(3EG), (d) PE(4EG) and (e) PE(PEG 400).

pa so  $\approx -170$  kJ/mol, kar pomeni, da pri slednjem potekajo ob reakciji z zamreževalom še druge reakcije. Na to kažejo tudi kinetični parametri zamreževanja obeh epoksidnih smol v prisotnosti pospeševala. Sklepamo, da pri Aralditu poteka ob zaestrenju epoksidnih skupin v večji meri tudi zaestrenje preko hidroksilnih skupin. Zamreževanje epoksidnih smol s sintetiziranimi poliestri vpliva na znižanje  $T_g$  (tabela 2) in torej na večjo fleksibilnost zamreženih produktov.

#### 4 Zaključki

Sintetizirali smo trifunkcionalna poliestrska zamreževala na osnovi trimetilolpropana, adipinske kisline in različnih diolov. Hitrost zaestrenja se razlikuje glede na vrsto diola: najhitreje in do najvišje pretvorbe je potekalo zaestrenje s pentandiolom in butandiolom. Analiza sintetiziranih produk-

Tabela 2: Kinetični parametri za zamreževanje epoksidnih smol v prisotnosti 2 mol% 1-metilimidazole

Table 2: Kinetic parameters for the crosslinking reactions of epoxy resins in the presence of 2 mol% 1-methylimidazole

Epoksid	Poliester	$\Delta H$ (kJ/mol)	Tr (°C)	$E_a$ (kJ/mol)	n	$T_g$ (°C)
Rütapox 0164	PE(EG)	- 86,2	153,5	70,9 ± 0,4	1,2	- 7,1
Rütapox 0164	PE(2EG)	- 78,9	157,8	73,1 ± 1,0	1,1	- 20,4
Rütapox 0164	PE(BD)	- 83,1	156,0	65,2 ± 0,5	1,0	- 22,0
Rütapox 0164	PE(PD)	- 76,6	156,3	70,1 ± 0,8	1,0	- 24,9
Araldit 7004	PE(3EG)	- 164,0	175,0	38,8 ± 2,7	0,8	12,7
Araldit 7004	PE(4EG)	- 173,7	172,0	24,4 ± 2,1	0,5	- 4,0
Araldit 7004	PE(PEG <sub>400</sub> )	- 200,9	174,5	46,0 ± 0,4	0,8	- 14,8
Araldit 7004	PE(PTHF <sub>650</sub> )	- 175,3	184,5	53,3 ± 0,4	1,0	< 70,0
Rütapox 0164		- 37,2	123,0	107,0 ± 3,4	1,5	27,2
Araldit 7004		- 53,6	141,8	161,1 ± 8,5	1,7	80,0

tov z IR in NMR spektroskopijo je potrdila pričakovano strukturo poliestrov s prostimi karboksilnimi skupinami. Poliestri z dietilenglikolom, tetraetilenglikolom, butandiolom in pentandiolom imajo višja povprečja molske mase kot ostali poliestri. Indeks polidisperznosti je med 3 in 4. Temperatura steklastega prehoda ( $T_g$ ) poliestrov je pod -38°C. S podaljševanjem verige diola (t.j. s številom  $-(CH_2)_2$ -O- ali  $-CH_2-$  skupin v diolih) vrednosti  $T_g$  padajo. Entalpija zamreževanja nizkomolekularne smole je bila  $\approx -80$  kJ/mol, entalpija zamreževanja višjemolekularne smole pa je bila  $\approx -170$  kJ/mol. Razliko smo pripisali večjemu obsegu dodatnih reakcij zamreženja višjemolekularne epoksidne smole. Poliestrska zamreževala vplivajo na znižanje  $T_g$  zamreženih epoksidnih smol.

## 5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

## 6 Literatura

1. L. V. McAdams, J. A. Gannon, Epoxy Resins, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, 1986.
2. C. A. May (Ed.), Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Sec. Ed., Marcel Dekker, New York, 1988.
3. T. A. Misev, Powder Coatings, Chemistry and Technology, John Wiley & Sons, Chichester, 1991.
4. M. Kastelic, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, 1993.
5. B. M. Grieverson, The glass transition temperature in homologous series of linear polymers, Polymer, 1, 499 (1960).



## Ojačevalni učinek saj na kavčukove zmesi

### Reinforcement of Rubber Compounds with Carbon Black

B. Fajdiga, Z. Šušterič, Sava Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut

Članek obravnava ojačevalni učinek saj v kavčukovih zmesih. Ta se kaže kot povečanje viskoznosti in modulov elastičnosti z rastočim deležem saj v zmesi. Da bi kvantitativno opredelili vpliv tipa in koncentracije saj na ojačevalni učinek, smo pripravili zmesi iz dveh vrst kavčuka, v katera smo vmešavali v različnih koncentracijah po enega od štirih tipov saj. Tako pripravljenim zmesem, kakor tudi samim kavčukom, smo merili viskoznosti in module elastičnosti ter jih primerjali z izračunanimi.

**Ključne besede:** kavčukova zmes, saje, ojačevalni učinek, strižna viskoznost, modul elastičnosti

*Reinforcing effect of carbon blacks in rubber compounds is presented. The effect manifests itself as an increase of the compounds' viscosities and elasticity moduli with increasing carbon black contents. With the aim to determine the influence of carbon black type and concentration quantitatively, rubber compounds consisting solely of one type of rubber and one type of carbon black at a time in various concentrations were used. Four types of carbon black and two types of rubber were chosen for the experiments. The relevant properties were measured and the results compared with those predicted theoretically.*

**Keywords:** rubber compound, carbon black, reinforcing effect, shear viscosity, elasticity modulus

#### 1 Uvod

Ključna snov v gumarski tehnologiji je kavčukova zmes, ki predstavlja vmesno stopnjo med posameznimi gradivi - osnovnimi sestavinami in končnim izdelkom. Poleg osnovne sestavine - elastomera vsebuje dodatke, potrebne za izboljšanje predelovalnih lastnosti same zmesi in za prilagoditev lastnosti končnega izdelka. Med najpomembnejše dodatke kavčukovi zmesi spadajo aktivna polnila, večinoma različne vrste saj. Njihova vloga je podrejena lastnostim izdelka. Pri tem gre za izboljšanje odpornosti proti obrabi, povečanje modulov elastičnosti in odpornosti proti staranju<sup>1</sup>. Poleg vpliva na lastnosti vulkanizata imajo saje tudi izrazit učinek na predelovalne lastnosti kavčukovih zmesi. To se kaže v največkrat nezaželjenem povečanju viskoznosti zmesi, kar med drugim povzroča večjo porabo energije pri predelavi.

Naš namen je bil opredeliti vpliv deleža in vrste saj v kavčukovi zmesi na strižno viskoznost in module elastičnosti. Pri slednjih smo rezultate meritev primerjali tudi s tistimi dobljenimi teoretično.

#### 2 Teoretični del

Na polimerno verigo se saje, zaradi številnih aktivnih mest na površini, vežejo s šibkimi silami Van der Waals-ovega tipa<sup>2</sup>. Pri vezavi polnilo-saje gre tudi za kovalentne vezi med polimerom in funkcionalnimi skupinami na

delcih saj, ki so rezultat proizvodnega procesa. Tako nastala struktura omejuje gibljivost polimernih segmentov in povečuje notranje trenje, kar se makroskopsko odraža na porastu viskoznosti in modulov elastičnosti kavčukovih zmesi. Pri tem govorimo o ojačevalnem učinku saj. Ker je takšen sistem težko eksaktno opisati, smo si pomagali z modelom. V primeru, ko imamo opraviti s togimi, inertnimi kroglicami, se ta učinek na kapljevino izraža z Einstein-Guth-Goldovo enačbo<sup>3</sup>:

$$E = E_0(1 + 2,5C + 14,1C^2) \quad (1)$$

pri čemer predstavlja:

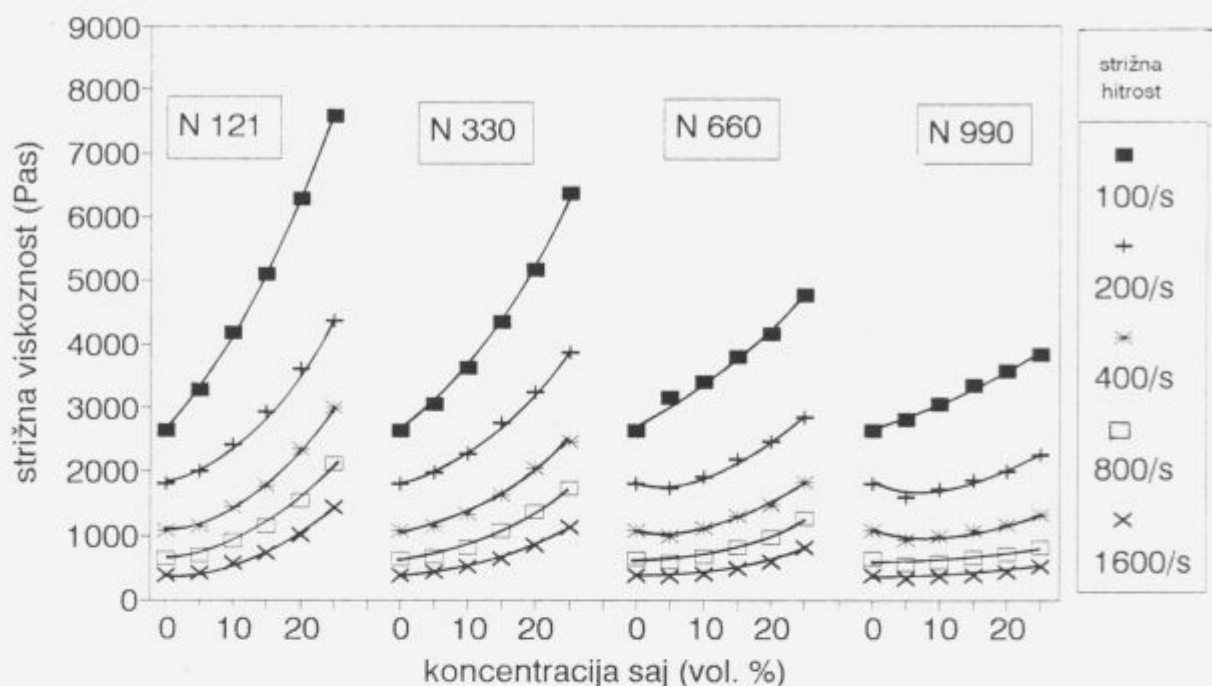
- $E$  modul elastičnosti kavčukove zmesi,
- $E_0$  modul elastičnosti kavčuka,
- $C$  volumski delež saj v kavčukovi zmesi.

Glede na naravo aktivnega polnila, uporabljenega v eksperimentu, pričakujemo, da bodo izmerjene vrednosti modulov elastičnosti višje od tistih, ki jih napoveduje enačba (1).

#### 3 Eksperimentalni del

##### 3.1 Sestava in priprava kavčukovih zmesi

Za eksperimentalno osnovo smo izbrali kavčuka: stiren-butadienski (SBR) in izopren-izobutilenski (IIR) in saje tipov N 121, N 330, N 660 in N 990. V posamezni kavčuk smo vmešavali po eno vrsto saj v območju koncentracij od



**Slika 1:** Odvisnost strižne viskoznosti od koncentracije saj za zmesi iz IIR in različne vrste saj  
**Figure 1:** Shear viscosity dependence on carbon black concentration for rubber compounds based on IIR and various types of carbon black

0 do 25 volumskih %. Mešanje je potekalo v gnetilni glavi plastografa Brabender, ki mu je sledilo vlečenje zmesi v ploščo na dvovaljčniku Berstorff.

### 3.2 Meritve

#### 3.2.1 Meritve strižne viskoznosti

Strižno viskoznost smo merili na kapilarnem viskozimetru firme Goettfert pri temperaturi 100°C in pri petih strižnih hitrostih od 100 do 1600 s<sup>-1</sup>.

#### 3.2.2. Meritve modula elastičnosti

Kot preizkušance za meritve modulov elastičnosti smo porabili ekstrudat iz predhodne meritve. Pod mikroskopom smo jim določili presek, nato smo jih po temperiranju v sušilniku (pri 100°C) preko vzvoda, povezanega z elektronsko tehtnico Sartorius raztezali do 20 %.

## 4 Rezultati in razprava

Rezultati meritev strižne viskoznosti zmesi iz IIR so prikazani na **sliki 1**, za zmesi iz SBR pa na **sliki 2**. V obeh primerih je razviden odločilen vpliv deleža saj v zmesi na strižno viskoznost, kar je v skladu tudi z literaturnimi podatki<sup>4,5</sup>, medtem ko je vpliv specifične površine (vrste saj) bolj diskreten<sup>6</sup>. Iz predstavljenih odvisnosti viskoznosti od hitrosti strižne deformacije je razvidna strukturnoviskozna narava kavčukovih zmesi.

Ojačevalni učinek saj prikazujeta tudi odvisnosti modulov elastičnosti IIR- zmesi (**slika 3**) in SBR- zmesi (**slika 4**) od vsebnosti saj. Pri tem smo za primerjavo v diagramih

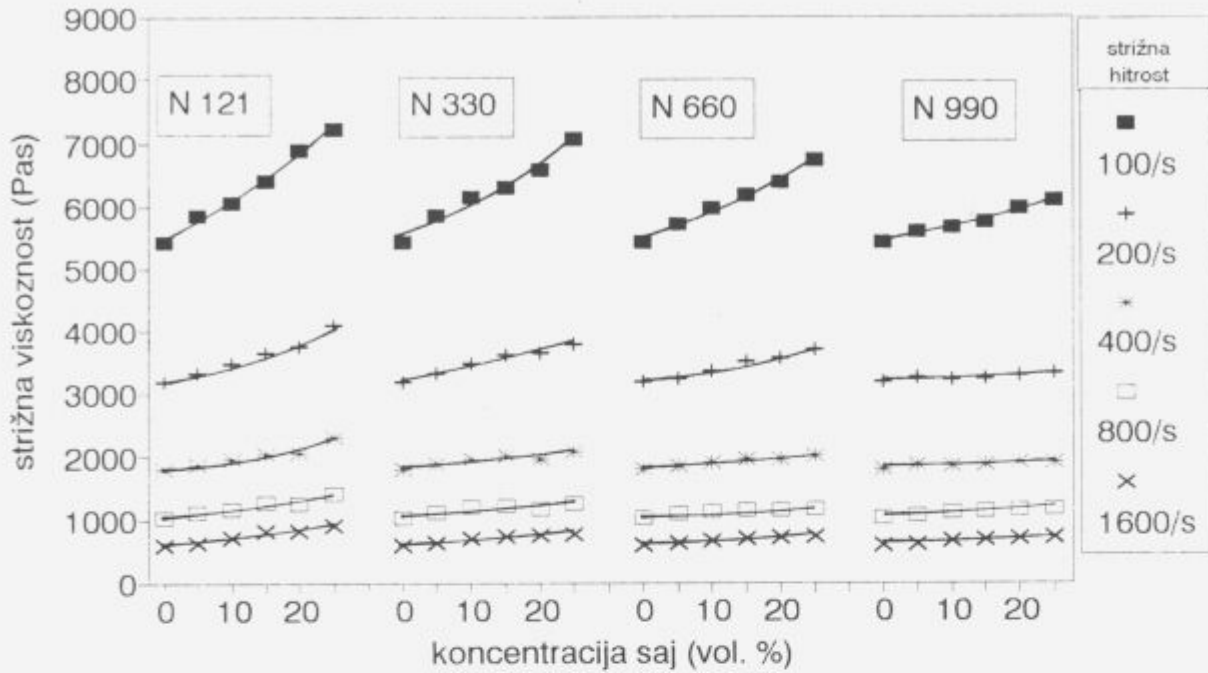
predstavili tudi vrednosti, računane po enačbi (1). Iz prikazanega sklepamo, da se zlasti v primeru zmesi na osnovi izopren-izobutilenskega kavčuka, manj aktivne saje približujejo predstavi togih, neaktivnih kroglic.

## 5 Zaključek

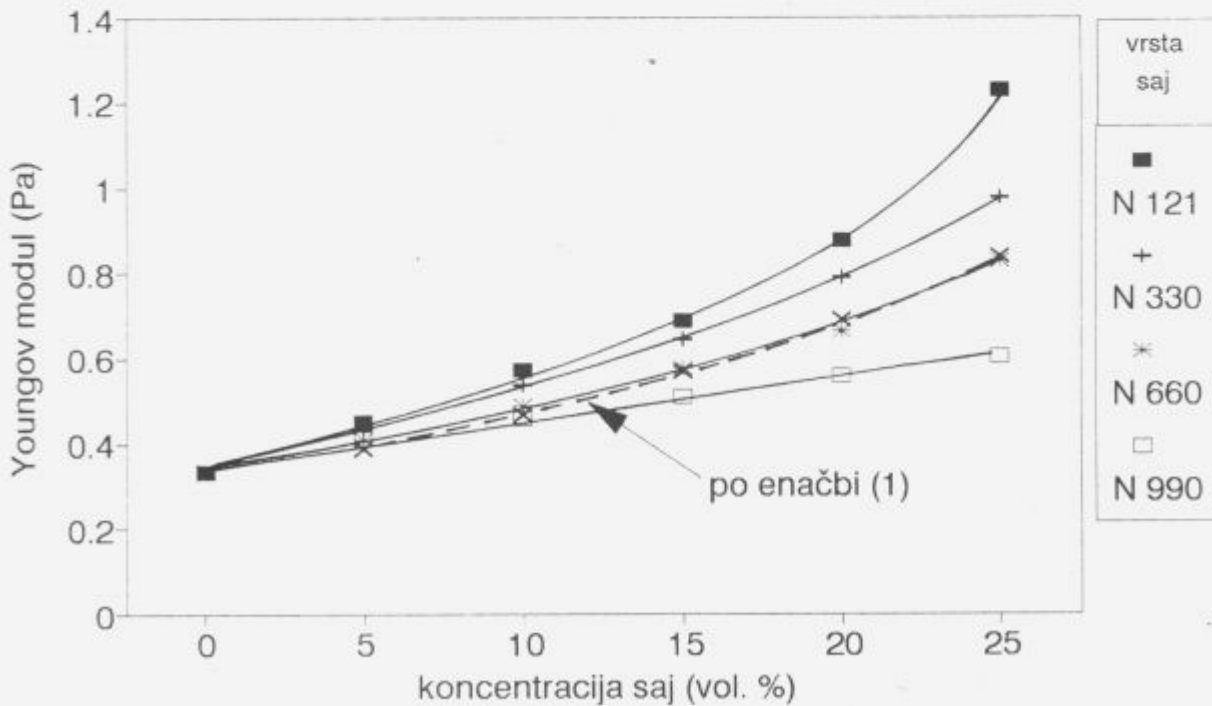
Dobljene vrednosti so povsem v skladu s pričakovanji. V bodoče bo potrebno raziskave usmeriti na vpliv ostalih dodatkov kavčukovim zmesem, ki drastično vplivajo na ojačevalni učinek, kot so na primer mehčala.

## 6 Literatura

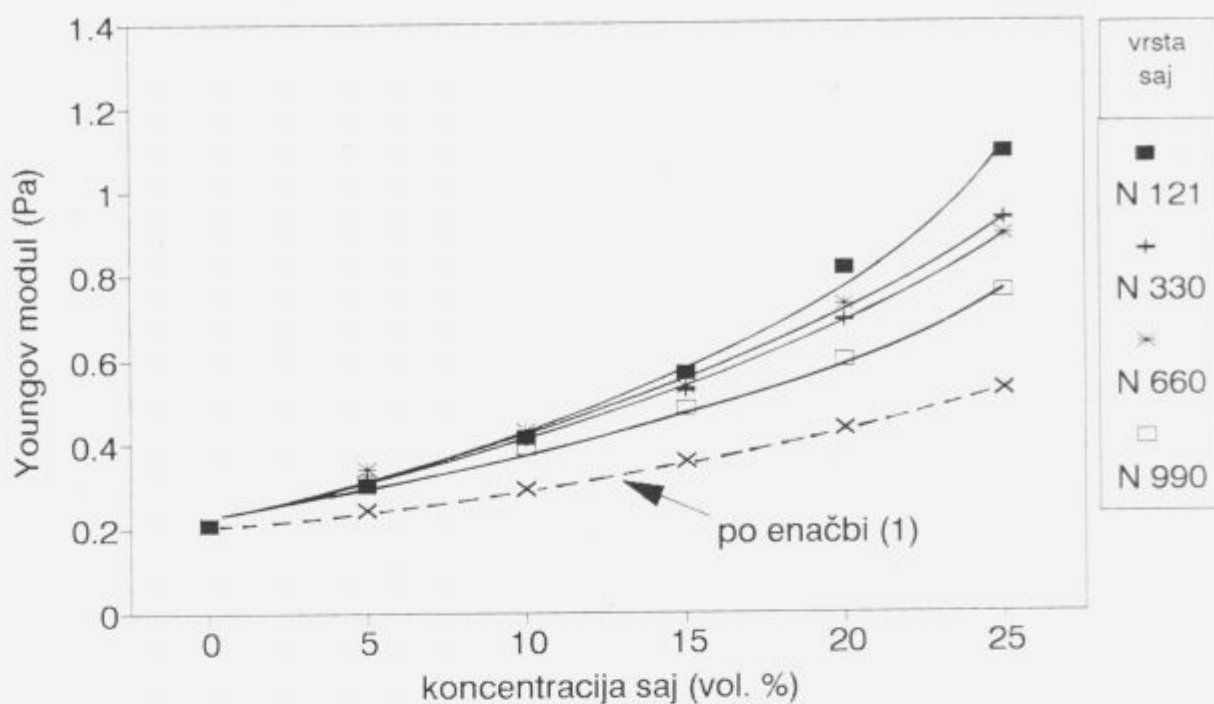
- W. Kleemann: Mischungen fuer die Elastverarbeitung, VEB Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982, Kap. 7, str 155.
- G. Kraus: Interactions of elastomers and reinforcing fillers, Rubber Chem. Technol., 38, 1070 (1965).
- J. L. White v: Science and Technology of Rubber, F. R. Eirich Ed, Academic Press, New York 1978, Chap. 6, str. 267.
- G. Kraus v: Reinforcement of Elastomers, G. Kraus Ed, Interscience Publishers, New York 1965, Chap. 4, str. 125.
- A. K. Sircar: Optimum loading of carbon black in rubber by Monsanto oscillating disc rheometer, Rubber World 197, 30 (1987).
- G. Kraus v: Science and Technology of Rubber, F. R. Eirich Ed, Academic Press, New York 1978, Chap. 8, str. 351.



Slika 2: Odvisnost strižne viskoznosti od koncentracije saj za zmesi iz SBR in različne vrste saj  
 Figure 2: Shear viscosity dependence on carbon black concentration for rubber compounds based on SBR and various types of carbon black



Slika 3: Youngovi moduli elastičnosti v odvisnosti od koncentracije saj za IIR zmesi  
 Figure 3: Dependence of Young's elasticity moduli on carbon black concentration for rubber compounds based on IIR



Slika 4: Youngovi moduli elastičnosti v odvisnosti od koncentracije saj za SBR zmesi

Figure 4: Dependence of Young's elasticity moduli on carbon black concentration for rubber compounds based on SBR

# Ugotavljanje učinkovitosti peptizatorja pri masticiranju naravnega kavčuka z gelsko propustnostno kromatografijo

## Study of the Peptizer's Efficiency in Natural Rubber Mastication by Gel Permeation Chromatography

I. Kadivec, N. Trček in Z. Šušterič, Sava Kranj, Razvojno tehnološki inštitut, Škofjeloška cesta 6, Kranj

*Učinkovitost masticiranja oziroma razgradnje dolgih molekulskih verig naravnega kavčuka se znatno izboljša z uporabo kemičnih sredstev za masticiranje. Obravnavan je vpliv peptizatorja na znižanje molske mase pri različnih temperaturah masticiranja v Brabender mešalniku. Utežno povprečje in porazdelitev molskih mas masticiranega naravnega kavčuka brez in z dodatkom peptizatorja pri različnih pogojih je bilo določeno z gelsko propustnostno kromatografijo. Dobljeni rezultati prikazujejo prednosti uporabe peptizatorja in potrjujejo teorijo masticiranja. Pokaže se tudi, da je cepitev verig naravnega kavčuka pri masticiranju brez ali z dodatkom peptizatorja popolnoma naključni proces.*

*Ključne besede: naravni kavčuk, masticiranje, peptizator, gelska propustnostna kromatografija, molska masa*

*The efficiency of mastication, i. e. degradation of natural rubber molecular chains is substantially improved by the use of chemical means for mastication, or peptizing agents. The paper deals with the effect of peptizing agent on lowering the molar mass at different mastication temperatures in a Brabender mixer. Gel permeation chromatography was used to determine molar mass distributions with corresponding averages, respectively, of the masticated natural rubber with and without peptizing agent under various conditions. Results obtained present the advantages of the peptizing agent's application and confirm the mastication theory. Furthermore, they show that the chain scission in the mastication process without or with peptizing agent is a random process under any conditions.*

*Key words: natural rubber, mastication, peptizing agent, gel permeation chromatography, molar mass*

### 1 Uvod

Masticiranje kavčuka ima velik pomen pri pripravi elasto-mernih zmesi v gumarstvu. Zlasti naravni kavčuk (NR), ki je po svoji naravi žilav, razmeroma trd in vsebuje vozle, se težko predeluje brez predhodne razgradnje. Zaradi cepitve dolgih molekulskih verig se pri masticiranju zniža molska masa NR, s čimer se doseže znižanje viskoznosti kavčuka, boljša disperzija polnil in ostalih dodatkov v elastomerni zmesi, izboljša se tudi reološko obnašanje zmesi pri nadaljnji predelavi<sup>1</sup>. Pri nižjih temperaturah pride do razgradnje polimernih verig pod vplivom mehanskih strižnih sil, pri višjih temperaturah, ki so dosežene v mešalniku, pa prevladuje termooksidativna razgradnja. Le-ta je kemijska reakcija, ki se lahko znatno pospeši z uporabo kemičnih sredstev-peptizatorjev, ki skrajšajo čas

masticiranja ob istočasnem prihranku energije za doseganje željene viskoznosti<sup>2</sup>. Danes se od številnih peptizatorjev najpogosteje uporabljajo kombinacije aktivatorjev s tiofenoli in aromatskimi disulfidi. Pentaklorotiofenol deluje predvsem kot nosilec radikalov in povečuje učinkovitost oksidativne razgradnje<sup>3</sup>.

Naravni kavčuk zaradi svojih lastnosti kljub velikemu številu različnih sintetičnih kavčukov ostaja še naprej pomembna surovina v gumarski industriji. Po drugi strani pa zaradi njegovega izvora, načina pridobivanja in skladiščenja prihaja do neizogibnega nihanja v kakovosti v primerjavi s sintetičnimi kavčuki<sup>4</sup>. Molska masa, porazdelitev molskih mas in prisotnost vozlov, ki določajo viskoelastične lastnosti naravnega kavčuka, se razlikujejo od klona do klona, iz

katerega izvira lateks. Viskoznost, ki predstavlja eno najpomembnejših snovnih veličin za označevanje predelovalnih lastnosti polimerov, je odvisna od molske mase<sup>5</sup>. Pravilna izbira pogojev masticiranja ima tako zelo pomemben vpliv na kakovost in ekonomičnost priprave zmesi iz naravnega kavčuka.

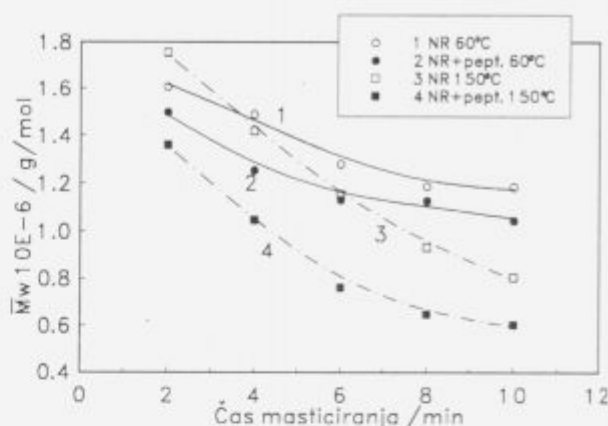
Namen tega dela je preučiti učinkovitost uporabe peptizatorja pri masticiranju naravnega kavčuka. Prikazan je vpliv peptizatorja na znižanje utežnega povprečja molskih mas in na obliko krivulje porazdelitve molskih mas pri različnih pogojih masticiranja (temperatura in čas).

## 2 Eksperimentalni del

Eksperimentalni del obsega masticiranje NR (RSS-3) v Brabender mešalniku (tip PLD 651/N 50H, volumen komore 80 cm<sup>3</sup>, faktor polnitve 0,8, frekvenca vrtenja rotorjev 60 min<sup>-1</sup>) brez in z dodatkom peptizatorja (0,15 dela na 100 delov kavčuka - phr). Spremenljiva parametra procesa sta bila začetna temperatura (35°, 60° in 150°C) in čas masticiranja (2, 4, 6, 8 in 10 minut). Kot peptizator je bil uporabljen pentaklorotiofenol-PCTP z dodatkom aktivatorja in dispergatorjev (Renacit 7, Bayer AG). Utežna povprečja  $\bar{M}_w$  in porazdelitve molskih mas masticiranega NR so bila določena z gelsko propustnostno kromatografijo (GPC). GPC analize so bile izvedene s Hewlett-Packard 1090 tekočinskim kromatografom z detektorjem na lomni količnik pri temperaturi 40°C. Ločitev je potekala na sestavi 2 kolon LichroGel PS 40000 in 1 kolone LichroGel PS 40 (Merck). Kot mobilna faza je bil uporabljen tetrahidrofur s pretokom 1 ml/min. Injicirano je bilo po 100  $\mu$ l 0,1% raztopine masticiranega NR v tetrahidrofuranu, ki je bila predhodno filtrirana skozi membranski filter z velikostjo por 0,45  $\mu$ m. Instrument je bil kalibriran s polistirenskimi standardi.

## 3 Rezultati in razprava

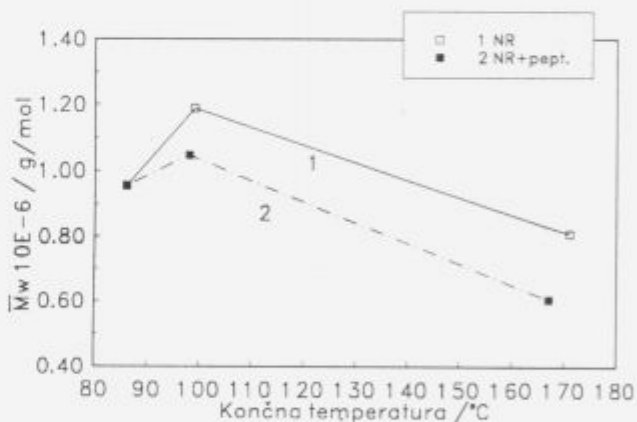
Odvisnost utežnega povprečja molskih mas masticiranega NR od časa masticiranja pri začetni temperaturi 60° in 150°C prikazuje **slika 1**.  $\bar{M}_w$  se s časom masticiranja znižuje. Zaradi vsebnosti aktivatorja, ki izboljša učinkovitost peptizatorja pri nižjih temperaturah, se  $\bar{M}_w$  že pri začetni temperaturi komore 60°C oziroma končni doseženi temperaturi masticiranega NR okrog 100°C zaradi dodatka peptizatorja zniža za približno 15%. Pri visokih temperaturah poteka termooksidacijski proces razgradnje in  $\bar{M}_w$  se s časom masticiranja hitreje znižuje, zaradi dodatka peptizatorja pa se že pri kratkih časih masticiranja zniža za več kot 20%. Po 10 minutah masticiranja NR brez peptizatorja ima  $\bar{M}_w$  vrednost približno  $8 \cdot 10^5$  g mol<sup>-1</sup>, z dodatkom peptizatorja pa približno  $6 \cdot 10^5$  g mol<sup>-1</sup>. Utežno povprečje molskih mas se pri mnogih polidisperznih polimernih sistemih dobro ujema z viskoznošnim povprečjem molskih mas (Mark-Houwinkova enačba)<sup>5</sup>. Pri številčnem povprečju molskih mas je prispevek vseh molekul enakovreden in pri zelo majhnih deležih kratkih molekul ("tailing" krivulje porazdelitve molskih mas) se pojavi problem ločitve signala od šuma pri GPC analizi, kar lahko vodi do manj natančnih vrednosti  $\bar{M}_n$ . Zaradi tega indeks polidisperznosti ni ustrezno merilo za spremembo širine porazdelitve molskih mas masticiranega NR zaradi dodatka peptizatorja.



**Slika 1.** Odvisnost utežnega povprečja molskih mas od časa masticiranja za NR, masticiran pri 60° in 150°C.

**Figure 1.** Dependence of weight average molar mass on mastication time for natural rubber masticated at 60°C and 150°C.

Na **sliki 2** je prikazan vpliv peptizatorja na odvisnost utežnega povprečja molskih mas od končne temperature za NR, masticiran pri različnih temperaturah v Brabender mešalniku.



**Slika 2.** Odvisnost utežnega povprečja molskih mas od končne temperature masticiranega NR v Brabender mešalniku.

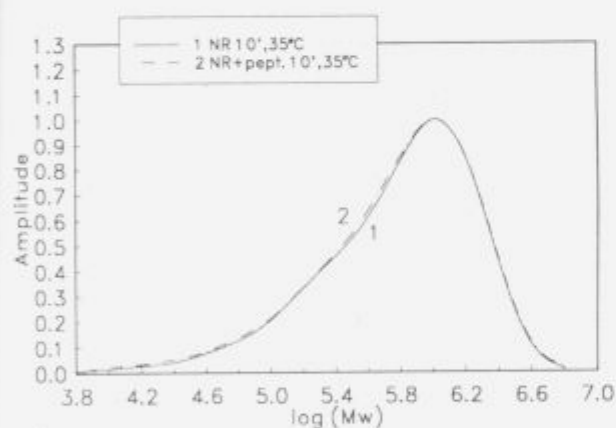
**Figure 2.** Dependence of weight average molar mass on final temperature of masticated natural rubber in Brabender mixer.

Pri nižjih temperaturah (pod 100°C) prihaja do cepitve dolgih kavčukovih molekul pod vplivom velikih strižnih sil.  $\bar{M}_w$  se tako zniža zaradi mehanskega masticiranja, ki ga dodatek peptizatorja ne more bistveno pospešiti. Pri temperaturah masticiranja okrog 100°C se  $\bar{M}_w$  znatno manj zniža, ker se masticiranje izvaja v temperaturno najmanj ugodnem območju. To potrjuje teorijo masticiranja, ki napoveduje najmanjši

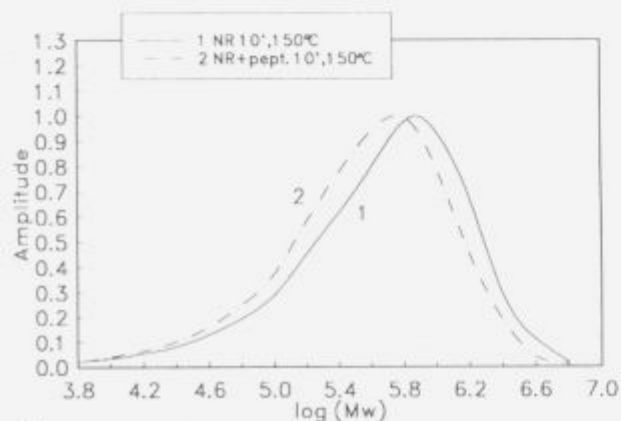
# I. Kadivec: Ugotavljanje učinkovitosti peptizatorja pri masticiranju naravnega kavčuka z gelsko prepustnostno kromografijo

učinek masticiranja od 100° do 130°C. Prosti volumen in gibljivost kavčukovih molekul z naraščajočo temperaturo naraščata, strižne sile pojemajo in učinek mehanskega masticiranja se manjša. Kljub temu je pri teh temperaturah učinek peptizatorja zaradi vsebnosti aktivatorjev že znaten<sup>6</sup>. Termooksidacijski proces masticiranja se začne šele pri višjih temperaturah in ima z naraščajočo temperaturo vedno večji učinek. To se odraža v močnejšem znižanju utežnega povprečja molskih mas. Pri visokih temperaturah (okrog 160°C) je učinek peptizatorja največji, saj deluje kot nosilec radikalov in promotor oksidativne razgradnje.

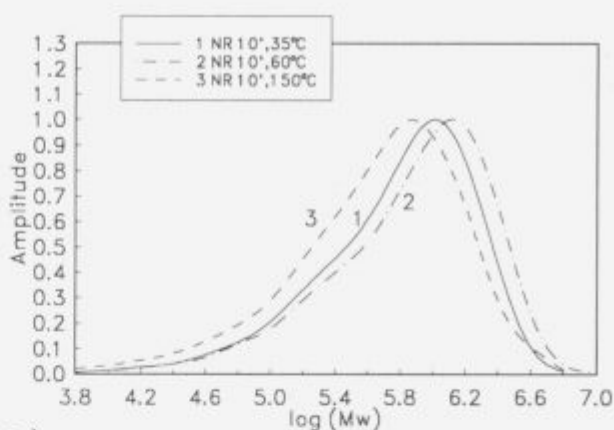
V splošnem so molske mase pri naravnem kavčuku porazdeljene v širokem območju od nekaj tisoč do mnogo milijonov g mol<sup>-1</sup>. Porazdelitev molskih mas NR iz svežega lateksa je lahko bodisi bimodalna z dvema maksimumoma ali nesimetrično unimodalna. Oblika krivulje porazdelitve molskih mas se spreminja od klona do klona in med procesom predelave NR v tržno obliko<sup>4</sup>. Naravni kavčuk se zaradi vsebnosti gela oziroma visokih molskih mas in kristalizacije počasi in težko raztaplja v določenem topilu. Odstranitev neraztopljenega dela kavčuka oziroma najvišjih molskih mas s filtracijo pred GPC analizo tako lahko privede do napačnih rezultatov<sup>7</sup>. Glede na to je pri nemasticiranem NR le moč sklepati na nesimetrično unimodalno porazdelitev z maksimumom pri visokih molskih masah (>10<sup>6</sup> g mol<sup>-1</sup>) in s platojem na nizko-molekularni strani<sup>7,8</sup>.



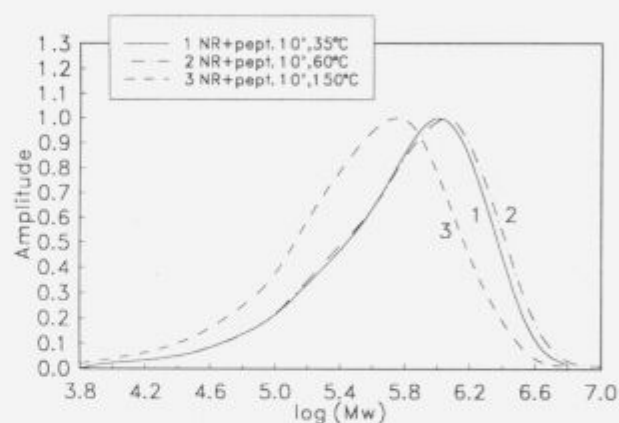
a.)



b.)



c.)



d.)

Slika 3. Porazdelitev molskih mas za NR, masticiran 10 minut pri a) začetni T 35°C, b) začetni T 150°C, c) različnih T brez peptizatorja, d) različnih T s peptizatorjem.

Figure 3. Molar mass distribution for natural rubber masticated for 10 minutes at a) initial T 35°C, b) initial T 150°C, c) different T without peptizer, d) different T with peptizer.

Slika 3 prikazuje porazdelitev molskih mas za NR, masticiran 10 minut pri različnih temperaturah. Zaradi mehanskega načina masticiranja pri začetni temperaturi 35°C dodatek peptizatorja ne vpliva na porazdelitev molskih mas (slika 3a). Pri visokih temperaturah pa peptizator pospešuje razgradnjo dolgih verig in krivulja porazdelitve se pomakne proti območju nižjih molskih mas (slika 3b). Pri masticiranju brez peptizatorja pri različnih temperaturah na sliki 3c je proti visokim masam najbolj pomaknjena krivulja 2 (za masticiranje temperaturno neugodno območje), proti nizkim molskim masam pa krivulja 3, ki je posledica termooksidativne razgradnje. Zaradi delovanja peptizatorja (slika 3d) se le-ta premakne še bolj v smeri nizkih molskih mas. Tak pomik je v določeni meri značilen tudi za krivuljo 2, ki se tako približa nespremenjeni krivulji 1 (mehansko masticiranje).

Dobljeni rezultati porazdelitve molskih mas masticiranega NR kažejo na naključni princip razgradnje molekul NR. Sila, ki povzroča cepitev, učinkuje na poljubnih mestih v makromolekulah in njena jakost ni odvisna od skupne dolžine le-teh.

Dolžina obeh razcepljenih koncev je naključna. Čim bolj je naravni kavčuk masticiran, tem manj je nerazgrajenih makromolekul in tem bolj simetrična je porazdelitev molskih mas. Pri masticiranju v območju nizkih temperatur mehanske sile ne delujejo vsakokrat na celotno molekulo. Gibljivost verig je tako majhna, da vozli ne razpadajo dovolj hitro, NR pa lahko tudi deformacijsko kristalizira. Mehanske sile ne trgajo posameznih makromolekul, pač pa fizikalno mrežo in cepitev se z enako verjetnostjo zgodi kjerkoli v verigi. Pri visokih temperaturah masticiranja in tudi že pri nekoliko nižjih temperaturah z dodatkom peptizatorja je bistvenega pomena oksidacija oziroma kemizem peptizatorja. Cepitev poteka preko funkcionalnih skupin monomernih enot in je neodvisna od molske mase in veriga se z enako verjetnostjo cepi na kateremkoli mestu. Oblika porazdelitve tudi pri teh pogojih postaja vse bolj podobna Gaussovi krivulji.

#### 4 Zaključek

Peptizator je zelo učinkovito sredstvo za razgradnjo dolgih molekularnih verig naravnega kavčuka zlasti pri višjih temperaturah masticiranja. Z uporabo peptizatorja, ki katalizira oksidativno razgradnjo, se skrajša čas masticiranja ob istočasnem prihranku energije za doseganje željene molske mase oziroma viskoznosti NR, ki je potrebna za nadaljnjo pripravo elastomernih zmesi. S tem je povezana tudi boljša izkoriščenost kapacitet mešalnih naprav. Dodatek peptizatorja tako ob pravilni izbiri pogojev masticiranja omogoča znižanje stroškov predelave naravnega kavčuka.

Rezultati, dobljeni na podlagi GPC analiz masticiranega NR, potrjujejo teorijo masticiranja. Pomembna je ugotovitev, da začetna nesimetrična porazdelitev molskih mas pri masticiranju postopno postaja simetrična in se približuje normalni (Gaussovi) porazdelitvi. Oblika porazdelitve se zaradi delovanja peptizatorja ne spremeni, iz česar je moč sklepati, da je razgradnja verig NR pri masticiranju brez ali z peptizatorjem naključni proces.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> H.J.Stern: Rubber: Natural and Synthetic. 2nd Edition, Maclaren and Sons, London 1967, Chaps. 1 and 2.
- <sup>2</sup> H.Fries and R.R.Pandit: Mastication of Rubber, Rubber Chem. Technol. 55 (1982) 309.
- <sup>3</sup> W.Kleemann: Mischungen für die Elastverarbeitung. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982, Chap. 1.
- <sup>4</sup> K.F.Heinisch: Unvermeidbare Variabilität der Eigenschaften von Naturkautschuk, Kautsch. Gummi, Kunstst. 44 (1991) 663.
- <sup>5</sup> J.L.White: Principles of Polymer Engineering Rheology. Wiley, New York 1990, Chap. 5.
- <sup>6</sup> M.Abele and Th.Kempermann: Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der chemisch beschleunigten Mastikation, Kautsch. Gummi, Kunstst. 42 (1989) 209.
- <sup>7</sup> H.Bartels, M.L. Hallensleben, G. Pampus and G.Scholz: Molar mass distribution of natural rubber and masticated natural rubber by gel permeation chromatography, Angew. Makromol. Chem. 180 (1990) 73.

<sup>8</sup> H.Bartels and G.Scholz: Das Abbauverhalten von Naturkautschuk bei der Mastikation mit Pentachlorthio-phenol, Kautsch. Gummi, Kunstst. 46 (1993) 361.



# Obstojnost mešanice nitrilnega in polisulfidnega kavčuka v topilih

## Solvent Resistance of Nitrile and Polysulfide Rubber Blend

B. Rozman, T. Marinović, SAVA Kranj, Razvojno tehnološki inštitut, Škofjeloška c. 6  
64000 Kranj

T. Malavašič, Kemijski inštitut, 61000 Ljubljana

Spremljali smo vpliv polisulfidnih kavčukov v mešanicah z nitrilnimi kavčuki na gostoto premreženja in uporabne lastnosti, predvsem obstojnost v topilih. Strukturo mešanic smo preučevali z diferenčno dinamično kalorimetrijo na osnovi temperatur steklastega prehoda.

**Ključne besede:** mešanica, nitrilni kavčuk, polisulfidni kavčuk, odpornost proti nabrekanju, DSC,  $T_g$

*The influence of polysulfide rubber in polymer blends with nitrile rubbers on crosslink density and useful properties, particularly solvent resistance, has been studied. The structure of polymer blends has been determined by differential scanning calorimetry on the basis of glass transition temperatures.*

**Keywords:** blend, nitrile rubber, polysulfide rubber, swelling resistance, DSC,  $T_g$

### 1 Uvod

Večina polimerov je nemešljivih. Mešljivost je skoraj vedno omejena na mešanice, v katerih komponente kemično reagirajo. Kljub temu pa lahko z ustreznim mešanjem in uporabo modifikatorjev, bodisi s fizikalnim ali kemičnim učinkom, dosežemo določeno tehnološko izboljšavo<sup>1,2</sup>.

V mešanicah nitrilnega (NBR) in polisulfidnega kavčuka (TM) smo ugotavljali doseženo mešljivost, povezano z gostoto premreženja, ter vpliv le-te na uporabne lastnosti, predvsem nabrekanja v topilih. Čeprav je odpornost vulkanizatov NBR proti polarnim topilom relativno dobra, naj bi jo v mešanicah s TM celo izboljšali<sup>3,4</sup>. Mešljivost mešanic smo ocenili z merjenjem temperatur steklastega prehoda ( $T_g$ )<sup>5</sup>.

### 2 Eksperimentalni del

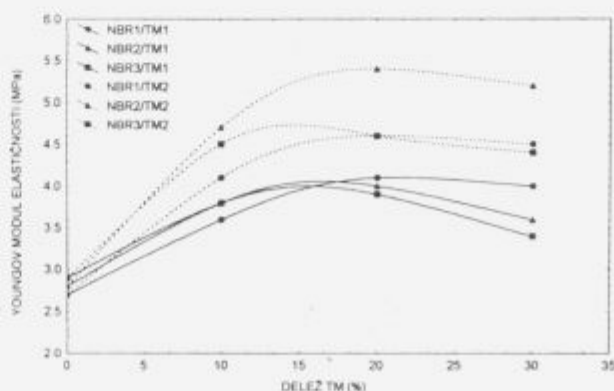
V mešanicah smo uporabili tri NBR z različno vsebnostjo akrilonitrilnih skupin (NBR1 s 27% ACN, NBR2 s 34% ACN, NBR3 s 45% ACN), in dva TM: TM1, ki je polimer bis-2-kloroetil formala znatrijevim polisulfidom, in TM2, ki ga sintetizirajo z mešanico bis-2-kloroetil formala in etilen diklorida z natrijevim polisulfidom<sup>5</sup>. Delež TM v mešanicah smo spreminjali od 0 do 30 ut. %.

Vse testne zmesi smo mešali na dvovaljčniku po standardu (ASTMD 3182) in potem vulkanizirali pri

150°C. Youngov modul elastičnosti je bil merjen z dinamometrom Instron 1185. Pri določitvi  $T_g$  smo uporabili diferenčni dinamični kalorimeter DSC-2, PERKIN-ELMER. Vzorec smo segrevali v območju od -90°C do 0°C s hitrostjo 20°C/min. Vzorci so nabrekli v mešanici etilacetat/ksilen (70/30) 22 h pri sobni temperaturi.

### 3 Rezultati in razprava

Gostoto premreženja smo določili z Youngovim modulom elastičnosti (slika 1).



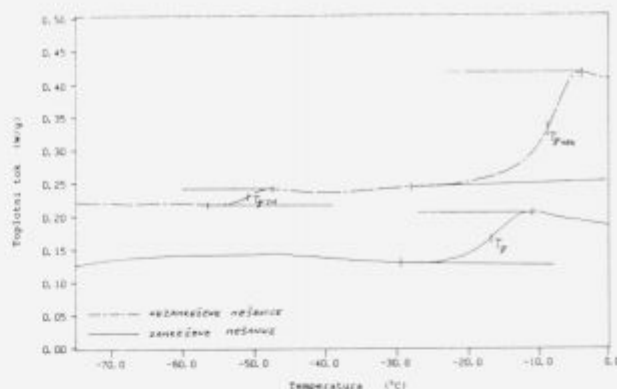
Slika 1. Vpliv TM na Youngov modul elastičnosti mešanice.  
Figure 1. TM influence on blend Young's modulus.

Gostota premreženja mešanic narašča z dodatkom TM do 20% vsebnosti. Večja gostota premreženja je posledica adiranja polisulfidnih radikalov vzdolž polimerne verige NBR. Radikali nastanejo z razpadom verig TM pri povišani temperaturi. Razpad termično nestabilnih vezi S-S katalizirajo intermediati reakcije premreževalnega sistema, in sicer merkaptanska pospeševala in/ali žveplo. TM torej deluje kot dodatno premreževalno sredstvo<sup>6</sup>. Z meritvami smo ugotovili zmanjšanje gostote premreženja pri prehodu z mešanic z 20% na 30% TM. Zmanjšanje gostote premreženja je verjetno posledica nastanka dvofazne strukture mešanice. Polisulfidna faza heterogene mešanice pa je tudi slabše premrežena<sup>4</sup>.

Za meritve  $T_g$  smo se odločili zaradi zmanjšanja gostote premreženja pri mešanicah s 30% TM (tabela 1).

Zaradi prisotnosti dveh  $T_g$ , ki odgovarjata posameznim kavčukom ( $T_{g1}$  je temperatura steklastega prehoda NBR;  $T_{g2}$  je temperatura steklastega prehoda TM), lahko za vse mešanice kavčukov pred premreževanjem trdimo, da so termodinamično nemešljive za vsa razmerja kavčukov. Po premreževanju se kaže homogenost (en sam  $T_g$ ) do 20% vsebnosti TM (slika 2). Premrežene mešanice (vulkanizati) s 30% TM pa so heterogene. Menimo, da pri adiranju polisulfidnih radikalov na verige NBR med vulkanizacijo nastanejo žveplovski mostički, kar povzroči nastanek t. i. "ene same pseudo faze". Na ta način heterogeni sistem postane homogen<sup>5</sup>. Pri vulkanizatih s 30% TM pa se verjetno pojavi nasičenost s TM. To nasičenost razlagamo s porabo vseh aktivnih mest NBR, na katera se cepi le določeno število polisulfidnih radikalov. Presežek le-teh pa se lahko veže samo med seboj in tvori ločeno polisulfidno fazo mešanice.

Z dodatkom TM vulkanizatu NBR izboljšamo odpornost proti nabrekanju zaradi večje gostote premreženja. To izboljšanje je izraženo za vulkanizate do 20% vsebnosti TM



Slika 2. DSC krivulji za mešanico kavčukov (NBR3/TM1 90/10) pred premreževanjem z dvema  $T_g$ , in mešanico (NBR3/TM1 80/20) po premreževanju z enim  $T_g$ .

Figure 2. DSC curves for mixed rubber (NBR3/TM1 90/10) before crosslinking with two  $T_g$ , and blend (NBR3/TM1 80/20) after crosslinking with one  $T_g$ .

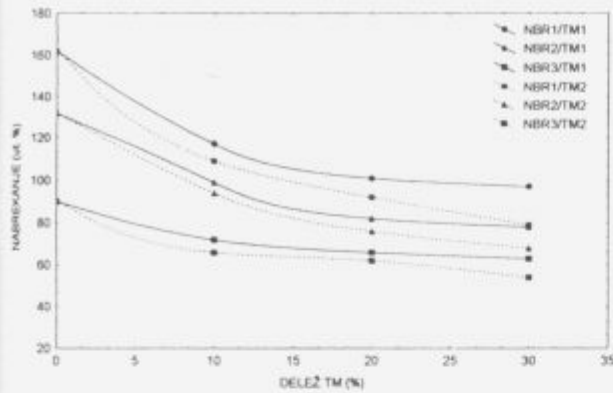
zaradi homogenosti premreženih mešanic (slika 3). Vulkanizati s 30% TM pa so po stopnji nabrekanja podobni vulkanizatom z 20% TM zaradi nastanka heterogene faze. S tem je učinek dodatnega premreževanja s polisulfidnimi radikali ustavljen.

#### 4 Zaključek

TM deluje kot dodatno premreževalno sredstvo v mešanicah z NBR. Vulkanizati NBR in TM so homogeni do 20% vsebnosti TM. Sklepamo, da je homogenost nastala zaradi žveplovih mostičkov med verigami NBR in TM. Vulkanizati s 30% TM pa so heterogeni. Ustrezno s

Tabela 1. Temperature steklastega prehoda ( $T_{g1}$  in  $T_{g2}$ ) za mešanice kavčukov in vulkanizate (°C)  
Table 1. Glass transition temperatures ( $T_{g1}$  and  $T_{g2}$ ) for rubber blends and vulcanizates (°C)

Vrsta	TM	Mešanica kavčukov		Vulkanizat					
		TM1	TM2	TM1			TM2		
Vsebnost	TM	10%	10%	10%	20%	30%	10%	20%	30%
NBR1/TM	$T_{g1}$	-37,8	-37,7	-37,7	-41,2	-39,3	-37,4	-38,2	-35,2
	$T_{g2}$	-54,4	-47,6	-	-	-52,6	-	-	-48,8
NBR2/TM	$T_{g1}$	-28,2	-28	-29,6	-33,6	-36	-31,3	-31,4	-32,1
	$T_{g2}$	-54,8	-48	-	-	-54,1	-	-	-
NBR3/TM	$T_{g1}$	-12,3	-12,2	-16,6	-20,2	-21,8	-14,6	-17,5	-20,2
	$T_{g2}$	-54,5	-47,1	-	-	-53,2	-	-	-50,3



Shika 3. Vpliv TM na nabrekanje vulkanizata.

Figure 3. TM influence on swelling of vulcanizates.

tem se zmanjša tudi gostota premreženja. TM v vulkanizatih mešanic NBR/TM poveča odpornost proti topilom. Zmanjšanje nabrekanja vulkanizata je posledica kemične narave TM, ki je bolj odporen proti topilom kot NBR. Nelinearnost zmanjšanja pa je verjetno v zvezi z nastankom heterogene faze.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> C. M. Roland, Rubber mixtures, *Rubb. Chem. Technol.*, 62 (1989), 456.
- <sup>2</sup> P. J. Corish, B. D. W. Powell, *Elastomer Blends*, *Rubb. Chem. Technol.*, 47 (1974), 481.
- <sup>3</sup> W. Hoffman, *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1989, poglavje 3, str. 67.
- <sup>4</sup> E. R. Bertozzi, *Chemistry and Technology of Elastomeric Polysulfide Polymers*, *Rubb. Chem. Technol.*, 41 (1968), 114.
- <sup>5</sup> P. J. Corish, *Fundamental Studies of Rubber Blends*, *Rubb. Chem. Technol.*, 40 (1967), 324.
- <sup>6</sup> R. F. Hoffman, J. J. Schultheis, *Polysulfide Polymers as Rubber Modifiers*, *Elastomerics*, 110 (1978), 30.



# Sinteza poliakrilatnih disperzij z različnimi količinami zamreževala

## Synthesis of Polyacrylate Dispersions with Different Amounts of Crosslinking Agent

Helena Lapanje, Irena Anžur, Tatjana Malavašič, *Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana*

*Sintetizirali smo akrilatne kopolimere z 1, 2, 3 in 4 ut.% zamreževala etilenglikoldimetakrilata. Kopolimere smo sintetizirali po postopku emulzijske polimerizacije. Nastale produkte smo opredelili z uporabo spektroskopskih metod in jim določili nekatere značilne lastnosti. Produkte z dodanim katalizatorjem smo posušili pri povišani temperaturi in jim določili topni del.*

*Ključne besede: poliakrilati, poliakrilatne emulzije, zamreženi poliakrilati.*

*Copolymers of acrylic acid with 1, 2, 3 and 4 wt.% of ethylene glycol dimethacrylate as crosslinking agent were prepared. The products were identified using IR and NMR spectroscopy and some characteristic properties were determined. The products were dried in the presence of catalyst at elevated temperature after which the soluble fraction was determined.*

*Key words: polyacrylates, polyacrylate emulsions, crosslinked polyacrylates.*

### 1 Uvod

Sintetizirali smo kopolimere iz etilakrilata, metilmetakrilata in akrilne kisline z dodatki različnih količin zamreževala etilenglikoldimetakrilata (monomera, ki vsebuje dve dvojni vezi). Glavni namen dela je bila določitev minimalne količine zamreževala, ki je potrebna za opazno zamreženje produktov. Kopolimere smo sintetizirali po postopku emulzijske polimerizacije. Stopnjo zamreženja smo določili z ekstrakcijo posušenega filma s topilom. Ekstrahirali smo v Soxhletovem aparatu in kot topilo smo uporabili kloroform. Množina netopnega dela filma po ekstrakciji je bila merilo za gostoto zamreženja. Dobljenim emulzijam smo določili suho snov in jim izmerili pH. Opredelili smo jih tudi po velikosti delcev (elektronska mikroskopija) in z uporabo spektroskopskih metod (FTIR-spektroskopija, NMR-spektroskopija).

### 2 Eksperimentalni del

#### 2.1 Materiali

Monomeri:

etilakrilat (EA), proizvajalec Rohm & Haas  
metilmetakrilat (MMA), proizvajalec Rohm & Haas  
akrilna kislina (AK), proizvajalec Rohm & Haas.

Zamreževalo:

etilenglikoldimetakrilat (EGDM), proizvajalec Fluka.

Iniciator:

$K_2S_2O_8$ , proizvajalec Kemika Zagreb.

