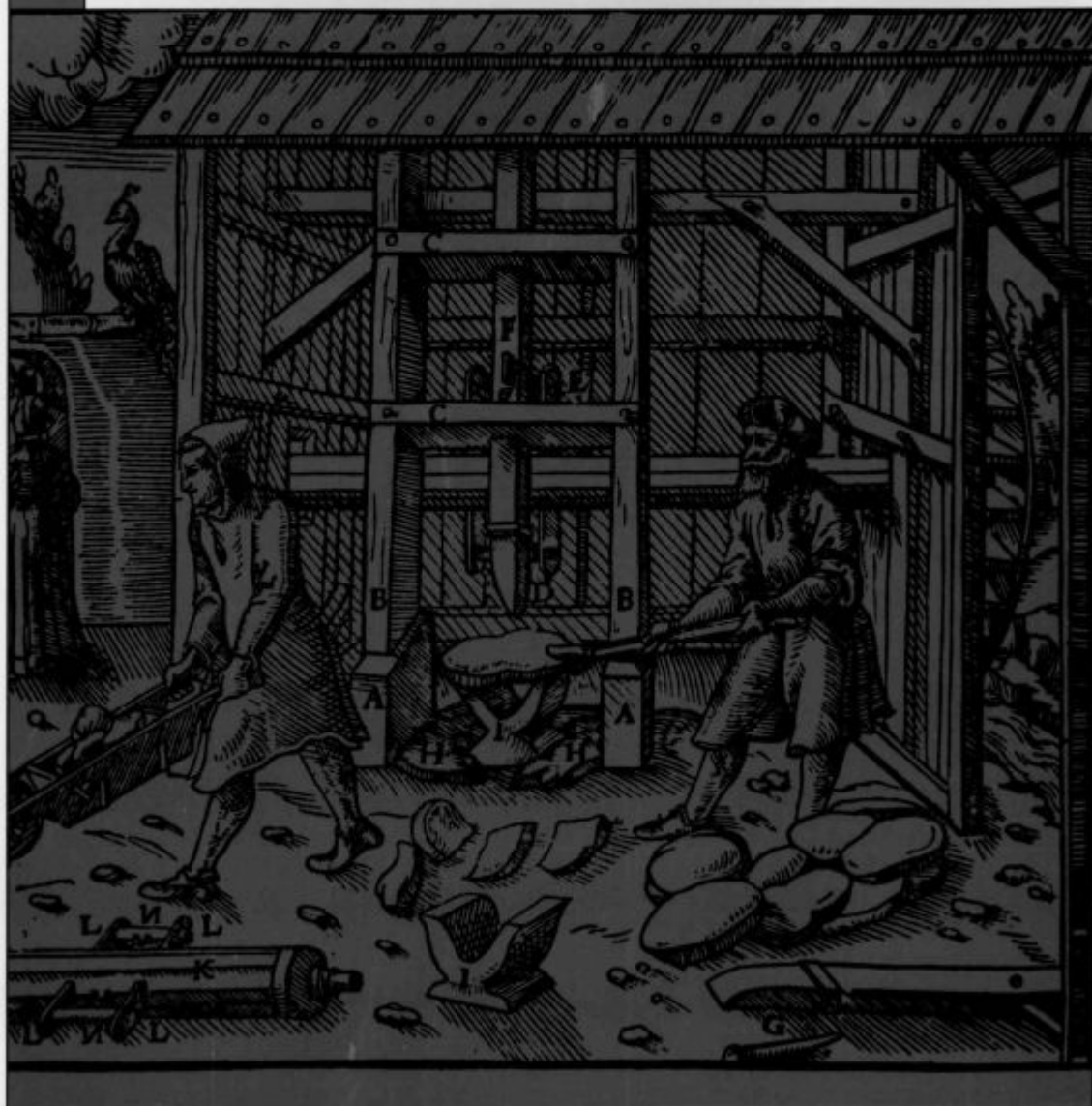


KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

LETO 1996 / 1-2

Glavni urednik / Editor: F. Vodopivec, IMT Ljubljana, Slovenija
Gostujoči urednik / Guest Editor: M. Jenko, IMT Ljubljana, Slovenija



Izdajatelji / Publishers: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana, ACRONI Jesenice, IMPOL Slovenska Bistrica,
Kemijski inštitut Ljubljana, Koncern Slovenske železarne, Metal Ravne, Talum Kidričevo

KOVINE
ZLITINE
TEHNOLOGIJE

LETNIK
VOLUME 30

ŠTEV.
NO. 1-2

STR.
P. 1-166

LJUBLJANA
SLOVENIJA

JAN. - APR.
1996

ISSN 1318-0010

Navodilo avtorjem

Prosimo avtorje, da pri pripravi rokopisa za objavo članka dosledno upoštevajo naslednja navodila:

- Članek mora biti izvorno delo, ki ni bilo v dani obliki še nikjer objavljeno. Deli članka so lahko že bili podani kot referat.
- Avtor naj odda članek oz. besedilo napisano na računalnik z urejevalniki besedil:
- WORDSTAR, verzija 4, 5, 6, 7 za DOS
- WORD za DOS ali WINDOWS.

Če avtor besedila ne more dostaviti v prej naštetih oblikah, naj pošlje besedilo urejeno v ASCII formatu.

Prosimo avtorje, da pošljejo disketo z oznako datoteke in računalniškim izpisom te datoteke na papirju. Formule so lahko v datoteki samo naznačene, na izpisu pa ročno izpisane.

Celoten rokopis članka obsega:

- naslov članka (v slovenskem in angleškem jeziku),
- podatke o avtorju,
- povzetek (v slovenskem in angleškem jeziku),
- ključne besede (v slovenskem in angleškem jeziku),
- besedilo članka,
- preglednice, tabele,
- slike (risbe ali fotografije),
- podpise k slikam (v slovenskem in angleškem jeziku),
- pregled literature.

Članek naj bi bil čim krajši in naj ne bi presegal 5–7 tiskanih strani, pregledni članek 12 strani, prispevek s posvetovanj pa 3–5 tiskanih strani.

Obvezna je raba merskih enot, ki jih določa zakon o merskih enotah in merilih, tj. enot mednarodnega sistema SI.

Enačbe se označujejo ob desni strani besedila s tekočo številko v okroglih oklepajih.

Preglednice (tabele) je treba napisati na posebnih listih in ne med besedilom.

V preglednicah naj se – kjer je le mogoče – ne uporabljajo izpisana imena veličin, ampak ustrezni simboli.

Slike (risbe ali fotografije) morajo biti priložene posebej in ne vstavljene (ali nalepljene) med besedilom. Risbe naj bodo izdelane praviloma povečane v merilu 2:1.

Za vse slike po fotografskih posnetkih je potrebno priložiti izvorne fotografije, ki so ostre, kontrastne in primerno velike.

Vsi podpisi k slikam (v slovenskem in angleškem jeziku) naj bodo zbrani na posebnem listu in ne med besedilom.

V pregledu literature naj bo vsak vir oštevilčen s tekočo številko v oglatih oklepajih (ki jih uporabljamo tudi med besedilom, kadar se želimo sklicevati na določeni literarni vir).

Vsak vir mora biti opremljen s podatki, ki omogočajo bralcu, da ga lahko poišče:

knjige: – avtor, naslov knjige, ime založbe in kraj ter leto izdaje (po potrebi tudi določene strani):

H. Ibach and H. Luth, Solid State Physics, Springer, Berlin 1991, p. 245

članki: – avtor, naslov članka, ime revije in kraj izhajanja, letnik, leto, številka ter strani:

H. J. Grabke, Kovine zlitine tehnologije, 27, 1993, 1–2, 9

Avtorji naj rokopisu članka priložijo povzetek v omejenem obsegu do 10 vrstic v slovenskem in angleškem jeziku.

Rokopisu morajo biti dodani tudi podatki o avtorju:

- ime in priimek, akademski naslov in poklic, ime delovne organizacije v kateri dela, naslov stanovanja, telefonska številka, E-mail in številka fax-a.

Uredništvo KZT

- odloča o sprejemu članka za objavo,
- poskrbi za strokovne ocene in morebitne predloge za krajšanje ali izpopolnitev,
- poskrbi za jezikovne korekture.

Rokopisi člankov ostanejo v arhivu uredništva Kovine zlitine tehnologije.

Instructions to Authors

Authors are kindly requested to prepare the manuscripts according to the following instructions:

- The paper must be original, unpublished and properly prepared for printing.
- Manuscripts should be typed with double spacing and wide margins on numbered pages and should be submitted on floppy disk in form of:
- WORDSTAR, version 4, 5, 6, 7 for DOS,
- WORD for DOS or WINDOWS,
- ASCII text without formulae, in which case formulae should be clearly written by hand in the printed copy.

Preparation of Manuscript:

- the paper title (in English and Slovenian Language)*
- author(s) name(s) and affiliation(s)
- the text of the Abstract (in English and Slovenian Language)*
- key words (in English and Slovenian Language)*
- the text of the paper (in English and Slovenian Language)*
- tables (in English Language)
- figures (drawings or photographs)
- captions to figures (in English and Slovenian Language)*
- captions to tables (in English)
- acknowledgement
- references

* The Editorial Board will provide for the translation in Slovenian Language for foreign authors.

The length of published papers should not exceed 5–7 journal pages, of review papers 12 journal pages and of contributed papers 3–5 journal pages.

The international system units (SI) should be used.

Equations should be numbered sequentially on the right-hand side in round brackets.

Tables should be typed on separate sheets at the end of manuscript. They should have a descriptive caption explaining displayed data.

Figures (drawings or photographs) should be numbered and their captions listed together at the end of the manuscript. The drawings for the line figures should be twice the size than in the print. Figures have to be original, sharp and well contrasted, enclosed separately to the text.

References must be typed in a separate reference section at the end of the manuscript, with items refereed too in the text by numerals in square brackets.

References must be presented as follows:

- books: author(s), title, the publisher, location, year, page numbers
H. Ibach and H. Luth, Solid State Physics, Springer, Berlin 1991, p. 245
- articles: author(s), a journal name, volume, a year, issue number, page
H. J. Grabke, Kovine zlitine tehnologije, 27, 1993, 1–2, 9

The abstract (both in English and in Slovenian Language) should not exceed 200 words.

The title page should contain each author(s) full names, affiliation with full address, E-mail number, telephone and fax number if available.

The Editor

- will decide if the paper is accepted for publication,
- will take care of the refereeing process,
- language corrections.

The manuscripts of papers accepted for publication are not returned.

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

|| 229230

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

Izdajatelj (Published for):

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

Soizdajatelji (Associated Publishers):

SŽ ŽJ ACRONI Jesenice, IMPOL Slovenska Bistrica, Kemijski inštitut Ljubljana, Koncern Slovenske Železarne, Metal Ravne, Talum Kidričevo

Izdajanje **KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE** sofinancira: Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije
(Journal **METALS ALLOYS TECHNOLOGIES** is financially supported by Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije)

Glavni in odgovorni urednik (Editor-in-chief):

prof. Franc Vodopivec, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana, 61000 Ljubljana, Lepi pot 11, Slovenija

Urednik (Editor):

mag. Aleš Lagoja

Tehnični urednik (Technical Editor):

Jana Jamar

Lektorji (Linguistic Advisers):

dr. Jože Gasperič in Jana Jamar (slovenski jezik), prof. dr. Andrej Paulin (angleški jezik)

Uredniški odbor (Editorial Board):

doc. dr. Monika Jenko, prof. Jakob Lamut, prof. Vasilij Prešeren, prof. Jože Vizintin, prof. Stane Pejovnik, dipl. ing. Sudradjat Dai, Jana Jamar

Mednarodni pridruženi člani uredniškega odbora (International Advisory Board):

prof. Hans Jürgen Grabke, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Deutschland

prof. Thomas Bell, Faculty of Engineering School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, Birmingham, UK

prof. Jozef Zrník, Technická Univerzita, Hutnícka fakulteta, Košice, Slovakia

prof. Ilija Mamuzić, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska

prof. V. Lupinc, Istituto per la Tecnologia dei Materiali Metallici non Tradizionali, Milano, Italia

prof. Günther Petzov, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Deutschland

prof. Hans-Eckart Oechsner, Universität Darmstadt, Deutschland

Izdajateljski svet (Editorial Advisory Board):

prof. Marin Gabrovšek, prof. Blaženko Koroušič, prof. Ladislav Kosec, prof. Alojz Krížman, prof. Tatjana Malavašič, dr. Tomaž Kosmač, prof. Leopold Vehovar, prof. Anton Smolej, dr. Boris Ule, doc. dr. Tomaž Kolenko, dr. Jelena Vojvodič-Gvardjančič

Naslov uredništva (Editorial Address):

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

IMT Ljubljana

Lepi pot 11

61000 Ljubljana, Slovenija

Telefon: +386 61 125 11 61

Telefax: +386 61 213 780

Žiro račun: 50101-603-50316 IMT pri Agencija Ljubljana

Oblikovanje ovitka: Ignac Kofol

Tisk: Tiskarna PLANPRINT, Ljubljana

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.



99970 5787

BESEDA GLAVNEGA UREDNIKA

Revija Kovine zlitine tehnologije vstopa v 30. leto izhajanja optimistično. Postopoma se uresničujejo pred dvema letoma načrtovani prenovitveni ukrepi. Izdajateljski konzorcij zagotavlja materialno osnovo, z zamenjavo tiskarne pričakujemo zmanjšanje stroškov za tisk. Vključitev revije v pomembno mednarodno referenčno bazo dokazuje upravičenost sprejema uglednih raziskovalcev iz tujine v razširjeni uredniški odbor, naporov za izboljšanje kakovosti objavljenih del ter odločitve za redno izhajanje šestih števil letno. Prvi uspehi so vzpodbuda vodstvu, da nadaljuje prizadevanja za kakovostno rast revije, da bi postala doma in v tujini resnična slika raznovrstnosti in kakovosti raziskovalno-razvojnega dela, proizvodnje in tehnologije v Sloveniji na področju materialov in tehnologij.

Polimeri, keramika in vakuumaska tehnika pridobivajo pomen med objavljenimi deli in kmalu se bo potrebno odločiti, ali sedanje poimenovanje revije še predstavlja njeno vsebinsko naravnost. Sprememba poimenovanja bo upravičena le, če bo mogoče pritegniti v izdajateljski konzorcij tudi podjetja iz področij drugih materialov.

Skoraj ne moremo verjeti, da bo mogoče bistveno povečati mednarodno odmevnost revije, če ne bo postopoma raslo število del, objavljenih v angleškem jeziku. Tega ne bi smeli razumeti kot podcenjevanje slovenskega jezika in siromašenje razvoja slovenskega znanstvenega in tehničnega besedišča. Tudi v velikih, razvitih državah so sprejeli kot nujno dejstvo, da mednarodna znanstvena in tehnična javnost komunicira čedalje bolj v angleškem jeziku in je zato pričakovati večjo odmevnost za objavljena dela.

Ponudba člankov za objavo v reviji Kovine zlitine tehnologije narašča in uredniški odbor mora pri recenzentih postopoma zaostrovati zahtevo po kakovosti prispevkov, da bi dosegli vključitev revije v SCI (Science Citation Index), v tehniki najbolj cenjeno bazo podatkov, ki jo pripravlja ISI iz Philadelphie, ZDA.

prof. dr. Franc Vodopivec

3. SLOVENSKA KONFERENCA O MATERIALIH IN TEHNOLOGIJAH

4.–6. oktober 1995, Hoteli Bernardin, Portorož

47. POSVETOVANJE O METALURGIJAH IN KOVINSKIH GRADIVIH 3. POSVETOVANJE O MATERIALIH 15. SLOVENSKO VAKUUMSKO POSVETOVANJE

ZBORNİK – 2. DEL

Posvetovanje so organizirali:

INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE IN TEHNOLOGIJE, LJUBLJANA
ODDELEK ZA MATERIALE IN METALURGIJO, NTF, UNIVERZA V LJUBLJANI
KEMIJSKI INŠTITUT, LJUBLJANA
INŠTITUT JOŽEF ŠTEFAN, LJUBLJANA
SLOVENSKO DRUŠTVO ZA MATERIALE
SLOVENSKO KEMIJSKO DRUŠTVO: SEKCIJI ZA POLIMERE IN KERAMIKO
DRUŠTVO ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE

Znanstveni odbor

A. Križman	TF, Univerza v Mariboru
F. Vodopivec	IMT, Ljubljana
J. Lamut	OMM, NTF, Univerza v Ljubljani
S. Ažman	ACRONI, Jesenice
F. Grešovnik	Metal, Ravne
D. Kolar	Fakulteta za kemijo, Univerza v Ljubljani
T. Malavašič	KI, Ljubljana
J. Gasperič	IJS, Ljubljana
M. Jenko	IMT, Ljubljana

Organizacijski odbor

F. Vodopivec	IMT, Ljubljana
M. Jenko	IMT, Ljubljana
M. Torkar	IMT, Ljubljana
S. Kobe	IJS, Ljubljana
M. Žigon	KI, Ljubljana
A. Pregelj	IEVT, Ljubljana

Posvetovanje je finančno podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije

Uredila: M. Jenko, F. Vodopivec, IMT Ljubljana

Vsebina - Contents

IZBRANI PRISPEVKI, predstavljeni na 3. Slovenski konferenci o materialih in tehnologijah, Portorož, 1995 - SELECTED PAPERS presented at 3rd Slovenian conference on materials and technology, Portorož 1995

Znanstveni prispevki - Scientific papers

Kovinski materiali - Metallic Materials

Temperatura in temperaturni gradient med fretting preizkusom 1% C in 1.5% Cr jekla
Temperature and Temperature Gradient during the Fretting Test on 1% C and 1.5% Cr Steel
F. Vodopivec, J. Vižintin 9

Računalniško podprta identifikacija temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti
Computer Aided Identification of the Temperature Dependence of Material Properties
B. Štok, P. Koc 15

Spajkanje korozijsko obstojnih zlitin z zaščitni atmosferi
Brazing of Corrosion-Resistant Alloys in Controlled Atmospheres
B. Zorc, L. Kosec 19

Mehanske in lomne lastnosti krhkih delov toplotno vplivanega področja večvarkovnega zvarnega spoja
Mechanical and Fracture Properties of Brittle Parts of Multipass Weld Joint Heat Affected Zone
V. Gliha, I. Rak, A. Pristavec 25

Študij pojavov med toplotno obdelavo tankih plasti Ni/Si na osnovi sprotnih meritev električne upornosti
Study of Interactions in Ni/Si Thin Films During Heat Treatment on a Basis of the Continuous Electrical Resistivity Measurements
A. Cvelbar, P. Panjan, B. Navinšek, A. Zalar 29

Primerjava lastnosti numeričnih metod kontrolnih prostornin in robnih elementov z dvojno recipročnostjo
Comparison of Control Volume and Dual Reciprocity Boundary Element Numerical Method
A. Košir, B. Šarler 35

Vakumska tehnika - Vacuum technique

Vpliv nečistoč na kontaktno upornost električnih kontaktov
Influence of Impurities on Contact Resistance of Electrical Contacts
K. Požun, J. Leskovšek, L. Koller, M. Mozetič 41

Vpliv naparevanja na odzivni čas senzorja relativne vlažnosti zraka
Influence of Evaporation Angle of Upper Electrode on Response Time of Relative Humidity Sensor, Using Different Materials
K. Požun, B. Paradiž, J. Leskovšek, L. Irmančnik-Belič 45

Merjenje globinske porazdelitve koncentracije vodika v materialih z metodo ERDA Measurement of Depth Profiles of Hydrogen in Solids by ERDA Method	
<i>B. Zorko, M. Budnar</i>	49
Študij začetne faze oksidacije Pb in zlitine In20Pb80 Study of the Initial Phase of Surface Oxidation of Pb and In20Pb80 Alloy	
<i>B. Praček</i>	53
Termoforeza Thermophoresis	
<i>T. Žlebnik, K. Vidmar</i>	57
Polimeri - Polymers	
Vpliv sistema za zamreževanje na reološke lastnosti dinamično zamreženih zlitin PP/EPDM Influence of Crosslinking System on Rheological Properties of Dynamically Crosslinked Alloys PP/EPDM	
<i>M. Horvat, T. Marinović, A. Šebenik</i>	59
Sinteza in karakterizacija sulfonatnih poliuretanskih ionomerov Synthesis and Characterization of Sulphonated Polyurethane Ionomers	
<i>A. Mirčeva, T. Malavašič</i>	61
Kemijska modifikacija PVC Chemical Modification of PVC	
<i>M. Huskić, A. Šebenik</i>	65
Određivanje deformacijskog ponašanja uz djelovanje medija na primjeru poliamida 6 Determination of Medium Influenced Polymer Deformational Behaviour for Polyamide 6	
<i>D. Španiček, Ž. Smolčić</i>	69
Polimerni kompoziti Polymer Composites	
<i>M. Žigon</i>	71
Kompatibilizacija polipropilenskih mešanic Compatibilization of Polypropylene Blends	
<i>G. Radonjič, V. Musil</i>	75
Določanje lastnosti tripsina, imobiliziranega na površino membrane iz celuloznega acetata Properties Determination of Trypsin, Immobilized on the Surface of Cellulosic Acetate Membrane	
<i>A. Kranjc, Č. Stropnik</i>	79
Sinteza in opredelitev stransko verižnih tekočerkristalnih poliuretanov z metoksiazobenzensko mezogeno enoto Synthesis and Characterization of Side-Chain Liquid-Crystal Polyurethanes Having Methoxyazobenzene as Mezogenic Unit	
<i>M. Brecl, T. Malavašič</i>	83
Termodinamika mešanic polimerov v raztopini Thermodynamics of Polymer Blends in Solution	
<i>M. Ulčnik-Krump, T. Malavašič, B. Žerjal</i>	87

Lastnosti razredčenih raztopin poliuretanskih ionomerov Dilute Solution Properties of Polyurethane Ionomers <i>E. Žagar, M. Žigon, T. Malavašič</i>	91
Vpliv izbranih polimernih mastilnih sredstev na lastnosti usnja The Influence of Chosen Polymer Fatliquoring Agents on the Properties of the Leather <i>V. Makovec-Črnilogar, I. Anžur, S. Orešnik, A. Gantar</i>	95
Lastnosti modificiranih in nemodificiranih membran iz polisulfona Performances of Modified and Non-modified Polysulfone Membranes <i>N. Verko, Č. Stropnik, K. Ribič, G. Jonsson</i>	99
 Keramika - Ceramics	
Priprava Si₃N₄ keramike v visokotemperaturnem avtoklavu Fabrication of Si ₃ N ₄ Ceramic in Hightemperature Autoclave <i>F. Friedrich, M. Komac, D. Kolar</i>	103
Študij defektov v komercialnih magnetih ALNICO z elektronsko mikroanalizo A Study of the Defects in Commercial ALNICO Magnets by Electron Probe Microanalysis <i>Z. Samardžija, S. Kobe-Beseničar</i>	107
Usklajevanje metod za karakterizacijo arheoloških materialov z meritvami magnetne susceptibilnosti Harmonization of the Characterization Methods for Archaeological Materials with Magnetic Susceptibility <i>F. Dimc, B. Mušič</i>	111
Način vgradnje Ce v strukturo BaTiO₃ Modes of Ce Incorporation into the BaTiO ₃ Structure <i>D. Makovec, Z. Samardžija, D. Kolar</i>	117
 Strokovni prispevki - Research papers	
Kovinski materiali - Metallic Materials	
Preiskave horizontalne stabilne tlačne posode za skladiščenje utekočinjenega naftnega plina Examinations of a Horizontal Stable Pressure Vessel for Liquid Petrol Gas Storing <i>J. Vojvodič Gvardjančič</i>	121
Kompozitni spajkani spoji Composite Brazed Joints <i>B. Zorc, L. Kosec</i>	125
Izdelava žice iz zlitine AlMg5 za kovice in vijake Production of AlMg5 Wire for Rivets and Bolts <i>T. Vasevska</i>	131
Nestično merjenje raztezka pri trgalnih preskusih Contactless Measurement of Elongation on Tensile Machines <i>M. Petek, B. Kaiserberger</i>	137

Problematika določevanja velikosti delcev finih materialov Particle Size Measurement in Fine Granulation Range	
<i>A. Sešelj, J. Stražišar</i>	139
Laserska toplotna obdelava površine orodnega jekla OCR 12 Laser Surface Heat Treatment of Tool Steel OCR 12	
<i>S. Spruk, B. Praček, A. Rodič</i>	143
 Vakumska tehnika - Vacuum technique	
Visokonapetostni napajalnik za ionsko-getrsko črpalko High Voltage Power Supply for Ion-Getter Pump	
<i>I. Grašič, A. Paulin, P. Južina, A. Pregelj</i>	147
Merilni sistem za ugotavljanje sposobnosti ionskogetrske črpalke Measuring System for Determination of Ion Getter Pump Performances	
<i>A. Pregelj, M. Drab, J. Novak, M. Mozetič, A. Paulin</i>	151
Merjenje majhnih navorov v vakuumu Measurement of Small Torques in Vacuum	
<i>A. Arnšek, A. Čadež</i>	155
Razvoj male suhe vakuumske črpalke - kompresorja za območje 100 mbar do 4 bar Development of Small Dry Vacuum Pump - Compressor Pumping in the Range of 100 mbar to 4 bar	
<i>M. Sivec, M. Drab, M. Cerar, A. Pregelj</i>	159
 Polimeri - Polymers	
Opredelitev izbranih usnjarskih polimernih mastilnih sredstev Characterization of Selected Polymer Fatliquoring Agents for Leather	
<i>V. Makovec-Črnilogar, I. Anžur, S. Orešnik, A. Gantar</i>	163

Temperatura in temperaturni gradient med fretting preizkusom 1% C in 1.5% Cr jekla

Temperature and Temperature Gradient During the Fretting Test on 1% C and 1.5% Cr Steel

F. Vodopivec¹, IMT Ljubljana

J. Vižintin, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Pri fretting preizkusu je material izpostavljen obrabi pri majhni amplitudi in veliki frekvenci. Zaradi specifičnih pogojev preizkusa nastajajo mikroskopsko majhne točke torne preobremenitve, v katerih močno zraste temperatura. Toplota se močno širi po torni površini in nastajajo veliki temperaturni gradienti. Pri primernih pogojih preizkusa nastane tako imenovana bela faza, za katero smo na osnovi mikrostrukture ugotovili, da je izločilno utrjeni avstenit. Sodeč po mikrostrukturi, lokalna temperatura presega 1000°C, temperaturni gradient ob površini trenja pa presega 1000°C/mm. Predložen je geometrični model dogajanja ob tej površini.

Ključne besede: jeklo, fretting obraba, amplituda, bela faza, temperatura

At the fretting test the material is submitted to wear by small amplitude and high frequency. The temperature is strongly increased in small islands which grow at greater amplitude by coalescence. The generated heat is rapidly dissipated on the worn surface and a great temperature gradient is formed toward the bulk of the specimen. By appropriate test conditions a white phase is formed, which was identified as precipitation hardened austenite. The microstructure also indicates, that in the white phase the temperature is above 1000°C, while the temperature gradient toward the bulk of the specimen is above 1000°C/mm. A geometrical model of the process on the worn surface as well as the explanation of the effect of amplitude on the wear coefficient are proposed.

Key words: steel, fretting wear, amplitude, white phase, temperature

1 Uvod

Toplotna energija, ki jo proces trenja vnaša v kovino, lahko bistveno spremeni mehanizem in količino obrabe. Vedenje kovin je namreč različno, če temperatura ne dosega, ali pa dosega mejo, ki povzroča spremembe v začetni mikrostrukturi in lastnostih materiala. Še večje spremembe nastopijo pri obrabi in v vrednosti koeficienta trenja, če temperatura zraste nad mejo, ko hitro mehčanje preprečuje deformacijsko utrditev. Fretting je proces obrabe pri majhni amplitudi, visokih frekvencah in recipročnem gibanju. Srečujemo ga pri visokofrekvenčnih hidravličnih napravah, v krogličnih ležajih in drugih strojnih elementih in sklopih. Pri zadostnem segrevanju zaradi trenja je tudi izničen koristen vpliv maziva, ker se karbonizira ali celo oksidira. Zato je evolucija koeficienta trenja odvisna od začetnih pogojev (Hertzov tlak, hrapavost površine, mazivo), pa tudi od spremembe mikrostrukture in lastnosti materiala med procesom obrabe. V tem delu želimo predstaviti spremembe, ki nastanejo med fretting preizkusom jekla z 1% C

in 1.5% Cr. Poudarek bo na geometričnem modelu nastanka bele faze ter na temperaturi in temperaturnem gradientu, ki sta značilna za njen obstoj med preizkusom kaljivih jekel. Delo je nadaljevanje predstavitev eksperimentalnih dognanj in razprave o njih v virih^{1,2,3}. V teh delih so opisane geometrija in velikost poškodb na obrabljenem mestu, predložena in podprta je razlaga narave in mehanizma nastanka bele faze in predstavljene so literaturne navedbe o segrevanju materiala med fretting preizkusom.

2 Eksperimentalno delo

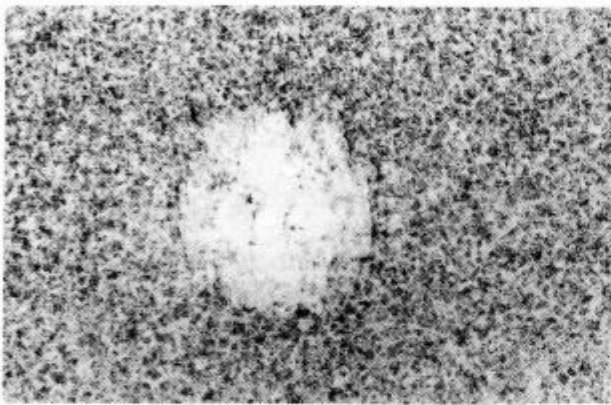
Pri fretting preizkusu se kroglica giblje izmenično na ravni površini. Oboje je bilo pri našem delu iz jekla za kroglične ležaje z 1% C in 1.5% Cr, ki je bilo poboljšano na enako trdoto 62 HRC. Preizkusni pogoji so bili naslednji: sila na kroglico 100 N, frekvenca 50 HZ, začetna preizkusna temperatura 50°C, število ciklov 280.000, zrak in amplituda od 5 do 75 µm. Sila, ki se je preko kroglice prenašala na preizkušanelec, je bila izračunana za elastično podajanje. Na ravnem vzorcu smo plast za plastjo debeline nekaj µm odbrusili in mikrostrukturo pregledali v optičnem in rastrskem elektronskem mikroskopu.

¹ Prof. Franc VODOPIVEC
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
1000 Ljubljana, Lepi pot 11

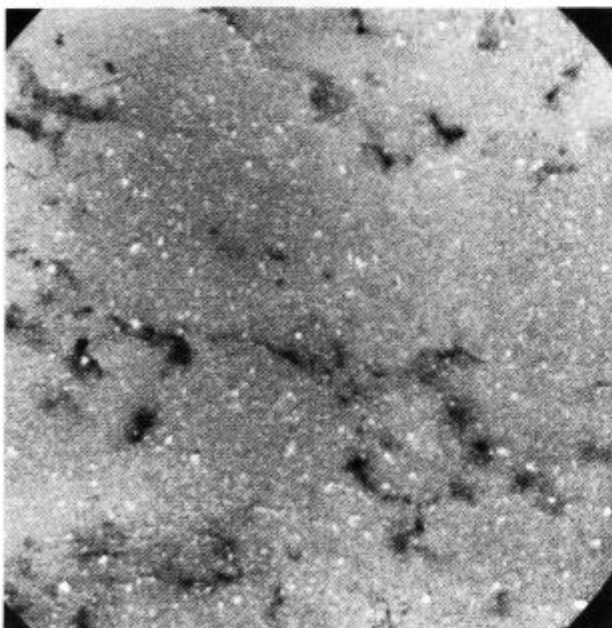
3 Evolucija mikrostrukture pri večanju amplitude

Površinska gostota toplote, ki jo ustvarja trenje, je odvisna od Hertzovega tlaka (sile na enoto površine) in frekvence, ki sta bila pri preizkusih konstantna, in od amplitude nihanja, ki je bila večja od preizkusa do preizkusa. Rast amplitude so spremljale spremembe mikrostrukture enake narave, rastla sta le površina in prostornina prizadetega jekla.

Pri najmanjši amplitudi 5 μm smo našli na kontaktni površini le majhen otoček bele faze v sredini polja obrabe (slika 1). Za to fazo je bilo dokazano, da je zaostali avstenit, disperzijsko utrjen s karbidnimi precipitati z velikostjo pod 0.05 μm (slika 2). Mikrostruktura te faze se močno razlikuje od začetne mikrostrukture jekla, ki je iz nizko popuščene martenzita z izrazitim habitusom in iz sekundarnih karbidnih izločkov z velikostjo nad 0.1 μm (slika 3). Razlikuje se tudi od

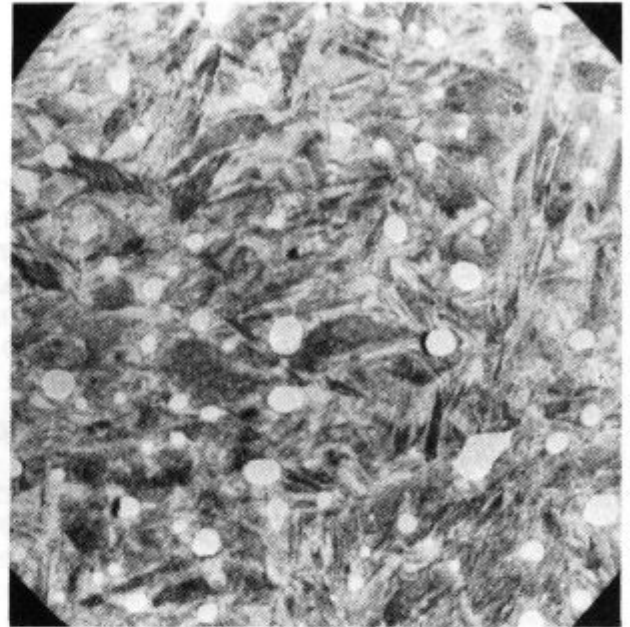


Slika 1: pov. 100 x, amplituda 5 μm . Majhno polje bele faze v sredini močno popuščene mikrostrukture na kontaktni površini
Figure 1: mag. 100 x, amplitude 5 μm . A small island of white phase in the centre of the area of tempered martensite

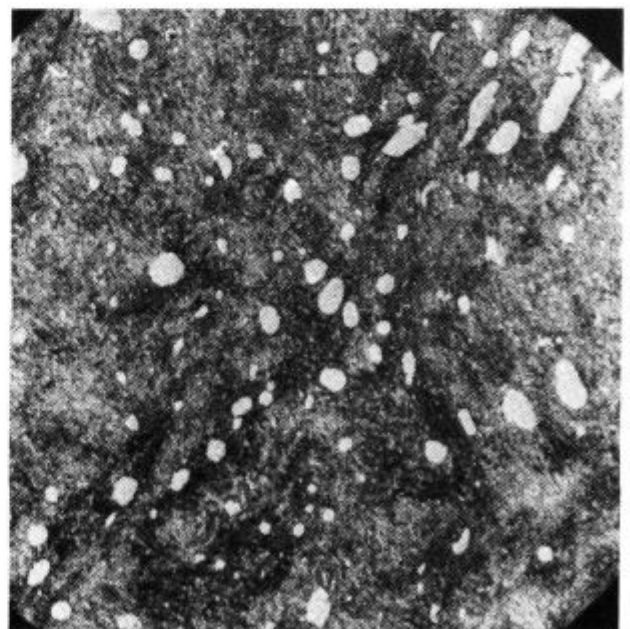


Slika 2: pov. 10.000 x. Mikrostruktura bele faze, avstenit in karbidni precipitati
Figure 2: mag. 10.000 x. Microstructure in the white phase, austenite and carbide particles

mikrostrukture v polju obrabe, ki je odvisna od lokalne temperature ter je v bližini otoka bele faze iz ferita, sekundarnih karbidnih izločkov in precipitativ, nastalih pri visokotemperaturnem popuščanju martenzita (slika 4). V nobenem primeru nismo našli okoli otokov bele faze mikrostrukture, ki bi dokazovala, da je bilo jeklo v dvofaznem $\alpha + \gamma$ področju temperature, je pa bila taka mikrostruktura najdena na istem jeklu, ki je bilo preizkušano v mnogo bolj ostrih pogojih.