Emulgator:

Triton X-200 (natrijev alkilarnipolieter sulfonat), proiz-

vajalec Union Carbide Chemicals & Plastics.  
Demineralizirana voda.

#### 2.2 Sinteza, Aparatura

Emulzije smo sintetizirali v 1-litrskem steklenem reaktorju, opremljenim z mešalom (sidrasto mešalo, 150 obr./min.) in povratnim hladilnikom. Reaktor smo ogrevali preko grelnega medija. Kot grelni medij smo uporabili parafinsko olje. Z dvema termometroma smo preverjali temperaturo grelnega medija in temperaturo reakcijske zmesi med potekom reakcije. Vse disperzije smo sintetizirali pri temperaturi refluxa, t.j. 80°C, in se tako izognili zaviralnim učinkom kisika iz zraka. V reaktor smo šaržirali 20% predemulgirane reakcijske zmesi, ostalih 80% pa smo postopoma dodali v 2 urah. Po končanem dodatku smo reakcijsko zmes držali pri 80°C še 1 uro. Teža šarže je znašala 500g.

Dobljene emulzije smo nevtralizirali s 25% -nim amonijevim hidroksidom do pH 8,5-9,0 in jim določili nekatere značilne lastnosti.

Da bi dosegli čim višjo stopnjo zamreženja smo sintetizirane emulzije sušili v prisotnosti katalizatorja 30 minut pri 120°C. Dobljenim filmom smo z ekstrakcijo v kloroformu določili topni del.

#### 2.3 Metode

##### Merjenje pH

pH emulzij smo izmerili na pH metru (MA 5704 ISKRA) s kombinirano elektrodo (stekleno in kalomelsko) pri tem-

peraturi 20°C.

#### Velikost delcev

Velikost disperznih delcev emulzij smo določali na mikrofografijah končne povečave  $2 \times 10^4$ . Mikrofografije so nam izdelali na inštitutu Jožef Stefan (elektronski mikroskop Elmiskop I A).

#### Suha snov

Suho snov smo določili s sušenjem vzorcev pri 105°C do konstantne teže.

#### Množina topnega dela

Fino narezan film smo zatehtali v ekstrakcijski tulec in ga ekstrahirali v Soxhletovem aparatu osem ur. Kot topilo smo uporabljali kloroform. Množino topnega dela smo določili s sušenjem do konstantne teže pri 105°C.

#### IR spektroskopija

Na PERKIN ELMER spektrometru (tip 1725X) smo posneli FTIR spektra celotne emulzije in posušenega filma emulzije. Za snemanje vzorcev smo uporabili AgCl ploščice. V prvem primeru smo posneli celotno emulzijo med dvema ploščicama, v drugem pa posušen film na eni ploščici.

#### NMR spektroskopija

Sintetizirani kopolimer smo opredelili tudi z NMR spektroskopijo. Snemali smo na aparatu VXR 300. Vzorec smo pred analizo očistili s preobarjanjem v metanolu. Nato smo ga raztopili v devteriranem kloroformu.

### 3 Rezultati in diskusija

Ugotovili smo, da akrilnih kopolimerov z do 1% dodatka zamreževala EGDM ni mogoče opazno zamrežiti. Zato smo za sintezo izbrali disperzije z 1, 2, 3 in 4% EGDM in jih podrobneje opredelili. Nekaj značilnih lastnosti teh emulzij je prikazanih v tabeli 1.

Tabela 1: Lastnosti emulzij.

Table 1: Emulsion properties.

%Zamreževala	1	2	3	4
pH emulzije pred nevtralizacijo	2,2	2,6	2,2	2,6
Povprečna velikost delcev ( $\mu$ )	0,15	0,1	0,15	0,1
Suha snov (%)	38,9	41,9	40,3	41,8
Množina topnega dela (%)	8,7	5,4	2,9	3,3

Vse emulzije so po izgledu modrikasto prosojne barve.

V tabeli vidimo, da imajo vse sintetizirane emulzije pH v kislem območju. Za kasnejšo uporabo pa jih je potrebno nevtralizirati.

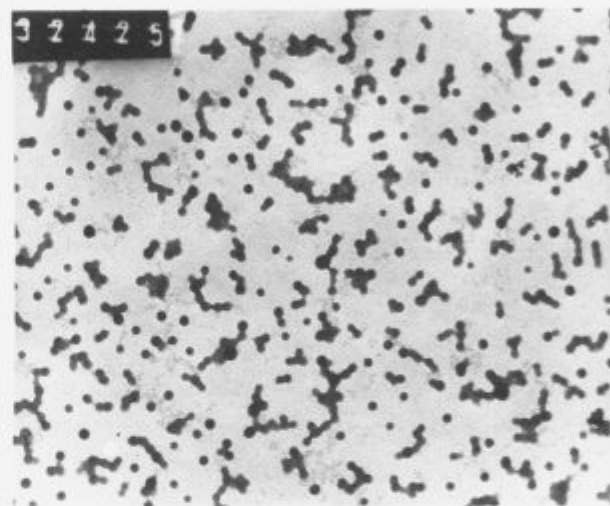
Povprečna velikost delcev emulzij se giblje od 0,1  $\mu$  do 0,15  $\mu$ . Primer mikrofografije emulzije je prikazan na sliki 1.

Odvisnost množine topnega dela od količine EGDM je prikazana na sliki 2. Na grafu vidimo, da se s povečano količino EGDM zmanjšuje množina topnega dela, vendar

samo do 3% EGDM.

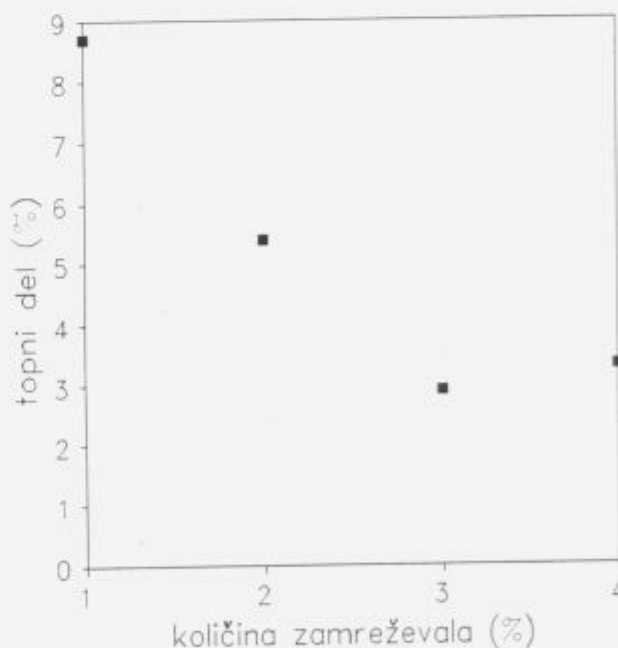
FTIR spektra celotne emulzije in posušenega filma emulzije sta prikazana na sliki 3. Spektra sta značilna za akrilni kopolimer.

NMR spekter posušenega filma, razmere pri snemanju in asignacija glavnih signalov so podani na sliki 4.



Slika 1: Mikrofografija emulzije.

Figure 1: Emulsion micrography.

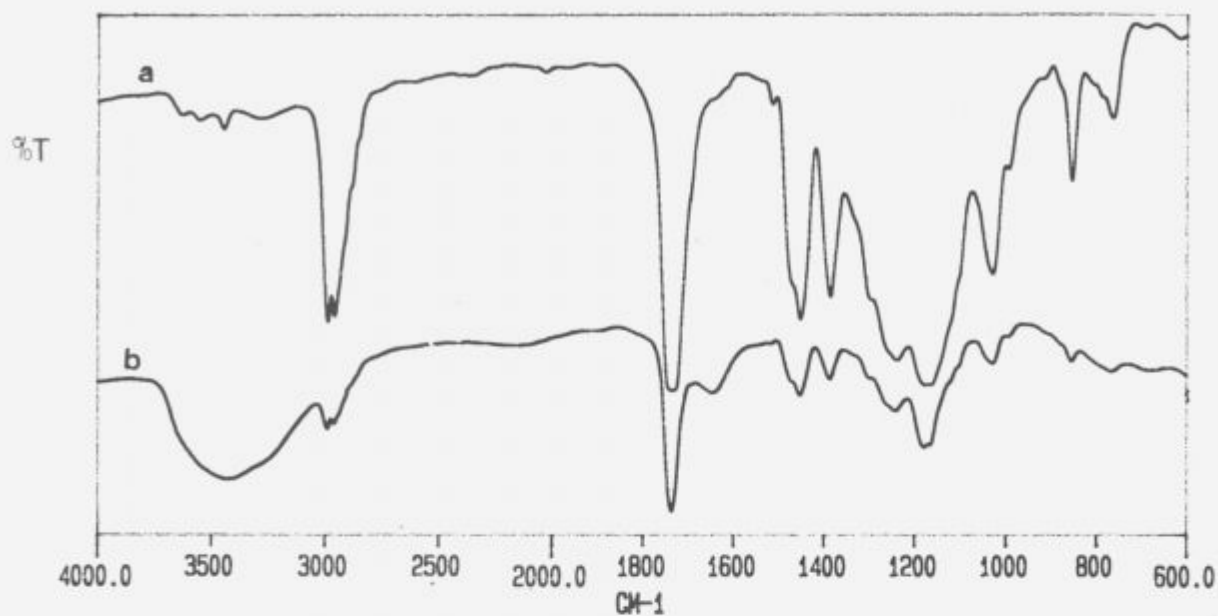


Slika 2: Odvisnost množine topnega dela od količine EGDM.

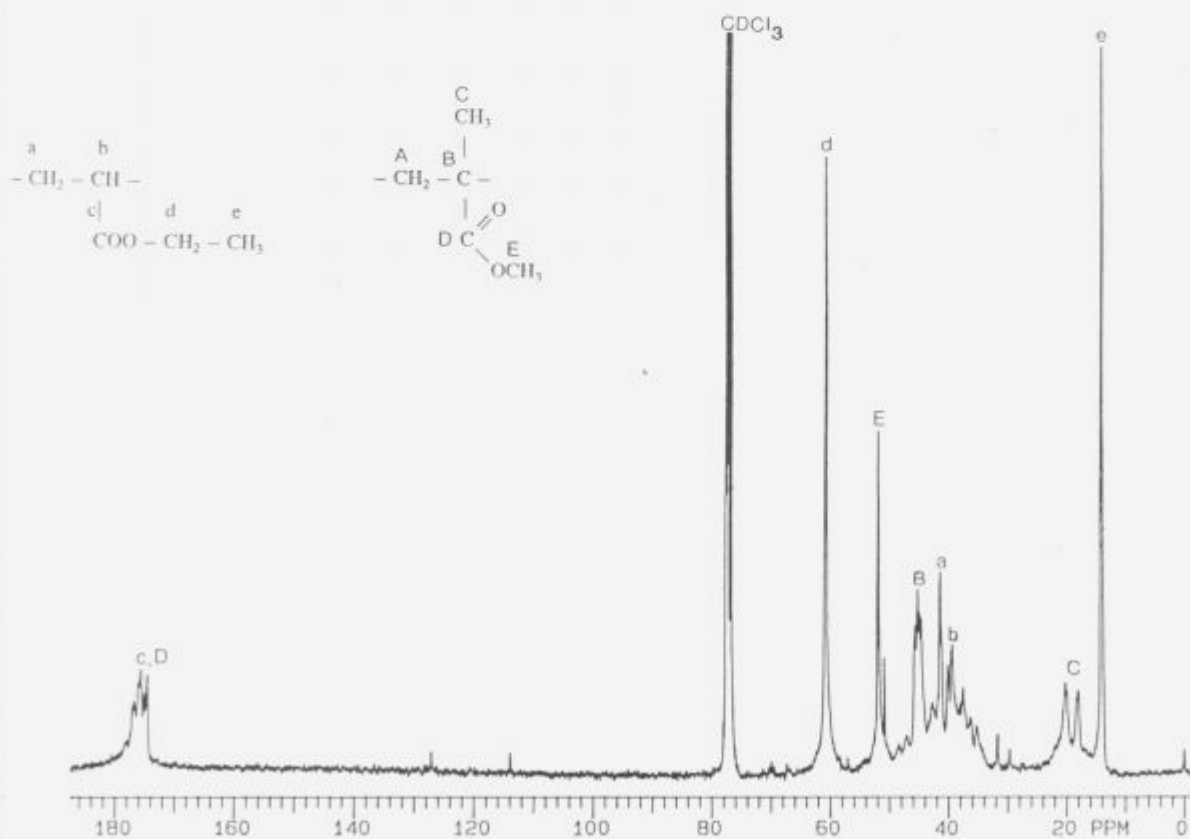
Figure 2: Dependence of soluble fraction on the amount of EGDM.

### 4 Zaključek

Izbrani postopek emulzijske polimerizacije se je izkazal kot primeren za sintezo kopolimera iz etilakrilata, metilmetakrilata in akrilne kisline z etilenglikoldimetakri-



Slika 3: FTIR spekter: a. posušenega filma emulzije b. celotne emulzije  
 Figure 3: FTIR spectra: a. Dry emulsion film b. Total emulsion



Slika 4: <sup>13</sup>C NMR spekter posušenega kopolimera. Pogoji pri meritvi: kot pulza 90°, čas ponovitve 1s, spektralna širina 16501,7 Hz, T = 30°C, število ponovitev 23296.

Figure 4: <sup>13</sup>C NMR spectrum of dried copolymer. Conditions: pulse angle 90°, relaxation delay 1s, spectral width 16501,7 Hz, T = 30°C, number of accumulations 23296.

latom. Ta kopolimer se dovolj dobro zamreži pri sušenju v prisotnosti katalizatorja pri povišani temperaturi.

Sintetizirane disperzije ne vsebujejo grobih delcev in so obstojne.

Vzorci z dodatkom etilenglikoldimetakrilata manj kot 1% ne dajo zadostne stopnje zamreženja. Stopnja zamreženja se znatneje poveča nad 1% dodatka etilenglikoldimetakrilata in doseže optimalno vrednost pri okoli 3% etilenglikoldimetakrilata. Z nadaljnjim večanjem količine etilenglikoldimetakrilata ne dosežemo večje stopnje zamreženja.

## 5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> H. Warson: The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Ernest Benn Limited, London 1972
- <sup>2</sup> E.A. Collins, J. Boreš, F. W. Billmeyer: Experiments in Polymer Science, John Wiley & Sons, New York 1973
- <sup>3</sup> D.C. Blackley: Emulsion Polymerisation, Applied Science Publishers Ltd, London 1975
- <sup>4</sup> K.J. Lissant: Emulsions and Emulsion Technology, Part I., Marcel Dekker, Inc. New York 1974
- <sup>5</sup> K.J. Lissant: Emulsions and Emulsion Technology, Part II., Marcel Dekker, Inc. New York 1974
- <sup>6</sup> Celanese Corporation of America: Acrylates, Celanese Chemical Company, 1962



# Sinteza in karakterizacija blokiranih poliuretanskih vodnih sistemov

## Synthesis and characterization of blocked polyurethane water - borne systems

A. Mirčeva, T. Malavašič, *Kemijski inštitut, Ljubljana*

*Zaradi varstva okolja je potrebno pri proizvodnji in uporabi polimernih materialov čim bolj zmanjšati količino organskih topil. Zato poliuretanski (PU) sistemi, pri katerih se organska topila nadomestijo z vodo, pridobivajo vedno večji pomen. Sintetizirali in raziskovali smo nekaj vrst blokiranih PU ionomerov in iz njih pripravili enokomponentne vodne sisteme. Ti pri povišani temperaturi tvorijo zamrežene filme, ki so obstojni proti organskim topilom in vodi in so primerni kot veziva v premaznih sistemih.*

*Ključne besede: poliuretanski vodni sistemi, ionomeri, blokiranje, zamreževanje*

*Due to environmental reasons, the minimal content of organic solvents in the production and use of polymers is demanded. Therefore, water-borne polyurethane (PU) systems are becoming increasingly important. Some blocked PU ionomers have been synthesized and studied and one-pack systems have been prepared. From these systems, at higher temperature, crosslinked films resistant to organic solvents and water can be formed, which enables their use as binders in coatings.*

*Key words: water-borne polyurethanes, ionomers, blocking, crosslinking*

### 1 Uvod

V zadnjih letih se kaže tudi na področju priprave polimernih premazov in lepil potreba, da bi PU sisteme, ki vsebujejo organska topila, v čim večji meri zamenjali z okolju prijaznejšimi PU vodnimi sistemi<sup>1</sup>. V okviru našega raziskovalnega dela smo zato sintetizirali tudi linearne PU ionomere, oz. njihove vodne disperzije, iz katerih smo s sušenjem pripravili filme z dobrimi mehanskimi lastnostmi<sup>2,3</sup>. Odpornost proti organskim topilom smo dosegli z dodatkom oligomernih ionskih zamreževal, ki so delno blokirani trifunkcionalni izocianati<sup>4,5</sup>.

Za blokiranje izocianate je značilno, da so pri sobni temperaturi nereaktivni, pri povišani temperaturi pa se sprostito izocianatne skupine, ki lahko reagirajo z različnimi funkcionalnimi skupinami, ki jih PU vsebuje (npr. OH, NH<sub>2</sub>, NH)<sup>6,7</sup>.

Namen našega dela je bil sintetizirati nekaj vrst blokiranih PU ionomerov in pripraviti stabilne enokomponentne vodne sisteme. Spremljali in primerjali smo stabilnost PU vodnih disperzij, določili temperaturno območje termične disociacije blokiranih spojin, potek deblokiranja in utrjevanja ter merili entalpijo zamreževalne reakcije in stopnjo zamreženosti filmov. Pri raziskavah smo uporabljali predvsem infrardečo (IR) spektroskopijo in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC).

### 2 Eksperimentalni del

#### 2.1 Materiali

Poliestrski glikol polikaprolakton Capa 225 (CAPA) (Interox), 1,4-butandiol (BD) (Aldrich), trimetilpropan (TMP) (Merck), 2,2-dimetilpropionska kislina (DMPK) (Janssen), dietilentriamin (DETA) (Merck), toluendiizocianat (mešanica 2,4 in 2,6 izomer v razmerju 80:20) (TDI) (Bayer), 1,6-heksametilendiizocianat (HDI) (Huls), izoforondiizocianat (IPDI) (Huls), 2-butanonoksim (BOX) (Merck), ε-kaprolaktam (KL) (Merck) in topilo tetrahidrofuran (THF) (Merck). Vse reagente, ki so vsebovali več kot 0,1% vode, smo sušili po običajnih postopkih.

#### 2.2 Sinteze

PU ionomere smo pripravili po predpolimernem postopku<sup>2</sup>. Predpolimer iz CAPE in TDI smo podaljšali z dioli, triolom ali poliaminom:

(A) Kot podaljševalo smo uporabili BD in DMPK. Slednjo smo nevtralizirali s trietilaminom, da je nastal ionomer. Proste NCO skupine smo blokirali z BOX ali KL. Sinteza je potekala pri 50 do 65°C v THF. Ionomer smo dispergirali v vodi, topilo pa smo vakuumsko oddestilirali. K disperzijam smo kot komponento za zamreženje dodali večfunkcionalni alkohol TMP.

(B) Pripravili smo PU ionomer tako kot pod (A), le da smo namesto BD že pri sintezi vgradili TMP. Na ta način smo povečali število prostih OH skupin v polimerni verigi, ki po deblokiranju sodelujejo pri zamreževanju.

(C) Predpolimer smo podaljšali s prebitkom DETA (komponenta a) in nato počasi dodali delno blokirani TDI (komponenta b)<sup>8</sup>. Da bi se izognili prehitri reakciji med NCO in NH<sub>2</sub> ter želiranju, smo reakcijo vodili pri sobni temperaturi. Spojino smo kvarternizirali z ekvivalentno količino klorovodikove kisline ter dispergirali v vodi.

### 2.3 Metode

IR spektre smo posneli s FTIR 1725X spektrometrom firme Perkin Elmer. Za meritve pri povišani temperaturi smo uporabljali visoko temperaturno celico s temperaturnim kontrolerjem (Spectra Tech). Posušene filme smo raztopili v THF, nanесли na NaCl ploščice in jih postopoma segrevali, ali pa jih segrevali dalj časa pri določeni temperaturi. Spektre smo posneli vsakih 10°C (meritve pri dinamičnih pogojih), oz. v določenih časovnih intervalih (pri izotermnih pogojih).

Za DSC meritve smo uporabili kalorimeter Perkin Elmer DSC-7. Posušene filme smo segrevali v intervalu 25-250°C s hitrostjo 5°C/min.

Stopnjo zamreženosti smo določili iz količine ne-topnega deleža (gela) v zamreženih filmih. Filme smo ekstrahirali 6 ur v Soxhlet aparatu s THF.

### 3 Rezultati in diskusija

Sestavo in lastnosti nekaterih blokiranih PU ionomernih sistemov podajamo v tabeli 1. Pri nekaterih sestavinah so nastale stabilne disperzije ali raztopine, po sušenju in segrevanju pa filmi, zamreženi do različne stopnje.

Sistemi, blokirani z BOX, so dobro zamrežili pri 130°C, sistemi, blokirani s KL, pa so za zamreževanje potrebovali 160°C.

Pri ionomeru tipa A smo varirali količino TMP in ugotovili, da je za dobro zamreženje potrebno dodati večjo količino od ekvivalentne (glede na blokirane NCO skupine). Razlog za to so lahko sterične ovire (reaktivne skupine ne morejo v celoti zreagirati med seboj), pa tudi delno izhajanje TMP pri temperaturi deblokiranja. Vzorcem 1-5 (tabela 1) smo primešali dvakratno ekvivalentno količino TMP.

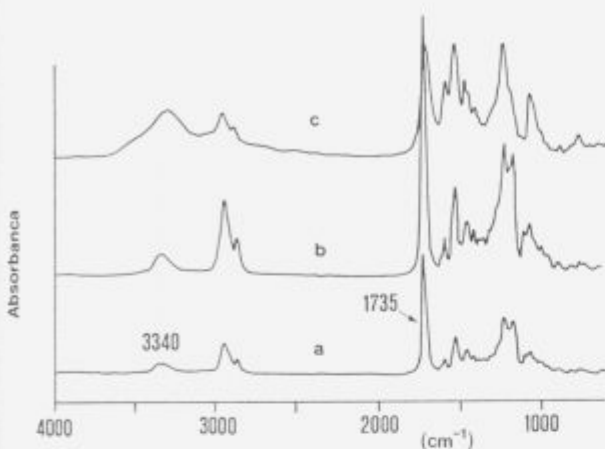
Ugotovili smo, da je optimalna količina dodatka blokirnega sredstva od 3,5 mol do 8,5 mol/g PU. Pri manjši količini je zamreževanje filmov slabo, večja količina pa negativno vpliva na stabilnost disperzij, ki se s časom zgoščajo in usedajo.

Vzrok za usedanje disperzij ionomerov na bazi aromatskih diizocianatov, blokiranih z BOX, smo pripisali delni disociaciji oz. hidrolizi v vodi. Tako razlago so podprli IR spektri filmov sveže pripravljene disperzije ionomera tipa A(a), topnega dela tri mesece stare disper-

Tabela 1. Sestava in nekatere lastnosti blokiranih PU ionomerov

Vzorec	Sestava in ekvivalentno razmerje	Stabilnost ionomera v vodi	Delež gela filmov (%) (120 min pri 130°C)	Raztezek (%)	Natezna trdnost (MPa)
<b>Ionomeri tipa A*</b>					
1	CAPA-TDI-BD-DMPK-BOX 1 : 3 : 0,5 : 1 : 0,5	koloidna raztopina, stabilna	43,7	620	28,6
2	CAPA-TDI-BD-DMPK-BOX 1 : 3,6 : 0,5 : 1,1 : 1	koloidna raztopina, počasi se zgošča	56,3	590	30,2
3	CAPA-TDI-BD-DMPK-BOX 1 : 4,2 : 0,5 : 1,5 : 1,5	koloidna raztopina, počasi se zgošča	56,5	530	33,0
4	CAPA-TDI-BD-DMPK-BOX 1 : 5 : 0,5 : 1,5 : 2	disperzija, se useda	56,5	510	33,6
5	CAPA-TDI-BD-DMPK-KL 1 : 5 : 0,5 : 1,5 : 2	disperzija, stabilna	26,2	-	-
<b>Ionomeri tipa B</b>					
6	CAPA-TDI-DMPK-BOX-TMP 5 : 33 : 7 : 7 : 21	disperzija, stabilna	70,6	480	40,1
7	CAPA-TDI-DMPK-BOX-TMP 5 : 37 : 8 : 10 : 24	disperzija, se zgošča	86,4	420	49,0
<b>Ionomeri tipa C</b>					
8	CAPA-TDI-DMPK-BOX-TMP b a 1,3 : 2,6 : 2,5 : 1,0 : 0,5	koloidna raztopina stabilna	86,1	490	33,2
9	CAPA-TDI-DMPK-BOX-TMP 1,4 : 2,8 : 2,8 : 2,8 : 1,4	koloidna raztopina počasi se zgošča	87,0	410	42,6

\* Ionomeri tipa A so zmesi vzorcev 1-5, katerim smo dodali TMP



**Slika 1.** FTIR spektri spojine CAPA-TDI-BD-DMPK-BOX: (a) spekter filma sveže pripravljene disperzije, (b) spekter filma topnega dela tri mesece stare disperzije, (c) spekter usedline disperzije pod b.

**Figure 1.** FTIR spectra of the compound CAPA-TDI-BD-DMPK-BOX: (a) spectrum of the film obtained from the fresh prepared dispersion, (b) spectrum of the film from the soluble part of the three month old dispersion, (c) spectrum of the sedimented part of the same dispersion.

zije (b) in njene usedline (c) (slika 1).

V spektru filma usedline so spremembe v območju NH vibracij ( $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  ter  $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ), kar kaže, da so nastale verige s končnimi amskimi skupinami in sečnine, zmanjšali pa so se in spremenili obliko CO in COO trakovi uretanskih skupin pri  $1735 \text{ cm}^{-1}$  in v območju  $1250 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ , kar potrjuje delni razpad uretanskih vezi.

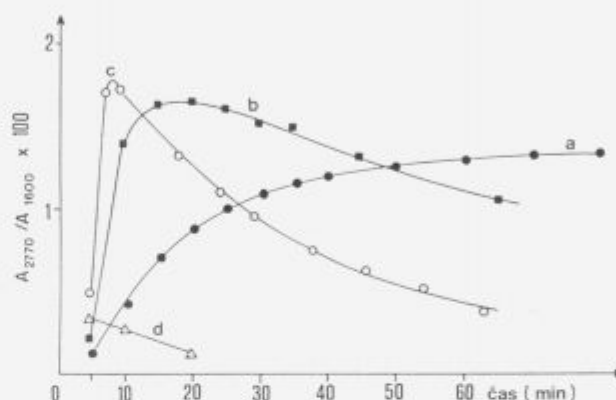
Vodne disperzije vzorcev, blokiranih s KL, so bile bolj stabilne od disperzij, blokiranih z BOX, kar kaže, da je vez med KL in izocianatom močnejša.

S stališča uporabnosti določenega sistema je zelo pomembno, da poznamo temperaturo, pri kateri se začne deblokiranje in se pojavi NCO trak pri  $2270 \text{ cm}^{-1}$  (tabela 2). Pri najnižji temperaturi je poteklo deblokiranje v sistemu aromatski diizocianat - oksim, kar potrjuje, da je v tem primeru vez z blokirnim sredstvom najslabša.

Potek deblokiranja smo zasledovali pri različnih temperaturah pri ionomeru s sestavo CAPA-TDI-BD-DMPK-BOX. Slika 2 prikazuje spremembo absorbance NCO skupin v odvisnosti od časa relativno na absorbance C=C skupin v aromatskem obroču in sicer: krivulja a prikazuje naraščanje količine prostih NCO skupin s časom pri  $90^\circ\text{C}$ ; krivulji b ( $110^\circ\text{C}$ ) in c ( $150^\circ\text{C}$ ) dosežeta začetni maksimum, nato koncentracija prostih NCO skupin pada zaradi medsebojne reakcije NCO skupin in reakcij zamreževanja v alofanate oz. sečnine v prisotnosti vlage. Če je prisoten TMP (krivulja d), zaradi hitre reakcije prostih NCO skupin in OH skupin iz TMP deblokiranja skoraj ni opaziti.

**Tabela 2.** Temperatura deblokiranja PU ionomerov

Vzorec	Temperatura začetka termične disociacije $T_d$ ( $^\circ\text{C}$ )
CAPA-TDI-BD-DMPK-BOX	70-80
CAPA-IPDI-BD-DMPK-BOX	110-120
CAPA-HDI-BD-DMPK-BOX	120-130
CAPA-TDI-BD-DMPK-KL	140-150
CAPA-HDI-BD-DMPK-KL	160-170



**Slika 2.** Sprememba NCO absorbance s časom pri deblokiranju ionomera CAPA-TDI-BD-DMPK-BOX pri  $90^\circ\text{C}$  (a),  $110^\circ\text{C}$  (b),  $150^\circ\text{C}$  (c) in po dodatku TMP pri  $150^\circ\text{C}$  (d).

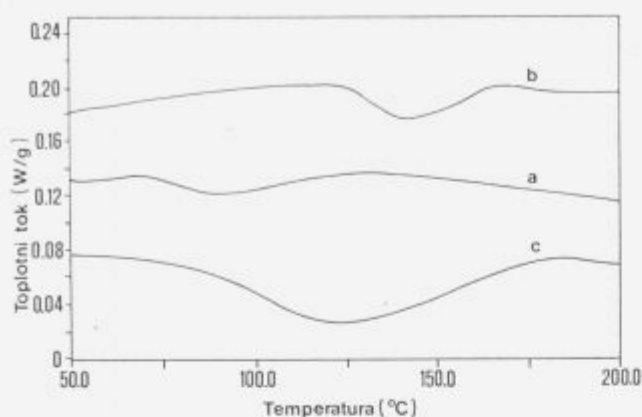
**Figure 2.** Absorbance of NCO groups vs. time during deblocking of the ionomer CAPA-TDI-DMPK-BOX at  $90^\circ\text{C}$  (a),  $110^\circ\text{C}$  (b),  $150^\circ\text{C}$  (c) and after adding TMP at  $150^\circ\text{C}$  (d).

Sistemi A, B in C imajo tališče mehkih segmentov v območju 25 do  $55^\circ\text{C}$ . Poleg tališča je na DSC krivuljah opazen še eksotermni potek zamreževanja, ne pa endotermni deblokiranja, ker potekata reakciji istočasno in je eksotermna reakcija izrazitejša (slika 3). Maksimalno hitrost zamreževanja smo opazili pri ionomeru, ki vsebuje 0,5% katalizatorja (dibutilkositrov dilaurat - DBTDL), že pri  $87^\circ\text{C}$  (krivulja a).

#### 4 Zaključki

Sintetizirali smo nekaj tipov blokiranih PU ionomerov ter iz njih pripravili enokomponentne vodne sisteme, ki zamrežujejo pri povišani temperaturi. Pri tem nastanejo filmi, ki so obstojni proti organskim topilom in vodi.

Ugotovili smo, da so bile vodne disperzije raziskovanih sistemov stabilne približno en mesec. Bolj stabilni so sistemi, blokirani s KL. Počasno usedanje smo pripisali delni hidrolizi blokiranih NCO skupin in njihovi reakciji z vodo. Najnižjo temperaturo deblokiranja ( $70^\circ\text{C}$ ) ima spojina na bazi aromatskega diizocianata, blokirana z oksimom. Deblokiranje in zamreževanje potekata vzporedno ali zapored-



Slika 3. DSC krivulje ionomerov tipa A(a), tipa B(b) in C (c) v intervalu od 50 do 200°C.

Figure 3. DSC curves of the ionomers of the type A(a), B(b) and C(c) in the range from 50° to 200°C.

no in sta zelo odvisna od temperature; optimalna temperatura je za sisteme, blokirane z BOX, 120-130°C, oz. 160°C za sisteme blokirane s KL. Nastanejo dobro zamreženi in gladki filmi, ki so primerni za veziva v premaznih sistemih.

## 5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga finansira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> D. Dieterich: Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes: synthesis and properties, *Prog. Org. Coat.*, 9, 1981, 281-340.
- <sup>2</sup> I. Dimitrievski, T. Malavašič, U. Osredkar, I. Vizovišek: Poliurethane dispersions, *Vestn. Slov. Kem. Drus.*, 35, 1988, 253-266.
- <sup>3</sup> A. Mirčeva, T. Malavašič, U. Osredkar: Synthesis and characterization of isophorone diisocyanate based polyurethanes, *J. Mol. Struct.*, 219, 1990, 371-376.
- <sup>4</sup> A. Mirčeva, M. Janežič, M. Žigon, T. Malavašič: Characterization of blocked isocyanates, *J. Mol. Struct.*, 267, 1992, 129-134.
- <sup>5</sup> A. Mirčeva, M. Žigon, T. Malavašič: Study of deblocking and crosslinking reactions of a blocked isocyanurate cationomer, *Polym. Bull.*, 31, 1993, 75-82.
- <sup>6</sup> J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp: Waterborne polyurethanes, *Adv. Urethane Sci. Technol.*, 10, 1987, 121-161.
- <sup>7</sup> Z. W. Wicks, Jr.: New developments in the field of blocked isocyanates, *Prog. Org. Coat.*, 9, 1981, 3-28.
- <sup>8</sup> K. Matsuda, H. Ohmura, Y. Tanaka, T. Sakai: Emulsion of polyurethane having thermosetting properties. I. Preparation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 1979, 141-153.

# Napetostna korozija modificiranega polistirena

## Stress Corrosion of Modified Polystyrene

Zlatko Keber, Igor Emri, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Aškerčeva 6, Ljubljana

*Prikazani so rezultati raziskave napetostne korozije z butadienom modificiranega polistirena. Raziskovan je bil vpliv velikosti deformacijskega (napetostnega) stanja in časa delovanja medija na hitrost procesa napetostne korozije. Raziskava je pokazala, da je mogoče doseči neko stopnjo degradacije materiala vsled napetostne korozije bodisi s povečanjem deformacijskega stanja, bodisi s podaljšanjem časa "staranja" materiala po nanosu medija. Predlagan je bil superpozicijski princip časa in deformacijskega stanja, ki omogoča grobo napoved poteka degradacije materiala zaradi napetostne korozije za daljše časovno obdobje, na osnovi kratkotrajnih preizkusov. To je velikega pomena za testiranje izdelkov z zahtevano dolgo življensko dobo, ki je npr. za izdelke hladilne tehnike tudi do 15 let.*

*Ključne besede: napetostna korozija, staranje, mehanske lastnosti*

*The results on the research of stress corrosion in modified polystyrene are presented. The influence of aging time, after exposing the material to cleaning agent, and of magnitude of internal stress/strain state on the intensity of stress corrosion process have been investigated. It has been determined that the same level of stress corrosion is reached at lower stress level and longer ageing time as if the material is exposed to higher stress or strain for shorter period of time. We proposed a superposition model which allows determination of the long time mechanical behavior of material on the base of the short time experiment.*

*Key words: Stress corrosion, ageing, mechanical properties*

### 1 Uvod

Napetostna korozija v polimernih materialih je proces, ki se odvija zaradi istočasne prisotnosti nekega medija na površini izdelka in napetostnega stanja v izdelku. Ta proces se odraža kot lokalno usmerjanje molekularnih verig za kar obstaja naziv "craze"<sup>1</sup>.

V primeru, da je napetostno stanje v materialu dovolj veliko, se bodo iz craze-ov razvile mikrorazpoke, ki lahko vodijo do porušitve izdelka. Čas, ki je potreben, da se pri procesu napetostne korozije pojavijo craze-i, je dolg od nekaj sekund do nekaj let, odvisno od nivoja napetosti v materialu in narave medija.

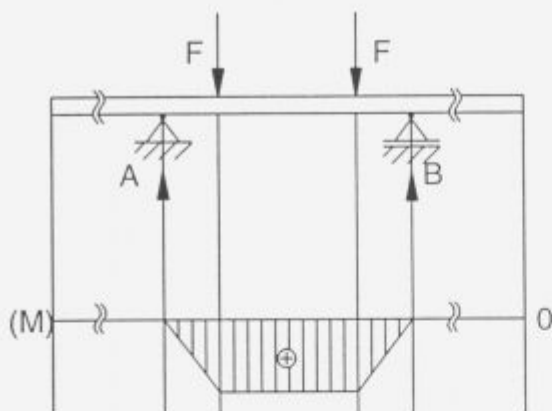
Namen raziskave je bila dolgoročna napoved stopnje degradacije materiala zaradi napetostne korozije, na osnovi opravljenih kratkotrajnih meritev spremembe mehanskih lastnosti z nateznim testom po standardu DIN 53 455. Merili smo razteznost na univerzalnem trgalnem stroju ZWICK 1474, krmiljenim z računalnikom HP 9000/217. Raziskavo smo opravili na modificiranem polistirenu DOKI PS 417, ki ga proizvaja INA OKI iz Zagreba. Ta material smo izbrali na osnovi priporočila tovarne GORENJE GA, ki ga uporablja za proizvodnjo

notranjosti hladilnih aparatov. Uporabili smo preizkušance standardne geometrije brez zaostalih napetosti izdelane s postopkom brizganja.

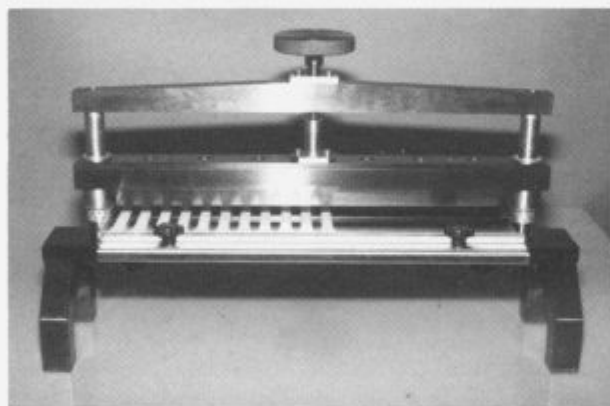
### 2 Postopek meritve in izbira medija

Za pojav napetostne korozije morata biti hkrati izpolnjena dva pogoja: prisotnost deformacijskega stanja v materialu in prisotnost nekega medija. Postopek meritve stopnje napetostne korozije je bil zato naslednji: v preizkušane smo vnesli površinsko deformacijsko stanje, ga nato po površini namazali z medijem in po 24 urah izmerili razteznost. Za vnos znanega deformacijskega stanja v preizkušane smo izdelali vpenjalno napravo, kjer smo uporabili princip vnašanja deformacijskega stanja povzet iz standarda ASTM G 3979 (slika 1, 2).

Pri izbiri medija, ki je drugi pogoj za pojav napetostne korozije, je tega, da medij kemijsko ne razkroja materiala, pomembno, da ob prisotnosti deformacijskega stanja povzroča čim intenzivnejši proces napetostne korozije. To je pomembno pri analizi časa delovanja medija na stopnjo napetostne korozije, saj dobimo s takim medijem rezultate v krajšem času. Prve raziskave smo opravili s štirimi mediji, ki se jih najpogosteje uporablja kot čistila: etanol,



Slika 1. Princip vnosa deformacijskega stanja v preizkušaneec.  
Figure 1. Schematic of the device for controlled straining of the specimens.



Slika 2. Fotografija naprave za vnos deformacijskega stanja v preizkušaneec.

Figure 2. Photo of the device for controlled straining of the specimens.

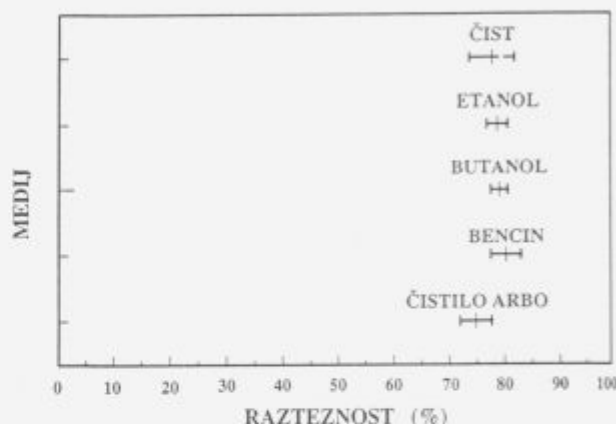
butanol, bencin in čistilo s komercialnim imenom ARBO.

Kemijski vpliv medija na material smo preverili tako, da smo nedeformirane preizkušance namazali z mediji in po 24 urah izmerili razteznost. Rezultati, prikazani na sliki 3 kažejo, da predlagani mediji ne razkrajajo materiala, saj so njihove lastnosti ostale enake znotraj območja natančnosti merjenja (odstopanje je manjše od napake pri meritvi). Poudariti moramo, da je bil v tem primeru preizkus izveden drugače, kot to predpisuje standard za analizo vpliva raznih medijev na mehanske lastnosti polimernih materialov. V skladu s standardom mora biti material ves čas v kontaktu z medijem.

V našem primeru pa smo na preizkušance z valjčkom nanesli sloj medija (čistila) in jih nato "starali" pri sobnih razmerah. Za ta pristop smo se odločili zato, ker smo želeli simulirati razmere, ki se pojavijo pri čiščenju notranjosti celic hladilnikov. Z ozirom na to, da je hlapljivost posameznih medijev (čistil) različna je bilo pričakovati, da bo sipanje rezultatov veliko. Rezultati prikazani v nadaljevanju to potrjujejo.

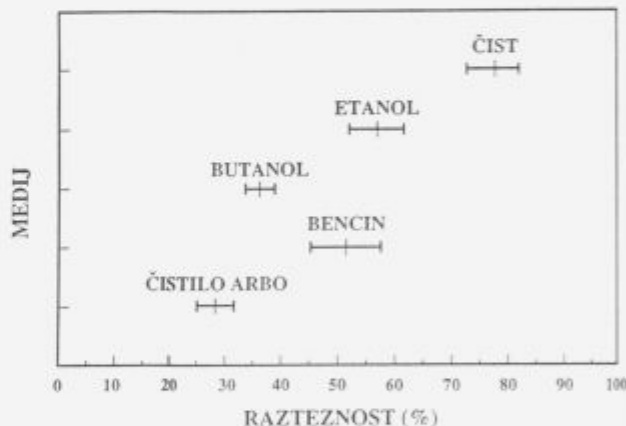
Vpliv medija na intenzivnost napetostne korozije smo ovrednotili tako, da smo v vse preizkušance vnesli enako

površinsko deformacijsko stanje  $\epsilon_1 = 0.73\%$ , jih nato po površini namazali s posameznimi mediji in po 24 urah izmerili razteznost. Rezultati, prikazani na sliki 4, kažejo, da je intenzivnost napetostne korozije odvisna od vrste medija. V našem primeru je bila intenzivnost največja v primeru čistila ARBO, zato smo raziskave nadaljevali s tem čistilom.



Slika 3. Vpliv čistil na mehanske lastnosti neobremenjenih preizkušancev.

Figure 3. Influence of the cleaning agents on mechanical properties of the stress-free specimens.



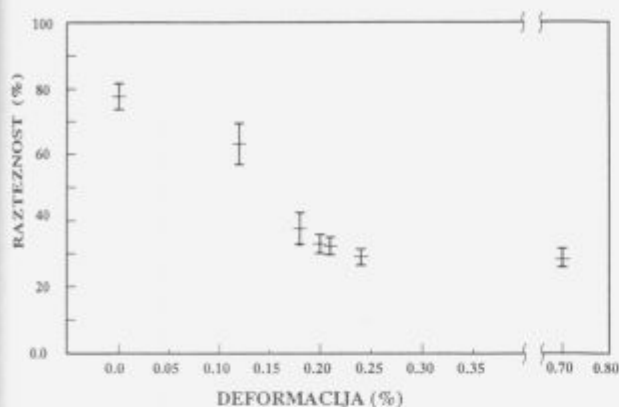
Slika 4. Vpliv čistil na mehanske lastnosti preizkušancev obremenjenih s površinskim deformacijskim stanjem  $\epsilon_1 = 0.73\%$ .

Figure 4. Influence of the cleaning agents on mechanical behavior of the specimens, deformed with surface strain  $\epsilon_1 = 0.73\%$ .

### 3 Rezultati raziskave

Raziskava poteka napetostne korozije in napovedi le te je bila razdeljena na dva dela. V prvem delu raziskave smo analizirali vpliv stopnje deformacijskega stanja na intenzivnost napetostne korozije, v drugem delu raziskave pa je bil naš cilj napoved poteka procesa napetostne korozije.

Pri analizi vpliva deformacijskega stanja na intenzivnost napetostne korozije smo preizkušance izpostavili šestim velikostim deformacijskega stanja, jih namazali s čistilom ARBO in jih pustili 24 ur ter nato opravili natezne preizkuse. Dobljeni rezultati so prikazani na sliki 5. V diagramu je prikazana odvisnost med razteznostjo



Slika 5. Prikaz odvisnosti razteznosti preizkušancev od velikosti vnešenega deformacijskega stanja.

Figure 5. Dependence of the specimens deformability on the magnitude of strain state during the ageing process.

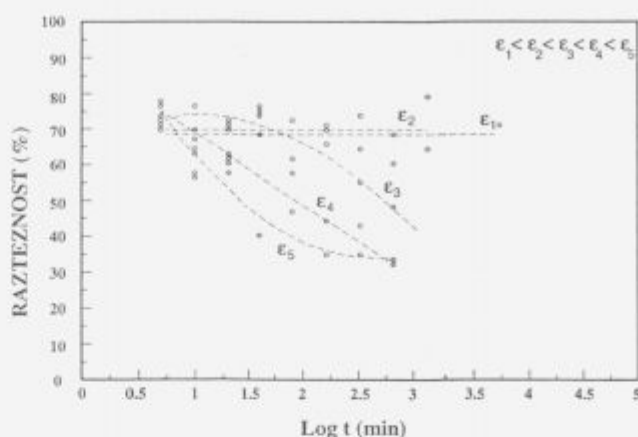
materiala, izmerjeno 24 ur po nanosu čistila in velikostjo vnešenega deformacijskega stanja. Ocenimo lahko, da razteznost približno eksponentno pada z rastjo deformacijskega stanja.

Da bi lahko napovedali potek procesa napetostne korozije in možnost pojava razpok, smo analizirali vpliv pretečenega časa po nanosu medija (časa "staranja") in velikosti deformacijskega oziroma napetostnega stanja na intenzivnost napetostne korozije. Posamezne serije preizkušancev smo, ob enako velikem deformacijskem stanju, izpostavili različnemu času "staranja" po nanosu izbranega medija in opravili natezne preizkuse.

Rezultati kažejo, da imata deformacijsko stanje in čas staranja po nanosu agresivnega medija podoben vpliv na intenzivnost napetostne korozije.

To pomeni, da lahko neko stopnjo napetostne korozije dosežemo z večjim deformacijskim stanjem in krajšim časom staranja, ali pa tudi z manjšim deformacijskim stanjem in daljšim časom staranja. Rezultati meritev so prikazani na sliki 6, kjer je podana odvisnost razteznosti od pretečenega časa po nanosu čistila in velikosti deformacijskega stanja. Trend odvisnosti razteznosti od časa je za posamezna deformacijska stanja ocenjen in vrisan "prostoročno".

Rezultate lahko razložimo s pomočjo mehanizma napetostne korozije, katerega sestavni del je difuzija medija v medmolekularni prostor materiala. Natezne napetosti in z njimi povezano deformacijsko stanje s pozitivnimi raztezki dodatno povečuje medmolekularni prostor v materialu in s tem omogoča lažje in hitrejšo prodiranje medija v material. Medij slabi medmolekularne vezi. Posledica slabitve medmolekularnih vezi je, ob prisotnosti napetostnega stanja, nastanek creze-ov. To se makroskopsko odraža v spremembi mehanskih lastnosti materiala, kot je na primer zmanjšanje razteznosti.



Slika 6. Prikaz odvisnosti razteznosti od časa staranja in velikosti vnešenega deformacijskega stanja.

Figure 6. Specimens deformability as function of ageing time and the strain state.

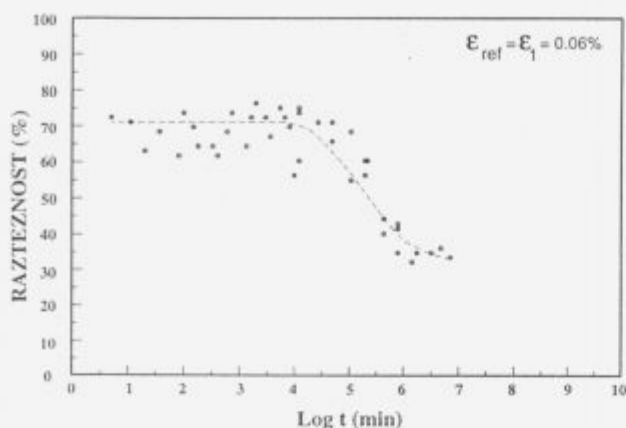
Odvisnosti, ki smo jih opisali kvalitativno, smo želeli opredeliti še kvantitativno. Poizkusili smo poiskati povezo med deformacijskim stanjem v materialu in časom delovanja agresivnega medija. Pri določitvi te odvisnosti smo se zgledovali po modelu superpozicijskega principa temperature in časa, ki popisuje odvisnost procesa lezenja od temperature in časa<sup>2</sup>.

Lezenje in napetostna korozija sicer nista neposredno primerljiva pojava, vendar obstaja med obema neka analogija. Povišanje temperature povečuje medmolekularni prostor, kar se dogaja tudi v primeru povečanja deformacije oziroma napetostnega stanja<sup>3</sup>. Zaradi tega je pri višji temperaturi hitrost lezenja večja in podobno je pri večjem deformacijskem oziroma napetostnem stanju proces napetostne korozije intenzivnejši.

Na osnovi navedene analogije smo uporabili relacijo, podobno tisti, ki velja za popis lezenja v odvisnosti od temperature in časa. Podobno kot v primeru časovno-temperaturnega superpozicijskega principa smo tudi tukaj določili sumarno krivuljo tako, da smo posamezne krivulje prikazane na sliki 6 premikali glede na krivuljo izmerjeno pri deformacijskem stanju  $\epsilon_1 = 0.06\%$  v desno, dokler se niso prekrile. Dobljeno sumarno krivuljo, prikazano na sliki 7, bi po naši napovedi dobili, če bi merili spremembo razteznosti pri površinskem deformacijskem stanju  $\epsilon_1$  po približno 19 letih. V diagramu na sliki 6 je to zadnja točka. Črtkana črta predstavlja sumarno krivuljo, ki je bila vrisana "prostoročno".

Predlagana metodologija omogoča grobo napoved poteka procesa napetostne korozije. Potrebo po dolgoročni napovedi poteka napetostne korozije narekuje zahtevana življenska doba izdelkov, ki je npr. za hladilno tehniko v Sloveniji 7 let, v ZDA pa celo 15 let.

Predlagani model je vgrajen v programski paket "POLI-



Slika 7. Sumarna krivulja odvisnosti razteznosti od časa pri deformacijskem stanju  $\epsilon_1 = 0.06\%$ .

Figure 7. Master curve representing specimens deformability as function of ageing time at strain state  $\epsilon_1 = 0.06\%$ .

MERI™, ki ga v tovarni Gorenje GA uporabljajo za kontrolo kvalitete izdelkov in parametrov tehnološkega procesa <sup>4</sup>.

#### 4 Sklep

Cilj raziskave je bil ugotoviti vlogo deformacijskega oziroma napetostnega stanja in čistila kot medija v procesu napetostne korozije z butadienom modificiranega polistirena. želeli smo določiti medsebojno odvisnost, s pomočjo katere bi bilo mogoče dolgoročno napovedovati intenziteto procesa napetostne korozije in možnost pojava mikro-raspok.

Rezultati raziskave so pokazali, da je intenziteta napetostne korozije približno eksponentialno odvisna od velikosti vnešenega deformacijskega stanja in časa staranja (i.e. eksponentialno odvisna od velikosti zaostalih napetosti). Na osnovi te ugotovitve je bil predlagan model superpozicije časa staranja in deformacijskega stanja. V skladu s tem modelom je bila generirana sumarna krivulja, ki podaja odvisnost razteznosti materiala od časa staranja in velikosti vnešenega deformacijskega stanja. Predlagani model omogoča grobonapoved poteka napetostne korozije v nekem daljšem časovnem obdobju, na osnovi enostavnih kratkotrajnih meritev nateznih lastnosti materiala. Model bo seveda treba preveriti z meritvami v daljšem časovnem obdobju - 10 in več let. Rezultati, do sedaj, dvoletnega testiranja v tovarni Gorenje GA potrjujejo pravilnost postavljenega modela.

#### 5 Zahvala

V prispevku je predstavljen del rezultatov raziskovalne naloge, ki jo je financirala tovarna Gorenje GA. Avtorja se zahvaljujeta ga. Dragici Camloh dipl.ing. za pomoč in nasvete pri izvajanju naloge ter g. Marjanu Pohlu dipl.ing. za pomoč pri pripravi tega prispevka.

#### 6 Literatura

- <sup>1</sup> A.J. Kinloch, R.J. Young, Fracture Behaviour of Polymers, Elsevier, Appl. Sci. Publ. (1985)
- <sup>2</sup> J.J. Aklonis, W.J. MacKnight, Introduction to Polymer Viscoelasticity, John Wiley and Sons, New York, 1983
- <sup>3</sup> H.R.J. Brown. Polym. Sci.. Polym. Phys. , 27, 1272-1281 (1989)
- <sup>4</sup> Z. Keber (Magistrska naloga), Vpliv fizikalnega staranja na napetostno korozijo polimerov, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana, 1993



# Analiza procesa lezenja viskoelastičnih materialov pod vplivom strižne obremenitve

## On the Analysis of Creep Behavior of Viscoelastic Materials in Shear

P. Metlikovič, Sava Kranj, Razvojno Tehnološki Inštitut, Škofjeloška cesta 6, Kranj

I. Emri, Fakulteta za strojništvo, Laboratorij za eksperimentalno mehaniko, Aškerčeva 6, Ljubljana

*Predstavljen je merilni sistem, namenjen merjenju funkcije strižnega (torzijskega) modula lezenja, ki je bil razvit in izdelan v Laboratoriju za eksperimentalno mehaniko, Fakultete za strojništvo. Trenje v merilni napravi je minimizirano z vležanjem gibljivih delov v aerostatičnih ležajih. Najmanjši moment obremenitve je  $3.2 \cdot 10^{-5}$  Nm, najmanjši merljivi zasuk pa je  $5 \cdot 10^{-6}$  rad. Preizkušane se nahaja v termični komori, grajeni za temperature od  $-100^{\circ}\text{C}$  do  $250^{\circ}\text{C}$ . Predstavljeni so tudi rezultati prve meritve, izvedene na suhih preizkušancih iz poli-vinil-acetata pri temperaturah okoli steklastega prehoda.*

*Ključne besede: Lezenje, merilna naprava, materialne funkcije*

*A new apparatus for characterization of a shear creep compliance function is presented. The apparatus has been developed in the Laboratory of Experimental Mechanics at the Faculty of Mechanical Engineering. To minimize frictional forces all moving parts are embedded in air bearings. The lowest torque, applied to the specimen, and the smallest measurable angle of deformation are  $3.2 \cdot 10^{-5}$  Nm and  $5 \cdot 10^{-6}$  rad, respectively. The apparatus is equipped with the environmental chamber constructed for temperatures from  $-100^{\circ}\text{C}$  to  $250^{\circ}\text{C}$ . As an example the results on creep behavior of dry PVAc are presented.*

*Key words: Creep, creep apparatus, material functions*

### 1 Uvod

Za razliko od kovinskih materialov, se mehanske lastnosti polimerov pri obremenitvi močno spreminjajo s časom (tipično za faktor  $10^5$ ). Ta časovna odvisnost je nadalje funkcija temperature in relativne vlažnosti, katerim je material izpostavljen. Za razliko od linearnih zvez med napetostnim in deformacijskim stanjem, ki jih uporabljamo v klasični elasto in plasto mehaniki je za primer viskoelastičnih materialov, kar polimeri so, napetostnodeformacijska zveza podana v obliki konvolucijskih (Stieltjesovih) integralov. Materialne konstante (module) nadomestijo materialne funkcije, ki so definirane kot odziv materiala na koračno obremenitev v obliki napetosti ali deformacije. V primeru, ko je obremenitev napetost, imamo opraviti s procesom lezenja, ko je obremenitev deformacija pa s procesom relaksacije materiala. Poudariti je potrebno, da tako dobljeni materialni funkciji (funkcija lezenja in funkcija relaksacije) nista algebraično obrnljivi. Zato je potrebno vsako od teh funkcij določiti z ločenimi eksperimenti.

### 2 Definicija problema

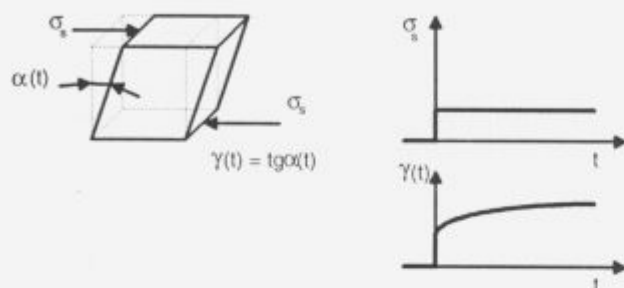
Kot rečeno, mehanske lastnosti polimerov se s časom, temperaturo, vlažnostjo in velikostjo mehanske obremenitve zelo spreminjajo. Zato so za meritve materialnih funkcij potrebne čim natančnejše naprave z možnostjo nadzorovanja deformacij,

napetosti, temperature in po možnosti še vlage in tlaka. V primeru, ko je obremenitev statična, lahko napetostno-deformacijsko stanje materiala popišemo, če poznamo vsaj dve materialni funkciji in njuna inverza. Merjenje Poissonovega modula je izjemno zahtevna naloga, zato se v praksi ponavadi odločimo za merjenje strižnega, enoosnega in/ali volumnskega modula. Oblika materialne funkcije je odvisna od vrste obremenitve. Če je obremenitev sila (napetost) dobimo funkcijo lezenja, ko je obremenitev deformacija pa relaksacijsko funkcijo. Za primer strižne, enoosne in volumnske obremenitve sta ti funkciji označeni z  $J(t)$  in  $G(t)$ ,  $D(t)$  in  $E(t)$  ter  $M(t)$  in  $K(t)$ <sup>1</sup>. Od naštetih je merjenje strižnega modula lezenja najzanesljivejše, zato se v praksi tudi najpogosteje uporablja<sup>1-3</sup>. Iz istega razloga smo se tudi mi odločili za merjenje strižnega modula lezenja.