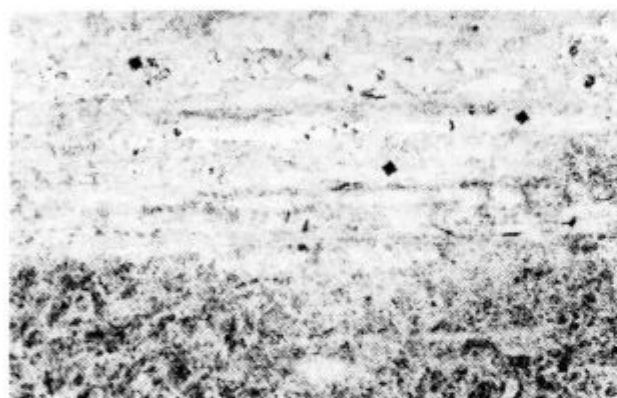
Slika 3: pov. 10.000 x. Začetna mikrostruktura jekla. Nizko popuščeni martenziti in kroglice sekundarnega cementita
Figure 3: mag. 10.000 x. Initial steel microstructure. Low tempered martensite and particles of secondary cementite



Slika 4: pov. 10.000 x. Močno popuščena mikrostruktura v bližini bele faze. Ferit, drobni, popuščeni karbidni precipitati in večje kroglice sekundarnega cementita
Figure 4: mag. 10.000 x. High tempered martensite. Ferrite, fine tempering precipitates and particles of secondary cementite

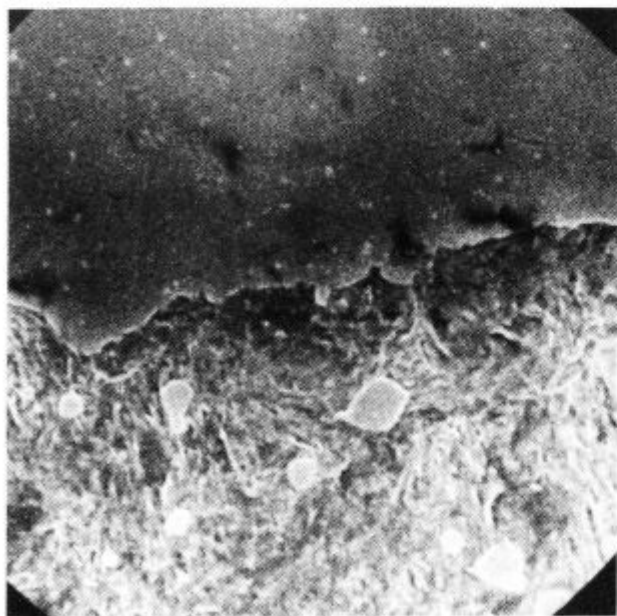
Mikrostruktura pove, da je bilo jeklo v bližini polja bele faze segreto na temperaturo blizu točke AC1, ki je za to jeklo 750°C⁴. Pri večji amplitudi, 15 µm, najdemo v polju obrabe številne otočke bele faze (slika 5). Ponekod je ohranjen habitus martenzita še tik ob beli fazi (slika 6), kar kaže, da tu temperatura jekla ni presegla 700°C. Pri največji amplitudi, 75 µm, je nastalo le eno veliko polje bele faze (slika 7), ki ima enako mikrostrukturo kot pri majhni amplitudi (slika 2) in se ostro loči od matriksa, ki podobno kot na sliki 5 ohranja martenzitni habitus. Trdota bele faze je 1000 do 1050 HV 05, kar je za približno 200 HV 05 nad začetno trdoto jekla.

Podobne karbidne izločke, kot so na sliki 2, smo našli v zaostalem avstenitu v 50 µm velikem zrnu iz jekla z 1% C in 1.5% Cr, ki je bilo izdelano z vodno atomizacijo. Teoretična hitrost strjevanja takega zrna je 4×10^4 do 1.5×10^5 °C/s, kar kaže, da je hitrost ohlajanja bele faze po končanem preizkusu



Slika 5: pov. 100 x, amplituda 15 µm. Številni otočki bele faze na kontaktni površini

Figure 5: mag. 100 x, amplitude 15 µm. Several islands of white phase on the wear surface



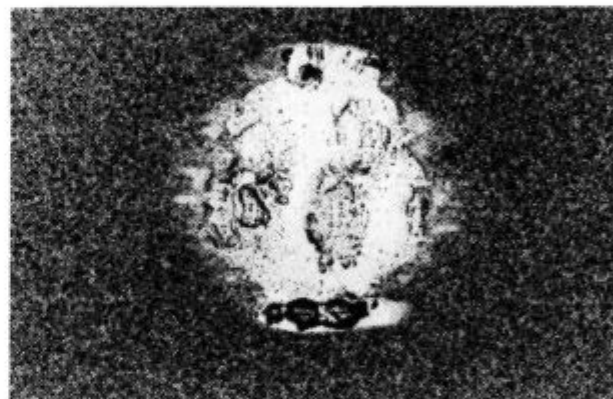
Slika 6: pov. 10.000 x. Popuščeni martenzit in kroglice sekundarnega cementita tik ob beli fazi

Figure 6: mag. 10.000 x. Tempered martensite and secondary cementite particles near the boundary of the white phase

zelo velika. Na vseh preizkušancih je velikost otočkov bele faze v ravnini kontakta mnogo večja od njihove globine (slika 8). To seveda kaže, da proces trenja in obrabe omogočata predvsem rast bele faze v kontaktni ravnini. Zelo pomembna za razlago procesa nastanka bele faze je njena ostra meja proti mikrostrukturi jekla pod njo. Mikrostruktura bele faze je lahko nastala le, če se je jeklo v njej segrelo nad temperaturo 1000°C, ki je potrebna, da se v avstenitu raztopijo zrna sekundarnih karbidov⁴. Ker je bilo jeklo pod poljem bele faze največ pri AC1 temperaturi, je mogoče sklepati, da je bil temperaturni skok na notranji meji bele faze vsaj 200°C. Tak skok lahko nastane le, če je na meji med belo fazo in mikrostrukturo pod njim nek ponor toplote, ki nastaja na kontaktni površini.

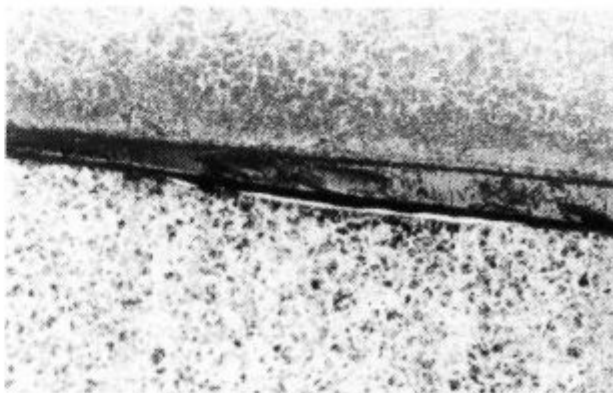
4 Generacija toplote med obrabo fretting in model obrabe

Dejstvo, da najdemo belo fazo, ki je znak za najbolj vroča mesta na kontaktni površini, v obliki otočkov z različno velikostjo, od nekaj do več 100 µm², pove, da se toplota ustvarja v začetku preizkusa na zelo majhnih stičnih mestih. Ta mesta so lahko vršički na hrapavi površini ali obrabni delci, ki so se med obrabo s površine odtrgali in so ostali na kontaktni površini. Večji otok bele faze nastane z lateralno rastjo in koalescenco manjših. Lateralno rast bele faze na kontaktni površini sestavljata dva procesa, nadaljevanje obrabe, ki večja kontaktno



Slika 7: pov. 100 x, amplituda 75 µm. Polje bele faze na oddaljenosti 16 µm od kontaktne površine

Figure 7: mag. 100 x, amplitude 75 µm. Area of white phase on the distance of 16 µm from the wear surface



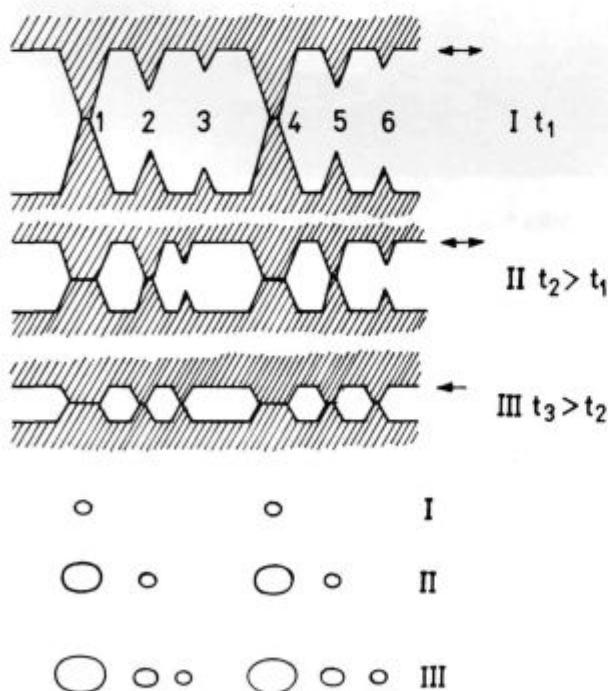
Slika 8: pov. 200 x. Prečni prerez skozi plast bele faze

Figure 8: mag. 200 x. Section of the white phase layer

površino, ter gnetenje in sploščanje jekla, ki je v beli fazi zelo plastično na trši in bolj hladni podlagi. Lateralna rast bele faze je zato mnogo hitrejša od globinske.

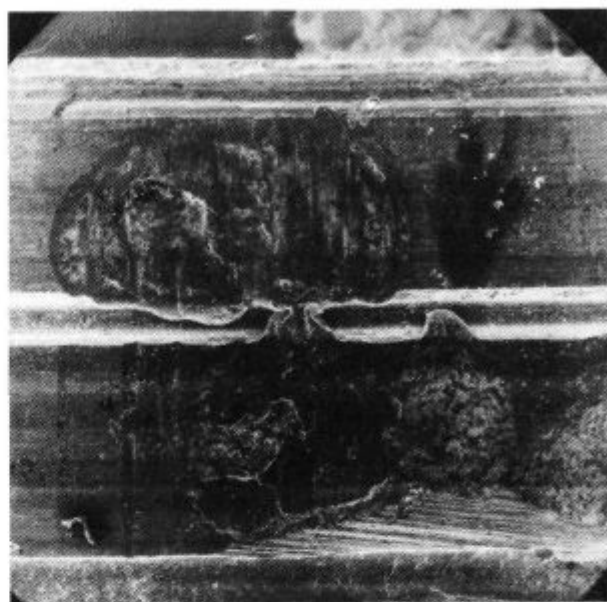
Poizkusimo sedaj na osnovi empiričnih ugotovitev in sprejemljivih predpostavk oblikovati model dogajanja na kontaktni površini, ki bi nam razložil nastanek in rast polj bele faze. Stična ploskev obeh kontaktnih teles je hrapava in jo karakterizirajo vršički z različno višino (slika 9). Realna stična površina je torej manjša od idealne. Hertzov tlak je bil izračunan za elastično podajanje, vendar je logično sklepati, da se na stičnih vršičkih jeklo tudi plastično deformira in stlači. V začetku procesa srečamo nizkotemperaturne mehanizme obrabe. Plastična deformacija stične površine pa ustvarja toploto, zaradi katere raste temperatura na stičnih mestih najprej preko meje deformacijske utrditve in nato do meje, potrebne za nastanek bele faze. Pri drugih konstantnih pogojih je količina toplote, ki nastaja na stični površini sorazmerna z dolžino poti trenja, torej pri enaki frekvenci, z velikostjo amplitude.

Hertzov tlak, amplituda in frekvenca so pri preizkusu konstantni, in če ne bi rastle temperatura, bi bila prostornina plastične deformacije konstantna. Količina bele faze raste sorazmerno s kvadratom linearne velikosti polj bele faze ($P \propto f/r$)², rast v globino pa je obratno sorazmerna s kvadratom linearne velikosti bele faze. Tudi višja temperatura bele faze tega razmerja med hitrostjo ploščinske in globinske rasti otokov bele faze ne spremeni, kar si razlagamo kot veliko razmerje med velikostjo na torni površini in globino otokov bele faze. Hitrost lateralne rasti otokov bele faze se med preizkusom zmanjšuje zato, ker jo spremlja pojav novih stičnih točk, kot je shematično prikazano na sliki 9. Bela faza je zaradi visoke temperature zelo gnetljiva, zadnji rezultati nakazujejo celo na možnost, da je v testastem stanju. Na preizkušancu iz iste vrste jekla, ki je bil izpostavljen preizkusu fretting v pogojih močnejšega trenja in je temu ustrezno nastalo dovolj bele



Slika 9: Shema prereza skozi kontaktne površine v začetku preizkusa in po dveh stopnjah obrabe. t - trajanje preizkusa

Figure 9: Sheme of the section of the wear surface at the start and after two steps of wear. t - test time



Slika 10: Kapljice kovine na robu cevastega preizkušanca po fretting preizkusu

Figure 10: Droplets of steel on the edge of a specimen submitted to fretting wear at severe conditions

faze s podobno mikrostrukturo kot na sliki 2, smo belo fazo našli tudi v obliki kapljic, ki so bile narinjene na rob cevastega valjastega preizkušanca (slika 10).

Trenje na otokih bele faze je majhno zaradi njene velike gnetljivosti. Med preizkusom se zato veliko trenje ohranja predvsem zaradi nastanka novih kontaktnih mest. Za razumevanje procesa nastanka in obstoja bele faze je potrebna sprejemljiva razlaga, kako in zakaj se ta faza ohranja v tanki plasti in kaj je vzrok za skokovito zmanjšanje temperature na njeni meji z jeklom, ki je ostalo pod AC1 temperaturo. Pri razlagi temperaturnega skoka izhajamo iz predpostavke, da je jeklo v beli fazi v testastem stanju, ali je vsaj zelo lahko gnetljivo, in se zato zaradi delujočega Herzovega tlaka plošči na trši podlagi v tanko plast.

Za pretvorbo iz mikrostrukture iz disperzije različno velikih karbidnih precipitativ v α fazi v homogen avstenit in α - γ premeno je potrebna energija. Termodinamični izračun, ki upošteva tvorbeno in topilno toploto karbida, povečanje entropije in entalpijo $\alpha \rightarrow \gamma$ premene pokaže namreč, da je skupni proces endotermen, za nastanek bele faze se torej porablja toplota. Vir te toplote je seveda trenje na kontaktni ploskvi. Močna površinska rast izključuje pomemben vpliv lateralnega ogrevanja. Upoštevajoč vse zapisano, je utemeljena predpostavka, da je vzrok temperaturnega skoka na notranji meji bele faze trojen: ponor toplote, mehnično ploščanje in majhen odvod toplote z mejne površine. Dejstvo, da je velikost plasti bele faze v ravnini kontakta mnogo večja kot globina, kaže na to, da je ustvarjanje toplote v polju trenja relativno majhno, neprimerljivo manjše od energije, ki se jeklu dovaja, npr. pri kaljenju površine. Na osnovi sprememb mikrostrukture predpostavljamo, da je porazdelitev temperature v področju toplotnega vpliva trenja taka, kot jo shematično prikazuje slika 11. Širina pasu s popuščeno mikrostrukturo je tem ožja, čim večja je amplituda frettinga, ker se v tem primeru sorazmerno manj energije porabi za nastanek bele faze in ker je zaradi manjšega trenja manjše nastajanje toplote.

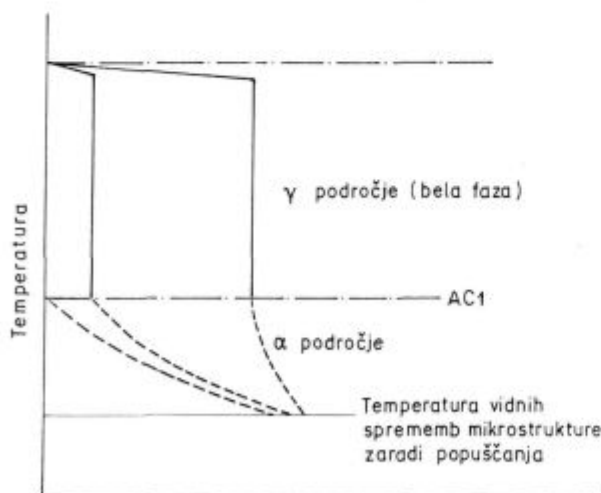
Model omogoča enostavno razlago, zakaj pri povečanju amplitude raste površina bele faze. Očitno je, da so pri povečanju amplitude pogoji za pogostejši kontakt med kontaktnimi mesti, kjer bela faza nastaja, kot shematično prikazuje **slika 12**. Rast površine bele faze pri povečani amplitudi je torej dokaz, da imata zelo pomembno vlogo v procesu na kontaktni površini tudi koalescenca in ploščenje te faze v tanko plast.

Opisani model omogoča enostavno razlago, zakaj je pri konstantnih pogojih preizkušanja polje poškodbe najbolj globoko (abradirana največja količina materiala) pri amplitudi 15 μm in zakaj se koeficient obrabe zmanjšuje pri povečanju amplitude nad to mejo (**slika 13**). Obraba v začetku raste z amplitudo, ko pa se zaradi nastajanja toplote močneje spreminjajo lastnosti jekla, se začne zmanjševati koeficient trenja. Razmere pa se bistveno spremenijo, ko nastane dovolj bele faze. Na tej, ki je lahko gnetljiva, verjetno pa tudi testasta, je trenje najmanjše. Pri povečanju amplitude bela faza nastane hitreje in v večji količini, rezultat pa je zmanjšanje povprečne vrednosti koeficienta trenja. Ta je namreč relativizirana vsota dveh različnih koeficientov trenja, manjšega na poljih bele faze in večjega na kontaktni površini, kjer te faze ni.

5 Sklepi

1. V delu so na kratko povzeti rezultati mikrostrukturnih preiskav po fretting preizkusih jekla z 1% C in 1.5% Cr. Ti preizkusi kažejo, da na kontaktnih mestih nastajajo otočki bele faze, ki je na temperaturo okoli 1000°C segret homogen avstenit, in da je na njeni meji do popuščene mikrostrukture jekla temperaturni skok 200°C ali celo večji.

2. Na osnovi narave bele faze, morfologije njenega nastanka in količine te faze, ki raste, če se pri konstantnem Hertzovem tlaku in frekvenci povečuje amplituda, je bil predložen geometrični model dogajanj na kontaktni površini ob prisotnosti bele faze.



Slika 11: Shema prereza temperaturnega polja v področju sprememb mikrostrukture zaradi frettinga pri naraščanju amplitude

Figure 11: Sheme of the section of the temperature field at the worn surface by increased amplitude

3. Bela faza je zelo gnetljiva in je na njej trenje manjše kot na hladnejših delih kontaktne površine. Zato se povprečni koeficient trenja zmanjšuje, ko raste na kontaktni površini delež bele faze z večanjem amplitude pri konstantni frekvenci in Hertzovem tlaku. Pred nastankom bele faze ima povečanje amplitude frettinga nasproten učinek, koeficient trenja in velikost poškodbe na kontaktnem mestu raste z rastjo amplitude.

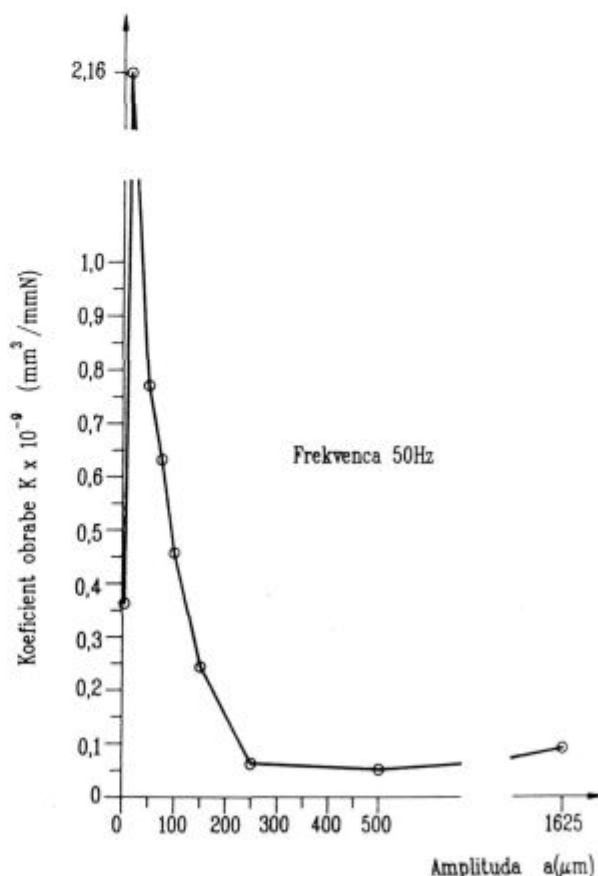
4. Lateralna rast bele faze, ki pri zadostnih amplitudah privede do koalescenca posamičnih otočkov, je deloma posledica rasti kontaktne površine zaradi nadaljevanja procesa obrabe, deloma pa sploščanja zaradi njene velike gnetljivosti.

5. Rast polj bele faze v globino je omejena zaradi hitrejše lateralne rasti, manjšega nastajanja toplote zaradi trenja in porabe toplote za pretvorbo mikrostrukture iz α faze in karbidnih precipitativ v homogeni avstenit. Oba pojava, predvsem pa ponor toplote na notranji meji, sta vzrok za temperaturni skok na tej meji.



Slika 12: Shema vpliva amplitude na rast polj bele faze

Figure 12: Sheme of the effect of amplitude on lateral growth of islands of white phase



Slika 13: Vpliv amplitude fretting preizkusa pri konstantni frekvenci in Hertzovem tlaku na povprečni koeficient trenja (po viru 1)

Figure 13: Influence of amplitude on the average wear coefficient

6 Viri

¹J. Vižintin, F. Vodopivec: *Kovine, zlitine, tehnologije*, 27, 1993, 185-190

²F. Vodopivec, J. Vižintin, B. Šuštaršič: Effect of fretting amplitude on the microstructure of a 1% C and 1.5% Cr steel; *sprejeto v objavo v Materials Science and Technology*

³J. Vižintin, M. Kalin, B. Podgornik, F. Vodopivec: *Sprejeto v objavo v 'Tribotest'*

⁴G. Berger: *La dilatométrie différentielle appliquée à l'étude des aciers*; Zal. Dunod, Paris, 1965

Računalniško podprta identifikacija temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti

Computer Aided Identification of the Temperature Dependence of Material Properties

B. Štok¹, P. Koc, FS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Današnje stanje razvoja matematičnega in numeričnega modeliranja omogoča obravnavo večine tehničnih problemov na osnovi numerične analize in računalniške simulacije. Verodostojnost takšnih simulacij je pogojena v veliki meri s stopnjo poznavanja snovnih lastnosti, ki obravnavani problem karakterizirajo. Še posebej je pomembna temperaturna odvisnost, pa naj gre za toplotne, reološke ali elektromagnetne lastnosti snovi. V prispevku obravnavamo računalniško podprto identifikacijo temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti, zasnovano na metodologiji reševanja inverznih problemov.

Ključne besede: matematično modeliranje, inverzni problem, snovna identifikacija

The actual state of the art in mathematical and numerical modelling has enabled most of technical problems to be treated by means of numerical analysis and computer simulation. The reliability of such simulations is affected considerably by the degree to which the material properties characterizing the considered problem are specified. In technical applications it is the temperature dependence of thermal, rheologic and electromagnetic material properties which is of particular interest. The computer aided identification of the temperature dependent material properties, which is based on the inverse problem solution methodology, is presented in the paper.

Key words: mathematical modelling, inverse problem, material characterization

1 Uvod

Ugotavljanje velikosti snovnih lastnosti temelji izključno na matematičnem vrednotenju ter obdelavi eksperimentalno pridobljenih odzivov, pri čemer mora biti za nedvoumno ter enolično identifikacijo raziskovane fizikalne lastnosti eksperiment ustrezno načrtovan ter izveden. Žal pa kompleksnost odvisnosti, ki naj bi jo iz eksperimenta identificirali, pogojuje zahtevnost in število potrebnih eksperimentov, s tem pa tudi ceno izvedbe eksperimenta. Da bi enolično identificirali neko odvisnost, temelji večina tako predpisanih eksperimentov na zagotavljanju konstantnosti vplivnih veličin med eksperimentom. Takšen način pa zahteva pri ugotavljanju kompleksnejših odvisnosti izvedbo množice preizkusov v različnih razmerah.

V prispevku je obravnavana računalniško podprta identifikacija temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti, ki temelji na računalniški simulaciji laboratorijskega eksperimenta ter rešitvi inverznega robnega problema. S tem je podano izhodišče za popolnejšo in hitrejšo karakterizacijo snovi, z možnostjo istočasne sprostitev opisanih omejitev pri izvedbi eksperimenta.

2 Identifikacija temperaturne odvisnosti toplotnih lastnosti

Pri obravnavanju problemov, katerih časovni razvoj sledi spreminjajočemu se temperaturnemu polju, je poznavanje temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti odločujoče za verodostojno analizo. V nadaljevanju se bomo omejili na identifikacijo snovnih lastnosti, ki vplivajo na prevod toplote v trdninah.

2.1 Enačba prevoda toplote

Spreminjanje temperaturnega polja $T = T(x_k, t)$ v trdni snovi določa diferencialna enačba prevoda toplote

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(k \text{ grad } T) + Q \quad (1)$$

pri čemer je x_k prostorska in t časovna koordinata. V enačbi so nadalje T temperatura, ρ specifična gostota, c specifična toplotna kapaciteta, k toplotna prevodnost in Q polje prostorsko porazdeljenih toplotnih izvirov. V smislu rešitve direktnega robnega problema, s predpisanim časovnim spreminjanjem robnih pogojev ter prostorske porazdelitve toplotnih izvirov, daje diferencialna enačba ob poznanem gradivu s snovnimi lastnosti ρ , c in k , ki so v splošnem temperaturno odvisne, ter

¹ Prof.dr. Boris ŠTOK
Univerza v Ljubljani - Fakulteta za strojništvo
Laboratorij za numerično modeliranje in simulacijo v mehaniki
1000 Ljubljana, Aškerčeva 6

poznanih začetnih pogojih časovno spreminjanje temperaturnega polja $T = T(x, t)$.

V smislu identifikacije v enačbi (1) prisotnih snovnih veličin lahko glede na zgradbo enačbe, v kateri se p in c pojavljata v obliki produkta, k pa v povezavi z diferencialnim operatorjem, ugotovimo, da je v postopku identifikacije mogoče enolično določiti le odvisnosti toplotne prevodnosti k in toplotne kapacitete pc . Enolična identifikacija specifične gostote ρ in specifične toplotne kapacitete c hkrati ni možna. Zato bomo v nadaljevanju privzeli, da je temperaturna odvisnost specifične gostote $\rho = \rho(T)$ poznana, iskali pa bomo temperaturni odvisnosti specifične toplotne kapacitete $c = c(T)$ in toplotne prevodnosti $k = k(T)$.

2.2 Opis inverzne metode identifikacije

Računalniško podprta identifikacija temperaturne odvisnosti analizirane snovne lastnosti je zasnovana na privzetju funkcijsko opredeljene odvisnosti, s temperaturo kot neodvisno spremenljivko. Ne glede na izbiro funkcijskega predpisa je v postopku računske identifikacije potrebno določiti velikost koeficientov, ki funkcijsko odvisnost opredeljujejo, skladno z naravno odvisnostjo. Zaradi tega lahko funkcijske koeficiente c_1, c_2, \dots, c_n pri opisu funkcijske odvisnosti $c = c(T)$ ter koeficiente k_1, k_2, \dots, k_m pri opisu funkcijske odvisnosti $k = k(T)$ opredelimo kot snovne konstante.

Snovne konstante c_1, c_2, \dots, c_n in k_1, k_2, \dots, k_m so v obravnavanih funkcijskih odvisnostih z vidika identifikacije neodvisne spremenljivke, katerih velikost naj bi v procesu identifikacije določili. Združimo jih v vektor neznank $p^T = [c_1, \dots, k_m]$, pri čemer označuje T transponiranost vektorja p . Ker gre za inverzni problem, katerega reševanje je enako načinu reševanja ekstremalnih problemov², bomo v procesu računske identifikacije iskali optimalno vrednost vektorja neznank p z ozirom na minimizacijo odstopanja med računskim in eksperimentalnim odzivom.

Ciljno funkcijo, katere minimum iščemo, definirajmo kot vsoto kvadratov v matrični obliki

$$S(p) = [Y - U(p)]^T W [Y - U(p)] + \alpha (Hp)^T Hp \quad (2)$$

kjer je Y vektor na opazovanem sistemu izmerjenih temperatur in $U(p)$ vektor z numeričnim modelom izračunanih temperatur. Slednjega, ki je implicitna funkcija parametrov sistema p , izračunamo na osnovi analize direktnega problema. Napake meritev vključuje na statistični način utežna matrika W , medtem ko je vloga regularizacijskega člana z utežnim koeficientom α , da zmanjšuje prevelike spremembe vrednosti parametrov sistema, ki so navadno značilne za začetne korake identifikacije. Z regularizacijsko matriko H izvajamo nad parametri sistema regularizacijo 0., 1. ali 2. reda, pri čemer določa utežni koeficient α delež regularizacijskega člana v iznosu ciljne funkcije.

Potrebni pogoj za ekstrem ciljne funkcije $S(p)$, s katerim izrazimo zahtevo po ničnosti njenih prvih odvodov po parametrih p , zapišemo z enačbo

$$\nabla_p S(p) = -2X^T(p)W[Y - U(p)] + 2\alpha H^T H p = 0 \quad (3)$$

Pri tem označuje ∇_p parcialni odvod po komponentah vektorja p in $X(p)$ občutljivostno matriko

$$X^T(p) = \nabla_p U^T(p) \quad (4)$$

Skladno z Gauss-Newtonovo metodo minimizacije ciljne funkcije (2) izvedemo nadalje linearno aproksimacijo vektorja $U(p)$ v $(v+1)$ -vi iteraciji

$$U(p^{v+1}) = U^{v+1} = U^v + X(p^v)[p^{v+1} - p^v] \quad (5)$$

pri čemer pomeni v števec iteracij. Upoštevajoč dano aproksimacijo, sledi iz enačbe (4) sistem enačb, iz katerega ob poznanem vektorju p^v ter njemu pripadajočem odzivu $U(p^v)$ izračunamo naslednji približek p^{v+1}

$$\begin{aligned} (X^T(p^v)WX(p^v) + \alpha H^T H)[p^{v+1}] &= \\ &= X^T(p^v)W(X(p^v)[p^v] + [Y - U(p^v)]) \end{aligned} \quad (6)$$

Zapis enačbe (6) predpisuje iteracijski način reševanja inverznega problema. V vsakem iteracijskem koraku moramo izvesti analizo direktnega problema z izračunom vektorja $U(p^v)$, ob tem pa še analizo občutljivosti tega vektorja glede na spremembo vektorja p^v . Rezultat iteracije Gauss-Newtonove metode je nov vektor parametrov sistema p^{v+1} , ki vodi k minimizaciji obravnavane ciljne funkcije.

3 Numerična implementacija modela

Izhodišče za računalniško podprto identifikacijo predstavlja množica med potekom realnega eksperimenta izmerjenih vrednosti. Da bi bil posneti odziv čim bolj verodostojen, s tem pa tudi računska identifikacija sama, je potrebno v eksperimentu zagotoviti ustrezno krajevno in časovno zajemanje odziva. Ker nam gre v tem prispevku izključno za prikaz metodologije računske identifikacije, bomo realni eksperiment zamenjali z numeričnim. Neznane odvisnosti snovnih lastnosti v realnem eksperimentu bomo v numeričnem eksperimentu nadomestili s povsem določenimi odvisnostmi, nakar bomo pri predpisanih robnih pogojih z rešitvijo direktnega problema poiskali odziv v eksperimentu obravnavanega sistema. V našem primeru je to časovno spremenljivo temperaturno polje, iz katerega bomo za potrebe računske identifikacije izločili končno množico vrednosti, diskretiziranih tako krajevno kot tudi časovno. S takšno diskretizacijo zagotovimo analogijo z realnim eksperimentom, v katerem je merjenje temperature omejeno krajevno na točke z nameščenimi senzorstvi, časovno pa na ustrezno časovno zaporedje.

Problem obravnavane identifikacije, ki ga matematično opredeljujejo enačbe predhodnega razdelka, rešujemo z algoritmom, opisanim v drugem razdelku. Podrobnejši opis posameznih točk tega algoritma je naslednji:

a) Definiramo razmeroma preprost realni eksperiment z nezahtevnim vzdrževanjem robnih pogojev ter ga nadomestimo z ekvivalentnim numeričnim eksperimentom. Analizo slednjega izvedemo z metodo končnih elementov, nakar iz dobljene rešitve izločimo nabor odzivov, ki bo rabil za nadaljnjo identifikacijo. V nasprotju z rezultati numeričnega eksperimenta je pri vsakem realnem eksperimentu v izmerjenih vrednostih vselej prisotna napaka meritve. Ob sistemski napaki meritve, ki je navadno znana in jo lahko ustrezno kompenziramo, preostaja v rezultatih meritev še slučajna napaka neznane velikosti. Maksimalna velikost le-te je odvisna od natančnosti senzorjev in merilne verige in je statistično določljiva. Zaradi navedenega je smotno, s ciljem približanja razmeram pri identifikaciji na osnovi realnega eksperimenta, numerično določeni nabor odzivov ustrezno perturbirati in tako spremenjeni odziv uporabiti v nadaljnjem postopku identifikacije. V nadaljevanju se sklicujemo na tako določeni nabor kot na odziv realnega eksperimenta. Veličina, ki jo nabor vsebuje, je temperatura v točkah, kjer bi bili pri realnem eksperimentu postavljeni temperaturni senzorstvi.

b) Izberemo obliko funkcijskih odvisnosti, s katerimi bomo aproksimirali iskane temperaturne odvisnosti, ter začetni približek za vektor parametrov sistema p , t.j. snovnih konstant

c_1, \dots, c_n in k_1, \dots, k_m . Ker je algoritem identifikacije dovolj robusten, problem prevoda toplote pa dovolj dobro pogojen, izbira začetnega približka ne predstavlja problema.

c) Računalniško simulacijo realnega eksperimenta izvedemo na numeričnem modelu, pri čemer upoštevamo v dani fazi računske identifikacije veljavni približek temperaturnih odvisnosti. Analizo tako definirane direktnega problema izvedemo z metodo končnih elementov. Da bi zagotovili podobnost z identifikacijo pri obravnavi dejanskega realnega eksperimenta, sta pri tem krajevna in časovna diskretizacija problema v splošnem različni od diskretizacije, uporabljene v analizi ekvivalentnega numeričnega eksperimenta. Ker je rezultat računalniške simulacije odziv numeričnega modela v opisanih razmerah, je smiselno, da diskretizacija vključuje diskretizacijske točke, ki opredeljujejo nabor odzivov realnega eksperimenta. S tem je namreč enolično določen ekvivalentni nabor odzivov simuliranega numeričnega eksperimenta, ki nam rabi v nadaljnjem postopku za presojo kvalitete dosežene stopnje materialne karakterizacije.

č) Presoja kvalitete v dani fazi računske identifikacije dosežene stopnje materialne karakterizacije izvedemo posredno s primerjavo razhajanj numeričnega in realnega odziva. Velikost tega razhajanja spremljamo s ciljno funkcijo $S(p)$, katere zgradbo smo definirali z enačbo (2). Teoretično je v primeru, ko sta odziva realnega sistema in numeričnega modela enaka, vrednost ciljne funkcije $S(p) = 0$, kar predstavlja absolutni minimum dane funkcije. V procesu računske identifikacije je ciljna funkcija vselej pozitivna, pri čemer je njeno odstopanje od nične vrednosti merilo za nadaljevanje oz. konec računskega postopka.

d) Merila kvalitete dosežene stopnje materialne karakterizacije v iteracijskem postopku ne moremo postaviti na osnovi spremljanja absolutne napake ciljne funkcije $S(p)$, marveč kvečjemu na osnovi spremljanja relativne napake obravnavane funkcije skozi iteracijski proces. Glede na velikost relativne napake v danem iteracijskem koraku se računski postopek na tem mestu ustavi ali pa nadaljuje. V primeru izpolnjevanja vnaprej predpisane natančnosti, pri čemer z velikostjo le-te neposredno vplivamo na kvaliteto identificiranih odvisnosti, računski postopek identifikacije iskanih snovnih odvisnosti končamo.

e) Pri neizpolnjevanju predpisane natančnosti se računski postopek identifikacije iskanih snovnih odvisnosti nadaljuje z ustreznim popravkom snovnih konstant. Novi približek parametrov sistema določimo z Gauss-Newtonovo metodo, skladno

z enačbami (3-6), nakar izvedemo vrednotenje dane spremembe s ponovitvijo računskega postopka od točke c) dalje.

4 Numerični zgled

V ponazoritev prikazane metodologije računalniško podprte snovne identifikacije smo izvedli identifikacijo temperaturno odvisnih toplotnih lastnosti mehkega železa⁵. Temperaturne odvisnosti specifične toplotne kapacitete, toplotne prevodnosti in specifične gostote danega materiala so prikazane na **sliki 1**. Zaradi razlogov, omenjenih v razdelku 2.1, sta predmet identifikacije samo specifična toplotna kapaciteta c in toplotna prevodnost k .

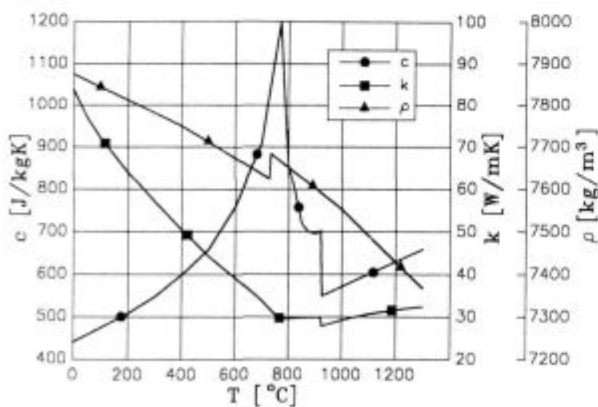
Sklop za izvedbo laboratorijskega eksperimenta, katerega geometrija je prikazana na **sliki 2**, je sestavljen iz dveh enakih plošč neznanega materiala (mehko železo) ter ploščatega grelnika z močjo 500 W, ki je vstavljen med plošči. Tesno prilagajoča toplotna izolacija (šamot z lastnostmi: $c = 840 + 0,322(T-100)$ v J/kgK ter $k = 0,8 + 0,00022(T-100)$ v W/mK, pri čemer je T v °C) preprečuje konvektivni prenos toplote v okolico. Senzorji za merjenje temperature so postavljeni med grelnikom in ploščo (oznaka A na **sliki 2**) ter med ploščo in izolacijo (oznaka B). Če imamo na voljo več senzorjev, jih razporedimo po ploskvah obeh plošč in s tem povečamo zanesljivost odčitanih meritev. Iz začetnega stanja, ko ima cel sklop grelnik-plošči-izolacija temperaturo okolice T_0 , segrevamo plošči, vse dokler senzorji na površini izolacije (oznaka C) ne zaznajo dviga temperature. Ker je od takrat dalje možen prenos toplote s konvekcijo, s čemer se robni pogoji v smislu njihovega nadzora bistveno spremenijo, segrevanje ustavimo in prekinemo odzvem podatkov s senzorjev A in B.

Opisani laboratorijski eksperiment nadomestimo v našem primeru z analizo ekvivalentnega numeričnega eksperimenta. Da bi zagotovili podobnost z realnim odzivom, perturbiramo numerični odziv skladno z napako meritve, ki izvira iz netočnosti senzorjev. Glede na temperaturno območje ter vrsto senzorjev je določena največja verjetna napaka, ki je

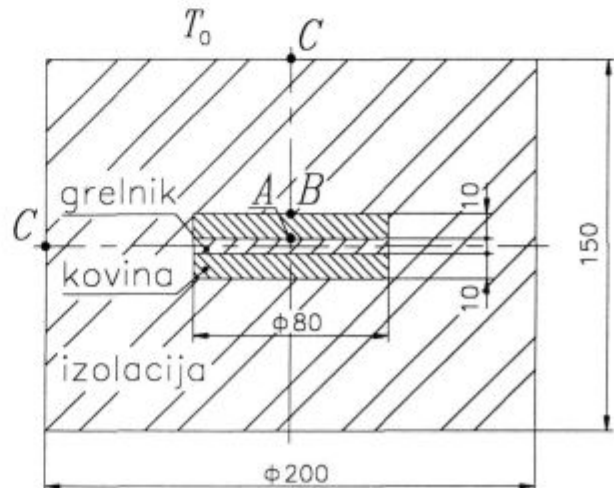
$$T_{err} = \pm \max(2,5^\circ\text{C}; 0,0075\Delta T), \quad (7)$$

pri čemer ΔT pomeni temperaturno razliko med toplim in hladnim stikom termoclementa.

Model funkcijske odvisnosti, ki smo ga v računski identifikaciji privzeli za aproksimacijo iskanih temperaturnih odvisnosti, je odsekoma linearna funkcija. Pri izbranih dimenzijah



Slika 1: Toplotne lastnosti preizkušanca
Figure 1: Thermal properties of the sample



Slika 2: Eksperimentalni sklop
Figure 2: Experimental arrangement

obravnavega sklopa in dani kvaliteti toplotne izolacije se izkaže, da z enim samim eksperimentom, izvedenim tako, da vključuje celotni temperaturni interval od 0°C do 1300°C, ni mogoče izvesti zadovoljive identifikacije. Zato celotni eksperiment razdelimo na več eksperimentov, razpotegnjenih preko več podintervalov. V tabeli 1 je za izbrana temperaturna območja prikazano število za identifikacijo potrebnih iteracij in končna velikost ciljne funkcije. Začetna približka privzemata konstantno vrednost snovnih lastnosti na celotnem temperaturnem območju od 0°C do 1300°C, za specifično toplotno kapaciteto $c_0 = 400 \text{ J/kgK}$ ter toplotno prevodnost $k_0 = 50 \text{ W/mK}$. Zaradi izjemne skokovitosti krivulj v območju od 800°C do 1000°C je ta del diagrama zajet z dodatnim eksperimentom (številka 5).

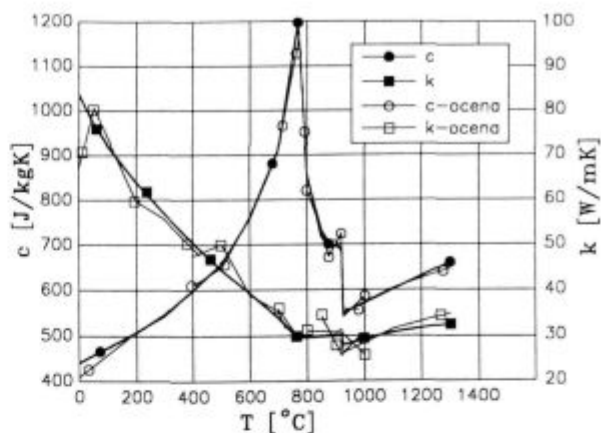
Tabela 1: Rezultati identifikacije
Table 1: Results of the identification

eksperiment	temp.območje (°C)	št. iteracij	ciljna funkcija
1	0 - 425	3	126,8
2	400 - 775	5	112,3
3	700 - 1000	4	134,8
4	850 - 1300	5	139,3
5	800 - 980	5	157,2

Rezultati identifikacije so za vseh pet preizkusov združeni in prikazani na sliki 3. S polnimi simboli sta označeni točni krivulji $c = c(T)$ in $k = k(T)$, z votlimi pa krivulje, ki so rezultat identifikacije. V večjem delu diagrama je ujemanje pravih in ocenjenih vrednosti zadovoljivo, na mestih skokovitih prehodov pa je po pričakovanju ujemanje slabše.

5 Sklepne ugotovitve

Iz prikazanega numeričnega primera, ki je bil izbran zaradi zapletene temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti, je razvidna robustnost metode identifikacije. Velike nezveznosti, ki se kažejo v skoraj stopničasti funkciji v okolici 920°C, pa so



Slika 3: Identificirane lastnosti
Figure 3: Identified properties

velik problem za vsak algoritem. Obravnavana metodologija identifikacije ni uporabna zgolj za snovno identifikacijo, marveč jo je mogoče smiselno uporabiti za pripravo eksperimenta in pravilno vodenje le-tega. Iz analize občutljivosti (razdelek 2.2) je mogoče iz velikosti koeficientov občutljivostne matrike razbrati optimalno lego senzorjev.

6 Literatura

- 1 J. S. Arora: *Introduction to Optimum Design*, McGraw-Hill Book Company, 1989
- 2 J. V. Beck, K. J. Arnold: *Parameter Estimation in Engineering and Science*, John Wiley & Sons, 1977
- 3 J. V. Beck, B. Blackwell, C. R. Clair: *Inverse Heat Conduction - Ill-posed Problems*, John Wiley & Sons, 1985
- 4 W. J. Minkowycz, E. M. Sparrow, G. E. Schneider, R. H. Pletcher: *Handbook of Numerical Heat Transfer*, John Wiley & Sons, 1988
- 5 F. Richter: *Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von 52 Eisenwerkstoffen*, Stahlisen - Sonderberichte, Heft 8, Verlag Stahlisen M.B.H., Düsseldorf, 1973

Spajkanje korozijsko obstojnih zlitin v zaščitni atmosferi

Brazing of Corrosion-Resistant Alloys in Controlled Atmospheres

B. Zorc¹, Inštitut za varilstvo, Ljubljana
L. Kosec, FNT, Odsek za metalurgijo in materiale, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

S spajkanjem v zaščitni atmosferi dobimo čiste, neoksidirane površine izdelkov. V argonu in razkrojenem amoniaku smo spajkali tanke pločevine (0,5 do 1,0 mm) nikljevih zlitin in nerjavnih jekel. Uporabili smo visokotemperaturni nikljevi spajki B-Ni 7 (Ni-Cr-P) in B-Ni 1 (Ni-Cr-Fe-Si-B). Raziskali smo vpliv pogojev spajkanja in kemične sestave osnovnih materialov na omočljivost obeh spajk. Analizirali smo reakcije med spajkama in osnovo ter odvisnost mehanskih lastnosti od mikrostrukture spajkanih spojev. Z načinom spajkanja in naknadno toplotno obdelavo smo eutektično mikrostrukturo v reži spremenili v enofazno trdno raztopino. Na ta način smo povečali duktilnost in odpornost spoja proti nastanku in širjenju razpoke.

Ključne besede: spajkanje v zaščitni atmosferi, korozijsko odporne zlitine in spajke, omočljivost spajk, mikrostruktura spoja, mehanske lastnosti, toplotna obdelava

In gas-shielded brazing, a clean, non-oxidized surface of products is obtained. Thin plates (0.5 - 1.0 mm) of nickel alloys and stainless steels were brazed in argon and in decomposed ammonia. High-temperature nickel-based brazing alloys B-Ni 7 (Ni-Cr-P) and B-Ni 1 (Ni-Cr-Fe-Si-B) were used. The influence of brazing and of chemical composition of the parent metals on the wettability of each of the brazing alloys was studied. Reactions between the brazing alloys and the parent metal as well as dependency of mechanical properties on the microstructure of the brazed joints were analyzed. With the application of the brazing process and heat treatment after brazing, eutectic microstructure in the gap was changed into one-phase solid solution. In this way, ductility and crack resistance of the joint were increased.

Key words: gas-shielded brazing, corrosion-resistant alloys and brazing filler metals, wettability of brazing filler metals, microstructure of joint, mechanical properties, heat treatment

1 Uvod

S spajkanjem v zaščitni atmosferi dobimo kvalitetne spajkane spoje in čiste, neoksidirane površine izdelkov. Uporaba talil ni potrebna, kar eliminira postopek čiščenja in odpravi možnost korozijskega napada zaradi ostankov talila.

Kot zaščitna atmosfera nam rabijo različne plinske mešanice vodika, dušika, ogljikovega monoksida in ogljikovega dioksida, čisti vodik, mešanica vodika in dušika (razkrojeni amoniak), inertni plini (argon, helij) in vakuum. Uporaba zaščitne atmosfere je odvisna od materiala, ki ga spajkamo, kar podaja tudi različna strokovna literatura^{1,2}.

Nerjavna jekla in nikljeve zlitine spajkamo v zaščitni atmosferi pretežno z nikljevim spajkami, ki jih lahko razdelimo v tri skupine: Ni-P, Ni-B-Si, Ni-Si z dodatki kroma in železa³.

Nekatere spajke vsebujejo tudi volfram, mangan in baker⁴. Značilnost nikljevih spajk je njihova zelo dobra korozijska odpornost, spajkani spoji pa dosežejo ob primernem vodenju toplotnega ciklusa izenačenje mehanskih lastnosti z lastnostmi osnovnega materiala⁵.

2 Eksperimentalno delo

V eksperimentalnem delu smo študirali spajkanje nerjavnih jekel in nikljevih zlitin v zaščitni atmosferi razkrojenega amoniaka (N₂+H₂) in argona (Ar). Kot dodatni material sta bili uporabljeni dve različni nikljevi spajki tovarne "Degussa", BNi7 in BNi1 (AWS).

Raziskali smo različne vplive na omočljivost spajk, reakcije med spajkama in osnovnimi materiali ter vpliv pogojev spajkanja in kemične sestave uporabljenih materialov na mikrostrukturo spojev in mehanske lastnosti.

¹ Mag. Borut ZORC, dipl.inž.met.
Inštitut za varilstvo
1000 Ljubljana, Pujska 19

Tabela 1: Kemična sestava in debelina uporabljenih materialov (mas. %)

Zlitina	Ni	Cr	Mn	Fe	Si	Al	Ti	Mo	Cu	Nb	B	C	P	S	d (mm)
INCONEL 625	61,0	21,5	0,25	2,5	0,25	0,2	0,4	9,0	/	3,65	/	0,05	/	0,008	0,5
INCOLOY 800	32,5	21,0	0,75	46,0	0,5	0,38	0,2	/	0,38	/	/	0,05	/	0,008	0,6; 0,7
ACRONI 11 Ti	10,0	18,0	2,0	68,8	1,0	/	> 5x%C	/	/	/	/	< 0,1	/	< 0,025	0,7
ACRONI 11 extra	9,5	18,0	2,0	69,5	1,0	/	/	/	/	/	/	< 0,08	/	< 0,025	1,0
ACHROM 18/2 Nb	0,22	19,0	0,22	77,5	0,45	/	/	2,0	0,18	0,34	/	0,023	/	0,001	0,8
BNi7	77	13	/	/	/	/	/	/	/	/	/	< 0,1	10	/	pasta
BNi1	74	14	/	4,5	4,5	/	/	/	/	/	3	0,8	/	/	pasta

Omočljivost spajk smo analizirali na vzorcih s prispajkano kapljico spajke na osnovnem materialu. Po spajkanju smo vse vzorce obrusili do polovice kapljice. Iz fotografskih posnetkov smo s tangento v trojni stični točki izračunali kote omočenja.

Druge preiskave smo naredili na prekrovno spajkanih pločevinah.

2.1 Uporabljene peči in pogoji spajkanja

2.1.1 Spajkanje v zaščitni atmosferi razkrojenega amoniaka

Spajkanje smo izvedli v DO ETA Cerčno v industrijski tračni uporovni peči s tremi komorami (tip ELSINS ELSIMA, SOCIETA INDUSTRIALE TREVISO, letnik konstrukcije 1983). Pri tem smo temperature ogrevalnih komor izenačili zaradi definiranja pogojev spajkanja. Temperaturna razlika med komorami je bila največ ± 5 K.

Pogoji spajkanja so bili:

- zaščitna atmosfera: plinska mešanica vodika in dušika
- temperaturi spajkanja: 1000°C, 1050°C
- čas spajkanja: 10 minut
- temperaturi rosišča: - 25°C, - 30°C.

Časa spajkanja nismo mogli spreminjati zaradi proizvodnje. Grelniki peči niso dopuščali gretja na temperaturo 1100°C.

2.1.2 Spajkanje v zaščitni atmosferi argona

Spajkanje vzorcev smo naredili v laboratorijski kremenovi peči, ki se prvenstveno uporablja za določevanje ogljika v zlitinah. Vanjo smo dodatno z ene strani pihali argon. Temperaturo smo kontrolirali s termoelementom Ni-NiCr v cevi.

Pogoji spajkanja:

- zaščitna atmosfera: argon
- srednje temperature spajkanja: 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C; med spajkanjem je temperatura nihala vedno za ± 10 K
- čas spajkanja: 1 minuta, 5 minut, 10 minut
- temperature rosišča nismo merili.

2.1.3 Difuzijsko žarjenje spajkanih spojev

Naknadno difuzijsko žarjenje spajkanih spojev (spajkano pri temperaturi 1100°C, 10 minut) smo izvedli v atmosferi argona v peči s kremenovo cevjo. Žarjenje je bilo dvostopenjsko, ker po prvem žarjenju nismo dobili želenih rezultatov. Pogoji žarjenja so bili:

1. stopnja: $T = 1050 \pm 10^\circ\text{C}$, $t = 2$ uri
2. stopnja: $T = 1100 \pm 10^\circ\text{C}$, $t = 6$ ur.

Namen difuzijskega žarjenja je bil spremeniti evtektično mikrostrukturo spoja v trdno raztopino, kar močno poveča odpornost spajkanega spoja proti nastanku in širjenju razpok.

2.2 Uporabljeni materiali

Preiskave smo naredili na petih različno legiranih zlitinah z dvema nikljevima spajkama v obliki paste BNi7 in BNi1. Okvirne kemične sestave zlitin so v **tabeli 1**.

Tališče spajke BNi7 je 890°C, medtem ko se spajka BNi1 tali v temperaturnem intervalu 970 - 1040°C³, kar je bilo tudi izmerjeno⁶.

3 Rezultati in diskusija

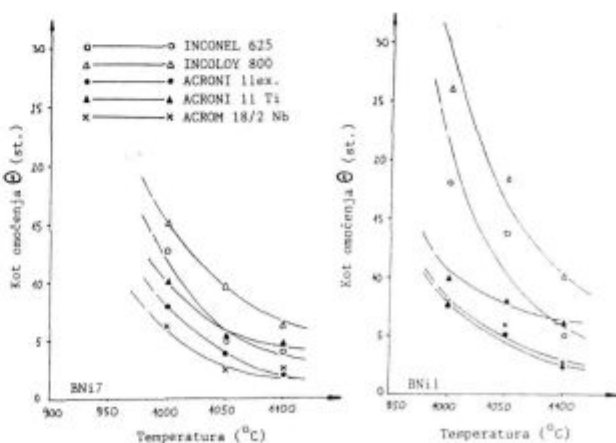
3.1 Preiskava omočljivosti spajk

V študiji smo ugotavljali odvisnost omočljivosti spajk od temperature in časa spajkanja, vrste atmosfere in njene čistosti, hrupavosti površine ter kemične sestave spajk in osnovnega materiala.

Rezultati kažejo močno izboljšanje omočljivosti spajk z rastočo temperaturo (**slika 1**), kar je posledica zmanjšanja površinske napetosti tekoče spajke.

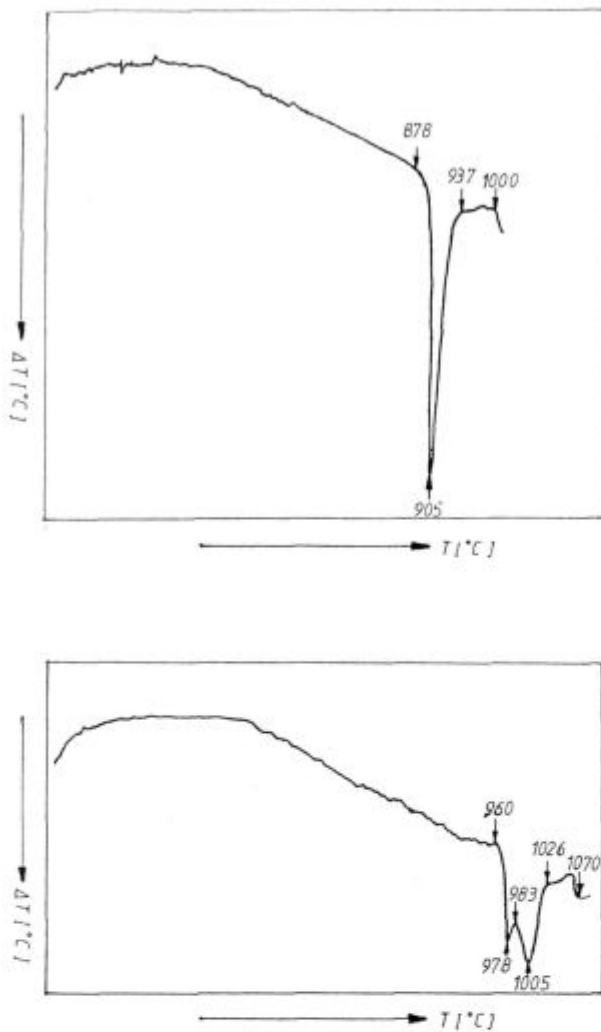
Izboljšanje omočljivosti v odvisnosti od časa spajkanja je očitno predvsem pri spajki BNi1 zaradi njenega strjevanja v temperaturnem intervalu. Z DTA (**slika 2**) je bilo izmerjeno, da se spajka BNi7 strjuje praktično izotermno, medtem ko pri spajki BNi1 zajame strjevanje na likvidus ploskvi (primarna kristalizacija), strjevanje v žlebu (binarna kristalizacija) in strjevanje v ternarni evtektični točki zlitinskega sistema Ni-Si-B.

To je tudi razlog, da je spajka BNi1 slabše omočljiva od BNi7, kar prikazuje **slika 1**. Omočljivost se izboljša tudi s hrupavo površino, kar je bilo dokazano na vzorcih (številka vodoravnega papirja: 220)⁶. Brusne raze povečajo kapilarni učinek,



Slika 1: Odvisnost omočljivosti spajk BNi7 in BNi1 in temperature spajkanja

Figure 1: Relationship between wettability and temperature of brazing alloys BNi7 and BNi1



Slika 2: DTA krivulje spajk BNi7 in BNi1

Figure 2: DTA curves for brazing alloys BNi7 and BNi1

poleg tega pa se odstrani ali stanjša plast površinskih oksidov. Podobno se omočljivost izboljša, če je zaščitna atmosfera čistejša. Omočljivost spajke BNi7 je bila boljša pri spajkanju pri temperaturi 1000°C in temperaturi rosišča razkrojenega amoniaka -30°C, kot pri spajkanju na temperaturi 1050°C in temperaturi rosišča -25°C⁶.

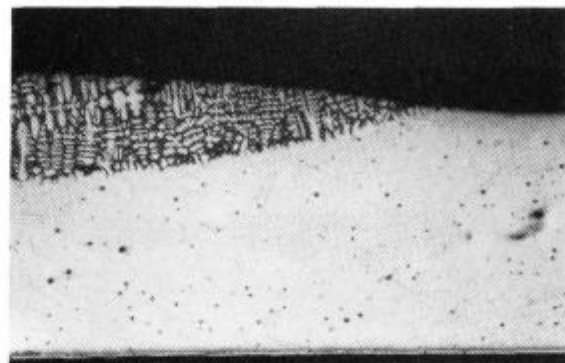
Zelo velik učinek na omočljivost spajk ima kemična sestava osnovnega materiala. Slika 3 prikazuje omočljivost spajke BNi7 na zlitinah INCOLOY 800 in ACROM 18/2 Nb.

Rezultati nam povedo, da je najslabše omočljiv INCOLOY 800, boljše pa so INCONEL 625, ACRONI 11 Ti, ACRONI 11 extra in ACROM 18/2 Nb.

Primerjava kotov omočenja s kemično sestavo osnovnih materialov pokaže, da imata na omočljivost negativen vpliv aluminij in titan že v majhnih koncentracijah zaradi stabilnih površinskih oksidov. Titan ima manjši vpliv zaradi velike afinitete do ogljika. Vpliva kroma, niobija in silicija nismo opazili (mogoče bi se pokazal pri njihovih večjih koncentracijah).

3.2 Preiskava spajkanih spojev

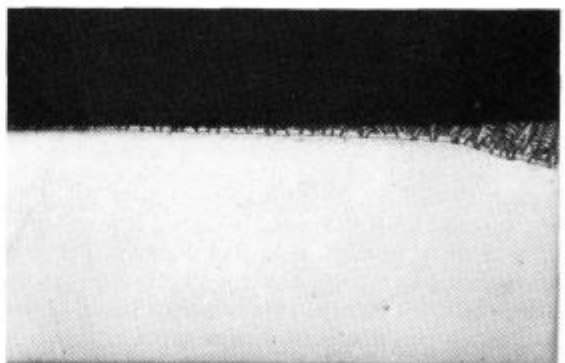
Spajki omogočata spajkanje prekrivnih in sočelnih spojev, vendar rezultati kažejo na manjšo primernost sočelnih spojev iz tankih materialov. Spajki sta namreč dovolj agresivni, da lahko



INCOLOY 800

Povečava: 40 x

Magnification: 40 x



ACROM 18/2 Nb

Povečava: 40 x

Magnification: 40 x

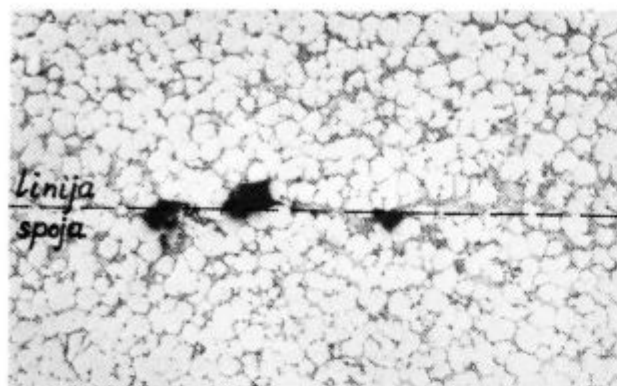
Slika 3: Omočljivost spajke BNi7 na zlitinah INCOLOY 800 in ACROM 18/2 Nb (temperatura spajkanja: 1100°C, čas spajkanja: 10 min, argon)

Figure 3: Wettability of brazing alloy BNi7 on alloys INCOLOY 800 and ACROM 18/2 Nb (brazing temperature: 1100°C, brazing time: 10 min, argon)

stanjšata debelino osnove z nataljevanjem, kar vodi do znižanja nosilnosti spoja. Za kvaliteten spoj je izredno pomembna količina nanese spajke že zaradi prej omenjenega nataljevanja osnove, ki lahko posebno pri višjih temperaturah ($T = 1100^{\circ}\text{C}$, 1150°C) preide do popolne penetracije spajke po kristalnih mejah zrn. Rezultat tega je krhka evtektična mreža po celotni debelini osnove (slika 4), kar poslabša duktilnost in žilavost osnove. Tem nevspečnostim se lahko izognemo z optimalno količino spajke ali s spajkanjem pri višji temperaturi krajši čas (npr. $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min ali $T = 1100$, 1150°C , $t = 5$ min). Pri teh parametrih je bila penetracija spajk po mejah osnove omejena na minimum.

Obe spajki difundirata in se raztapljata v osnovnem materialu. Čim višja je temperatura spajkanja oziroma daljši je čas zadržanja, tem več je v reži dendritov trdne raztopine, ki se medsebojno zraščajo. Količina evtektika se s tem skladno zmanjšuje. Trdna raztopina se najprej izloča na meji z osnovo zaradi največjega koncentracijskega gradienta, kar privede v splošnem do zveznega pasu trdne raztopine v tem območju, medtem ko je v sredini reže evtektična mikrostruktura (slika 5a).

Izločanje trdne raztopine poteče nekajkrat hitreje pri spajki BNi1, kar se je zelo očitno pokazalo pri difuzijsko žarjenih spojih. Celotna reža spajkanega spoja (tudi na mestu največje količine spajke - kot spoja - največja širina reže) je popolnoma enofazna, iz avstenita (slika 5 b).



Slika 4: Penetracija spajke BNi1 po kristalnih mejah v zlitini INCONEL 625 (Povečava: 50 x)
 Figure 4: Grain boundary penetration of brazing alloy BNi1 into alloy INCONEL 625 (Magnification: 50 x)

Pri istih pogojih je potekalo popolno izločanje trdne raztopine iz spajke BNi7 le v reži $\leq 105 \mu\text{m}$. Vzrok za takšno razliko najdemo v kemični sestavi obeh spajk. Bor je v avstenitu intersticijsko raztopljen, zato je njegova difuzija v osnovo mnogo lažja kot fosforja, ki je raztopljen substitucijsko. Hitrejšo difuzijo bora v osnovo v primerjavi s fosforjem in silicijem so pokazale tudi naše preiskave (nevtronsko induci-

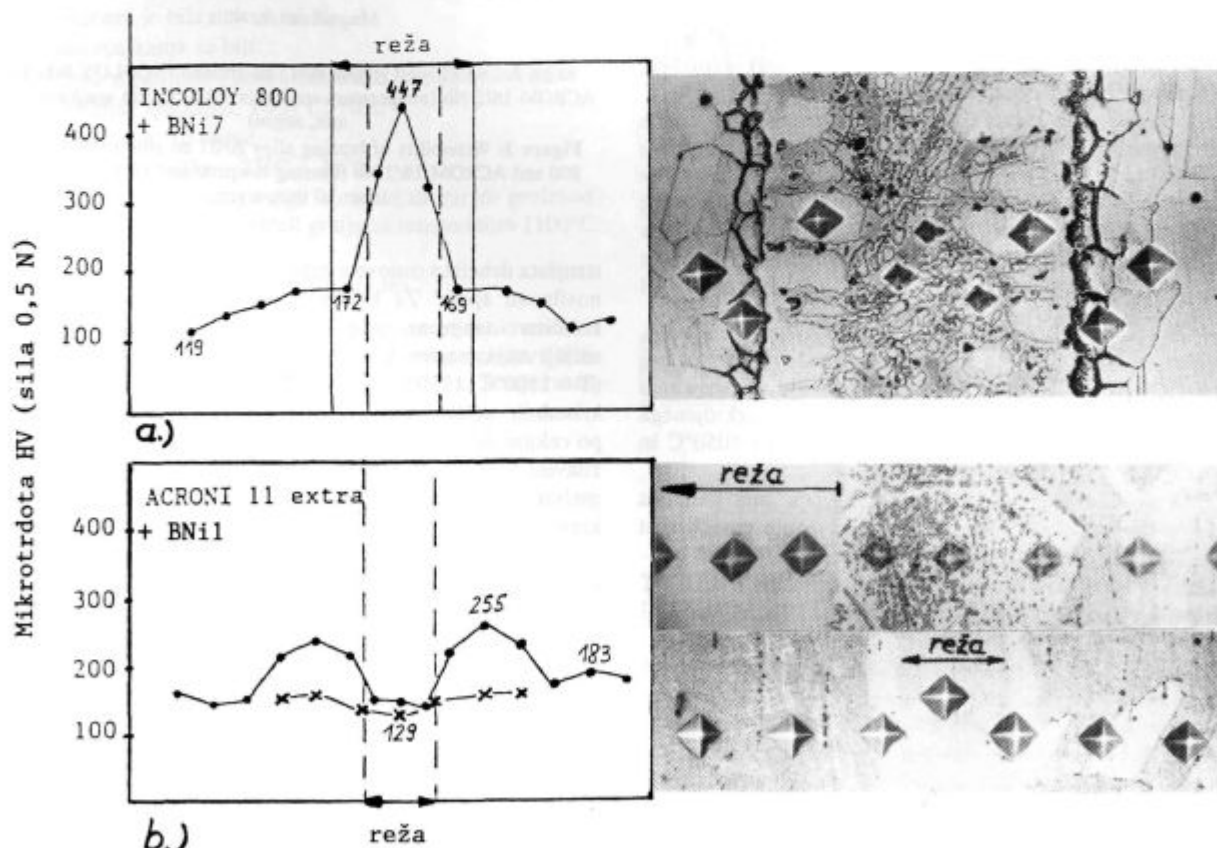
rana avtoradiografija in elektronska mikroanaliza). Bor tudi v feritu dosti hitreje difundira v primerjavi s fosforjem in silicijem.

Že med spajkanjem se pri uporabi spajke BNi1 v osnovo izločajo precipitati. To so predvsem kromovi boridi, ki lahko vsebujejo še železo, molibden in titan, odvisno od kemične sestave osnove. Verjetno se tudi ogljik veže s temi elementi v borokarbidu oziroma karboroboride. Izločajo se po kristalnih mejah in zrnih. Večji izločki so na kristalnih mejah, kar kaže na prednostno difuzijo (slika 5).

Izločki lahko po ustrezno dolgem žarjenju (odvisno od širine reže) v osnovi izginejo, kar pomeni, da so se izločki raztopili v osnovi (slika 5 b, spodaj). To je tudi idealno stanje spajkanega spoja, saj se mehanske lastnosti na tem mestu v bistvu ne razlikujejo od osnove, to kaže tudi enakomeren potek mikrotredote. V primeru izločkov je v osnovnem materialu ob reži povišana trdota (255 HV).

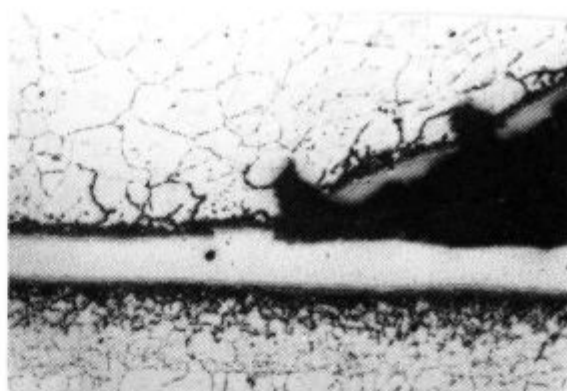
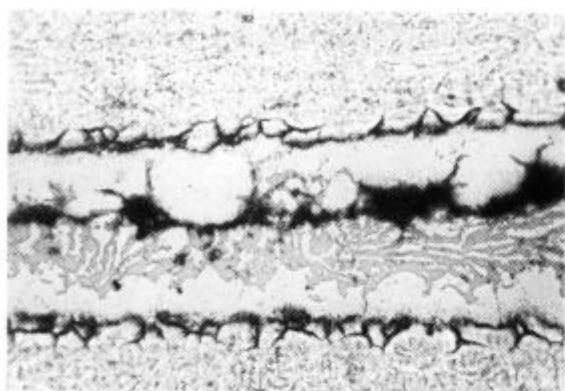
Pri uporabi spajke BNi7 so izločki vidni šele po dolgotrajnem žarjenju. Nastanejo mešani fosfidi, sestavljeni iz kroma, titana, molibdena in železa. To je odvisno od osnovnega materiala.

V trdoti posameznih sestavin spajke ni bistvenih razlik med obema spajkama. Najtrši in najbolj krhek je evtektik spajke (maksimalno 681 HV), zato se tudi prelom širi po njem. Trdna raztopina je mehka (maksimalno 209 HV). Izločki so prisotni predvsem pri spajki BNi1.



a) INCOLOY 800 + BNi7: T = 1050°C, t = 10 min, N₂+H₂; b) Difuzijsko žarjeni spoj, ACRONI 11 extra + BNi1

Slika 5: Primerjava različnih stanj spajkanih spojev (povečava: 260 x)
 Figure 5: Comparison of different states of brazed joints (magnification: 260 x)



a) v evtektiku (BNi7) b) v območju izločkov (BNi1); a) into the eutectic b) into the precipitation range

Slika 6: Širjenje razpoke v spajkanem spoju
Figure 6: The crack propagation in brazed joints

Pri difuzijsko zaraščenih režah se prelom širi v območju izločkov in trdni raztopini ob meji z osnovo, saj predstavlja le-to v tem primeru najbolj krhko območje (slika 6 b).

Posamezni difuzijsko žarjeni sočelni spoji so pri upogibnem preizkusu dosegli kot 180° brez razpok^{6,11}.

Strižne trdnosti smo merili le na spajkanih spojih, ki niso bili toplotno obdelani. Strižne trdnosti spojev se gibljejo 80 in 205 N/mm² pri spajki BNi7 ter 140 - 331 N/mm² pri BNi1.