V skladu z linearno teorijo viskoelastičnosti<sup>1</sup>, so moduli definirani kot razmerje med posledico in vzrokom, kjer ima vzrok obliko koračne obremenitve. Modul lezenja za strižno (torzijsko) obremenitev v obliki torzijske napetosti je tako definiran:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_s}$$

Shematsko je meritev prikazana na **sliki 1**, kjer je  $\sigma_s$  vsiljena strižna napetost v obliki koračne funkcije,  $\gamma(t)$  pa je naraščajoča strižna deformacija. Cilj naloge je bil razviti in izdelati merilno napravo, ki bo omogočala merjenje strižnega modula lezenja v okvirih veljavnosti linearne teorije viskoelastičnosti.



**Slika 1.** Meritev lezenja pri strižni obremenitvi.  
**Figure 1.** Principle of the creep measurements in shear.

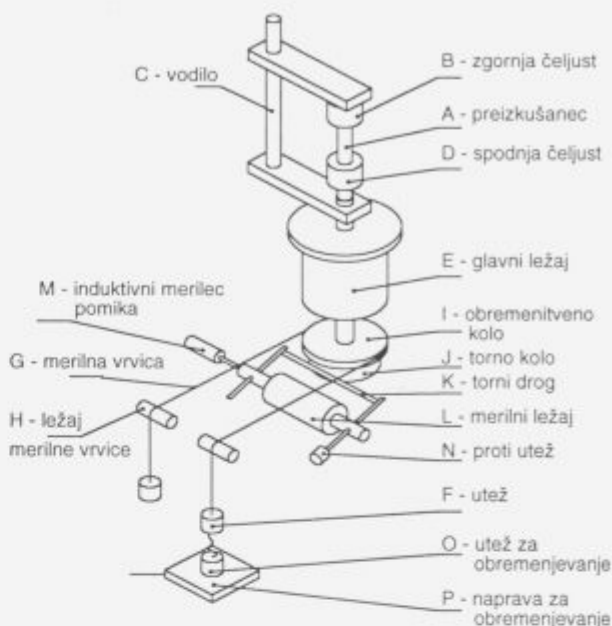
### 3 Opis izdelanega merilnega sistema

Merilni sistem, ki je bil razvit, je sestavljen iz treh glavnih sklopov. Prvi sklop je mehanska naprava, ki omogoča torzijsko obremenjevanje preizkušanca, drugi sklop predstavlja termična komora in zadnji je merilna in regulacijska veriga z računalnikom in programsko opremo<sup>4</sup>. Shema merilne naprave je prikazana na **sliki 2**, fotografija izdelane naprave pa na **sliki 3**.

V skladu z linearno teorijo viskoelastičnosti so materialne funkcije definirane kot odziv na infinitezimalno (v praksi zelo majhno) obremenitev. Tej zahtevi se lahko približamo z minimizacijo trenja v vseh gibljivih delih merilne naprave. Odločili smo se za izvedbo vleženja v aerostatičnih ležajih, obremenjevanja z utežjo in merjenjem zasuka s pretvorbo rotacije v translacijo, podobno kot pri Kennerjevem aparatu<sup>5</sup>.

Preizkušavec **A** je pritrjen v zgornjo mirujočo - **B** in spodnjo gibljivo - **D** čeljust. Spodnja čeljust, ki je vodena v aksialno-radialnem aerostatičnem ležaju **E**, je togo povezana s kolutom **I**, s pomočjo katerega preizkušavec obremenjujemo s konstantnim momentom. Obremenitev preizkušanca s torzijskim momentom izvedemo z utežjo **O**, ki jo spustimo z napravo za spuščanje **P**. Utež **O** je obešena na vrstico **G**, speljano okrog koluta **I**. Na oba konca vrstice sta obešeni še dve enako veliki uteži **F**, ki zagotavljata potrebno silo za napenjanje vrstice in trenje med vrstico in kolutom **I**. Vodenje vrstice je izvedeno s pomočjo dveh radialnih aerostatičnih ležajev **H**. Deli **K**, **L**, **N** sestavljajo mehanizem, ki pretvori zasuk (deformacijo) preizkušanca v translacijo, ki jo merimo s senzorjem pomika **M**.

Najmanjši moment obremenjevanja, s katerim se lahko izvajamo zanesljive meritve, je  $3.2 \cdot 10^{-6}$  Nm. Določili smo ga z velikostjo uteži, ki je ravno še povzročila zanesljiv premik naprave brez preizkušanca v obe smeri čez celotno merilno območje.



**Slika 2.** Shema merilne naprave.  
**Figure 2.** Schematic of the measuring system.



**Slika 3.** Fotografija izdelane naprave.  
**Figure 3.** Photo of the measuring system.

Drugi del sistema predstavlja termična komora, ki omogoča vzdrževanje izotermnih pogojev v temperaturnem območju od  $-100^{\circ}\text{C}$  do  $250^{\circ}\text{C}$  z natančnostjo  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  v časovnem intervalu  $10^4$  sekund.

Tretji del merilnega sistema je sestavljen iz več delov. Na mehanskem delu naprave imamo mehanizem (na **sliki 2** **K**, **L**, **N**), ki pretvori zasuk (deformacijo) preizkušanca v translacijo, ki jo merimo s senzorjem pomika (na **sliki 2**, **M**).

Induktivni merilec pomika HBM W1EL/0 ima linearno območje 2 mm in z njim lahko merimo največji zasuk  $\Phi=0,05$  rad oziroma  $2,7^\circ$  z resolucijo  $5 \cdot 10^{-6}$  rad. Najmanjši merljivi zasuk je  $3 \cdot 10^{-6}$  rad.

Signal iz merilca pomika je nato voden v ojačevalnik in A/D pretvornik in od tod v računalnik. Komunikacija med merilnimi inštrumenti in računalnikom je izvedena preko IEEE 488 vmesnika. Vodenje meritve in vzdrževanje izotermnih pogojev zagotavlja za to napisani programski paket.

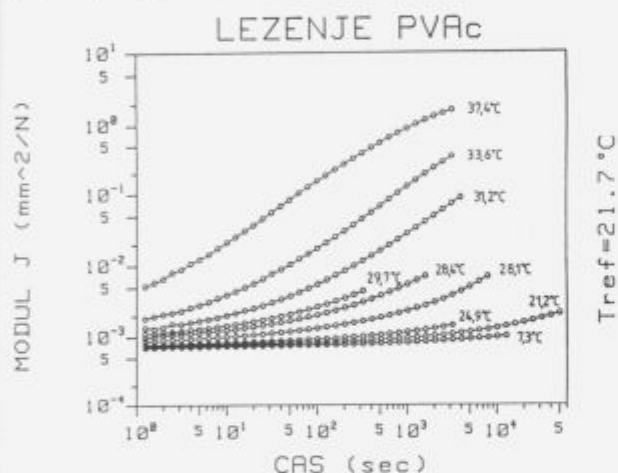
Preliminarne meritve so bile izvedene na preizkušancih iz suhega poli-vinil-acetata (PVAc), premera 9 mm in dolžine 40 mm. Meritve so bile izvedene pri temperaturah od  $7,3$  do  $37,4^\circ\text{C}$  z momenti obremenjevanja od  $0,64$  do  $25$  Nmm. Rezultati izmerjenih funkcij lezenja so predstavljeni na sliki 4. Na sliki 5 pa je predstavljena sumarna krivulja funkcij lezenja iz slike 4, ki jo dobimo s pomočjo časovnotemperaturnega superpozicijskega principa<sup>6</sup>.

#### 4 Sklep

Izdelana je bila merilna naprava za merjenje strižnega modula lezenja in postavljen merilni sistem za izvajanje meritev. Merilni sistem je sestavljen iz treh sklopov in sicer: mehanska naprava, ki omogoča torzijsko obremenjevanje preizkušanca, drugi sklop je termična komora in zadnji je merilna in regulacijska veriga z računalnikom in programsko opremo. Trenje v merilni napravi je minimizirano z vleženjem gibljivih delov v aerostatičnih ležajih. Najmanjši moment obremenitve je  $3,2 \cdot 10^{-5}$  Nm, najmanjši merljivi zasuk je  $5 \cdot 10^{-6}$  rad, območje merjenja je od 0 do  $2,7^\circ$  oziroma  $0,05$  rad. Preizkušanec se nahaja v termični komori, grajeni za temperature od  $-100^\circ\text{C}$  do  $250^\circ\text{C}$  in možnostjo vzdrževanja temperature na  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  v časovnem intervalu  $10^4$  sekund. Izdelana naprava ustreza zahtevam, ki jih postavlja linearna teorija viskoelastičnosti in omogoča rutinsko merjenje strižnega modula lezenja  $J(t)$ .

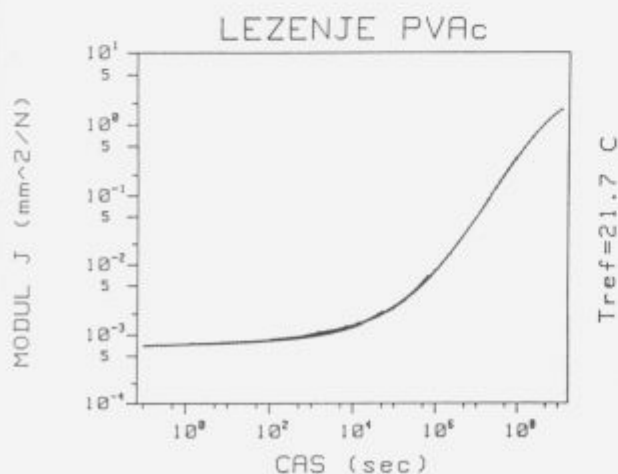
#### 5 Literatura

- 1 N.W. Tschoegl, The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior, Springer-Verlag, Berlin 1989
- 2 G. Link, F.R. Schwarzl, Rheologica Acta, 24, 211-219 (1985)
- 3 D. J. Plazek, J. Polymer Science, Part A-2, 6, 621-626 (1968)
- 4 P. Metlikovič (Magistrska naloga), Analiza procesa lezenja viskoelastičnih materialov pod vplivom strižne obremenitve, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana, 1989
- 5 V. H. Kenner, W. G. Knauss, H. Chai, Experimental Mechanics 22, 75-80 (1982)
- 6 M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 77, 3701-3712 (1955)



Slika 4. Krivulje lezenja pri različnih temperaturah.

Figure 4. Creep curves at different temperatures.



Slika 5. Sumarna krivulja dobljena iz krivulj lezenja prikazanih na sliki 4.

Figure 5. Master curve constructed from creep curves shown in Figure 4.



# Vpliv količine difundirane vlage na mehanske lastnosti polimerov

## The Influence of Diffused Moisture on Mechanical Properties of Polymers

V. Pavšek, *Universität Erlangen-Nürnberg, LKT, Am Weichselgarten 9, Erlangen-Tennenlohe, BRD*

I. Emri, *Fakulteta za strojništvo, Laboratorij za eksperimentalno mehaniko, Aškerčeva 6, Ljubljana*

*Predstavljena je analiza vpliva vlage na mehanske lastnosti poli-vinil-acetata (PVAc). Eksperimenti torzijskega lezenja potrjujejo hipotezo časovno-vlažnostnega superpozicijskega principa v gumijastem področju. Potrjeno je, da je vpliv vlage analogen vplivu temperature, kar potrjuje predpostavke Knauss-Emrijevega (KE) nelinearnega modela viskoelastičnosti.*

*Ključne besede: Vpliv vlage, lezenje, mehanske lastnosti*

*The analysis of the influence of moisture on the mechanical properties of polyvinylacetat (PVAc) is presented. The analysis of shear compliance functions obtained at several different moisture contents indicate that the effect of moisture could be explained by the timehumidity superposition principle. The similarity with the effect of temperature gives experimental evidence to the basic hypothesis of Knauss-Emri (KE) non-linear model of viscoelasticity.*

*Key words: Influence of moisture, creep, mechanical properties*

### 1 Uvod

Za dimenzioniranje elementov iz polimerov potrebujemo mehanske konstitutivne enačbe in funkcije, ki popisujejo mehanske lastnosti materialov. Pokazalo se je, da je obnašanje polimerov težko modelirati, saj je zelo nelinearno. Njihove mehanske lastnosti so odvisne od časa, temperature, velikosti in hitrosti mehanske obremenitve ter od količine difundirane vlage. V sodelovanju med California Institute of Technology, Pasadena, CA in Laboratorijem za eksperimentalno mehaniko, Fakultete za strojništvo, Univerze v Ljubljani, je bil razvit nelinearni viskoelastični konstitutivni model - KE, ki omogoča popisovanje nelinearnih mehanskih lastnosti polimernih in kompozitnih materialov, ki so hkrati obremenjeni s temperaturo, vlago in mehansko obremenitvijo<sup>1</sup>. Model temelji na teoriji (konceptu) *prostega volumna*, ki izhaja iz molekularne statistične mehanike. Prosti volumen si lahko predstavljamo kot medmolekularni prostor, ki ga imajo molekule na razpolago za reorganizacijo. V skladu s tem konceptom je prosti volumen tisti parameter, ki nadzoruje dinamiko procesa reorganizacije molekularnih struktur v polimernem materialu. Dinamika reorganizacije molekularnih struktur pa je nadalje tisti parameter, ki diktira vse makroskopske fizikalne lastnosti materiala. To pomeni, na primer, da neka sprememba prostega volumna, ki jo povzroči temperatura, izvira v enaki spremembi mehanskih lastnosti, kot enako velika sprememba prostega volumna, ki jo povzroči difundirana vlaga. V prispevku so predstavljeni rezultati raziskave, ki je bila usmerjena v potrditev oziroma zavrnitev nelinearnega viskoelastičnega konstitutivnega modela. V tem primeru je bil analiziran vpliv vlage na

mehanske lastnosti materiala in preverjan časovnovlažnostni superpozicijski princip, ki naj velja podobno kot časovnotemperaturni superpozicijski princip, če je vpliv vlage analogen vplivu temperature.

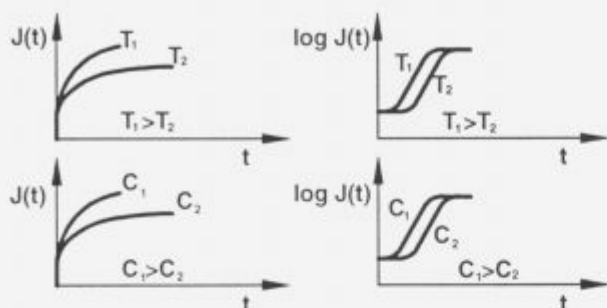
### 2 Vpliv temperature in vlage

Temperatura ima pri polimernih in kompozitnih materialih zelo pomembno vlogo. Za konstrukcijske materiale je, s stališča mehanskih lastnosti, pomembna samo temperatura glavnega prehoda (angleško: "main transition")  $T_g$ . Pri tej temperaturi preide material iz steklastega v gumijasto stanje, ali obratno (odvisno od tega ali material segrevamo ali ohlajamo). Pri vseh ostalih prehodih je sprememba mehanskih lastnosti zanemarljiva. Glede na območje temperatur lahko zato razdelimo mehansko obnašanje polimerov v steklasto, prehodno in gumijasto območje. Vpliv temperature popišemo s časovnotemperaturnim superpozicijskim principom<sup>2</sup>. Funkciji lezenja  $J$  pri dveh različnih temperaturah  $T$  se razlikujeta samo za premaknitveni faktor  $a_T$ :

$$J(t, T_0) = J\left(\frac{t}{a_T}, T\right)$$

Pri tem je  $t$  čas in  $T_0$  primerjalna temperatura. V dvojnem logaritemskem diagramu množenje preide v vzporedno premikanje (slika 1). Odvisnost premaknitvenih faktorjev  $a_T$  od temperaturne razlike  $T-T_0$  opisuje empirična WLF enačba, ki

velja samo za ravnotežna stanja (precej časa je veljalo mnenje, da superpozicijski princip velja samo v gumijastem področju; novejša raziskave so pokazale, da velja za vsa ravnotežna stanja torej tudi v steklastem področju).



**Slika 1.** Odvisnost funkcije torzijskega modula lezenja  $J(t)$  od temperature  $T$  in od količine vsebovane vlage  $C$  v linearni in dvojni logaritemski skali.

**Figure 1.** Dependence of the shear creep compliance function  $J(t)$  on temperature  $T$  and moisture contents  $C$  presented in linear and double logarithmic scale.

V skladu s KE modelom<sup>1</sup> je bil pri absorpciji vlage v polimer pričakovan analogen vpliv na mehanske lastnosti materiala, kot pri vplivu temperature. Polimeri lako vsebujejo sorazmerno veliko vode, ki ima velik vpliv na mehanske lastnosti. Za predstavljeno raziskavo je bil uporabljen poli-vinil-acetat (PVAc), ker je občutljiv na vsebnost vlage (absorbira lahko do 4,3% masnega deleža vode) in ima nizko temperaturo steklastega prehoda  $T_g \approx 30^\circ\text{C}$ , kar olajša eksperimentalno delo. Razen tega so za ta material v literaturi na razpolago rezultati različnih meritev mehanskih in drugih fizikalnih lastnosti.

### 3 Eksperimentalni del

Za potrditev časovnovlažnostnega superpozicijskega principa, ki naj bi bil analogen časovno-temperaturnem superpozicijskem principu sta bili izvedeni dve vrsti meritev funkcije strižnega modula lezenja<sup>3</sup>. Meritve so bile izvedene na preizkušancih iz PVAc pri majhnih strižnih obremenitvah znotraj veljavnosti linearne teorije viskoelastičnosti. Preizkušanci so bili valjaste oblike premera 6 in dolžine 25 mm.

Meritve torzijskega lezenja so bile izvedene na napravi, ki je bila razvita in izdelana v Laboratoriju za eksperimentalno mehaniko.<sup>4</sup> Zaradi zahtevane natančnosti pri izvedbi meritev je bilo potrebno napravo modificirati.

V notranjost obstoječe komore je bila vgrajena dodatna komora, kjer z nasičenimi raztopinami soli vzdržujemo konstantno relativno vlažnost zraka. Preizkušanec, ki se med testom nahaja znotraj te dodatne komore je tako izpostavljen konstantni temperaturi in konstantni vlažnosti okolice. Notranja komora, ki je izdelana iz aluminija debeline 10 mm, deluje kot "integrator" in prispeva k dodatni stabilnosti temperature. Ta komora se nahaja znotraj komore, v kateri vzdržujemo konstantno temperaturo s pomočjo kontaktnega termometra in pretokom zraka. Odvod toplote v okolico po osi, s katero obremenjujemo preizkušanec, "preprečuje" (zmanjšuje) poseben vmesnik, kar dodatno prispeva k dobri homogenosti tempera-

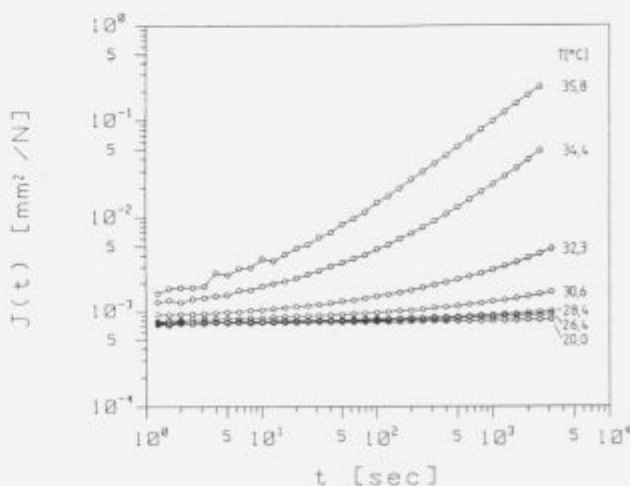
turnega polja v notranji komori. S temi izboljšavami je možno vzdrževati temperaturo preizkušanca znotraj  $\pm 0,1\text{K}$ .

Izvedeni sta bili dve seriji meritev funkcije torzijskega lezenja PVAc pri različnih pogojih. Zaradi boljše primerljivosti rezultatov sta bili obe seriji meritev izvedeni na istih preizkušancih. Postopek meritev je bil naslednji:

- Prvo skupino predstavljajo meritve funkcije lezenja suhega PVAc pri različnih temperaturah v bližini temperature steklastega prehoda ( $\approx 30^\circ\text{C}$ ). Preizkušanci so bili sušeni pri znižanem tlaku v eksikatorju z uporabo silikagela. Rezultati teh meritev so prikazani na **sliki 2**. Z uporabo časovno-temperaturnega superpozicijskega principa oziroma premikanjem krivulj lezenja v dvojnem logaritemskem diagramu, je bila sestavljena prva sumarna krivulja, ki je predstavljena na **sliki 4**.

- V drugi seriji meritev je bila temperatura vseskozi konstantna,  $20^\circ\text{C}$ , spreminjala pa se je količina vsebnosti vlage v preizkušancu. Različne količine v preizkušancih vsebovane vlage so bile vzpostavljene s kondicioniranjem preizkušancev v posodah z različnimi relativnimi vlažnostmi zraka. Rezultati teh meritev so prikazani na **sliki 3**. Analogno kot v primeru časovno-temperaturnega superpozicijskega principa je bilo tudi v tem primeru uporabljeno premikanje krivulj v dvojni logaritemski skali, kar omogoča konstruiranje sumarne krivulje za različne vsebnosti vlage v materialu. Ta princip imenujemo časovnovlažnostni superpozicijski princip. Tudi ta sumarna krivulja, je izrisana na **sliki 4**.

- Na koncu so bile, po sušenju preizkušancev, izvedene še meritve pri različnih temperaturah, da smo preverili, če je proces difuzije vlage zapustil kakšne spremembe v strukturi materiala, ki jih je možno zaznati kot spremembo mehanskih lastnosti.



**Slika 2.** Krivulje lezenja  $J(t, T)$ , pri različnih konstantnih temperaturah  $T$ .

**Figure 2.** Creep compliance functions  $J(t, T)$  for different constant temperatures  $T$ .

### 4 Sklep

Rezultate meritev in opažanja lahko strnemo v nekaj sklepov:

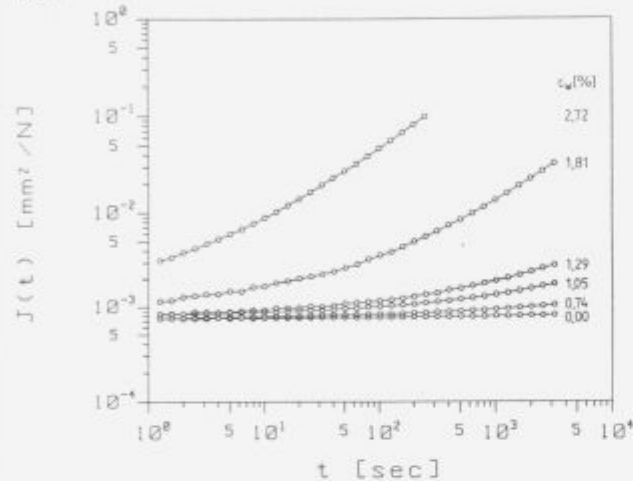
- Izboljšave na napravi za merjenje strižnega modula lezenja so omogočile vzdrževanje temperature znotraj  $\pm 0,1\text{K}$  in

vzdrževanje konstantne relativne vlažnosti preizkušanca. Vzdrževanje relativne vlažnosti s pomočjo nasičenih raztopin soli se je izkazalo kot dovolj natančno za to vrsto preizkusov. Po opravljenih meritvah lezenja so bili preizkušanci osušeni pri nizkem tlaku. Vsa vlaga, ki je v procesu navlaževanja vpita v PVAc, pri ponovnem sušenju zapusti preizkušanec in pri ponovnih meritvah dobimo enake rezultate kot pri primarnih meritvah. Iz tega sklepamo, da ima prisotnost vlage v PVAc le fizikalni vpliv na spremembo mehanskih lastnosti. Pri temperaturnih pogojih, kjer se polimerne materiale lahko uporablja kot konstrukcijske materiale, ima vlaga samo mehčalni efekt.

Vidimo, da sta sumarni krivulji praktično identični. Rezultati tako potrjujejo hipotezo o časovnovlažnostnem superpozicijskem principu, kar je tudi delna potrditev Knauss-Emrijevega nelinearnega viskoelastičnega konstitutivnega modela.

### 5 Literatura

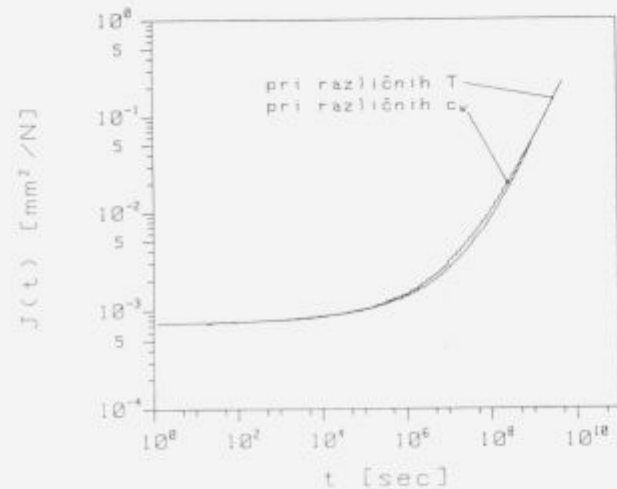
- 1 W.G. Knauss, I. Emri, *Polymer Eng. and Sci*, 27, 86-91 (1987)
- 2 M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701-3712 (1955)
- 3 V. Pavšek (Magistrska naloga), Vpliv količine difundirane vlage na mehanske lastnosti polimerov, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana 1990
- 4 P. Metlikovič (Magistrska naloga), Analiza procesa lezenja viskoelastičnih materialov pod vplivom strižne obremenitve, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana 1989



Slika 3. Krivulje lezenja  $J(C_w, T)$  pri različnih količinah difundirane vlage  $C_w$ .

Figure 3. Creep compliance functions  $J(C_w, T)$  for different levels of diffused moisture  $C_w$ .

• Rezultati meritev kažejo, da je vpliv vlage na viskoelastične materialne funkcije PVAc analogen vplivu temperature. Primerjava sumarnih krivulj, dobljenih s pomočjo časovnotemperaturnega in časovnovlažnostnega superpozicijskega principa je prikazana na sliki 4.



Slika 4. Primerjava sumarnih krivulj dobljenih pri različnih  $T$  in različnih  $C_w$ .

Figure 4. Comparison of master curves, obtained from experiments at different temperatures,  $T$ , and different contents of diffused moisture,  $C_w$ .





## Začetne temperature za reakcije v tankoplastnih sistemih Me/SnTe in Me/PbTe

### Initial temperatures for the reactions in thin film systems Me/SnTe and Me/PbTe

P. Gspan, Višja tehniška varnostna šola, Ljubljana

Študij topotaktičnih reakcij v vakuumu naporjenih tankih plasti kovin Ag, Ni in Pd na monokristalne plasti SnTe in PbTe je pokazal, da so glavni reakcijski produkti tipa  $Ag_2Te$ , NiTe,  $Ag_3Sn$  in  $Ni_3Sn_2$  in  $Pd_3Sn_2$ . Članek poudarja nepričakovano nizke temperature za začetek reakcij med tankoplastnim depozitom in substratom med depozicijo, ki so bile za sisteme Pd/SnTe ca.  $-50^\circ C$ , Ni/SnTe ca.  $-20^\circ C$ , Pd/PbTe ca.  $50^\circ C$ , Ni/PdTe ca.  $90^\circ C$ , Ag/PbTe ca.  $140^\circ C$  in za Ag/SnTe ca.  $160^\circ C$ . Pri istih sistemih dvojnih nereagiranih tankih plasti so bile začetne temperature za reakcijo ca. 100 do  $250^\circ C$  višje.

*Ključne besede:* tanke plasti, topotaktična reakcija, reakcijska temperatura

*The study of topotactic reactions of vacuum deposited thin metal films Ag, Ni and Pd on the monocrystal thin SnTe and PbTe films substrates has shown that the main reaction products are of the types:  $Ag_2Te$ , NiTe,  $Ag_3Sn$  and  $Ni_3Sn_2$  and  $Pd_3Sn_2$ . In the article the unexpected low temperatures for the beginning of the reactions between the thin film deposits and substrates during the deposition is stressed, for which the temperatures for Pd/SnTe of ca.  $-50^\circ C$ , Ni/SnTe of ca.  $-20^\circ C$ , Pd/PbTe of ca.  $50^\circ C$ , Ni/PdTe of ca.  $90^\circ C$ , Ag/PbTe of ca.  $140^\circ C$  and for Ag/SnTe of ca.  $160^\circ C$  were found. For the same systems but of unreacted thin film couples for ca. 100 to  $250^\circ C$  higher initial temperatures for the reactions were found.*

*Key words:* thin films, topotactic reaction, reaction temperature

#### 1 Uvod

Večplastne tanke plasti so zanimive tudi z aplikativnega vidika<sup>1,2,3</sup>, ker so temelj za številne moderne tehnične aplikacije in veje, kot npr. na področju elektrooptike, magnetnih in superprevodnih tankoplastnih elementov, površinske zaščite, oplemenitenj površin ipd. Za morfologijo in lastnosti večplastnih tankih plasti so pomembne meje med plastmi. Meje niso vedno ostre, ampak pogosto prehajajo druga v drugo preko vmesne plasti, ki jo tvorijo spojine obeh sestavin tankoplastnega para. Če nastajajo v vmesni plasti kemijske spojine med komponentama para, poteka kemična reakcija v trdni fazi, torej pri temperaturi, ki je nižja od tališča komponent. Zato ima pri kinetiki takšnih reakcij odločilno vlogo medsebojna difuzija komponent. Difuzija ni zanemarljiva niti pri nizkih temperaturah in lahko povzroča spremembo karakteristik ali odpoved tankoplastnih komponent.

Hitrost difuzije se v tankih plasteh lahko razlikuje od hitrosti v kosovnem materialu zaradi specifičnih razmer v

tanki plasti in v odvisnosti od mehanizma difuzije, ki prevladuje v danih razmerah. Prevladujoč mehanizem za transport materiala je odvisen od temperature, kot tudi od medsebojne reaktivnosti, topnosti komponent, od prostorskih in površinskih nabojev, gradientov kemičnega potenciala, koncentracije nečistoč, praznih mest v kristalni mreži, dislokacij in mej med kristaliti, mehanskih napetosti, vrste in gostote primesi, tipa in urejenosti kristalne mreže, homogenosti plasti, velikosti atomov idr. Odločilno lahko na kinetiko reakcij vplivata tudi nastanek novih spojin ali druge snovi na/v mejni plasti<sup>4</sup>. Zaradi tega pri tankih plasteh ne nastajajo vedno vse faze, ki bi jih pričakovali iz termodinamičnih podatkov in faznih diagramov istih snovi v kosovni obliki<sup>4</sup> ali nastanejo spojine, ki v kosovni obliki niso znane ali stabilne.

V prispevku želimo posebej opozoriti in poudariti že znane ugotovitve, da lahko v nekaterih primerih v tanki plasti nastajajo reakcije med komponentama tankoplastnega para pri nizki temperaturi, pri kateri reakcij iz izkušenj z istimi snovmi v kosovni obliki ne bi pričakovali.

## 2 Metoda in eksperimentalni podatki

Namen raziskave je bil študij topotaktičnih kemijskih reakcij v tankih monokristalnih plasteh sistemov Me/SnTe in Me/PbTe<sup>5</sup>. Monokristalne substratne SnTe in PbTe debeline 20-30 nm smo pripravili z napajanjem SnTe oz. PbTe v vakuumu pri ca.  $4 \cdot 10^{-3}$  Pa na razkolno ploskev (001) NaCl pri temperaturi NaCl 80°C za SnTe in 100°C za PbTe. Medsebojna orinetacija glede na podlago NaCl je bila za SnTe in za PbTe (001)[100]SnTe/(001)[100]NaCl. Substrat je bil vpet v napravo za ogrevanje ali hlajenje substrata med napajanjem. V istem vakuumskem ciklusu smo pri različnih temperaturah substrata nanj neparili depozit Ag, Ni ali Pd debeline od 5 do 25 nm. Po končanem napajanju smo na vodni gladini splavili iz NaCl vzorce Me/SnTe ali Me/PbTe in v transmisijskem elektronskem mikroskopu (TEM, Philips 301) identificirali eventualno nastale nove spojine ter ugotavljali medsebojno orientacijo komponent.

Ugotoviti smo želeli najnižjo temperaturo, pri kateri lahko z uporabljeno metodo dokažemo, da je nastala med substratom in depozitom nova kemijska spojina. Nove spojine lahko nastanejo neposredno med depozicijo kovine na substratu ali z naknadnim segrevanjem dvojne in prvotno še nereagirane plasti. Te vzorce prve vrste smo naredili po že opisanem postopku z napajanjem na različno ogret ali ohlajen substrat in jih prenesli in analizirali v TEM. Vzorce druge vrste smo pripravili pri tako nizki temperaturi substrata med depozicijo, da reakcijskih produktov z gotovostjo ni bilo mogoče dokazati. Te vzorce smo naknadno med opazovanjem v TEM z dodatno napravo segrevali do takšne temperature, da je nastala sprememba uklonskega vzorca, ki je dokazovala, da so nastale nove spojine.

Ugotavljali smo tudi hitrost in smer difuzije komponent v vzorcu tako, da smo: a) polikristalno plast substrata in depozita neparili na gladko stekleno podlago v obliki dveh pravokotno navzkrižnih trakov in smo na robovih z optičnim mikroskopom opazovali v kateri smeri se je pri različnih temperaturah pomikal kontrast, ki je pripadal novi spojini, in b) na zvezno monokristalno plast substrata skozi zaslonko neparili plast kovinskega depozita v obliki majhnih kvadratov in v TEM ter z EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-Rays, EM Philips 301, analizator EDAX 707B), opazovali v katero plast in katera snov potuje med segrevanjem vzorca. Tako smo s TEM tudi direktno merili hitrost difuzije v odvisnosti temperature vzorca<sup>5</sup>.

## 3 Rezultati

### 3.1 Začetne reakcijske temperature

S  $T_d$  označimo začetno reakcijsko temperaturo, pri kateri se prične reakcija neposredno med napajanjem kovinskega depozita na substrat, s  $T_s$  pa reakcijsko temperaturo, ki je potrebna za začetek reakcije med prvotno še nereagirano dvojno plastjo depozita na substratu.  $T_d$  in  $T_s$  nista za dani par fizikalni konstanti v strogem pomenu besede, ker sta odvisni od eksperimentalnih pogojev in od občutljivosti uporabljene analize tehnike. Ugotovljene začetne reakcijske temperature so:

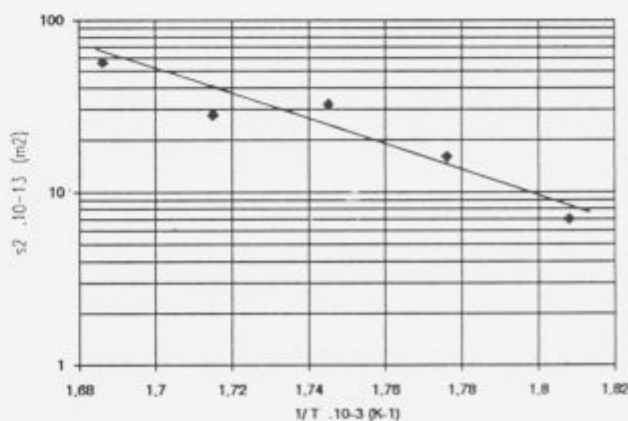
Reakcijski par	Začetna reakcijska temperatura (°C)	
	depozicija $T_d$	dvojna plast $T_s$
Ag/SnTe	160±20	250±15
Ag/PbTe	140±20	340±15
Ni/SnTe	20±20	220±60
Ni/PbTe	90±20	300±20
Pd/SnTe	50±20	190±40
Pd/PbTe	50±20	200±30

### 3.2 Medsebojna difuzija in aktivacijska energija za reakcijo

Kot reakcijske produkte smo najbolj pogosto ugotavljali spojine tipa  $Ag_2Te$ ,  $NiTe$  in  $PbTe$  in intermetalne spojine tipa  $Ag_3Sn$ ,  $Ni_3Sn_2$  in  $Pd_3Pb_2$  in tudi druge<sup>5</sup>.

Za binarno plast na polikristalnih vzorcih, ki so bili pripravljeno tako, da smo na polikristalno plast substrata SnTe pravokotno med seboj drug preko drugega neparili dva enako debela trakova depozita Ag na SnTe v obliki križa, je bilo mogoče ugotoviti, da pri reakciji prevladuje difuzija Ag v SnTe. Z raziskavo vzorcev s TEM, ki so bili pripravljeno tako, da smo na substrat SnTe naparili depozit Ag v obliki med seboj ločenih kvadratnih otokov, je bilo mogoče z analizo robov otokov potrditi, da poteka reakcija med Ag in SnTe z difuzijo Ag v SnTe in da ostane po reakciji oblika prvotne kristalne mreže Te ohranjena.

V TEM smo na monokristalnih vzorcih Ag/SnTe merili velikost pomikov  $s$  fronte kontrasta, ki je nastal z rastjo reakcijskih produktov v odvisnosti od časa  $t$  in temperature vzorca in ugotovili zvezo  $s = D \cdot t$ , pri čemer je  $D$  difuzijska konstanta. Zato sklepamo, da je dinamično rasti reakcijskih produktov omejevala difuzija Ag v SnTe. Z merjenjem hitrosti poteka reakcije, izražene kot hitrost napredovanja meje med nereagirano in reagirano plastjo, v odvisnosti od temperature vzorca  $T$ , smo iz diagrama  $\log s^2/(1/T)$  (pri  $t = \text{konst.}$ ), lahko ocenili aktivacijsko energijo za reakcijo, slika 1.



Slika 1. Odvisnost pomika meje med reagirano in nereagirano plastjo sistema Ag/SnTe v odvisnosti od temperature

#### 4 Diskusija

S termodinamičnega vidika je za spremembo sistema v ravnotežnem stanju odločilna sprememba Gibbsove proste energije  $G^\circ$ . Pri spremembah v trdni fazi je sprememba entropije praviloma majhna in zato najbolj vpliva na  $G^\circ$  sprememba entalpije  $H^\circ$ . Če za različne možne spremembe poznamo spremembo entalpije, je ta lahko merilo za oceno, katero končno stanje bo tak sistem zavzel oz. kateri reakcijski produkt bo verjetno nastal. Tvorba spojine na meji para trdnih reaktantov pa je neravnotežni dinamični proces, ki ne vodi vedno do nastanka faze z najmanjšo tvorbeno entalpijo, ker vpliva na tvorbo nove snovi npr. tudi koncentracija reaktanta na mejni plasti, na kateri raste<sup>1</sup>. Reakcijski produkti zato niso vedno takšni, kot bi jih pričakovali iz faznih diagramov istih snovi v kosovni obliki. Razmeroma uspešno se je izkazalo pravilo, da je prva spojina, ki nastane pri planarnem binarnem tankoplastnem paru, najstabilnejša kongrunetno topna spojina z najnižjo temperaturo evtetika v ravnotežnem faznem diagramu za kosovni material<sup>4</sup>.

Nekateri razlogi zaradi katerih potekajo procesi v tankih plasteh drugače, kot smo vajeni pri kosovnem materialu in zaradi katerih je pri kinetiki procesov v tankih plasteh lahko površina oz. vmesna plast odločilnega pomena, so naslednji:

Za reakcijo v trdni fazi je edena od omejitev masni transport. Ta je odvisen tudi od medsebojne prilagodjenosti kristalnih mrež reaktantov in produktov<sup>5</sup> in od stanja plasti. Razen od temperature in koncentracijskih gradientov je masni transport odvisen tudi od nečistoč, dislokacij, napetosti, kristalnih mej idr.

Pri kosovnem materialu so za opazne učinke, za katere je odgovorna difuzija, potrebne razmeroma velike difuzijske poti skozi celotni volumen vzorca. Pri tankih plasteh ali v prehodni plasti pa zadostujejo že kratke difuzijske poti za spremembe preko celotne debeline plasti.

Pri tanki plasti je površina velika v primeri z volumenom. Na površini niso kemijske vezi enako nasičene kot znotraj kosovnega materiala. Zato je površina praviloma kemijsko aktivnejša (adsorbenti, katalizatorji ipd.). Nezveznost prehoda med površino in okolico in na površini adsorbirana snov lahko vpliva tudi pod površino.

Tanka plast energijsko ni ugodna zaradi velike površinske energije.

Difuzijska konstanta za difuzijo po površini se praviloma razlikuje od difuzijske konstante skozi material.

Na reaktivnost para vpliva tudi priprava vzorca. Vakuumsko napajanje depozita je za reakcijo ugodno zaradi kinetične energije atomov, ki jo imajo zaradi temperature izvora za napajanje. Zato so atomi depozita na substratu bolj gibljivi in lažje dosežejo preferenčno pot za nadaljno difuzijo (npr. dislokacijo) ali aktivna mesta za reakcijo. Atom depozita je v trenutku depozicije tudi kemično aktivnejši od vezanega atoma v plasti, ker ima

prost atom proste kemijske vezi. Zato si lahko predstavljamo, da poteka reakcija med napajanjem podobno kot med trdno fazo (substrat) in plinsko fazo (depozit), pri čemer je depozit tudi kemično aktivnejši zaradi atomarne oblike. Za kinetiko reakcije je zato manj ugodno, če je depozit prvotno "zamrznjen" v zvezni plasti na površini substrata in šele naknadno segret, ker difuzija in reakcija potekata med parom depozit/substrat v trdni fazi skozi kontaktno površino oz. vmesno plast.

Med sklepi želimo v tem sestavku v prvi vrsti opozoriti na ugotovljene nepričakovano nizke začetne reakcijske temperature  $T_d$  pri sistemih Ag/SnTe (160 °C), Ni/SnTe (-20 °C) in Pd/SnTe (-50 °C), med katerimi sta bili zadnji dve celo nižji od sobne temperature.

Ugotovljene nizke začetne temperature za reakcijo med depozicijo lahko razlagamo z razmeroma veliko reaktivnostjo posameznih atomov depozita in njihovo veliko gibljivostjo po površini substrata zaradi kinetične energije, ki jo pridobijo pri izparevanju iz vira. Zato je ugotovljena začetna reakcijska temperatura  $T_d$  za reakcijo neposredno med depozicijo nižja od temperature  $T_c$ , ki je potrebna, da že naparjeni par prične kemično reagirati.

Rezultati raziskave opozarjajo, da lahko pri spremembah, pri katerih odloča difuzija, doživimo učinke tudi pri nizkih temperaturah, če je le čas opazovanja (učinkovanja) dovolj dolg (staranje!). Zaradi tega ugotovljenih začetnih temperatur za reakcijo tudi ne moremo šteti kot fizikalne konstante, ker so odvisne tudi od eksperimentalnih pogojev.

Upadanje začetne reakcijske temperature od Ag proti Pd se sicer kvalitativno ujema z vrednostmi učinkovite tvorbene toplote pri intermetalnih sistemih (pri  $Ag_2Al$  - 4,20 kJ/mol.at., pri  $NiAl_3$  - 5,32 kJ/mol.at., pri  $PdAl_3$  - 16,6 kJ/mol.at.)<sup>4</sup> in pri sistemih Me/Ge ( $Ni_5Ge_3$  - 11,77 kJ/mol.at.,  $PdGe$  - 37,10 kJ/mol.at.)<sup>4</sup>, ni pa v skladu s sistemi Me/Si ( $Ni_2Si$  - 37,64 kJ/mol.at.,  $Pd_2Si$  - 19,99 kJ/mol.at.), pri katerih ima spojina Pd s Si večjo tvorbeno toploto kot nikljeva. Rezultati raziskave torej potrjujejo dejstvo, da o reaktivnosti ne moremo vedno zanesljivo sklepati samo po tvorbeni toploti.

S predpostavko, da omejuje kinetiko reakcije pri dvojni plasti Ag/SnTe difuzija in da velja modificirana Arrheniusova enačba za difuzijsko konstanto  $D = D_0 \exp(-E_d/RT)$ , lahko iz diagrama na sliki 1 cenimo aktivacijsko energijo za reakcijo binarnega tankoplastnega para sistema Ag/SnTe približno na  $E_a = (6,5 \pm 2)$  kJ/mol.

Pri sistemu Ag/SnTe lahko s primerjavo  $T_d$  in  $T_c$  preprosto ocenimo po prejšnji enačbi za difuzijsko konstanto, da je za reakcijo, ki poteka med napajanjem Ag na SnTe, aktivacijska energija  $E_a$  za ca. 33% nižja od aktivacijske energije  $E_c$  za dvojno tanko plast Ag/SnTe.

#### 4 Viri

- Zalar A., Hofmann S., Panjan P., Kraševac V., Auger electron spectroscopy depth profiling studies on stationary and rotated samples of new model metal/semiconductor, *Thin Solid Films*, 220 (1992) 191-196

- <sup>2</sup> Grassebauer M., Werner H. (eds.), Analysis of Microelectronics Materials and Devices, Wiley, Chister, 1991
- <sup>3</sup> Kolbesen B.O., Palmer W., Surface and thin film analysis in silicon technology actual and future problems and demands, Fresenius Z.Anal.Chem., 333 (1989) 561
- <sup>4</sup> Pretorius R., Maris T.K., Theron C.C., Thin film compound phase formation sequence: An effective heat of formation model, Mater.Sci.Engen., 10 (1933) 1-83
- <sup>5</sup> Gspan P.: Rast in reakcije nekaterih metalnih depozitiv na tankoplastnih substratih SnTe in PbTe, Doktorska dizertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 1980

# Dielectric laser and ar coatings for 2,94 $\mu\text{m}$

## Dielektrična laserska zrcala in ar prekritja 2,94 $\mu\text{m}$

A. Demšar, J. Lindav, K. Nemeš, S. Cencič, M. Lukač, *Iskra Elektrooptika Ljubljana d.d., Stegne 7, 61210 Ljubljana*

B. Orel, *Kemijski inštitut, Hajdrihova 9, 61115 Ljubljana*

*Partially transmitting, high reflection laser mirror, antireflective and beam combiner coatings for Er-YAG (2,94  $\mu\text{m}$ ) laser are presented. All the coatings were made by reactive low voltage ion-plating. Laser damage resistance of different coatings on various substrates are compared.*

*Key words: thin films, dielectric coatings, lasers*

*Predstavljamo delno prepustno in visoko odbojno lasersko zrcalo, antirefleksno prekritje in združevalec žarkov za Er-YAG (2,94  $\mu\text{m}$ ) laser. Vsa prekritja smo naredili z reaktivnim nizkonapetostnim ionskim nanašanjem na različnih podlagah. Testi z laserjem so pokazali, da imajo prekritja različno odpornost na lasersko sevanje.*

*Ključne besede: tanke plasti, dielektrična prekritja, laserji*

### 1 Introduction

Reactive e-gun evaporated dielectric coatings which absorb strongly in the spectral region around 2,94  $\mu\text{m}$  (because of water presence) are not suitable for reflective and antireflective coatings for Er-YAG lasers working at this wavelength. One of the possible solutions to avoid water presence is to prepare films by ion-plating (Figure 1). The other but less promising method is post-deposition heat treatment of films deposited by classical evaporation (Figure 2)<sup>1</sup>.

Ion-plated films are denser as compared to the classically evaporated ones and hence there is practically no water ingress into the film stack. Properties of the classically evaporated films heated after deposition are comparable with ion-plated films though still having water traces.

In order to demonstrate advantages of the coatings prepared by ion-plating we undertook experimental investigation of as prepared coatings by visible (VIS), infrared (IR) and near grazing incidence angle (NGIA) spectroscopy and laser damage methods.

### 2 Experimental part

Different coatings on various substrates were prepared by e-gun reactive evaporation on Balzers BAK 600 vacuum coater and by reactive low voltage ion-plating on Balzers BAP 800 vacuum system<sup>2</sup>. The starting materials were  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{SiO}_2$  for e-gun evaporation and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and Si for ion-plating. Coatings were deposited on polished  $\text{CaF}_2$ , sapphire and BK-7 optical glass substrates.

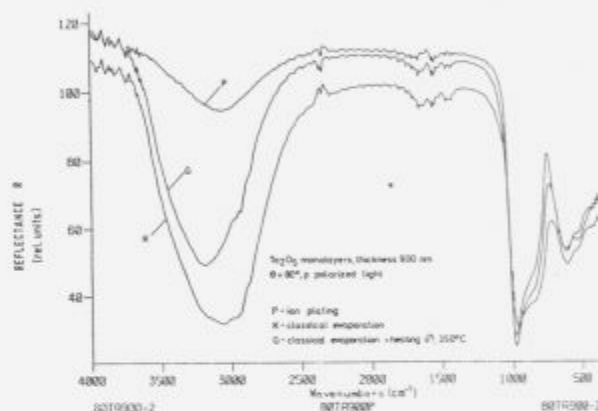
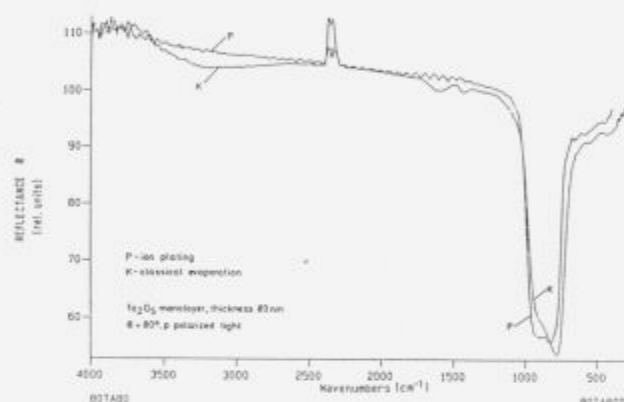
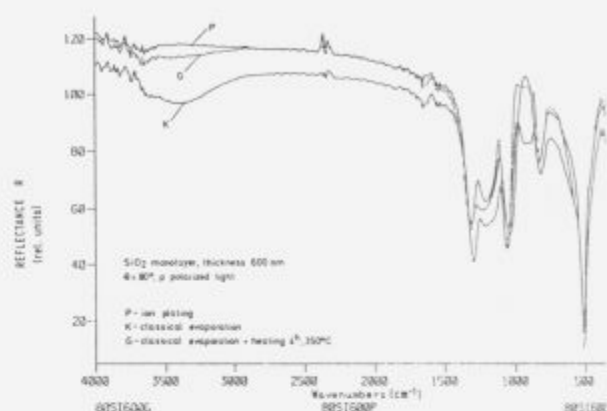
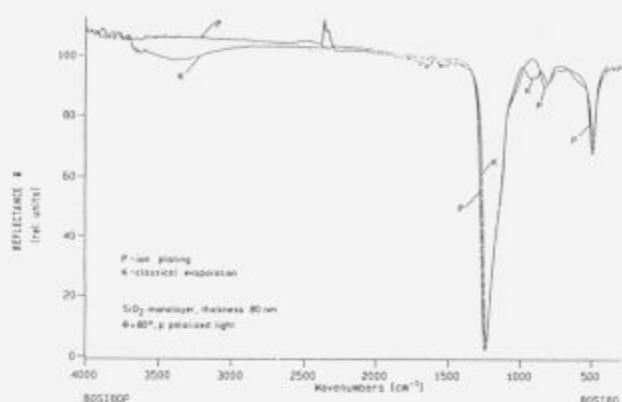
VIS and IR spectra were made by Perkin Elmer Lambda 9 and Perkin Elmer Model 1800 FT-IR spectrophotometers. For NGIA IR measurements we used Bio Rad, Digilab FTS-80 FT-IR spectrometer equipped with NGIA cell. Laser tests were performed by ER-YAG laser working at 2,94  $\mu\text{m}$  with output energy 0,5 J, pulse length 200  $\mu\text{s}$ , beam diameter  $d=4,5$  mm and repetition rate 5 Hz. Estimated energy inside the laser resonator with the output mirror with  $R=90\%$  was 10 J. The surfaces of the coatings were observed with Nomarski microscope, magnification  $\times 200$ .

We prepared long-pass filter (Figure 3), partially transmitting laser mirror (Figure 4), high reflection laser mirror (Figure 5) and antireflective coating (Figure 6) which optical designs were  $(H/2LH/2)^0$ ,  $(HL)^4H$ ,  $(HL)^5H$  and  $(HL)$ , respectively (L - low refractive index material, H - high refractive index material)<sup>3</sup>.

### 3 Results

From the figure 3 it is evident that reactive ion-plated coating has no absorption in the region around 2,94  $\mu\text{m}$  while reactive e-gun evaporated long-pass filter has strong absorption around 2,94  $\mu\text{m}$  and some less pronounced absorption around 6,0  $\mu\text{m}$  and 7,0  $\mu\text{m}$ .

By heating in air the corresponding absorptions were reduced but they did not disappear completely. Ion-plated long-pass filter has much better transmission and is therefore more appropriate for applications as compared to the classically evaporated one. This particular long-pass filter performs at the same time as a beam combiner for 2,94  $\mu\text{m}$  Er-YAG laser and 633 nm He-Ne laser.



Slika 1 : NGIA FT-IR spektri monoplasi SiO<sub>2</sub> in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pripravljene z dvema tehnikama nanašanja

Figure 1 : NGIA Fourier transform (FT) IR spectra of SiO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monolayers prepared by two different deposition methods

Slika 2 : NGIA FT-IR spektri monoplasi SiO<sub>2</sub> in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pripravljene z dvema tehnikama nanašanja in kasnejšim segrevanjem

Figure 2 : NGIA FT-IR spectra of SiO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monolayers prepared by two different deposition methods and post-deposition heat treatment

The beam combiner coating was tested outside the laser resonator. The coating withstood over 100000 shots without any observable damage. The reason for such an outstanding shot resistance of this coating we attribute to the fact that the energy density outside the laser resonator was about 20x lower than inside the resonator where it was around 60 J/cm.

The other coatings were tested as elements in Er-YAG laser resonator. The surfaces of the coatings were investigated before the beginning of the tests and after 1000, 5000, 10000, 50000 and 100000 shots. The tests show that laser damage resistance varies according to the type of the coating and type of the substrate used (Table 1). The best results were obtained for the coatings deposited on sapphire. We also noticed that damage resistance varies from place to place on the substrate.

## 5 Conclusions

Our work shows that ion-plating deposition technique is more appropriate for deposition of dielectric coatings for Er-YAG laser working at 2,94  $\mu$ m. Laser tests give encouraging results regarding the lifetime of such coatings. In our further work we intend to study the influence of the substrate surface on the laser damage thresholds of the coatings.