4 Sklepi

Rezultati opravljenih raziskav povedo, da:

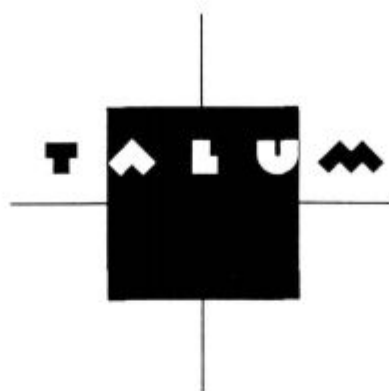
- lahko uspešno spajkamo različne visokolegirane materiale na osnovi niklja oziroma železa s spajkama BNi1 in BNi7. Spajka BNi7 je uporabna v obeh atmosferah (argon in razkrojeni amoniak), dočim je BNi1 uporabna le v zaščitni atmosferi argona. Spajka BNi1 ni uporabna v razkrojenem amoniaku zaradi reakcije bora z dušikom;
- je spajka BNi7 bolj omočljiva od BNi1 zaradi izotermnega strjevanja. Omočljivost spajk se izboljša z višjo temperaturo, s hrapavo površino osnove in večjo čistostjo zaščitne atmosfere. Močno pa se poslabša, če sta v osnovnem materialu aluminij in (ali) titan, ki tvorita stabilne površinske okside. Pri tem ima aluminij močnejši vpliv kot titan;
- lahko s toplotno obdelavo zelo izboljšamo mehanske lastnosti spajkanih spojev in jih približamo lastnostim osnovnega materiala. V reakciji med evtektikom in osnovo nastane trdna raztopina. Evtektik lahko v celoti izgine. Hitrost tega procesa je pri spajki BNi1 (Ni-Cr-Si-B) nekajkrat večja kot pri BNi7 (Ni-Cr-P) zaradi večje difuzijske hitrosti bora v primerjavi s fosforjem;
- se zaradi difuzije elementov spajke v osnovo pri spajki BNi1 v osnovnem materialu ob reži izločajo drobni precipitati, ki so kromovi, železovi, molibdenovi in titanovi boridi, kar je odvisno od kemične sestave osnove. Pri spaj-

ki BNi7 nastajajo v osnovi ob reži kromovi, železovi, molibdenovi in titanovi fosfidi (odvisno od kemične sestave osnove), vendar šele po dolgotrajnem žarjenju. Izločki močno utrjujejo osnovo;

- je pri nanosu spajk potrebno paziti na količino, saj lahko preveč spajke povzroči preobsežno nataljevanje osnove. Reža naj bo čim ožja, s čimer se zagotovi hitra odprava evtektika;
- je evtektična (začetna) mikrostruktura relativno trda in krhka. Zato razpoka nastane in se širi po evtektiku. Če se evtektik v celoti odpravi iz spoja, je najbolj dovzetno območje za širjenje razpoke v osnovi ob reži, kjer so precipitati. Idealno stanje spajkanih spojev je doseženo, ko se tudi izločki raztope v osnovi in praktično več ni področja z dodanim materialom (spajko).

5 Literatura

- ¹ *Brazing Manual*, American Welding Society, 1963
- ² G. Sheward: *High Temperature Brazing in Controlled Atmospheres*, Pergamon Press Ltd, 1985
- ³ *Degussa - Technik die Verbindet*, katalog dodatnih materialov
- ⁴ *Source Book on Brazing and Brazing Technology*, American Society for Metals, 1980, str. 20
- ⁵ D. S. Duvall et al.: TLP Bonding: A New Method for Joining Heat Resistant Alloys, *Welding Journal*, 1974, 4, 203-214
- ⁶ B. Zorc: Spajkanje nerjavečih materialov v zaščitni atmosferi, *Magistrsko delo*, FNT - Odsek za metalurgijo, Ljubljana 1992
- ⁷ B. Zorc: Omočljivost visokotemperaturnih nikljevih spajk, *Varilna tehnika*, 1991, 4, 11-14
- ⁸ B. Zorc: Kapilarnost visokotemperaturnih nikljevih spajk in njihovo razlivanje vzdolž roba spajkanega spoja, *Varilna tehnika*, 1992, 1, 6-11
- ⁹ B. Zorc: Spajkanje INCONELA 625 v zaščitni atmosferi argona in razkrojenega amoniaka, *Varilna tehnika*, 1992, 3, 63-68
- ¹⁰ B. Zorc: Spajkanje nerjavnih jekel v zaščitni atmosferi argona in razkrojenega amoniaka, *Varilna tehnika*, 1992, 4, 102-106
- ¹¹ B. Zorc: Difuzijsko žarjenje spajkanih spojev, izvedenih s spajko BNi1 in BNi7, *Varilna tehnika*, 1993, 1, 12-17



Lahkota prihodnosti

TALUM, d.o.o., KIDRIČEVO

Tovarniška ulica 10
2325 Kidričevo, Slovenia
Telephone: +386 62/79 61 10
Telex: 33116
Telefax: +386 62/79 62 69

Mehanske in lomne lastnosti krhkih delov toplotno vplivanega področja večvarkovnega zvarnega spoja

Mechanical and Fracture Properties of Brittle Parts of Multipass Weld Joint Heat Affected Zone

V. Gliha¹, I. Rak, A. Pristavec, Fakulteta za strojništvo, Maribor

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Primerjali smo rezultate simulacije obremenjevanja po metodi končnih elementov in preizkusov CTOD. Eksperimentalno delo smo opravili na sintetičnih mikrostrukturah različnih potencialno krhkih delov večvarkovnega toplotno vplivanega področja zvara. Izmerili smo njihove mehanske lastnosti in z njimi modelirali vedenje materiala pri simulaciji obremenjevanja po metodi končnih elementov. Izkazalo se je, da bi to lahko bilo uporabno za analiziranje vedenja zvarnih spojev pri lomu.

Ključne besede: zvarni spoj, toplotno vplivano področje, lokalno krhko področje, metoda končnih elementov, deformacijsko utrujanje, lomna žilavost CTOD, krhki lom, iniciacija razpoke, stabilno naraščanje razpoke

A comparison of results of loading simulation using finite element method and CTOD testing was performed. Experimental work was carried out on synthetic microstructure of different potentially brittle parts of multipass heat affected zone of the weld. Their mechanical properties were measured and used for finite element method modelling of material behaviour during loading simulation. It seems that this could be an useful tool in fracture behaviour analysis of weld joints.

Key words: weld joint, heat affected zone, local brittle zone, finite element method, strain hardening, CTOD fracture toughness, brittle fracture, crack initiation, stable crack growth

1 Uvod

Odpornost zvarnih spojev proti krhkemu lomu je močno odvisna od obstoja lokalnih krhkih področij. Če se v obremenjenem elementu z razpoko lokalno krhko področje nahaja v najožji okolici vpliva konice razpoke (ali kakšne drugačne nehomogenosti ravninskega značaja), se ta pri določeni obremenitvi krhko zlomi. Takšen lom se lahko neovirano razširi tudi na manj krhka področja, lahko pa se v njih ustavi. Tudi v tem primeru je obstoj lokalnega krhkega področja škodljiv, saj je ob nezmanjšani zunanji obremenitvi elementa vpliv povečane razpoke sedaj bolj "intenziven".

V zvarnih spojih so lokalna krhka področja prej pravilo kot izjema. Nahajajo se lahko v strjenem delu in v toplotno vplivanem področju zvara. Pričujoč prispevek obravnava možnost napovedovanja odpornosti zvarnih spojev proti krhkemu lomu na osnovi mehanskih lastnosti lokalnih krhkih področij v toplotno vplivanem področju zvara in ustrezne trdnostne analize spoja z razpoko po metodi končnih elementov.

2 Material in eksperimenti

Eksperimentalno delo je bilo opravljeno na simuliranih mikrostrukturah možnih lokalnih krhkih področij v toplotno

vplivanem področju večvarkovnega zvara, ki so bile izdelane s simulacijo termičnega delovanja varjenja na vzorcih iz visokotrdnostnega konstrukcijskega jekla Nionical 70. Kemična sestava in mehanske lastnosti uporabljene jekla so: 0.09 C, 0.27 Si, 0.30 Mn, 0.015 P, 0.010 S, 1.05 Cr, 0.27 Mo, 2.63 Ni, 0.07 V, 0.045 Al, 0.026 Ti, 713 MPa σ_y , 764 MPa σ_u in 170 J udarna žilavost pri -50°C . Za simulacijo termičnega delovanja varjenja smo uporabili računalniško voden simulator termičnega cikla. Vzorec, izrezan iz jekla, smo hitro segreti skoraj do temperature tališča (nad 1350°C), nato pa ga ohladili pod varilskimi pogoji s hitrostjo, ki jo določa čas ohlajanja med 800° in 500°C . Pri tem termičnem ciklu se izoblikuje mikrostruktura enovarkovnega grobozrnatega dela toplotno vplivanega področja zvara ob liniji topljenja materiala. Če se vzorec s takšno mikrostrukturo ponovno segreje do temperature, ki ne preseže najvišje temperature prvega termičnega cikla, in ohlaja z enakim časom $\Delta t_{8/5}$, je rezultat obeh termičnih ciklov dvovarkovno toplotno vplivanega področja zvara ob liniji topljenja materiala. Več podatkov o postopku izdelave sintetičnih mikrostruktur in nekaterih njihovih lastnostih je na razpolago v literaturi^{1,2}.

Obravnavali smo štiri različice mikrostrukture tik ob liniji topljenja materiala, in sicer eno enovarkovno in tri dvovarkovna toplotno vplivana področja zvara z naslednjimi oznakami: MS-I, značilno po $T_{p1} > 1350^\circ\text{C}$ in $\Delta t_{8/5} = 25$ s; MS-I₉₆₀, značilno po $T_{p1} > 1350^\circ\text{C}$, $\Delta t_{8/5} = 25$ s in $T_{p2} = 960^\circ\text{C}$

¹ Mag. Vladimir GLIHA
Fakulteta za strojništvo
2000 Maribor, Smetanova 17

MS-I₇₈₀, značilno po $T_{p1} > 1350^{\circ}\text{C}$, $\Delta t_{8/5} \sim 25\text{s}$ in $T_{p2} \sim 780^{\circ}\text{C}$
 MS-II₇₈₀, značilno po $T_{p1} > 1350^{\circ}\text{C}$, $\Delta t_{8/5} \sim 9\text{s}$ in $T_{p2} \sim 780^{\circ}\text{C}$.

Razlogi, da smo za eksperimentalno delo izbrali prav te mikrostrukture, je čas ohlajanja $\Delta t_{8/5}$ ($\sim 25\text{s}$), ki ustreza dokaj ekonomičnemu postopku varjenja v zaščiti praška, in najvišje temperature vpliva drugega varka T_{p2} , ki so zanimive za lastnosti večvarkovnih toplotno vplivanih področij zvarov. Različico mikrostrukture MS-II₇₈₀ smo vključili v raziskavo zaradi primerjave, saj je to mikrostruktura z najvišjo izmerjeno žilavostjo pri temperaturi testiranja na sploh.

Žilavost mikrostrukture enovarkovnega grobozrnatega dela toplotno vplivane področja zvara (MS-I) pri obravnavani temperaturi ni posebno visoka. Termični cikel drugega varka, ki segreje takšno mikrostrukturo le do 780°C (med A_{c1} in A_{c3}), žilavost izboljša (MS-I₇₈₀), tisti pa, ki jo segreje do 960°C (na A_{c3}), žilavost nekoliko poslabša (MS-I₉₆₀).

Udarno žilavost smo pri -40°C določili na standardnih preizkušancih ($10 \times 10 \times 55\text{ mm}$) z V zarezo. Lomno žilavost CTOD smo merili pri isti temperaturi na SENB preizkušancih ($14,5 \times 8 \times 70\text{ mm}$) z utrujenostno razpoko ($a/W \sim 0,5$, $s = 58\text{ mm}$). Za registracijo morebitne iniciacije in nadaljnega počasnega naraščanja stabilne razpoke smo uporabili metodo električnega potenciala (DC potential drop method). Tako smo eksperimentalno lahko določili CTOD pri trenutnem zlomu (δ_c , δ_u) ter pri morebitni iniciaciji in podaljšanju razpoke za $0,2\text{ mm}$ (δ_i , $\delta_{0,2}$). V primeru, ko do trenutnega zloma ni prišlo niti po znatnem povečanju razpoke, smo določili CTOD pri najvišji doseženi obremenitvi (δ_m)³.

Mejo plastičnosti (σ_y), statično trdnost (σ_u), trdnost in deformacijo pri porušitvi (σ_f , ϵ_f) ter trdnostni koeficient in eksponent deformacijskega utrjanja (A , n) smo merili na okroglih trgalnih preizkušancih s koncentracijo napetosti $1,05^4$ in najmanjšim premerom $D=4,5\text{ mm}$ (hourglass shaped specimen) pri sobni temperaturi. Deformacijo smo med trgalnim

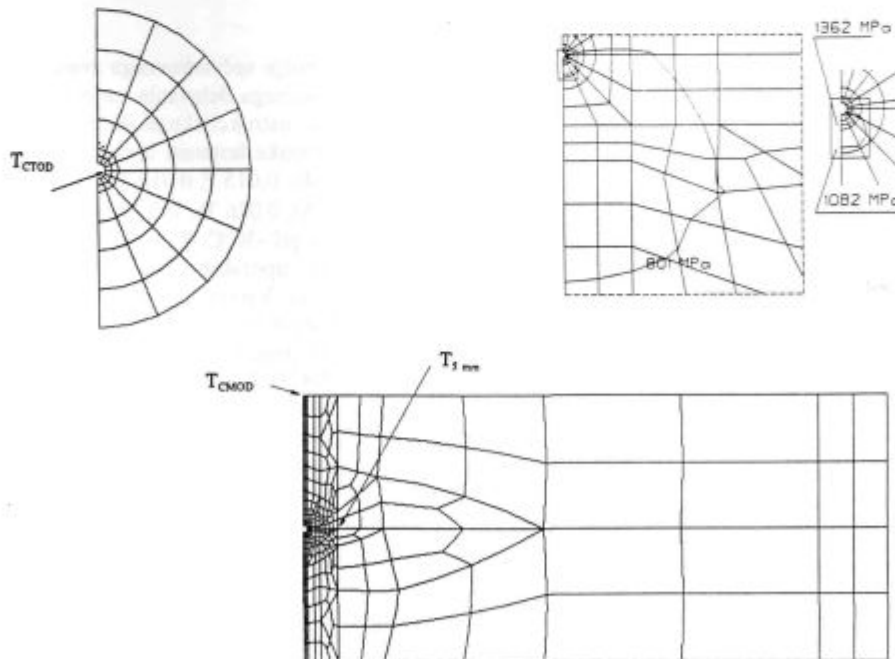
preizkusom simultano merili preko spreminjanja obsega x z uporabo fleksibilne niti. Za določitev parametrov plastifikacije smo uporabili Ludwickovo enačbo:

$$\sigma_{pravi} = A (\epsilon_{pravi})^n$$

$$\epsilon_{pravi} = 2 \ln \left(1 - \frac{x}{\pi D} \right); \quad \sigma_{pravi} = 4 \frac{F}{\pi D^2} \frac{1}{\left(1 - \frac{x}{\pi D} \right)^2} \quad (1)$$

F je trenutna velikost obremenitve preizkušanca. Eksponent n smo določili iz strmine premice $\log \sigma_{pravi} - \log \epsilon_{pravi}$, koeficient A pa iz vrednosti σ_{pravi} pri $\epsilon_{pravi}=1$.

Preizkušane SENB smo modelirali z metodo končnih elementov. Velikost modela je bila enaka kot pri eksperimentalnem določanju CTOD, z dvema izjemama. Debelina je bila 1 mm , a/W pa natančno $0,5$. Material smo obravnavali kot linearen do σ_y , ki se je pri nadaljnjem deformiranju utrjeval. Uporabili smo pettočkovno aproksimacijo plastičnega dela $\sigma_{pravi} - \epsilon_{pravi}$ diagrama. Predpostavili smo ravninsko stanje napetosti, saj so bili preizkušanci CTOD pri eksperimentalnem delu sorazmerno tanki. Nekaj simulacij smo opravili tudi za ravninsko stanje deformacij, vendar se je pokazalo, da so rezultati podobni. Uporabljena mreža je prikazana na **sliki 1** (polovica preizkušanca CTOD in detajl mreže ob konici razpoke). Konico razpoke nismo modelirali neskončno ostro. Za najprimernejšo otopitev se je izkazala ostrina razpoke s polmerom $0,02\text{ mm}$. Ta otopitev je tako majhna, da ne vpliva na velikost in obliko plastične cone v trenutku, ko se prvič pojavi dekohezija materiala pred konico razpoke (krhki zlom ali začetek naraščanja stabilne razpoke), njen raztezek pa je merilo velikosti otopitve razpoke tik pred tem, torej kritične vrednosti CTOD δ_c oziroma δ_i . Med simulacijo obremenjevanja smo zapisovali pomike treh izbranih točk na modelu preizkušanca SENB. T_{CTOD} in $T_{5\text{ mm}}$ ⁵ sta direktno merilo CTOD, T_{CMOD} pa omogoča izračunati CTOD po postopku³. Ob izbrani mreži in



Slika 1: Uporabljen model pri simulaciji obremenjevanja po metodi končnih elementov in oblika plastične cone (napetostnega polja) pri simulaciji obremenjevanja preizkušanca do 6240 N (mikrostruktura MS-I)

Figure 1: Model used for finite element method loading simulation and plastic zone shape (stress field) caused by specimen load of 6240 N (microstructure MS-I)

Tabela 1: Mehanske lastnosti, udarna žilavost in lomna žilavost CTOD štirih obravnavanih mikrostruktur toplotno vplivanega področja veččrvarkovnega zvara**Table 1:** Mechanical properties, impact toughness and CTOD fracture toughness of four treated heat affected zone microstructure of multi layer welds

Tip MS	σ_y^0 MPa	σ_u^0 MPa	σ_f^0 MPa	ϵ_f^0	A^0 MPa	n^0	vE^+ J	δ_c^+ mm	δ_u^+ mm	δ_m^+ mm	δ_i^+ mm	$\delta_{0.2}^+$ mm	a/W
MS-I	801	995	1939	1.058	1276	.071	40-45	.07	-	-	-	-	.486
								.108	-	-	.027	.085	.513
								.045	-	-	.035	*	.519
MS-I ₉₆₀	766	987	2040	1.157	1320	.084	25-40	.066	-	-	-	-	.469
								.055	-	-	-	-	.477
								.079	-	-	-	-	.488
MS-I ₇₈₀	665	887	2091	1.242	1303	.131	50-85	-	.184	-	.1	.15	.481
								-	.291	-	.075	.16	.502
								-	.321	-	**	**	.485
MS-II ₇₈₀	704	937	2120	1.192	1380	.126	110-130	-	-	.253	.07	.128	.483
								-	-	.258	.032	.088	.473
								-	-	.231	.042	.132	.488

⁰ - povprečna vrednost 4 preizkusov

⁺ - merjeno pri -40°C

* - pred tem je nastopil krhki lom

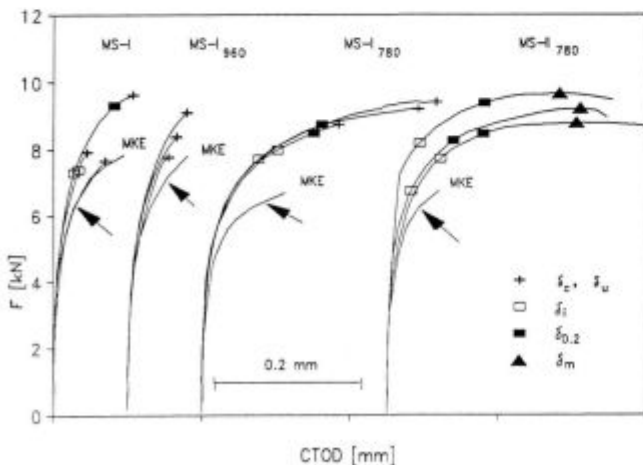
** - ni merjen ΔU

modelu materiala ter načinu obremenjevanja so se tako izračunane krivulje F-CTOD med seboj le neznatno razlikovale. Opravili smo popolno elasto-plastično analizo obremenjevanega preizkušanca po vsakem koraku povečanja obremenitve. Uporabljali smo softverski paket NISA II. Kot vhodne podatke (model materiala) smo uporabili dejanske izmerjene mehanske lastnosti obravnavanih mikrostruktur.

3 Rezultati

Povprečne vrednosti mehanskih lastnosti in udarne žilavosti ter posamične izmerjene vrednosti CTOD so zbrane v tabeli 1. Dodani so še podatki o velikosti vsakokratne razpoke pri preizkusih CTOD.

Rezultati simulacije obremenjevanja preizkušanca SENB po metodi končnih elementov, preračunani na dejansko debelino preizkušanca, so v obliki krivulj F-CTOD, prikazani na



Slika 2: Rezultati simulacije obremenjevanja po metodi končnih elementov in pri preizkusih CTOD

Figure 2: Results of finite element method loading simulations and of CTOD tests

sliki 2. Označeni so z MKE. Primerjati jih je mogoče z eksperimentalno določenimi krivuljami F-CTOD.

4 Razprava

Temperaturo preizkusov CTOD smo izbrali na osnovi poznane udarne žilavosti in deleža cepilnega loma na prelomnih površinah preizkušancev. MS-I in MS-I₉₆₀ sta pri -40°C imeli malo višji delež cepilnega loma kot 50%. Pomeni, da je temperatura prehoda iz krhkega v žilav lom za ti dve mikrostrukturi malo nad -40°C. Nasprotno pa sta MS-I₇₈₀ in MS-II₇₈₀ imeli skoraj enak ter nekoliko večji delež žilavega loma, kar pomeni, da je za te mikrostrukture temperatura prehoda enaka ali malo pod -40°C.

Prehodna temperatura za lomno žilavost CTOD je definirana kot temperatura, pri kateri vrednost δ_c postane enaka vrednosti δ_i . V⁶ so raziskovali povezavo med obema prehodnima temperaturama in vrednosti obeh oblik žilavosti pri njih. Razlika med temperaturo prehoda (ΔT) pri udarnem preizkusu (topa zareza, udarna obremenitev) in preizkusu CTOD (ostra utrujenostna razpoka, kvazistatična obremenitev) je funkcija meje plastičnosti (σ_y) in debeline materiala, ki je enaka debelini preizkušanca SENB (B).

$$\Delta T = 133 - 0,125 \sigma_y - 6 B^{1/2} \quad (2)$$

Upoštevajoč to relacijo in temperaturo prehoda iz krhkega v žilavi lom pri udarni žilavosti, je bilo upravičeno sklepati, da je prehodna temperatura za CTOD pri MS-I in MS-I₉₆₀ okoli -40°C, pri MS-I₇₈₀ in MS-II₇₈₀ pa nekaj malega nižje.

Vse meritve CTOD smo opravili pri -40°C. Pričakovali smo, da se bosta prvi dve mikrostrukturi lomili krhko, pri drugih dveh pa bo prej nastopilo počasno naraščanje stabilne razpoke, vendar pa izmerjena vrednost δ_i ne bi smela mnogo preseči vrednost δ_c , ki bi bila izmerjena pri le nekoliko nižji temperaturi. Dobljeni rezultati meritev CTOD so to predpostavko potrdili. Dve skupini rezultatov v tabeli so v zvezi z δ_c (MS-I, MS-I₉₆₀), dve pa z δ_i (MS-I₇₈₀, MS-II₇₈₀).

Za konzervativno oceno najvišjega δ_c oziroma najnižjega δ_i smo uporabili vrednost udarne žilavosti (vE) pri prehodni temperaturi.

$$\delta_c |_{T}; \sigma_i |_{T} = 0,001 \text{ vE} |_{T+\Delta T} \quad (3)$$

Sicer je zlahka znatno preceniti ali podceniti nivo udarne žilavosti v temperaturnem območju, kjer se njena vrednost hitro spreminja, če ni podatkov za konkretno temperaturo, vendar ocenjujemo, da bi bila vE za obravnavane mikrostrukture 60-80 J. Tako bi bilo pričakovati δ_c oziroma δ_i pri temperaturi prehoda za CTOD 0,06 - 0,08 mm. Eksperimentalni rezultati v tabeli so sicer nekoliko nižji od teh, karakter loma pa je povsem takšen, kot smo ga predvideli.

Vse eksperimentalne krivulje F-CTOD na **sliki 2** so nekaj višje od tiste, ki je rezultat metode končnih elementov, čeprav so že korigirane glede na vsakokratni a/W. Pri tej korekciji smo upoštevali enakost faktorja intenzivnosti napetosti in s tem velikosti plastične cone, kar pa je povsem korektno le za zanemarljiv obseg plastične deformacije ob konici razpoke. Navesti je mogoče celo vrsto razlogov za višje eksperimentalne krivulje F-CTOD, predvsem pa nekoliko različni temperaturi, pri kateri so bili opravljeni mehanski (sobna temperatura) in preizkusi CTOD (-40°C), vendar tu zanje ni prostora⁷.

Dokler obremenitev ni previsoka, je uporabnost izračunanega napetostnega oziroma deformacijskega polja v bližini konice razpoke precej velika. Vsi karakteristični dogodki pri preizkusih CTOD so označeni na **sliki 2**. Model za metodo končnih elementov smo detajlno analizirali za obremenitve, ki ustrezajo prvemu pojavu dekohezije materiala pri eksperimentih. Trenutki, ko nastopi δ_c , pred katerim ne pride do iniciacije stabilne razpoke (1 krat pri MS-I in 3 krat pri MS-I₉₆₀) in tisti, ko nastopi δ_i (vsi drugi), katerikoli je pač prej, se najboljše prilegajo rezultatom metode končnih elementov. Te točke na krivuljah z oznako MKE so prikazane na **sliki 2** s puščicami.

Oblika plastične cone pri MS-I, ki ustreza simulirani obremenitvi 6240 N, je prikazana na **sliki 1**. Na tej izolaciji je Misesova primerjalna napetost enaka 801 MPa. Velikost plastične cone v smeri ravnine razpoke je 1,72 mm. To je skoraj 25% preostalega nosilnega preseka preizkušanca SENB (W-a). Le v majhnem delu cele plastične cone (manj kot 0,02 mm) je izračunana napetost višja od 1350 MPa. Mnenja smo, da se tolikšen obseg sme zanemariti. Ta nivo namreč ustreza izmerjeni deformaciji ϵ_r , če napetost izračunamo po enačbi 1, saj točka s koordinatama σ_r , ϵ_r ne leži povsem na krivulji σ_{pravi} - ϵ_{pravi} za uporabljen materialni model (Ludwickova enačba). Ker se v praksi uporablja kar za 0,2 mm povečano stabilno razpoko kot pogoj za nestabilnost obremenjenega elementa z razpoko

(tako kot je $\sigma_{0,2}$ nadomestilo za σ_y), je to dodaten argument za nepomembnost preseženih maksimalnih napetosti v tako majhnem delu plastične cone (~1%). Seveda, ko od tu naprej obremenitev povečujemo, se plastična cone in področje preseženih največjih možnih napetosti zlahka širi, strmina krivulje F-CTOD se znižuje in CTOD hitro narašča preko vseh smiselnih mej. Rezultati simulacije po metodi končnih elementov, ko niso uporabljeni "pokljivi" elementi (crack elements), tu niso več smiselni.

5 Sklep

Pričujoča raziskava je obravnavala lokalna krhka področja v toplotno vplivanih področjih večvarkovnih zvarnih spojev. Rezultati eksperimentalnega dela na sintetičnih mikrostrukturah so pokazali, da bi lahko bila simulacija obremenjevanja po metodi končnih elementov koristen pripomoček pri analiziranju vedenja zvarnih spojev pri lomu. Tak način bi omogočil napovedovanje možnosti obstoja lokalnih krhkih področij v določenem delu toplotno vplivanega področja zvarnega spoja in ocenitev njegove lomne žilavosti pri temperaturi in drugih pogojih, ki so merodajni za nastop krhkega zloma.

Verodostojnost rezultatov bi bila še večja, če bi imeli pri simulaciji obremenjevanja po metodi končnih elementov na razpolago ustrezen model vedenja materiala pri temperaturi, za katero je konstrukcija ali delovni stroj, ki mu pripada analiziran zvarni spoj, projektiran.

Literatura

- ¹ V. Gliha, D. Toplak, Primerjava lastnosti toplotno vplivanega področja večvarkovnega zvara na jeklu Nionical 70 pri dveh različnih vnosih toplote. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 1994, 1-2, 135-140
- ² V. Gliha, M. Taucer, Effects of Welding Parameters on Brittle Fracture Resistance of HAZ. *The Int. J. for the Joining of Materials*, 1994, 3, 116-120
- ³ BS 5762:1979, *Methods for Crack Opening Displacement (COD) Testing*. The British Standards Institution, 1979
- ⁴ R. E. Peterson, *Stress Concentration Factors*. John Wiley and Sons, New York, 1974
- ⁵ GKSS, *Displacement Gauge Systems for Application in Fracture Mechanics*. GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH, GKSS Hausdruckerei, 1991
- ⁶ Y. Higawara, I. Soya, K. Tanaka, N. Taniguchi, *Fracture Assessment of Welded Joints: Wide Plate Test with Welding Misalignment and Relation to Charpy test*. Fracture Toughness of Weldments - MPC 22, American Society of Mechanical Engineers, 1984
- ⁷ V. Gliha, I. Rak, A. Pristavec, M. Kočak, *Consistency of Toughness and Mechanical Properties of Heat Affected Zone Microstructure*. (pripravljeno za objavo)

Študij pojavov med toplotno obdelavo tankih plasti Ni/Si na osnovi sprotnih meritev električne upornosti

Study of Interactions in Ni/Si Thin Films During Heat Treatment on a Basis of the Continuous Electrical Resistivity Measurements

A. Cvelbar¹, P. Panjan, B. Navinšek, Institut Jožef Stefan, Ljubljana
A. Zalar, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Tankim plastem silicija in niklja smo med segrevanjem s stalno hitrostjo 3°C/min v cevni peči v pretoku argona in-situ (sproti) merili električno upornost. Opazovali smo odvisnost poteka reakcij od začetnega razmerja obeh elementov in od debeline plasti niklja. Po toplotni obdelavi smo vzorce analizirali še z rentgenskim uklonom ter Augerjevo elektronsko spektroskopijo med ionskim jedkanjem. Meritve upornosti so dobra osnova za študij interakcij v tankih plasteh, saj se s spreminjanjem globinskega prereza ter s kristalizacijo nastalih spojin spreminja tudi upornost.

Gljučne besede: tanke plasti, električna upornost, nikelj, silicij, temperatura, faze

Electrical Resistivity of Ni/Si bilayers was studied in-situ during heating at 3°C/min in inert gas at atmospheric pressure in a tube furnace. The dependence of reactions on the starting content of both elements and on Ni thickness was studied. After heat treatment x-ray diffraction and Auger depth profiling were done. Resistivity measurements form an usefull startpoint to study interactions in thin films as changes of the resistivity are connected with changes of the depth profile as well as with a crystallization of phases.

Key words: thin films, electrical resistivity, nickel, silicon, temperature, phases

1 Uvod

Merjenje električne upornosti¹ se pogosto uporablja za določanje električnih lastnosti snovi. Upornost vzorca najpogosteje merimo pri sobni temperaturi po pripravi ali toplotni obdelavi, dodatne informacije o njem pa nam nudi sprotno merjenje upornosti npr. med oksidacijo² ali med reakcijo znotraj dvo- ali večplast³ pri povišani temperaturi. Namen tega prispevka je sistematična analiza reakcij med plastmi niklja in silicija med segrevanjem s stalno hitrostjo v odvisnosti od začetnega razmerja debelin teh dveh elementov. Sistem Ni-Si je med silicidi eden najtemeljiteje obdelanih⁴, vendar so bile doslej objavljene meritve upornosti^{5,6} opravljene le na dveh vrstah plasti s povprečnim atomskim razmerjem Si/Ni, ki je bil večji od 1.

2 Poskus

Nikelj je bil napršen z enosmernim načinom pri električni moči na tarči 1700 V x 0,6 A, silicij na njem pa z radiofrekvenčnim načinom pri moči 1000 W. Tlak argona med nanosom je znašal 0,2 Pa. Plasti smo skozi masko z odprtino 2,5 x 8 mm² nanесли na keramične podlage, ki so bile oprem-

ljene z že prej natisnjenimi in toplotno obdelanimi debeloplastnimi zlatimi blazinicami, ki so omogočale kasnejše bondiranje na nosilec. Upornost smo merili s štirižično metodo¹. Vzorce smo zaporedno z uporom 1 MΩ vezali na ojačevalnik s fazno sklenjeno zanko EG&G PAR 5209, ki je pri stalnem toku (1.5 μA, 1067 HZ) meril padec napetosti. Meritve so potekale v cevni peči v pretoku argona med segrevanjem s stalno hitrostjo 3°C/min od sobne temperature do 500°C.

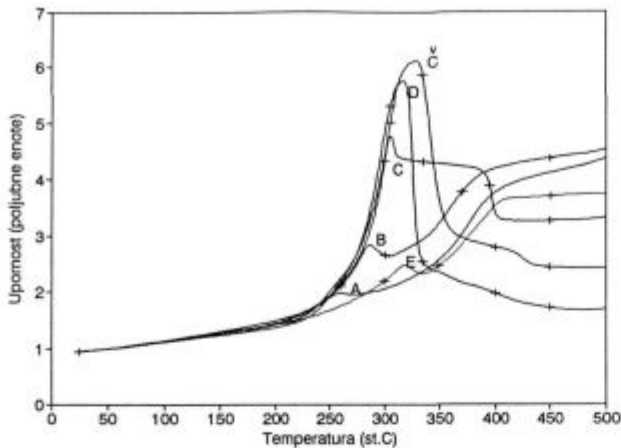
Meritve smo opravili na dvo- in večplastnih vzorcih z različnimi debelinami silicija in niklja (**Tabela 1**).

Tabela 1: Lastnosti vzorcev, uporabljenih v poskusih

oznaka vzorca	oznaka nanosa	število plasti	d _{Si} (nm)	d _{Ni} (nm)	povprečna sestava	R _{RT} (Ω)
A	1361	2	53	27	Ni _{0.78} Si _{0.22}	14.8
B	1362	2	53	55	Ni _{0.64} Si _{0.36}	14.2
C	1363	2	53	82	Ni _{0.54} Si _{0.46}	12.6
Č	1310	2	53	91	Ni _{0.52} Si _{0.48}	14.4
D	1311	2	53	157	Ni _{0.38} Si _{0.62}	15.2
E	1300	2	200	152	Ni _{0.71} Si _{0.29}	4.1

Da bi osvetlili pojave, ki povzročajo spremembo upornosti, smo nove vzorce vrste B, C, Č in E segreli do izbranih temperatur in nato izmerili AES globinski profil z Augerjevim spektrometrom PHI 545 A ter rentgenski uklonski (XRD)

¹ Mag. Andrej CVELBAR
Institut Jožef Stefan
1111 Ljubljana, Jamova 39



Slika 1: Sprotno merjena električna upornost v odvisnosti od temperature za plasti z debelinami niklja in silicija 53 nm/27 nm (A), 53 nm/55 nm (B), 53 nm/82 nm (C), 53 nm/91 nm (Č), 53 nm/157 nm (D) in 200 nm/152 nm (E) segrete s hitrostjo 3°C/min do izbranih temperatur v varovalni atmosferi argona

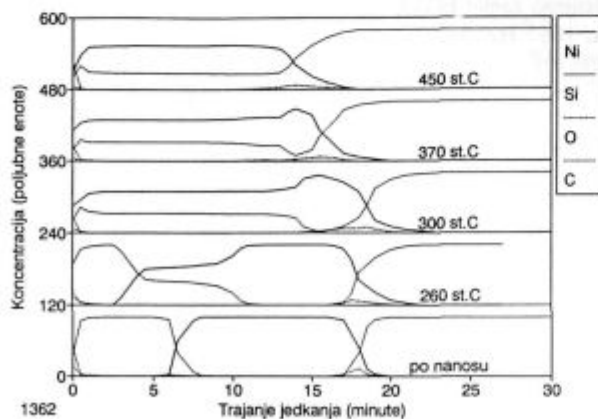
Figure 1: Temperature dependence of electrical resistivity for bilayers with Ni and Si thicknesses of 53 nm/27 nm (A), 53 nm/55 nm (B), 53 nm/82 nm (C), 53 nm/91 nm (Č), 53 nm/157 nm (D) and 200 nm/152 nm (E), respectively, heated up at 3°C/min in argon

spekter z difraktometrom za tanke plasti Huber G600 z geometrijo Seemann-Bohlin.

3 Rezultati

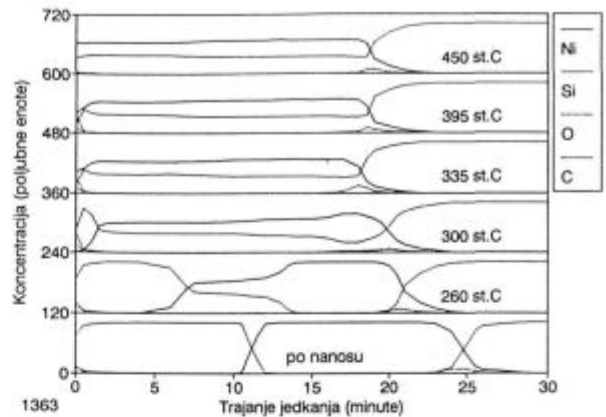
Odvisnost električne upornosti od temperature za vzorce A, B, C, Č in D med segrevanjem s hitrostjo 3°C/min je podana na **sliki 1**. Križci na njej označujejo temperature, ki jim ustrezajo meritve AES globinskih profilov in rentgenskega uklona (XRD).

S slike je razvidno, da pri nizkih temperaturah odvisnost upornosti določa predvsem njen temperaturni koeficient. Zatem začne upornost naraščati, kar je izraziteje pri plasteh z debelejšimi plastmi silicija. Potek pri visokih temperaturah je tudi odvisen od vsebnosti obeh elementov. Pri vzorcih A in B upornost med naraščanjem začasno upade, spet narašča ter se



Slika 2: AES globinski profili plasti s 53 nm Ni in 55 nm Si (vzorec B) po nanosu ter po segrevanju do različnih temperatur s hitrostjo 3°C/min v argonu

Figure 2: Auger electron spectroscopy (AES) depth profiles of the sample B (53 nm/55 nm) after deposition and after heating up to various temperatures with heating rate 3°C/min



Slika 3: AES globinski profili plasti s 53 nm Ni in 82 nm Si (vzorec C) po nanosu ter po segrevanju do različnih temperatur s hitrostjo 3°C/min v argonu

Figure 3: Auger electron spectroscopy (AES) depth profiles of the sample C (53 nm/82 nm) after deposition and after heating up to various temperatures with heating rate 3°C/min

nato ustali. Pri vzorcih Č in D, kjer so plasti silicija najdebelejše, sledi hitremu povečanju upornosti nagel padec in ustalitev. Vzorec C predstavlja vmesni primer.

Vzorci A in B z enako debelino plasti niklja (53 nm) imajo pri nizkih temperaturah skoraj enako temperaturno odvisnost upornosti. Pri 260°C njihova odvisnost že opazno odstopa od premice. AES globinski profil na **slikah 2 in 3** kaže, da je med plastema pri tej temperaturi že prišlo do reakcije, kar se ujema s pričakovani na osnovi meritev upornosti, saj imajo silicidi večjo upornost od niklja, ki se porabi za njihov nastanek. V nesegeti plasti določa električno upornost predvsem nikelj, saj je specifična upornost silicija več redov velikosti višja od nikljeve.

Med eksponentnim povečevanjem upornosti je sestava rastoče vmesne plasti na strani niklja blizu Ni₂Si, na strani silicija pa blizu Ni₃Si₂ (kar je lahko tudi mešanica Ni₂Si in NiSi⁷), kot je razvidno na **slikah 2 in 3**. Kot kaže primerjava uklonskih spektrov vzorcev B in C na **slikah 4 in 5**, je novonastala plast med povečevanjem upornosti amorfnost, njena sestava pa je neodvisna od začetnih debelin silicija in niklja dokler ene od plasti ne porabimo do konca. Ko ene od plasti zmanjka, poteka le še difuzija preostale plasti v silicid in s tem spremeni njegovo sestavo. Pri dovolj visoki temperaturi, ki je odvisna od začetnih debelin obeh elementov in znaša za vzorec B 450°C in za vzorec C 335°C, sta oba elementa enakomerno porazdeljena po vsej globini.

V primeru vzorca B se najprej porabi plast silicija, kot kaže **slika 2**. Pri tem upornost najprej pade, nato pa spet naraste do ustaljene vrednosti. Uklonski spektri na **sliki 4** kažejo, da padec upornosti povzroči kristalizacija Ni₂Si v novonastali plasti. Tak zaključek bo kasneje pokazan tudi na vzorcu C. Nadaljnje povečevanje upornosti povzroča difuzija niklja v silicidno plast (s tem se nikljeva plast porablja). Končno sestavo silicida določata začetni vsebnosti obeh elementov v plasti. V vzorcu nad kolenom v temperaturni odvisnosti upornosti, ko je sestava po globini že homogena, opazimo vrhove novonastale faze Ni₃₁Si₁₂. To spojino je na vzorcih s tanko plastjo Si opazil tudi Canali⁸, Tu⁹ pa je njegove rezultate kasneje uporabil za določitev zaporedja nastajanja faz v tankih

plasteh. Na tem mestu je potrebno opozoriti, da sta omenjena članka govorila o spojini Ni_3Si_2 , kot je njeno sestavo določil Saini¹⁰ in kakršna je bila vključena v standardni zapis¹¹. Kasneje so v tabelo spektra vnesli v sestavo popravek: Ni_3Si_{12} ¹².

Kot smo že omenili, je Tu⁹ določil zaporedje nastajanja faz. To je odvisno od začetne povprečne sestave plasti, oziroma od začetnega razmerja debelin. V vseh primerih nastane med segrevanjem pri temperaturi okrog 280°C najprej Ni_2Si . V primeru, ko je plast Si debelejša od plasti Ni, sledita pri temperaturah 350°C oziroma 750°C fazi $NiSi$ ter $NiSi_2$, če pa je plast Si tanjša, nastaneta pri 400°C oziroma 450°C Ni_3Si_{12} ter Ni_2Si . Te temperature so le približne⁸ in so bile za debelejšo plasti Ni dobljene na neparjenih plasteh, za debelejši Si pa na rezinah. Znano je, da se rezultati različnih avtorjev razlikujejo. Tako več avtorjev poroča o nastanku Ni_2Si pri 200°C, $NiSi_2$ pa na amorfem siliciju nastane pri 400°C, na monokristalu Si pa pri 750°C^{13,14}. V naših plasteh smo vrhove Ni_2Si v uklonskem spektru vzorca B opazili pri 300°C, vendar je bil v amorfni obliki, glede na AES globinski profil ter glede na upornost, verjetno prisoten že pri 260°C. Temperatura nastanka $NiSi$ je odvisna od začetnega razmerja debelin plasti Ni ter Si in se giblje med 335°C ter 395°C. Na splošno so bile temperature zaznavanja posameznih faz podobne kot na podobno pripravljenih vzorcih iz literature^{7,8,15,16,17}.

Pri vzorcu C se upornost, kot pri vzorcih Č in D, najprej močno poveča. Pri 300°C je v AES globinskem profilu (slika 3) na površini še malo neporabljene silicija, ob podlagi pa nikljeva plast z okrog 20 atomskih % silicija. Prehod na silicijevi strani silicida je ostrejši kot na nikljevi strani silicida. Plasti obeh elementov sta izčrpani skoraj sočasno, vendar je količina razpoložljivega Si manjša od količine Ni, zato ga verjetno zmanjka prej. Tudi oblika vrha upornosti, ki je pri vzorcih B in C (slika 1) podobna, kaže, da silicija zmanjka prej. Rentgenski (XRD) uklonski spekter vzorca, segretega na 300°C (slika 5), vsebuje le šibek in širok vrh niklja, ki mu je verjetno dodan tudi šibek vrh novonastajajoče faze Ni_2Si . Pri 335°C nastopajo le vrhovi kristalov Ni_2Si . Očitno upornost (slika 1) zazna tako difuzijo (porabljanje začetnih plasti), kot tudi kristalizacijo Ni_2Si . Poleg tega okrog temperature 395°C upornost pade, v rentgenskem uklonskem spektru pa se obenem pojavi dodatni vrh, ki pripada fazi $NiSi$ in se do 450°C

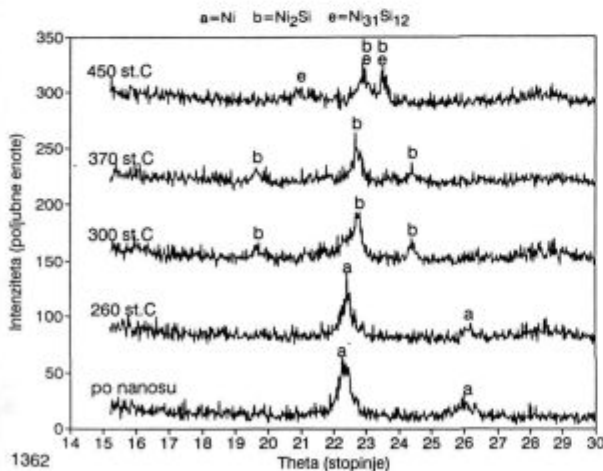
okrepi. V AES globinskem profilu (slika 3) te spremembe ne zaznamo, saj gre najverjetneje za kristalizacijo plasti, katere sestava se od 335°C navzgor zaznavno ne spremeni.

Temperaturni odvisnosti upornosti vzorcev Č in D, ki imata največje razmerje med številom atomov silicija in niklja sta med seboj podobni. Podobni so si tudi njuni uklonski spektri, zato se omejimo na vzorec Č. Njegovi globinski prerezi na sliki 6 kažejo, da izčrpanje neporabljene plasti niklja povzroči vrh v upornosti. Temu sledi mešanje med silicidno plastjo in preostalim silicijem. Pri vzorcu C smo pokazali, da padec upornosti pri 400°C povzroči kristalizacija. Le-ta je pri vzorcih Č in D še bolj izrazita - v uklonskih spektrih na sliki 7 najmočnejši vrh pripada kristalom $NiSi$. Kot smo že omenili, je temperatura padca upornosti tem nižja, čim večje je razmerje med atomi Si in Ni. Pri 450°C se v uklonskem spektru pojavijo šibka znamenja prisotnosti naslednje faze, $NiSi_2$.

Pretorius¹³ poroča o tem, da v plasteh z manjšo debelino niklja, $NiSi$ začne nastajati z reakcijo med Ni_2Si ter preostalim Si po tem, ko je porabljena celotna plast Ni. Sklep naših meritev je podoben: čim večje je razmerje debelin plasti Si in Ni, tem hitreje po izginotju začetne plasti Ni oziroma po ostrem dvigu upornosti se pojavijo vrhovi faze $NiSi$ v uklonskem spektru oziroma upornost pade na nižjo vrednost.

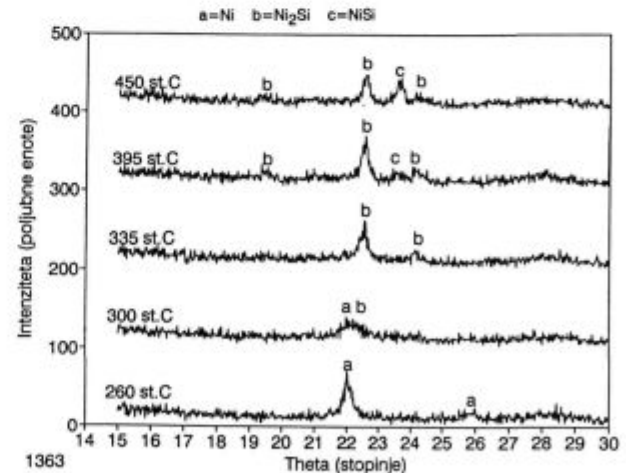
Iz primerjave AES globinskih profilov na slikah 2, 3 in 6 ter iz temperaturne odvisnosti upornosti na sliki 1 sklepamo, da je difuzija niklja v vmesno silicidno plast zaznavno počasnejša od difuzije silicija. Difuzija v debelejših dvoplasteh z debelejšo plastjo silicija namreč veliko hitreje izenači sestavo po vsej globini kot v tankih plasteh, kjer silicija hitro zmanjka.

Do tu smo obdelovali vzorce z enako debelino plasti niklja. Poglejmo še, kako vpliva na temperaturno odvisnost upornosti ter zaznavane pojave večja debelina niklja v vzorcu E. Na sliki 1 vidimo, da je oblika njegove krivulje upornosti podobna, kot pri vzorcih A in B, le da se vrh med naraščanjem upornosti pomakne k višji temperaturi. Vzrok za premik je daljši čas, ki je potreben, da se porabi debelejša plast, kot pri prejšnjih obravnavanih plasteh. V globinskem prerezu na sliki 8 vidimo, da vrh v temperaturni odvisnosti upornosti označuje temperaturo, pri kateri se porabi plast silicija. V uklonskih spektrih na sliki 9 se po izčrpanju silicija najprej pojavijo vrhovi Ni_2Si , $NiSi$ ter



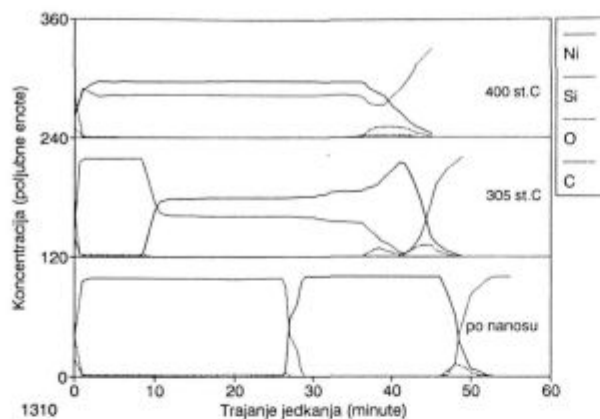
Slika 4: Rentgenski uklonski (XRD) spekter plasti s 53 nm Ni in 55 nm Si (vzorec B) po nanosu ter po segrevanju do različnih temperatur (s hitrostjo 3°C/min v argonu)

Figure 4: X-ray spectra (XRD) of the sample B (53 nm/55 nm) after deposition and after heating up to various temperatures with heating rate 3°C/min

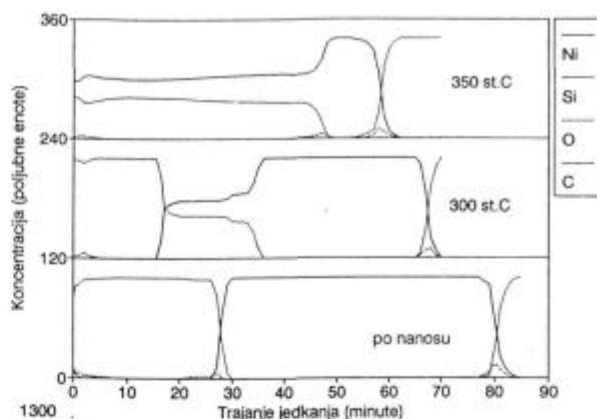


Slika 5: Rentgenski uklonski (XRD) spekter plasti s 82 nm Ni in 55 nm Si (vzorec C), po segrevanju do različnih temperatur (s hitrostjo 3°C/min v argonu)

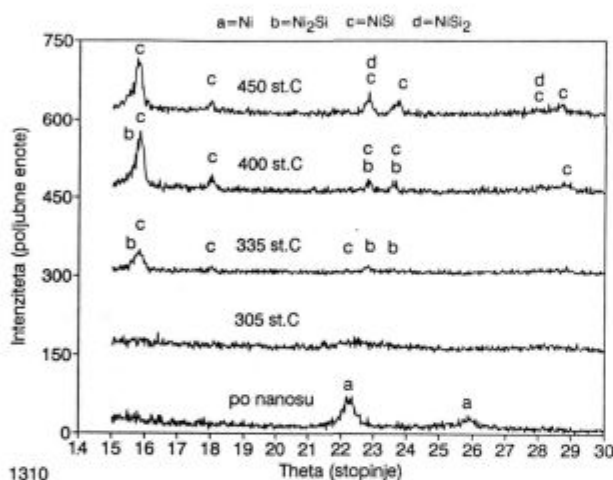
Figure 5: X-ray spectra (XRD) of the sample C (53 nm/82 nm) after deposition and after heating up to various temperatures with heating rate 3°C/min



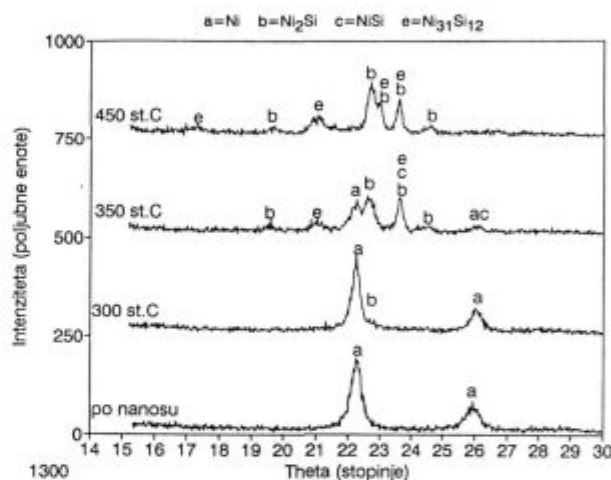
Slika 6: AES globinski profili plasti s 53 nm Ni in 91 nm Si (vzorec Č) po nanosu ter po segrevanju do dveh različnih temperatur
Figure 6: AES depth profiles of the sample Č (53 nm/91 nm) after deposition and after heating up to two different temperatures with heating rate 3°C/min



Slika 8: AES globinski profili plasti s 200 nm Ni in 152 nm Si (vzorec E) po nanosu ter po segrevanju do dveh različnih temperatur
Figure 8: AES depth profiles of the sample E (200 nm/152 nm) after deposition and after heating up to two different temperatures with heating rate 3°C/min



Slika 7: Rentgenski uklonski (XRD) spekter plasti s 53 nm Ni in 91 nm Si (vzorec Č) po nanosu ter po segrevanju do različnih temperatur
Figure 7: X-ray spectra of the sample Č (53 nm/91 nm) after deposition and after heating up to various temperatures with heating rate 3°C/min



Slika 9: Rentgenski uklonski (XRD) spekter plasti s 200 nm Ni in 152 nm Si (vzorec E) po nanosu ter po segrevanju do različnih temperatur
Figure 9: X-ray spectra of the sample E (200 nm/152 nm) after deposition and after heating up various temperatures with heating rate 3°C/min

Ni₃₁Si₁₂, po ustavitvi upornosti pa tako, kot pri vzorcu B le vrhovi Ni₂Si ter Ni₃₁Si₁₂. Ker je vzorec E debelejši od vzorca B, so vrhovi v njegovem uklonskem spektru višji in številčnejši od vrhov v spektru vzorca B. Uklon kaže, da se v njem prehodno pojavijo kristali NiSi, ki kasneje izginejo.

4 Sklep

Sprotne meritve električne upornosti smo uporabili za osnovo pri analizi reakcij v plasteh Ni/Si med segrevanjem do izbranih temperatur s hitrostjo 3°C/min. Pokazali smo, da so spremembe v upornosti učinkovit kazalec sprememb v plasti Ni/Si saj so nam omogočale zaznati tako mešanje plasti, ki smo ga opazovali tudi z Augerjevimi meritvami globinskega profila, kot tudi kristalizacijo različnih faz silicidov, ki smo jo zaznali z rentgenskim uklonom. Zaporedje faz do temperature 450°C, ki smo ga določili za različna razmerja debelin obeh plasti je pri debelejši nikljevi plasti Ni₂Si, Ni₃₁Si₁₂ in pri debelejši silicijevi plasti Ni₂Si, NiSi, NiSi₂, kar se ujema z literaturnimi podatki.

Če debelini obeh plasti povečamo hkrati, je dogajanje v plasti podobno, le da se tanjša od obeh plasti porabi kasneje, z rentgenskim uklonom pa lažje zaznamo nastale faze.

Literatura

- ¹ M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc., Boston, 1992, 453
- ² A. Cvelbar, B. Čuk, P. Panjan, B. Navinšek, A. Zalar, *Vacuum*, 46, 1995, 923
- ³ A. Cvelbar, P. Panjan, P. Pelicon, B. Navinšek, A. Zalar, M. Budnar, Dj. Mandrino, *Proceedings of 22nd Int. Conf. on Microelectronics & 30th Sym. on Devices and Materials*, Rogla 1994, 177
- ⁴ M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc., Boston, 1992, 391
- ⁵ Y. Kawazu, H. Kudo, S. Onari, T. Arai, *Jap. J. Appl. Phys.*, 29, 1990, 729
- ⁶ Q. Z. Hong, Stella Q. Hong, F. M. D'Heurle, J. M. E. Harper, *Thin Solid Films*, 253, 1994, 479
- ⁷ A. Zalar, S. Hofmann, F. Pimentel, P. Panjan, *Surf. and Interf. Analysis*, 21, 1994, 560

- ⁸C. Canali, G. Majni, G. Ottaviani, G. Celotti, *J. Appl. Phys.*, 50, 1979, 255
- ⁹K. N. Tu, G. Ottaviani, U. Gösele, H. Föll, *J. Appl. Phys.*, 54, 1983, 758
- ¹⁰Saini et al., *Can. J. Chem.*, 42, 1964, 1511
- ¹¹ASTM kartica 17-222
- ¹²Powder Diffraction File 17-222, *Joint Committee of Powder Diffraction Standard International Centre of Diffraction Data*, New Town, 1994
- ¹³R. Pretorius, T. K. Marais, C. C. Theron, *Materials Science and Engineering*, 10, 1993, 1
- ¹⁴C.-D. Lien, M.-A. Nicolet, S. S. Lau, *Phys. Stat. Sol.(a)*, 81, 1984, 123
- ¹⁵F. Pimentel, A. Zalar, S. Hofmann, D. Kohl, P. Panjan, *Thin Solid Films*, 228, 1993, 149
- ¹⁶P. A. Bennett, J. R. Buttler, X. Tong, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 148, 1989, 61
- ¹⁷C.-D. Lien, M.-A. Nicolet, S. S. Lau, *Thin Solid Films*, 143, 1986, 63



INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE
IN TEHNOLOGIJE p.o.

INSTITUTE OF METALS
AND TECHNOLOGIES p.o.

1000 LJUBLJANA, LEPI POT 11, POB 431,
SLOVENIJA

Telefon: 061/1251-161, Telefax: 061 213-780

VACUUM HEAT TREATMENT LABORATORY

Vacuum Brazing

Universally accepted as the most versatile method of joining metals. Vacuum Brazing is a precision metal joining technique suitable for many component configurations in a wide range of materials.

ADVANTAGES

- Flux free process yields clean, high integrity joints
- Reproducible quality
- Components of dissimilar geometry or material type may be joined
- Uniform heating & cooling rates minimise distortion
- Fluxless brazing alloys ensure strong defect free joints
- Bright surface that dispense with expensive post cleaning operations
- Cost effective

Over five years of Vacuum Brazing expertise at **IMT** has created an unrivalled reputation for excellence and quality.

Our experience in value engineering will often lead to the use of Vacuum Brazing as a cost effective solution to modern technical problems in joining.

INDUSTRIES

- | | | |
|---------------|--------------|--------------|
| • Aerospace | • Hydraulics | • Nuclear |
| • Mechanical | • Pneumatics | • Automotive |
| • Electronics | • Marine | |

QUALITY ASSURANCE

Quality is fundamental to the **IMT** philosophy. The choice of process, all processing operations and process control are continuously monitored by **IMT Quality Control Department**.

The high level of quality resulting from this tightly organised activity is recognised by government authorities, industry and International companies.

Primerjava lastnosti numeričnih metod kontrolnih prostornin in robnih elementov z dvojno recipročnostjo

Comparison of Control Volume and Dual Reciprocity Boundary Element Numerical Method

A. Košir¹, B. Šarler, FS, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

V delu sta uporabljeni numerični metodi: metoda kontrolnih prostornin in metoda robnih elementov z dvojno recipročnostjo, s katerima z iterativno implicitno shemo rešimo nalogo konvekcijsko-difuzijskega prenosa toplote v sistemu s faznim prehodom v poljubno razsežnem prostoru. Temperaturno polje je izračunano iz tako diskretiziranih enačb, da te upoštevajo močno nelinearno zvezo med temperaturo in specifično entalpijo pri temperaturi faznega prehoda. Z Voller-Swaminathanovim nastavkom pri vsaki iteraciji znotraj časovnega koraka napovemo novi prostorninski delež trdne faze. Točnost obeh numeričnih metod primerjamo z enorazsežnim konvektivno-difuzijskim problemom, za katerega smo našli analitično rešitev. Predstavljeni numerični shemi sta bili pri prikazanih primerih konvergentni.

Ključne besede: prenos toplote, fazni prehod, strjevanje, Stefanova naloga, gibajoči se rob, kontinuirano ulivanje, konvekcijsko-difuzijski pojavi, metoda robnih elementov, metoda dvojne recipročnosti, metoda kontrolnih prostornin

Two numerical fixed grid methods, the control volume method and the boundary element method with dual reciprocity, are presented with an updated iterative implicit scheme to solve arbitrary dimensional phase change problems with convection and diffusion heat transport. The temperature field is deduced from the resolution of the governing equations whose discretization takes into account the highly nonlinear relation between temperature and specific heat at the melting point. At each iteration within one time step an updated volume fraction of solid phase is found from the Voller-Swaminathan procedure. The accuracy of the proposed numerical methods has been checked on one dimensional convection-conduction test problems for which we have found an analytical solution. For several examples presented, the numerical schemes have demonstrated convergence properties.

Key words: heat transfer, phase change, solidification, Stefan problem, moving boundary, continuous casting, convective-diffusive phenomena, boundary element method, dual reciprocity method, control volume method

1 Uvod

Učinkovito reševanje konvekcijsko-difuzijske enačbe navadno zahteva posebne in dobro premišljene numerične sheme. Predmet predhodnih^{1,2} in pričujoče raziskave, v kateri nadaljujemo razvoj in preskus numerične metode robnih elementov z dvojno recipročnostjo in študij njenih lastnosti, so sistemi s faznim prehodom med kapljevinsko in trdno fazo.

V raziskavi smo na izbranih analitično izračunljivih primerih⁵ prenosa toplote v eni razsežnosti v snovi, ki se strjuje

ali tali, primerjali numerični metodi kontrolnih prostornin³ in robnih elementov z dvojno recipročnostjo². Zanimala nas je predvsem stabilnost, točnost, konvergenca s krajšanjem časovnega koraka in večanjem diskretizacije vsake od metod pri različnih začetnih in robnih pogojih ter pri različnih izvedbah numeričnih metod. Fizikalno preproste primere smo izbrali zato, da smo študirali predvsem lastnosti numeričnih metod.

2 Vodilne enačbe

Klasična numerična metoda v uporabi je standardna entalpijska metoda, ki rešuje diskretizirano energijsko enačbo v entalpijski obliki:

¹ Aleš Košir, dipl.inž.fiz.
Fakulteta za strojništvo
Laboratorij za dinamiko fluidov in termodinamiko
1000 Ljubljana, Aškerčeva 6

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \nabla h = \nabla \cdot (K \nabla T) \quad (1)$$

Metoda je preprosta za uporabo in učinkovita ter ohranja energijo sistema, vendar pri nelinearnosti enačbe pri neeksplicitni časovni diskretizaciji zahteva uporabo dodatnih iteracijskih shem znotraj enega časovnega koraka. Med temi se je za posebej učinkovito izkazala shema Vollerja in Swaminathana⁴.

Navadno izberemo za spremenljivke v vozelnih točkah diskretiziranega območja vrednosti za entalpije in temperature. Z diskretizacijsko enačbo izračunamo na naslednjem koraku neznane entalpije in iz njih s konstitutivno zvezo $T = T(h)$ vrednosti za temperaturno polje. Entalpija v vozelnih točki predstavlja povprečno entalpijo v kontrolni prostornini. Če je ta entalpija med entalpijo trdne in kapljevinske faze, pomeni, da se snov v tej prostornini strjuje. Temperatura v taki kontrolni prostornini je med strjevanjem ves čas enaka temperaturi tališča. Te konstantne vrednosti povzročijo, da se temperature v kontrolnih prostorninah v bližini medfaznega roba s časom spreminjajo stopničasto, a se z oddaljevanjem tudi zgladijo.

Naslednji klasični numerični način je s temperaturno formulacijo energijske enačbe, pri kateri prenesemo latentno toploto strjevanja v člen z navideznimi toplotnimi izvori:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \vec{v} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (K \nabla T) + L \rho \frac{\partial f_s}{\partial t} + L \rho \vec{v} \cdot \nabla f_s \quad (2)$$

Poleg te enačbe, ki opisuje fizikalni model, pa na medfaznem robu v točki x_m , določeni s temperaturo faznega prehoda $T = T_m$, velja Stefanov pogoj, ki opisuje ohranitev energije:

$$K \left. \frac{\partial T}{\partial x_m} \right|_{x_m-\epsilon} - K \left. \frac{\partial T}{\partial x_m} \right|_{x_m+\epsilon} = L \rho (v_m - v) \text{Sgn}(T|_{x_m-\epsilon} - T|_{x_m+\epsilon}) \quad (3)$$

Tako zapisan Stefanov pogoj velja povsem splošno. Pri tem v_m označuje hitrost medfaznega roba glede na izbrani opazovalni sistem in v hitrost gibanja snovi. Znano je, da standardna entalpijska metoda in temperaturna formulacija energijske enačbe v obliki (2) že vsebujeta Stefanov medfazni pogoj (3). Tega potrebujemo pri sestavljanju analitičnih rešitev.

3 Analitična rešitev

Omejimo se na model kontinuiranega ulivanja čistih aluminijastih plošč, tako širokih, da dovolj daleč od stranskih robov ni čutiti njihovega vpliva, in tako tankih, da smemo trditi, da ni prečnega temperaturnega gradienta. Toplotne lastnosti trdne in kapljevinske faze naj bodo konstantne, homogene in v obeh fazah enake. Prenos toplote v takem ingotu pri dani stalni hitrosti ulivanja opisuje enorazsežna linearna konvekcijsko-difuzijska enačba v brezdimenzijski obliki:

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} + \text{Pe} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{x}} = \text{Ste} \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{x}^2} \quad (4)$$

Vse snovne lastnosti smo vključili v dve brezdimenzijski števili, Pecletovo in Stefanovo. Stefanov pogoj se brezdimenzijsko zapiše v obliki:

$$\text{Ste} \left(\left. \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{x}_m} \right|_{\tilde{x}_m-\tilde{\epsilon}} - \left. \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{x}_m} \right|_{\tilde{x}_m+\tilde{\epsilon}} \right) = \left(\frac{d\tilde{x}_m}{d\tilde{t}} - \text{Pe} \right) \text{Sgn}(\tilde{T}|_{\tilde{x}_m+\tilde{\epsilon}} - \tilde{T}|_{\tilde{x}_m-\tilde{\epsilon}}) \quad (5)$$

Fazni prehod poteka izotermno pri temperaturi \tilde{T}_m .

Pri numerični analizi kontinuiranega ulivanja iščemo rešitev enačbe (4) po dovolj dolgem času, ko so izzveneli prehodni pojavi in se je stanje ustalilo. Cilj naloge je poiskati z izotermo faznega prehoda določeno lego medfaznega roba in določiti temperaturno polje obeh faz. Rešitve nalog s faznim prehodom so sestavljene iz rešitev nalog brez faznega prehoda. Rešitve so vedno monotone funkcije.

Pri Dirichletovih robnih pogojih na obeh krajiščih intervala $[\tilde{x}_1, \tilde{x}_2]$, $\tilde{T}(\tilde{x}_1) = \tilde{T}_1$ in $\tilde{T}(\tilde{x}_2) = \tilde{T}_2$ in pri procesnih parametrih $\text{Pe} \neq 0$ je rešitev v enem območju enaka:

$$\tilde{T}_1(\tilde{x}) = C_1 \exp(\text{Pe} \tilde{x}) + D_1 \quad (6)$$

in v drugem

$$\tilde{T}_2(\tilde{x}) = C_2 \exp(\text{Pe} \tilde{x}) + D_2 \quad (7)$$

Rešitvi morata ustrezati robnim pogojema:

$$\tilde{T}_1 = \tilde{T}_1(\tilde{x}_1) = C_1 \exp(\text{Pe} \tilde{x}_1) + D_1 \quad (8)$$

$$\tilde{T}_2 = \tilde{T}_2(\tilde{x}_2) = C_2 \exp(\text{Pe} \tilde{x}_2) + D_2 \quad (9)$$

temperaturnemu medfaznemu pogoju:

$$\tilde{T}_m = \tilde{T}_1(\tilde{x}_m) = C_1 \exp(\text{Pe} \tilde{x}_m) + D_1 \quad (10)$$

$$\tilde{T}_m = \tilde{T}_2(\tilde{x}_m) = C_2 \exp(\text{Pe} \tilde{x}_m) + D_2 \quad (11)$$

in Stefanovemu medfaznemu pogoju:

$$\text{Ste} (C_1 - C_2) \exp(\text{Pe} \tilde{x}_m) = -\text{Sgn}(\tilde{T}_2 - \tilde{T}_1) \quad (12)$$

Vpeljimo naslednje oznake:

$$E_1 = \exp(\text{Pe} \tilde{x}_1) \quad (13)$$

$$E_2 = \exp(\text{Pe} \tilde{x}_2) \quad (14)$$

$$E = \exp(\text{Pe} \tilde{x}_m) \quad (15)$$

$$\text{sgn} = \text{Sgn}(\tilde{T}_2 - \tilde{T}_1) \quad (16)$$

Iz temperaturnega pogoja na medfaznem robu izrazimo konstanti D_1 in D_2 :

$$D_1 = \tilde{T}_m - C_1 E \quad (17)$$

$$D_2 = \tilde{T}_m - C_2 E \quad (18)$$

Iz robnih pogojev izrazimo konstantni C_1 in C_2 :

$$C_1 = \frac{\tilde{T}_1 - \tilde{T}_m}{E_1 - E} \quad (19)$$

$$C_2 = \frac{\tilde{T}_2 - \tilde{T}_m}{E_2 - E} \quad (20)$$

Legi medfaznega roba je določena z rešitvijo kvadratne enačbe:

$$\{\text{Ste}(\tilde{T}_2 - \tilde{T}_1) + \text{sgn}\} E^2 + \{\text{Ste}[(\tilde{T}_2 - \tilde{T}_1)E_2 - E_1] - \text{sgn}(E_1 + E_2)\} E + \text{sgn} E_1 E_2 = 0 \quad (21)$$

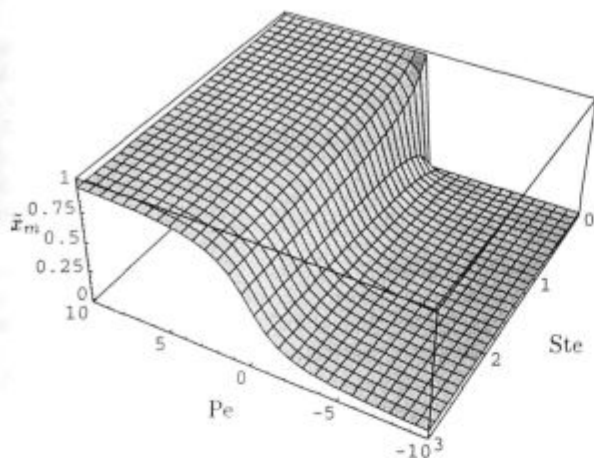
v kateri označimo koeficiente

$$aE^2 + bE + c = 0 \quad (22)$$

tako da se rešitvi izrazita po znanem obrazcu:

$$\tilde{x}_m = \frac{1}{\text{Pe}} \log \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (23)$$

Korena izračunamo tako, da prvemu ustreza znak plus in drugemu znak minus. Nekatere značilne rešitve pri karakterističnih vrednostih parametrov so predstavljene v tabeli 1.