Tabela 1 : Odpornost na poškodbe z laserjem različnih prekritij na različnih podlagah v odvisnosti od števila strelav

Table 1 : Laser damage resistance of various coatings on different substrates as a function of number of shots

TABLE 1

coating	1000	5000	10000	50000	100 000
HR LM/sapph1	no	no	no	yes	—
HR LM/sapph2	no	no	no	no	yes
HR LM/CaF <sub>2</sub>	no	yes	—	—	—
HR LM/BK-7	no	yes	—	—	—
PT LM/sapph1	no	no	yes	—	—
PT LM/sapph2	no	no	no	—	—
AR /CaF <sub>2</sub>	no	no	no	no	yes
BC /CaF <sub>2</sub>	no	no	no	no	no

HR LM - high reflection laser mirror

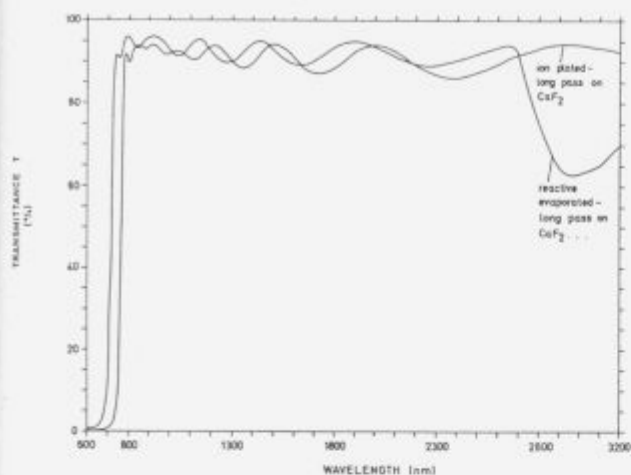
PT LM - partially transmitting laser mirror

AR - antireflective coating

BC - beam combiner coating

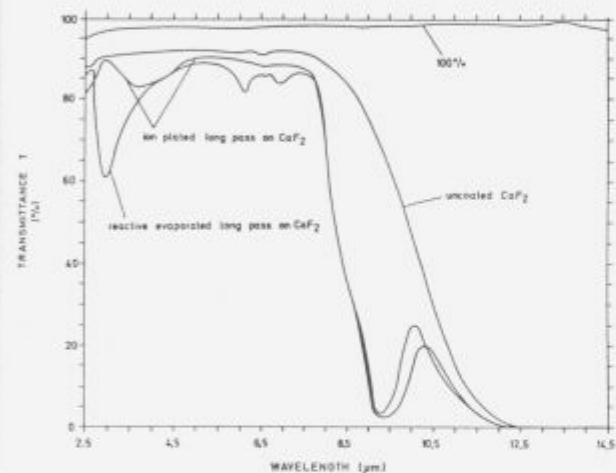
no - no visible defects

yes - visible defects



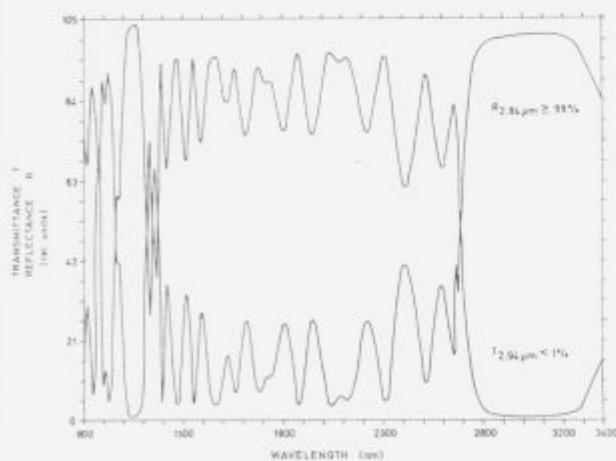
Slika 3 : Prepustnost (T) pasovnega filtra

Figure 3 : Transmittance (T) spectra of long pass filter



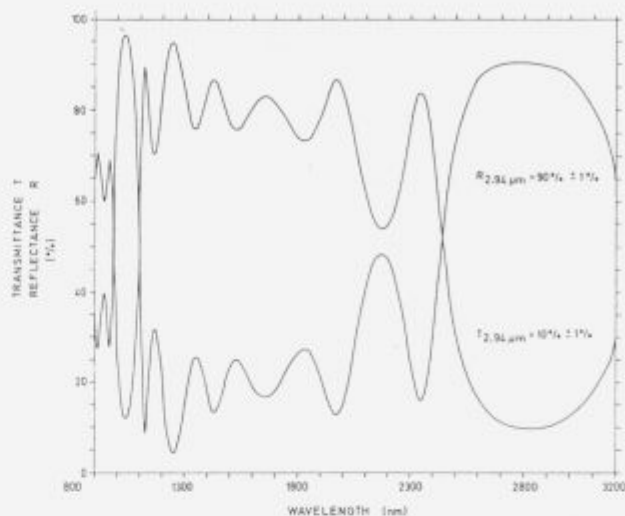
Slika 3 : Prepustnost (T) pasovnega filtra

Figure 3 : Transmittance (T) spectra of long pass filter

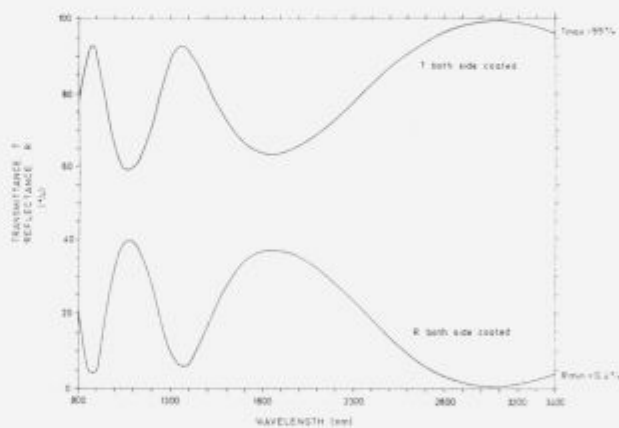


Slika 4 : Odbojnost (R) in prepustnost (T) delno prepustnega Er-YAG laserskega zrcala

Figure 4 : Reflectance (R) and transmittance (T) spectra of partially transmitting Er-YAG laser mirror



Slika 5 : R in T visokoodbojnega Er-YAG laserskega zrcala  
Figure 5 : R and T spectra of high reflection Er-YAG laser mirror



Slika 6 : R in T antirefleksnega prevrtilja za Er-YAG laser  
Figure 6 : R and T spectra of Er-YAG antireflective coating

## 6 Literature

- <sup>1</sup> A. Demšar et al, FT-IR near grazing incidence angle spectra of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub> thin solid films, 8th symposium "Spectroscopy in theory and practice", Bled 20-23 April 1993
- <sup>2</sup> H. K. Pulker, Modern optical coating technologies, SPIE Vol. 1019 Thin Film Technologies III (1988)
- <sup>3</sup> A. Thelen, Design of optical interference coatings, McGraw-Hill, Inc., 1989





# Optimizacija sinteze magnetodielektrika na osnovi karbonilnega železa

## Optimization of carbonyl iron based magnetic cores synthesis

F. Breclj, A. Pregelj, K. Zupan, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana, Slovenija*

*Ugotovili smo, da na magnetne izgube mehkomagnetnega dielektričnega materiala na osnovi kompozita zrn karbonilnega železa v organski matrici, ki deluje v močnem magnetnem polju pri frekvenci 2MHz, močno vpliva struktura kompozita. Z uvedbo izdelavnega postopka prešanja materiala v vakuumu smo izdelali homogen, neporozen material, brez mikrorazpok in lunckerjev in tako te izgube zmanjšali za okrog 50 %.*

*Ključne besede: magnetna jedra, prešanje v vakuumu*

*It was established that the magnetic losses of soft magnetic dielectric material based on carbonyl iron powder depend substantially on the structure of the composite, when it is exposed to the strong magnetic field. The use of a new pressing procedure in vacuum environment enabled us to obtain the homogeneous, non porous material without bubbles or cracks and so the losses were reduced to about 50 %.*

*Key words: magnetic cores, vacuum pressing*

### 1 Uvod

Magnetodielektriki so zaradi visoke ohmske upornosti podobno kot feriti visokofrekvenčni magnetni materiali. Odlikujejo jih stabilne karakteristike, možnost cenene izdelave, možnost preoblikovanja s struženjem in visoka maksimalna induktivnost, ki pa jo lahko dosežemo samo v močnih magnetnih poljih, ker imajo majhno permeabilnost.

V svoji osnovi so to konglomerati sestavljeni iz bolj ali manj drobnih mehkomagnetnih kovinskih zrn obdanih z matrico iz dielektrične snovi. Glavna vloga matrice je povezava med zrci, medtem ko osnovno električno izolacijo med zrnji običajno zagotavlja tanka plast oksida ali fosfata na njihovi površini.

Magnetne lastnosti teh dielektrikov so predvsem odvisne od lastnosti materiala kovinskih zrn, od njihove velikosti in oblike, medsebojne lege, pomembno je tudi količinsko razmerje med magnetnim in dielektričnim materialom.

Vpliv lastnosti kovine iz katere so zrna lahko vidimo, če primerjamo magnetodielektrike izdelane iz prahov zlitin Alsifer, Permalloy ali iz karbonilnega železa (1). Prvi imajo začetno relativno permeabilnost v območju med  $20 \mu_0$  in  $100 \mu_0$  in so zaradi relativno velikega izgubnega faktorja primerni za uporabo do frekvence 100 kHz, pri drugih je možno dosežati permeabilnost do 250

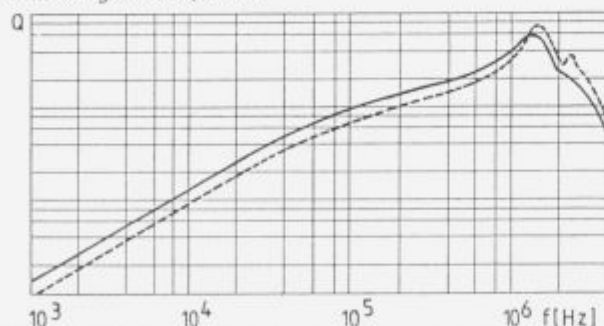
$\mu_0$  in so zaradi manjšega izgubnega faktorja uporabni za podobno frekvenčno območje kot prejšnji, s prahovi iz neprežarjenega karbonilnega železa pa lahko dosežemo relativno permeabilnost največ do  $15 \mu_0$ , vendar imajo najnižje izgubne faktorje in lahko magnetna jedra te vrste uporabljamo tudi v MHz področju.

Podobno kot pri drugih magnetnih materialih, so tudi pri magnetodielektrikih skupne izgube posledica seštevek treh vrst izgub (2): histereznih, zaradi induciranih vrtničastih tokov in dodatnih izgub, katerih skupni vzrok je magnetna nehomogenost materialov (3). V primeru šibkih polj in idealne električne izoliranosti kroglice mehkomagnetnega materiala v dielektrični matrici je izgubni kot zaradi vrtničastih tokov premosorazmeren s kvadratom premera zrn (4). Vendar pa v praksi večkrat uporabljamo magnetodielektrike pri visokih indukcijah, kjer zgoraj naštetih predpostavki nista izpolnjeni in so dejanske izgube lahko za cel razred večje od tako izračunanih, najmanjše so pri neki določeni velikosti delcev. Vidimo, da je pri močnejših obremenitvah struktura dielektrika odločilna za doseganje optimalnih ciljev.

### 2 Opis našega magnetodielektrika za VF prašna jedra

Dielektrik, ki ga mi razvijamo je namenjen predvsem za koncentratore za VF ogrevanje kovin, kjer je izpostavljen vplivu močnih magnetnih polj. Željena je čim višja indukcija, nujne pa dovolj nizke izgube oz. dovolj visoka dobrost Q materiala v VF območju vzbujanja. Zato so izdelana na

osnovi karbonilnega železa. Sinteza tega železa poteka na osnovi pirolize karbonila iz plinske faze pri sorazmerno nizki temperaturi, zato je amorfno. V prerezu vidimo značilno slojevito strukturo okroglih zrn, tako da spominja na čebulo. Edini primesi, ki sta v njem prisotni v večjih količinah sta ogljik in dušik (od 0,5 % do 1,5 %). Posledica te strukture je velika trdota zrn, tako da se kljub velikim tlakom prešanja (1,2 GPa) ne deformirajo, zato lahko s temi prahovi dosežemo le gostote do 5,5 g/cm<sup>3</sup>. Električna upornost jeder je posledica prisotnosti veziva in izolacije vsakega zrna posebej. Za vezivo smo preizkusili različne vrste epoksidnih smol (Araldit D in F tovarne Ciba, EP O33 Kemostik), vendar nismo ugotovili opaznega vpliva na lastnosti jeder. Uporabljali smo karbonilno železo tovarne BASF vrste EW/I z velikostjo delcev med 4 μm in 5 μm, površinsko izoliran po fosfatnem postopku že pri proizvodnji. Izbrali smo ga na osnovi podatkov tovarne o dobroti v frekvenčnem območju naše uporabe. Prah smo zmešali z aralditom in stiskali v obliko valjev po naši specifikaciji. Tako izdelana jedra imajo gostoto med 5,1 g/cm<sup>3</sup> in 5,3 g/cm<sup>3</sup>, kar je v skladu s podatki proizvajalca za izbrano vrsto železnega prahu. Izmerili smo njihovo začetno permeabilnost in dobrot Q. Meritve so bile izdelane v tovarni Iskra feriti na toroidnih jedrih (20,4 mm x 12,4 mm x 6 mm). Začetna permeabilnost v merjenem frekvenčnem območju med 10 kHz in 1 MHz je bila 14 μ<sub>0</sub>, odvisnost dobrot od frekvence vidimo na sliki 1, kjer je podana tudi dobrot tujega jedra podobne sestave. Vidimo, da imajo domača jedra do frekvence 1,5 MHz večjo dobrot, torej lahko pričakujemo manjše izgube, pri še višjih frekvencah pa je pri našem jedru dobrot nekoliko nižja. Jedra smo preizkusili tudi neposredno na dveh VF generatorjih, prvi ima maks. moč 6 KW in dela na frekvenci 450 kHz, drugi moč 2 KW in frekvenco 2,1 MHz. Merili smo čas, v katerem se jedro pri maksimalni obremenitvi v VF tuljavi segreje do 60°C. Pri frekvenci 450 kHz smo merili kar valje Φ 32 mm, kakršne smo dobili iz orodja za prešanje, za meritve pri 2,1 MHz pa smo jih prestružili, da smo jih lahko namestili v tuljavo z enim ovojem Φ 3,2 mm.



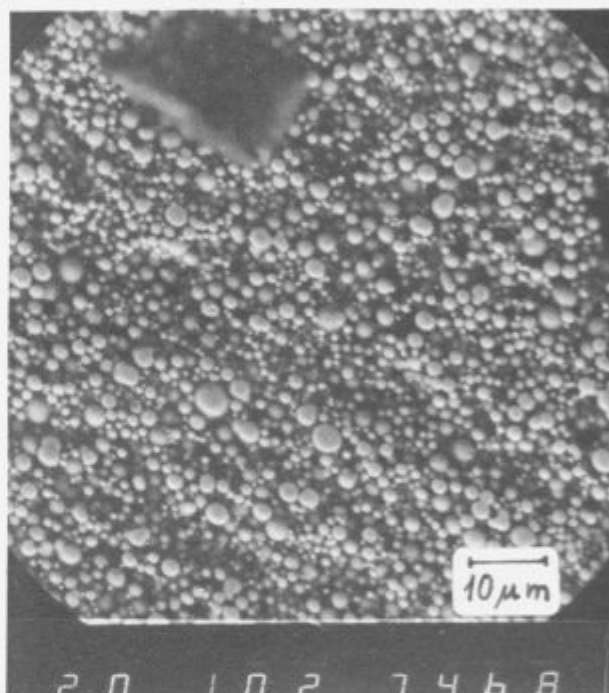
Slika 1 : Primerjava dobrot domačih magnetnih jeder z jedri tujega proizvajalca

Figure 1 : Comparison of quality factor of our and commercial magnetic cores

Pri frekvenci 450 kHz se podobno kot primerjalni vzorec, tudi naši vzorci niso segrevali do te temperature. Razliko pa smo ugotovili pri meritvah pri 2,1 MHz. Primerjalni vzorec se je do 60°C segreval v 15 s, pri nas izdelani pa v 9 s.

Pri iskanju vzrokov za to razliko smo opazovali strukturo vzorcev na elektronskem mikroskopu in ugotovili praktično enako zrnatost karbonilnega železa, vendar pa so

bila zrna na primerjalnem vzorcu (slika 2) bolj enakomerno razporejena, predvsem pri njem nismo opazili drobnih razpok, ki so se pri naših vzorcih redno pojavljale (slika 3). Opazili smo tudi, da se pri pisanju s flowmastrom po njih črnilo hitro vpija v podlago, medtem ko se pri primerjalnem vzorcu ne, da so torej porozni. Poroznosti smo se poskusili izogniti tako, da smo povečali dodatek araldita s 5,5 % na 7 %. Vendar je na ta način nismo odpravili, ker je del araldita še preden se je strdil, iztekel iz vzorca. Pri še večjem dodatku araldita (10 %) se je pojavila še nova napaka; zmes prahu in araldita je postala že tako tekoča, da zrak v masi med stiskanjem ni našel izhoda iz nje in nastali so lunke.



Slika 2: Prerez primerjalnega magnetnega jedra

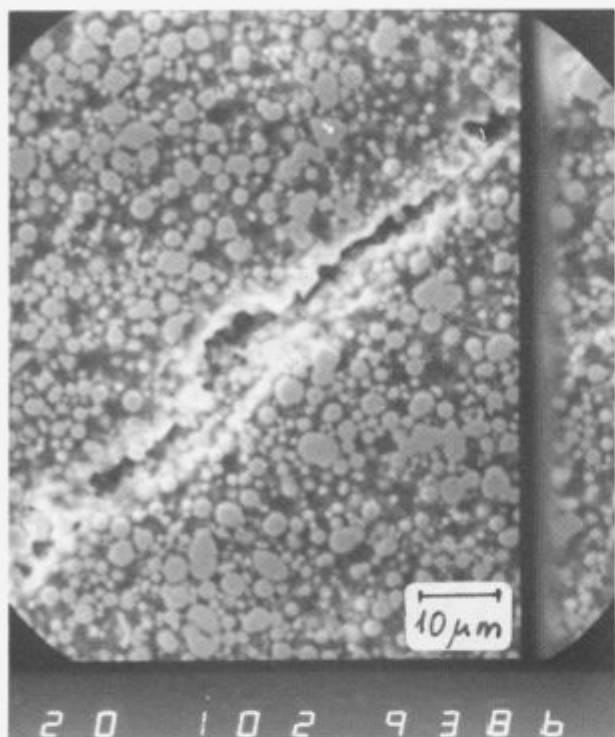
Figure 2: Cross-section of comparative magnetic core

### 3 Izboljšava izdelavnega postopka

Iz opisane zadrege smo si pomagali z odločitvijo, da izvedemo stiskanje mase v vakuumu. V ta namen smo si izdelali poseben vakuumski recipient, kot ga vidimo na sliki 4. Mase pred stiskanjem nismo gosto natlačili v šablono kot prej, ko smo stiskali na zraku, ampak smo jo le natresli, da se je lahko bolj učinkovito razplinila. Recipient smo priključili na enostopenjsko rotacijsko črpalko, za kontrolo vakuuma smo uporabljali mehanski vakuummeter. V nekaj minutah smo dosegli polni odklon manometra, to je tlake nekaj mbar, kar pomeni, da z razplinjevanjem mase do stopnje, ki je za naš namen pomembna, ni bilo težav. Do dodatnih razplinjevanj tudi ni prihajalo med samim stiskanjem, zato črpalke ni bilo potrebno prenašati k stiskalnici.

### 4 Sklepi

Po opisanem postopku stisnjeni vzorci s 7 % araldita niso

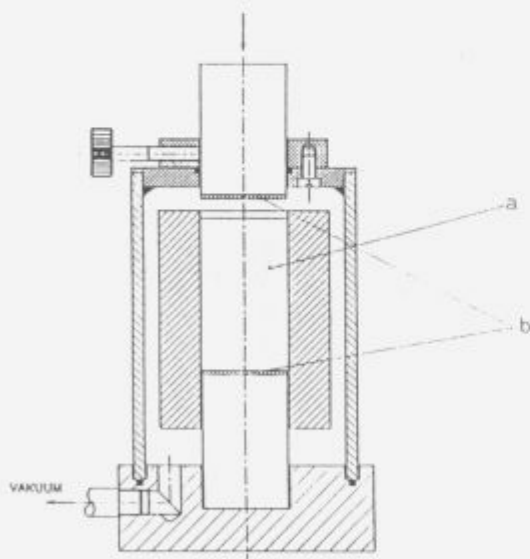


Slika 3: Prerez domačega magnetnega jedra  
 Figure 3: Cross-section of our magnetic core

modela je potrebna bistveno manjša sila, ker ne prihaja do strjevanja izcejenega araldita med valjčkom in plaščem orodja, zato je orodje manj obremenjeno. Možna je poljubna izbira razmerja med vezivom in kovinskim prahom, ker ni več vzroka za nastajanje lunckerjev. Izgube v VF polju so se pri nespremenjeni začetni permeabilnosti zmanjšale na raven primerjalnega vzorca.

## 5 Viri

- <sup>1</sup> B.M.Tareev, Electrical and radio engineering materials, Mir, Moskva (1980)
- <sup>2</sup> C.Heck, Magnetische Werkstoffe und ihre technische Anwendung, A.Huthig Verl. (1967)
- <sup>3</sup> G.Bertotti, F.Fiorillo, G.P.Soardo, Progress in magnetic loss measurements interpretation and prediction, L'Energia Elettrica No.10 (1990), str.439-46
- <sup>4</sup> V.A.Troickij, A.J.Rolik, Magnitodielektriki v silovoj elektroniki, Tehnika (1983)



Slika 4: Posoda za stiskanje v vakuumu a - masa, ki jo stiskamo,  
 b - tesnilna guma

Figure 4: Recipient for pressing in vacuum a - material to be pressed, b - tightening rubber

bili več porozni, ker se zaradi gumijastih vložkov na valjčkih araldit ni mogel izcediti iz stiskanca. Ker v masi ni bilo zraka smo lahko stiskanje opravili hitro, ne kot prej, ko smo morali čakati, da je zrak odtekel skozi ozko špranjo v orodju. Za izstiskanje strjenega izdelka iz



## Vakuumski helijev kriostat za doseganje superprevodnosti mikrovalovnega resonatorja

### Vacuum He Cryostat for Assuring the Superconductivity of a Microwave Resonator

Andrej Pregelj, Miran Mozetič, IEVT Ljubljana,

Alojz Paulin, TF Maribor

*Pri načrtovanju eksperimentalne naprave za preizkušanje mikrovalovnih resonatorjev iz različnih superprevodnih materialov na IEVT se je izkazalo, da je osrednji problem projekta izbira in konstrukcija hladilnega sistema, ki ga bo možno realizirati z domačimi tehnologijami. Vakuumska izolacija s primernimi sevalnimi ščiti preprečuje sevanje okoliških teles proti hladnemu helijevemu rezervoarju v sredini in s tem zagotavlja vzdrževanje temperature vrelišča ob čim manjši porabi tekočega helija. Prispevek podaja postopek preračuna prehoda toplote iz okolice do He rezervoarja ter vpliv le-tega na izboljšave pri izvedbi toplotne izolacije in s tem tudi na konstrukcijo celotnega kriostata.*

*Ključne besede: helijev kriostat, prestop toplote, vakuumska izolacija*

*Developing an experimental device for testing microwave resonators made of different superconducting materials it became evident that the main problem was the constructing the cooling system. Vacuum insulation with suitable shields would prevent the transport of the heat by radiation of the neighbouring bodies to the cold LHe reservoir in the middle, thus maintaining the boiling-point temperature with minimal consumption of the liquid helium. The balance of heat transfer from the environment to the cryostat centre and also the possible optimisation of temperatur insulation are represented in the contribution.*

*Key words: helium cryostat, heat transfer, vacuum isolation*

#### 1 Uvod

Mikrovalovi in mikrovalovne tehnologije so s presledki že več desetletij tudi del dejavnosti Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko. V prvih letih (1955-1965) je bil to razvoj magnetrona, kasneje izdelava medicinskih naprav za globinsko obsevanje in razvoj mikrovalovne pečice za gospodinjstvo, nato postavitev postopkov regeneracije izrabljenih magnetronov in študij izdelave mikrovalovnega generatorja plazme. V zadnjem obdobju (po 1990) se v okviru sodelovanja z mariborsko Tehniško fakulteto ukvarjamo z načrtovanjem eksperimentalne naprave za preizkušanje mikrovalovnih superprevodnih (SP) resonatorjev.

Ideja je naslednja: stoječe elektromagnetno valovanje v mikrovalovnem votlem resonatorju lahko povzročimo in vzdržujemo tudi s pulzirajočim elektronskim curkom, ki prehaja skozenj. Pri tem se energija curka bolj ali manj zmanjša, iz stopnje oslavitve lahko določimo faktor kvalitete resonatorja Q. Pri določeni frekvenci pulzov je Q odvisen predvsem od oblike in velikosti votline. Predvidevamo, da bodo resonatorji popolnoma iste oblike imeli različni Q, ki bo odvisen samo od različnih materialov. V primeru uporabe SP in drugih materia-

lov bomo tako lahko iz različnih Q v odvisnosti od temperature sklepali na njihove lastnosti pri visokih frekvencah (VF), za kar je po našem poznavanju še zelo malo podatkov v literaturi.

Shemo naprave, ki bi omogočala izvedbo nakazanih meritev, prikazuje **slika 1**. Bistveni element - resonator mora biti:

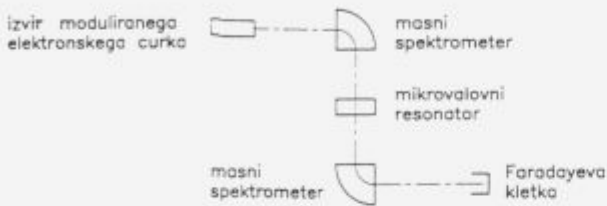
- nameščen v vakuumu, da je omogočen izvir in gibanje elektronov v curku ter

- tesno pritrjen na ležišče, s katerim ga je možno ohladiti na zelo nizke temperature (okoli 4 K) in tako zagotoviti pojav SP lastnosti.

Glede ustvarjanja vakuuma je bila odločitev enostavna; izbrali smo dinamičen črpalni sistem (s turbomolekularno in rotacijsko črpalno), ki po vsakem odpiranju omogoča hitro doseganje tlaka, potrebnega za elektronski curek ( $p < 10^{-5}$  mbar).

Tudi glede izvedbe ohlajanja v našem primeru ni bilo večjih težav. Tako pregled literature kot informiranje o obstoječih napravah, ki bi vsaj deloma odgovarjale zahtevam projekta SP resonatorja, sta pokazala, da je najugodnejše uporabiti

s helijem hlajeni kriostat. Potrebno ga je le konstruirati tako, da bo omogočal vstavljanje resonatorjev. Ker smo želeli uporabiti tudi čim več tujih izkušenj, predvsem v zvezi z zahtevno toplotno izolacijo, smo zbrali in preštudirali mnoge profesionalne izvedbe (Varian, LH, Lake Shore, Jannis, Oxford Instr., itd).



**Slika 1.** Shema aparature za preizkušanje mikrovalovnih resonatorjev; spektrometer z nastavljivim magnetnim poljem in F kletka služita za merjenje energije elektronskih pulzov

## 2 Vakuumska izolacija kriostata

Kriostati so posode, ki z vgrajenimi materiali specifičnih lastnosti ter s tehnološko-oblikovnimi rešitvami čim bolj preprečujejo prehod toplote (prevajanje, sevanje in konvekcija) v notranje hladno jedro. Pri helijevih kriostatih je osrednji He-rezervoar vedno obdan s plaščem tekočega dušika. Vmesni evakuirani prostor je podprt z distančniki, ki ohranjajo geometrijo; seveda jih mora biti čim manj; zanje izberemo materiale z nizko toplotno prevodnostjo in njihov stik s stenami izvedemo čim bolj točkovno.

Glavni delež pri zmanjševanju toplotne prevodnosti vakuumskega plašča pa ima tlak, ki za popolno izolacijo ne sme biti višji od  $10^{-4}$  mbar. Izbrane črpalke za našo napravo to z lahkoto dosejajo, hkrati pa je pri kriostatih zelo pomemben in dobrodošel še dodatni učinek površinskega črpanja hladnih sten na nizkih temperaturah.

Prenos toplote s sevanjem zmanjšamo z namestitvijo primernih reflektorskih ščitov.

## 3 Konstrukcija in toplotni preračun

Izvedbo kriostata, ki je osrednji del naše naprave, shematsko prikazuje **slika 2**. Sestavljajo ga:

- helijeva posoda s sedežem za resonatorje
- pločevinast sevalni ščit okrog He-rezervoarja
- koncentrična okoliška posoda s tekočim dušikom
- zunanji sevalni ščit
- ohišje, ki je del celotnega vakuumskega sistema
- cevi za dolivanje utekočinjenih plinov v oba rezervoarja ter za izpuh dušika oz. za zajemanje dragega helija

Zgornja odprtina na ohišju se uporablja za namestitev izvira elektronskega curka in za menjavanje vzorčnih resonatorjev, spodnja pa za priklop na merilnik energije izstopajočih elektronov in na vakuumski črpalni sistem.

Velikost celotne naprave je odvisna od toplotne izolacije kriostata. Zakaj? Vsa proti notranosti prodirajoča toplota se porabi za izparevanje dušika in helija. Če hočemo uspešno hladiti, mora biti vsakega od utekočinjenih plinov volumsko

dovolj, da njuna gladina zaradi odparevanju kljub izolaciji ne upade pod minimalni nivo. To lahko zagotovimo predvsem s primerno velikostjo rezervoarjev za oba hladilna plina.

Postavili smo si cilj, naj bo čas varnega delovanja kriostata minimalno 2 dni. Izračunati moramo torej toplotni tok, ki pri izbrani izolaciji prodira k utekočinjenemu heliju in oceniti količini obeh plinov ( $V_{LN_2}$  in  $V_{LHe}$  v litrih), ki se zaradi tega toka v dveh dneh uparita. Konstrukcija, ki jo preverjamo, bo dobra, če bo po izparitvi izračunanih volumnov resonator še vedno obdan z zadostno količino (nivo) utekočinjenih plinov.

Prenos toplote poteka s prevajanjem po stenah cevi in skozi opore ter s sevanjem.

Prispevki toplote bodo proti hladnemu jedru helijeve posode prihajali od različno toplih sestavnih delov kriostata; njihove postopno vedno nižje temperature smo ocenili takole:

- 298 K - zunanja stena vakuumske posode (25°C)
- 200 K - zunanji sevalni ščit (predhodni izračuni)
- 77 K - rezervoar s tekočim dušikom (vrelišče N<sub>2</sub>)
- 66 K - sevalni ščit med LN<sub>2</sub> in LHe posodo (predh. izračun)
- 4 K - rezervoar s tekočim helijem (4,2 K - vrelišče He)

V nadaljevanju članka je kratko podan izračun glavnih tokov toplote za končno varianto.

Prevajanje, ki v našem primeru poteka le preko trdne snovi, se izračuna po enačbi

$$Q = k \cdot \Delta T \cdot \frac{A}{l}$$

pri tem pomeni:

- $k$  = koeficient toplotne prevodnosti
- $\Delta T$  = temperaturna razlika med toplim in hladnim delom
- $l$  = razdalja med hladno in toplo točko (dolžina prevodnika)
- $A$  = površina povprečnega preseka toplotnega vodnika

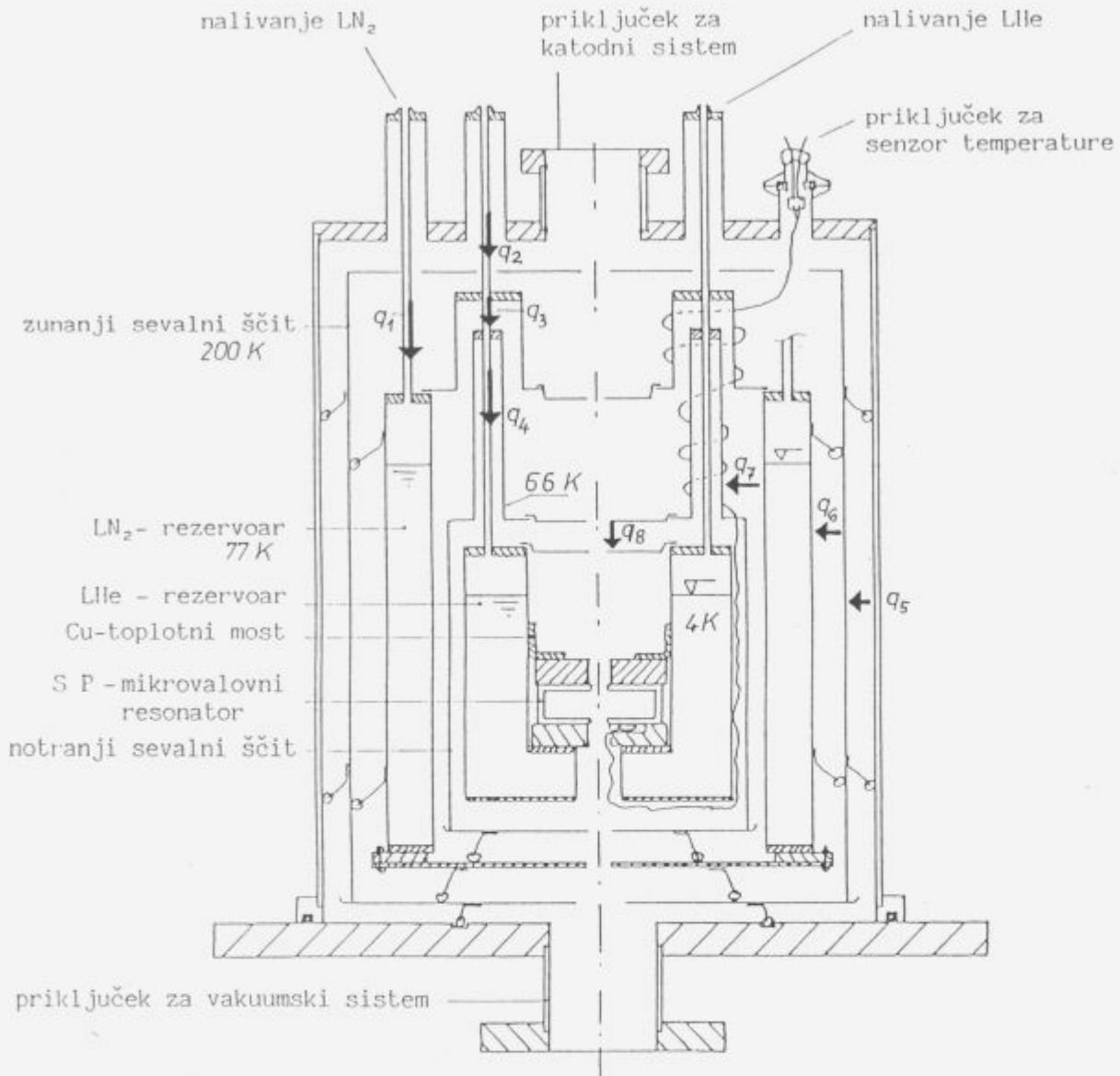
Enačba pove, da morajo toplotni mostovi biti čim daljši in čim tanjši in to iz materialov, ki imajo čim manjšo toplotno prevodnost. Priporočljivo je uporabljati točkovne dotike iz trdih materialov, ne pa varjenih in lotanih spojev.

Sevanje med dvema telesoma različnih temperatur je za situacijo v vakuumu in za črno telo podano s Stefan-Boltzmannovim zakonom. Za prakso, kjer nastopajo materiali poljubne barve, je osnovna enačba korigirana s faktorjem emisivnosti ( $f_e$ ) in glede na obliko tople in hladne površine še s faktorjem oblike ( $f_{12}$ ):

$$Q = \sigma \cdot f_{12} \cdot f_e \cdot A_2 \cdot (T_2 - T_1)$$

pri tem pomeni:

- $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}$
- $f_{12} = 1$ , če je notr. cilindrično telo zelo dolgo in povsem obdano z zunanjim cilindrom
- $A_1, A_2$  = površini, ki sevata ( $T_{A2} = T_2 > T_1$ )



Slika 2. Shema kriostata z nekaterimi podatki za izračun toplotnih tokov

Konvekcija ali prevajanje toplote s pretokom plina proti hladni notranjosti v kriostatu ni prisotna. V vakuumskem plašču namreč ni pretoka plina, povezavne cevi pa se konvektivno kvečjemu rahlo ohlajajo, ko skoznje izhlapevajo helijeve pare.

Osnovni izračun napravimo za stacionarno stanje, ko z napravo ne izvajamo poskusa; tedaj je notranja posoda napolnjena z LHe, zunanja pa z LN2. Prenos toplote poteka samo iz okolice in to s prevajanjem po cevah in oporah ter s sevanjem, kot je nakazano na sliki 2. S preračuni smo dobili v skrajšani obliki naslednjo bilanco toplotnih tokov:

$$\begin{aligned}
 \text{- na LN2 posodo: } & q_{\text{prev}} = q_1 + q_2 = 0,53 + 0,31 = 0,84 \text{ W} \\
 & q_{\text{sev}} = q_5 + q_6 = 0,37 + 2,01 = 2,38 \text{ W} \\
 & q_{\text{cel}} = 0,84 + 2,38 = 3,22 \text{ W}
 \end{aligned}$$

$$\zeta_v = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_2} + \frac{A_1}{A_2} \left( \frac{1}{\epsilon_1} - 1 \right)} = \text{faktor sevalnosti}$$

$\epsilon_1, \epsilon_2$  = specifična emisivnost površin sevajočih materialov

Podatki za specifično emisivnost so odvisni od materiala, obdelave oz. hrapavosti površine, stopnje oksidacije, čistoče oz. umazanosti itd. V literaturi objavljeni eksperimentalni podatki se zato za isti material lahko zelo razlikujejo. Pomembno je opozoriti, da je emisivnost nekaterih materialov v temperaturnem območju 0-100 K, ki je zanimivo za kriostate, precej različna od emisivnosti v področju sobnih temperatur.

- na LHe posodo:  $q_{\text{prev}} = q_3 + q_4 = 0,018 + 0,024 = 0,042 \text{ W}$   
 $q_{\text{sev}} = q_7 + q_8 = 0,012 + 0,014 = 0,026 \text{ W}$   
 $q_{\text{cel}} = 0,042 + 0,026 = 0,068 \text{ W}$

Izračuni so bili izdelani pred tem že večkrat in rezultate smo vedno sproti upoštevali za optimiranje konstrukcije. Proti prvotni zamisli smo podaljšali zgornje dovodne cevi za obe posodi s tekočima plinoma, stanjšali debelino njunih sten, povečali spoliranost notranjih delov, dodali zunanji sevalni plašč in malo povečali prostornini obeh rezervoarjev. Pri končni verziji konstrukcije, za katero velja tudi prikazana bilanca toplotnih tokov, sta bila volumna plinov, ki smeta izhlapati:  $V_{\text{LN}_2} = 3,12 \text{ l}$  in  $V_{\text{LHe}} = 2,05 \text{ l}$ . Od tu dobimo:

- za LN<sub>2</sub>:

- toploto izparevanja:  $Q_{\text{iz}} = 503 \text{ kJ}$ ,

- toploto za segrevanje par:  $Q_p = 568 \text{ kJ}$ ; v dveh dneh ( $t = 2.24.3600 \text{ s}$ ) pomeni to toplotno moč:  $P_{\text{LN}_2} = (503 + 568) / 48.3600 = 6,18 \text{ W} > 3,22 \text{ W}$

- za LHe: -  $Q_{\text{iz}} = 5,2 \text{ kJ}$  in  $Q_p = 83,2 \text{ kJ}$ , kar v dveh dneh pomeni toplotno moč:  $P_{\text{LHe}} = (5,2 + 83,2) / 172800 = 0,51 \text{ W} > 0,068 \text{ W}$

Vidimo, da je hladilna moč s konstrukcijo predvidenih izparjenih količin obeh plinov večja od navznoter prodirajočih toplotnih tokov; iz tega sledi, da so dimenzije rezervoarjev zadovoljivo izbrane.

#### 4 Sklep

S predstavljenim izračunom kriostata smo določili zunanje mere recipienta in s tem celotne aparature. Vzporedno smo zbrali mnoge pomembne podatke o toplotnih izolatorjih, o gradbenih materialih za kriostate in o njihovih lastnostih pri nizkih temperaturah. Iz preračunov so sledile poleg dimenzij tudi odločitve o nekaterih izvedbenih detajlih, kot npr.: oblikovanje toplotnih mostov (točkovni nasedi, uporaba toplotno-prevodne paste), obdelava površin (peskanje, sijajno poliranje), vrste in izvedba vakuumsko tesnih spojev, posebne izolacije (večplastne), rokovanje z utekočinjenim helijem, itd.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> G.Kippling: Kontinuierliche Kühlung zwischen 1 and 293 K, überreicht von LH GmbH Köln, 1968
- <sup>2</sup> R.B.Scott: Tehnika nizkih temperaturi, Moskva, 1962
- <sup>3</sup> Wutz, Adam, Walcher: Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, F.Vieweg and S.Verlags GmbH, Braunschweig, 1982
- <sup>4</sup> A.Juhart: Miniaturni kriogeni hladilni sistem, Nova proizvodnja, NP 1-92
- <sup>5</sup> A.Pregelj: Kriostati in vakuumska tehnika, Vakuunist, 1993/2
- <sup>6</sup> K.D.Timer Hans: Advances in Cryogenics, 9.11.1972
- <sup>7</sup> Tehnični prospekti in podatki različnih proizvajalcev kriostatov



# Tankoplastni polimerni kapacitivni senzor relativne vlažnosti

## Thin-film polymer capacitive type relative humidity sensor

K. Požun, B. Paradiž, IEVT, Ljubljana

*Predstavljamo zgradbo in osnove delovanja tankoplastnega kapacitivnega senzora relativne vlažnosti, ki ima za dielektrik polimeren film. Obravnavamo problem depozicije vrhnje elektrode, ki mora biti ob primerni električni prevodnosti dovolj porozna, da ima senzor hiter odziv na spremembe relativne vlažnosti v okolju. Določili smo vpliv kota med izvorom in senzorsko strukturo pri naparevanju vrhnje elektrode na odzivni čas senzora.*

*Ključne besede: relativna vlažnost, kapacitivni senzor, odzivni čas, nanašanje tankih plasti*

*Operation principles and structure of a thin-film polymer capacitive type relative humidity sensor are presented. Deposition of the upper electrode, which must have good electrical conductivity and be porous enough was investigated. Influence of the angle between source and sensor at evaporation of the upper electrode on the response time was determined.*

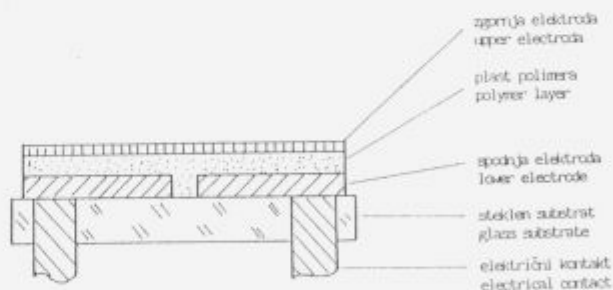
*Key words: relative humidity, capacitive sensors, response time, thin-film deposition*

### 1 Uvod

Vlažnost zraka je eden najpomembnejših parametrov, ki vplivajo na zanesljivost in trajnost preciznih izdelkov, zlasti v elektroniki. Pospešene raziskave na področju avtomatskega merjenja in krmiljenja zračne vlage so vodile do zamenjave mehanskih detektorjev s senzorji, ki v odvisnosti od vlažnosti okolnega zraka spreminjajo svoje električne karakteristike in so zato primernejši za vgradnjo v elektronske merilnike. V grobem ločimo uporovne in kapacitivne senzore. Kot material za izdelavo senzorjev uporabljajo različne soli, v zadnjem času pa predvsem keramične materiale in polimere<sup>1</sup>.

Pri tankoplastnem kapacitivnem polimernem senzoru relativne vlažnosti (slika 1) se njegova električna kapaciteta spreminja v odvisnosti od količine vode, absorbirane v plasti polimera. Vrhnja elektroda senzorske strukture mora biti porozna tako, da se po določenem času lahko vzpostavi ravnovesje med absorbirano količino vode v polimeru in relativno vlažnostjo okolnega zraka. Odzivni čas senzora je odvisen predvsem od debeline polimerne plasti in prepustnosti vrhnje elektrode za vodno paro. Minimalna debelina polimerne plasti je določena z zahtevo po primerni prebojni napetosti senzorske strukture, zato lahko čim krajši odzivni čas dosežemo predvsem z ustrezno pripravo vrhnje elektrode.

Rast naperjene kovinske plasti je odvisna od kota med izvorom in substratom pri depoziciji<sup>2,3</sup>. Z naparevanjem zgornje elektrode pri različnih kotih smo skušali doseči njeno čimvečjo poroznost in tako skrajšati odzivni čas senzora.



Slika 1. Zgradba tankoplastnega polimernega kapacitivnega senzora relativne vlažnosti.

Figure 1. Structure of the thin-film polymer capacitive sensor of relative humidity.

### 2 Eksperimentalni del

Kot osnovo za pripravo senzorske strukture smo uporabili brušen in poliran steklen substrat z vtaljenimi električnimi prevodi. Na substrat smo skozi maske v visokem vakuumu naperili spodnji elektrodi. Nato smo na substrat z uporabo centrifuge nanesli približno 1  $\mu\text{m}$  debelo plast polimera (derivat celuloze)<sup>4/</sup>. Pred depozicijo vrhnje elektrode smo polimerni film aktivirali v rahlo oksidativni plazmi in tako dosegli boljšo adhezijo. Kot material za vrhjo elektrodo smo uporabili zlitino NiCr 20-80. Naperili smo jo termično iz W uporovne ladjice in oblikovali s pomočjo

maske. Hitrost nanašanja plasti smo spremljali s kvarčno tehtnico. Vrhne elektrode smo naparovali pri različnih kotih  $\theta$ , ki smo jih definirali za kote mednormalo na substrat in uporabno ladjico. Debelino vrhnje elektrode smo merili z mehanskim merilcem višine stopnice TENCOR Alfa Step 100 na poliranem steklenem substratu, ki smo ga naparovali hkrati in pod enakimi pogoji kot vrhne elektrode. Kapacitivnost senzorskih struktur smo merili z RCL merilnikom Promax MZ-705 pri frekvenci 10 kHz. Časovni odziv smo merili z napravo za zelo hitro mešanje suhega in vlažnega zraka pri stopničastih spremembah.

### 3 Rezultati in diskusija

Vrhne elektrode senzorskih struktur smo naparili pri kotih  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  in  $75^\circ$ . Prevodnost vrhnje elektrode je bila zadovoljiva, saj je tg delta v vseh primerih znašal manj kot 0,01. Vsem senzorskim strukturam smo ob predpostavki, da je koeficient kondenzacije neodvisen od kota, s pomočjo meritev s kvarčno tehtnico in ob upoštevanju korekcijskega faktorja  $\cos \theta$  naparili vrhne elektrode z enako ploskovno gostoto mase. Izračunana debelina plasti ob upoštevanju kosovne gostote uporabljene NiCr zlitine je bila 100 nm. Meritve debeline naparjene plasti na steklenih substratih pa so pri različnih kotih naparovanja pokazale različne vrednosti (tabela 1). Razlike pripisujemo različni gostoti in s tem različni poroznosti plasti.

Tabela 1. Debeline NiCr plasti z enako maso na ploskovno enoto naparjenih pri različnih kotih.

Table 1. NiCr layer thicknesses with same mass on the surface unit thermally evaporated at different angles.

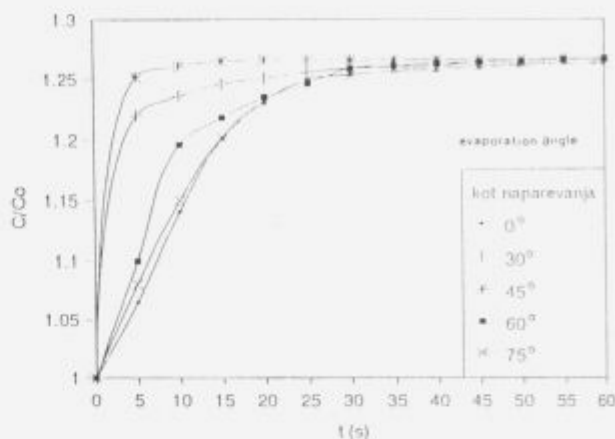
$\theta$ ( $^\circ$ )	d(nm)
0	95
30	110
45	125
60	120
75	125

Odzivni čas senzorjev smo merili pri trenutni spremembi od 0% do 100% in od 100% do 0% relativne vlažnosti pri konstantni temperaturi  $230^\circ$  in hitrosti zračnega toka  $0,5 \text{ ms}^{-1}$ . Rezultati meritev so prikazani na sliki 2 in 3.

Časovni odziv senzorjev pri prehodu iz suhega v vlažen zrak se bistveno ne razlikuje od obratnega prehoda. V obeh primerih smo najhitrejši odziv dosegli pri senzorjih z zgornjimi elektrodami naparjenimi pod kotom  $45^\circ$ . Pri večjih kotih se hitrost odziva zmanjša kljub temu, da se po podatkih iz tabele 1 poroznost razlikuje le znotraj napake meritve. To kaže, da je poleg poroznosti potrebna tudi primerna mikrostruktura zgornje elektrode.

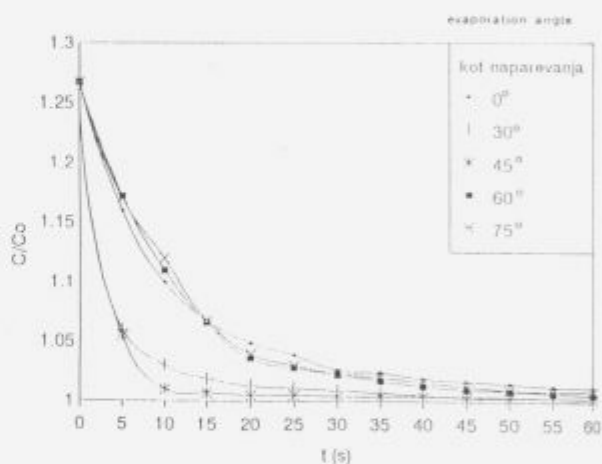
### 4 Sklep

Z naparovanjem zgornje elektrode pod ustreznim kotom je mogoče skrajšati odzivni čas tankoplastnega polimernega kapacitivnega senzora relativne vlažnosti zraka.



Slika 2. Časovni odziv kapacitete senzorjev vlage z vrhnjimi elektrodami naparjenimi pod različnimi koti pri spremembi relativne vlažnosti od 0% do 100%.

Figure 2. Capacitance response of the humidity sensors with upper electrode evaporated at different angles. Relative humidity was changed from 0% to 100%.



Slika 3. Časovni odziv kapacitete senzorjev vlage z vrhnjimi elektrodami naparjenimi pod različnimi koti pri spremembi relativne vlažnosti od 100% do 0%.

Figure 3. Capacitance response of the humidity sensors with upper electrode evaporated at different angles. Relative humidity was changed from 100% to 0%.

### 5 Literatura

- M. Sato, JEE, February 1993, 60
- S. Takeda, Vacuum 41 (1990), 1769
- P. Meakins, Phys. Rev. A38, (1988), 994
- A. Banovec, M. Kern, Zbornik referatov SD-89, Nova Gorica, 1989, 185

## Kemizem nastanka modificirane taline pri MoMn metalizaciji

### Chemistry of modified glass phase formation at MoMn metallization process

L.I.Belič, S.Jerič, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana*

*Sintranje visokotemperaturne MoMn metalizacijske paste poteka v vlažni redukcijski atmosferi. Celoten proces se sproži z oksidacijo mangana, ki je v obliki drobnega prahu porazdeljen v metalizacijski plasti med molibdenovimi zrnji. Nastali manganov oksid na fazni meji s keramiko reagira z  $Al_2O_3$  in  $SiO_2$  pri čemer nastane talina.*

*Novo nastalo talino običajno imenujemo z Mn modificirana talina. Ta je vezivo med molibdenovimi zrnji v kermetni strukturi metalizacijske plasti in hkrati omogoča adhezijo med keramiko in metalizacijsko plastjo. Nizko viskozna, mangan vsebujoča alumosilikatna talina, se po sestavi in lastnostih razlikuje od primarne steklaste faze v keramiki.*

*V delu je podan študij nastanka in sestave modificirane taline ter prikaz določitve temperature njenega nastanka.*

*Ključne besede: metalizacija keramike, MoMn metalizacijska pasta, kermetska struktura, z manganom modificirana tekoča faza*

*The sintering process of a high-temperature MoMn metallizing paste takes place in a wet reduction atmosphere. The whole process starts with a manganese oxidation. In the metallizing paste manganese form the fine grained powder which surrounds molybdenum grains. Formed manganese oxide on the alumina/metallizing boundary reacts with  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  and forms a liquid phase.*

*The emerged liquid is usually phase called "the manganese modified liquid phase". It has lower viscosity than the liquid phase in the alumina. The present paper discusses the formation and composition of the modified liquid phase. The exact temperature where liquid phase was formed is also presented.*

*Key words: ceramics metallization process, MoMn metallization paste, cermet structure, nonhomogeneous liquid phase, Mn modified liquid phase*

#### 1 Uvod

Spoj keramike s kovino izdelan po visokotemperaturnem postopku z MoMn metalizacijsko pasto je kompozit sestavljen iz posameznih slojev. Posamezne plasti: keramika, metalizacijska plast, plast niklja, plast spajke in kovine, se po svojih kemijskih in fizikalnih lastnostih kot so struktura, kemijska vez, tališče, električne in dielektrične lastnosti razlikujejo med seboj<sup>1</sup>. V delu smo se omejili na fazno mejo med keramiko in metalizacijsko plastjo in na samo metalizacijsko plast.

Za nastanek povezave med keramičnim substratom in metalizacijsko plastjo je potrebna prehodna vezna plast,

v kateri fizikalne in kemične lastnosti na majhni razdalji preidejo v kovinske. Tako strme gradientne lastnosti omogoča steklasta faza. Izvor omenjene faze je lahko v keramiki ali v metalizacijski plasti, navadno pa v obeh. Sestava tekoče faze, ki je običajno različna, če nastane v metalizacijski plasti oziroma je njen izvor v sami keramiki, je tista, ki določa temperaturo sintranja, pri kateri se oblikuje metalizacijska plast<sup>2</sup>. Kadar je izvor taline samo v keramiki, le ta vdre v porozno metalizacijsko plast zaradi kapilarnega dviga. Pri tem je pomemben dejavnik omočenje molibdenovih zrn, ki ga omogoča tanek oksiden film (eno do dve monoplasti) na površini Mo zrn<sup>3</sup>.

Večina metalizacijskih past poleg večinske kovinske

komponente - molibdena vsebuje tudi steklo tvorne komponente. Ti dodatki reagirajo med seboj in s komponentami v keramiki in tvorijo talino. Kot zelo primeren dodatek se je v praksi izkazal mangan<sup>2</sup>. Po oksidaciji mangana se nastali manganov oksid vgradi v steklasto fazo. Novo nastala mangan vsebujoča faza ima nizko viskoznost in zelo podoben toplotni razteznostni koeficient kot sam molibden.

## 2 Eksperimentalni del

Pri praktičnem delu smo kot keramično podlago uporabljali visokoglinično keramiko (TOLOX 96), ki vsebuje 96% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Metalizacijska pasta, ki smo jo razvili na IEVT je bila sestavljena iz Mo, Mn, FeSi v naslednjem masnem razmerju: 80:16:4. Prednost domače paste pred tržno dosegljivo je v tem, da ima natančno znano sestavo. To omogoča kemijsko in termodinamsko obravnavo reakcij med procesom sintranja.

Metalizacijsko pasto v obliki suspenzije smo nanесли na očiščeno keramiko. Po sušenju na zraku je sledilo sintranje v vlažni atmosferi N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (75:25, T<sub>c</sub> = 25°C). Temperature sintranja metalizacijske paste so bile med 1300 do 1550°C.

Debelina sintrane metalizacijske plasti je v komercialnih spojih med 20 in 30 μm. Količina taline pri teh debelinah metalizacijske plasti, kjer 80% predstavlja molibden, je sorazmerno majhna. Za študij dogajanj na faznih mejah ter za analizo sestave taline smo uporabili primerne preparativne metode in vzorce s povečano količino posameznih komponent v enakem in v različnih razmerjih kot so v met. pasti. Kot izvor tekoče faze smo uporabili tableto stisnjeno iz prašnatih komponent paste. Morfologijo steklaste faze smo določili na z ogljikom neparjenih vzorcih z rasterskim elektronskim mikroskopom - SEM Jeol JMS 35. Kvalitativno sestavo taline smo določili z energijsko disperzijskim analizatorjem rentgenskih žarkov TRACOR TN 2000. Analiza je bila izdelana brez uporabe standarda in nam podaja le orientacijska razmerja med posameznimi elementi. Kristalinične komponente v talini smo določili z rentgensko difrakcijsko analizo Philips PW 1349/40. Za določitev temperature nastanka taline v keramiki in v metalizacijski plasti smo uporabili diferencialno termično analizo - DTA in dilatometrično analizo (Bahr Gerätebau GmbH.)

## 3 Rezultati

### Določitev temperature nastanka modificirane taline

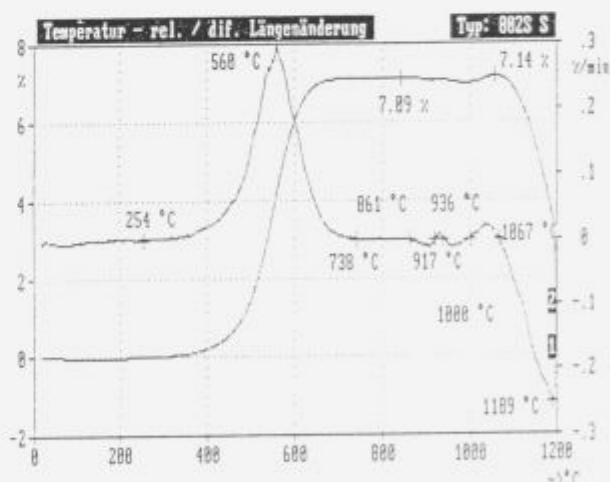
Poznavanje temperature nastanka taline je pomembno za vodenje procesa sintranja metalizacijske paste. Z DTA in dilatometrično analizo določeno temperaturo nastanka taline smo primerjali z izotermami v ternarnem faznem diagramu MnO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub><sup>4</sup> in podatki v binarnem sistemu MnO - SiO<sub>2</sub><sup>5</sup>.

Temperatura nastanka modificirane taline z DTA je bila določena na vzorcu, ki je bil pripravljen iz 90 ut. % prašnatih komponent uporabljene keramike (TOLOX 96) in 10 ut. % Mn (kar je velik stehiometrični prebitok Mn proti Si). Keramika TOLOX 96 vsebuje 96% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.44% SiO<sub>2</sub>, 0.15% CaO in 0.4% MgO. S krivulje poteka segrevanja

vzorca na zraku s hitrostjo 10°C/min lahko vidimo, da najprej poteče oksidacija mangana. Proces oksidacije poteče pri temperaturah višjih od 270°C. Da je temu tako, smo se prepričali s poskusom, pri katerem smo posneli DTA krivuljo med segrevanjem manganovega prahu. Proces oksidacije mangana se je končal pri 730°C<sup>3</sup>. Endotermni vrh pri 960°C je verjetno posledica razpada Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Temperatura pojava taline pri vzorcu z 10 ut. % mangana je pri 1185°C, kar je nekoliko višje kot najnižja temperatura navedena v faznem diagramu MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, ki znaša 1140°C.

Temperaturo taljenja modificirane tekoče faze smo določili tudi z dilatometrično analizo. Najprej smo posneli dilatogram same keramike TOLOX 96 in nato še vzorca, ki je vseboval 10 ut. % mangana. Iz razlike obeh temperatur smo določili znižanje temperature nastanka taline zaradi prisotnosti MnO. Maksimalna hitrost krčenja pri vzorcu iz prašnatih komponent keramike (brez Mn) nastopi pri temperaturi 1365°C<sup>3</sup>, kar nakazuje na možen nastanek tekoče faze v keramiki. V intervalu od 1370 do 1480°C se vzorec počasi zgoščuje, pri 1480°C je zgoščevanje hitrejše.

Pri poskusu, kjer smo praškastim komponentam keramike dodali 10 ut. % Mn ter posneli dilatogram (slika 1) smo ugotovili, da se temperatura nastanka taline občutno zniža. S poteka krivulj na sliki vidimo, da se vzorec med 250 in 740°C širi. Omenjeno širjenje je posledica oksidacije mangana. Po podatkih iz literature<sup>6</sup> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri 940°C razpade v Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>. Zgoščevanje se prične pri 1067°C. Temperatura 1191°C ustreza nastanku taline.



Slika 1: Potek relativnega raztežka - krivulja 1 in potek hitrosti krčenja (DL/L 100/min), - krivulja 2 v odvisnosti od temperature žganja za vzorec s sestavo keramika TOLOX 96 + 10 ut. % Mn.

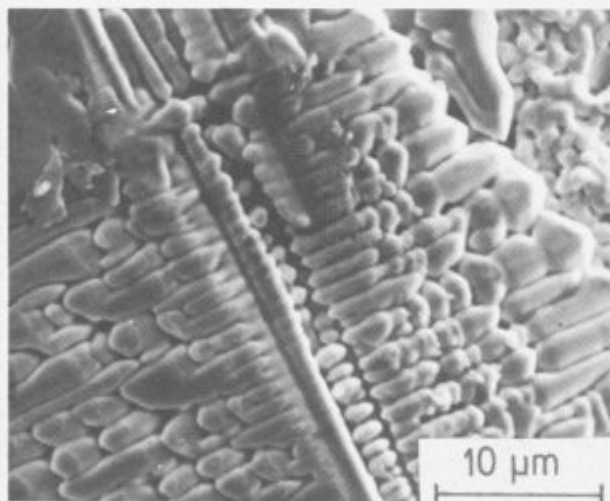
Figure 1: Relative expansion vs. temperature - curve 1; DL/L 100/min - curve 2. Sample consists of TOLOX 96 + 10 wt. % Mn.

### Morfologija in sestava z manganom modificirane taline

Morfologijo in sestavo na novo nastale taline smo ugotovljali s SEM in EDX analizo na površini sintrane metalizacijske plasti.

zacijske plasti (sliki 2) in v sami metalizacijski plasti (slika 3).

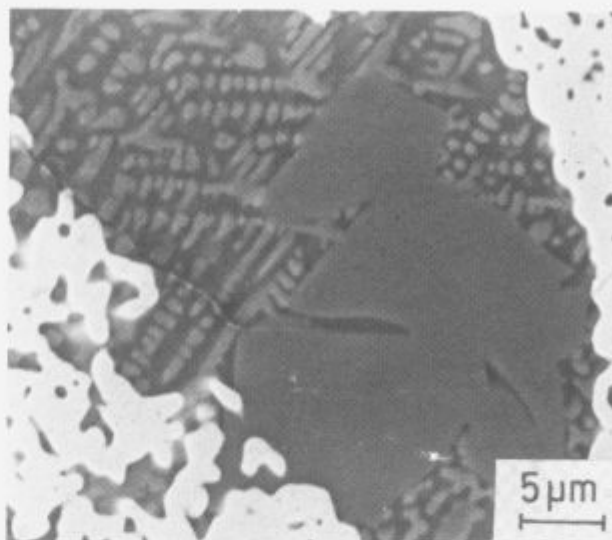
Količina tekoče faze, ki nastane pri sintranju premaza metalizacijske paste, ki je po sintranju debel od 20 - 30  $\mu\text{m}$  je sorazmerno majhna in porazdeljena med delno sintrana molibdenova zrna. Za študij dogajanja na faznih mejah ter za analizo sestave taline je primernejše, če je taline več. Površina sintrane metalizacijske plasti posneta na tabletki stisnjeni iz Mo-Mn-FeSi komponent paste in prisintrani na keramiko je prikazana na sliki 2. Vidno je manjše področje Mo zrn, ki jih obliva tekoča faza in precej veliko področje taline. Opazili smo, da je talina večfazna, sestavljena verjetno iz amorfne faze in dendritov. Z EDX analizo smo ugotovili, da večji kristali vsebujejo le Mn in Al, njuno razmerje (preračunano na oksidno sestavo) ustreza sestavi Mn spinela ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ), v spinel vključeni dendriti pa vsebujejo Al, Mn, Si in Ca. Za natančnejšo EDX analizo smo naredili obrus metalizacijske plasti. Na sliki 3 je prikazana mikrostruktura večjega vključka taline v sintrani Mo plasti. Podobno kot na sliki 2 so tudi tu vidne posamezne strjevalne strukture: dendriti, področja večjih zrn in taline med dendriti. Dendriti, ki izkristalizirajo iz okoliške taline so sestavljeni iz oksidov Si, Al, Mn in Ca. Faza temnejše barve med dendriti se od njihove sestave razlikuje v koncentraciji mangana in silicija. Koncentracija mangana je večja, koncentracija Si pa manjša. Iz semikvantitativne analize obeh faz težko sklepamo o natančni sestavi zaradi prevelikega premera elektronskega curka in analiza vključuje tudi okoliško fazo. Velika zrna so sestavljena le iz Al in Mn oksida.



Slika 2: SEM posnetek površine metalizacijske plasti po sintranju pri temperaturi 1400°C, 30 min.

Figure 2: SEM image of the metallizing surface ( $T = 1400^\circ\text{C}$ , 30 min.).

Kristalinične komponente, ki so izkristalizirale iz taline, smo identificirali z rentgensko difrakcijsko analizo. Posneli smo difraktogram sintrane tablete iz prašnatik sestavin metalizacijske paste na keramiki. S posnetega spektra je bilo skoraj nemogoče sklepati na prisotnost aluminatnih, silikatnih in oksidnih faz, ker so ukloni molibdena prekrili večino njihovih karakterističnih uklonov, zato smo molibden odtopili v 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Rentgen-



Slika 3: SEM posnetek mikrostrukture pretežno kristaliničnega vključka taline v notranosti metalizacijske plasti (1400°C, 30 min.).

Figure 3: SEM image of the polished section in the metallizing layer.  $T$  sintering is 1400°C, 30 min.

ska difrakcijska analiza vzorca po odtapljanju Mo je pokazala prisotnost sledečih faz (slika 4):  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  - tefroit,  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  - galaksit,  $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$  - braunit in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  - hausmanit. Razširjeni odboj (7.22) pri  $2\theta = 12^\circ$  kaže na nizko stopnjo kristaliničnosti neznane sestave. Zelo verjetno je po sestavi silikat z veliko osnovno celico. Prisotnost manganovih silikatov:  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  - tefroita in  $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$  - braunita je posledica reakcije med manganovim oksidom ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) in  $\text{SiO}_2$ , ki je nastal po oksidaciji silicija iz FeSi.

Temperature sintranja višje od 1250°C (temperatura sintranja analiziranega vzorca je bila 1400°C) so dovolj za njun nastanek. Prisotni Mn spinel ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ) je posledica razpada spesarita ( $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )<sup>7</sup>. Temperatura sintranja (1400°C) ne zadošča za neposredni nastanek galaksita iz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

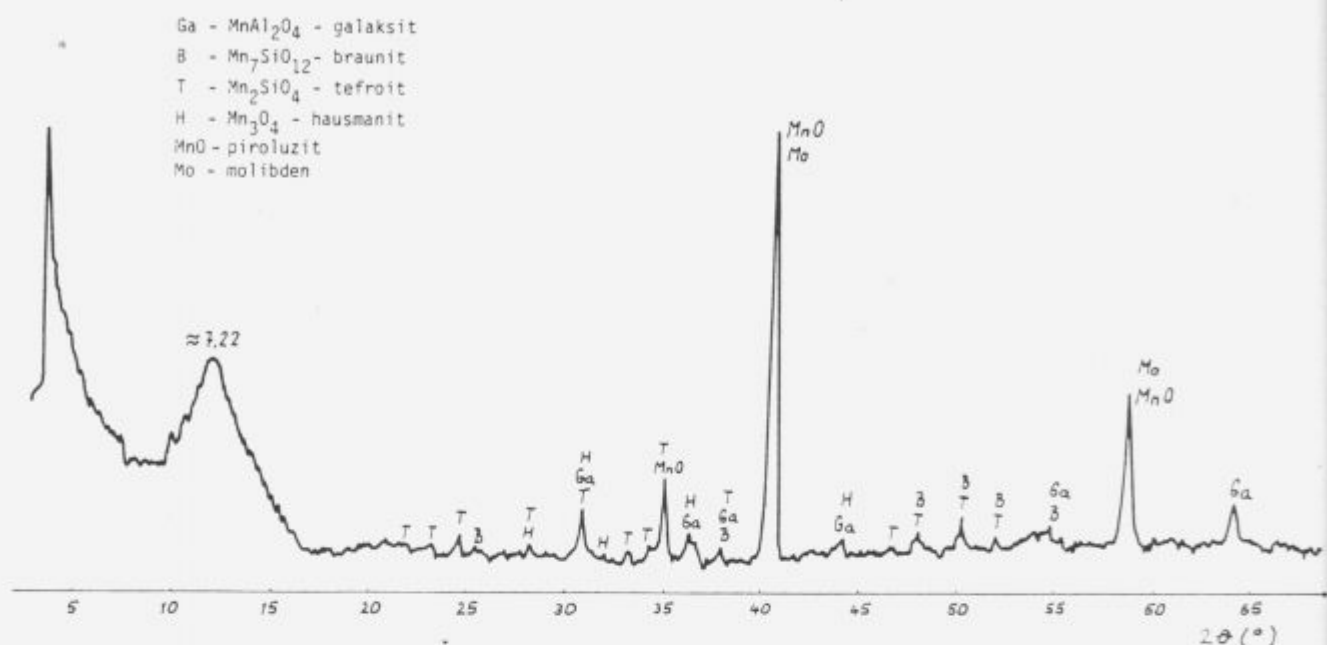
Prisotnost hausmanita -  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  je posledica nezadostne stehiometrične količine  $\text{SiO}_2$  oz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , s katerim bi manganov oksid lahko reagiral.

#### 4 Ugotovitve

Ugotovili smo časovno, krajevno in temperaturno zaporedje reakcij, ki potekajo med procesom nastanka taline iz komponent Mn-FeSi in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pri visokotemperaturni metalizaciji v vlažni redukcijski atmosferi.

Proces se začne z oksidacijo mangana pri temperaturi nad 250°C. Pri višjih temperaturah se oksidira tudi Si iz FeSi v metalizacijski plasti.

Temperatura nastanka modificirane - mangan vsebujoče taline določena z DTA je 1185°C, z dilatometrično analizo pa je 1191°C. Dobljene meritve se ujemajo s podatki ternarnega faznega diagrama  $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Slika 4: Difraktogram površine Mo-Mn-FeSi tablete sintrane pri 1400 C, 30 min. na keramiki TOLOX 96 (površina vzorca jedkana z  $H_2O_2$ ).

Figure 4: X-ray diffractogram of the MoMnFeSi tablet etched in  $H_2O_2$ , T sintering is 1400°C, 30 min.

Izvor na novo nastale, nizkoviskozne Mn vsebujoče taline je fazna meja med keramiko in metalizacijsko plastjo. Mangan vsebujoča alumosilikatna talina je večfazna. Sestavljena je iz steklaste faze in naslednjih kristaliničnih komponent:  $Mn_2SiO_4$ ,  $Mn_2Al_2O_4$ ,  $Mn_7SiO_{12}$  in  $Mn_3O_4$ .

#### Zahvala

Delo je omogočilo MZT Republike Slovenije, za kar se jim iskreno zahvaljujem.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> L.I.Belič, M.Stipanov, P.Pavli, The influence of ceramic microstructure on metal-ceramic seal formation, Vacuum, (1990) 55
- <sup>2</sup> L.Reed, R.A.Huggins, Electron Probe Microanalysis of Ceramic to Metal Seals, J.Am.Ceram.Soc., 48 (1965) 421
- <sup>3</sup> L.I.Belič, Reakcije na fazni meji keramika - metalizacijska plast, Disertacija, Univerza v Ljubljani, FNT- Oddelek za kemijo, Ljubljana 1992
- <sup>4</sup> R.B.Snow, J. Am. Ceram. Soc., 26 (1943) 11-20
- <sup>5</sup> F.P.Glasser. Am. J. Sci. 256 (1958) 398
- <sup>6</sup> P.P.Eliot, Constitution of Binary Alloys, Mc.Graw Hill, New York (1965) 605
- <sup>7</sup> S.Naka, Y.Suwa, T. Kameyama, Solid Solubility between Uvavorite and Spesarite, Am. Mineralogist 60 (1975) 418

# Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel derived optical coatings for electrochromic device

## Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmi pripravljani po sol-gel postopku

M. Maček, F. Švegl and B. Orel, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, P.O.Box 30, 61115 Ljubljana, Slovenia

Thin iron oxide films (69 nm-1500 nm) were deposited by dip-coating method from iron ion containing sols which have been made from a FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O precursor precipitated with ammonium hydroxide. Homogeneous sols were obtained after peptization of precipitates with addition of glacial acetic acid (60 mol %) and no organics (ethylenglycol, glycerol ethyl acetylacetate etc.) were added in order to adjust sol viscosity for depositing the xerogel film. In situ UV-VIS spectro-electrochemical measurements revealed that films heat-treated in the temperature range 200°C-350°C exhibited intensive bleaching in 0.001M LiOH, KOH and NaOH electrolytes at cathodic potential (-1.45 V) and became coloured again at anodic potential (0.6V). Electrochromism has not been observed for films heat-treated at 500°C when α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) is formed.

**Key words:** Iron (III) okside, electrochromism, infrared spectra, in situ spectroelectrochemistry

Filme železovega (III) oksida smo pripravili po sol-gel postopku. Kot izhodno spojino (precursor) za pripravo sola smo uporabili FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ki smo ga raztopili v vodi. Pri dodajanju (NH<sub>3</sub>)<sub>aq</sub> (25%) tej raztopini je prišlo do tvorbe oborine, ki smo jo po večkratnem spiranju (10X) peptizirali z led očetno kislino (60 mol%). Tako pripravljenemu solu nismo dodali organskih snovi (etilenglikol, glicerol, etil acetilacetat...) za spreminjanje viskoznosti. In situ UV-VIS spektroeletrokemijske meritve kažejo, da se filmi žgani v temperaturnem območju 200°C-350°C razbarvajo v 0.001M LiOH, NaOH, KOH pri potencialu -1.45V in postanejo ponovno obarvani pri potencialu 0.6V. Filmi žgani na 500°C niso elektrokromni. Pri tej temperaturi namreč že pride do tvorbe hematita α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Ključne besede:** Železov (III) oksid, elektrokromizem, infrardeči spektri, in situ spektroeletrokemija

### 1 Introduction

Iron oxide belongs to the transition metal oxides and is considered as a promising electrochromic material<sup>1</sup>. Burke and Lyons<sup>2</sup> first reported that the thick oxide layer grown on iron substrate by potential cycling in alkaline medium exhibits an electrochromic transition. The colour of the layer changes from transparent at negative potential to yellow-green at positive potential. With the help of potential modulated reflectance spectroscopic measurements they found that passivating layer is composed of a mixture of α-FeOOH, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite) and α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite).

Iron hydrous oxides FeOOH, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>3</sup> have been the subject of countless studies. Conventional preparation methods lack the concept of designing the metal oxide structure at atomic or molecular level. The sol-gel route<sup>4</sup> has recently attracted considerable attention because it has the potential to design the structure of the

final compound at the very beginning of the process, i. e. in initial solution.

When the substrate (usually glass) is slowly pulled out of the sol the meniscus is formed at the substrate/sol interface. Due to the evaporation of the solvent, the species which are present in the sol start to react. Condensation reactions between sol particles produce the formation of gel. During a final stage of drying, as the liquid-vapour meniscus recedes into the film interior, the film collapses and a compact xerogel film is formed. Further heat treatment of the xerogel films (200°C-500°C) produces oxide films with different degree of crystallinity and chemical composition.

### 2 Experimental

#### Instrumental

FT-IR spectroscopic measurements were performed in the spectral range on Digilab FTS-80 FT-IR spectrometer

equipped with near-normal and variable angle reflection cells (Barnes) for obtaining reflection-absorption spectra (IR RAS) and near-grazing incidence angle FT-IR spectra. VIS and NIR spectra of films were recorded on Perkin Elmer LAMBDA9 spectrophotometer with resolution 2 nm. Thickness measurements were performed on a Surface Profiler Alfa Step 200.

Cyclic voltammetric and chronocoulometric experiments were performed with an EG and G PAR model 273 computer controlled potentiostat-galvanostat, driven by a model 270 Electrochemical Analysis software. Single-scan or multi-scan cycling and chronocoulometric measurements were performed within and at potentials +0.6 V and -1.45 V, respectively.

In situ UV-VIS spectroelectrochemical measurements were performed on a HP 8451A diode array spectrophotometer with EG and G PAR model 2644A polarographic analyser.

The coatings were made on the dip coating unit with pulling speed of 1 cm/min.

### Preparation of Sols, Gels and Coatings

Iron oxide was prepared from a FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O precursor which was dissolved in deionised water (2x) (10 g of FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O in 100 g H<sub>2</sub>O). 11 ml (ρ = 0.91 g/cm<sup>3</sup>) of 25 % (NH<sub>3</sub>)<sub>aq</sub> was added dropwise into the solution until pH ~ 9 was reached. Peptization was attained by glacial acetic acid (up to 60 mol.%). After filtering and sonification, the viscous sols as formed, were used immediately for making films by dip-coating procedure.

The corresponding oxides and films were obtained by heat-treatment of xerogels and xerogel films at 300°C and 500°C, respectively.

## 3 Results and discussion

### FT-IR Spectroscopy

**Films.** The FT-IR reflection-absorption (IR RAS) spectra of films prepared by heat-treatment of xerogel films at 300°C and 500°C are shown in Figure 1. Strong bands at 520 cm<sup>-1</sup> and 432 cm<sup>-1</sup> characterise the phonon spectra of films heat-treated at 300°C. Further heating of the same film to 500°C did not change the position of the bands at 520 cm<sup>-1</sup> and 432 cm<sup>-1</sup>, except that the width of the 520 cm<sup>-1</sup> band is decreased.

Characteristic bands of films appear at frequencies which nearly coincide with the TO modes of bulk (monocrystalline) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, i.e. 520 cm<sup>-1</sup> and 432 cm<sup>-1</sup>, respectively. This means that in the case of films the polarisation charge effect does not influence the band position, thus confirming that they consist of particles which are too small to exhibit surface modes<sup>6</sup>. Similar to the TO modes, it revealed that also LO modes at 675 cm<sup>-1</sup>, 491 cm<sup>-1</sup> and 371 cm<sup>-1</sup> are only slightly shifted in relation to the LO modes of the bulk α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 2).

Beside the position of LO and TO modes also their widths strongly support the assumption that films do not contain large agglomerated particles making the film hetero-

geneous. For this reason it is likely that TO phonon mode broadening in the spectra of films heat-treated at 300°C may be considered of the lower degree of order in the distribution of iron ions in the structure of the film. This feature is characteristic of the γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase which is formed at 250°C-300°C with regard to the more ordered α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase obtained at 500°C. Further confirmation was obtained from the corresponding LO spectra (Figure 2) which even more clearly exhibited phonon mode broadening.



Figure 1: FT-IR reflection-absorption spectra (IR RAS) of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film (TO modes) prepared at 300°C (a) and 500°C (b-α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).  
Slika 1: FT-IR refleksijsko-absorbančna spectra (IR RAS) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filma žganega na 300°C (a) in 500°C (b-α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

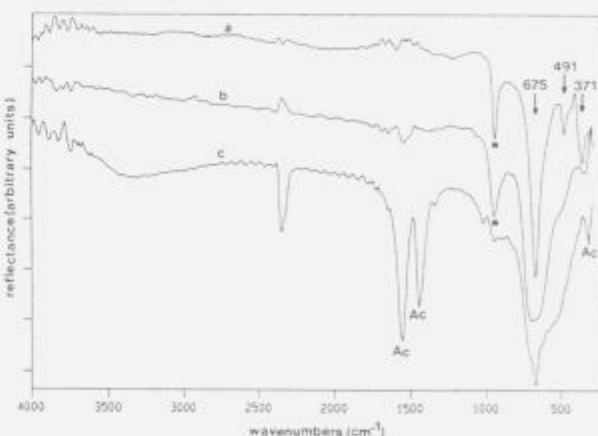


Figure 2: NGIA-FT-IR spectra of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films (LO modes) prepared at 500°C (a-α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 300°C (b) and 200°C (c). \* indicates LO modes of Al-O modes (c.f. -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) formed during the temperature-treatment.

Slika 2: NGIA-FT-IR spektri Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmov (longitudinalna optična nihanja) žganih na 500°C (a-α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 300°C (b), 200°C (c). \* označuje longitudinalna optična nihanja Al-O vezi. (pri žganju nastane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



### Electrochemical Measurements

Chronocoulometric measurements showed that the corresponding  $Q$  were large, being in the range of 10-25 mC/cm<sup>2</sup> and depend on film thickness. (Figure 3)

Finally, when  $Q$  was expressed per nm of film thickness it was found that maximal  $Q/d$  values were about 0.2 mC/cm<sup>2</sup>nm.

The results of the in situ UV-VIS spectro-electrochemical measurements are depicted in Figure 4. The most salient feature was a decrease in the absorbance ( $\Delta A$ ) in the UV spectral range (<400 nm) which appeared at cathodic potential ( $U = -1.5$  V). When voltage was changed in anodic direction, the films became coloured again.

The maximal absorption change appears in the spectral range 300 nm-390 nm (Figure 4). This corresponds well to the results obtained by Gutiérrez and Beden<sup>7</sup>. We are not able to confirm that our electrochromic films also consist of FeOOH because, in addition to OH groups, they also contain acetate groups. These groups considerably contribute to the electrochromism of the films, as was observed even for films heat-treated at quite low temperatures (135°C). The films retain their electrochromic properties until the temperature of heat-treatment exceeds 350°C, when  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is formed.

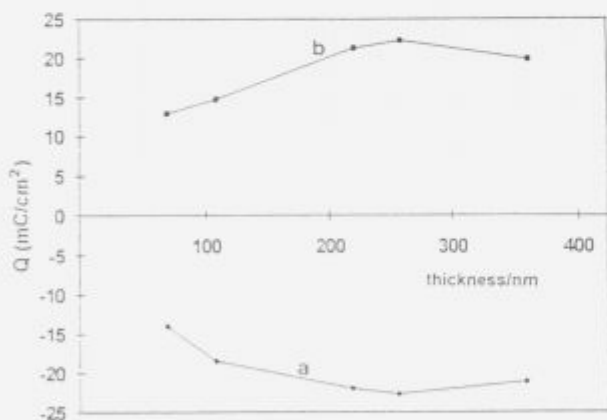


Figure 3: Cathodic and anodic total charge density ( $Q$ ) of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films heat-treated at 300°C as function of film thickness: (a) cathodic scan, (b) anodic scan, electrolyte 10<sup>-1</sup> M LiOH, charging potential -1.45V (a) and 0.6V (b)

Slika 3: Katodna in anodna celotna gostota naboja ( $Q$ ) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmov (žganih na 300°C) v odvisnosti od debeline filmov: (a) katodna smer, (b) anodna smer; elektrolit: 0.001M LiOH; potencial: -1.45V (a) in 0.6V (b)

At the present state of research we are not able to give an answer concerning the mechanism which is responsible for the electrochromism of the films. Nevertheless, it is likely that one of the mechanisms already proposed for the

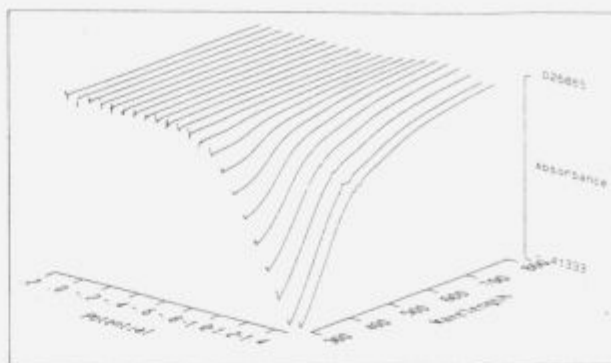


Figure 4: Spectroelectrochemical response (cathodic scan-bleaching) of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film prepared at 300°C (thickness 69 nm) in 0.1 M LiOH.

Slika 4: Spektroelektrokemijski odziv (katodna smer-razbarvanje) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filma zažganega na 300°C (debelina 69nm) v 0.1M LiOH

colouring and bleaching of nickel oxide films may also be responsible for electrochromic properties of iron oxide films.

### 4 Conclusions

Thin iron oxide films were deposited by dip-coating technique from aqueous colloidal solutions made from a FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O precursor and precipitated with ammonium hydroxide. The viscosity of the sol was adjusted by the addition of acetic acid which acts as a peptising agent.

The films were prepared by heating the xerogel films at various temperatures (135°C, 200°C, 300°C, 500°C). Films prepared at 500°C correspond to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and are not electrochromic. Films prepared by heat-treatment in the temperature range 135°C-350°C exhibit reversible electrochromism. They bleach at cathodic and colour at anodic potential. Electrochromic films very likely consist of mixed  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ferrihydrite phases with OH<sup>-</sup> and acetate inclusions.

### 5 References

- 1 C.M. Lampert, Sol. Energy Mat., 11 (1984) 1.
- 2 L.D. Burke and M.E.G. Lyons, J. Electroanal. Chem., 198 (1986) 347.
- 3 P.S. Sidhu, Clays and Clay Minerals, 36 (1988) 31.
- 4 C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Schunk, C.S. Ashley, in: Chemical Processing of Advanced Materials, Eds. Z. Hensch and J.K. West, John Wiley and Sons, New York, 1992, p. 395.
- 5 N. Takahashi, N. Kakuta, A. Ueno, K. Yamaguchi, T. Fuji, T. Mizushima, Y. Udagawa, J. Mat. Sci. 26 (1991) 497.
- 6 H. Xingfang, C. Xiaofeng and M.G. Hutchins, SPIE, 1728 (1992) 73.
- 7 C. Gutierrez, B. Beden, J. Electroanal. Chem., 293 (1990) 253.



# Electrochemical and optical properties of CeO<sub>2</sub> and mixed CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> coatings

## Elektrokemijske in optične lastnosti CeO<sub>2</sub> in mešanih CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> tankih filmov

Z. Crnjak Orel, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana, Slovenia

*Ion storage CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> coatings were prepared by sol-gel dip-coating method using aqueous-based process. The influence of added SnO<sub>2</sub> in the CeO<sub>2</sub> oxide coatings on the inserted/extracted charge was determined by chronocoulometric measurements. It was found that for 60 nm thick film the inserted/extracted charge was two times larger ( $Q=10\text{mC/cm}^2$ ) for films containing 17 mol% SnO<sub>2</sub>, if compared to pure CeO<sub>2</sub>. The addition of SnO<sub>2</sub> to the mixed oxides coatings on their optical properties and structural characteristics were studied.*

*Key words: sol-gel, counter electrode, charge density*

*ionske hranilnike CeO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> v tankih filmih smo pripravili iz anorganskih prekurzorjev po sol gel postopku. Vpliv dodanega SnO<sub>2</sub> v CeO<sub>2</sub> filmih na interkalirani/deinterkalirani naboj smo določali s kronokulometrijskimi meritvami. Ugotovili smo, da je za 60 nm debele filme interkalirani/deinterkalirani naboj najmanj dvakrat večji po dodatku 17 mol % SnO<sub>2</sub> ( $Q=10\text{mC/cm}^2$ ). Vpliv dodanega SnO<sub>2</sub> na optične in strukturne lastnosti smo študirali s spektrofotometričnimi metodami.*

*Ključne besede: sol-gel, ionski hranilnik, gostota naboja*

### 1 Introduction

Cerium dioxide (CeO<sub>2</sub>) has been considered as a useful material with high-refractive index film in single- and multilayered optical coating. Beside that, films are highly efficient for absorbing ultraviolet radiation and glass with 2-4% CeO<sub>2</sub> is valuable in protecting light-sensitive materials<sup>1</sup>. Cation doped ceria is potential electrolyte for solid oxide fuel cell due to its high oxygen ionic conductivity<sup>2</sup>.

Sol-gel deposited CeO<sub>2</sub> based films were studied<sup>3,4</sup> as counter electrode in electrochromic devices. To improve slow kinetics of pure CeO<sub>2</sub> prepared by the evaporation technique they substitute cerium atoms by another element of a smaller radius as titanium. Cathodic and anodic peaks for so prepared mixed CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> films showed reversible insertion for lithium ions and the charge inserted and extracted at sweep rate 10 mV was approximately 10 mC/cm<sup>2</sup> for three dippings<sup>3</sup>.

According to Baudry et al.<sup>3</sup> in our study tin was used (atomic radius 0.71Å) instead of titanium (atomic radius 0.68 Å) and mixed SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> films were prepared by dip-coating method via sol-gel route. In the present work we investigated in which extent ion storage capability in CeO<sub>2</sub> coatings could be improved by the addition of SnO<sub>2</sub> previously investigated<sup>5,6,7</sup> in the mixed oxide coatings and its influence on optical and structural properties.

### 2 Experimental

Preparation of an aqueous dispersion of CeO<sub>2</sub> and mixed CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> started from solution of metallic salts Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> and SnCl<sub>4</sub>. Precipitates were obtained by addition of NH<sub>4</sub>OH until pH = 9 was reached. After washing the precipitate in order to remove residual NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> with distilled water the peptization was performed by addition of equimolar quantity of HNO<sub>3</sub> (pH ≈ 1). The colloidal sols were aged at temperature up to 90°C for 20 min, giving yellowish semitransparent sol.

Films were prepared with dip coating methods with pulling speed 10 cm/min on ITO glass plates with repeated dipping of 8 times. EG & PAR - Mod 273 potentiostat galvanostat with electrochemical analysis software was used for cyclic voltammetric and chronocoulometric experiments. A Ramp acquisition mode was employed in all cyclic voltammetric measurements. A Pt rod and Ag/AgCl/0.2 M KCl served as counter and reference electrode, respectively. The working electrode area was 1 cm<sup>2</sup> in electrolyte solution (30 ml 0.1 M LiOH). Scanning rate was 20 mV/sec. Cycling and chronocoulometric measurements were performed at potentials of +0.4 V and -1.3 V.

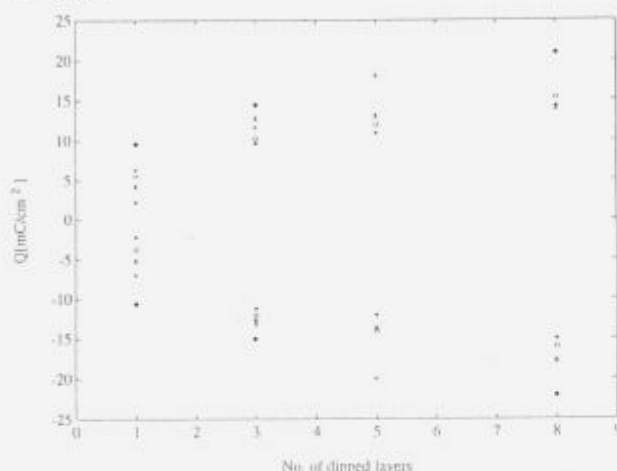
X-ray diffraction analyses of oxide powders and dip coated films were performed on Philips PW 1710 x-ray diffractometer.

Transmittance spectra, in the spectral range 0.3-2.5 μm were measured with Perkin-Elmer Lambda 9 spectrometer at resolution 2nm. Obtained T(λ) values were used for the calculation of normal solar transmittance according to the equation

$$T_s = \frac{\int_{0.3\mu m}^{2.5\mu m} T(\lambda) P_s(\lambda) d\lambda}{\int_{0.3\mu m}^{2.5\mu m} P_s(\lambda) d\lambda}$$

where P<sub>s</sub>(λ) is solar spectrum at air mass of 2.

Surface Profiler Alfa Step 200 was used for thickness measurements.



**Figure 1:** Cathodic and anodic total charge density  $Q$  (mC/cm<sup>2</sup>) as a function of added SnO<sub>2</sub> and a number of dipped layers: ○ - pure SnO<sub>2</sub>, \* - 3.2 mol% SnO<sub>2</sub>, × - 6.25 mol% SnO<sub>2</sub>, + - 9.1 mol% SnO<sub>2</sub>, ● - 17 mol% SnO<sub>2</sub>.

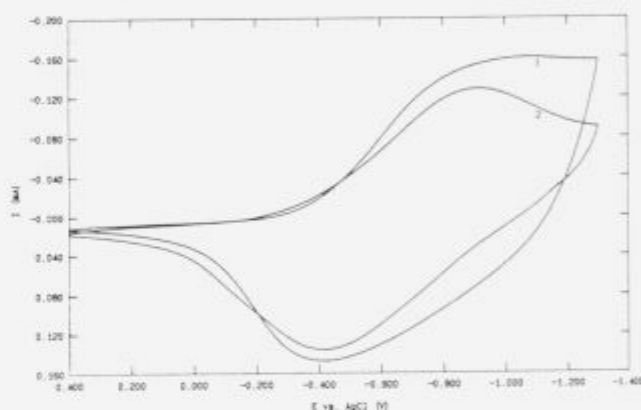
**Slika 1:** Katodna in anodna gostota naboja  $Q$  (mC/cm<sup>2</sup>) kot funkcija dodanega SnO<sub>2</sub> in števila plasti; ○ - čisti SnO<sub>2</sub>, \* - 3.2 mol% SnO<sub>2</sub>, × - 6.25 mol% SnO<sub>2</sub>, + - 9.1 mol% SnO<sub>2</sub>, ● - 17 mol% SnO<sub>2</sub>.

### 3 Results and discussion

Cyclic voltammetry was employed to investigate the usefulness of CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> dip-coated films as a counter electrode for electrochromic device for "smart window". This technique measures the capability of the films to reversibly intercalate and deintercalate mobile ions. In our work all measurements were performed for Li<sup>+</sup> ions. The dependence of cyclic voltammogram (CV) for CeO<sub>2</sub> dip coated films prepared from different sols concentrations was studied. The obtained CV revealed that the electrochemical response depended on the concentration used. The peak current density of the films, prepared from the 7.2 10<sup>-3</sup> mol and 9.6 10<sup>-3</sup> mol in 20 ml (H<sub>2</sub>O) starting sols, was very similar and much higher than for the film prepared from 4.8 10<sup>-3</sup> mol in 20 ml H<sub>2</sub>O. Chronocoulometric measurements were also performed for CeO<sub>2</sub> films prepared from the same concentration of sols with different number of dipped layers. Charge capacity (mC/cm<sup>2</sup>) refers to the amount of charge stored or extracted per cycle for an electrode and were recorded as a function of time (to 60 s) for each film. For three different concentrations it was found that charge density was in close connection with the concentration

used and with the number of dipping. The charge density was high if the starting concentration of used sol was high and the number of dipping was large.

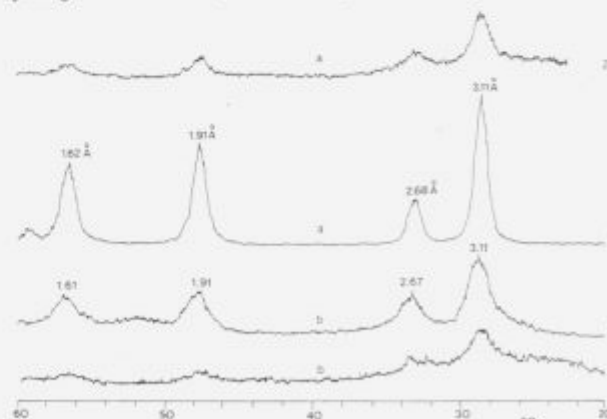
According to results obtained the concentration of 7.2 10<sup>-3</sup> mol was chosen for the preparation of pure CeO<sub>2</sub> and mixed CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> dip coated films. It was found that for one layer charge density was about 4 Q (mC/cm<sup>2</sup>). The concentration of SnO<sub>2</sub> added was maximally 50 mol percents. For all of them, cathodic and anodic total charge density  $Q$  (mC) after 60 s, were determined. In **figure 1** the influence of added SnO<sub>2</sub> up to 17 mol% is presented. For that concentration the amount of charge density ( $Q$ ) was about 10 mC/cm<sup>2</sup> for one layer and about 22 mC/cm<sup>2</sup> for 8 layers. The number of dipped layers is closely connected with charge density. If the concentration of added SnO<sub>2</sub> is higher than 17 mol % the charge density of mixed CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> starts to decrease.



**Figure 2:** Cyclic voltammograms of CeO<sub>2</sub> thin film (one layer) at 17mol% added SnO<sub>2</sub>. 1(fifth cycle), 2(400<sup>th</sup> cycle).

**Slika 2:** Ciklični voltamogram tankega filma (ena plast) CeO<sub>2</sub> s 17mol% dodanega SnO<sub>2</sub>. 1(peti cikel), 2(400. cikel).

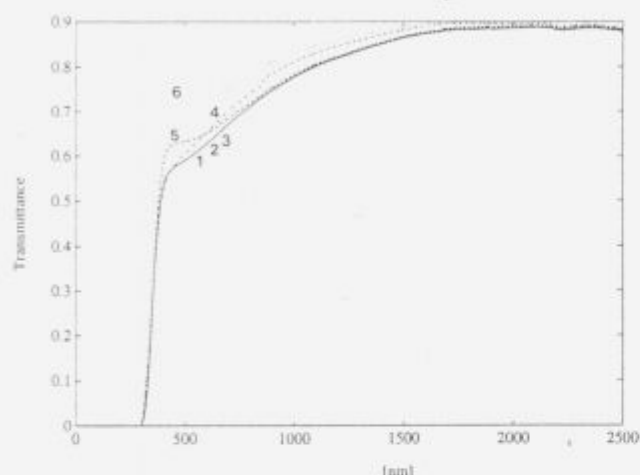
The best sample with only one layer, prepared by addition of 17 mol% of SnO<sub>2</sub> was tested for voltammetric stability. Four hundred sweep mode was applied and CV for initial and last cycle (400<sup>th</sup> cycle) are presented on **figure 2**. The film after cycling looks the same, without any visible changes.



**Figure 3:** X-ray diffraction patterns of CeO<sub>2</sub> powder and thin dip-coatings films heated at 500°C: a) pure CeO<sub>2</sub>, b) CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> = 1, 1-powder, 2-films.

**Slika 3:** Rentgenski difraktogrami vzorcev, gretih na 500°C: a) čisti CeO<sub>2</sub>, b) CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> = 1, 1-prašek, 2-film.

X-ray diffraction measurement of powders and thin films, heated at 500°C, showed formations of crystalline cerianite. According to X-ray measurements (Figure 3), the addition of SnO<sub>2</sub> did not influence the position of peaks at 2θ = 28.6, 33.34, 47.5, and 56.5, only increased the broadening of diffraction lines with increased amount of SnO<sub>2</sub>, is observed.



**Figure 4:** Transmittance (UV-VIS-NIR) spectra of CeO<sub>2</sub> with different concentrations of added SnO<sub>2</sub>: 1-3.2 mol% SnO<sub>2</sub>, 2-6.25 mol% SnO<sub>2</sub>, 3-9.1 mol% SnO<sub>2</sub>, 4-25 mol% SnO<sub>2</sub>, 5-33 mol% SnO<sub>2</sub>, 6-50 mol% SnO<sub>2</sub>.

**Slika 4:** Transmisijski (UV-VIS-NIR) spektri tankih filmov CeO<sub>2</sub> pri različnih koncentracijah dodanega SnO<sub>2</sub>: 1-3.2 mol% SnO<sub>2</sub>, 2-6.25 mol% SnO<sub>2</sub>, 3-9.1 mol% SnO<sub>2</sub>, 4-25 mol% SnO<sub>2</sub>, 5-33 mol% SnO<sub>2</sub>, 6-50 mol% SnO<sub>2</sub>.

Transmission spectra of CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> > 1 for one layer on ITO cover glass previously treated at 500°C are presented in figure 4. The transmission cut-off in the spectral range at 300-400 nm is observed. Spectra obtained for pure CeO<sub>2</sub> thin films and by addition 17 mol% of SnO<sub>2</sub> are very similar. Calculated solar transmittance T<sub>S</sub> for all samples in the spectral range 0.3-2μm are high (T<sub>S</sub> > 63%). In table 1, T<sub>S</sub> for approximately the same thicknesses of applied pure CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> with 17 mol% of SnO<sub>2</sub> are 20% lower than calculated T<sub>S</sub> of pure ITO on the glass.

**Table 1:** Solar transmittance T<sub>S</sub> of CeO<sub>2</sub> (EC1-3) and CeO<sub>2</sub> with 17 mol% of SnO<sub>2</sub> (EC551-3) on ITO covered glass

Sample	thickness [nm]	T <sub>S</sub> 0.3-2.0μm
EC1	120	0.645
EC2	180	0.655
EC3	560	0.656
EC551	120	0.648
EC552	200	0.665
EC553	560	0.639
ITO	30	0.80

#### 4 Conclusions

Aqueous-based process was successfully used for the preparation of CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> dip-coating films for counter electrode. The best sample obtained at 17 mol% SnO<sub>2</sub> has a very good possibility for the intercalation/deintercalation of Li<sup>+</sup> ions. Cathodic and anodic charge density of 10mC and 22mC was obtained for one- and eight layers, respectively.

#### 5 Acknowledgement

This work was supported by Ministry of Science and Technology, Republic of Slovenia, research contract P1-5012-104-93.

#### 6 References

- 1 C. A. Hampel: *Cerium in the glass industry*, The Glass Industry, 41 (1960) 82-113.
- 2 K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inone and H. Azar: *Electrical properties of ceria-based oxides and their application to oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 52 (1992) 165-172.
- 3 P. Baudry, A.C.M. Rodrigues and M.A. Aegerter: *Dip-coated TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> films as transparent counter electrode for transmissive electrochromic device*, J. Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 319-322.
- 4 U.Lavrenčič Štangar, B.Orel, I.Grabec and B.Ogorevc: *Optical and electrochemical properties of CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings*, Proc. SPIE, 1728-33, (1992).
- 5 Z.Crnjak Orel, B.Orel, M.Hodošček and V.Kavčič: *Conductive SnO<sub>2</sub>/Sb powder: preparation and optical properties*, J. Mat. sci. 27 (1992) 313-318.
- 6 Z.Crnjak Orel, B.Orel and M.Klanjšek Gunde: *Spectrally selective SnO<sub>2</sub>:F film on glass and black enamelled steel substrate: Spray pyrolytical deposition and optical properties*, Solar Energy materials 26 (1992) 105-116.
- 7 U.Lavrenčič Štangar, B.Orel, Z.Crnjak Orel, P.Bukovec and M.Kosec: *Optical and structural properties of SnO<sub>2</sub>:Sb gels and thin films prepared by dip-coating method*, Proc. SPIE, 1727 (1992) 166-178.



## Electrochromism of mixed phosphotungstic acid - titanium oxide xerogel thin solid films

### Elektrokromizem tankih filmov fosfovolframove kisline v kserogelu titanovega oksida

U. Lavrenčič - Štangar, B. Orel, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

*Thin solid films composed of phosphotungstic acid (PWA) incorporated in titanium oxide xerogel have been made via sol - gel route by dip coating technique. Electrochromism of as - deposited films has been studied with the help of cyclic voltammetric (CV) measurements in  $\text{HClO}_4$  electrolyte. In situ UV - VIS spectroelectrochemical measurements have been applied for quantification of optical changes of the films during colouring / bleaching process. With the help of ex situ Near Grazing Incidence Angle (NGIA) reflection spectroscopy it has been demonstrated that electrochromism is related to the intensity change of the W-O-W vibrations indicating redistribution of charges in Keggin's ions.*

*Key words: electrochromism, electrochromic and ion conductive material, in situ spectroelectrochemistry, infrared spectra*

*Po sol-gel metodi in z dip coating tehniko nanašanja tankih plasti smo pripravili stabilne in optično kvalitetne mešane PWA/Ti tanke filme kserogelov na različnih substratih. Tako pripravljene filmi so homogeni in amorfni.*

*Elektrokromizem PWA/Ti smo preučevali s pomočjo cikličnovoltametričnih in kronokulometričnih meritev. Stabilnost filmov v  $\text{HClO}_4$  elektrolitu je dobra (>200 ciklov), interkaliran naboj doseže vrednosti do  $35 \text{ mC/cm}^2$ . In situ UV-VIS spektroeletrokemijske meritve smo uporabili za ovrednotenje optičnih sprememb med obarvanim in razbarvanim (prepustnim) stanjem. Prepustnost se spremeni za ~40% pri filmu z debelino 400 nm, kar pomeni, da je vsebnost vgrajene PWA v mreži Ti-kserogela dovolj velika, da opazimo elektrokromni efekt mešanega sistema.*

*Ex situ NGIA FT-IR spektroskopske meritve na obarvanih in razbarvanih vzorcih so pokazale, da se interkalacija  $\text{H}^+$  ionov iz elektrolita (proces obarvanja) odraža na intenzitetnih spremembah W-O-W valenčnih nihanj Kegginovega aniona zaradi prerazporeditve naboja.*

*Ključne besede: elektrokromizem, elektrokromni in ionsko prevodni material, in situ spektroeletrokemija, infrardeči spektri*

#### 1 Introduction

Electrochromism is described as reversible change of colour of the material under the application of electric current or voltage. Schematically, phenomenon could be visualised as double injection of electrons and ions into the structure of the material. For practical utilisation of the electrochromic effect five layers of materials each of them performing specific function in device are required; trans-

parent electronic conductors<sup>1,5</sup>, electrochromic material<sup>2</sup>, fast ionic conductor<sup>3</sup> and ionic storage material<sup>4</sup>. For attaining transmissive electrochromic device all of the layers have to be optically transparent giving rise to undistorted view through the device. From practical and technological reasons it is wise to reduce number of layers by using material exhibiting combined properties required for functioning of the device, e.g. electronic conductor - ion storage material or electrochromic material - ion conductor.

Phosphotungstic acid ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  - noted PWA) consisting of  $PO_4$  tetrahedra which are surrounded by four  $W_3O_{13}$  sets has been proposed as a candidate which could perform simultaneously as electrochromic material and ion conductor<sup>1</sup>. Tell<sup>2</sup> and Mohapatra<sup>3</sup> exploited electrochromism of PWA by making diffusely reflecting electrochromic device where PWA was used in a powder form. Electrochromic properties of PWA diluted in aqueous solution have been demonstrated by Maheswari and Habib<sup>4</sup>. The corresponding colouring efficiency was found to be  $16.8 \text{ cm}^2/\text{C}$  which is still lower compared to the colouring efficiency of  $WO_3$  ( $51 \text{ cm}^2/\text{C}$ ).

The main drawback which prevents that PWA could be used in transmissive electrochromic devices stems from the fact that beside having strong acidity, it is extremely soluble in water and some organic solvents. Thin films of PWA are unstable in a humid environment and tarnish quickly by absorbing water molecules. Recently, Tatsumisago and Minami<sup>5</sup> succeeded to prepare thin solid films from phosphomolybdic acid (PMoA) inbeded into the  $SiO_2$  xerogel. Films containing 42 wt. % PMoA exhibit conductivity  $3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  at 90 % of relative humidity, but their electrochromic properties have not been investigated yet.

We followed the same approach (5) but PWA was included in  $TiO_2$  xerogel. The main objective of our work was to prepare stable films of mixed PWA/Ti and to demonstrate their electrochromic properties. Beside this, structural features of films and the corresponding gels and xerogels have been elucidated. Finally, near grazing incidence angle FT-IR spectroscopy has been used in order to show in which way the FT-IR spectra of films change upon the inserted charge.

## 2 Experimental

### Preparation of Sols, Gels and Coatings

PWA/Ti sols were prepared by diluting 1 g of phosphotungstic acid PWA (Fluka) in 20 ml of 2-methoxy-ethanol (Fluka). Titanium isopropoxide (Aldrich), which served as a precursor leading to a host material for PWA, was added to this solution. At the first stage the precipitation of titanium was observed which turned over to a clear solution when the molar ratio  $PWA/Ti(OPr)_4 = 0.03$  was achieved. In order to obtain maximum concentration of electrochromic active species (PWA) in the  $TiO_2$  gel matrix the smallest amount of  $Ti(OPr)_4$  (~4ml) assuring a clear and relatively stable solution was used. As prepared sol should be kept dry since it tends to hydrolyse rather easily in a humid environment. The reason of using 2-methoxy-ethanol as a solvent is in slowing down this reaction due to steric effect of a bigger - $OCH_2CH_2OCH_3$  group, whereas in some more common solvents, e.g. ethanol, propanol, isopropanol, precipitation cannot be overcome.

Viscous yellow gels were prepared by removing volatiles on a rotary evaporator at an ambient temperature. For obtaining pure  $TiO_2$  sols, gels and films an analogous procedure was applied to compare properties of both systems.

Coatings were made on the dip coating unit with pulling

speeds up to 5 cm/min. The supporting conductive ITO glass plates ( $\rho_s \approx 100 \Omega/\square$ ) were previously ultrasonically cleaned. Substrates were repeatedly dipped up to 3 times in order to increase the film thickness. Since larger number of dips is not efficient, more viscous sols have to be used to achieve thicker films.

### Instrumental

Thickness measurements were performed on a Surface Profiler Alfa Step 200 having maximal resolution of 5 nm/100 nm.

Cyclic voltammetric and chronocoulometric experiments were done with an EG&G PAR model 273 computer controlled potentiostat - galvanostat, driven by a model 270 Electrochemical Analysis software. A Metrohm type voltammetric cell (50 ml) and a three - electrode system were employed. A working (test) electrode consisted of a roughly  $2 \text{ cm}^2$  ITO / (PWA/Ti) covered glass positioned so that exactly  $1 \text{ cm}^2$  (one side) of it was in a physical contact with an electrolyte solution. A Pt rod served as a counter electrode and  $Ag/AgCl/0.2 \text{ M KCl}$  as a reference electrode. Single scan or multi scan cycling and chronocoulometric measurements were performed within and at potentials +0.4 V and -1.2 V, respectively.

*In situ* UV-VIS spectroelectrochemical measurements were performed on HP 8451 A diode array spectrophotometer with EG&G PAR model 264 A polarographic analyser. Samples with dimensions  $\sim 1 \times 1 \text{ cm}^2$  were accommodated into spectroelectrochemical cell equipped with Pt counter and  $Ag/AgCl$  reference electrode and  $HClO_4$  electrolyte. *In situ* chronocoulometric measurements were done at cathodic potential, i.e. -1.2 V vs.  $Ag/AgCl$  within the spectral range 350 - 800 nm as a function of time.

FT-IR spectra were recorded on a FTS-80 Digilab Spectrometer at resolution  $8 \text{ cm}^{-1}$  (256 scans) equipped with NGIA (Barnes) cell using p-polariser for obtaining LO spectra of thin films deposited on aluminised glass substrate. The incidence angle was  $80^\circ$ .

## 3 Results and discussion

### Electrochemical Investigations

Cyclic voltammetric recordings were performed in order to obtain electrochemical fingerprints of the studied xerogel films as a function of different conditions and parameters. The potential in each measurement was swept from anodic to cathodic region and then reversed to the initial value. A multi-sweep mode was applied to check voltammetric stability of a film (fig. 1). (PWA/Ti) /  $HClO_4$  system revealed a relative increase in peak current density during the initial stabilisation process, whereas only a small change was observed between voltammograms after further 50. and 200. cycles (fig. 1). At cathodic reduction blue coloration is observed (-1.0 - -1.2 V) and bleaching occurs at anodic oxidation (-0.2 - -0.1 V). In spite of the absence of the cathodic peak all the CV measurements were performed in cathodic potentials up to -1.2 V because



further voltage increase produced irreversible film changes.

Electrochemical stability of pure Ti xerogel coating prepared under the same conditions as mixed PWA/Ti films was poor since destroying of the film was achieved already after 10 cycles in  $\text{HClO}_4$  water solution electrolyte. This is surprising because it is known that Ti xerogel film derived from  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  gave stable response and exhibited electrochromic properties<sup>6</sup>.

The dependence of the CV response on the film thickness is depicted in fig. 2. Thicker PWA/Ti films exhibited larger peak current densities but a relative decrease in reversibility. It means that a greater anodic potential has to be applied to achieve a complete bleaching (from -0.45 V for 80 nm to -0.15 V for 430 nm thick film).

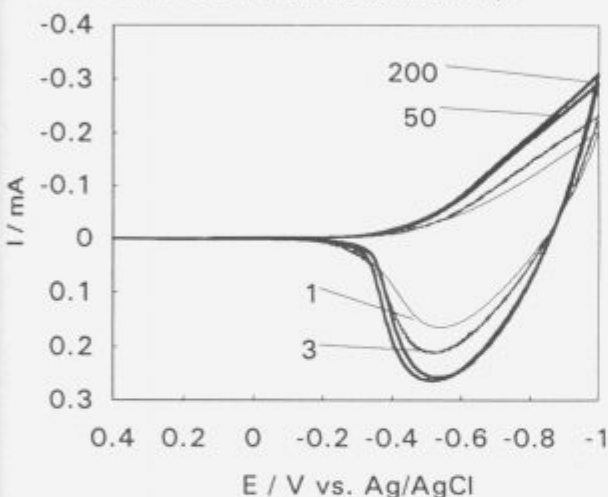


Figure 1. Multi-cyclic voltammograms of a PWA/Ti film (thickness = 135 nm) in 0.001 M  $\text{HClO}_4$ ; number of cycles are indicated, potential scan rate: 20 mV/s.

Slika 1. Ciklični voltamogrami PWA/Ti filma debeline 135 nm v 0.001 M  $\text{HClO}_4$  (1., 3., 50. in 200. cikel); hitrost preleta potenciala: 20 mV/s.

Chronocoulometric measurements were performed at constant potentials, determined from the sweep voltammogram measurements (-1.1 V and 0.4 V). The total charge (Q) loaded or unloaded into or out of a film is recorded as a function of time (t) (fig. 3a). The coulombic efficiency (ratio of anodic to cathodic charge) is smaller with a thicker film and when more concentrated electrolyte is used while the total charge density is larger. In this case, total charge density exceeds 30  $\text{mC}/\text{cm}^2$  in cathodic direction taking into account limiting time (30 s) and 20  $\text{mC}/\text{cm}^2$  in anodic direction (corresponding cyclic voltammogram is shown in fig. 3b).

*In situ* UV-VIS spectroelectrochemical measurements were done to prove the electrochromism of PWA/Ti films since they don't exhibit a long time open circuit memory and therefore the *ex situ* measurements may be difficult to perform. The process of cathodic coloration and anodic bleaching expressed with absorbance changes of the film as a function of applied potential (spectral range 350 - 800 nm) was recorded (not shown here). The potential was swept from 0.4 to -1.2 V and then reversed to the initial

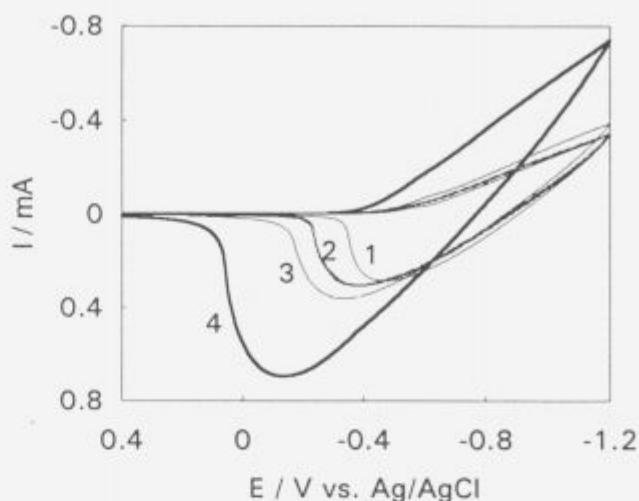


Figure 2. Cyclic voltammograms of PWA/Ti films at different thickness: (1) 80 nm, (2) 135 nm, (3) 255 nm, (4) 430 nm; electrolyte and scan rate: as in fig. 1.

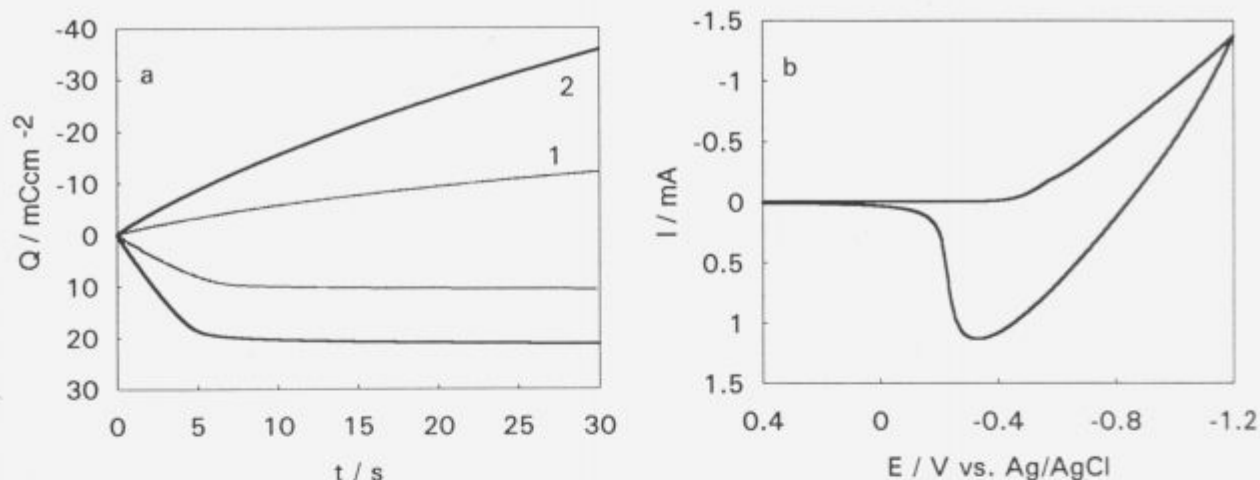
Slika 2. Ciklični voltamogrami PWA/Ti filmov različnih debelin: (1) 80 nm, (2) 135 nm, (3) 255 nm, (4) 430 nm; elektrolit in hitrost preleta potenciala: kot pri sl. 1.

value at the scan rate 20 mV/s. From the absorbance changes in cathodic and anodic scan a relative change in transmittance was calculated yielded about 0.3 for the visible range. A bigger change was expected with *in situ* chronocoulometric measurements since the potential was kept constant at -1.2 V for 60 s (fig. 4). A relative transmittance change (decrease) in the spectral range 350 - 800 nm was determined. Transmission was reduced for about 40% after the application of cathodic voltage to the 400 nm thick PWA/Ti film.

### Spectroscopic Investigations

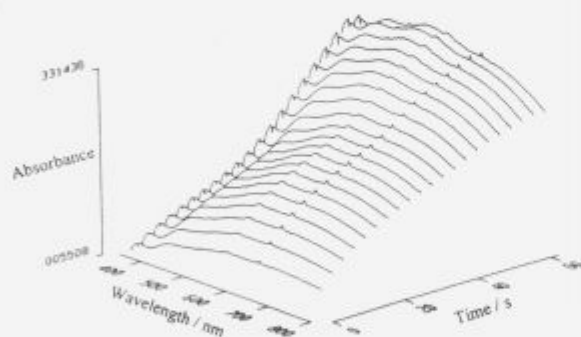
In order to detect spectral changes of intercalated samples the cyclic voltammogram was interrupted at the voltage giving peak current, i.e. at  $U = -1.9$  V for the films deposited on aluminised glass plates and cycled in 0.01 M  $\text{HClO}_4$ . After first removing of the coloured coatings from the electrolytic cell (~1 min) the NGLA spectrum has been recorded (fig. 5-2). The basic features of the NGLA FT-IR spectrum of uncharged sample (fig. 5-1) have been retained except pronounced intensity decrease of the LO modes in the spectral range 800-900  $\text{cm}^{-1}$  was noticed. These modes<sup>7</sup> are assigned to inter and intra W-O-W vibrations involving corner-sharing and edge-sharing oxygen atoms in  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  units, respectively. Moreover, LO mode at 839  $\text{cm}^{-1}$  attributed to the intra  $\gamma$  W-O-W TO mode at 816  $\text{cm}^{-1}$  was shifted to 859  $\text{cm}^{-1}$  while the inter  $\gamma$  W-O-W band at 901  $\text{cm}^{-1}$ , W-O mode at 968  $\text{cm}^{-1}$  and  $\gamma$  P-O at 1066  $\text{cm}^{-1}$  remained nearly undisturbed. Additional band at 1144  $\text{cm}^{-1}$  also appeared which assignment remains unclear.