Slika 1: Lega medfaznega roba v odvisnosti od Pe in Ste pri referenčnem primeru $\bar{x}_1 = 0, \bar{x}_2 = 1, \bar{T}_1 = 1, \bar{T}_2 = 0, \bar{T}_m = 0,95$
Figure 1: Interphase boundary position, dependent on Pe and Ste in reference test case $\bar{x}_1 = 0, \bar{x}_2 = 1, \bar{T}_1 = 1, \bar{T}_2 = 0, \bar{T}_m = 0,95$

Tabela 1: Odvisnost lege medfaznega roba od parametrov. Pri temperaturnem polju, ki raste s koordinato x , je fizikalno smislen prvi koren $\bar{x}_{m,1}$ kvadratne enačbe (21), sicer pa drugi $\bar{x}_{m,2}$. V tabeli sta navedena fizikalno nesmiselna korena samo pri prvih treh primerih. Zadnji primer kaže, da s to analitično rešitvijo ne moremo zajeti primerov z ničelno hitrostjo

Table 1: Dependence of interphase boundary position on parameters. In temperature fields which increase with x coordinate, the physically correct solution of the quadratic equation (21) is $\bar{x}_{m,1}$, otherwise it is $\bar{x}_{m,2}$. The table shows physically impossible roots only in the first three places. The final example shows that with this solution we cannot take into account examples with zero velocity

\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{T}_1	\bar{T}_2	\bar{T}_m	Ste	Pe	$\bar{x}_{m,1}$	$\bar{x}_{m,2}$
0	1	1	0	0,95	1	2	-0,028234	0,681661
1	0	1	0	0,95	1	2	-0,334824	0,988250
0	1	0	1	0,95	1	2	0,988250	-0,334824
0	1	1	0	0,5	1	2	0,864614	
0	1	1	0	0,95	10	2	0,209455	
0	1	1	0	0,95	0,1	2	0,954876	
0	1	1	0	0,95	0	2	1	
0	1	1	0	0,95	1	10	0,935564	
0	1	1	0	0,95	1	1	0,398643	
0	1	1	0	0,95	1	0,1	0,058178	
0	1	1	0	0,95	1	0	/	/

4 Numerični shemi

4.1 Metoda kontrolnih prostornin

Pri numeričnem reševanju smo uporabili metodo kontrolnih prostornin na ekvidistantni mreži, predstavljeni na **sliki 2**, primer a. Za diskretizacijo konvektivnega člena smo uporabili privetno shemo in za diskretizacijo v času delno ali popolnoma implicitno shemo. Znotraj enega časovnega koraka se z iteracijo približujemo vrednostim za temperaturno polje in za prostorninski delež trdne faze pri naslednjem časovnem koraku, dokler ni razlika med dvema zaporednima iteracijskima približkoma dovolj majhna. Za napovedovanje prostorninskega deleža trdne faze v enačbi (2) smo uporabili Voller-Swaminathanovo shemo

$$\bar{\Gamma}_i^{n+\Delta t} = \bar{\Gamma}_i^{n+\Delta t-1} + \frac{\partial \bar{\Gamma}_i^{n+\Delta t-1}}{\partial T} (\bar{T}^{n+\Delta t} - \bar{T}^{n+\Delta t-1})$$

Natančnost rezultatov numerične metode ocenimo z napako, ki jo izračunamo kot razliko med numeričnimi in analitičnimi vrednostmi za temperaturno polje v vozelnih točkah. V **tabeli 2** so predstavljene vrednosti za povprečno absolutno napako e_a , za koren povprečnega kvadrata napake e_R in za največjo napako e_M .

4.2 Metoda robnih elementov z dvojno recipročnostjo

Kot pri metodi kontrolnih prostornin smo tudi v tem primeru uporabili temperaturno formulacijo, izbrali stalno mrežo, predstavljeno na **sliki 2**, primeri b, c in č, in diskretizirali navidezno enorazsežno območje z geometrijsko konstantnimi robnimi elementi s konstantnimi interpolacijskimi funkcijami na njih. Na stranskih robovih smo predpisali homogene Neumannove robne pogoje. Temperaturno polje in njegov gradient smo v času diskretizirali z delno implicitno metodo in kot fundamentalno rešitev uporabili rešitev Laplaceove enačbe v dveh razsežnostih. Za radialne interpolacijske funkcije metode dvojne recipročnosti smo izbrali funkcije $1 + r$. Z njimi prenesemo vpliv notranjih točk na rob območja in se izognemo integraciji po notranjosti območja. Integrali po robnih elementih so bili izračunani z numerično integracijo z 32 Gaussovimi točkami. Kot pri metodi kontrolnih prostornin smo tudi tu za napovedovanje prostorninskega deleža trdne faze uporabili Voller-Swaminathanovo shemo. Metoda je obširneje predstavljena v ⁴.

Stacionarni analitični primer je z obema numeričnima metodama rešen s približevanjem stacionarnemu stanju ob začetnem pogoju

$$\bar{T}(\bar{x}, 0) = 1$$

V **tabeli 3** so predstavljene vrednosti za napako numerične metode.

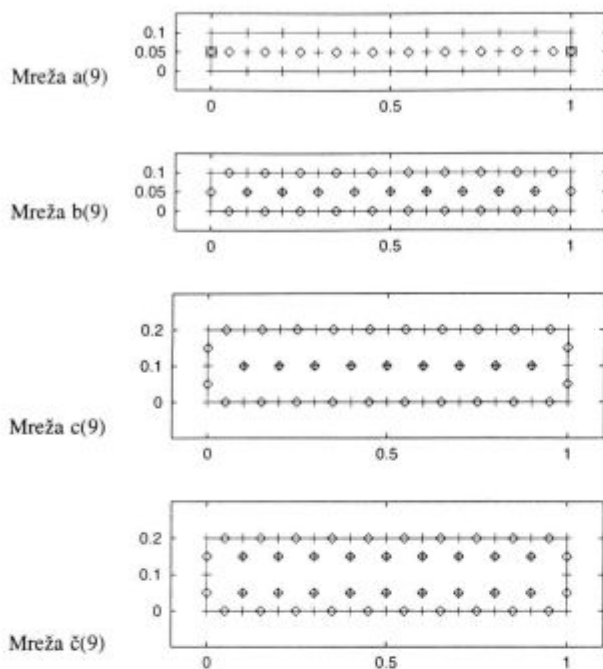
5 Rezultati

Rezultati so predstavljeni v obliki **tabel 2 in 3** z vrednostmi za povprečno absolutno napako e_a , za koren povprečnega kvadrata napake e_R in za največjo napako e_M v odvisnosti od Pecletovega in Stefanovega števila.

Tabela 2: Napake med analitično in numerično rešitvijo z metodo kontrolnih prostornin. Črka a označuje mrežo in v oklepaju število točk znotraj območja v vrsti

Table 2: Error between analytical and numerical solutions using the control volume method. Letter a stands for the grid and the number in brackets for the number of points in a single row

Ste		e_a e_R e_M		
		Pe = 1		
0,2	a(14)	0,582E-2	0,627E-2	0,712E-2
	∞	0,567E-2	0,666E-2	0,702E-2
Pe = 2				
1	a(14)	0,587E-2	0,596E-2	0,633E-2
Pe = 5				
0,2	a(14)	0,333E-1	0,473E-1	0,832E-1
1	a(14)	0,288E-1	0,322E-1	0,542E-1
∞	a(14)	0,172E-1	0,288E-1	0,357E-1



Slika 2: Uporabljene diskretizacije območja z devetimi točkami v vrsti znotraj območja

Figure 2: Discretization of domains with nine internal points in one row

Tabela 3: Napake med analitično in numerično rešitvijo z BEM DRM. Črke b, c in č označujejo mrežo in v oklepaju število točk znotraj območja v vrsti

Table 3: Error between analytical and numerical solutions using the boundary element method with dual reciprocity. Letters b, c and č stand for the grid and the number in brackets for the number of points in a single row

Ste		e_a	e_R	e_M
Pe = 1				
0,2	c(14)	0,498E-2	0,455E-2	0,593E-2
0,5	c(9)	0,402E-2	0,432E-2	0,551E-2
1	c(14)	0,310E-2	0,340E-2	0,430E-2
∞	c(14)	0,286E-2	0,310E-2	0,407E-2
Pe = 2				
0,2	c(14)	0,548E-2	0,578E-2	0,669E-2
0,5	c(14)	0,327E-2	0,354E-2	0,460E-2
	b(9)	0,423E-2	0,459E-2	0,575E-2
	c(9)	0,413E-2	0,443E-2	0,563E-2
	č(9)	0,420E-2	0,451E-2	0,572E-2
1	c(14)	0,315E-2	0,341E-2	0,445E-2
∞	c(14)	0,294E-2	0,319E-2	0,418E-2
	c(9)	0,384E-2	0,413E-2	0,530E-2
Pe = 5				
0,2	c(14)	0,877E-2	0,103E-1	0,171E-1
	c(9)	0,630E-2	0,968E-2	0,234E-1
1	c(14)	0,582E-2	0,637E-2	0,727E-2
∞	c(14)	0,535E-2	0,566E-2	0,668E-2

6 Sklep

Z opisanim modelom smo ugotovili, kakšen je vpliv treh brezdimenzijskih števil na lego medfaznega roba pri izbranih stalnih vrednostih za preostale parametre naloge. Brž ko Stefanovo število zraste preko 3, se njegov vpliv na lego medfaznega roba ustali. Pecletovo število najmočneje vpliva na lego medfaznega roba na intervalu $|Pe| < 1$. Če je $Pe > 10$ ali $Pe < -1$, je pri referenčnem primeru medfazni rob tik ob robu območja.

Preglednici napak numeričnih metod 2 in 3 kažeta, kako se napaka povečuje z večanjem Pecletovega števila in s približevanjem Stefanovega števila proti nič. Metoda robnih elementov kaže pri enakih razmerah bolj stabilno vedenje in daje bolj točne rezultate, posebej pri večjih Pecletovih številih.

Tabela 4: Pregled definicij za brezdimenzijska števila
Table 4: Overview of definitions of nondimensional numbers

$$\bar{x} = \frac{x}{a}$$

$$\bar{t} = \frac{Kt}{\rho c_p a^2}$$

$$\bar{T} = \frac{T - \min(T_1, T_2)}{|T_2 - T_1|}$$

$$\bar{h} = \frac{h}{L}$$

$$Ste = \frac{c_p |T_2 - T_1|}{L}$$

$$Pe = \frac{\rho c_p a v}{K}$$

Tabela 5: Pregled uporabljenih oznak. Znak $\bar{}$ pomeni, da je količina pod njim brezdimenzijska

Table 5: Symbols used. The symbol $\bar{}$ denotes a non-dimensional quantity

oznaka	enota	opis
a	m	polovična debelina plošče
C, C _{1,2}		proste konstante
c _p	J/kg K	specifična toplota
D, D _{1,2}		proste konstante
E, E _{1,2}		pomožne oznake
e _a , e _R , e _M		napake
ε	m	majhen odmik
f _s	l	prostorninski delež trdne faze
h	J/kg	specifična entalpija
i		števec iteracij znotraj časovnega koraka
K	W/m K	koefficient toplotne prevodnosti
L	J/kg	specifična talilna toplota
λ _{1,2}		korena karakterističnega polinoma diferencialne enačbe
ρ	kg/m ³	gostota
Sgn	l	funkcija predznaka
sgn		pomožna oznaka
T	K	temperatura
T ₁ , T ₂	K	temperatura na levem oziroma desnem robu
T _a	K	temperatura okolice

T_m	K	temperatura tališča
t	s	čas
Δt	s	velikost časovnega koraka
v	m/s	hitrost vlečenja ingota
v_m	m/s	hitrost medfaznega roba
x	m	koordinata
x_m	m	lega medfaznega roba
$x_{m1,2}$	m	korena kvadratne enačbe za lego medfaznega roba

Zahvala

Delo je nastalo v okviru projektov Dvoelementno modeliranje trdno-kapljevinskih sistemov, podprtega s strani MZT, in Modeling in material science and processing v okviru COST-512.

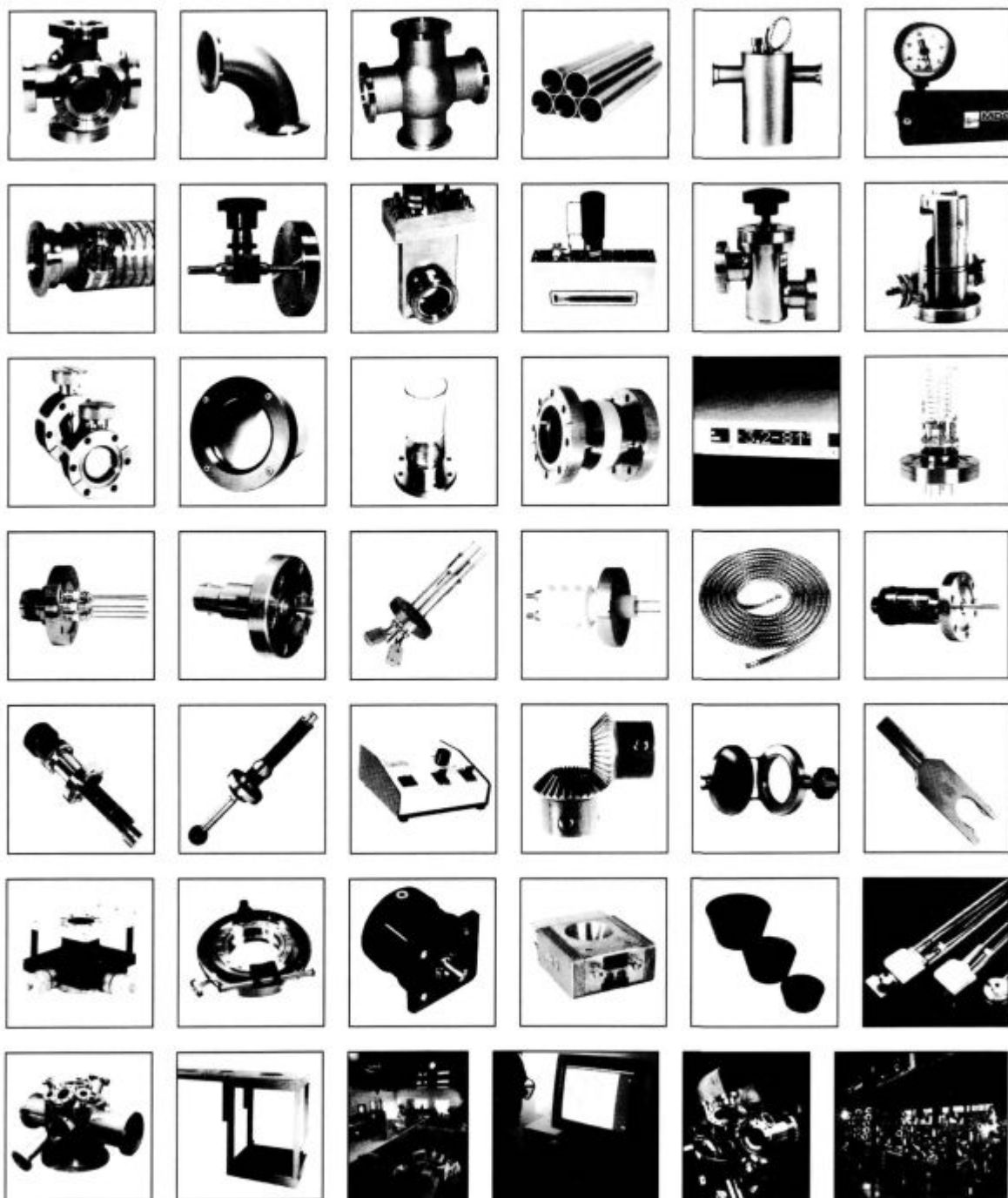
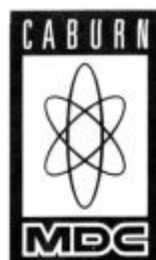
7 Literatura

- ¹ Šarler, B., Košir, A.: *Solution of melting and solidification problems by the dual reciprocity boundary element method*, Lewis, R. W. (ed.): Numerical Methods in Thermal Problems, Vol VIII., Pineridge Press, Swansea 1993, 139-150
- ² Šarler, B., Košir, A.: *Solution of conduction-convection heat transport in systems with solid-liquid phase change by dual reciprocity boundary element method*, in: Lewis, R. W. (ed.): Numerical Methods in Thermal Problems, Vol IX., Pineridge Press, Swansea 1995, 737-748
- ³ Patankar, S. V.: *Numerical heat transfer and fluid flow*, Hemisphere, New York, 1980
- ⁴ Voller, V. R., Swaminathan, C. R.: General source-based method for solidification phase change, *Num. Heat Transfer*, 19B, 1991, 175-189
- ⁵ Pardo, E., Weckman, D. C.: A fixed grid finite element technique for modelling phase change in steady-state conduction-advection problems, *Int. J. Num. Met. Eng.*, 29, 1990, 969-984

HIGH AND ULTRA-HIGH VACUUM COMPONENTS

416 PAGES 38 CATEGORIES
10 SECTIONS 4 CURRENCIES
2 INDEXES ...

1 CATALOGUE



Head Office

Caburn-MDC Limited
The Old Dairy, The Street,
Glynde, East Sussex
BN8 6SJ United Kingdom

Tel: +44 (0)273 858585
Fax: +44 (0)273 858561

Berlin

Caburn-MDC
Ostendstrasse 1
D-12459 Berlin
Germany

Tel: +49 (0) 30 6953 9840
Fax: +49 (0) 30 635 3786

Lyon

Caburn-MDC S.A.R.L.
Novacité-Alpha
B.P. 2131
F-69603 Villeurbanne Cedex
France

Tel: (+33) 78 94 56 30
Fax: (+33) 72 44 34 85

Torino

Caburn-MDC
(Alberto Rava)
Str. Molinetti 41, Il Molino
10098 Rivoli, Torino
Italy

Tel: +39 (0) 11 95 85 134
Fax: +39 (0) 11 95 66 515

Vpliv nečistoč na kontaktno upornost električnih kontaktov

Influence of Impurities on Contact Resistance of Electrical Contacts

K. Požun¹, J. Leskovšek, L. Koller, M. Mozetič, IEVT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Preiskovali smo vpliv različnih postopkov čiščenja kontaktnih materialov na kontaktno upornost mirujočih, preklopnih in drsnih kontaktov. Preučevali smo dve metodi čiščenja: čiščenje s freoni (FCHC) in nizko-temperaturno čiščenje v reduktivni plazmi. Uporabili smo materiale za profesionalno elektroniko ter na njih merili kontaktno upornost odvisno od sile med kontaktnimi trakovi. Vse meritve so bile računalniško vodene na sistemu, ki smo ga razvili in izdelali v našem laboratoriju.

Ključne besede: kontaktna upornost, kontaktna sila, čiščenje s freoni, čiščenje v reduktivni plazmi

The influence of surface cleaning of contact materials on the contact resistance of stationary and sliding electrical contacts was investigated. For preparation of contact materials the two cleaning methods were studied: cleaning with FCHC and low temperature cleaning in reductive plasma. Well known contact materials for professional electronics were used, and the contact resistance in dependence to force was measured on them. All measurements were performed with a computer controlled system, constructed and developed in our laboratory.

Key words: contact resistance, contact force, cleaning with FCHC, cleaning in reductive plasma

1 Uvod

Preiskovali smo vpliv dveh metod čiščenja na kontaktno upornost mirujočih, preklopnih in drsnih kontaktov¹⁻⁵. Uporabili smo dva materiala in štiri vrste električnih kontaktov. Material Argelec 180 in NiClal 180E v obliki traku smo uporabili za preklopne električne kontakte. Prvo polovico vzorcev smo očistili v ultrazvočni kopeli, drugo polovico pa v vodikovi razelektrivni plazmi.

Za odstranjevanje površinskih nečistoč je zelo uspešna metoda iščenja v vodikovi plazmi. Aktivni delci, ki se tvorijo v plazmi, reagirajo na površinske nečistoče ter temeljito odstranijo, ne samo adsorbirane, temveč tudi kemično vezane nečistoče. S tvorbo plazme iz različnih mešanic plinov je mogoče odstranjevati različne vrste nečistoč. Za odstranitev površinskih oksidov smo uporabili vodik ali pa mešanico žlahtnih plinov in vodika. V zadnjem desetletju je to metodo preučevalo mnogo različnih avtorjev¹⁻⁵. Plazmo tvorijo na več načinov, vključno z visokofrekvenčno razelektrivjo, magnetronsko in visokotlačnimi DC razelektrivami. Večino avtorjev je zanimalo čiščenje srebrovih in nikljevih litin. Pokazalo se je, da nečistoče lahko uspešno odstranimo pri zvišani temperaturi, ne da bi spremenili površinsko morfologijo. Nečistoče v srebrovi in nikljevi zlitini lahko uspešno očistimo z vodikovo plazmo⁶⁻⁹.

2 Eksperimentalno delo

Poskuse čiščenja s plazmo smo izvedli v vakuumskem sistemu, ki ga sestavljajo: razelektrivna posoda, past z dušikom ter mehanska dvostopenjska rotacijska črpalka. Začetni tlak v sistemu je bil 10^{-3} mbar. Razelektrivna posoda je bila steklena, 80 cm dolga cev s premerom 4 cm. Plazmo v razelektrivni posodi smo dobili z induktivno vzbujevanjem RF generatorjem, s frekvenco 27.12 MHz ter največjo izhodno jakostjo 700 W. Parametre plazme smo merili z dvojno Langmuirjevo sondo ter katalitično sondo. Temperatura elektronov v plazmi je bila 6 eV, medtem, ko je bila gostota plazme funkcija razelektrivne posode.

Poizkusi čiščenja z razelektrivjo so bili opravljeni pri tlaku $5 \cdot 10^{-1}$ mbara ter pri največji gostoti plazme. Vzorce smo namestili (vgradili) v sredino razelektrivne posode in jih obdelali z vodikovo plazmo. Zaradi spajanja atomov vodika na površini vzorca, absorpcije UV svetlobe iz plazme ter obstrlejevanja površine z naelektrenimi delci, je temperatura na površini vzorca dosegla 150°C. Vzorca, uporabljeni za preizkušanje kontaktne upornosti, so bili iz Argelec (AgMg) zlitine, oblikovani v kontaktne trakove ter NiClal (CuNiZn) žice. Za naše poizkuse smo uporabili tri različne oblike kontaktov. Prvi in drugi so bili pravokotnih dimenzij 4 mm x 0,2 mm in 1,5 mm x 0,15 mm, tretji premera 0,2 mm in četrti polkrožni, preseki dimenzij 3,7 mm x 0,4 mm.

Kontakti so bili najprej očiščeni v ultrazvočni kopeli v mešanici vode in detergenta. Tu naj bi odstranili z vzorcev le

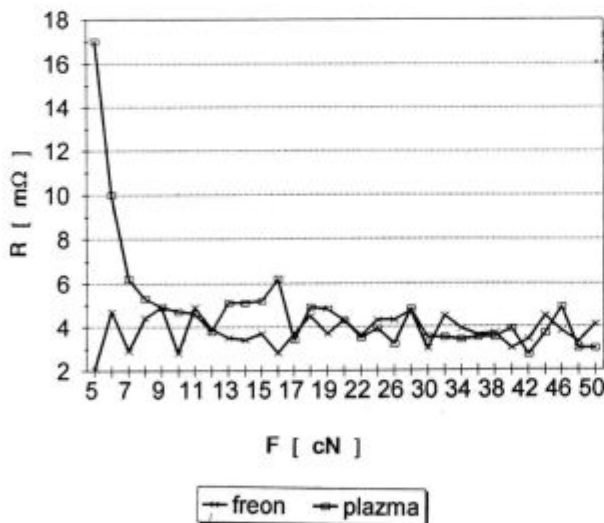
¹ Karol POŽUN, dipl.inž.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
1111 Ljubljana, Teslova 30

rahlo vezane nečistoče. Polovico vzorcev smo pol ure obdelovali v vodikovi plazmi in potem merili kontaktno upornost. Drugo polovico vzorcev smo očistili s freonom (FCHC) v ultrazvočni kopeli.

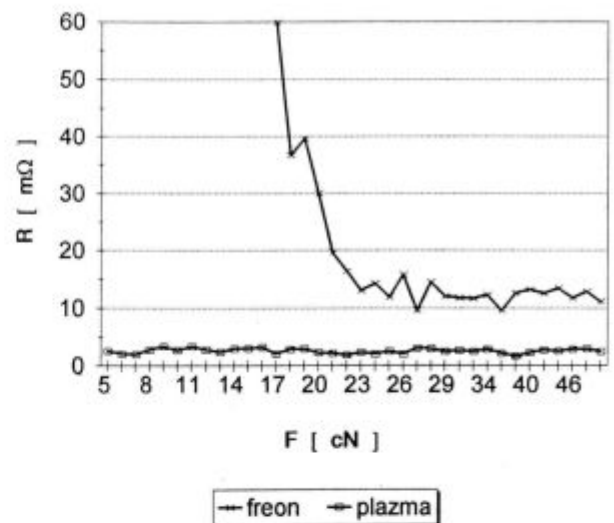
Za meritve kontaktnih upornosti v odvisnosti od kontaktne sile, smo razvili poseben sistem. Sestavljajo ga PC, multimeter KEITHLEY 195 A, analitska tehtnica in vertikalna linearna ročica z ločljivostjo 0.4 μm . Sistem omogoča meritve kontaktnih upornosti v odvisnosti od kontaktne sile, povečane za 0,05 cN.

3 Rezultati

Slike 1-4 prikazujejo spremembo električne kontaktnih upornosti v odvisnosti od kontaktne jakosti različno pripravljenih električnih kontaktov. Na vseh štirih slikah sta dve krivulji: krivulja, označena s p, prikazuje vzorce očiščene v plazmi, krivulja označena z f pa predstavlja vzorce očiščene v freonu (FCHC). **Slika 1** prikazuje dve krivulji, obe za Argelec trak dimenzij 4 mm x 0.2 mm. Pri kontaktni upornosti so opazne le majhne razlike, zaradi večje kontaktne površine. Na **sliki 2** smo uporabili korodiran Argelec trak dimenzije 1.5 mm x 0.15 mm v preseku. Čiščenje s plazmo daje boljšo kontaktno upornost, kajti s to metodo lahko odstranimo tanko oksidno plast s kontaktne površine. S čiščenjem v freonu ne moremo odstraniti oksidne plasti s površine, zato je ta metoda manj primerna za odstranjevanje nečistoč. Na **sliki 3** je prikazan žični kontakt, izdelan iz 0.2 mm debele žice NICLAL. Pri vzorcih, očiščenih s freonom pride do znatne spremembe kontaktnih upornosti in sicer zaradi nezadostno očiščene oksidne plasti na kontaktni površini. **Slika 4** prikazuje polkrožni presek traku iz Argeleca dimenzij 3,7 mm x 0.4 mm. Kontaktno upornost smo merili 48 ur po plazemskem čiščenju. Kontaktna upornost, je enako nizka kot pri svežih vzorcih. Dobljeni rezultati kažejo, da je metoda čiščenja kontaktnih elementov v plazmi boljša od metode čiščenja s freonom.

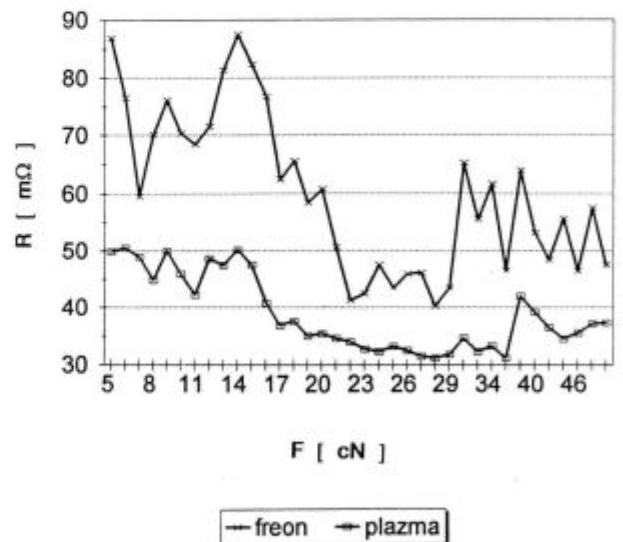


Slika 1: Slika kaže razmerje med kontaktno upornostjo in kontaktno silo za Argelec 180 trak, dimenzije 4 mm x 0.2 mm v preseku. Krivulja (f) predstavlja električne kontakte očiščene v ultrazvočni kopeli freona, krivulja (p) pa predstavlja enake vzorce očiščene z nizko-temperaturno reduktivno plazmo
Figure 1: Shows the electrical contact resistance dependence of the contact force for Argelec 180 tape with crosssection 4 mm x 0,2 mm. Curve (f) represents cleaning in the FCHC bath, and curve (p) represents cleaning by plasmadischarge

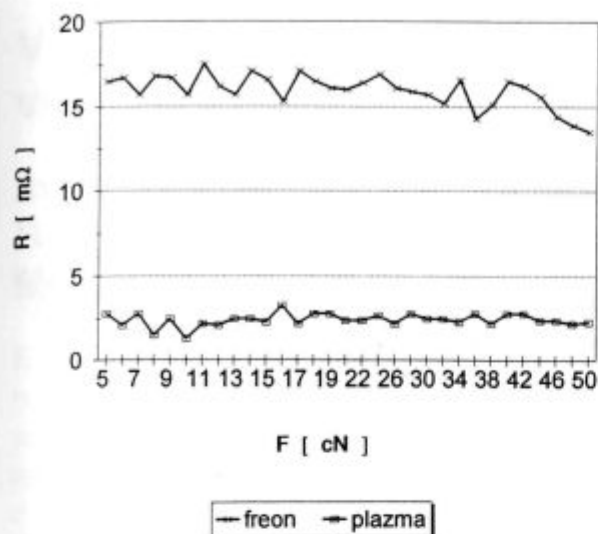


Slika 2: Slika prikazuje razmerje med kontaktno upornostjo in kontaktno silo za Argelec 180 trak, dimenzije 1.5 mm x 0.15 mm v preseku. Krivulja (f) v diagramu predstavlja električne kontakte očiščene v freonu in ultrazvočni kopeli, krivulja (p) pa predstavlja enake vzorce očiščene z nizko-temperaturno reduktivno plazmo
Figure 2: Shows the electrical contact resistance dependence of the contact force for Argelec 180 tape with crosssection 1.5 mm x 0.15 mm. Curve (f) signifies cleaning in the FCHC bath, and curve (p) signifies cleaning in the plasma discharge

tati kažejo, da je metoda čiščenja kontaktnih elementov v plazmi boljša od metode čiščenja s freonom.



Slika 3: Slika prikazuje razmerje med kontaktno upornostjo in kontaktno silo za Niclal 180E žico premera 0.2mm. Krivulja (f) v diagramu predstavlja električne kontakte očiščene v freonu in ultrazvočni kopeli, krivulja (p) pa predstavlja enake vzorce očiščene z nizko-temperaturno reduktivno plazmo
Figure 3: Shows the electrical contact resistance dependence of the contact force for Niclal 180 E dia. 0.2mm wire type contact. Curve (f) signifies cleaning in the FCHC bath, and curve (p) signifies cleaning in the plasma discharge



Slika 4: Slika prikazuje razmerje med kontaktno upornostjo in kontaktno silo za Argelec 180 trak, dimenzije 3.7mm x 0.4mm v preseku. Krivulja (f) v diagramu predstavlja električne kontakte očiščene v freonu in ultrazvočni kopeli, krivulja (p) pa predstavlja enake vzorce očiščene z nizko-temperaturno reduktivno plazmo

Figure 4: Shows the electrical contact resistance dependence of the contact force Argelec 180 tape 3.7 mm x 0.4 mm with semicircle crosssection. Curve (f) signifies cleaning in the FCHC bath, and curve (p) signifies cleaning in the plasma discharge

4 Sklep

Poskusi so pokazali, da je čiščenje električnih kontaktov z nizko-temperaturno plazmo zelo učinkovito in ekološko neoporečno. Nizko-temperaturna plazma je metoda, ki bo uspešno nadomestila metodo čiščenja s freonom, tako površine materialov kot tudi sestavnih delov elektronike.

5 Literatura

- ¹ S. Hofmann, A. Zalar, *Thin Solid Films*, 39, 1987, 219
- ² L. Toth, *Vacuum*, 37, 1987, 1/2, 102
- ³ J. F. Smith, D. C. Hinson, *Solid State Technol.*, Nov. 1986
- ⁵ A. Banovec, K. Požun, R. Tauzes, *Zbornik SD-87*, 1987, 441
- ⁶ F. Brecej, M. Mozetič, *Vacuum*, 40, 1990, 177
- ⁷ M. Mozetič, M. Kveder, M. Drobnič, *Czech. J. Phys.*, 43, 1993, 953
- ⁸ F. Brecej, M. Mozetič, M. Drobnič, *Vacuum*, 44, 1993, 459
- ⁹ M. Mozetič, M. Kveder, M. Drobnič, A. Paulin, A. Zalar, *Vacuum*, 45 v tisku, 1994
- ¹⁰ L. Koller, M. Jenko, S. Spruk, *Vacuum* 46, 1995, 827



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/cm² 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 γ' ali ϵ je debela od 2 do 10 μ 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
- * POSAMEZNI 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
1000 Ljubljana, Slovenija

Vpliv naparevanja na odzivni čas sensorja relativne vlažnosti zraka

Influence of Evaporation Angle of Upper Electrode on Response Time of Relative Humidity Sensor, Using Different Materials

K. Požun¹, B. Paradiž, J. Leskovšek, L. Irmančnik-Belič, IEVT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Predstavljamo sestavo in princip delovanja tankoplastnega kapacitivnega sensorja relativne vlage, ki ima za dielektrik polimerno plast. Opisan je nanos zgornje elektrode, ki mora imeti primerno električno prevodnost ter mora biti dovolj porozna, da senzor hitro reagira na spremembe relativne vlažnosti v okolju. Za naparevanje zgornje elektrode smo uporabili naslednje materiale: Ni, Cr in zlitino NiCr (80-20). Za vsakega od teh materialov smo določili vpliv kota naparevanja. Kot je definiran kot kot med normalo podlage in uporovno ladjico.

Ključne besede: relativna vlažnost, kapacitivni senzor, odzivni čas, nanašanje tankih plasti

The structure and principles of operation of the thin film capacitive relative humidity sensors, applying a polymer film as dielectric, are presented. A deposition of the upper electrode, which must have a proper electrical conductivity and be porous enough that sensor has a quick response to the relative humidity changes in the environment, is discussed. For evaporation of the upper electrode the following materials were used: Ni, Cr, and their alloys. For each of these materials the influence of the angle between a source and the sensor at evaporation of the upper electrode on the sensor's response time, was determined.

Key words: relative humidity, capacitive sensors, response time, thin-film deposition

1 Uvod

Meritev relativne vlage je zahtevna naloga in njeni rezultati so vedno obremenjeni z napakami. Uporabniki zahtevajo takšne lastnosti sensorja vlage, da je merjenje enostavno, zanesljivo, stabilno in ponovljivo. Principe merjenja relativne vlažnosti zraka delimo v naslednje skupine:

- meritev mehanskih sprememb v različnih nosilcih - zglede so lasni vlagomeri
- psihrometrične meritve - merimo temperaturo vlažnega in suhega termometra ter iz tabel odčitavamo vrednosti relativne vlažnosti zraka
- tretja oblika sensorja relativne vlažnosti zraka pa se odziva na spremembo električnih lastnosti, kot sta sprememba upornosti in kapacitivnosti.

Pri našem delu smo se odločili za kapacitivne senzorje relativne vlažnosti zraka. Kondenzatorska struktura sensorja ima tankoplastni polimerni dielektrik. Relativna dielektrična konstanta polimernega dielektrika se spreminja glede na vsebnost vlage v njem. S spremembo dielektrične konstante se spremeni kapacitivnost kondenzatorske strukture, ki jo merimo z elektronskim merilnim instrumentom. Vsa pozornost pri izdelavi

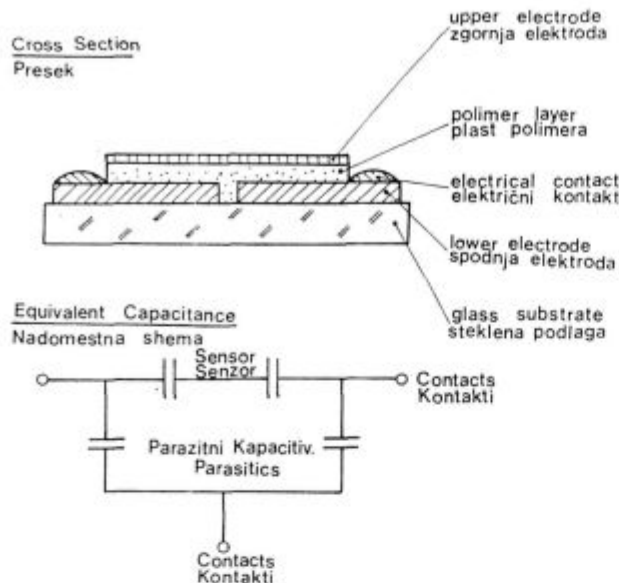
senzorjev je bila usmerjena v hitrost odzivanja, natančnost meritve in velikost histereze pri izbranem in uporabljenem polimeru.

Polimeri imajo lastnost absorpcije vlage, kar izkoriščamo pri izdelavi senzorjev vlage. Hitro odzivnost sensorja smo dosegli s porozno kovinsko elektrodo, ki je neparjena pod različnimi koti. Polimer smo nanесли na podlago s centrifugo¹⁻⁴. Zanesljivost in stabilnost sensorja smo merili tako, da smo ga izpostavili vlagi in temperaturi v posebni merilni napravi. Še posebno pa nas je zanimala sledljivost odziva sensorja na hitre spremembe vlage⁵⁻⁸.