We could conclude that due to the intercalation of  $\text{H}^+$  ions charges which are contained in Keggin's ions become redistributed in such a way that corner-sharing and edge-sharing vibrations become more polar in respect to the vibrations having pure stretching character ( $\gamma$  W-O).



**Figure 3.** a - Cathodic and anodic total charge density ( $Q$ ) at different PWA/Ti film thickness and electrolyte concentration as a function of time: (1) 255 nm, 0.001 M  $\text{HClO}_4$ , (2) 430 nm, 0.01 M  $\text{HClO}_4$ ; b - cyclic voltammogram corresponding to chronocoulometric curve a-2, potential scan rate: 20 mV/s.

**Slika 3.** a - Katodna in anodna celotna gostota naboja ( $Q$ ) za PWA/Ti film kserogela pri dveh debelinah in koncentracijah elektrolita v odvisnosti od časa: (1) 255 nm, 0.001 M  $\text{HClO}_4$ , (2) 430 nm, 0.01 M  $\text{HClO}_4$ ; b - ciklovoltamogram, ki ustreza kronokulometrični meritvi a-2, hitrost preleta potenciala: 20 mV/s.



**Figure 4.** *In situ* chronocoulometric measurement of PWA/Ti film (thickness = ~400 nm).

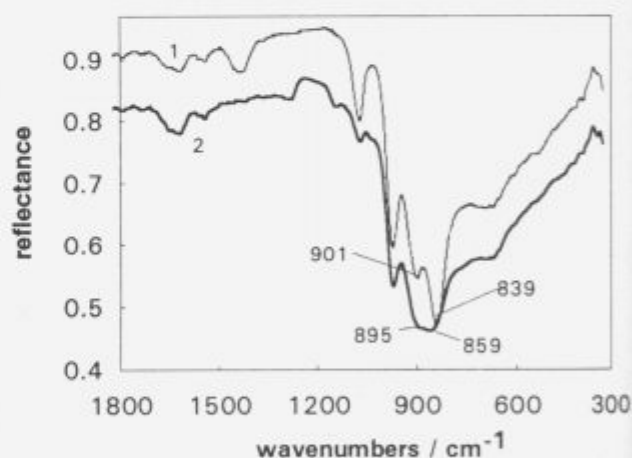
**Slika 4.** *In situ* kronokulometrična meritev PWA/Ti filma debeline ~400 nm.

Reversibility of the colouring / bleaching process was verified by leaving the coloured sample in the NGIA cell and measured again after 10 min. Discoloration was accompanied by regaining initial intensity of the LO bands characteristic for the uncoloured PWA/Ti film.

#### 4 Conclusions

Stable mixed PWA/Ti xerogel films have been made via sol-gel route by dip coating technique. Films exhibit excellent optical quality and are characterised with homogenous and amorphous structure.

Optical density changes which were observed during colouring and bleaching cycles were about 40% (in transmission) indicating that the concentration of the incorporat-



**Figure 5.** FT-IR NGIA spectra of bleached (1) and coloured (2) PWA/Ti film in the spectral range 1800 - 300  $\text{cm}^{-1}$ .

**Slika 5.** FT-IR NGIA spektra razbarvanega (1) in obarvanega (2) PWA/Ti filma v spektralnem območju 1800 - 300  $\text{cm}^{-1}$ .

ed PWA in Ti xerogel matrix was sufficient for obtaining electrochromic effect of the mixed films. Electrochemical stability of the (PWA/Ti) /  $\text{HClO}_4$  is very good (> 200 cycles) with intercalated charge up to 35  $\text{mC}/\text{cm}^2$ .

NGIA FT-IR spectroscopic studies performed *ex situ* on coloured and bleached films revealed that intercalation of  $\text{H}^+$  ions is related to the changes of intensity of the W-O-W stretching vibrations of Keggin's ions, indicating redistribution of charges.

## 5 References

- <sup>1</sup> C. G. Granqvist, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 479.
- <sup>2</sup> B. Tell, S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* 33 (9) (1978) 837.
- <sup>3</sup> S. K. Mohapatra, G. D. Boyd, F. G. Storz, S. Wagner, F. Wudl, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 805.
- <sup>4</sup> S. P. Maheswari, M. A. Habib, *Sol. Energ. Mater.* 18 (1988) 75.
- <sup>5</sup> M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 484.
- <sup>6</sup> M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez, J. Livage, *Mater. Sci. Eng. B3* (1989) 203.
- <sup>7</sup> C. R. Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 207.



## Vakuumska ploskovna izolacija - Kovinska alternativa ekološko oporečnim izolacijskim penam

### Vacuum thermal insulating panel - Metal alternative for blown foams containing CFC compounds

V. Nemanič, IEVT, Teslova 30, Ljubljana, Slovenija

*Predstavljene so ocene o tehnoloških možnostih realizacije in potencialnih prednostih sodobnejših izolacij, ki so po toplotni prevodnosti učinkovitejše in ekoloških merilih sprejemljivejše. Primerjava lastnosti kaže, da bodo za intenzivnejšo izolacijo naprav posebno zanimive t. i. vakuumske izolacije. S tem imenom so mišljene izvedbe, pri katerih je med stenama, bodisi med podporjem ali nasutjem, znižan tlak. Skrbneje je obdelana izvedba, kjer podporje predstavljajo diskretni distančniki, potreben pa je visoki vakuum. Analiza prispevkov sevanja, kondukcije in konvekcije kaže, da bi bil panel z visoko izolativnostjo zanimiv izolativni element. Današnje napovedi uporabnosti temeljijo še na skromnih praktičnih izkušnjah. Omejitve se kažejo predvsem pri ceni in neovladanih robnih pojavih, ki znatno znižujejo vrednost izolativnosti zaradi samega pravokotnega prevajanja.*

*Ključne besede: vakuumski izolacijski panel, učinkovitejša izolacija, ekološka primernost.*

*Theoretical aspects and technological possibilities for realization of new types of evacuated insulation, more energy efficient and environmentally acceptable, are given. Three main contributions to heat transfer are compared: radiation, conductivity and convection of residual atmosphere. From this analysis it can be seen that low pressure and vacuum insulating elements will find application in devices, where their energy efficiency is mainly determined by heat flow through the walls. From technological point of view, all novel products can be realized with procedure steps, used in known vacuum practice. Further comparison regarding economic benefits against blown foams, nowadays widely used in insulating industry, can be made when environmental costs of all alternatives are also compared.*

*Key words: vacuum insulating panel, energy efficient element, ecologic benefits.*

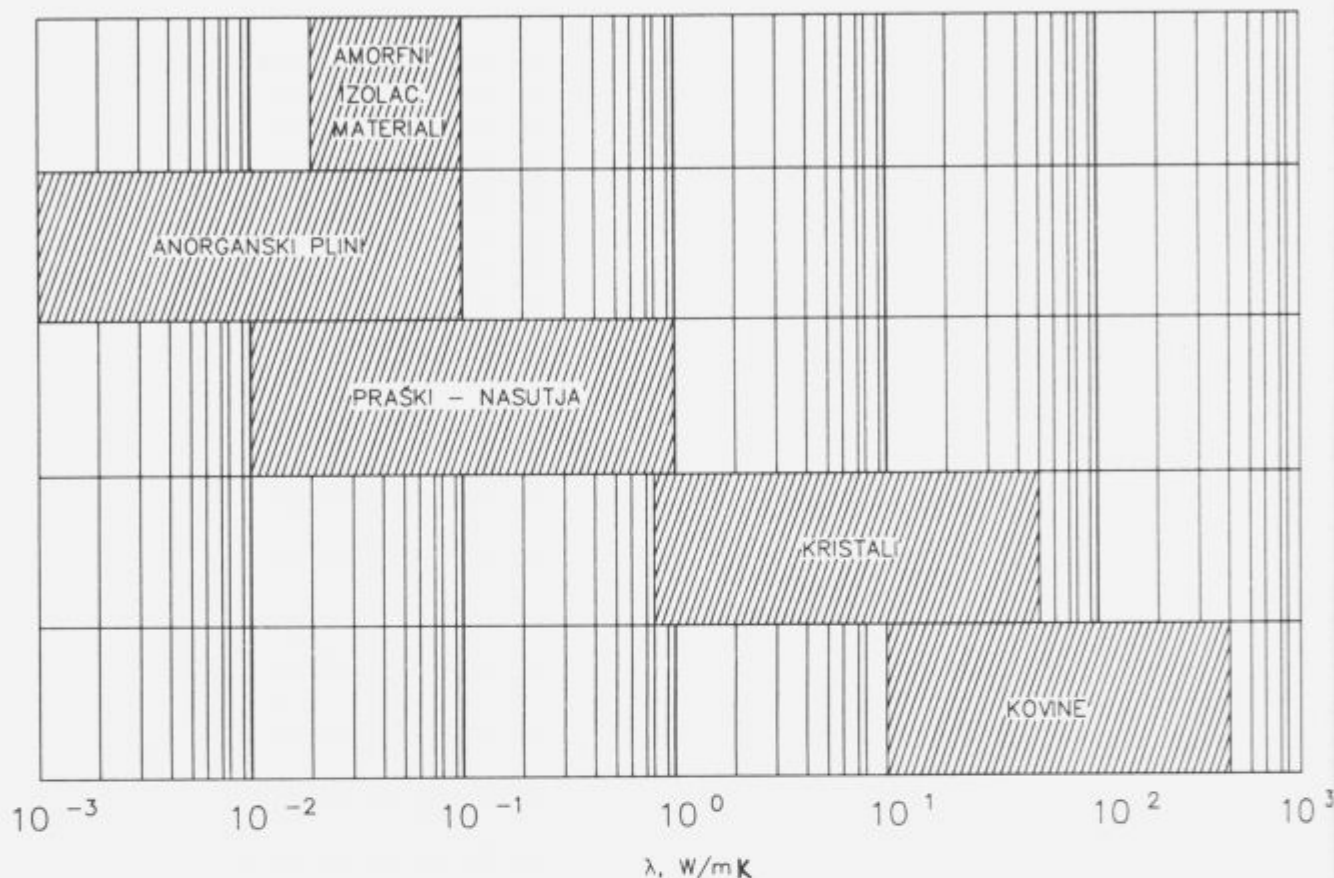
#### 1 Uvod

Velik delež energije, ki jo potrebujemo za ogrevanje, ohlajanje in pri termični obdelavi v tehnoloških procesih, predstavlja v končni fazi strošek, v katerem le redko prepoznamo slabo učinkovitost toplotne izolacije. Širšo uporabo izolacijskih materialov v različne veje človekove dejavnosti je narekovala od začetka sedemdesetih let t.i. imenovana naftna kriza. Zmanjšanje porabe energije naj bi dosegli ob čim manjšem padcu v kvaliteti življenja in izdelkov. Ostrejšim standardom za izkoristek naprav in kvaliteto izolacijskih materialov od gradbeništva do avtomobilske industrije je prva ugodila kemijska industrija z uvajanjem poliuretanskih pen. Njihov stranski učinek se je začel kazati z odkritjem ozonske luknje, za katero pa kratkoročne rešitve še nimamo. Trenutno so okolju povsem prijazni materiali dragi naravni materiali s svojimi poznanimi omejitvami, novi principi in novi materiali pa se le počasi prebijajo v proizvodnjo večjih razsežnosti.

#### 2 Predstavitev izolacijskih materialov

Vsi poznani polni trdni materiali so kot izolatorji neprimerni, saj so njihove prevodnosti kljub dokajšnjim razlikam med njimi, prevelike, **tabela 1**. Bistven napredek dosežemo z preoblikovanjem polnih materialov v strukturo vlaken ali mikrovlaknen (volne) z vlečenjem skozi šobe, ali pa s pripravo polimeriziranih pen. V obeh primerih je gostota materiala nizka. Učinek zmanjšanega prevajanja dosežemo na račun podaljšanja prevodne poti in večjega deleža prevajanja ujetega plina, navadno zraka, <sup>[1]</sup>. Pri penastih materialih ima ujeti plin lahko veliko molekulsko maso, s čimer se skupna prevodnost še dodatno zmanjša. Danes toliko osumljene plinaste spojine CFC (kloro fluoro ogljikovodiki) združujejo kar nekaj sicer dobrih lastnosti: kemijske inertnosti do polimera, vloge penilnega plina med polimerizacijo in veliko molekulsko maso. Možnost priprave pene na mestu uporabe in njene dobre mehanske lastnosti pa so prednosti, zaradi katerih bo prehod na katerokoli alternativo drag in s tehnološkega vidika odklonilen.

**Tabela 1.** Prevodnost trdnih snovi in plinov.  
**Table 1.** Thermal conductivity of solids and gases



Sevanje je v volnah in penah težko določljivi prispevek zaradi vzajemne prepletenosti vseh treh mehanizmov prenosa toplote. Dokler je prisotna konvekcija in predstavlja znaten del, je preučevanje IR emisivnosti manj pomembno. Pri izolativnih panelih, v katerih lahko tlak in sestavo atmosfere spreminjamo, pa postaja izbira materialov z nizko emisivnostjo enako pomembna. Raziskave zadnjih let kažejo, da je izboljšanje izolativnosti v naslednjem desetletju pričakovati predvsem z združevanjem materialov z navedenimi lastnostmi.

### 3 Možne poti za izboljšanje izolativnosti

#### 3.1 Polnenje s težjim plinom

V nadaljnjem tekstu se bomo opredelili na področje, kjer se zahteva boljša izolativnost ob sprejemljivi končni debelini. V gradbeništvu ta kriterij ni primarnega pomena, v izoliranju naprav pa zelo pogosto je. Vse naslednje izboljšave narekujejo kontrolirano sestavo oz. tlak atmosfere v izolativnem panelu, kar lahko zagotovimo le znotraj neprepustne ovojnice. Le to lahko predstavljata steni, med katerima je sicer nameščena izolacija. Najenostavnejša rešitev je, da namesto zraka z molekulskega maso  $M=29$  uporabimo težji plin, ki pa mora ustrezati še ostalim zahtevam, kot nestrupenost, negorljivost ipd.

Kot prvo izboljšavo ekološke primernosti omenimo zamenjavo donedavno uporabljenih CFC z ekološko sprejemljivejšimi plini iz iste družine. Rešitev je dokaj zasilna in te-

melji na predpostavki o manjši aktivnosti plina in zato o šibkejši razgradnji ozona.

Priprava poliuretanske pene z drugim penilnim plinom, npr.  $CO_2$ ,  $M=44$ , se zdi obetavna rešitev, saj je poslabšanje izolativnosti za dobrih 10% moč nadoknaditi ob isti masi zaradi nižje gostote. Tehnološko ta rešitev ni zrela za skorajšnji prenos v proizvodnjo, nakazuje pa tudi višje stroške za isti izolativni učinek.

Pri stekleni volni, vgrajeni med neprepustni steni, se kaže obetavna možnost polnenje z argonom,  $M=40$ . Dosežena je bila za približno 30% boljša izolativnost, [6]. Zahtevana tesnost ovojnice in samo uvajanje argona bosta vplivali na ceno, ki pa naj bi bila, po izglelih, sprejemljiva.

Omenimo še novo polimerno izolacijo, kjer so medprosotori, v katerih je plin, izdelani kot fino satovje. Ovojnica je dvoplastna kompozitna folija (aluminij-mylar), podobna tisti, ki jo uporabljamo danes za pakiranje živil. Polnenje z argonom ali kriptonom  $M=84$  prinese izredno izboljšanje izolativnosti, kar uvršča ta tip izolacije na prvo mesto med dosedaj naštetimi, [6].

#### 3.2 Vakuumske izolacije

Izjemne izolativne lastnosti vakuuma poznamo iz vsakdanjega življenja, saj so klasične Dewar posode nenadomestljive v tako v laboratoriju kot v gospodinjstvu. Njihova velikost je omejena

s trdnostjo steklenih sten, to je na nekaj litrov koristnega volumna. Trenutno je v fazi raziskav kar nekaj tipov izolacije, kjer je učinek povečan s pomočjo evakuiranja, to je na račun zmanjšanja prevajanja plina. Vse našteje variante, ki bodo na kratko opisane, niso "povsem" vakuumske, saj dosežejo v njih izboljšanje izolativnosti že pri delnem znižanju tlaka.

### 3.2.1 Evakuirana praškasta nasutja

Točkasto dotikajoča zrna v nasutih imajo izredno slab termični kontakt, zaradi česar postajajo pri zniževanju tlaka izredno izolativna. Uporaba takšne vrste izolacije je poznana pri plaščih hranilnikov tekočih plinov, kjer je potreben tlak v območju 0,01 mbar. Zniževanje skupne prevodnosti s tlakom je dokaj odvisno od vrste uporabljenega nasutja. Pomembni sta mikroporoznost in emisivnost v UV delu spektra. Posebno dobre rezultate so dosegli z nasutji silikatnih zrn iz diatomej ali umetno pridobljenih podobnih oblik. Sedanje raziskave so potekale na vzorcih, sestavljenih iz tankih kovinskih ali kompozitnih sten, kjer je kovinska folija le v funkciji permeacijske zapore. Tlak zraka je bil znižan na nekaj mbar, [6].

### 3.2.2 Aerogeli

Aerogeli so že desetletja poznane snovi, ki so v zadnjem času postale zanimive kot izolativno sredstvo, sprva predvsem v prozornih sredstvih, kakršne so zasteklitve, [5]. Aerogel iz silicijevega oksida je prozorna penasta snov izredno nizke gostote. Je krhek in vodotopen, zato narekuje primerne postopke priprave in vgradnje. Zaradi izjemno majhnih zaprtih por je izredno izolativen. Do izraza pridejo namreč površinski pojavi pri akomodaciji hitrosti plinskih molekul ob trkih s steno. Učinek je povečan že pri delno znižanem tlaku v območju 100 mbar.

### 3.2.3 Kovinska (visoko) vakuumska ploskovna izolacija

Ta tip izvedbe je pravzaprav edini, v katerem je uporabljen visoki vakuum. Prevajanje razredčenega plina je v molekularnem režimu v primerjavi s sevanjem zanemarljivo, kar uporabljamo v že omenjenih Dewar posodah.

Visoko vakuumska ploskovna izolacija je sestavljena iz dveh tankih, po robu varjenih kovinskih sten, mestoma podprtih z distančniki, ki preprečujejo porušitev strukture zaradi atmosferskega tlaka. Kovinska ovojnica je potrebna zaradi zahtevane tesnosti strukture. Za uporabnika je zanimiva doba delovanja naprave desetletje in več, zaradi česar izpadejo iz izbora omenjene kompozitne ovojnice, ki so uporabne pri višjem tlaku. Sevalni del prenosa toplote je v strukturi majhen zaradi nizke emisivnosti obeh notranjih površin. Prevajanje preko podporja je ob primerni izbiri materialov in konstrukcije prav tako majhno.

#### Deleži sevanja, konvekcije in prevajanja

Toplotni tok med dvema telesoma na različnih temperaturah je za predpostavljene hipotetični vakuum poznan. Izveden je iz Stefanovega zakona za črno telo, korigiran za sivo telo s specifično emisivnostjo, za telo s spektralno odvisno emisivnostjo pa z ustreznim integralom po intervalu, ki ga obravnavamo.

Za oceno jakosti mehanizma sevanja med dvema stenama z enako emisivnostjo  $\epsilon$  v bližini sobne temperature uporabimo Stefanovo formulo:

$$j = \sigma \frac{\epsilon}{(2 - \epsilon)} (T_2^4 - T_1^4) \quad (1)$$

iz katere dobimo za deleže sevanja vrednosti, zbrane v tabeli 2.

**Tabela 2.** Jakost toplotnega sevanega toka med enakima stenama v odvisnosti od emisivnosti  $\epsilon$

**Table 2.** Radiated flux density between equal walls as a function of emissivity  $\epsilon$

$\epsilon$	$j$ [ W / m <sup>2</sup> K ]	material
1	6.12	črno telo
0.85	4.5	steklo
0.22	0.71	nerj.jeklo
0.1	0.3	el. pol. n. jeklo
0.01	0.03	srebro

**Table 3.** Gostota toplotnega sevanega toka  $j$  med stenama z enako emisivnostjo  $\epsilon = 0,01$  pri temperaturni razliki 40K pri različnih temperaturah

**Table 3.** Radiated flux density  $j$  for  $\epsilon = 0.01$  and temperature difference 40K at different temperatures

$T_2$ [ K ]	$T_1$ [ K ]	$j$ [ W / m <sup>2</sup> ]
250	210	0,56
290	250	0,90
330	290	1,35
370	330	1,94
410	370	2,68

Z višanjem temperature oz. večanjem temperaturne razlike med stenama postaja delež sevanja prevladujoč, saj se tako prevajanje kot konvekcija spreminjata linearno. Oglejmo si toplotni tok obravnavane strukture za nekaj temperaturnih nivojev  $T_1$  in  $T_2$  in razpon  $T_2 - T_1 = 40K$  iz enačbe 1. Predpostavili smo emisivnost  $\epsilon = 0,01$ , tabela 2. V celotnem izbranem intervalu je delež sevanja pri majhni vrednosti  $\epsilon$  še v sprejemljivih mejah.

#### Konvekcija

Prevajanje plina med stenama z različno temperaturo je v viskoznem področju pretoka skoraj neodvisno od tlaka. Šele pri tlaku, ko se spremeni režim pretoka od viskoznega k molekularnemu, je padec prevodnosti skokovit, nakar z nadaljnjim redčenjem v molekularnem režimu linearno pada s tlakom. Pri uporabi formul je treba poznati predpostavke o povprečni prosti poti in temperaturi, uporabljene pri njihovi izpeljavi. Za nekaj milimetrov široko režo je prispevek prevajanja plina v molekularnem režimu pretoka v primerjavi z deležem sevanja, zanemarljiv. To nam pokaže izračun po formulah za prevodnost pri nizkih tlakih, [1].

Zmanjšanje prevodnosti nastopi pri poroznih materialih z majhnimi zaprtimi celicami že pri grobem vakuumu, kar izkoriščamo pri aerogelih in nasutih.

**Tabela 4.** Toplotne prevodnosti in gostote znanih izolacijskih materialov in potencialnih novih struktur**Table 4.** Thermal conductivities and densities of today widely used materials and of their alternatives

material	$\lambda \cdot 10^{-2}$ [ W / mK ]	gostota, [ kg / m <sup>3</sup> ]	plin, tlak, [ mbar ]
steklena volna	3,5 - 7	25	zrak
penasti poliuretan	2	30	CFC
stiropor	4,2	35	zrak
steklena volna	2,7	25	argon
penasti poliuretan	2,4	27	CO <sub>2</sub>
celična strukt. v Al/mylar	1	15 - 30	kripton
SiO <sub>2</sub> prah v Al/mylar	0,6	190	zrak, 10
SiO <sub>2</sub> aerogel v Al/mylar	0,5 - 0,7	95	zrak, 100
kovinska str. z dist.	0.57W/m <sup>2</sup> K/panel	cca 3 kg/m <sup>2</sup>	10 <sup>-4</sup>

### Prevajanje-kondukcija

Zmanjšanje kondukcije v penah in volnah dosežemo s podaljšanjem prevodnih poti in njihovo zožitvijo. V vakuumskih izolacijah zaradi trdostnih zahtev in zaradi možnosti črpanja ti dve rešitvi ne odgovarjata. Zanimiva pa so nasutja in diskretni podporniki, v katerih pride med elementi do točkastih kontaktov, ki predstavljajo zožitev (konstrikcijo) prevodnih poti. Po analogiji z električno je toplotna prevodnost dveh dotikajočih se krogel z radijem  $r_0$  enaka produktu premera stične ploskve  $2r_0$  in toplotne prevodnosti materiala  $\lambda_m$ .

$$k_i = 2 r_0 \lambda_m \quad (2)$$

Velikost stične ploskve, oziroma  $r_0$ , je moč izračunati za model elastičnih krogel po enačbi, do katere je po teoretični analizi prišel že Hertz, [2].

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{3(1-\mu^2) F r_0}{4E}} \quad (3)$$

E je elastični,  $\mu$  Poissonov modul, F je sila in  $r_0$  radij krogle.

Pri dotiku dveh krogel ni mogoče rešiti stabilnosti stičnega mesta. Od enostavnejših možnosti minimalnega števila kroglic s stabilno konfiguracijo naredimo oceno za tri objete kroglice in na njih ležečo četrto (mikroizsek gosto zloženih plasti ploskovno centrirane kocke). Izračun velikosti stične ploskve je po formuli (4) možen, če upoštevamo, da se normalna sila razporedi enakomerno na vsa tri stična mesta. Podpor na enoto ploskve je toliko, kot je osnovnih kvadratnih ali heksagonalnih celic.

Med materiali, ki jih smemo vgraditi v visoki vakuum, izberemo tistega, ki ima najmanjšo vrednost produkta iz enačbe (2). Če primerjamo vrednosti k za enako velike kroglice iz različnih materialov, vidimo, da je smiselno izbrati tistega z najmanjšo prevodnostjo  $\lambda_m$ , ki nastopa v produktu kot faktor, elastični in Poissonov modul pa nastopata v enačbi (3) pod tretjim korenem. Poleg stekla so primerni materiali le še nekatere vrste keramike. Izdelava podporja z manjšo prevodnostjo od dveh monoplasti, ki smo jih vzeli za zgled, je možna tudi z zlaganjem "monoplasti" dotikajočih se krogel. Tak način ima prednosti pred nasutjem, saj ostaja dovolj prostora za črpanje do visokega vakuuma. Problematika nasutij je

obdelana za nizektemperaturno področje v [2],[3] in za grob vakuum v [6].

Vsakdo, ki se ukvarja z vakuumskimi spoji, se zaveda, da je dolžina varjenega spoja nekaj decimetrov, s tesnostjo boljše od 10<sup>-10</sup> mbar.l/s resen tehnološki izziv. Visokovakuumska ploskovna izolacija je zanimiva v dimenzijah m<sup>2</sup> in več, torej je za kvadrat s površino 1m<sup>2</sup> potrebnega 4 m zvara. Med tehnikami varjenja nerjavne pločevine debeline med 0.05 in 0.2 mm so v vakuumski praksi uporabljajo: mikroplazemsko, lasersko in točkasto kolutno varjenje. Varjenje v zaščitni atmosferi zagotavlja manjšo možnost pojavljanja vključkov in neoksidirano površino okolice zvara. Desorpcijo s sten in podporja med vakuumiranjem lahko zmanjšamo le s primernim čiščenjem pred vgradnjo in ustreznim vakuumskim procesiranjem.

### 4 Sklep

Industrijska izdelava alternativnih vrst izolacij zahteva natančnejšo analizo stroškov, od cene materialov do optimalnih postopkov procesiranja, za kar je danes na razpolago še premalo podatkov. Stroške je treba opravičiti s prednostmi, ki jih prinašajo v primerjavi z današnjimi vrstami izolacij. Izposojene napovedi [4],[6] kažejo, da bi bile vakuumске izolacije s svojimi prednostmi sprejemljiva alternativa za okolju neprijazne materiale. Napravimo primerjavo med karakteristikami poznanih in novih izolacijskih materialov. **tabela 4.** Ne smemo zamolčati, da so robni pojavi, ki so pri vakuumskih izolacijah dokaj pomembni, upoštevani s pomočjo teoretične napovedi ali iz meritev na modelih. Njihov prispevek postane z večanjem ploskve relativno manjši, dodatno pa ga zmanjšamo s prekrivanjem izolacijskih ploskev, kar uporabljajo tudi sicer pri vseh vrstah izolacijskih elementov.

### 5 Literatura

- 1 M.Wutz, H.Adam, W.Walcher: Theory and Practice of Vacuum Technology, Fridr.Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1989
- 2 Von B. Kluge, R.Knoener: Heat transfer in packed glass spheres at low temperatures, Experimentelle Technik der Physik 31; 2, 1983, str. 169-178
- 3 C.K.Chan, C.L.Tien: Conductance of Packed Spheres in Vacuum, Transactions of the ASME, Aug.1973, str. 302-308



- <sup>4</sup> T.F.Potter, D.K.Benson: Non CFC Vacuum Alternatives for Energy-Efficient Insulation of Household Refrigerators: Design and Use, Proc.42 nd Int.Appliance Technical Conf., Madison, Winsconsin, May , 1991
- <sup>5</sup> A.Nordgaard et.al.:Investigation of flat-plate monolithic silica aerogel collectors, Proc. of Fifth Int. Meeting on Transparent Insulation Technology, 24-26th May 1992, Freiburg, Germany, p.21-24
- <sup>6</sup> K.T.Feldman: Advanced insulations for refrigerated shipping containers, ASHRAE Journal, Feb.1993, str.42-46



## Kontrola čistosti površin kovin med ionskim jedkanjem

### In-situ control of sputter cleaning of metallic and semiconductor surfaces

Peter Panjan, Boris Navinšek in Andrej Cvelbar, *Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 61111*

*Ljubljana*

*Čiščenje kontaminirane oz. oksidirane površine z ionskim jedkanjem smo kontrolirali in-situ tako, da smo merili tok sekundarnih elektronov in hitrost jedkanja. Določili smo optimalne parametre ionskega jedkanja hitroreznega jekla (HSS), ki smo ga pripravili v obliki tanke plasti in v obliki masivnega vzorca.*

*Ion-induced electron emission and sputtering rate were used as a monitor of cleaning process of a contaminated or oxidized surface. Experiments were performed to determine optimum conditions for Ar ion sputter cleaning process of high speed steel (HSS) in form of thin film and bulk material.*

*Key words: ion sputter, ion-induced electron emission, sputtering rate, surface cleanliness*

#### 1 Uvod

S problemom čistosti površin se pogosto srečujemo na številnih raziskovalnih in tehnoloških področjih. Za primer bomo navedli le nekatera:

- znanost o površinah; čista površina je prvi pogoj vsake strukturne analize površin
- polprevodniška industrija; za pripravo VLSI vezij potrebujemo zelo čiste, v nekaterih primerih celo ekstremno čiste površine silicija (npr. termična oksidacija silicija, epitaksijska rast različnih plasti)
- priprava visokokvalitetnih optičnih in metalurških prevlek, kjer je čista površina predpogoj za dobro oprijemljivost plasti
- fuzijski reaktorji; nečistoče, ki izhajajo iz sten reaktorске posode, znižujejo temperaturo plazme.

Absolutno čisto površino dobimo lahko s prelomom polikristalnega agregata ali z razkolom monokristala. Obe operaciji moramo izvesti v ultra visokem vakuumu, tj. pri tlaku  $10^{-10}$  mbar, da preprečimo kontaminacijo površine s plini iz residualne atmosfere.

V praksi pa se najpogosteje zadovoljimo s tehnološko čistimi površinami. Po definiciji so to površine, na katerih je koncentracija nečistoč največ nekaj procentov mono-plasti.

Nečistoče (organske in neorganske) na površini trdne snovi so lahko fizikalno adsorbirani plini (vezavna energija 0.1 do 0.5 eV), kemisorbirani plini (vezavna energija 1 do 10 eV) ali pa tanka plast ene ali več spojin (vezavna energija 1 do 10 eV). Nečistoče se pojavijo na površini materiala najpogosteje med procesom obdelovanja in preoblikovanja (npr. olja, masti), med toplotno obdelavo (npr. oksidi) in kot posledica delovanja reaktivne atmosfere (npr. korozijski produkti), lahko pa so to tudi različni

prašni delci, prstni odtisi in adsorbirana vlaga. Na površinah materialov, torej, v splošnem nastanejo: adsorpcijska plast (nekaj desetink nm), oksidna plast (nekaj 10 nm) in reakcijska plast (nekaj 10 nm).

Postopek čiščenja je odvisen: (a) od vrste nečistoč in stopnje njihove oprijemljivosti na podlago, (b) od zahtevane stopnje čistosti podlage in (c) od vrste podlage.

Prvi korak (ex-situ) čiščenja kontaminiranih površin je kemijsko jedkanje. Bistvo vsakega postopka kemijskega čiščenja je izmenično jedkanje v oksidativni in reduktivni raztopini. Značilen zgled je npr. RCA postopek čiščenja silicijevih rezin, ki ima štiri zaporedne korake jedkanja: (a)  $H_2SO_4:H_2O_2$  (2:1, 10 min,  $T=100-130^\circ C$ ), (b)  $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$  (1:1:5, 10 min,  $T=85^\circ C$ ), (c) HF (od 1:20 do 1:100, 20 s) in (d)  $HCl:H_2O_2:H_2O$  (1:1:6, 10 min,  $T=85^\circ C$ )<sup>1</sup>. S takšnim zaporedjem jedkanja odstranimo s površine večino organskih nečistoč ter tanko plast ( $\approx 5$  nm) silicijevega oksida.

S kemijskim jedkanjem pa nečistoč kot sta kisik in ogljik ne odstranimo v celoti. Poveča se tudi hrapavost vzorca, kar je pogosto zelo kritično (npr. pri čiščenju poliranih orodij, silicijeve rezine za VLSI vezja itd.). Problem je seveda tudi kontaminacija površine materiala po jedkanju. V nekaterih primerih si lahko pomagamo s pregrevanjem v vakuumu (če npr. silicijevo rezino pregrevalimo na  $800^\circ C$ , z njene površine desorbira silicijev oksid, ne pa tudi ogljik).

Pregrevanja v vakuumu, kot načina čiščenja površin, ne moremo vedno uporabiti. Tak primer so podlage iz orodnega jekla, ko ne smemo prekoračiti temperature popuščanja jekla. Učinkovito čiščenje orodnih jekel pa je ključ do priprave kvalitetnih metalurških prevlek s PVD postopki nanašanja. Od čistosti površine je namreč odvisna nukleacija in adhezija plasti.

Zato že vrsto let raziskovalce zanimajo nizkotemperaturni postopki čiščenja, kot sta ionsko jedkanje in jedkanje v vodikovi plazmi. Ionsko jedkanje je standarden postopek čiščenja podlag v večini naprav za vakuumsko nanašanje (PVD) tankih plasti <sup>2,3</sup>, medtem ko je jedkanje z vodikovo plazmo v ospredju zanimanja šele zadnja leta <sup>4-6</sup>.

V nadaljevanju prispevka se bomo omejili samo na ionsko jedkanje. Parametre jedkanja moramo izbrati optimalno, da se izognemo (radiacijskim) poškodbam in povečanju hrapavosti. Pri tem se pojavi vprašanje kako nadzorovati čistost površine med procesom jedkanja. Uporabimo lahko standardne analitske metode, kot so AES, SIMS, ISS, RBS <sup>4,7</sup>, vendar je uporaba le-teh na mestu samem (in-situ) zelo draga, zapletena in nedostopna širšemu krogu raziskovalcev. Zato smo se odločili, da bomo preizkusili metodo, ki temelji na merjenju emisije sekundarnih elektronov med ionskim obstreljevanjem. Ideja temelji na dejstvu, da ioni iz kontaminirane in/ali oksidirane površine izbijejo več elektronov kot iz čistega materiala <sup>8</sup>. Med ionskim čiščenjem se zato tok sekundarnih elektronov zmanjšuje in postane konstanten, ko je površina očiščena.

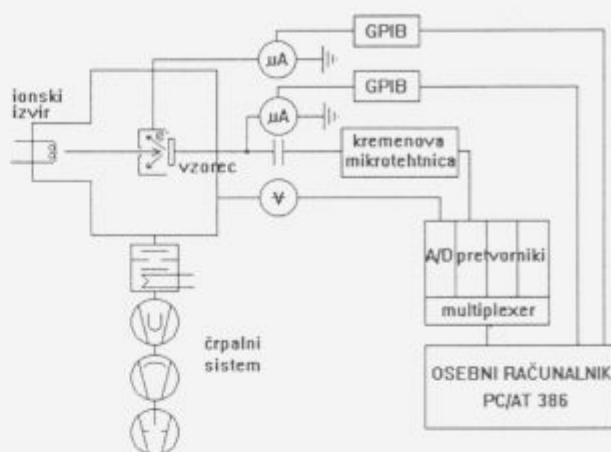
Tanko plast izbranega materiala smo v nekaterih primerih napršili na površino kremenovega kristala. Po nanosu smo plast izpostavili zraku in jo na ta način kontaminirali oz. oksidirali. Sočasno smo merili sekundarni elektronski tok, in tudi hitrost jedkanja, ki smo jo spremljali s kremenovo mikrotehniko. Izhajali smo iz opazovanj, ki so pokazala, da je hitrost jedkanja oksidov manjša od tiste za čiste materiale <sup>9</sup>.

## 2 Eksperiment

Vse meritve smo izvedli v napravi, ki jo prikazuje **slika 1**. Eksperimentalno komoro smo izčrpali z difuzijsko in titanovo sublimacijsko črpalko do tlaka  $10^{-7}$  mbar. Za podlage smo uporabili hitrorezno jeklo v obliki masivnega vzorca in v obliki tanke plasti, ki smo jih napršili na silicijeve rezine ali na poliran kremenov kristal. Za ionsko čiščenje smo uporabili doma izdelan nizkoenergijski (200-500 eV) Kaufmanov ionski izvir. Tok sekundarnih elektronov smo merili z Faradayevo kletko. Tanke plasti smo pripravili z naprševanjem v napravi Sputron, jih izpostavili zraku in šele nato vgradili v sistem, kjer smo jih jedkali. Vsi merilni instrumenti so bili povezani z osebnim računalnikom preko Burr Brown sistema za zajemanje podatkov.

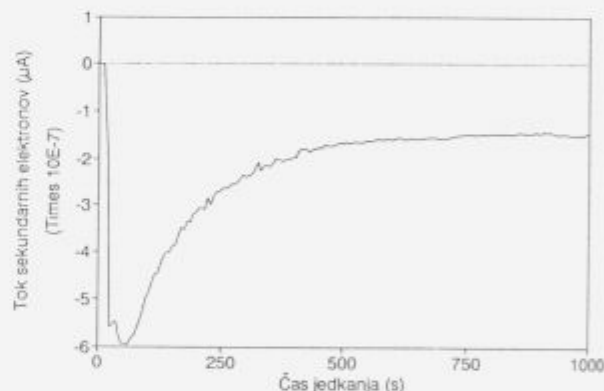
## 3 Rezultati in diskusija

Uporabnost metode za in-situ kontrolo čistosti površine bomo demonstrirali na primeru jedkanja poliranega masivnega vzorca iz hitroreznega jekla BRM 2 in tanke plasti istega materiala, ki smo jo napršili na poliran kremenov kristal. Na **sliki 2** je prikazan tok sekundarnih elektronov, ki so jih iz površine vzorca izbili ioni argona z energijo 400 eV, v odvisnosti od časa jedkanja. Kot vidimo se je tok elektronov ustalil po 560 s jedkanja. Ker je bil tok ionov na tarčo  $30 \mu\text{A}$ , je doza ionov, ki ustreza temu času jedkanja  $0.016 \text{ As}$  (ali  $10^{17}$  ionov). Gostota toka ionov na tarčo pa je bila  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ .



**Slika 1** Shema naprave za merjenje toka sekundarnih elektronov in hitrosti jedkanja med ionskim obstreljevanjem.

**Figure 1** Schematic diagram of the experimental setup for secondary electron emission and sputtering rate measurements.

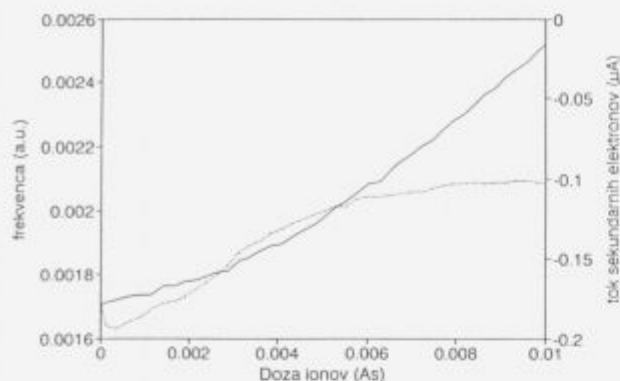


**Slika 2** Tok sekundarnih elektronov v odvisnosti od časa jedkanja, pri obstreljevanju hitroreznega jekla z ioni Ar (400 eV).

**Figure 2** Variation of the total secondary electron current as a function of the sputter time for high speed steel and 400 eV argon ions.

Iz meritev spremembe teže pred in po jedkanju (čas jedkanja je bil 4500 s) smo določili tudi povprečno vrednost koeficienta razprševanja, ki je bil 0.8 atomov/ion. Iz teh meritev lahko ocenimo globino kontaminiranega področja plasti, ki je nekaj deset nm. Tok sekundarnih elektronov je bil  $0.5 \mu\text{A}$ . Koeficient elektronske emisije je torej 0.017 elektronov/ion, kar pomeni da v povprečju šele vsaki 60 ion izbije en elektron.

Na **sliki 3** sta prikazani meritvi toka sekundarnih elektronov in hitrosti jedkanja BRM 2 tanke plasti v odvisnosti od doze ionov argona z energijo 200 eV. Plasti smo napršili na poliran kremenov kristal. Doza ionov, ki je potrebna, da postaneta tok sekundarnih elektronov in hitrost jedkanja konstantna je enaka za obe vrsti meritev



**Slika 3** Frekvenca kremenovega kristala, ki je sorazmerna hitrosti jedkanja (a) in tok sekundarnih elektronov (b) v odvisnosti od doze ionov pri obstreljevanju tanke plasti iz hitroreznega jekla z ioni Ar (200 eV).

**Figure 3** The frequency of quartz crystal (a), which is proportional to sputter rate and secondary electron current (b) of high speed steel as a function of ion dose; the argon ion energy was 200eV.

<sup>9</sup> P. Panjan, B. Navinšek in A. Žabkar, Zbornik referatov simpozija o elektronskih sestavnih delih in materialih, Topolščica (1987) 333

in je v primerjavi z masivnim vzorcem za red velikosti manjša. Razlago za to bo treba iskati bodisi v manjši hrapavosti površine ali preprosto v drugačni pripravi površin.

#### 4 Sklep

Preliminarne meritve toka sekundarnih elektronov in hitrosti jedkanja med ionskim obstreljevanjem, so pokazale, da lahko ti dve metodi koristno uporabimo pri in-situ kontroli ionskega jedkanja. Določili smo optimalne parametre čiščenja vzorcev iz hitroreznega jekla z ionskim jedkanjem.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> M. Maček and I. S. Liu, Proceedings of 21st Inter. Conf. on Microelectronics, Ed. R. Osredkar and M. Hrovat, Bled, 1993, p.323
- <sup>2</sup> E. Taglauer, Applied Physics A 51 (1990) 238
- <sup>3</sup> H.M. Gabriel and K.H. Kloos, Vak.-Tech., 33, 8 (1984) 242
- <sup>4</sup> J. Ramm, E. Beck, A. Zügler, A. Domman and R.E. Pixley, Thin Solid Films, 222 (1992) 126
- <sup>5</sup> P. Raynaud and C. Pomot, J. Vac. Sci. Technol. B 11 (3), Ma/Jun (1993) 699
- <sup>6</sup> M. Mozetič in M. Kveder, Vakuunist 29 (1992) 4
- <sup>7</sup> N. Eguchi, V. Grajewski, H.H. Uchida and E. Fromm, Mater. Sci. and Engineering, A139 (1991) 339
- <sup>8</sup> D. Hasselkamp, A. Scharmann, Vak.-Tech. 31 (1982) 242



# Rekombinacija atomov vodika na površini polikristalinskega bakra

## Recombination of Hydrogen Atoms on Polycrystalline Copper Surface

M. Mozetič, M. Kveder, A. Zalar, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana, Slovenija*

M. Drobnič, *Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, 61000 Ljubljana*

A. Paulin, *Tehniška fakulteta Maribor, Smetanova 17, 62000 Maribor, Slovenija*

*Opisali smo rekombinacijo atomov vodika na kovinskih površinah v klasični in kvantnomehanski sliki. Izračunali smo verjetnost za rekombinacijo atomov vodika na površini polikristalnega bakra. Curek atomov vodika, ki pade pravokotno na bakreno površino, smo aproksimirali z kvantnomehanskim ravnim valom in izračunali prepustnost potencialne jame kemisorpcije vodika za takšen val. Atomi vodika, ki se ne odbijejo na potencialni jami, se ob trkih s steno delno akomodirajo in površino lahko zapustijo samo v obliki molekul. To pomeni, da je prepustnost potencialne jame za ravni val enaka rekombinacijskemu koeficientu. Izračunali smo prepustnost za atome vodika pri različnih kinetičnih energijah. Pri valu, ki ga sestavljajo polienergetski atomi s porazdelitvijo, ki ustreza Boltzmannovi porazdelitvi pri 300 K, je prepustnost 0.187. Izračunani rezultat se odlično ujema z izmerjenim rekombinacijskim koeficientom za atomarni vodik na bakru, ki je 0.19.*

*Ključne besede: Rekombinacija, atomarni vodik, kemisorpcija*

*The recombination of hydrogen atoms on metal surfaces is described both classically and quantum mechanically. The probability for recombination on polycrystalline copper surface is calculated. A beam of hydrogen atoms approaching the surface is approximated with a quantum mechanical wave and the transmission of the potential well of H chemisorption for the wave is calculated. Hydrogen atoms which are transmitted are trapped in the well can leave it only in the form of molecules. This means that the transmission of the well is equal to the recombination coefficient. The transmission is calculated for atoms of various kinetic energies. The average transmission of the well for the polyenergetic atoms according to the Boltzmann distribution function is 0.187. The calculated result is in a good agreement with the measured recombination coefficient for H atoms on copper, which is 0.19.*

*Key words: Recombination, atomic hydrogen, chemisorption*

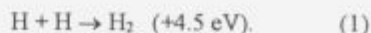
### 1 Uvod

Interakcija atomov vodika s kovinskimi in nekovinskimi površinami je v zadnjih letih pritegnila precej pozornosti predvsem zaradi novih aplikacij nizkotlačne vodikove plazme. Vodikovo plazmo uspešno uporabljamo predvsem za selektivno čiščenje površin, npr. pri odstranjevanju amorfnega ogljika med procesom plazemske depozicije tankih plasti diamanta<sup>1,2,3</sup>, za nizkotemperaturno redukcijo kovinskih oksidov<sup>4,5</sup> in za aktivacijo kovinskih površin pri katalizi kemijskih procesov<sup>6</sup>. Proces rekombinacije atomov vodika na kovinskih površinah je razmeroma slabo poznan, kljub temu, da so rekombinacijske koeficiente za različne materiale merili že v šestdesetih letih<sup>7</sup>. V zadnjem času so ugotovili, da termični

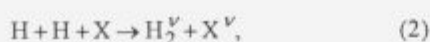
atomi vodika spremenijo površino nekaterih kovin<sup>8,9</sup>. Proces je še posebno pomemben za pravilno tolmačenje obnašanja katalitičnih sond<sup>10,11</sup>.

### 2 Rekombinacija atomov vodika

Rekombinacija atomov vodika je proces, ki ga opiše preprosta kemijska reakcija

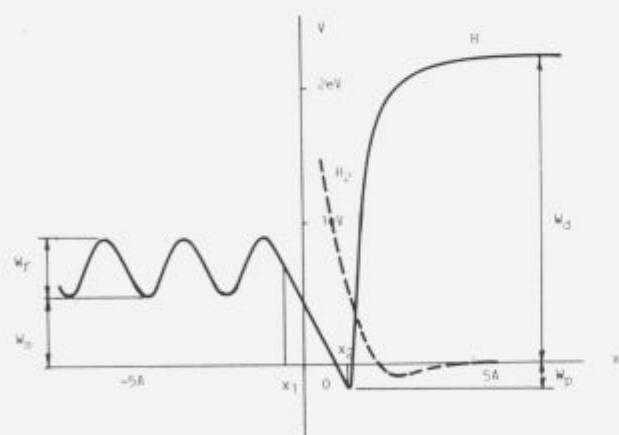


Pri rekombinaciji se sprosti precej energije, ki je enaka vezavni energiji molekule vodika. Zaradi ohranitve energije in gibalne količine mora pri reakciji (1) sodelovati še tretje telo. Reakcijo (1) v plinu torej zapišemo nekoliko drugače:



pri čemer je X poljubna molekula. Večji del sproščene energije pri reakciji si razdelita molekuli H<sub>2</sub> in X v obliki vzbujenih vibracijskih stanj. V plinu verjetnost za rekombinacijo pada s padajočim tlakom in postane pri tlaku 1 Pa v večini primerov zanemarljiva.

Na površinah je tretje telo vedno prisotno, zato lahko v primeru površinske rekombinacije ohranimo enačbo (1). Sproščeno energijo si v tem primeru razdelita nastala molekula H<sub>2</sub> v obliki vibracijsko vzbujenega stanja in površina v obliki povečane notranje energije trdne snovi (višje temperature). Verjetnost za rekombinacijo atoma vodika, ki pade na površino, je odvisna predvsem od trenutne gostote atomov vodika na površini. Verjetnost za rekombinacijo opišemo z rekombinacijskim koeficientom  $\gamma$ , ki je definiran kot razmerje med številom atomov, ki se rekombinirajo na enoti površine v enoti časa, in številom atomov, ki dosežejo enoto površine v časovni enoti. Večina dielektrikov (stekla, keramike, kovinski oksidi) ne veže atomov vodika, ampak kvečjemu molekule (v plitvi potencialni jami fizisorpcije), zato je verjetnost za rekombinacijo majhna. Dejansko je izmerjeni rekombinacijski koeficient za te materiale med 10<sup>-5</sup> in 10<sup>-2</sup>. Velike razlike med izmerjenimi rekombinacijskimi koeficienti za stekla tolmačimo z dejstvom, da je koeficient odvisen od gostote toka atomov na površino. Zaradi majhnega časa bivanja atoma H na površini morata na majhno površino (reda velikosti razdalje med atomi na površini) hkrati pasti dva atoma vodika. Verjetnost za ta proces je v splošnem majhna, narašča pa z naraščajočo gostoto toka atomov vodika na površino.



Slika 1. Potencial za atome (polna črta) in molekule (črtkana črta) na površini polikristalinskega bakra.

Figure 1. The potential for atoms (full line) and molecules (dashed line) on the surface of polycrystalline copper surface.

Popolnoma drugačna je slika rekombinacije atomov na površinah, ki vežejo atome vodika. To so površine tistih kovin, ki kemisorbirajo vodik. Na sliki 1 prikazujemo potencialne razmere na bakreni površini. Za mnoge druge kovine je oblika potenciala podobna, razlika je le v globini in širini potencialne jame in v lastnostih potenciala v trdni snovi. Ničla potenciala je izbrana tako, da ima energijo 0 počasna molekula vodika daleč od površine. Polna črta je potencial za atome, črtkana pa

za molekule. Ker širina in višina potencialne bariere za disociativno kemisorpcijo vodika še vedno nista natančno znani, je črtkana krivulja zgolj približna.

### 3 Izračun rekombinacijskega koeficienta

V kvantni fiziki opišemo tok monoenergetskih atomov z ravnim kvantnomehanskim valom. Gostoti toka atomov na površino ustreza verjetnostna gostota, ki je definirana kot produkt valovne funkcije in njene konjugirano kompleksne funkcije:

$$\rho(v) = \Psi^*(v) \Psi(v). \quad (3)$$

Oblika kvantnega vala se na padcu potenciala na začetku potencialne jame kemisorpcije spremeni. V splošnem se del vala odbije, del pa je prepuščen (za razliko od klasične slike, v kateri se noben delec ne odbije na padcu potenciala). Za kvantitativno analizo prepustnosti potencialne jame in izračun rekombinacijskega koeficienta moramo natančno poznati dejansko obliko potenciala, ki ga čutijo atomi vodika na površini. Za nekatere kovine je ta potencial znan. Potencial za polikristalinsko površino bakra je prikazan na sliki 1. Matematično zapišemo potencial znotraj trdne snovi kot

$$V_1 = W_s + \frac{1}{2} W_f \left( 1 - \cos \frac{2\pi x}{a} \right), \quad (4)$$

kjer je  $W_s = 0.51$  eV energija raztapljanja atomov vodika v bakru<sup>13</sup>,  $W_f = 0.41$  eV aktivacijska energija za difuzijo atomov vodika v čistem polikristalinskem bakru<sup>14</sup>, in  $a = 0.21$  nm je razdalja med (111) ravninami v Cu kristalu.

Na površini ima potencial obliko

$$V_2(x) = \frac{2^{3/2}}{2} (W_d + W_p) \left( \left( \frac{\sigma}{x} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{x} \right)^3 \right), \quad (5)$$

kjer je  $\sigma = 2 r_B 3^{-1/6} = 0.087$  nm,  $W_d = 2.23$  eV je polovica vezavne energije H<sub>2</sub> molekule in  $W_p$  je absolutna globina potenciala (količine so označene na sliki 1).

V vmesnem področju (med  $x_1$  in  $x_2$ , glej sliko 1) je potencial neznan. Zaradi udobnejšega računanja smo potenciala  $V_1$  in  $V_2$  povezali s premico, pri čemer smo zahtevali, da je končen potencial v obeh točkah zvezno odvedljiv.

Potencial ima torej obliko

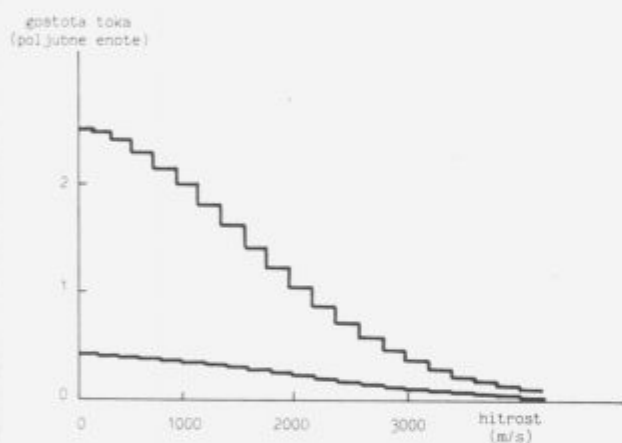
$$V(x) = \begin{cases} V_1(x), & x < x_1 \\ V_2(x), & x > x_2 \\ \alpha x + \beta, & x_1 < x < x_2. \end{cases} \quad (6)$$

Prepustnost potencialne jame, ki jo opisuje enačba (4), smo numerično izračunali. Schroedingerjevo enačbo smo integrirali s standardno metodo Runge-Kutta. Za verjetnostno gostoto vpadnega vala smo vzeli Boltzmannovo porazdelitev



$$\alpha(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (7)$$

Za temperaturo smo vzeli vrednost  $T = 300$  K. Originalno porazdelitev smo aproksimirali s pravokotniki dolžine  $\Delta = 200$  m/s in višine  $v_i$ , ki je kar hitrost na sredini intervala  $\Delta$ . Izračun smo izvedli na celotnem intervalu  $(-a/2, 5a)$ . Za vsako hitrost iz porazdelitve (7) smo izračunali verjetnost za prepustnost potencialne jame. Rezultat je prikazan na **sliki 2**. Zgornja krivulja je aproksimirana Boltzmannova porazdelitev (7). Del vala, ki ga potencial (6) prepusti, je na **sliki 2** osenčen. Verjetnost za prepustnost monotonno narašča z naraščajočo kinetično energijo vpadlih atomov vodika. Pri hitrosti 100 m/s je prepustnost enaka 0.160, pri 3000 m/s pa 0.231. Poprečna prepustnost po celotnem enodimenzionalnem hitrostnem prostoru je 0.187. Izračunana prepustnost potencialne jame 0.187 se odlično ujema z izmerjeno vrednostjo, ki je 0.19<sup>16</sup>.



**Slika 2.** Porazdelitev atomov vodika pri temperaturi 300 K (zgornja krivulja) in del vala, ki ga potencialna jama prepusti (spodnja krivulja).

**Figure 2.** Atomic hydrogen distribution function (upper curve) and the transmitted part of the wave (lower curve).

#### 4 Sklepi

Pojasnili smo katalitično rekombinacijo atomov vodika na površinah kovin, ki kemisorbirajo vodik. S klasično sliko lahko le kvalitativno razložimo rezultate meritev rekombinacijskega koeficienta. Kvantitativne rezultate dobimo z uporabo metod kvantne fizike. V članku smo izračunali rekombinacijski koeficient za ravno površino polikristalinskega bakra. Pri računu smo predpostavili, da se oblika potenciala spreminja samo z razdaljo od površine. S tem smo zanemarili periodično spreminjanje potenciala vzdolž površine. Poenostavitev se zdi upravičena, saj je spreminjanje potenciala vzdolž površine le reda velikosti 0.1 eV, kar je velikostni red manj od globine potencialne jame. Izračunani rekombinacijski koeficient se odlično ujema z eksperimentalnim, ki so ga izmerili drugi avtorji<sup>16</sup>.

#### 5 Literatura

<sup>1</sup> W. Piekarczyk and S. Praver, Role of atomic hydrogen in preventing surface reconstruction and  $sp^2$  bond formation

during chemical vapour deposition of diamond, *Diamond and related materials* 2 (1993), 41.

- <sup>2</sup> C. R. Koetzopoulos, D. J. Economou and R. Pollard, Hydrogen dissociation in a microwave discharge for diamond deposition *Diamond and related materials* 2 (1993), 25.
- <sup>3</sup> M. Mozetič, A. Zalar, M. Kveder and M. Drobnič: On the plasma deposition of diamond films, *Vacuum* 45 (1994), v tisku.
- <sup>4</sup> F. Brecej and M. Mozetič, Reduction of metal oxide thin layers by hydrogen plasma, *Vacuum* 40 (1990), 177.
- <sup>5</sup> M. J. de Graaf, R. Severens, M. J. F. van de Sanden, D. C. Schram, H. J. M. Meijers and H. Kars, Hydrogen atom cleaning of archeological artefacts, *J. Nuclear Materials* 200 (1993), 380.
- <sup>6</sup> M. A. Tas, E. M. van Veldhuizen, R. van Hardeveld and R. A. van Santen, Plasma induced dissociation of NO and oxidation of CO in the gasphase and on metal surfaces, *Proc. Int. Symp. Plasma Chemistry* (1993), 627.
- <sup>7</sup> D. R. Bates and I. Estermann, *Advances in Atomic and Molecular Physics, Vol 3*, Academic Press, New York (1967).
- <sup>8</sup> I. Chorkendorff and P. B. Rasmussen, *Surface Science* 248 (1991), 35.
- <sup>9</sup> M. Mozetič, M. Kveder, T. Mozetič and M. Drobnič: H processing of copper surfaces, *CZ J. Physics* 43 (1993), v tisku.
- <sup>10</sup> F. Brecej, M. Mozetič, K. Zupan and M. Drobnič, Behavior of catalytic probes at low pressure, *Vacuum* 44 (1993), 459.
- <sup>11</sup> M. Mozetič, M. Kveder, M. Drobnič, A. Paulin and A. Zalar, Determination of atomic hydrogen density with catalytic probes, *Vacuum* 45 (1994), v tisku.
- <sup>12</sup> E. Fromm und E. Gebhard, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer, Berlin (1976), 658.
- <sup>13</sup> L. Katz, M. Guinan and R. J. Borg, *Physical Review B* 4 (1971), 330.
- <sup>14</sup> R. I. Hall, I. Čadež, M. Landau, F. Pichou and S. Schermann, *Physical Review Letters* 60, (1988), 337.
- <sup>15</sup> I. Čadež, C. Schermann, M. Landau, F. Pichou, D. Popovič and R. I. Hall, Hydrogen recombination on metals: vibrational excitation of desorbed molecules, *Zeitung f. Physik D*, (1993), 328.
- <sup>16</sup> B. J. Wood and H. Wise, Diffusion and heterogeneous reaction: Catalytic activity of Solids for hydrogen atom recombination, *J. Chemical Physics* 29, (1958), 1416.



## Študij lastnosti pozlačenega kontaktnega materiala Palladec 21 v odvisnosti od obrabe in atmosfere v hermetičnem okrovu

### Examination of Contact Characteristics of Golden Plated Contact Material Palladec 21 to Wear and Various Types of Atmosphere

**L. Koller**, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana, Slovenija*  
**M. Jenko**, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana, Slovenija*  
**S. Spruk and D. Railič**, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana, Slovenija*

*Preiskovali smo vzroke za slabšanje kontaktov iz pozlačenega Palladec 21 v hermetičnih relejih polnjenih v zaprti suhi atmosferi in kontrolirani mešanici vodika in dušika. Pri lasersko varjenih vzorcih subminiaturnih hermetičnih relejev smo zasledovali električno vzdržljivost, spremembo kontaktne upornosti in prebojne napetosti (s Hamlinovo metodo). Po tej metodi smo testirali naključno izbrane vzorce polnjene s suho mešanico zraka in dušika ter vzorce napolnjene z inertno mešanico vodika in dušika (15 % vodika). Rezultati so pokazali, da imajo vzorci, polnjeni z mešanico vodika in dušika, relativno nizko in stabilno prebojno napetost, medtem ko imajo releji, napolnjeni z zrakom, relativno visoko in nestabilno prebojno napetost. Metoda nam nedvoumno pokaže škodljivo prisotnost kisika in vlage v zaprtem okrovu releja, kar se manifestira na povečani kontakti upornosti in povečani obrabi električnih kontaktov. Sestavo plinske mešanice v notranjosti okrova releja pa smo natančneje ugotavljali še s kvadrupolnim masnim spektrometrom za analizo residualne atmosfere.*

*Ključne besede: hermetični miniaturni elektromagnetni releji, degradacija kontaktov, kontakti materiali, kontaktna upornost, prebojna napetost, zaščitna atmosfera*

*Wear of the gold plated Palladec 21 contacts in dry atmosphere and defined mixture of hydrogen and nitrogen gas was studied. Subminiature hermetic relays were taken as samples. Tests concerning the electric endurance and the change of contact resistance as well as the change of the electric strength (using the Hamlin method) were performed. According to the Hamlin method samples filled with both sorts of atmosphere, the dry mixture of air and nitrogen and inert mixture of hydrogen and nitrogen (15 % of hydrogen), respectively, were treated. Relative low and stable electric strength was found for the samples filled with mixture of hydrogen and nitrogen while high and unstable electric strength was obtained when the alternate atmosphere was used. Experiments clearly show the presence of oxygen and water vapour inside the sealed housing of the relay. This fact is manifested as the increasing of the contact resistance and wearing of electric contacts. Residual atmosphere as well as the composition of gas mixture inside the relays was examined with the quadrupole mass spectrometer.*

*Key words: hermetical miniature electromagnetic relays, degradation of contacts, contact materials, contact resistance*

## 1 Uvod

Električni kontakt je stik dveh ali več tokovnih vodnikov, ki na faznih mejah zagotavlja električno kontinuiteto. Pri delovanju hermetično zaprtih miniaturnih relejev pride pri električnih obremenitvah do sprememb na kontaktnem mestu, zaradi česar se zviša kontaktna upornost. Najpogostejši vzrok naraščanja kontaktnih upornosti in lepljenja kontaktov pri prvem vklopu so: nepravilna izbira in obdelava kontaktnih materialov, neustrezna galvanska prevleka, topografija kontaktnih površin ali njihovo onesnaženje, okoliška atmosfera ter tvorba tankih plasti oksidov ali organskih nečistoč<sup>1,2,3</sup>. Mehanske in električne tehnične zahteve kot so dobra toplotna in električna prevodnost, dobra kemična obstojnost, visoko tališče, nizek parni tlak, odpornost proti mehanski obrabi in duktilnost, so pri razvoju relejev narekovale uporabo najkvalitetnejših kontaktnih materialov. Za subminiaturne hermetične releje z nazivno tokovno obremenitvijo 1 A in nazivnimi napetostmi 6, 9, 12, 18 in 24 V smo za električne kontakte izbrali zlitino iz plemenitih kovin francoskega proizvajalca CLAL s trgovsko oznako Palladec 21, ki smo jo galvansko pozlatili (mehka prevleka debeline 1 μm). Zlitina je utrjevalna in korozijsko odporna z odlično vzmetnostjo. Važnejše fizikalne lastnosti za Palladec 21<sup>4</sup> so podane v tabeli 1.

**Tabela 1:** Važnejše fizikalne lastnosti in mehanske karakteristike kontaktne zlitine Palladec 21

gostota pri 20°C / kg m <sup>-3</sup>	11830
področje tališča / °C	1030 - 1130
linearni razteznostni koeficient med 0°C in 500°C / 10 <sup>-6</sup> stop <sup>-1</sup>	14.6 x 10 <sup>-6</sup>
električna upornost pri 20°C / μΩ cm	31 - 34
raztezna trdnost / kg mm <sup>-2</sup>	85 - 110
modul elastičnosti / kg mm <sup>-2</sup>	11500
trdota po Vickersu	340 - 400

## 2 Eksperimentalni del in diskusija

Degradacijo kontaktov v zaprti suhi atmosferi in kontrolirani mešanici vodika ter dušika smo študirali tako, da smo vzorce subminiaturnih relejev testirali na električno vzdržljivost, zasledovali spremembo kontaktno upornosti in prebojne napetosti (po Hamlinovi metodi<sup>5</sup>). Po omenjeni metodi smo testirali vzorce polnjene s suho mešanico zraka in dušika ter vzorce napolnjene z inertno mešanico vodika in dušika (15 % vodika). Rezultati so pokazali, da imajo vzorci, polnjeni z mešanico vodika in dušika, relativno nizko in stabilno prebojno napetost, medtem ko imajo releji, napolnjeni z zrakom, relativno visoko in nestabilno prebojno napetost (po preboju). Rezultati meritev na vzorcih, polnjenih z mešanico vodika in dušika, so podani v tabeli 2.

Metoda nam nedvoumno pokaže prisotnost kisika oziroma ostanka zraka in vlage v zaprtem okrovu releja, kar se

odraža na povečani kontaktni upornosti in po testu življenjske dobe na povečani obrabi električnih kontaktov. Metoda sama je nedestruktivna, kratkostični tok je omejen na 50 μA, dejanski tok ob preboju je 1 mA. Test življenjske dobe ne pokaže škodljivih posledic takšnega kratkotrajnega testiranja prebojne napetosti.

Iste vzorce smo nato testirali na električno vzdržljivost. Kontakti so bili obremenjeni z enosmerno napetostjo 28V, preko ohmskega bremena je tekel tok 1A, hitrost preklapljanja je bila 20 min<sup>-1</sup>, preklpov pa 10<sup>5</sup>. Pri polovici merjencev smo obremenjevali mirujoče (M), pri drugi polovici pa delovne (D) kontakte. Vsi merjenci so uspešno opravili test. Kontaktna upornost pri vzorcih, polnjenih s suhim zrakom in dušikom, je narasla, bila pa je še vedno v mejah, ki jih dovoljuje MIL standard (do 200 mΩ). Kontaktna upornost vzorcev, polnjenih z inertno mešanico vodika in dušika, pa je po testu električne vzdržljivosti pri vseh merjencih ostala ista. Vlago v zaščitni atmosferi subminiaturnih hermetičnih relejev po prenehanju testiranja življenjske dobe smo določali s plinskim kromatografom PERKIN ELMER F17 s kolono Chromosorb 102, ki služi za določanje vode, ogljikovega dioksida in nizkomolekularnih ogljikovodikov<sup>6</sup>. Z metodo plinske kromatografije smo določili količino vlage v zaščitni atmosferi relejev. Nosilni plin je bil argon čistoče 99.9999 %. V vseh posnetih kromatogramih smo opazili visoko vsebnost vode v zaščitni atmosferi hermetičnih relejev (1.2 do 2.5 volumskih odstotkov). Pri teh meritvah je upoštevana tudi kondenzirana vlaga z notranjih sten sestavnih delov relejev. Sestavo plinske mešanice v notranjosti okrova releja pa smo natančneje določali še s kvadrupolnim masnim spektrometrom QS<sup>7,8,9</sup>, ki omogoča analizo plinov do specifične mase m/e=100. Tudi na ta način smo ugotovili visoko vsebnost vodne pare, vodika, kisika, dušika ogljikovega dioksida in par čistilnih sredstev (etanola in trikloretilena), kar prikazuje masni spekter na sliki 1.

Pri študiju vzdržljivosti kontaktov po testu na življenjsko dobo (10<sup>5</sup> preklpov, 1A, 28V) smo nekaj vzorcev s povečano kontaktno upornostjo odprli. Slika 2 prikazuje deformirani kontaktni del releja (preklopni kontakt) po življenjski dobi. Slika je bila posneta z rastrskim elektronskim mikroskopom JEOL JSM35. Za primerjavo je na sliki 3 nedeformiran kontaktni del releja, prav tako po testu na življenjsko dobo.

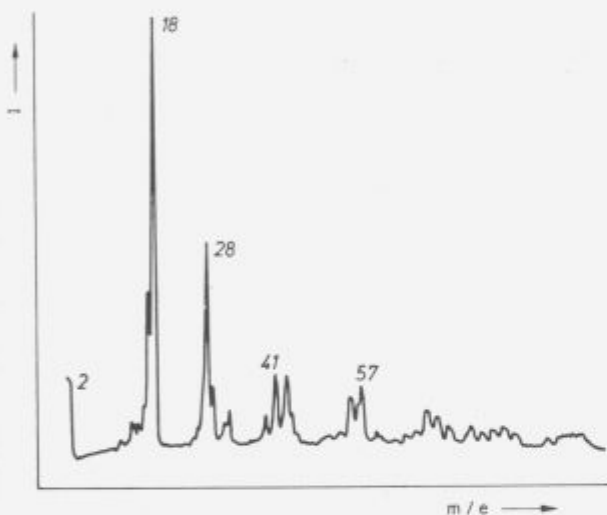
Isti preklopni kontakt (slika 2) smo analizirali še s pomočjo Augerjeve elektronske spektroskopije s spektrometrom ameriške tvrdke Physical Electronics Industries. Slika 4 prikazuje spektrogram analiziranega slabega kontaktnega mesta in njegov fotografski posnetek. Na spektrogramu so vidni vrhovi glavnih elementov Pd, Ag in Au.

## 3 Zaključek

Z analizo zaščitne atmosfere (mešanica zraka in dušika) v naključno izbranih subminiaturnih hermetičnih relejih po testu življenjske dobe (10<sup>5</sup> preklpov) smo z metodo plinske kromatografije in kvadrupolnim masnim spektro-

**Tabela 2:** Rezultati meritev za vzorce polnjene z mešanico vodika in dušika (po  $10^5$  preklonih)

meritev		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
kontaktna upornost $R_k$ (m $\Omega$ )	D	70	80	80	90	80	80	70	80	80	90
	M	80	90	80	80	90	80	80	80	70	100
Hamlinova prebojna napetost (V)		2.5	5.0	4.0	5.0	5.0	4.5	2.5	4.3	4.5	7.5



**Slika 1.** Masni spekter atmosfere iz hermetičnega releja (zrak in dušik) posnet na merjencu po  $10^5$  preklonih po 6 urah - gretja na  $100^\circ\text{C}$ .

**Figure 1.** Mass spectrum from the atmosphere in the hermetical relay (dry air and nitrogen) taken after  $10^5$  operations and 6 hours of heating to  $100^\circ\text{C}$ .

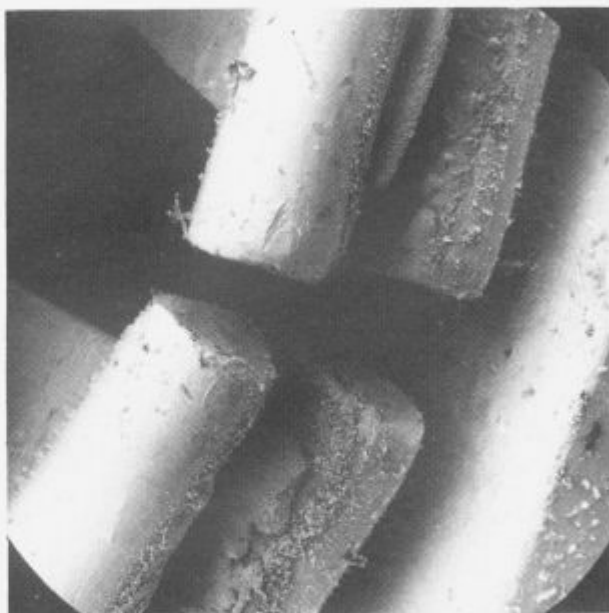
metrom QS ( $m/e=100$ ) ugotovili visoko vsebnost vlage in organskih nečistoč, kar se manifestira kot povečana kontaktna upornost, večja obraba električnih kontaktov in relativno visoki ter nestabilni prebojni napetosti.

V suhi inertni zaščitni atmosferi  $\text{N}_2 - \text{H}_2$  po testu vzdržljivosti ( $10^5$  preklonov) kontakti iz pozlačenega kontaktnega materiala Palladec 21 dosegajo odlične rezultate: kontaktna upornost se ne povečuje, prebojna napetost je nizka in stabilna, obraba kontaktnega materiala pa je zanemarljiva.

Releji z zaščitno atmosfero zrak -  $\text{N}_2$  so bili v vseh treh značilnostih slabši.

#### 4 Viri

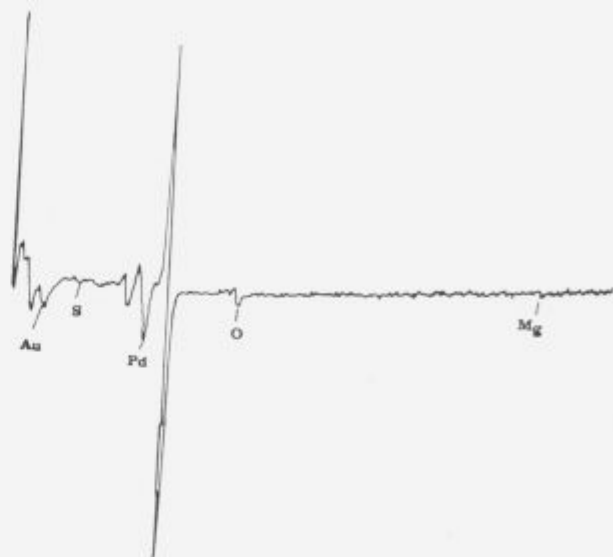
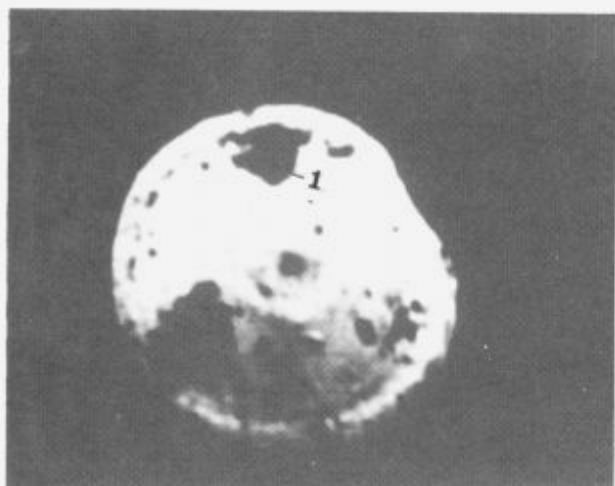
- R. Holm, Electric Contact Handbook, 4<sup>th</sup> Ed., New York, Springer Verlag, 1967.
- M. Antler, IEEE Circuits and Devices Magazine, Vol. 3, No. 2, (1987) str. 8.
- J.G. Davy, Electr. Packing and Prod. (1984) str. 58.



**Slika 2.** Preklopni kontakt iz galvanjsko pozlačenega Palladec 21 po  $10^5$  preklonih v suhi atmosferi zraka in dušika (povečava 62 $\times$ ).

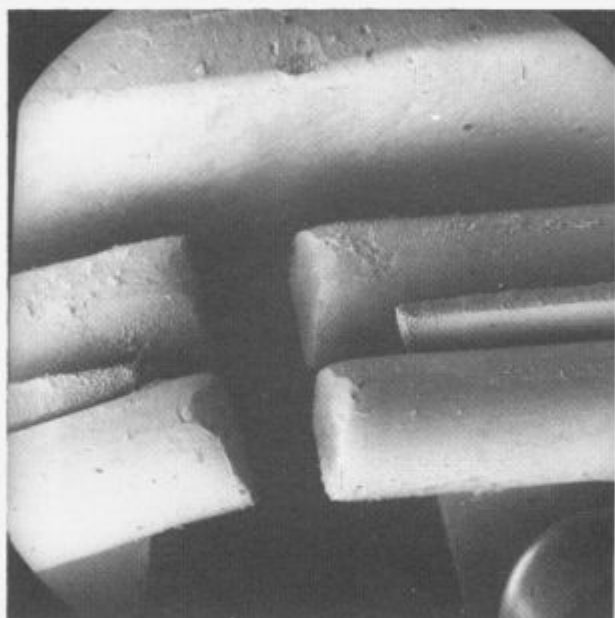
**Figure 2.** Operating contact made of gold plated Palladec 21 after  $10^5$  operations in atmosphere of dry air and nitrogen (magnification 62 times).

- Palladec 21; Dept. LE, Notice C22-71E, CLAL, November 1988, komercialni prospekt.
- Raziskave tehnologije subminiaturnih relejev II. del, IEVT, Poročilo RSS, Ljubljana, 1980.
- G.E. Bainlescu, V.A. Ilie, Stationary Phases in Gas Chromatography (International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 56), Pergamon Press London, 1975.
- L. Koller R. Zavašnik and M. Jenko, Vacuum **43**, 741 (1992).
- M. Jenko, L. Koller and R. Zavašnik, Vuoto **10**, 222 (1990).
- M. Murko Jezovšek, M. Mozetič and N.L. Nagy, Vacuum **43**, 631 (1992).



Slika 4. Augerjev spektrogram analiznega mesta 1 na fotografiji slabega preklopnega kontakta po  $10^5$  preklonih (povečava 40  $\times$ ).

Figure 4. Auger spectrum of bad working contact (spot 1 on the photography) after  $10^5$  operations (magnification 40 times).



Slika 3. Preklopni kontakt iz galvansko pozlačenega Palladec 21 po  $10^5$  preklonih v inertni atmosferi vodika in dušika (povečava 60  $\times$ ).

Figure 3. Operating contact made of gold plated Palladec 21 after  $10^5$  operations in the inert atmosphere of hydrogen and nitrogen (magnification 60 times).

#### Zahvala

Delo je finančno podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Slovenije, Ljubljana.

(Projekt P2-5166-0204-93)

# Interakcija kisikove plazme s polimeri

## Interaction of oxygen plasma with polymers

M. Mozetič, K. Požun, B. Paradiž, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana*

A. Paulin, *Tehniška fakulteta Maribor, Smetanova 17, 62000 Maribor*

*Prikazujemo nekatere rezultate študija interakcije kisikove plazme s površinami polimernih folij. Pri trkih hitrih elektronov s kisikom v plazmi nastanejo aktivni delci kot so  $O$ ,  $O_3$ ,  $O_2^+$ ,  $O^+$ ,  $O_2^*$ ,  $O_3^*$ , ... Vsi ti delci so izredno agresivni do ogljikovodikov. Ko izpostavimo polimer kisikovi plazmi, prihaja do površinske oksidacije. Ker ima polimer majhno toplotno prevodnost in ker se pri oksidaciji sprosti precej energije, se površina polimera močno segreje. Zaradi tega pride tudi do lokalnega pretaljevanja, kar dodatno spremeni površinske lastnosti polimerov.*

*Ključne besede: Polimer, oksidacija, plazma*

*Interaction of oxygen plasma with the surface of a polymer foil has been studied. At the collisions of high energy electrons with oxygen in plasma, active particles including  $O$ ,  $O_3$ ,  $O_2^+$ ,  $O^+$ ,  $O_2^*$ ,  $O_3^*$ , ... are formed. All of them are very aggressive to hydrocarbons. When a polymer foil is immersed into oxygen plasma, the surface oxidation takes place. Since the thermal conductivity of polymer is low and since much energy is dissipated on the surface during the oxidation, the surface temperature becomes rather high. As the consequence, local melting takes place, which additionally changes the surface properties of polymers.*

*Key words: Polymer, oxidation, plasma*

### 1 Uvod

Uporaba polimernih folij v industriji se je v zadnjih letih izredno razmahnila. Med drugim vgrajujemo takšne folije tudi v senzorje vlage. Polimer polietar sulfon je namreč občutljiv na spremembe relativne vlažnosti v okolici. Pokazalo se je, da je gostota vode v polimeru enolično odvisna od relativne vlažnosti v njegovi okolici. Hitrost absorpcije vode je precejšnja. Mikrometer debela folija se navlaži že v eni sekundi.

Količino vlage v polimeru lahko preprosto izmerimo tako, da izmerimo kapaciteto ploščatega kondenzatorja, v katerem je dielektrik polimer. Pri tem pa ne gre brez tehnoloških težav. Na površino folije je potrebno naporiti tanek sloj kovine, ki mora biti prepustna za vodno paro, dobro mora odvajati naboj, posebej pomembna pa je dobra adhezija. Slednjo lahko dosežemo z depozičijo vmesne plasti - med folijo in plastjo inertne kovine naporimo tanek sloj srebra in cinka. Vendar pa je postopek razmeroma zapleten, prepustnost za vodo je majhna, pa tudi dosežena adhezija ni najboljša. Potrebno je izbrati boljše metodo.

Najboljša metoda za doseg odlične adhezije kovine na plastiki je površinska oksidacija polimera. Najnovejša dognanja s področja interakcije ogljikovodikov s kovinami so pokazala, da se molekula ogljikovodika vedno veže (kemisorbira) na površino prek kisikovih atomov<sup>1,2</sup>. Takšna vezava je energijsko najugodnejša.

Površinska oksidacija polietar sulfona je razmeroma zahteven proces. Oksidacija v kisiku pri povišani temperaturi ne pride v poštev, saj je temperatura znehčišča folije prenizka. Edina alternativa je uporaba nizekotlačne kisikove plazme. V nadaljnjem besedilu je kratko razloženo, zakaj je kisikova plazma tako primeren medij za pripravo površine polimerov.

### 2 Nizekotlačna kisikova plazma

V nizekotlačni kisikovi plazmi prihaja pri neelastičnih trkih hitrih elektronov s kisikom do naslednjih fizikalnih procesov:

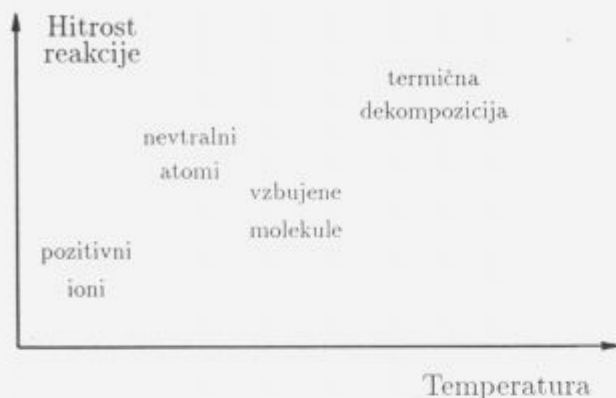
- Disociacija molekul;
- Ionizacija atomov in molekul;
- Ekscitacija atomov in molekul (enoelektronska, vibracijska, rotacijska stanja).

Istočasno se v plinu, posebno na stenah razelektrivne komore odvijajo obratni procesi, to so različne rekombinacije in relaksacije. Ko vklopimo vzbujanje plazme, se v kratkem času vzpostavi ravnovesno stanje. To je odvisno od večih parametrov, najpomembnejši pa so tlak, jakost električnega polja, frekvenca električnega polja, dimenzije razelektrivne komore, materiala, iz katerega je razelektrivna komora in morfološke lastnosti površin. Za nizekotlačno šibkoionizirano RF plazmo so značilni naslednji parametri<sup>3</sup>:

- Tlak  $\sim 10^{-1}$  mbar;
- Temperatura elektronov  $\sim 5$  eV;

- Gostota kisikovih ionov  $\sim 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ,
- Gostota nevtralnih atomov  $\sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ,
- Gostota vibracijsko vzbujenih molekul  $\sim 10^{21} \text{ m}^{-3}$ .

Večina delcev v plazmi je agresivna do ogljikovodikov. Verjetnost za oksidacijo je odvisna od vrste delca, njegove energije in temperature površine. Na **sliki 1** kvalitativno prikazujemo kemijske reakcije v odvisnosti od temperature površine.



**Slika 1.** Nekatere reakcije na površini polimera  
**Figure 1.** Some reactions on polymer surface

### 3 Temperatura površine folije v plazmi

Na površini folije, ki je izpostavljena plazmi, se sprošča precej energije zaradi rekombinacije atomov in ionov, absorpcije UV žarkov in oksidacije. Zato je v splošnem temperatura površine folije, ki je izpostavljena plazmi, višja od temperature substrata. Gostota energijskega toka na površino v nizkotlačni plazmi je reda velikosti  $j \sim 10^4\text{-}10^6 \text{ Wm}^{-2}$ . Razliko temperatur izračunamo iz enačbe

$$\Delta T = \frac{j x_0}{\lambda} \quad (1)$$

kjer je  $x_0$  debelina folije in  $\lambda$  toplotna prevodnost folije (za polietar sulfon je  $\lambda = 0.17 \text{ W/mK}$ ). Temperatura razlika je odvisna od debeline folije in parametrov plazme in je za izbrane gostote energijskega toka prikazana na **sliki 2**. Opazimo, da je za gostejše plazme razlika znatna (reda  $100^\circ\text{C}$ ).

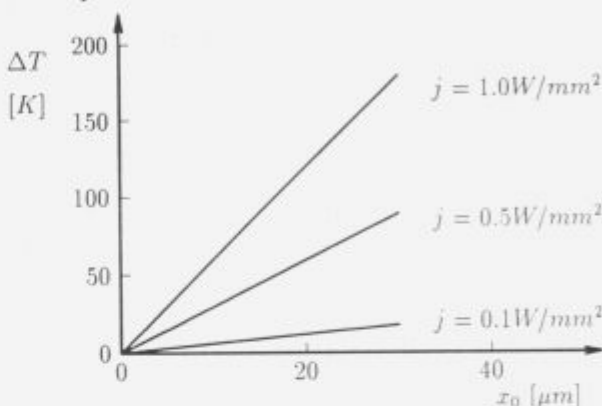
### 4 Tok ionov na površino polimera

Iz **slike 1** je razvidno, da edino kisikovi ioni lahko reagirajo s površino že pri nizki temperaturi. Hitrost oksidacije pri nizkih temperaturah je zato odvisna od gostote toka pozitivnih kisikovih ionov na površino polimera. Gostota toka nabitih delcev na površino je v splošnem definirana kot produkt gostote delcev in poprečne hitrosti delcev.

Gostoto pozitivnih ionov v kisikovi plazmi dokaj natančno izmerimo z dvojno Langmuirjevo sondo<sup>3</sup>. Hitrost ionov na površini je odvisna od padca potenciala med nemoteno plazmo in površino polimera ( $V_s - V_f$ ) in od razmerja med poprečno prosto potjo kisikovih ionov in Debyejevo dolžino v plazmi. Poprečna prosta pot kisika pri tlaku  $10^{-1} \text{ mbar}$  je reda  $10^{-3} \text{ m}$ , Debyejevo dolžino izračunamo iz izmerjene gostote in temperature elektronov v plazmi (pri tlaku  $10^{-1} \text{ mbar}$  je  $\lambda_D \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ , potencialno razliko med plazmo in polimerom pa ocenimo<sup>4</sup>.

$$V_s - V_f \approx \frac{kT_e}{2e_0} \ln \frac{m_+}{2.3m_e} \quad (2)$$

Pri tem je  $T_e$  temperatura elektronov,  $e_0$  osnovni naboj,  $m_+$  in  $m_e$  pa sta masi iona in elektrona. V našem primeru dobimo za razliko potenciala  $\sim 20 \text{ V}$ .



**Slika 2.** Temperaturna razlika med površino polietar sulfonske folije in substratom

**Figure 2.** Temperature difference between the surface of polyether sulphone foil and the substrate

Ker je Debyejeva dolžina precej manjša od poprečne proste poti kisikovih ionov, lahko upravičeno predpostavimo, da večina ionov preleti mejno plast (in s tem padeč potenciala  $\sim 20 \text{ V}$ ) ne da bi doživela trk. Zato je kinetična energija ionov, ki padejo na površino polimera  $\sim 20 \text{ eV}$ . Gostota toka ionov na površino polimera je torej  $j_+ = N \cdot \sqrt{2W/m}$ . Za tipično nizkotlačno šibko ionizirano kisikovo plazmo je gostota toka pozitivnih ionov reda  $10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

### 5 Sklep

Prikazali smo nekaj osnovnih zakonitosti interakcije kisikove plazme s polimeri. Temperatura površine polimera, ki je izpostavljen plazmi, je v splošnem večja od temperature substrata. Ocenili smo temperaturno razliko in ugotovili, da že za folije debeline reda  $10 \text{ mm}$  lahko preseže  $100^\circ\text{C}$ , če le uporabimo dovolj gosto plazmo.

Ocenili smo tudi gostoto toka pozitivnih ionov na površino polimera in ugotovili, da je pri naših plazmah reda  $10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

### 6 Literatura

- <sup>1</sup> A. Bradshaw, 6th Symposium on Surface Physics, Chlum (1993); Cz. J. Phys (1994), v tisku.
- <sup>2</sup> M. Casanin, G. Granozzi, S. Mauro and E. Tondello, 13<sup>th</sup> Europ. Conf. Surface Science, Warwick (1993); Surf. Sci. (1994), v tisku.
- <sup>3</sup> M. Kveder, K. Požun, M. Mozetič, A. Zalar in A. Pregelj, 44. Posv. metal. in kov. gradivih, Portorož (1993); Kovine, Zlitine, Tehnologije (1994), v tisku.
- <sup>4</sup> J. D. Swift and M. J. R. Schwar, Electrical Probes for Plasma Diagnostics, Iliffe Books Co. Ltd. London (1969).



## Razvoj in optimizacija postopka izdelave zaslonov z luminoforom P-53

### Development and optimization of screen deposition technique with phosphor P-53

Lea Županc-Mežnar, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana, Slovenija

Razvili smo postopek izdelave zaslonov za miniaturno katodno elektronko z magnetnim odklonom (MKEM) z visoko ločljivostjo in svetlostjo. Potrebno je bilo optimirati debelino in gostoto nanosa ter porazdelitev velikosti delcev luminiscentne snovi. Izbrali smo luminofor z oznako P-53 ( $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ ), ki najbolj ustreza zahtevam glede obstojnosti pri obremenitvi z veliko gostoto elektronskega curka.

**Ključne besede:** zasloni, miniaturne katodne elektronke, sedimentacijski postopek v centrifugi, luminofor P-53.

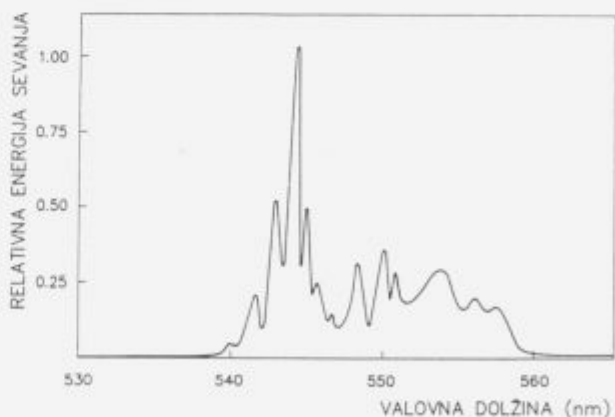
Screen deposition technique was adapted for manufacturing screens with high resolution and brightness for miniature cathode ray tube with magnetic deflection. Thickness and packing density of screen layer as well as particle size distribution were optimized. Phosphor powder P-53 ( $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ ) was chosen due to its good ageing characteristics under high energy electron beam excitation.

**Key words:** screens, miniature cathode ray tubes, centrifugal method, phosphor P-53.

#### 1 Uvod

Na IEVT poteka razvoj in laboratorijska proizvodnja miniaturnih katodnih elektronk, ki se uporabljajo v zahtevnih elektrooptičnih napravah. V dolžino merijo 125 mm, zunanji premer je enak 27 mm, uporabni premer zaslona pa 20 mm. Zaslona je 5-10  $\mu m$  debela plast luminiscentne snovi (fosforja), nanešene na steklen substrat, ki jo vzbujamo z elektronskim snopom. Fosforji so visoko prečiščene anorganske spojine (predpisana je čistost luminescence pure, 99,9999 %), katerim so dodane majhne količine aktivatorjev. Od vrste snovi je odvisno, katero spektralno območje pokriva emitirana svetloba zaslona in kolikšen je izkoristek pretvorbe kinetične energije elektronov v vidno svetlobo. Najpogosteje se uporabljajo fosforji, ki oddajajo rumenozeleno svetlobo, za katero je oko najbolj občutljivejše. Glede na elektronske prehode pri vzbujanju in s tem povezano območje valovnih dolžin, ki jo pokriva emisijski vrh, ločimo dve skupini fosforjev; v prvi so oksidi, silikati in sulfidi s širokim emisijskim vrhom, v drugi pa so lantanidne spojine, **slika 1**, ki izsevajo večino svetlobe pri točno določeni valovni dolžini<sup>[1,2]</sup>.

Pri višjih energijah vzbujanja je potrebno na polprevodno plast fosforja nanesti prevodno plast aluminija,



Slika 1. Sevalni spekter fosforja P-53 ( $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ ).

Figure 1. Spectral energy distribution of phosphor P-53 ( $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ ).

ki je hkrati tudi zrcalo za emitirano svetlobo. Razmeroma groba površina zaslona se najprej prekrije s tanko nitrocelulozno mrenico, tako da dobimo nad njo zvezen sloj naparjenega aluminija. Najpomembnejši elektrooptični last-

nosti zaslonov sta ločljivost in svetlobni izkoristek. Ločljivost zvišujemo s tanjšanjem fosforne plasti, bolj gostim zlaganjem delcev, z izborom fosforja z manjšimi zrni in z ožanjem elektronskega snopa. Svetlobni izkoristek pa je višji pri debelejših plasteh, pri fosforjih z večjimi zrni in pri višjih gostotah elektronskega snopa. Za zaslone, kjer se zahteva visoka svetlost (npr. v letalu), se uporablja fosfor P-53 z ozkim vrhom pri 544 nm, s katerim lahko dosežemo svetlo-sti do  $100\,000\text{ cd/m}^2$ <sup>[3]</sup> in ima, v primerjavi z ostalimi zelenimi fosforji, najdaljšo življenjsko dobo pri visokih tokovnih obremenitvah<sup>[2]</sup>.

## 2 Izdelava zaslonov

Zaslone se lahko izdelujejo po več postopkih: s prosto sedimentacijo, s sedimentacijo v centrifugi, z nanosom suhega fosforja na lepljivo površino substrata ali z elektroforezo. Podatki o samih postopkih so skromni, več je znanega o metodah za karakterizacijo zaslonov. Glede na rezultate zaporednih poskusov smo razvili postopek nanašanja zaslonov v centrifugi, ki je enostaven in omogoča ločitev večjih delcev med samim postopkom. Uporabili smo fosfor Green B-53 proizvajalca Riedel-de Haen z 2-15  $\mu\text{m}$  velikimi delci, srednja velikost delcev je bila 4,5  $\mu\text{m}$ .

a) Sedimentacijski postopek: iz točno določene količine luminiscentnega prahu, elektrolita in veziva se pripravi suspenzija, ki se prefiltrira skozi stekleni filter in nalije v centrifugirko z vgrajenim substratom. Suspenzija se centrifugira 3 minute pri 3000 obr./min.

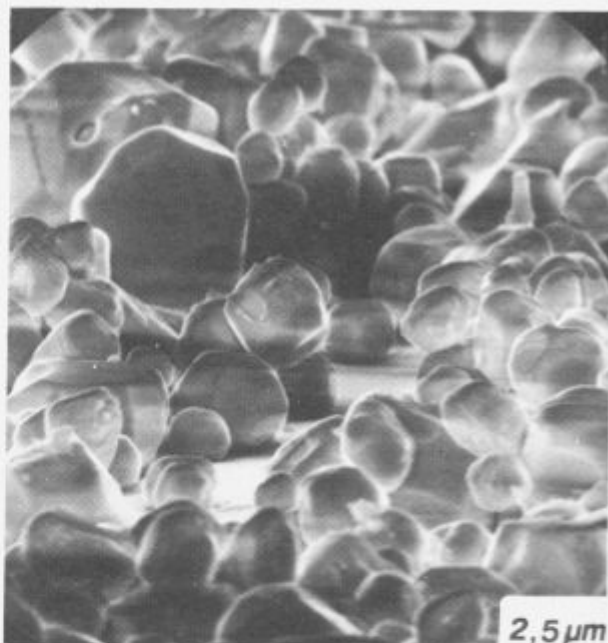
b) Metode za karakterizacijo zaslonov:

- tehtanje suhega luminiscentnega sloja za določitev ploskovne gostote nanosa v enotah  $\text{mg/cm}^2$ ;
- kontrola z optičnim mikroskopom za določitev kakovosti zaslonov (enakomernost debeline, velikost praznih mest). Pri tem se poleg vidne uporablja tudi UV svetloba;
- zaslonom, vzbujenim z UV svetlobo, se s fotoelementom pomeni svetlobni odziv;
- ločljivost zaslonov se določi z merilno testno tarčo (USAF 1951), ki se projicira z belo svetlobo na zaslon<sup>[4]</sup>;
- pri izdelani elektroni se pomeni ločljivost in svetlobni izkoristek, kakor tudi kakovost zaslonov, vzbujenega z elektroni;
- luminiscentni prah in zaslone, izdelani pri različnih pogojih, se pregledajo z elektronskim mikroskopom (SEM).

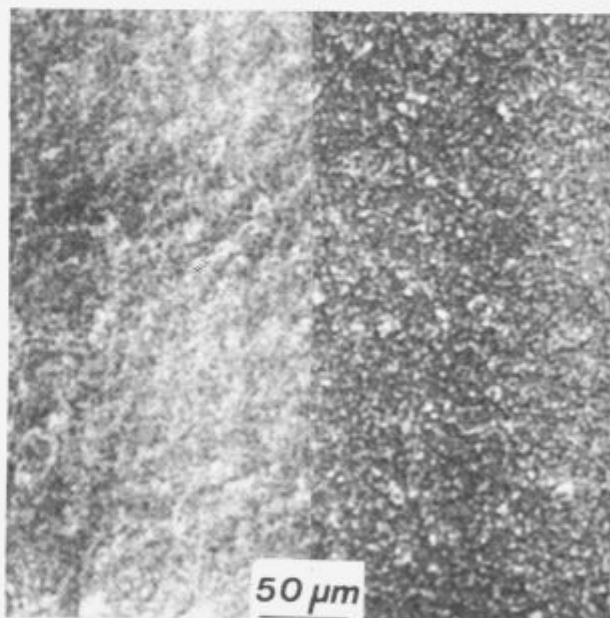
## 3 Rezultati

SEM posnetki fosforja P-53 so pokazali, da ima večina delcev premer do 5  $\mu\text{m}$ , nekaj pa je velikih tudi 10-15  $\mu\text{m}$ , **slika 2**. Ker smo želeli izdelati zaslone z visoko ločljivostjo, smo te delce in hkrati tudi večje skupke separirali s filtriranjem skozi steklen filter. Tako smo dobili tanjši in bolj gosto zloženi nanos, v katerem se je svetloba manj sipala.

S postopnim in počasnim dvigovanjem števila obratov pri centrifugiranju smo dobili bolj gladko površino zaslonov, **slika 3**. Groba površina, v literaturi imenovana tudi pomarančna lupina, ki se opazi pri kontroli zaslonov, vzbujenega z UV svetlobo, je izločilna napaka. Zaradi neenakomerne



**Slika 2.** Posnetek luminiscentnega prahu P-53 ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ ).  
**Figure 2.** SEM image of phosphor powder P-53 ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ ).



**Slika 3.** Prikaz valovite in gladke površine zaslonov, dobljene pri različnih pogojih centrifugiranja.

**Figure 3.** Waved and uniform surface of screens got at different accelerating rates of centrifuge.

debeline in/ali nehomogene gostote nanosa se pri zaslonu pojavi šum, ki zmanjšuje kontrast slike.

Količina veziva v suspenziji vpliva na optični kontakt med delci in s tem na optične lastnosti zaslonov<sup>[5]</sup>, kakor tudi na adhezijo in kohezijo. Pri nizki koncentraciji so bile vezi med delci in podlago ter med samimi delci premajhne, pri visoki koncentraciji pa je prišlo do luščenja luminiscentne plasti, ker so bile vezi v plasti močnejše kot vezi

med plastjo in steklenim substratom, **slika 4**.

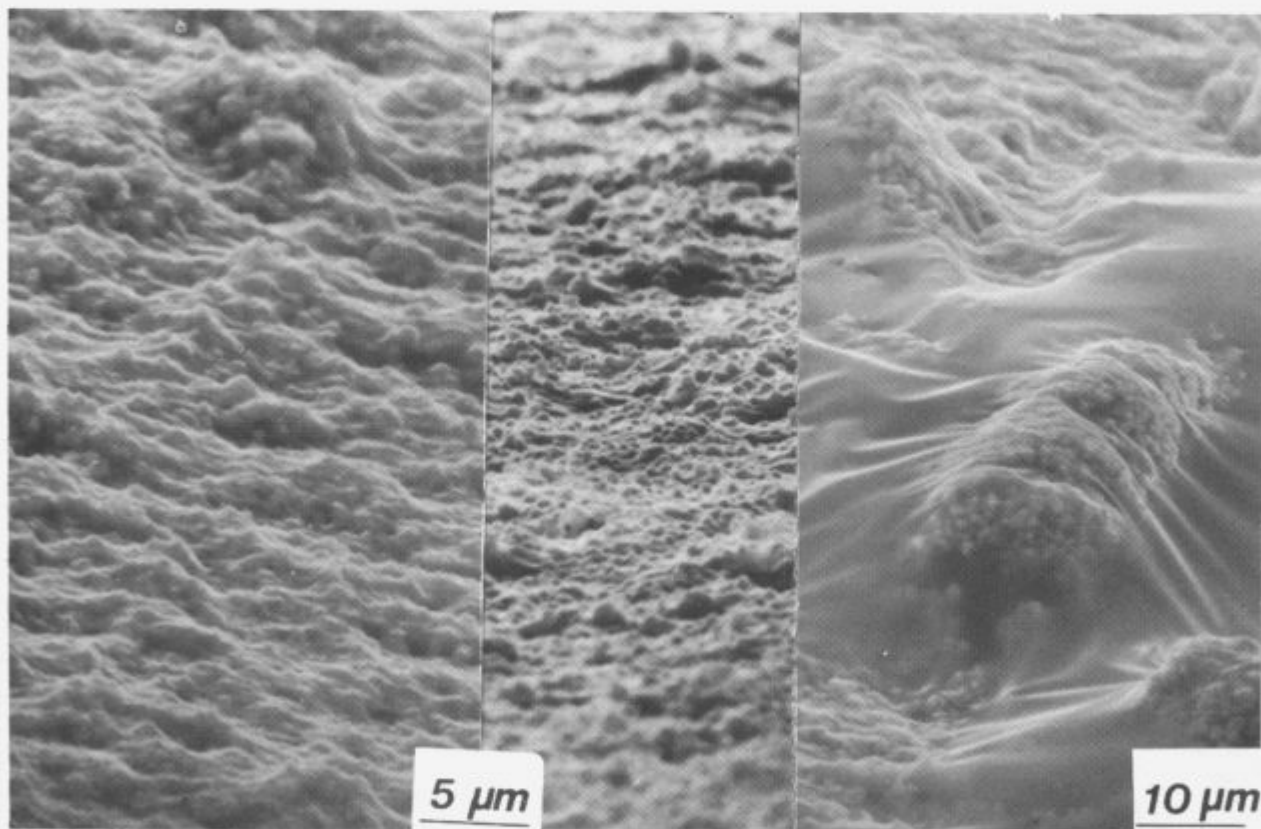
Na ločljivost celotne katodne elektronke vplivata kvaliteta elektronske puške in kvaliteta zaslona. Širino svetlobne črte lahko ponazorimo z naslednjim izrazom:  $d_c^2 = d_p^2 + d_z^2$  [4], kjer je  $d_c$  celotna širina črte pri elektronki,  $d_p$  vsota prispevkov elektronske puške in  $d_z$  prispevek samega zaslona. Z merilno testno tarčo smo pri zaslonu brez aluminija in s ploskovno gostoto nanosa  $1,1 \text{ mg/cm}^2$  določili premer črte okrog  $6 \mu\text{m}$ , ločljivost elektronke pa je bila  $20 \mu\text{m}$ . Dobljeni rezultat za zaslon je primerljiv z novjšimi rezultati v literaturi [4].

#### 4 Sklep

S serijami poskusov smo izbrali parametre za pripravo stabilne suspenzije in pogoje centrifugiranja. Debelino zaslona smo ocenili s tehtanjem in optičnim mikroskopom, s SEM pa smo določili število plasti, gostoto zloženih zrn in porazdelitev velikosti zrn. Zaslone, narejeni po tem postopku, so bili vgrajeni v testno količino MKEM in meritve so pokazale, da ustrezajo tudi strogim elektrooptičnim zahtevam.

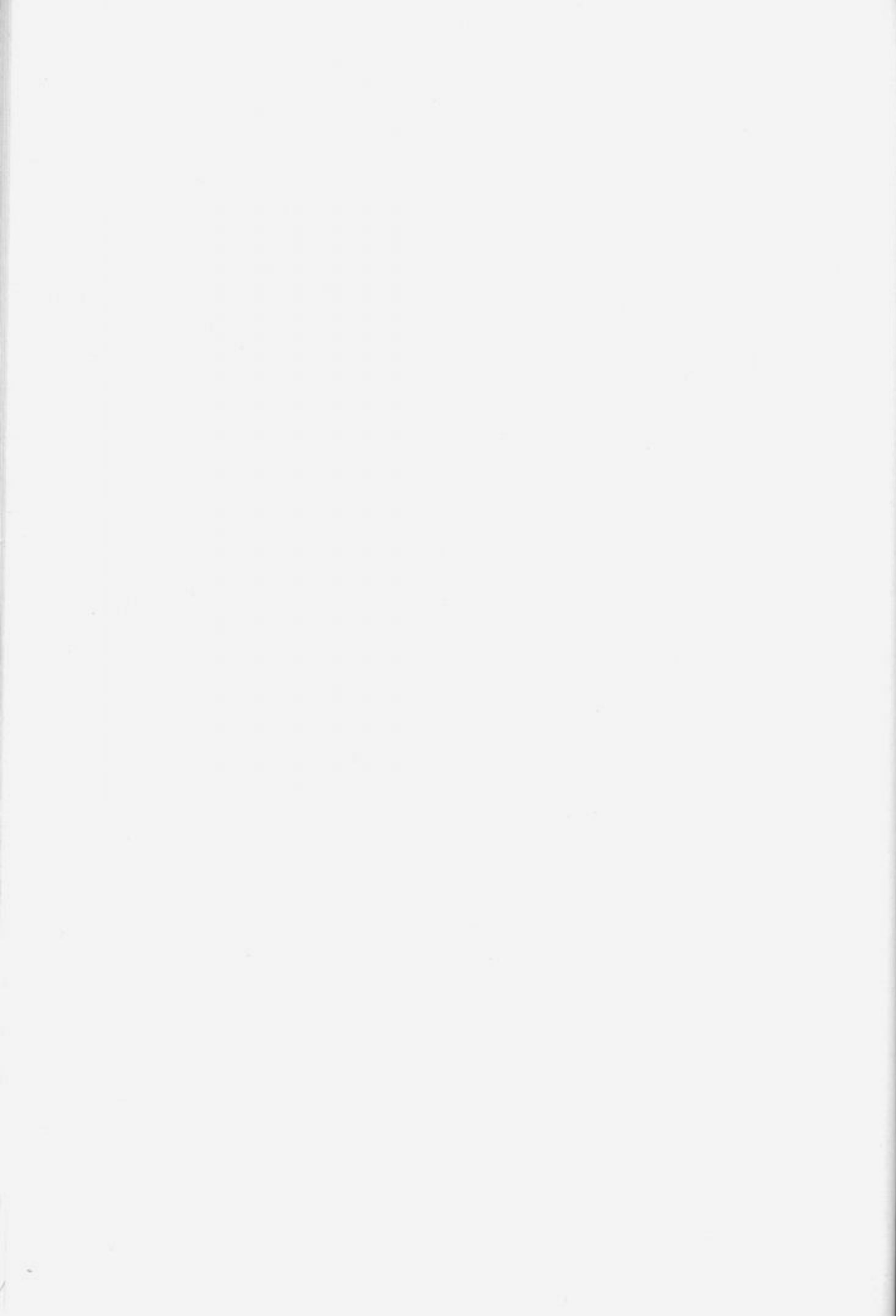
#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> H.W. Leverenz, *An Introduction to Luminescence of Solids*, 136-362, John Wiley & Sons, Inc., New York (1950)
- <sup>2</sup> A. Martin, *Cathode Ray Tubes for Military Applications*, *Advances in Electronics and Electron Physics*, 67, p. 183, Academic Press (1986)
- <sup>3</sup> J.P. Sembely and W.R. House, *Photonics Spectra* 8, 121 (1989)
- <sup>4</sup> E. Sluzky, T. Avalos, K.R. Hesse, *J. of the SID* 1, 3 (1993)
- <sup>5</sup> K. Franz, G. Kochmann and R. Lahmann, *Advances in Electronics and Electron Physics*, 33A, p. 483, Academic Press (1972)



**Slika 4.** Posnetek zaslona, ki je bil po centrifugiranju pomočen v raztopino veziva (levo) ali v vodo (sredina). Pri previsoki koncentraciji veziva se je zaslon luščil; čez oluščen del je napeta nitrocelulozna mrežica (desno).

**Figure 4.** Surface of screen layer dipped into the solution of binder (left) or into the water (middle). Screen layer has poor adhesion at higher binder concentration; nitrocellulose film can be seen over the scale of layer (right).



## Uporaba naporjenih kovin za polprepustna zrcala za avtomobilsko smerno svetilko

### The Use of Evaporated Metals for Semitransparent Mirrors for Automotive Direction indicator Lamp

M. Tasevski \*, *Saturnus-Avtooprema, Letališka 17, Ljubljana*

K. Požun, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana*

A. Demšar, *Iskra Elektrooptika, Ljubljana*

*Namen dela je bil, raziskati uporabo polprepustnih naporjenih plasti za smerno avtomobilsko svetilko. S tem bi se izognili nezaželeni dvojni barvni kombinaciji rumene in bele svetilke in bi ostala samo ena barva. Meritve so pokazale, da je najugodnejše rezultate glede prepustnosti in odbojnosti dosegla zelo tanka plast aluminija. Vendar sama Al plast ni dovolj obstojna in je potrebna še zaščitna plast, ki pa povzroči dodatne svetlobne izgube in sta mogoče enako uporabni plasti NiCr in jekla, ki sta bolj obstojni, vendar imata nekoliko nižjo vrednost sečišča T in R. Velikosti teh zelo tankih plasti je težko meriti in je treba primerjati meritve kremenove tehtnice, dveh profilometrov in meritve prepustnosti in odbojnosti. Optimalna debelina za Al je bila 12 nm, pri T in R 37.5 %.*

*Ključne besede: naporjene plasti Al, Cr, NiCr, optično polprepustni filtri, meritve debeline, prepustnosti in odbojnosti*

*The purpose of this work was to investigate the use of semitransparent thin films for automobile direction indicator lamp. With this we would avoid undesirable double colour combination of yellow and white and only one colour would remain. The measurements showed that maximum results of transmissivity and reflectivity were attained by very thin film of aluminium. However Al film alone is not enough resistant, therefore another protective layer which cause additional light losses is needed. Maybe equal employable would be thin films of Cr and steel which have lower point of intersection of R and T. The thicknesses of these very thin layers are very hard to measure, so it is necessary to compare the measurements of quartz microbalance, two different profilometers and the measurements of transmission and reflection. The optimum thickness for Al is 12 nm at T and R 37.5 %.*

*Key words: evaporated thin films of Al, Cr, NiCr and steel, optical semitransparent filters, measurements of thickness, transmissivity and reflectivity*

#### 1 Uvod

Smoter raziskave je bil, da smerna svetilka na zunanji pogled izgleda belo (svetlo), ko pa gori smerna žarnica pa sveti rumeno. Pri novejših avtomobilih gre za tendenco, da je celotna integrirana zadnja in/ali sprednja svetilka v beli barvi. Za zakritje rumene barve se danes največ uporablja tako imenovana dimljena plastika, ki je mešanica bele in črne plastike. Druga možnost je uporaba optične

mrežice, ki delno skrije rumeno barvo. Tretja možnost je opisana v tem članku. Z naprevanjem tanke, kovinske polprepustne plasti je možno doseči, da se del svetlobe odbije v svetli barvi, del svetlobe pa se prepusti, ko sveti rumena žarnica.

Za naprevanje smo izbrali jeklo, krom in aluminij. Jeklo za enak namen uporablja Hella (nemško podjetje, ki izdeluje svetlobno opremo za vozila), krom je priporočen v

\* sedanji naslov: *Ministrstvo za znanost in tehnologijo, Urad za varstvo industrijske lastnine, Ljubljana*

članku 1 in aluminij v<sup>2</sup>. V literaturi<sup>3</sup> so naslednji podatki za odbojnost za različne kovine: Al 88 %; jeklo 57 %; Ag 93 %; Cr 65 % in Cu 72 %. Ta način še ni v splošni uporabi; delno zaradi relativno drage izdelave in natančnega določevanja debeline pri naparovanju in delno zaradi dvomljive varnosti v cestnem prometu. Če sonce posije na naporjeno polprepustno zrcalo, je odbojnost 50 %, če pa je pokritje samo plastika, je odbojnost le 8 %. V prvem primeru bi bilo možno, da bi bila odbita sončna svetloba močnejša kot svetloba iz smerne svetilke.

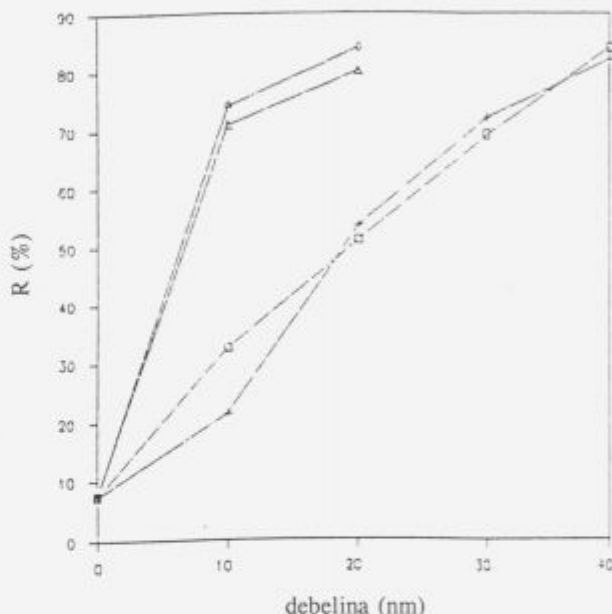
### 2 Izdelava vzorcev

Za vzorce smo uporabili okrogle ploščice s premerom 50 mm debeline 2 in 3 mm iz rumenega polikarbonatnega termoplasta lexan in objektivna stekelca z debelino 1 mm. Vzorce smo naporili s kromom, jeklom, NiCr in aluminijem na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko. Kovine so bile naporjene iz ladjice, debelino pa smo merili z kremenovo mikrotehniko. Dodatno smo merili debelino s profilometrom.