2 Eksperimentalni del

Kot osnovo za pripravo sensorja smo uporabili brušeno in polirano stekleno podlago z vtaljenimi električnimi prevodnicami. Na podlago smo skozi maske v visokem vakuumu neparili spodnji elektrodi. Nato smo na podlago s centrifugo nanесли še približno 1 µm debelo plast polimera (polyimid)⁴. Pred nanosom vrhne elektrode smo polimerno plast aktivirali v rahlo oksidativni plazmi, da bi dosegli boljšo adhezijo med polimerom in vrhno elektrodo (slika 1). Kot material zanjo smo uporabili nikelj, krom in zlitino NiCr (20-80). Neparili smo jo termično iz volframove uporovne ladjice in oblikovali z

¹ Karol POŽUN, dipl.inž.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
1111 Ljubljana, Teslova 30



Slika 1: Shematski prikaz tankoplastnega kapacitivnega senzorja relativne vlažnosti zraka

Figure 1: Structure of relative humidity thin-film capacitive sensor

masko. Hitrost nanašanja plasti smo spremljali s kremenovo mikrotehniko.

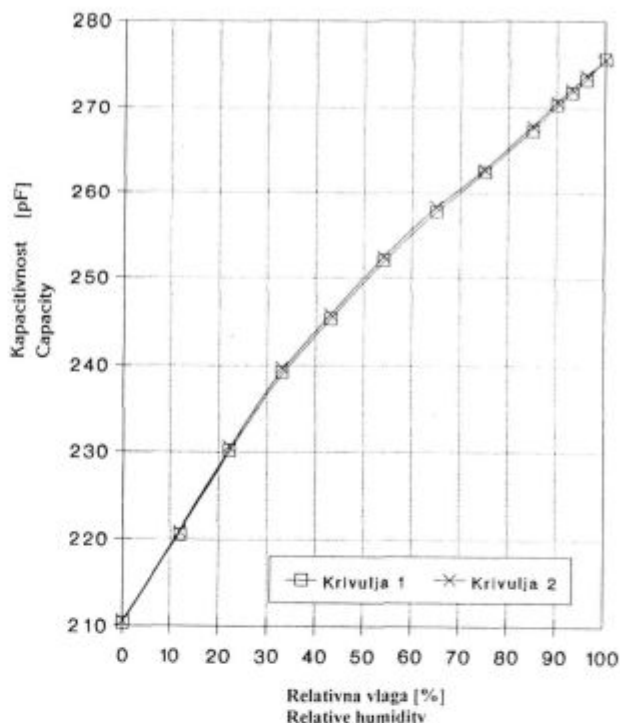
Vrhno elektrodo smo naparovali pri različnih kotih θ . Tega smo definirali kot kot med normalo na podlago in uporabno ladjico. Debelino vrhnje elektrode smo merili z mehanskim merilnikom višine stopnice TENCOR Alfa Step 100 na polirani stekleni podlagi, ki smo jo naparili hkrati in pod enakimi pogoji kot vrhno elektrodo. Kapacitivnost senzorskih struktur smo merili z merilnikom RCL, Promax MZ-705, pri frekvenci 10kHz. Časovni odziv pa smo merili v napravi za zelo hitro mešanje suhega in vlažnega zraka pri stopničastih spremembah.

3 Rezultati in diskusija

Spremembo kapacitivnosti senzorja v odvisnosti od relativne vlage v območju od 0 do 98% smo določali v nasičenih solnih raztopinah. Posamezne solne raztopine (NaCl, LiCl....) imajo pri neki temperaturi konstantno vlago in se zato uporabljajo kot sekundarni standardi v merilnih laboratorijih. Na sliki 2 je prikazana krivulja spremembe kapacitivnosti v odvisnosti od relativne vlažnosti pri konstantni temperaturi (23°C). S slike je razvidno, da je zveza med kapacitivnostjo in relativno vlago skoraj linearna. Krivulja 1 predstavlja kapacitivnost med naraščanjem relativne vlažnosti, krivulja 2 pa pri njenem padanju. Nastala histereza je minimalna, kar je pri senzorju vlage zaželeno.

Kapacitivnost uporabljenega senzorja je bila 200 pF, njegova občutljivost pa 3000 ppm/% relativne vlage, površina senzorja je bila 28 mm². Z našim senzorjem lahko merimo relativno vlažnost zraka v temperaturnem območju od -20°C do +80°C, natančnost meritve pa je $\pm 2\%$.

Ena od pomembnih lastnosti senzorja je odzivni čas. Študiralimo smo zvezo med odzivnim časom in sestavo elektrode ter povezavo med hitrostjo in kotom naprevanja zgornje elektrode. Zgornja elektroda je bila sestavljena iz NiCr (80-20), kroma ali niklja. Kot naprevanja je bil 0° in 75°, debelina elektrode 100 nm, debelina nanosa polimera pa 1000 nm.



Slika 2: Sprememba kapacitivnosti senzorja vlage v odvisnosti od relativne vlažnosti pri konstantni temperaturi: T= 23°C; krivulja 1 je bila posneta med naraščanjem vlage, krivulja 2 med njenim padanjem

Figure 2: Relation between capacity and relative humidity at constant temperature T = 23°C; curve 1 during humidity increase, curve 2 during humidity decrease

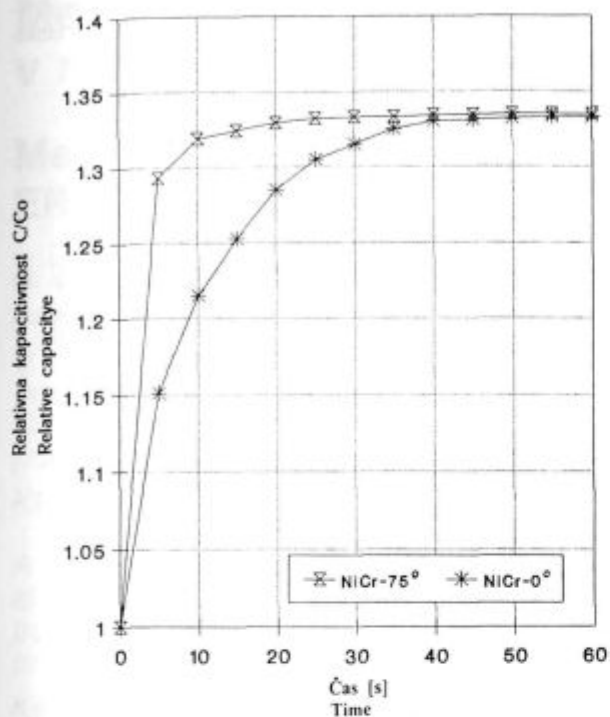
Slike 3, 4 in 5 prikazujejo časovni odziv relativne kapacitivnosti. Na posameznih slikah predstavljata krivulji a in b elektrodo, naparjeno pod različnima kotoma (0° in 75°). Krivulja a je prikaz lastnosti senzorja z elektrodo, naparjeno pod kotom 0°, pri krivulji b pa je elektroda naparjena pod kotom 75°.

Odzivni čas senzorja smo merili tako, da smo ga najprej postavili v komoro z 0% relativne vlage za 30 min. in ga nato prenesli v komoro s 100% relativno vlago ter izmerili odzivni čas. Pri vseh treh sestavih elektrode je bil odzivni čas senzorja večji, če je bila elektroda naparjena pod kotom 0°. NiCr, Cr in Ni elektrode, naparjene pod kotom 75°, pa so imele odzivni čas približno enak, in sicer 5 s, kar ustreza zahtevam. Najkrajši čas odziva je imel senzor, ki ima zgornjo elektrodo iz kroma.

Za nadaljnje delo smo izbrali zlitino NiCr, ker ima v temperaturnem območju od -20°C do +150°C najmanjši temperaturni koeficient upornosti, kar je pomembno pri meritvah nad 50°C.

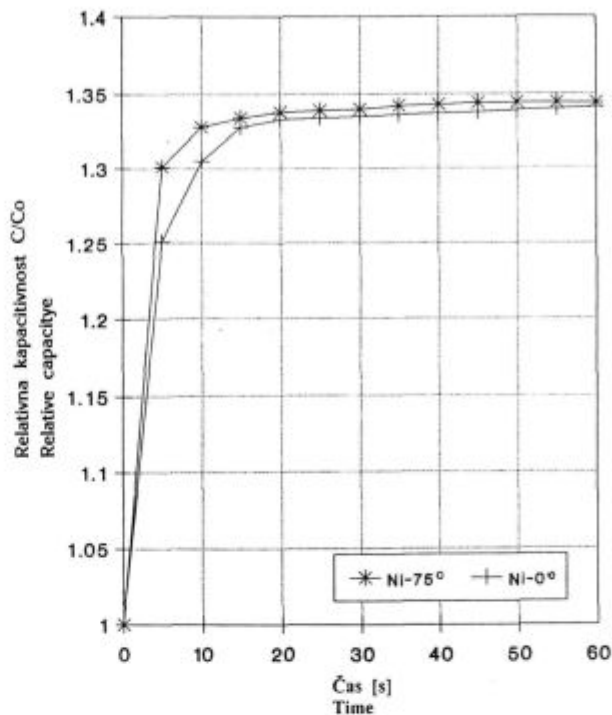
Elektrodo s sestavo NiCr smo naparili ne le pod kotom 0° in 75°, ampak tudi pod kotom 30°, 40° in 60° ter izmerili čas odziva (slika 6). Ugotovili smo, da je pri kotu 0° odzivni čas daljši, četudi je bila debelina elektrode pod 10 nm. V primeru, da je bil kot naprevanja 75° je bil odzivni čas 5 sekund ali manj, čeprav je bila debelina elektrode 20 nm ali več. Vzrok za hiter odziv je v večji prepustnosti - poroznosti elektrode.

Z večanjem kota naprevanja pri enakem času narašča debelina elektrode, je pa taka elektroda bolj porozna. Volumska gostota pod kotom naparjene elektrode je obratno sorazmerna z njeno debelino. To smo preverili tako, da smo v komori istočasno naparovali na polimer in referenčno stekleno podlago. Le ta je bila naparjena pri enakih kotih kot vzorec, po



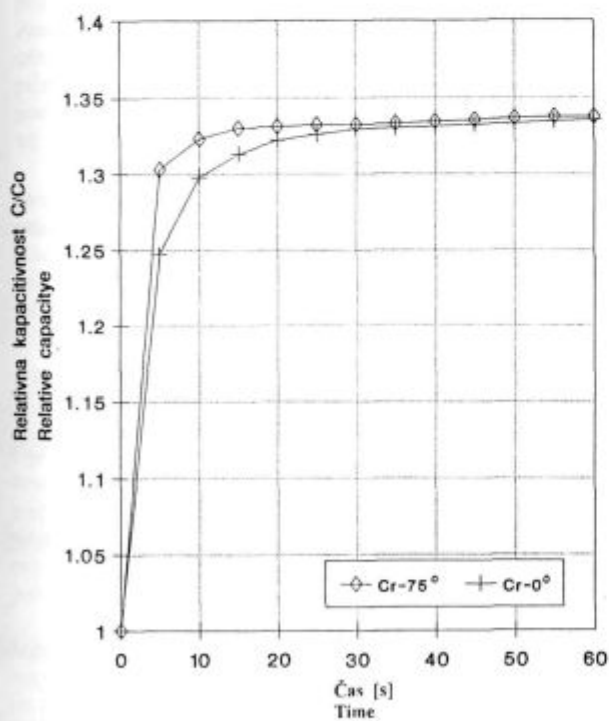
Slika 3: Časovni odziv relativne kapacitivnosti senzorja vlage z Ni-Cr zgornjo elektrodo, neparjeno pod različnimi kotoma, a: $\theta = 75^\circ$, b: $\theta = 0^\circ$

Figure 3: Time response of relative capacity of humidity sensor with NiCr electrode evaporated at different angles a: $\theta = 75^\circ$, b: $\theta = 0^\circ$



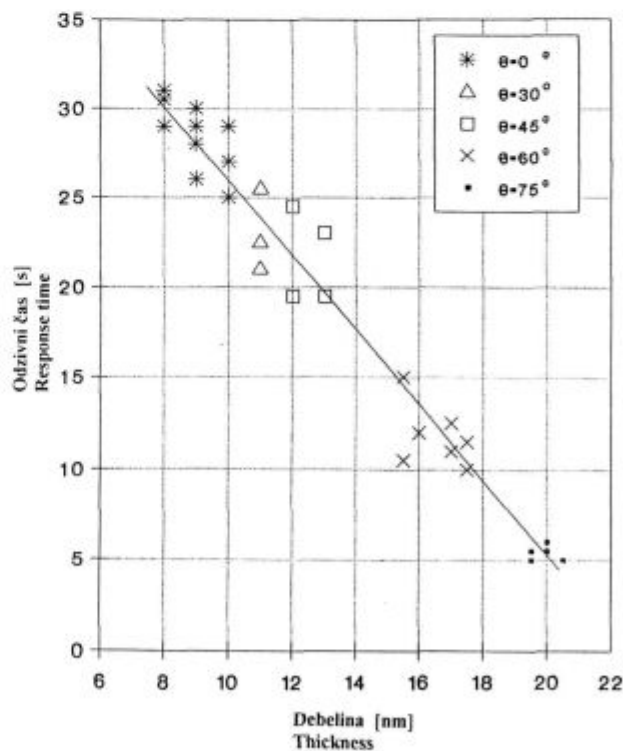
Slika 5: Časovni odziv relativne kapacitivnosti senzorja vlage z nikljevo zgornjo elektrodo, neparjeno pod kotoma, a: $\theta = 75^\circ$, b: $\theta = 0^\circ$

Figure 5: Time response of relative capacity of humidity sensor with Ni electrode evaporated at different angles a: $\theta = 75^\circ$, b: $\theta = 0^\circ$



Slika 4: Časovni odziv relativne kapacitivnosti senzorja vlage s kromovo zgornjo elektrodo, neparjeno pod kotoma, a: $\theta = 75^\circ$, b: $\theta = 0^\circ$

Figure 4: Time response of relative capacity of humidity sensor with Cr electrode evaporated at different angles a: $\theta = 75^\circ$, b: $\theta = 0^\circ$



Slika 6: Diagram odzivnega časa v odvisnosti od debeline NiCr elektrode in kota nanašanja

Figure 6: The relationship between response time and the thickness of the NiCr electrode deposited at a different angle

končanem napajanju pa smo z merilnikom Alpha-Step 100 izmerili debelino plasti.

Za doseg enake plastne gostote smo morali pri napajanju pod kotom čas podaljšati.

Posebno poglavje in veliko težav, ki v omenjenem prispevku niso obravnavane, predstavlja polimerna plast, predvsem enakomeren in ponovljiv nanos.

4 Sklepi

Razvili in ovrednotili smo kapacitivni senzor vlage, ki ima hiter odziv. To nam je uspelo, ker je zgornja elektroda senzorja dovolj porozna in zato prepustna za vodno paro.

Prepustno elektrodo smo naredili z napajanjem pri optimalnem kotu in tako dosegli manjšo plastno gostoto tanke plasti elektrode.

5 Literatura

- ¹ S. Takeda, *J. Appl. Phys.*, 47, 1976, 12
- ² G. Delapierre in ostali, *Sensors and Actuators*, 4, 1983, 97
- ³ M. Sato, *JEE*, 2, 1993, 60
- ⁴ S. Takeda, *Vacuum*, 41, 1990, 1769
- ⁵ P. Meakins, *Phys. Rev.*, A38, 1988, 994
- ⁶ A. Banovec, M. Kern, *Zbornik SD-89*, Nova Gorica, 1989, 185
- ⁷ M. Matsoguchi in ostali, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 1, 1994, 46
- ⁸ K. Požun, B. Paradiž, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 1994, 1-2, 431

Merjenje globinske porazdelitve koncentracije vodika v materialih z metodo ERDA

Measurement of Depth Profiles of Hydrogen in Solids by ERDA Method

B. Zorko¹, M. Budnar, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

V prispevku predstavljamo jedrsko spektroskopsko metodo ERDA, ki smo jo vpeljali v laboratoriju za atomske raziskave na Inštitutu Jožef Stefan v Ljubljani. Z metodo ERDA smo izmerili globinsko porazdelitev koncentracije vodika v vzorcih poliimida (kapton) in amorfne silicija (a-Si : H).

Ključne besede: spektroskopija trdnih snovi, detekcija vodika v trdni snovi

A nuclear spectroscopic method installed in the laboratory for atomic spectroscopy at the J. Stefan Institute will be introduced. The depth profiles of hydrogen in polyimide (kapton) and amorphous silicon (a-Si : H) measured by ERDA method are presented.

Key words: solid state spectroscopy, hydrogen detection in solids

1 Uvod

Vodik lahko odločilno vpliva na fizikalne in kemijske lastnosti materialov. Med redkimi spektroskopskimi metodami za merjenje koncentracije vodika je zelo uspešna spektrometrija prožno odrinjenih jeder-ERDA¹ (Elastic Recoil Detection Analysis). Metoda temelji na elastičnem trku med vpadlim delcem-projektile in vodikovim atomom v snovi. Odlikujejo jo primerna občutljivost, saj lahko izmerimo koncentracijo vodika pod 0.1 at.%. Dobra je njena globinska ločljivost, ki je nekaj 10 nm, ter se ponaša z dokaj natančnimi rezultati ($< \pm 15\%$).

V prispevku bomo predstavili metodo ERDA in rezultate meritev² koncentracije vodika v vzorcih poliimida (kapton) in amorfne silicija (a-Si:H). Kot projekte smo uporabljali helijeve ione z energijo 1,45 MeV. Izračunali smo, da sta imela vzorca konstantno koncentracijo do globine 200 nm. Globinska ločljivost metode ERDA je bila 40 nm.

2 Opis metode ERDA

Metoda ERDA sodi med jedrske spektroskopske metode³. Opira se na elastični trk med vpadlim delcem in mirujočim jedrom v snovi, ki je lažji od projektila. Odrinjena jedra odletijo pod majhnim kotom glede na smer vpadlega delca, projektili pa se sipljejo v vse smeri. Kinetična energija sipanih delcev je odvisna od masnega razmerja med projektile in mirujočim jedrom ter kota, pod katerim izbiti delec odleti.

Nabiti delci pri prodiranju skozi snov skoraj zvezno izgubljajo kinetično energijo zaradi sodelovanja z elektroni v snovi. Izgubo kinetične energije na enoto opravljene poti imenujemo zavorna sila. V spektru odrinjenih jeder imajo zato največjo kinetično energijo tista jedra, ki jih projektili izbijajo

s površine tarče. Izbita jedra, ki priletijo iz večje globine, pa imajo manjšo kinetično energijo. V prvem približku je kinetična energija odrinjenih jeder sorazmerna z globino, iz katere so prileteli. Sorazmernostni koeficient je skupna zavorna sila, ki upošteva izgubo kinetične energije projektila od površine tarče do določene globine in izgubo kinetične energije odrinjenega jedra do površine tarče. Z merjenjem kinetične energije odrinjenih jeder dobimo tako informacijo, kje v tarči so se jedra lahkkih elementov nahajala.

Če želimo določiti, kolikšen je delež posameznega elementa v tarči, moramo meriti tudi pridelek sipanih delcev. Število delcev na interval kinetične energije imenujemo pridelek. Pridelek je pri določeni kinetični energiji sorazmeren s koncentracijo posameznega elementa v snovi. Kot vemo, je kinetična energija delca sorazmerna z globino. Tako z metodo ERDA izmerimo porazdelitev koncentracije vseh elementov, lažjih od projektila, v odvisnosti od globine v vzorcu. Če uporabimo kot projekte helijeve ione, lahko analiziramo vodik in njegova izotopa.

Poleg odrinjenih jeder sočasno zaznavamo tudi projekte, ki se sipljejo na težjih jedrih. Sipani projektili pri čelnem trku odletijo pod velikim kotom glede na vpadno smer. Ta pojav je osnova za spektroskopsko metodo s povratno sipanimi projektili-RBS⁴ (Rutherford Backscattering Spectrometry). Z metodo RBS merimo globinske porazdelitve koncentracije elementov, ki so težji od projektila. Projektili se sipljejo tudi pod majhnim kotom glede na vpadno smer žarka. Če želimo meriti le pridelek odrinjenih jeder, jih moramo ločiti od sipanih projektilov. Najenostavneje to storimo tako, da postavimo aluminijsko folijo v curek odrinjenih in sipanih delcev, ki jih zaznavamo pri izbranem kotu. Projektili so težji in imajo večjo zavorno silo od odrinjenih jeder. Primerno debela folija prepušča le odrinjena jedra. Na **sliki 1** je shematsko prikazana t.i. odbojna eksperimentalna razporeditev metod ERDA in RBS.

¹ Benjamin ZORKO, dipl.inž.fiz.
Inštitut Jožef Stefan
Odssek za fiziko srednjih in nizkih energij
1111 Ljubljana, Jamova 39

3 Eksperiment

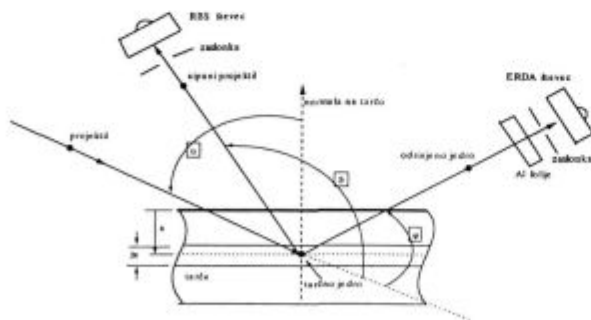
Merilno opremo, ki smo jo uporabili pri eksperimentu, sestavljajo a) Van de Graffov pospeševalnik, ki nam je rabil kot izvir helijevih ionov, b) merilna celica⁵, v kateri so dvoosni goniometer z nosilcem tarče in števca za zaznavanje delcev, in c) detekcijski sistem, ki podpira delovanje števec.

Curek helijevih ionov vodimo po pospeševalni cevi skozi magnetno polje, s katerim izbiramo njihovo kinetično energijo. Žarek pred vstopom v merilno celico omejimo z dvema zaslonkama. Z vrtenjem dvoosnega goniometra izberemo kot, pod katerim helijevi ioni vpadajo na tarčo. Za zaznavanje odrinjenih jeder in sipanih projektilov uporabljamo polprevodniška števca s površinsko zaporno plastjo-SBD (Surface Barrier Detector). S prvim števcem (števca ERDA) zaznavamo odrinjene protone. Nahaja se pod kotom 20° glede na vpadno smer helijevih ionov. Pred števcem je 4 μm debela aluminijeva folija, s katero ločimo odrinjene protone od sipanih helijevih projektilov. Drugi števec (števca RBS) pa je postavljen pod kotom 150° in je namenjen za zaznavanje povratno sipanih helijevih ionov na jedrih elementov, ki so težja od helijevih ionov. V merilni celici imamo vakuum 1mPa. Detekcijski sistem, ki podpira delovanje števec, je sestavljen iz predojačevalnika, napetostnega izvira za števec, ojačevalnika, ADC pretvornika in večkanalnega analizatorja. Spekter opazujemo na zaslonu računalnika, ga shranimo in nato analiziramo.

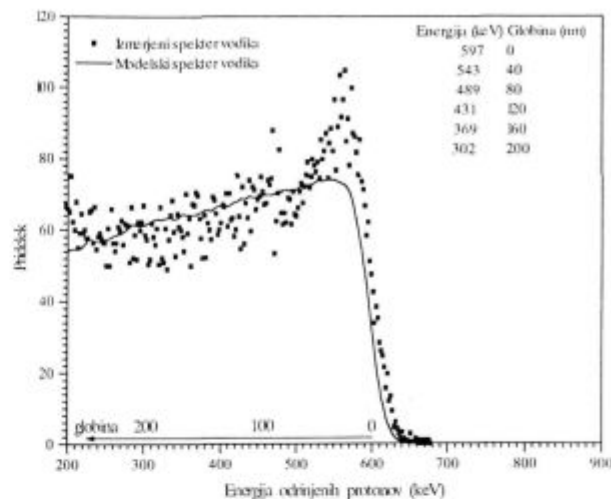
4 Rezultati

Z metodo ERDA smo izmerili globinsko porazdelitev koncentracije vodika v kaptonu, ki je polimidni polimer, in amorfne siliciju (a-Si:H). Kot projekte smo uporabljali helijeve ione z energijo 1,45 MeV. Odrinjene protone smo zaznavali pod kotom 20° glede na vpadno smer žarka, sipane projekte pa pri kotu 150°. Tarči sta bili zasukani za kot 80° od smeri žarka.

Kaptonski vzorec nam je rabil kot standardni vzorec, saj ima znano sestavo. Tarčo smo preiskovali do globine 200 nm. Iz izmerjenega spektra ERDA v kaptonu smo izračunali, da je porazdelitev koncentracije vodika v njem konstantna in je 20 at.%. Iz spektra RBS smo izračunali še koncentracije ogljika (63 at.%), kisika (10 at.%) in dušika (7 at.%), ki so prav tako konstantne do globine 200 nm. Na **sliki 2** je prikazan spekter

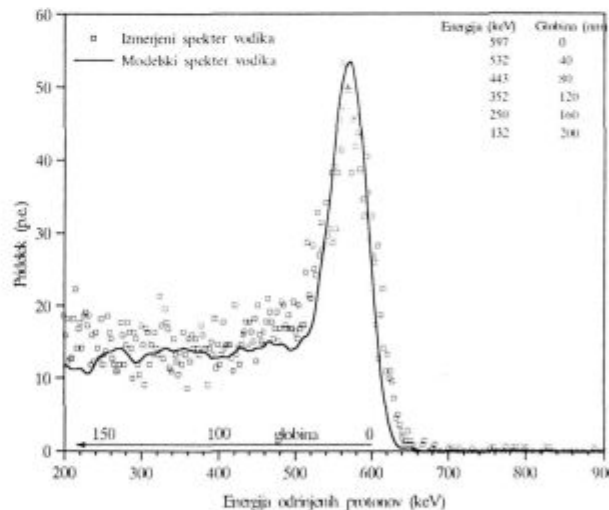


Slika 1: Odbojna eksperimentalna razporeditev metod ERDA in RBS. Z α označimo vpadni kot projektilov med smerjo žarka in normalo na tarčo. Odrinjena jedra merimo pod kotom ϕ , sipane projekte pa zaznavamo pod kotom θ glede na smer vpadnega žarka
Figure 1: Experimental arrangement of ERDA and RBS methods in reflection geometry. The target is tilted to the incident beam by an angle α . The recoiled nuclei are detected at an angle ϕ , while the backscattered projectiles at an angle θ



Slika 2: Spekter ERDA vodika v kaptonu. Tarčo smo obsevali s curkom $^4\text{He}^+$ ionov z energijo 1,45 MeV. V tabeli je prikazana odvisnost kinetične energije odrinjenih protonov od globine v kaptonu
Figure 2: Recoil proton spectrum induced by 1,45 MeV $^4\text{He}^+$ ions from kapton. The dependence of the kinetic energy of the recoiled protons upon the depth in the target is shown in the table at the upper right corner of the figure

vodika v kaptonu. V zgornjem desnem kotu slike je tabela, ki prikazuje, kako se kinetična energija protonov spreminja z globino. Z umerjeno metodo ERDA smo izmerili še spekter vodika v amorfne siliciju (**slika 3**) in iz njega izračunali glo-



Slika 3: Spekter ERDA vodika v amorfne siliciju. Kinetična energija helijevih projektilov je bila 1,45 MeV. Izrazit vrh v spektru vodika pripisujemo onesnaženju površine tarče z ogljikovodiki. V tej plasti, ki je debela 30 nm, je 37 at.% vodika. Preostali del spektra pripada odrinjenim protonom iz amorfne siliciju. Tu je delež vodika 12 at.%. Iz tabele je razvidno, kako se kinetična energija odrinjenih protonov spreminja z globino

Figure 3: The ERDA spectrum of hydrogen from amorphous silicon. The target was irradiated by 1,45 MeV $^4\text{He}^+$ ions. During the measurement the surface of the target was contaminated by the hydrocarbons. It is estimated that the thickness of this film is 30 nm, the calculated concentration of hydrogen is 37 at.%. The left-hand side of the spectrum belongs to the protons ejected from the layer of the amorphous silicon. The calculated value of the hydrogen concentration is 12 at.%

binsko porazdelitev atomske koncentracije vodika. Med meritvijo je prišlo do onesnaženja površine tarče z ogljikovodiki, kar potrjuje tudi izrazit vrh v spektru. Ocenili smo, da je debelina te plasti 30 nm. Levo od tega vrha je spekter odrinjenih protonov, ki priletijo iz plasti amorfnega silicija. Izračunali smo, da je porazdelitev koncentracije vodika v tem delu spektra konstantna. Delež vodika je bil 12 at.%. Sočasno smo merili tudi spekter RBS, iz katerega pa smo se prepričali, da v vzorcu ni bilo primesi drugih elementov, tako da lahko razliko do 100 in 12 at.% pripišemo siliciju.

5 Sklep

Metoda ERDA, ki smo jo vpeljali v laboratoriju za atomske raziskave, se je izkazala kot uspešno orodje za merjenje koncentracije vodika v snovi. Iz izmerjenih spektrov odrinjenih protonov smo ocenili, da je atomska koncentracija vodika v kaptonu 20 at.%, v amorfnem siliciju pa 12 at.%. V obeh

primerih je bila porazdelitev koncentracije vodika konstantna do globine 200 nm. Pri eksperimentu se je pokazalo, da tvorita na novo vpeljana metoda ERDA in že vpeljana metoda⁶ RBS zelo močno orodje za natančno določanje sestave materialov, saj lahko sočasno izmerimo globinske profile večine kemijskih elementov v opazovanih vzorcih. Za zanesljivejše rezultate bodo potrebne dodatne izboljšave merskega sistema in analitskega dela.

6 Literatura

¹J. L'Ecuyer, *J. Appl. Phys.*, 47, 1976, 881

²B. Zorko, *Diplomsko delo*, Univerza v Ljubljani, 1995

³M. Budnar, et.al., *Vakuumist*, 14/3, 1994

⁴W. K. Chu, et. al., *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, 1978

⁵Ž. Šmit, *Magistrsko delo*, Univerza v Ljubljani, 1984

⁶P. Pelicon, *Diplomsko delo*, Univerza v Ljubljani, 1991



INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE
IN TEHNOLOGIJE p.o.

INSTITUTE OF METALS
AND TECHNOLOGIES p.o.

1000 LJUBLJANA, LEPI POT 11, POB 431,
SLOVENIJA

Telefon: 061/1251-161, Telefax: 061 213-780

VACUUM HEAT TREATMENT LABORATORY

Vacuum Heat Treatment

Vacuum Heat Treatment is recognised as a high quality cost effective and ultra clean method for processing a wide range of components and materials currently in use in today's industry. The range of our equipment enables us to heat treat most sizes of load, from small batches to work up to 350 mm diameter, 910 mm high, and weight up to 380 kg.

ADVANTAGES

- Clean, bright surface finish
- Minimal distortion
- Minimal post treatment operations, e.g., grinding or polishing

Five years of continual investment has ensured that **VHTL** maintains its position as market leader in the field of high quality sub-contract metal processing.

We operate the latest generation of IPSEN VTTC furnace capable of processing components up to 350 mm in diameter, which in addition to our high pressure, rapid quenching facilities increases the range of materials suitable for Vacuum Heat Treatment.

TYPICAL APPLICATIONS

- Bright Annealing
- Bright Stress Relieving
- Hardening/Tempering
- Brazing/Hardening/Tempering
- Solution Treatment
- Demagnetisation
- Degassing
- Diffusion Treatments
- Sintering

QUALITY ASSURANCE

Quality is fundamental to the **IMT** philosophy. The choice of process, all processing operations and process control are continuously monitored by IMT Quality Control Department.

The high level of quality resulting from this tightly organised activity has been acknowledged by government authorities, industry and International companies.

Študij začetne faze oksidacije Pb in zlitine In20Pb80

Study of the Initial Phase of Surface Oxidation of Pb and In20Pb80 Alloy

B. Praček¹, IEVT, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Raziskali smo začetno stopnjo oksidacije na površini čistega svinca in zlitine InPb med in po izpostavi kisikovi atmosferi v področju od 0.6×10^4 do 9×10^4 L pri temperaturah 298 K in 423 K. Vpeljana eksperimentalna metoda in AES profilna analiza omogočata spremljanje rasti zelo tankih plasti in oceno njihove debeline (reda velikosti 1 nm in več), kar je pomembno za tehnologijo spajanja optoelektronskih in elektronskih sestavnih delov.

Ključne besede: AES profilna analiza, oksidacija Pb, InPb

The initial phase of surface oxidation on the pure Pb and InPb alloy (20at.% In, 80 at.% Pb) was studied. The surface of Pb and PbIn alloy was exposed to pure oxygen in the range of 0.6×10^4 to 9×10^4 L at the temperatures of 298 K and 423 K. An experimental method based on AES was applied. This method enables the study of very thin films growth and determination of the thickness in the range 1 nm or more.

Key words: AES depth profile analysis, oxidation Pb, InPb

1 Uvod

Oksidacija kovin je pogost fizikalno-kemijski proces, ki je največkrat nezaželen. Z raziskavami smo zasledovali nastajanje, rast in debelino oksidnih plasti na površinah Pb in zlitine In20Pb80 pri nizkem tlaku kisika (1.33×10^{-3} Pa) in pri temperaturah 298 K in 423 K. V delu predstavljamo rezultate raziskav začetne stopnje oksidacije čistega Pb in zlitine In20Pb80.

2 Eksperimentalni del

Raziskave so potekale v spektrometru Augerjevih elektronov PHI, MODEL SAM 545 A, ki smo ga dodatno opremili z nosilcem, ki je omogočal ogrevanje vzorca, termočlenom, občutljivim UHV vakuumskim ventilom za vpust kisika. Vodniki in termočlen so prirejeni tako, da omogočajo premikanje vzorca na obstoječem manipulatorju¹. Oba vzorca Pb in PbIn 80/20 s polirano površino smo pritrdili na molibdenski grelni trak. Na hrbtno stran grelnega traku smo točkovno privarili termočlen Fe-CuNi, premera 0.1 mm. Pred vgradnjo v vakuumsko komoro spektrometra, smo sestavo vzorca zlitine preverili z EDX mikroanalizatorjem. Pred postopkom oksidacije, smo površino vzorcev očistili z dvema curkoma Ar⁺, energije 3 keV, na površini 3 mm x 3 mm, pri vpadnem kotu 47°. Oksidacija površine vzorcev je potekala pri konstantnem tlaku kisika 1.33×10^{-3} Pa in temperaturah 298 K in 423 K. Kisik (proizvajalec Messer Griesheim) je bil čistoče 99.998% O₂. Osnovni tlak v komori spektrometra je znašal 2.5×10^{-7} Pa in tlak Ar med ionskim jedkanjem 7×10^{-3} Pa. AES analize so

bile narejene s primarnim curkom elektronov energije 3 keV pri toku elektronov 0.5 μ A, s premerom curka okoli 40 μ m, in vpadnem kotu elektronov 30°. Nastale tanke oksidne plasti smo, do ponovno čiste površine jedkali z enim curkom Ar⁺, energije 1 keV, na površini 5 mm x 5 mm, pri vpadnem kotu ionov 47°. Hitrost jedkanja je pri teh parametrih znašala okrog 1 nm/min in je bila izmerjena na standardnih vzorcih večplastne strukture Ni/Cr. Za izračun koncentracije elementov smo njihove faktorje občutljivosti za Augerjev prehod izračunali iz standardne sestave oksidov na podlagi podatkov iz literature².

3 Rezultati

3.1 Oksidacija površine čistega Pb

Oksidacijo površine čistega Pb (99.98%), smo zasledovali pri izpostavi konstantnemu tlaku kisika 1.33×10^{-3} Pa v časovnem intervalu 10 minut (0.6×10^4 L), pri temperaturah 298 K in 423 K, ko je dosežena stacionarna sestava oksidne plasti.

Diagrama na **sliki 1** prikazujeta spremembo koncentracije svinca in kisika zaradi oksidacije površine pri temperaturah 298 K (a) in 423 K (b). Ugotovili smo, da se pri obeh temperaturah vzpostavi ravnotežje že po izpostavi kisiku 0.6×10^4 L, kjer je koncentracija kisika nekoliko višja na vzorcu Pb izpostavljenemu pri višji temperaturi, to je 423 K.

Profilna diagrama na **sliki 2** kažeta spremembo koncentracije kisika in svinca v površinski plasti svinca oksidirane pri temperaturi 298 K (a) in 423 K (b). Ocenjujemo, da je debelina oksidne plasti v obeh primerih okrog ene monoplasi (0.25 nm), vendar na vzorcu, izpostavljenemu višji temperaturi, najdemo sledi kisika nekoliko globlje kot na vzorcu, izpostavljenemu sobni temperaturi.