### 3 Meritve debeline

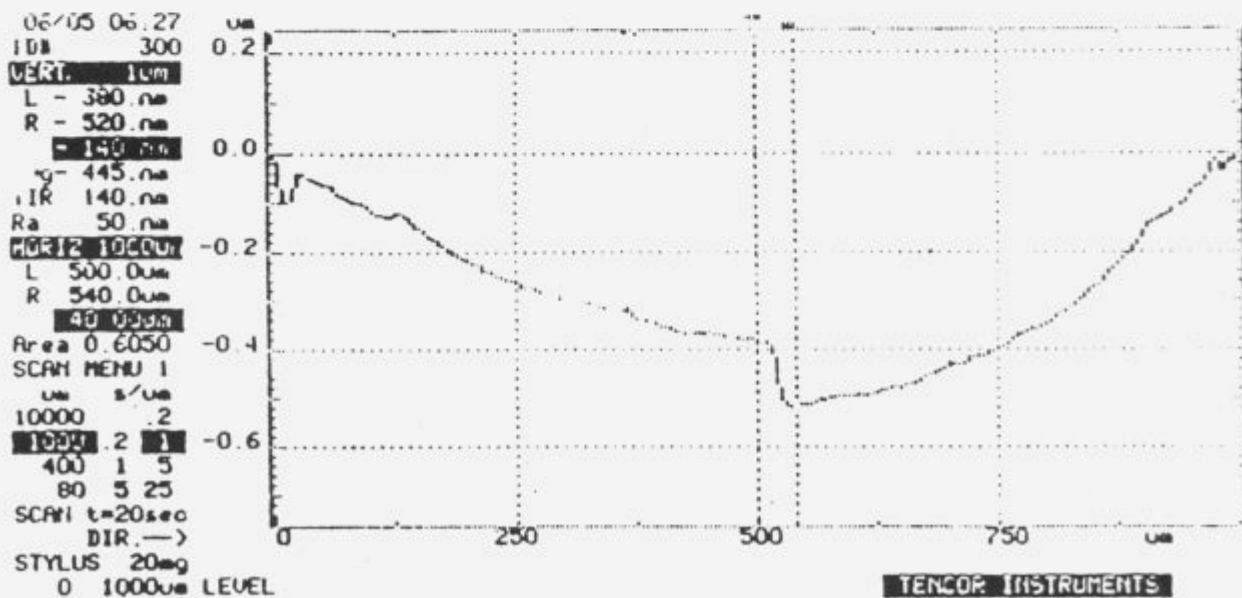
Meritve debeline so zelo pomembne, tako pri ponovljivosti naparovanja, kot pri meritvah prepustnosti in odbojnosti, kjer je edini parameter, na katerega se opiramo. Sama meritev s kremenovo tehniko ni dovolj zanesljiva, ker je postavljena nekoliko stran od vzorcev v vakuumski komori. Vzorcem smo pomerili debelino tudi po naparovanju s profilometrom in sicer tako, da smo merili stopnico na robu ali pa smo naredili razo na sredini vzorca. Meritve na plastiki z dodatno primerjavo rezultatov prepustnosti in odbojnosti so komaj uporabne. Plastika je preveč hrapava in mehka, zato se igla ugrezne v vzorec. Prav tako se med naparovanjem zaradi toplote in zaradi napetosti med podlago in tanko plastjo ukrivi. Ekstremen primer lahko vidimo na sliki 1.

Zato smo kasneje vzorce pripravili v parih in sicer na plastiki in na steklu. Meritve na steklu so se izkazale dosti boljše. Meritve s profilometrom smo izvajali z dvema inštrumentoma, in sicer na IEVT in na inštrumentu Tencor na CEO. Meritve na obeh inštrumentih so dokaj usklajene, kar je razvidno na slikah 2 in 3. Večje so razlike med serijami, kjer naj bi ena serija imela dejansko večjo debelino ali pa je drugače naporjena. Za določitev najverjetnejše debeline je treba uskladiti meritve kremenove tehtnice, obeh profilometrov in meritve prepustnosti in odbojnosti.



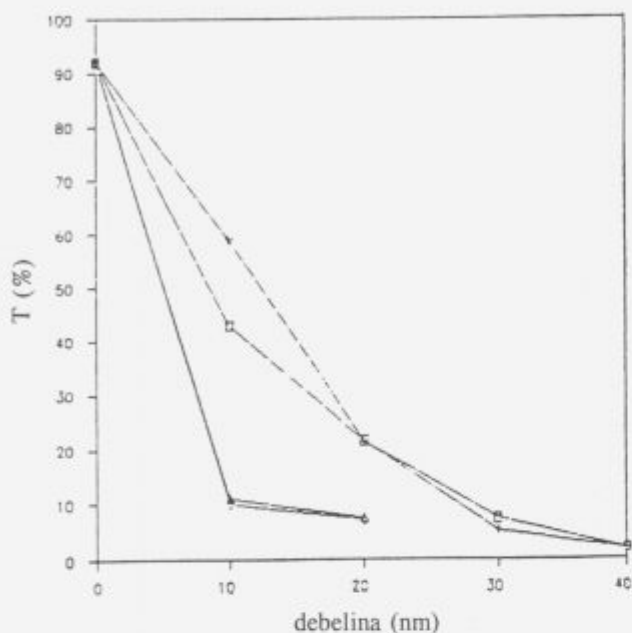
Slika 2: Primerjava meritev debelin na obeh profilometrih; parameter je odbojnost.

Figure 2: The comparison of thickness measurements on both profilometers; the parameter is reflection.



Slika 1: Meritev debeline tanke plasti Cr s profilometrom na CEO. Nominalna debelina, merjena s kremenovo tehniko, je bila 30 nm in s profilometrom 140 nm.

Figure 1. The thickness measurement of Cr thin film on profilometer on CEO. The nominal thickness measured with quartz microbalance was 30 nm and with profilometer 140 nm.



Slika 3: Primerjava meritev debelin na obeh profilometrih na istem vzorcu in med dvema serijama. Parameter je prepustnost.

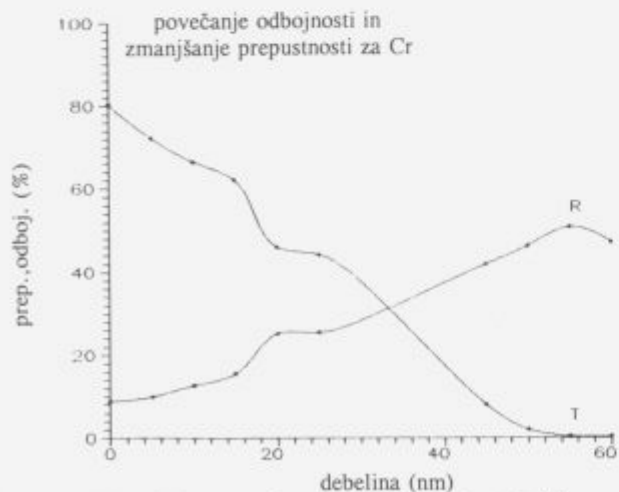
Figure 3: The comparison of thickness measurements on both profilometers and with two series. Parameter is T.

#### 4 Meritve odbojnosti in prepustnosti

Odbojnost in prepustnost smo merili na LMT merilniku v svetlobnem laboratoriju Saturnusa Avtoopreme. Merili smo integralno T in R z uporabo Ulbrichtove krogle, ki dodatno pobere difuzijsko komponento odbite in prepuščene svetlobe.

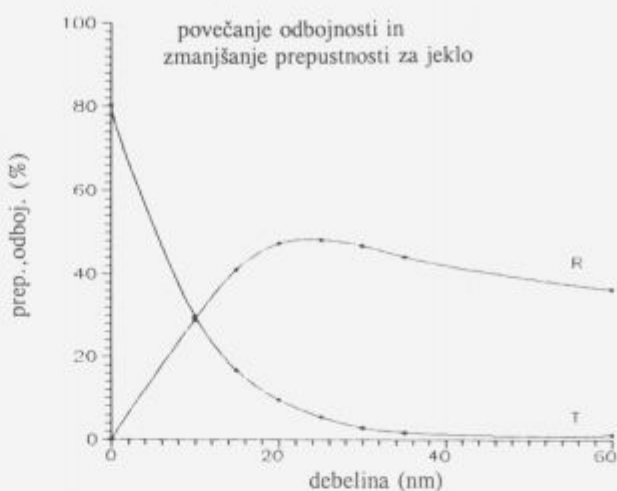
Z naraščajočo debelino prepustnost pada in odbojnost narašča, kar je prikazano na slikah 4-9. Steklo ima nekaj večjo prepustnost, kar izboljša rezultate in je razvidno iz slik 7 in 8.

Na sliki 6 sta prikazani prepustnost in odbojnost na aluminiju, ki je bil naparjen pod kotom  $70^\circ$  v argonovi atmosferi. Taka plast je bolj porozna (4) in upali smo, da



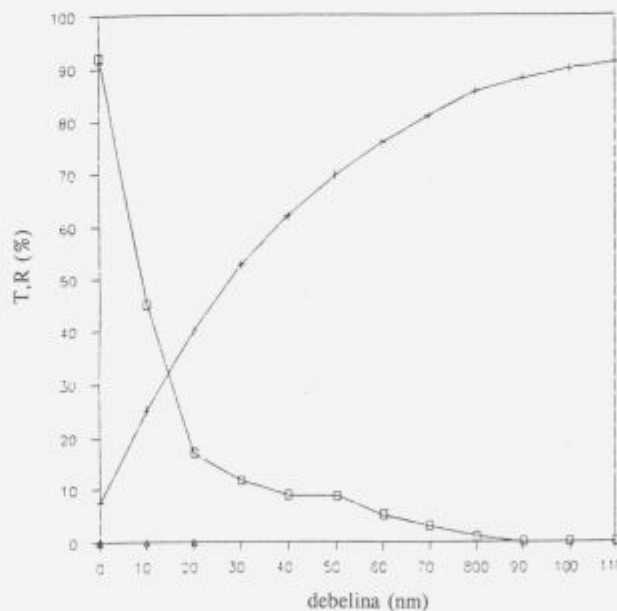
Slika 4. Prepustnost in odbojnost kroma (na plastiki)

Figure 4. Transmission and reflection of Cr on plastic.



Slika 5. Prepustnost in odbojnost jekla (na plastiki)

Figure 5. Transmission and reflection of steel on plastic.

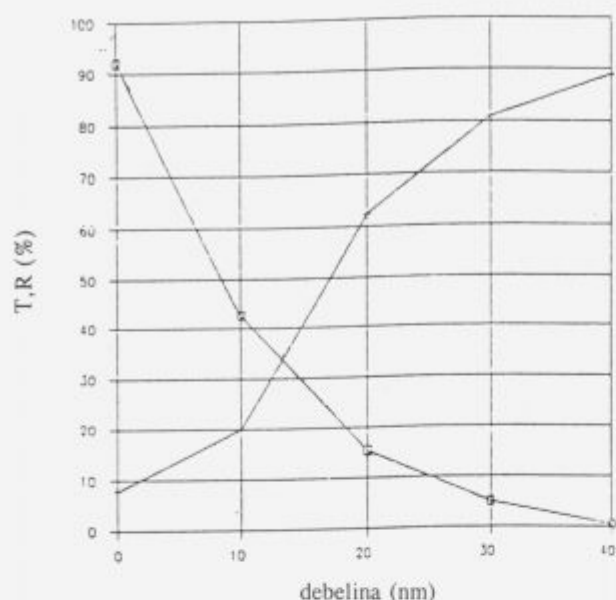


Slika 6. Prepustnost in odbojnost Al, ki je bil naparjen pod kotom  $70^\circ$

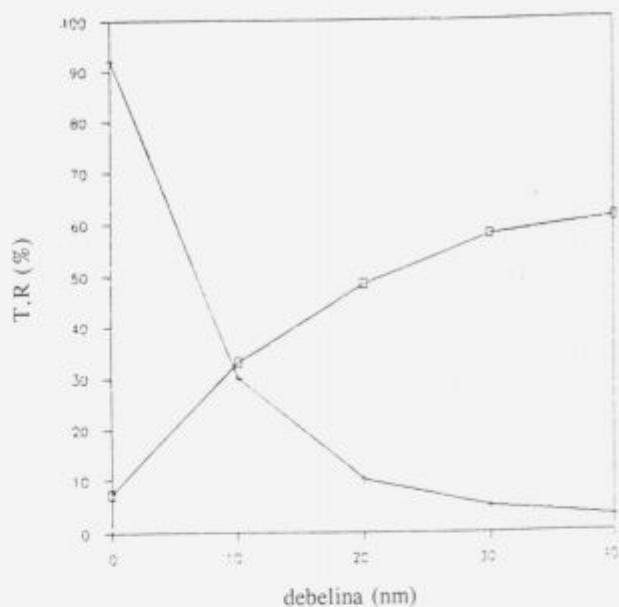
Figure 6. Transmission and reflection of Al, which was evaporated under the angle of  $70^\circ$ .

je optično bolj prepustna. Plast je videti nekako zatemnjena in ima sečišče T in R nižje (30 %) kot navaden aluminij, vendar na isti ravni kot Cr in jeklo (tabela 1).

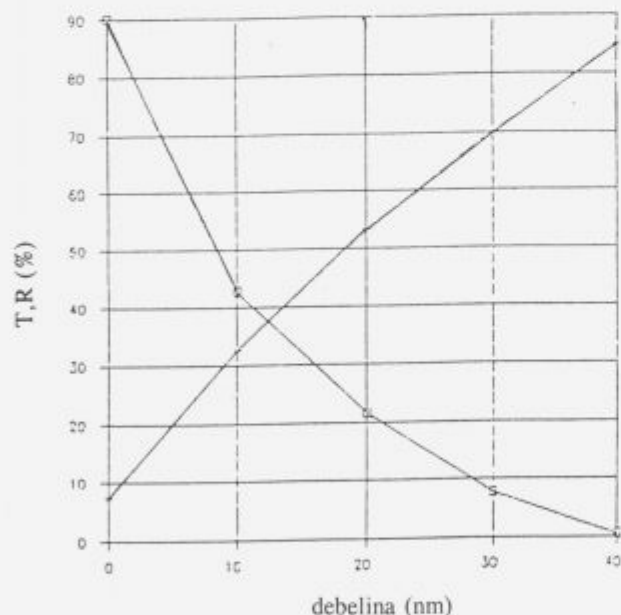
Iz tabele 1 je razvidno, da je najboljši naparjen aluminij na steklu. Pomerili smo tudi T in R na polietilenski foliji, na katero je naparjen Al z dodatkom Si. T = 18 % in R = 58 %. Če se odlepi poliestrska folija, ki je tudi na drugi strani za zaščito, je polprepustno folijo možno nalepiti na želeno



Slika 7. Prepustnost in odbojnost aluminija na plastiki  
Figure 7. Transmission and reflection of Al on plastic.



Slika 9. Prepustnost in odbojnost NiCr (na steklu)  
Figure 9. Transmission and reflection of NiCr on glass.



Slika 8. Prepustnost in refleksija aluminija na steklu  
Figure 8. Transmission and reflection of Al on glass.

podlago. Tako folijo je mogoče kupiti v tujini. Struktura je naslednja: poliester, lepilo, polietilen, aluminij+silicij, poliester.

Barvne koordinate se z naparivanjem malo spremenijo, vendar ne kritično<sup>5</sup>; v istem članku pa smo opisali adhezijo in trajnostne teste.

### 5 Sklep

Pokazali smo, kako je pomembna točna določitev debeline.

Tabela 1: Najugodnejše debeline glede na maksimalno T in R za različne tanke plasti kovin in različne podlage

podlaga	kovina	opt. T in R (%)	debelina (nm)
plastika	jeklo	29	10
plastika	Cr	31	33,5
plastika	Al	34	13,5
steklo	Al	37,5	12
steklo	Al (70%)	30	14
steklo	NiCr	31	14

V območju 10 nm se bistveno spremeni odbojnost in prepustnost. Najboljši rezultat ima tanka naporjena plast aluminija. Za resno uporabo bi bila potrebna še zaščitna plast.

### 6 Literatura

- D.Ridošič, P.Vretenar, S.Rističević: Analiza uticaja debljine na optičke karakteristike metalnih ogledala. 11 jugoslovanski vakuumski kongres, 1990, str. 236-242
- L. Holland: Vacuum deposition of thin film, London, Chapman and Hall Ltd., 1956
- N.I.Koškin, M.G.Širkevič, Priročnik elementarne fizike, 1967, str. 203
- P.Meakin: Ballistic deposition onto inclined surfaces, Physical Review A, 15 julij 1988, str. 994-1004
- M.Tasevski, K.Požun: Researches on semitransparent mirrors on yellow plastic, Proceedings of 20th international conference on microelectronics, MIEL 92 and 28th symposium on devices and materials, SD 92, Sept.30-Okt.2, 1992, Portorož, str. 455-460



# Uporaba EGA metode za spremljanje sol-gel sinteze za pripravo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

## Sol-gel synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ traced by evolved gas analysis (EGA)

**K. Zupan, F. Breclj, E. Perman, Inštitut za elektroniko in Vakuumsko tehniko, Ljubljana**  
**J. Maček, Univerza v Ljubljani, FNT-Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana**

*S termično obdelavo gelov sintetiziranih po sol-gel postopku smo pripravili  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Z dodajanjem dopantov bora ter cinka smo želeli vplivati na magnetne lastnosti končnega produkta. Za zasledovanje procesov med sintezo smo uporabili EGA analizo, TG/DTA analizo pa tudi za določanje termičnih lastnosti gelov v zraku. Organske spojine v gelu smo dodatno opredelili z IR ter NMR  $^{13}\text{C}$  spektroskopijo. S TG/DTA metodo smo določali termične lastnosti gelov v zraku. Izmerili smo magnetne lastnosti produktov, dobljenih s termično obdelavo gelov v zraku pri 200°C.*

*Magnetic iron-oxide was prepared in two-step process including sol-gel synthesis of gel and its thermal treatment. Doping elements boron and zinc were added to modify magnetic properties of the final product. Evolved gas (EGA) and differential thermal (DTA) analysis were used to trace gel synthesis. To support EGA analysis data, infrared (IR) and NMR  $^{13}\text{C}$  spectroscopy were used in the study. Thermal properties of gels in the atmosphere of air were determined by TG/DTA analysis. Magnetic properties of gels subjected to heat treatment at 200°C in the air were measured.*

*Key words: gamma iron oxide, polymer, sol-gel,*

### 1 Uvod

V tehnologiji magnetnih zapisov zaseda maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pomembno mesto predvsem zaradi svoje kemijske stabilnosti<sup>1</sup>. Pojavlja se tudi kot katalizator pri proizvodnji butadiena z delno oksidacijo butena<sup>2</sup>. V zadnjem času je precej zanimanja za kompozitni material nanometerskih dimenzij z unikatnimi kemijskimi, električnimi, magnetnimi ter optičnimi lastnostmi<sup>3</sup>.

Proučevali smo lastnosti in s tem tudi primernost  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pripravljene s termično obdelavo gelov sintetiziranih po sol-gel postopku za izdelavo magnetnih jeder. Magnetna jedra se uporabljajo v visokofrekvenčni segrevalni tehniki<sup>4</sup>, materiali za njihovo pripravo pa morajo imeti specifične lastnosti: visoko magnetno nasičenje, visoko premeabilnost in nizko koercitivnost. Postopek priprave naj bi bil enostaven, ponovljiv, potekel naj bi pri čim nižji temperaturi. Z dodajanjem dopantov lahko vplivamo na magnetne lastnosti končnega produkta. Kot dopanti se uporabljajo večvalentni kovinski ioni (Co, Zn, Ni, Mn, Cr, B), ki v splošnem zvišujejo temperaturo prehoda iz g v a obliko  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , znižujejo Curie-jevo točko ter vplivajo na magnetno nasičenje, koercitivnost, remanenco<sup>5,6</sup>.

Utečeni postopki priprave  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  so precej zapleteni in dolgotrajni. Sinteza se prične z nukleacijo in rastjo kristalov ali železovega oksida hidroksida ( $\alpha\text{-FeOOH}$  ali  $\gamma\text{-FeOOH}$ ), ki ji sledi dehidracija do nemagnetnega  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Tega nato reduciramo do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in nazadnje ob pogojih prevodne oksidacije prevedemo do željenega  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>7</sup>. Sol-gel metoda si je že utrla pot na nekaterih drugih področjih, npr. na področju piezoelektrične ter superprevodne keramike<sup>8</sup>. Uporabili smo jo predvsem zato, ker je eden od direktnih načinov za pripravo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ter je v primerjavi z utečenimi postopki razmeroma enostaven. Mehanizem te sinteze je še nepojasnen, saj je pri danih pogojih  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bolj stabilna modifikacija<sup>2</sup>.

### 2 Eksperimentalno delo

Osnovna reakcijska zmes je bila raztopina železovega (III) nitrata nanohidrata v etilenglikolu v razmerju 1:10. Proces priprave  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  delimo na sintezo gela ter njegovo termično obdelavo. Reakcijsko zmes smo v zaščitni atmosferi argona segreli do temperature 80°C ter pri tej temperaturi termostirali. Pri sintezi v laboratorijskem merilu smo opazili, da pri temperaturi sinteze (80°C) vedno poteče eksotermna reakcija, pri kateri izhajajo rdeče-rjave pare in večji del sinteze tudi vodna para. Volumen reakcijske zmesi se med sintezo

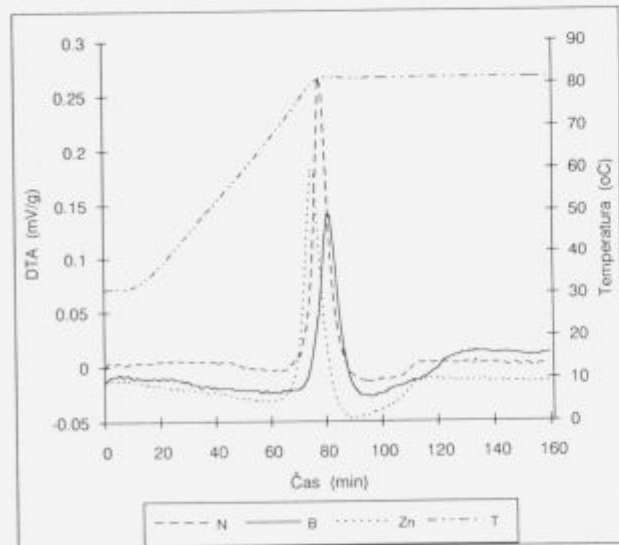
močno zmanjša, pri tem naraste viskoznost. Po približno 2 do 2.5 urah zmes popolnoma gelira. Gel vsebuje od 8.9 do 9.2 % železa. Podrobnejši vpogled v dogajanja med sintezo smo poskušali dobiti z metodami TG, DTA, EGA, IR ter NMR.

ZEGA analizo smo simulirali pogoje sinteze. Reakcijsko zmes (500 mg) smo zatehtali v  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lonček, v atmosferi argona segrevali s hitrostjo 10 K/min do temperature 80°C ter nato termostatirali pri tej temperaturi 90 minut. Pri DTA analizi je bila segrevalna hitrost 1K/min, ostali pogoji pa enaki kot pri EGA analizi. Z EGA analizo (termoanalizator Netzsch 409 STA povezan z kvadropolnim masnim spektrometrom Quadrex 200 Ificon- Leybold-Hereaus) smo spremljali plinske produkte nastale pri termični analizi, medtem ko je DTA analiza omogočala spremljanje toplotnih učinkov v istem procesu. Za dodatno opredelitev organskih spojin v nedopiranem gelu smo uporabili tudi IR (Perkin-Elmer 1710 FTIR) ter NMR <sup>13</sup>C spektroskopijo (VARIAN VXR 300). Proces sinteze smo z metodami EGA in DTA spremljali v nedopirani reakcijski zmesi, v zmesi dopirani z 20 at.% bora ter v zmesi dopirani z 5 at.% cinka.

STG/DTA analizo gelov smo določali njihove termične lastnosti v zraku. Gele smo termično obdelali pri temperaturi 200°C na zraku ter izmerili magnetne lastnosti na magnetometru MANICS DSM-8.

### 3 Rezultati in diskusija

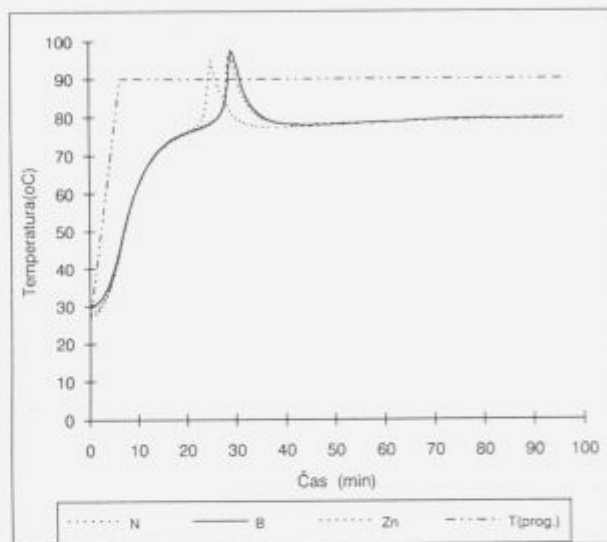
Rezultati DTA analize (diagram 1) v povezavi z EGA analizo (diagram 3) nedopirane reakcijske zmesi kažejo, da od 40 do 60°C dalje začne teči v vseh treh zmesih rahel endotermen proces. Nato pri temperaturi 80°C poteče intenzivna eksotermna reakcija, ki ji ponovno sledi daljši endotermen proces.



**Diagram 1:** DTA analize železovega (III) nitrata nanohidrata v etilen glikolu: N-nedopiranega, B-dopiranega z 20at.% bora Zn-dopiranega s 5at.% cinka v argonu, T-temperaturni potek DTA analize

**Figure 1:** DTA analysis of iron(III) nitrate nanohydrate in ethylene glycol: N-undoped, B-doped with boron (20at.%), Zn doped with zinc(5at.%) in argon atmosphere, T-temperature vs. time

Pri spremljanju procesov v nedopirani reakcijski zmesi z EGA analizo pri temperaturi 60°C zaznamo izhajanje vodne pare, ki ga spremlja izguba mase. Z naraščanjem temperature se izhajanje vodne pare intenzivira. Pri 80°C pokaže DTA analiza eksotermen vrh, ki sovpada z intenzivnejšim sproščanjem vodne pare in začetkom sproščanja NO, N<sub>2</sub>O ter N<sub>2</sub>. Po končani eksotermni reakciji ponovno teče endotermen proces ob nadaljnjem izhajanju vodne pare. Temperaturni režim in dejansko temperaturo EGA analize prikazuje diagram 2.

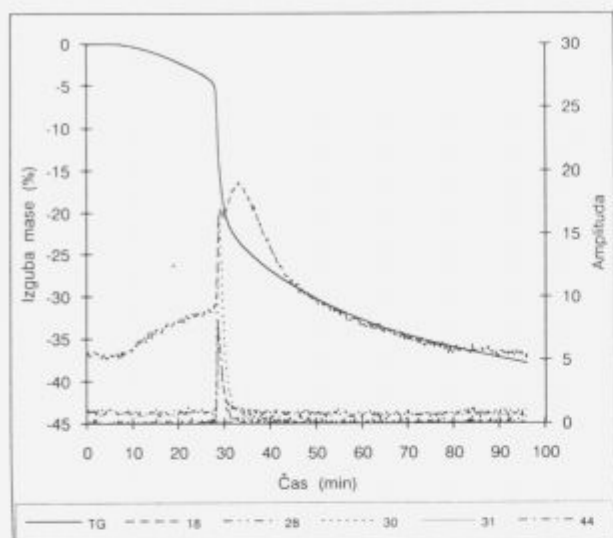


**Diagram 2:** Temperaturni potek EGA analiz železovega (III) nitrata nanohidrata v etilen glikolu: N-nedopiranega, B-dopiranega z 20at.% bora, Zn-dopiranega s 5at.% cinka, T-temperaturni program peči

**Figure 2:** Actual temperature vs. time of EGA analysis of iron (III) nitrate nanohydrate in ethylene glycol: N-undoped, B-doped with boron (20at.%), Zn doped with zinc(5at.%) T-temperature program of the oven vs. time

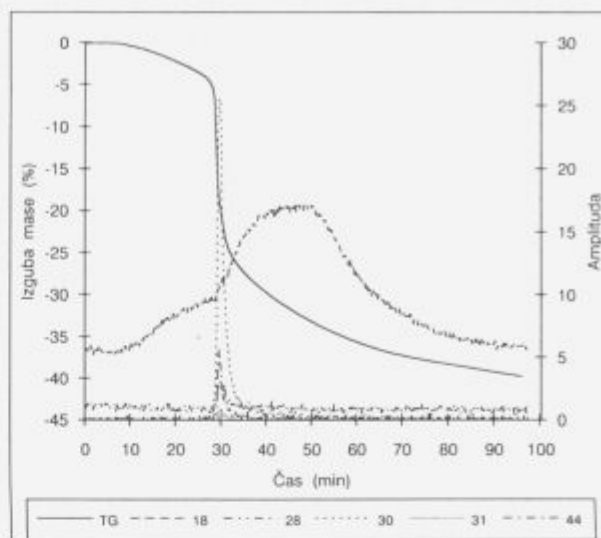
Za dodatno opredelitev spojin v organski matrici smo uporabili IR ter NMR <sup>13</sup>C spektroskopijo. V gelu smo opazili nihanje pri 1719 cm<sup>-1</sup>, kar pripada C=O skupini. Primerjali smo NMR <sup>13</sup>C spektre etilen glikola ter nedopiranega gela. Etilen glikol ima en sam močan signal pri 63.837 ppm. V gelu je najmočnejši signal pri 60.493 ppm, kar ustreza polietilenglikolu, ohrani se signal pri 63.1 ppm, ki odgovarja preostalemu etilen glikolu. Maksimuma pri 170.396 in 160.137 ppm lahko pripišemo nastanku glikolne kisline ter estra. Na osnovi rezultatov omenjenih analiz je mogoče predvidevati, da pri sintezi nastanejo naslednje organske spojine: polietilenglikol, glikolna kislina ter ester.

Tako plinski produkti, ki smo jih zaznali z EGA analizo, kot tudi rezultati IR ter NMR analize kažejo, da poleg polimerizacije etilenglikola poteka več stranskih reakcij, med drugim tudi reakcija oksidacije etilen glikola. Zasedovanje sprememb v koncentraciji vodne pare z EGA metodo omogoča spremljanje poteka polimerizacije etilen glikola, saj je osnovni produkt teh reakcij voda. Oksidacija etilen glikola z nitratnimi ioni vodi do nastanka



**Diagram 3:** EGA analiza nedopirane reakcijske zmesi železovega (III) nitrata nanohidrata v etilen glikolu v atmosferi argona: 18-H<sub>2</sub>O, 28-N<sub>2</sub>, 30,44-N<sub>2</sub>O, 30-NO, 31-glikolaldehid

**Figure 3:** EGA analysis of iron (III) nitrate nanohydrate in ethylene glycol in argon atmosphere: 18-H<sub>2</sub>O, 28-N<sub>2</sub>, 30,44-N<sub>2</sub>O, 30-NO, 31-glycolaldehyde



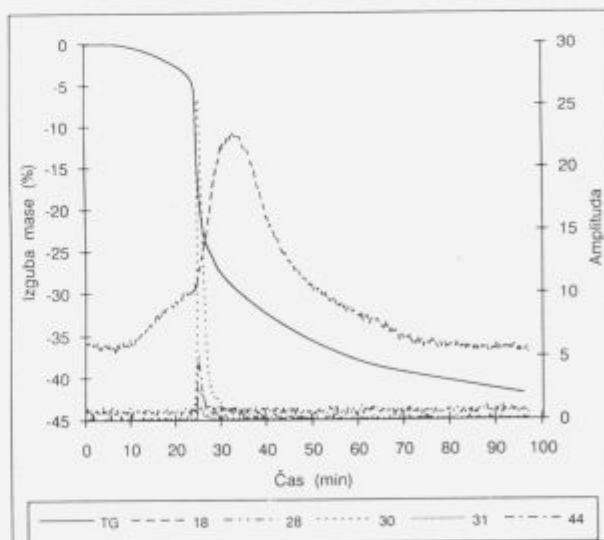
**Diagram 4:** EGA analiza nedopirane reakcijske zmesi železovega (III) nitrata nanohidrata v etilen glikolu dopirane z 20at.% bora v atmosferi argona: 18-H<sub>2</sub>O, 28-N<sub>2</sub>, 30,44-N<sub>2</sub>O, 30-NO, 31-glikolaldehid

**Figure 4:** EGA analysis of iron (III) nitrate nanohydrate in ethylene glycol doped with boron (20at.%) in argon atmosphere: 18-H<sub>2</sub>O, 28-N<sub>2</sub>, 30,44-N<sub>2</sub>O, 30-NO, 31-glycolaldehyde

plinastih produktov dušika, dušikovega (I) in dušikovega (II) oksida, njihove amplitude pa so povezane s procesi oksidacije.

Pod podobnimi pogoji kot za enostavne sisteme smo študirali tudi reakcije geliranja v prisotnosti dveh dopantov t.j. bora in cinka ter zasledovali njun vpliv na potek teh procesov. Prisotnost bora neposredno vpliva na potek polimerizacije etilen-glikola tako, da uravnava hitrost polimerizacije. V tem primeru kaže EGA analiza (**diagram 4**) na počasnejši in bolj kontroliran potek polimerizacije, za razliko od poteka v nedopirani reakcijski zmesi (**diagram 3**), ter v zmesi dopirani s cinkom (**diagram 5**). Borova kislina tvori z večvalentnimi alkoholi komplekse in tako verjetno vpliva na hitrost polimerizacije. Kompleksi se pogosto uporabljajo za uravnavanje hitrosti reakcij. Za reakcije, ki so povezane z oksidacijo etilen glikola, je potek soroden pri obeh dopiranih reakcijskih zmesih.

Prisotnost dopanta vpliva na potek reakcij med sintezo na termične lastnosti vmesnih produktov in še posebej na magnetne lastnosti končnih produktov. V zadnji fazi priprave magnetnega materiala pod kontroliranimi pogoji organsko matrico z oksidacijo odstranimo. Proces oblikovanja  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je iskanje pogojev za nastanek vmesnega produkta med procesom previdne oksidacije organske matrice in transformacije nastale gama oblike pri povišanih temperaturah v stabilnejšo alfa obliko. Oba procesa sta eksotermna, prvi dosti bolj kot drugi, kar otežuje zaustavitev procesov na točno določeni stopnji transformacije. Študij termičnih lastnosti je bil usmerjen k optimiranju termične obdelave gelov.

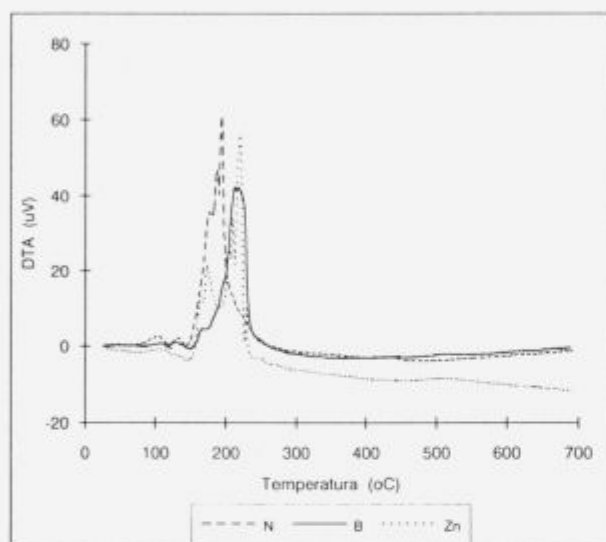


**Diagram 5:** EGA analiza nedopirane reakcijske zmesi železovega (III) nitrata nanohidrata v etilen glikolu dopirane s 5at.% cinka v atmosferi argona: 18-H<sub>2</sub>O, 28-N<sub>2</sub>, 30,44-N<sub>2</sub>O, 30-NO, 31-glikolaldehid

**Figure 5:** EGA analysis of iron (III) nitrate nanohydrate in ethylene glycol doped with zinc (5at.%) in argon atmosphere: 18-H<sub>2</sub>O, 28-N<sub>2</sub>, 30,44-N<sub>2</sub>O, 30-NO, 31-glycolaldehyde

Primerjava termogravimetričnih krivulj različno dopiranih gelov je pokazala, da gel dopiran s cinkom prične izgubljati maso pri 30°C, nedopiran gel ter gel dopiran z borom pa pri 50°C. Do temperature 111°C izgubi gel dopiran s cinkom 14,56 % svoje mase, nedopiran gel 12,5 % ter

gel dopiran z borom 8.56 % začetne mase. Razliko v začetnih temperaturah razkroja lahko pripišemo vplivu cinka na termično stabilnost organske matrice. V nadaljevanju imata nedopiran gel ter gel dopiran s cinkom podobni termogravimetrični krivulji do tretje stopnje, v kateri gel dopiran s cinkom izgublja maso pri višji temperaturi ter se v zadnji stopnji približa obnašanju gela dopiranega z borom. Termični razkroj je končan pri 250°C. Izguba mase odgovarja nastanku železovega (III) oksida. Razlika med dobljeno in računano vrednostjo je najmanjša pri gelu dopiranem z borom 0.88%, večja pri gelu dopiranem s cinkom 1.59% ter največja pri nedopiranem gelu.



**Diagram 6:** DTA analize gelov: N-nedopiranega, B-dopiranega z 20at.% bora, Zn-dopiranega s 5at.% cinka v zraku

**Figure 6:** DTA analysis of gels: N-undoped, B-doped with boron (20at.%), Zn-doped with zinc (5at.%) in air

DTA analiza gelov v atmosferi zraka kaže precejšnje razlike med posameznimi vzorci (diagram 4). V območju do 150°C zaznamo v vseh treh primerih manjša nihanja v DTA krivuljah. Po tej temperaturi se proces najhitreje odvija v primeru nedopiranega gela. Sama krivulja z več maksimumi kaže na kompleksne procese. V primeru gela dopiranega s cinkom je začetek podoben kot pri nedopiranem gelu, vendar pik ne doseže take intenzitete. Največji učinek se pojavi šele kasneje pri 219°C. Maksimum se pri obeh dopiranih vzorcih pomakne k višjim temperaturam. Pri gelu dopiranem z borom eksotermni termični procesi potekajo počasneje ter z manjšo intenziteto kot pri nedopiranem ter dopiranem s cinkom. Gel dopiran z borom v primerjavi z ostalima dvema ne kaže v isti meri tako fine strukture DTA krivulje. Te razlike si lahko razložimo tako, da oblikovanje kompleksov med borom in glikolom stabilizira gel tako, da njegov razpad poteče počasneje.

Sveže gele smo termično obdelali pri temperaturi 200°C v zraku ter pomerili magnetne lastnosti: Pri nedopiranem vzorcu ter pri vzorcu dopiranem s cinkom je bilo magnetno nasičenje 43.3 ter 44.9 emu/g, medtem ko je pri vzorcu dopiranem z borom 60.8 emu/g. Podobni so trendi tudi pri koercitivnosti in remanenci. Pri nedopiranih vzorcih so po

literaturnih podatkih dosegli podobno magnetno nasičenje t.j. okoli 45 emu/g, pri vzorcih dopiranih z borom je bilo magnetno nasičenje okoli 50 emu/g, medtem ko za primer vzorcev dopiranih s cinkom podatkov za enak sistem nismo našli.

#### 4 Sklep

EGA metoda se je pokazala za zelo uporabno za spremljanje izbranega procesa. Ugotovili smo, da v reakcijski zmesi poleg polimerizacije etilen-glikola med drugim potekata tudi reakciji oksidacije le tega do kisline ter estra.

Dopanti ne vplivajo le na magnetne lastnosti končnega produkta, temveč tudi na sintezo in termične lastnosti vmesnih produktov.

#### 5 Literatura

- 1 M. Vallet, X. Obrados, M. Pernet, et al, "Low Temperature Synthesis and Characterization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles", IEEE Trans. Magn., 24, No.2, 1988, pp.1829-31
- 2 T. Ida, H. Tsuiki and A. Ueno, "Characterization Of Iron Oxide in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst", J. of Catal., 106, 1987, pp.428-39
- 3 R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, et.al, "Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A New Optically Transparent Magnetic Material", Science, 257, 1992, pp. 219-23
- 4 K. Zupan, S. Jerič, M. Mozetič, "Uporaba izoliranih jeder pri VF segrevanju in nekaj problemov pri njihovi izdelavi", ETAN, 1990
- 5 Ph. Tailhades, M. Brieu, P.Mollard, A. Russet, Y. Chassaingne, "High Performance Boron doped  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles prepared from oxalic precursors", IEEE Trans. Magn., 26, 1990, pp. 63-65
- 6 A. Russet, C. Bonino, M. Gougeon, P. Mollard, "Simultaneous Substitution of Co<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Ions in submicronic acicular  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles", IEEE Trans. Magn., Mag 23, 1987, pp.77-9
- 7 M. C. Deng, L. H. Chen, M. P. Hung, T. S. Chin, C. H. Lin, "Preparation of gamma iron oxide particulate by a Low Temperature flux method", IEEE Trans. Magn., 25, 1989, pp.3644-46
- 8 K. Yamaguchi, T. Fuji, S. Karnaouchi, Y. Yamanobe and A. Ueno, "Magnetic properties of Iron-Boron-Oxide and Iron-Phosphor oxide Glasses prepared by Sol-gel method", IEEE Trans. Magn., 25, 1989, pp. 3321-23

---

INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE IN TEHNOLOGIJE, LJUBLJANA  
KEMIJSKI INŠTITUT, LJUBLJANA  
SLOVENSKO DRUŠTVO ZA MATERIALE  
SLOVENSKO KEMIJSKO DRUŠTVO: SEKCIJI ZA POLIMERE IN KERAMIKO  
DRUŠTVO ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE

organizirajo

## 45. POSVETOVANJE O METALURGIJI IN KOVINSKIH GRADIVIH 2. POSVETOVANJE O MATERIALIH 14. SLOVENSKO VAKUUMSKO POSVETOVANJE

5.–7. oktober 1994, Hoteli Bernardin, Portorož

in vabijo

Strokovnjake z industrije, inštitutov in univerz, ki delajo na teh področjih k aktivnemu sodelovanju  
Posvetovanje je namenjeno predstavitvi temeljnih in aplikativnih raziskovalnih ter razvojnih dosežkov s  
področja tehnologije in uporabe materialov.

### **Obravnavana bodo naslednja področja:**

- sinteza sodobnih kovinskih, polimernih, keramičnih in kompozitnih materialov
- razvoj modernih tehnologij proizvodnje materialov
- kakovost
- matematično modeliranje in računalniška simulacija procesov in tehnologij
- korozija in propad gradiv
- sodobne termične obdelave
- karakterizacija materialov
- vakuumska tehnika in tehnologije
- tanke plasti in površine
- tribologija
- varstvo okolja

V posebni sekciji bodo lahko razstavljalci predstavili najnovejše proizvode in opremo.

V okviru posvetovanja bomo organizirali razstavo, na kateri se bodo predstavila slovenska in tuja podjetja,  
proizvajalci in uporabniki materialov, gradiv in opreme.

Delovna jezika na posvetovanju sta slovenski in angleški jezik.

Vabimo vas k aktivnemu sodelovanju na področjih znanstvenega programa SMMM-45, SM-2 in SVS-14.  
Program, bo obsegal vabljen predavanja, govorne prispevke mladih raziskovalcev in postrske  
prispevke.

Dela, uvrščena v program posvetovanja, bodo natisnjena v prvi številki znanstvene revije:

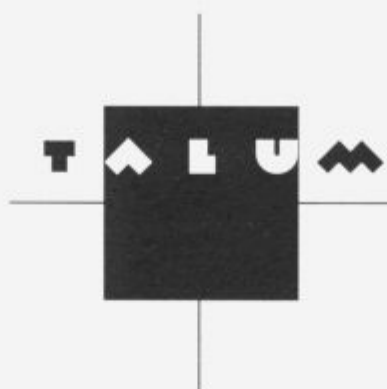
**KOVINE, ZLITINE, TEHNOLOGIJE** v letu 1995.

Najbolje ocenjeni prispevki mladih raziskovalcev posameznih področjih (metalurgija in kovinski materiali,  
kjeramika, polimeri in vakuumska tehnika), bodo nagrajeni z denarno nagrado 300 DEM v tolaški  
protivrednosti.

Prosimo vse mlade raziskovalce, da na poslanem povzetku označijo, da sodelujejo v sekciji **Mladi  
raziskovalci**.

**Dodatne informacije:** tajništvo IMT Ljubljana – telefon (061) 125 1161, fax: (061) 213 780

---



*Lahkota prihodnosti*

**TALUM, d.o.o., KIDRIČEVO**

Tovarniška ulica 10  
62325 Kidričevo, Slovenia  
Telephone: +386 62/79 61 10  
Telex: 33116  
Telefax: +386 62/79 62 69



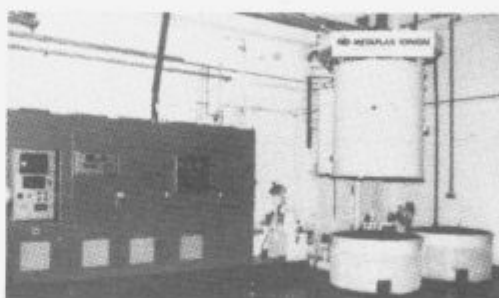
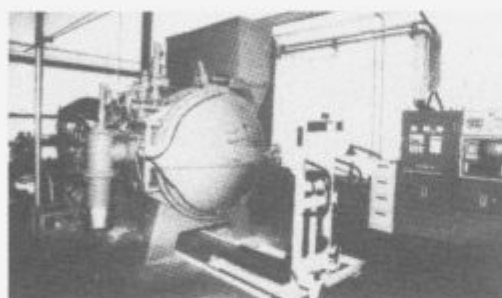
INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE  
IN TEHNOLOGIJE.p.o.

INSTITUTE OF METALS  
AND TECHNOLOGIES

61000 LJUBLJANA, LEPI POT 11, POB 431,  
SLOVENIJA

Telefon:061 1251-161 Telefax:061 213-780

# KAKOVOSTNA VAKUUMSKA TOPLITNA IN KEMOTERMIČNA OBDELAVA



**Procesi :**

- Normalizacija • Žarjenje • Svetlo žarjenje •
- Cementiranje • Površinsko kaljenje • Svetlo kaljenje • Naogljčenje
- Karbonitriranje • Popuščanje • Svetlo popuščanje • Žarjenje za odpravo napetosti • Svetlo žarjenje za odpravo napetosti • Plinsko nitriranje • Ionsko nitriranje • Raztopno žarjenje • Staranje • Izločevalno utrjevanje • Vakuumsko kaljenje • Vakuumsko spajkanje •
- Difuzijsko varjenje • Podhlajevanje •

• Računalniško modeliranje kaljivosti •

• Računalniško modeliranje cementacije •

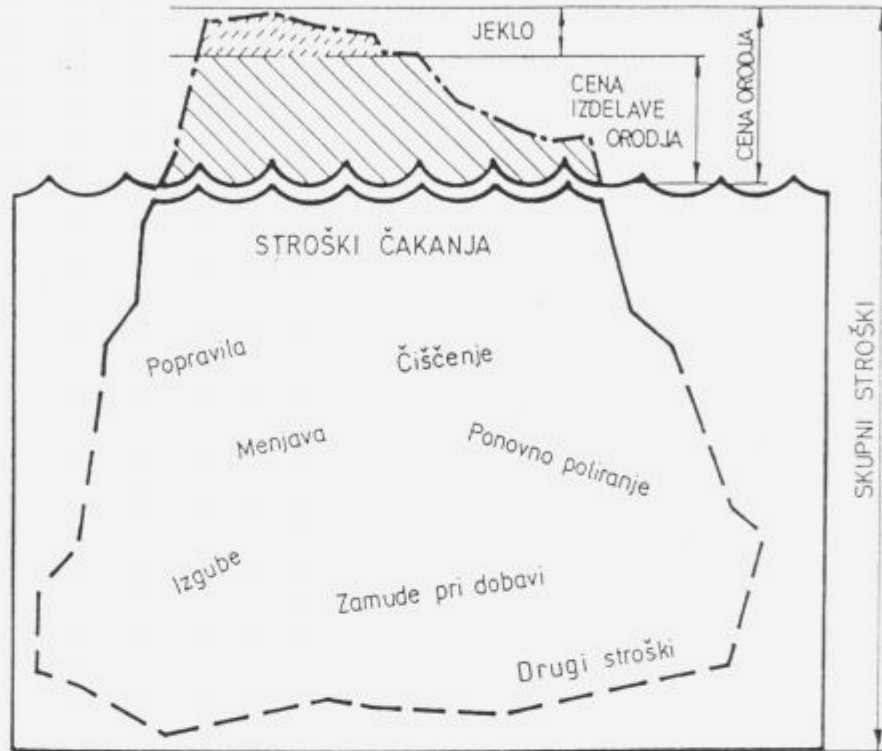
Postopek IONIT je posebej prirejen

za potrebe IMT v Sloveniji

**KAKOVOST, NA KATERO SE LAHKO ZANESETE !**

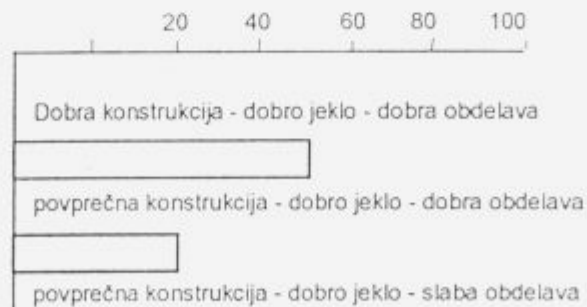
**IMT - CVT&KTO** Center za vakuumsko toplotno in kemotermično obdelavo  
Lepi pot 11

61000 Ljubljana, Slovenija Tel.:(061) 12-51-161; Fax:(061) 213-780



## Supni stroški izdelave orodja do izteka njegove trajnosti

### INDEKS VZDRŽLJIVOSTI ORODJA



### TRIJE KLJUČI DO ZADOVOLJSTVA:

DOBRA KONSTRUKCIJA + DOBRO JEKLO +  
+ DOBRA OBDELAVA = DOBRO ORODJE

## Indeks vzdržljivosti orodja





## NITRIRANJE V PULZIRAJOČI PLAZMI

Nitriranje v pulzirajoči plazmi je najsodobnejši postopek firme **METAPLAS IONON**, imenovan **IONIT**. Izpolnjuje vse zahteve, ki so povezane z utrjevanjem površin orodij in strojnih delov ter je okolju prijazen. Mikroprocesorsko krmiljenje omogoča avtomatsko vodenje procesa difuzije dušika z ionskim obstreljevanjem površin v vakuumu. Orodja ali strojne dele, ki jih nitriramo, pritrdimo na posebno ogrodje, ali pa jih naložimo na osnovno ploščo komore. V vakuumskem sistemu najprej dosežemo programiran vakuum, temu sledi vpuščanje dušika in konvekcijsko segrevanje orodij ali strojnih delov na temperaturo, ki je 30°C nižja od temperature nitriranja. Postopek nitriranja v pulzirajoči plazmi poteka v vakuumu pri tlakih  $10^{-1}$  do  $10^{-2}$  mbar. V komoro običajno dovajamo zmes vodika in dušika, orodja ali strojni deli pa so priključeni na nekaj kV negativno enosmerno pulzirajočo napetost, ki povzroči ionizacijo plinske mešanice, tako da lahko poteka željena kemotermična obdelava. Ionizirano plinsko mešanico imenujemo plazma. Ioni z visoko energijo omogočajo v plazmi potek fizikalnih in kemičnih reakcij, ki bi sicer zahtevale višje temperature na površini orodij ali strojnih delov. Okrog orodij ali strojnih delov se na ta način ustvari tlenje v plazmi in pri gostoti toka 0,5 do 1,5 mA/cm<sup>2</sup> se ti segrejejo do temperature nitriranja. V takih razmerah se orodja ali strojni deli nitrirajo od 1 do 24 ur odvisno od velikosti, njihove mase in željene globine nitriranja. Dobljena spojinska plast  $\gamma'$  ali  $\epsilon$  je debela od 2 do 10  $\mu$ m, difuzijska plast pa seže od 0,03 do 0,8 mm globoko. Dosežena trdota na površini je 750 do 1250 HV, odvisno od materiala. Postopek **NITRIRANJA V PULZIRAJOČI PLAZMI**, je posebej prirejen za potrebe **IMT** in omogoča, da ostane temperatura orodij oziroma strojnih delov taka, da njihova jedra ohranijo tudi po nitriranju svoje prejšnje mehanske lastnosti. S spremembo parametrov postopka pa lahko uravnavamo tudi hrapavost nitrirane površine.

### ZNAČILNOSTI POSTOPKA:

- \* NITRIRANJE LEGIRANIH JEKEL, LITIN, PRAHOV IN LAHKIH KOVIN
- \* NADZOROVANA RAST NITRIDNIH PLASTI, KI SO TRDE IN ŠE DUKTILNE
- \* ŠIROKO OBMOČJE TEMPERATUR NITRIRANJA: 400÷900°C
- \* KRATEK ČAS SEGREVANJA DO TEMPERATURE NITRIRANJA
- \* UČINKOVITO IONSKO JEDKANJE VISOKO LEGIRANIH JEKEL
- \* DELNO NITRIRANJE ORODIJ ALI STROJNIH DELOV
- \* ZANEMARLJIVE DIMENZIJSKE SPREMEMBE, VISOKA STOPNJA PONOVLJIVOSTI
- \* NI POTREBNA DRAGA KONČNA MEHANSKA OBDELAVA
- \* POSAMEZNIM MATERIALOM PRIREJEN TEMPERATURNI PROGRAM PEČI
- \* UPORABNOST ZA POSAMEZNE IN SERIJSKE IZDELKE
- \* NALAGANJE NA OSNOVNO PLOŠČO KOMORE ALI OGRODJE
- \* OKOLJU PRIJAZEN IN ENERGIJSKO VARČEN POSTOPEK

### DIMENZIJI KOMORE:

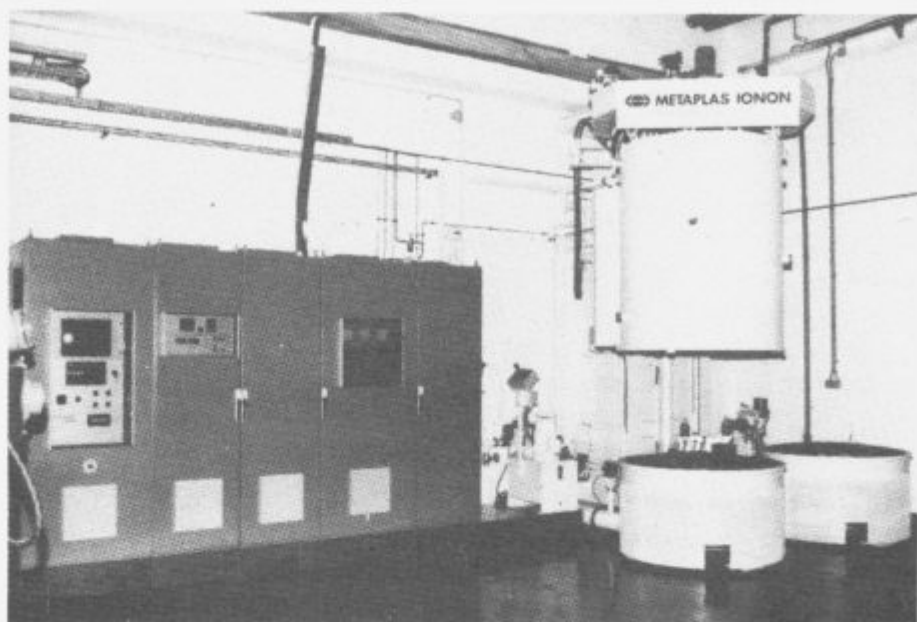
Premer x višina: 600 x 1000 mm

Največja masa vložka: 400 kg.

**IMT - CVT & KTO**

Lepi pot 11

61000 Ljubljana, Slovenija



Peč za nitriranje v pulzirajoči plazmi

## Vrste nitridnih plasti in njihova zastopanost v praksi

spojinska plast  $\gamma'$  + difuzijska plast : 70%

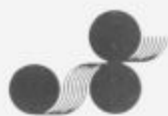
spojinska plast  $\epsilon$  + difuzijska plast : 20%

difuzijska plast : 3%

spojinska plast  $\epsilon$  + žveplo + difuzijska plast: 5%

spojinska plast  $\epsilon$  + kisik + difuzijska plast : 2%

+



SLOVENSKE ŽELEZARNE

IZŠLA JE KNJIGA

## SLOVENSKA JEKLA

Naj vam jo na kratko predstavimo:

Knjiga je zbir vseh jekel, litin in specialnih zlitin, ki jih izdelujejo v družbah Slovenskih železarn.

Deli se v tri dele; v prvem delu je seznam jekel razvrščen po rastoči oznaki materiala W.NR., ki je osnovni ključ za iskanje. V tem delu lahko najdete vse ostale podatke o jeklu, kot npr. proizvajalca, vrsto jekla, kemijsko sestavo, oznake po evropskih in ameriških standardih, dobavne oblike in namen uporabe.

V drugem - indeksnem delu so po abecedi razvrščene oznake slovenskih proizvajalcev ter nacionalne in mednarodne oznake primerjane z W:NR:

V tretjem delu so jekla, razvrščena glede na vrsto - uporabo.

Knjiga obsega 300 strani, velikega formata in je prva tovrstna knjiga v Sloveniji, kjer so na enem mestu zbrani podatki o jeklih, litinah in specialnih zlitinah. V pomoč bodo proizvajalcem, predelovalcem, kupcem, prodajalcem, tehnologom, konstrukterjem, razvojnikom, skratka vsem, ki imate opravka z jekli. Je štirijezična (v slovenskem, angleškem, nemškem in francoskem jeziku), tako da jo lahko s pridom uporabite, ko boste kontaktirali s tujimi partnerji.

**ŽELIMO VAM, DA BI VAM BILA KNJIGA V POMOČ IN KORIST PRI VAŠEM DELU.**

Pokličite na naš telefon ali pa nam pošljite izpolnjeno naročilnico.



STANDARD

ŽELEZARNA RAVNE  
STANDARDIZACIJA IN DOKUMENTACIJA  
62390 Ravne na Koroškem,  
Tel.: 0602 21 131 int. 5622  
Fax: 0602 23 013 - STANDARDIZACIJA



### NAROČILNICA

Naročamo SLOVENSKA JEKLA po ceni 3.900 SIT.

število izvodov \_\_\_\_\_

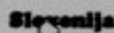
Firma  
Ime in priimek  
Kraj in poštna številka  
podpis

žig

slovenske železarne 

# ACRONI

SŽ ACRONI d.o.o. Cesta železarjev 8, 64270 Jesenice  
tel. centrala: +386 64 861-441  
tel. direktor: +386 64 861-443  
tel. komerciala: +386 64 861-474  
Fax: +386 64 861-379  
Telex: 37219 ZELJSN SI

**Slovenija** 



**ELECTRICAL SHEETS  
AND STRIPS**

**STAINLESS  
STEELS**

**MICROALLOYED  
STEELS**

**HIGH CARBON  
STEELS for hardening  
and tempering**

## OUR PRODUCTION PROGRAM INCLUDES:

- \* general structural steels
- \* finegrained and HSLA structural steels
- \* carbon and alloyed steels
  - for quenching and tempering
  - case hardening
- \* silicon steels for electrical sheets
- \* stainless steels
  
- \* hot rolled plates, wide and slit strips and bars
- \* cold rolled sheets, wide and slit strips
- \* cold rolled sections
- \* metal door posts
- \* blanks

## WE ALSO OFFER:

- \* hot and cold rolling
- \* blanking
- \* torch cutting by drawing
- \* straightening
- \* heat treating of plates, strips and sheets