¹ Borut PRAČEK, dipl.inž.met.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
1111 Ljubljana, Teslova 30

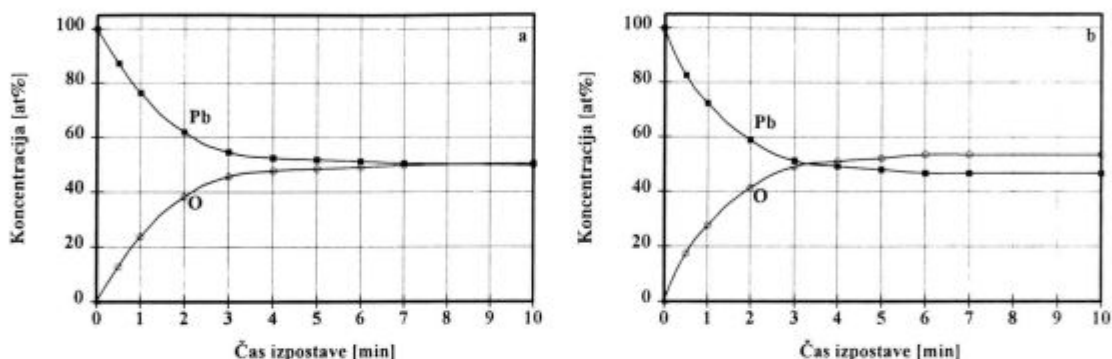
3.2 Oksidacija zlitine In20Pb80

Površino vzorcev zlitine smo oksidirali pri enakih eksperimentalnih pogojih kot Pb, pri temperaturah 298 K (slika 3a) in 423 K (slika 3b).

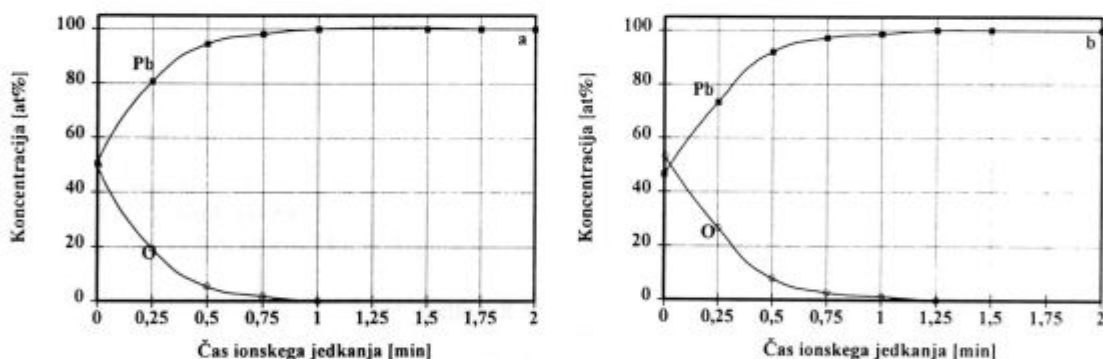
Primerjava obeh diagramov pokaže, da je na površini vzorca zlitine InPb, ki je bil izpostavljen kisikovi atmosferi pri višji temperaturi (0.6×10^4 L, 423 K), ugotovljena za tretjino povečana koncentracija In in odsotnost Pb. Indij difundira iz notranjosti vzorca proti površini, kjer se oksidira. Ravnotežna sestava In_2O_3 na površini zlitine PbIn je pri 423 K dosežena že pri izpostavi kisiku 0.6×10^4 L, kar lahko ocenimo iz diagramov na slikah 3a in 3b. Iz teh diagramov lahko tudi ocenimo, da je na površini vzorca zlitine PbIn, ki je bil izpostavljen kisikovi atmosferi pri sobni temperaturi (0.6×10^4 L, 298 K)

nastala mešanica oksidov $\text{PbO} + \text{In}_2\text{O}_3$ (14.3 at.% Pb, 28.6 at.% In in 57.1 at.% O) in da je pri povišani temperaturi nastal oksid In_2O_3 (40 at.% In in 60 at.% O).

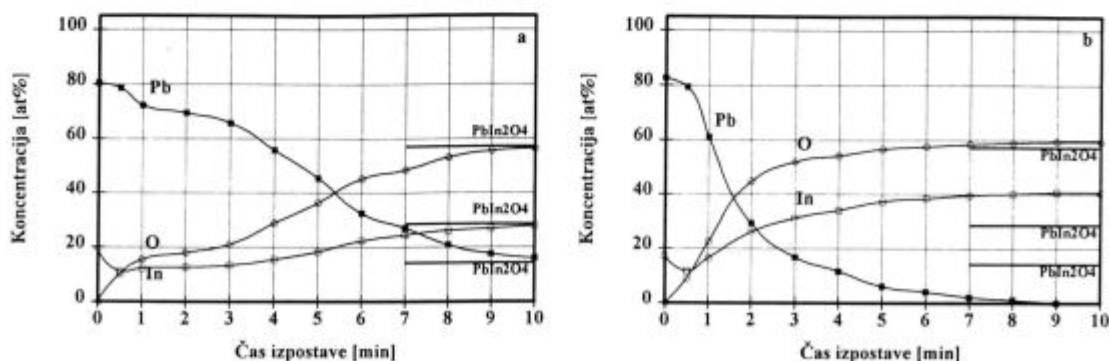
Profilna diagrama, ki kažeta razporeditev kisika, indija in svinca na vzorcih izpostavljenih kisiku 0.6×10^4 L, sta prikazana na sliki 4a za vzorec pri 298 K in na sliki 4b za vzorec pri 423 K. Tudi ta preiskava potrjuje prejšnje ugotovitve o nastanku mešanice oksidov PbO in In_2O_3 na površini vzorca izpostavljenega sobni temperaturi (slika 4a) ter pretežno In_2O_3 na površini vzorca izpostavljenega višji temperaturi. Difuzija In proti površini zlitine InPb pri temperaturi 423 K ima za posledico njegov primanjkljaj v področju tik pod oksidiranim predelom In_2O_3 (slika 4b). Nekoliko presenetljiva je ugotovitev, da je na vzorcu, izpostavljenem kisiku pri sobni temperaturi, plast mešanice oksidov PbO in In_2O_3 debela okrog 2.5



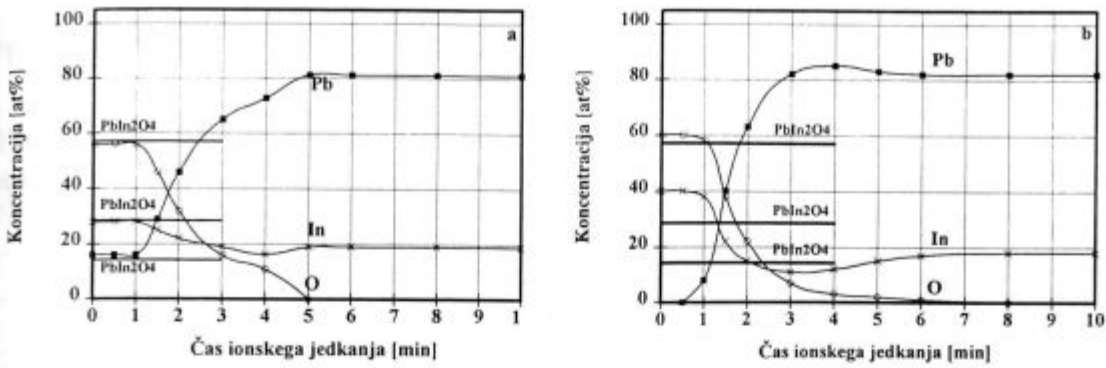
Slika 1: Hitrost oksidacije površine Pb pri temperaturah 298 K (a), 423 K (b) izpostavljene konstantnemu tlaku kisika 1.33×10^{-3} Pa
 Figure 1: Surface oxidation rate of Pb at the temperatures 298 K (a), 423 K (b) at a constant oxygen pressure 1.33×10^{-3} Pa



Slika 2: AES profilna diagrama oksidne plasti na površini Pb nastale pri 298 K (a), in 423 K (b) in izpostavi kisiku 0.6×10^4 L.
 Figure 2: AES depth profile diagrams of oxide layer on the surface of Pb after oxidation at the temperatures 298 K (a), 423 K (b) and exposed at 0.6×10^4 L O_2



Slika 3: Hitrost oksidacije površine zlitine InPb pri temperaturah 298 K (a), 423 K (b) izpostavljene konstantnemu tlaku kisika 1.33×10^{-3} Pa
 Figure 3: Surface oxidation rate of InPb alloy at the temperatures 298 K (a), 423 K (b) at a constant oxygen pressure of 1.33×10^{-3} Pa



Slika 4: AES profila diagrama oksidne plasti na površini zlitine PbIn, nastale pri 298 K (a), 423 K (b) in izpostavi kisiku 0.6×10^4 L.
 Figure 4: AES depth profile diagrams of oxide layer on the surface of InPb alloy after oxidation at the temperatures 298 K (a), 423 K (b) and exposed at 0.6×10^4 L O

nm (– deset monoplasti), medtem ko je na vzorcu, izpostavljenemu kisiku pri temperaturi 423 K, oksidana plast In_2O_3 približno za petino tanjša, vendar pa kisik najdemo v manjši koncentraciji tudi še v notranosti vzorca, na globini okrog 8 nm. Primerjava vzorcev Pb in zlitine InPb, oksidiranih v enakih pogojih, je pokazala v splošnem debelejšo oksidno plast na zlitini In20Pb80. V tehnologiji mehkega spajkanja optoelektronskih sestavnih delov so oksidne plasti na spajki PbIn vzrok za slabšo kvaliteto spojev, zato je tovrstne procese pri povišani temperaturi potrebno izdelati v dobrih vakuumskih pogojih in v najkrajšem možnem času.

4 Zaključek

Preiskave oksidacije površine svinca in za nas tehnično bolj zanimive zlitine In20Pb80 so pokazale, da se pri približno

istih pogojih izpostave, v atmosferi kisika 1.33×10^{-3} Pa, zlitina oksidira hitreje kot čisti Pb. Izpostava zlitine kisiku pri povišani temperaturi (0.6×10^4 L, 423 K), povzroči difuzijo In proti površini, tvorbo oksidne plasti na površini, ki je sestavljena pretežno iz In_2O_3 in je debela okrog 2 nm. Na površini vzorca zlitine In20Pb80 izpostavljenemu kisiku pri sobni temperaturi (0.6×10^4 L, 298 K) je plast mešanice oksidov PbO in In_2O_3 debela okrog 2.5 nm.


Literatura

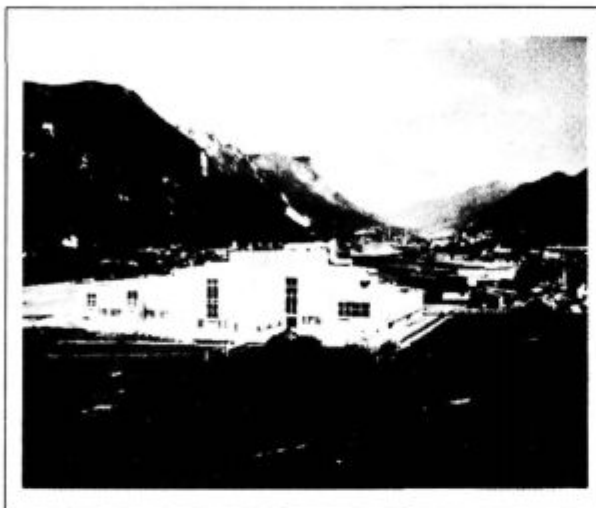
- ¹ M. Jenko, B. Erjavec, B. Praček; *Vacuum UK*, 40, 1986, 41
- ² N. J. Chou, S. K. Lahiri, R. Hammer, K. L. Komarek; *J. Chem. Phys.*, 63, 1975, 6, 2758
- ³ M. Jenko, B. Praček *Vuoto* 20, 1990, 2, 350.

slovenske železarne 

ACRONI

SŽ ACRONI d.o.o. Cesta železarjev 8, 4270 Jesenice
tel. centrala: +386 64 861-441
tel. direktor: +386 64 861-443
tel. komerciala: +386 64 861-474
Fax: +386 64 861-379
Telec: 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

Termoforeza

Thermophoresis

T. Žlebnik¹, K. Vidmar, FOTONA Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Termoforeza je pojav, pri katerem se hitrost suspendiranega delca v plinu s temperaturnim gradientom pospešuje v smeri upadanja temperature. Pri normalnih MCVD delovnih razmerah je izkoristek nanosa delcev samo funkcija ravnotežne temperature T_e . Izkoristek nanosa je $0,8(1-T_e/Tr)$. Te pa je funkcija hitrosti gorilnika, dolžine njegove poti, temperature okolice in debeline stene cevi.

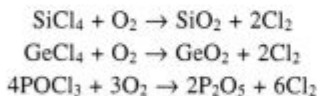
Ključne besede: optično vlakno, termoforeza

Thermophoresis describes the phenomenon in which a particle suspended in a gas with a temperature gradient will acquire a velocity in the direction of decreasing temperature. For normal MCVD operating conditions, the deposition efficiency is only a function of the equilibrium temperature, T_e . The deposition efficiency is $0,8(1-T_e/Tr)$. It's determined that T_e is a strong function of the torch velocity, the traverse length, the temperature of the ambient environment, and, the tube wall thickness.

Key words: optical fibre, thermophoresis

1 MCVD tehnologija

MCVD (Modified chemical vapour deposition) je eden izmed procesov, ki se uporablja za pridobivanje visoko kvaliteten optičnih vlaken. Metoda je bila razvita v Bell-ovih laboratorijih leta 1973. Osnova te tehnologije je cev iz čistega kremenovega stekla, v katero se dovaja mešanico plinskih kloridov (SiCl_4 , GeCl_4 , POCl_3), kisik in druge reagente. Ob cevi, ki rotira, se vodi plamenski gorilnik (kisik/vodik). Pri določeni temperaturi znotraj cevi stečejo reakcije:



Iz plinske mešanice se oblikujejo delci s sestavo: SiO_2 - GeO_2 , ki se odlagajo na notranjo stran cevi v predel pred gorilnikom. Ko pride gorilnik do usedle plasti, se ta stali, ko pa gre mimo, nastane po ohladitvi nekaj 10 mikrometrov debela plast stekla. Ob koncu cevi se gorilnik vrne na začetek slednje in postopek se ponavlja. Tako se nanese 50 - 100 plasti, odvisno od vrste optičnega vlakna. Po končanem nanosu sledi faza kolapsa - sesedanje steklene cevi s palico. To se izvede z zmanjšanjem plinskega pritiska znotraj cevi in z njenim segrevanjem do visokih temperatur. Cev se zmehta in površinska napetost jo povleče skupaj. Končni produkt je steklena palica-surovec, ki jo imenujemo preform. Stroški izdelave vlakna so močno odvisni od stopnje nanosa. Torej, če jih želimo zmanjšati, moramo dobro poznati mehanizem prenosa delcev na tisto mesto na steni cevi, ki je hladnejše - termoforezo. Preden pa termoforezo natančneje analiziramo, moramo poznati razmere v cevi.

2 Temperaturno polje

Cev vrtimo in segrevamo s plamenskim gorilnikom (kisik/vodik), ki se pomika vzdolž cevi s hitrostjo 10-30 cm/min. Ustvari se temperaturno polje, ki je odvisno od naslednjih dejavnikov:

- debeline stene cevi
- toplotne prevodnosti cevi
- sestave cevi
- količine in hitrosti plinov in sestavin, potrebnih za odvijanje procesa.

Mešanica plina vstopa v cev in po njej potuje s hitrostjo 50 cm/s v sredini cevi. Dolžina poti plina je odvisna od trenutne lokacije gorilnika. Plin potuje po cevi skozi različna temperaturna območja in se počasi segreva. Poenostavljeno vzamemo, da je gibanje plina laminarno zaradi nizke vrednosti Reynoldsovega števila, hitrostni profil pa vseskozi paraboličen (Slika 1).

$$V_x = V_{\max} (1-(r/R)^2) \quad V_{\max} = 2V_p = 2(Q/(rR))$$

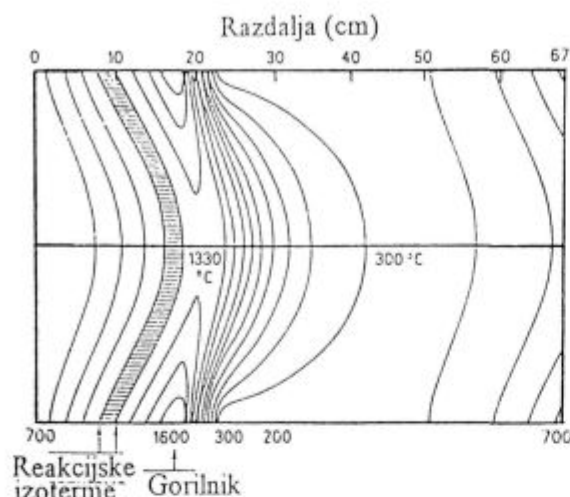
- Q - celotni prostorninski pretok vseh plinov
- V_p - povprečna hitrost gibanja plinov
- V_{\max} - maksimalna hitrost gibanja plinov
- V_x - porazdelitev hitrosti po osi X
- R - notranji polmer cevi
- r - polmer do poljubne točke v cevi

Mešanica plinov s paraboličnim profilom hitrosti potuje po cevi in, ko doseže območje gorilnika, pričnejo plini klorida pri temperaturah okoli 1200°C goreti.

3 Mehanizem gibanja in usedanja delcev

Vzrok gibanja delcev proti stenam cevi je termoforeza (Slika 2), ki je tudi ključni mehanizem MCVD procesa. Formirani delci se širijo po stekleni cevi v odvisnosti od temperaturnega polja - termoforetične sile. Termoforeza je fizikalni po-

¹ Mag. Tatjana ŽLEBNIK, dipl.inž.kem.
FOTONA d.d. PE Optične komunikacije
1210 Ljubljana, Stegne 7

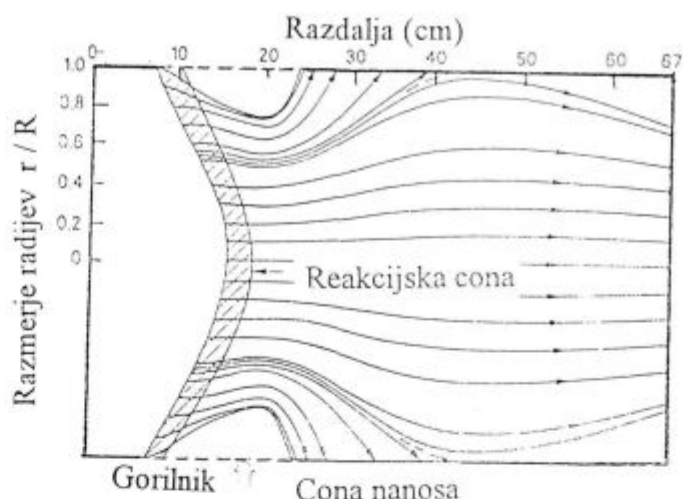


Slika 1: Prikaz hitrostnega profila gibanja plina skozi cev

jav, pri katerem je hitrost delcev pospešena v smeri negativnega temperaturnega gradienta. V delce se zaletavajo molekule plina s toplejše strani, ki imajo višjo gibalno količino kot molekule s hladnejše, zato so hitrosti delcev čada pospešujejo proč od gorilnika, to je od višje temperature proti nižji. Temperaturno polje je razporejeno tako, da je temperatura zaradi zunanega segrevanja najvišja ob stenah cevi. Temperatura delcev je nižja kot temperatura sten v predelu gorilnika oziroma v tki. vroči coni. Posledica je usedanje delcev mimo vroče cone v predelu, kjer se temperatura površine cevi izenači s temperaturo delcev. Delci, ki nastajajo blizu sten cevi, potujejo najprej proti sredini, kjer je temperatura nižja, nato pa se vsi skupaj gibljejo v smeri negativnega gradienta, ki doseže v območju za gorilnikom do 1200°C/cm. Delci, najbližji steni cevi, se na njo tudi usedejo, medtem ko delci, ki se formirajo v sredini 'odletijo' proti izhodu z drugimi nezreagiranimi delci. Koliko formiranih delcev se usede na steno, nam pove izkoristek, ki ga razlaga naslednja enačba:

$$E = 0,8(1 - T_e/T_{kr})$$

- E - učinkovitost nanosa materiala
- T_{kr} - kritična temperatura, pri kateri poteka reakcija
- T_e - temperatura izenačenja, pri kateri se temperatura delca izenači s temperaturo plina



Slika 2: Termoforeza je vzrok gibanja delcev proti stenam cevi, kar je obenem tudi ključni mehanizem MCVD procesa

Ekspirimentalni podatki povedo, da se na stene cevi usede 50-65% delcev SiO_2 , medtem ko je izkoristek usedanja delcev dopiranih materialov manjši. Temperatura izenačitve je odvisna od:

- debeline stene cevi
- temperature v notranjosti cevi
- grete površine in hitrosti pomikanja gorilnika
- premera cevi
- pretoka plinskih reagentov.

Nanos materiala na steno pa poteka le na določenem delu cevi in ga imenujemo nanosno področje.

Dolžina nanosnega področja:

$$L_n = Q/\dot{\alpha}$$

- L_n - dolžina nanosenega področja
- Q - celoten pretok plinov skozi cev
- $\dot{\alpha}$ - toplotna prevodnost mešanice plinov, ki priteka v cev.

Zgornja enačba je bistvena za kontrolo in optimizacijo procesa nanosa steklenih delcev.

4 Literatura

T. Li, *Optical Fibres Communications*, Academic Press Inc., New York, 1985

Vpliv sistema za zamreževanje na reološke lastnosti dinamično zamreženih zlitin PP/EPDM

Influence of Crosslinking System on Rheological Properties of Dynamically Crosslinked Alloys PP/EPDM

M. Horvat¹, T. Marinović, Sava Kranj

A. Šebenik, Univerza v Ljubljani, Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Zlitine na osnovi polipropilena in etilen-propilen-dienskega kavčuka smo dinamično zamrežili z reaktivnim mešanjem v talini. Zamreževanje elastomerne faze smo sprožili s peroksidnim sistemom za zamreženje in spremljali vpliv vsebnosti peroksida ter koagenta na reološke lastnosti.

Ključne besede: etilen-propilen-dienski kavčuk, peroksidno dinamično zamreževanje, polipropilen, reološke lastnosti, termoplastični elastomer

Polypropylene and ethylene-propylene-diene rubber based alloys were dynamically crosslinked by reactive blending. The crosslinking reaction of elastomer phase was initiated by peroxide and the influence of peroxide and coagent content on rheological properties was studied.

Key words: ethylene propylene diene rubber, peroxide dynamic crosslinking, polypropylene, rheology, thermoplastic elastomer

1 Uvod

Mešanice oz. zlitine elastomera in plastomera, pripravljene z mešanjem v talini poliolefinskega kavčuka in poliolefinskega plastomera, ki je lahko visokokristaliničen polipropilen (PP), so termoplastični poliolefini (TPO). Kavčuk je lahko etilen/propilen (E/P) kopolimer ali terpolimer (EPDM). Za pripravo termoplastičnega elastomernega produkta je potrebno ohraniti disperzijo elastomernega mikrogela v termoplastičnem materialu. Zato elastomer zamrežujemo z dinamično vulkanizacijo v kontroliranem procesu zamreževanja med mešanjem v talini. Nastali produkt je zlitina ali termoplastični vulkanizat (TPV). Je dvofazni sistem, pri katerem je guma dispergirana v kontinuirni fazi PP. Pri nižjih temperaturah ima elastične lastnosti, hkrati se lahko termoplastično predeluje.

To delo obravnava vpliv peroksidnega sistema za zamreževanje na reološke lastnosti zlitin PP/EPDM pri razmerju 40/60.^{1,2}

2 Eksperimentalni del

Za pripravo zlitin smo uporabili PP (Daplen KFC 2004 SB) in oljno obdelani EPDM (Dutral TER 6537) s 50% olja in 7,5 mas.% etiliden norbornenske dienske komponente. Med mešanjem smo dodajali dodatke: polnila, 10 phr mešanice AlO₂ in SiO₂ (Perkasil KS 207) in 2,5 phr CaCO₃ (Calplex PP) ter sistem za zamreževanje, 1 phr stearinske kisline, 5 phr ZnO, 5 phr 1,2 polibutadiena (Pertac GR) ali 2 phr trialilcianurata (Percalink 300) kot koagenta. Spreminjali smo delež peroksida,

in sicer 1,5; 2,5; 3,5 in 7,5 phr bis(t-butilperoksi-izopropil)benzena (Peroximon F40).

EPDM zmesi smo mešali v gnetilni komori plastografa Brabender pri temperaturi 80°C s hitrostjo rotorjev 60 min⁻¹ približno 9 minut. Takoj po mešanju smo zmes obdelali na dvovaljčniku.

Mešanje zlitin PP/EPDM je potekalo tudi v gnetilni komori plastografa Brabender pri temperaturi 180°C s hitrostjo rotorjev 60-100 min⁻¹ približno 20 minut. Dinamično zamrežene zlitine smo po mešanju obdelali na dvovaljčniku in jih potem še 5 minut mešali v komori.

Potek vulkanizacije EPDM zmesi smo spremljali z vulkometrom (Monsanto Reometer 100S) 60 minut pri temperaturi 160°C, v skladu s standardom ASTM 2084.

Poskusne vzorce za mehansko merjenje smo iz pripravljenih zmesi EPDM in zlitin PP/EPDM oblikovali v stiskalnici. Zmesi iz EPDM smo v skladu z vulkametrijskimi meritvami segrevali oz. vulkanizirali 40-50 minut pri 160°C. Zlitine pa smo stali s segrevanjem 20 minut pri 190°C in nato ohladili pod tlakom do 120°C ter naprej v zaprtem kalupu do sobne temperature.

Vzorci zamreženih zmesi in s stiskanjem oblikovanih zlitin smo preskusili s standardiziranimi metodami. Mehanske lastnosti preizkušancev (veselca 75 mm) smo izmerili z dinamometrom Instron 1161 s hitrostjo raztezanja 200 mm/min (ISO 37). Tlačno deformacijo smo merili v skladu z ISO 815. Stopnjo zamreženosti pa smo ugotavljali tako EPDM zmesem kot tudi PP/EPDM zlitinam z merjenjem Youngovega modula ter z metodami nabrekanja v cikloheksanu³ in z ekstrakcijo nezamreženega elastomera⁴.

Predelovalne lastnosti zlitin smo ugotavljali s kapilarnim viskozimetrom (Goettfert) pri temperaturi 204°C in nastavitvah

¹ Mojca HORVAT, dipl.inž.kem.tehn.
Razvojno tehnološki inštitut Sava Kranj
4000 Kranj, Škofjeloška c. 6

strižnih hitrosti 1/s do 3000/s v skladu z ASTM D3835-79(1983), ki je standardna metoda.

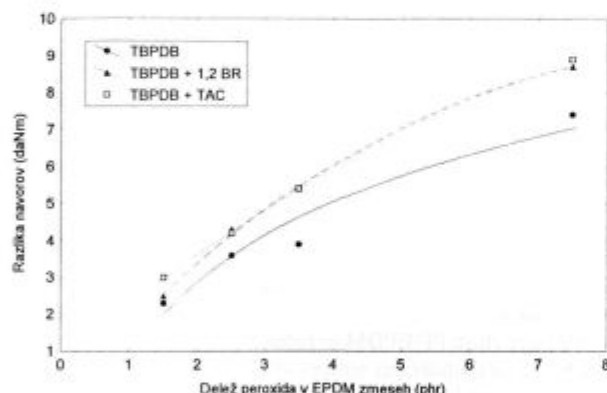
3 Rezultati

V tabeli 1 so predstavljeni rezultati merjenja stopnje zamreženja v obliki razlike med maksimalnim in minimalnim navorom vulkametra (ΔM), Youngov modul (E), faktor nabrekanja v topilu (Q) in delež ekstrahiranega nezamreženega EPDM (sol) ter tlačna deformacija (TD).

Tabela 1: Vpliv vsebnosti peroksida na lastnosti zamreženega EPDM

vsebnost peroksida (phr)	1,5	2,5	3,5	7,5
ΔM (daNm)	2,3	3,2	4,0	7,4
E (MPa)		0,6	0,8	0,9
Q (%)	25,2	13,9	10,8	-
TD (%)	45	31	24	-
sol (%)	9,1	4,8	2,0	-

Rezultati nam kažejo povečanje stopnje zamreženja z naraščanjem deleža peroksida v zmesi. Ta učinek je nekoliko večji v prisotnosti koagenta 1,2 BR in TAC (slika 1).



Slika 1: Vpliv koagentov na učinkovitost peroksidnega zamreževanja EPDM predstavljen z razliko navorov (ΔM)

Figure 1: Effect of coagents on EPDM peroxide crosslinking efficiency represented by vulcameter torque difference (ΔM)

Za dinamično zamreževanje zlitin PP/EPDM smo poleg peroksida uporabili koagent 1,2 BR. Rezultati v tabeli 2, poleg povečane trdote, kažejo relativno manjši vpliv polnila v mešanici PP z EPDM, kar je posledica interakcij polnila z EPDM. Mehanske lastnosti, kot so modul 100 (napetost pri 100% raztežku) in NT (napetost ob pretrgu) ter raztezek ob pretrgu, so se malo spremenile.

Dinamično zamreženi vzorci kažejo spremembo spremljanih lastnosti, zlasti TD. To pomeni, da zamreženi EPDM v PP matrici ovira tečenje in ustvari njeno večjo elastičnost⁵. Spremembe so enako kot v primeru zamreženega EPDM sorazmerne vsebnosti peroksida in stopnji zamreženja, ki smo jo ocenili z določanjem vrednosti sol in Q. Z uporabo koagenta se prav tako kot v zamreženem EPDM poveča stopnja

zamreženosti EPDM v zlitini. Z zamreževanjem EPDM v zlitini rastejo vrednosti viskoznosti, izmerjene s kapilarnim viskozimetrom, in se poslabšajo predelovalne lastnosti⁶. Z nadaljnjim povečanjem deleža peroksida vrednosti viskoznosti padejo, zaradi degradacije PP⁷.

Tabela 2: Vpliv dodatkov na lastnosti zlitin PP/EPDM

zmes	1	2	3	4	5	6	7	8
modul 100(MPa)	1,8	2,0	2,5	2,5	2,4	2,6	2,7	2,5
NT(MPa)	2,8	3,6	3,8	3,2	2,9	4,1	3,3	3,2
raztezek(%)	470	553	350	250	180	363	210	200
TD(%)	82,5	80,1	49,6	50,7	36,0	48,8	47,2	34,0
trdota(*ShA)	65	70	73	74	75	73	75	75
Q(%)	7,9	6,8	6,2	5,8	4,8	5,6	5,3	4,8
sol(%)	12	8,7	4,6	5,1	2,1	3,4	4,6	1,7
viskoznost 100/s	633	661	758	650	661	809	621	735
1000/s	109	118	119	111	109	124	106	117

Legenda:

(1) zlitina PP/EPDM = 40/60 (2) zlitina PP/EPDM + polnilo

(3)(4)(5) zlitina PP/EPDM+polnilo+peroksid (1,5:2,5 in 3,5 phr)

(6)(7)(8) zlitina PP/EPDM+polnilo+koagent+peroksid(1,5;2,5;3,5 phr)

4 Sklep

Z dinamičnim zamreževanjem EPDM s peroksidnim sistemom v zlitini PP/EPDM smo dosegli termoplastične lastnosti in izboljšali elastične lastnosti zlitin.

Rezultati merjenj stopnje zamreženja vzorcev EPDM zmesi in PP/EPDM zlitin (Q, sol) so samo relativno primerljivi. To je posledica različnih procesov zamreževanja, statičnega v zmesih in dinamičnega v zlitinah, ter drugačne končne morfologije zlitin zaradi prisotnosti PP faze.

Stopnja zamreženosti EPDM oz. delež uporabljenega peroksida vpliva na elastične lastnosti zlitin. Zamreženi EPDM v PP matrici ovira tečenje PP in ustvari večjo elastičnost zlitine, hkrati pa poslabša predelovalne lastnosti. Optimalne elastične in predelovalne lastnosti zlitin pridobimo z izbiro ustreznega zamreževalnega sistema, in sicer nižjega deleža peroksida ob uporabi koagentov.

5 Literatura

- ¹ W. Hofmann, *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers, Munich, 1989, Ch 3, 144-160
- ² *Thermoplastic Elastomers*, Ed.: N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder, Hanser Publishers, Munich, 1987, Ch 7, 135-161
- ³ H. J. Radosch, E. Lämmer, Th. Lüpke, *Dynamische Vulkanisate auf der Grundlage von EPDM/PP-Gemischen*, *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, 44, 1991, 1125
- ⁴ S. Abdou-Sabet, M. A. Fath, *U. S.*, 4, 311, 628, 1982
- ⁵ A. Y. Coran, R. Patel, *Rubber-Thermoplastic Compositions. Part I. EPDM-Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates*, *Rubber Chem. Technol.*, 53, 1980, 41
- ⁶ K. van Hanten, *Thermoplastic Elastomers-Multipurpose Rubbers*, *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, 31, 1978, 426
- ⁷ S. Abdou-Sabet, R. P. Patel, *Morphology of Elastomeric Alloys*, *Rubb. Chem. Technol.*, 64, 1991, 769

Sinteza in karakterizacija sulfonatnih poliuretanskih ionomerov

Synthesis and Characterization of Sulphonated Polyurethane Ionomers

A. Mirčeva¹, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Sintetizirali smo poliuretanske anionomere na osnovi izoforon- ali heksametilendiizocianata, polioksitetrametilen glikola in 1,4-butandiola. Ionizacijo polimerov smo izvajali z reakcijo bimolekularne nukleofilne zamenjave uretanskega vodika z natrijevim hidridom, ki ji je sledila reakcija odpiranja obroča 1,3-propan sultona. Namesto NaH smo za metaliranje uretanskih skupin uporabili tudi butillitij. Potek reakcij in ionske interakcije smo zasledovali s FTIR spektroskopijo. Določili smo pogoje, pri katerih so nastali produkti, ki smo jih lahko dispergirali ali raztopili v vodi. Ionomere smo opredelili s FTIR in SEC metodami.

Ključne besede: sulfonatni poliuretanski ionomeri, karakterizacija

Polyurethane anionomers on the basis of isophorone- or hexamethylenediisocyanate, polyoxytetramethylene glycol and 1,4-butanediol were synthesized. Ionization was performed via a bimolecular nucleophilic displacement reaction with sodium hydride, followed by a ring opening reaction of 1,3-propane sultone. The metallation of polyurethane groups was in some cases performed with butyllithium instead with NaH. The courses of reaction and the degree of ionization were followed by FTIR spectroscopy. The conditions to obtain water miscible products were also determined. Ionomers were characterized by FTIR and SEC methods.

Key words: sulphonated polyurethane ionomers, characterization

1 Uvod

V predhodnih študijah poliuretanskih ionomerov smo predstavili materiale, ki so vsebovali, kot verižno podaljševalo in istočasno kot ionizacijsko komponento, dimetilol propionsko kislino ali N-metil dietanolamin¹⁻³.

Namen tega dela je bil sintetizirati poliuretanske anionomere z metodo bimolekularne zamenjave uretanskega vodika⁴⁻⁶. Za naše raziskave je ta metoda zanimiva zato, ker ni odvisna od izbire verižnega podaljševala in se lahko uporabi pri sintezi najrazličnih poliuretanskih kopolimerov. Omenjena metoda obeta tudi večjo možno maksimalno ionizacijo. Teoretično se namreč lahko ionizirajo vse uretanske skupine, kar pomeni, da bi na ta način postale reaktivne vse uretanske skupine in bi lahko na njih vezali različne stranske verige, npr. mezogene.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Uporabili smo heksametilendiizocianat (HDI, Fluka), izoforondiizocianat (IPDI, Fluka), polioksitetrametilen glikol

(PTMO 1000, BASF), 1,4-butandiol (BD, Aldrich), 1,3-propan sulton (γ -sulton, Aldrich), NaH (Aldrich), butillitij (1,6M raztopina v heksanu, BuLi, Aldrich), ter topila dimetilformamid (DMF, Merck) in tetrahidrofuran (THF, Merck). PTMO smo sušili z vakuiranjem tri ure pri 70°C; BD, THF in DMF smo hranili na 4Å molekularnih sitih.

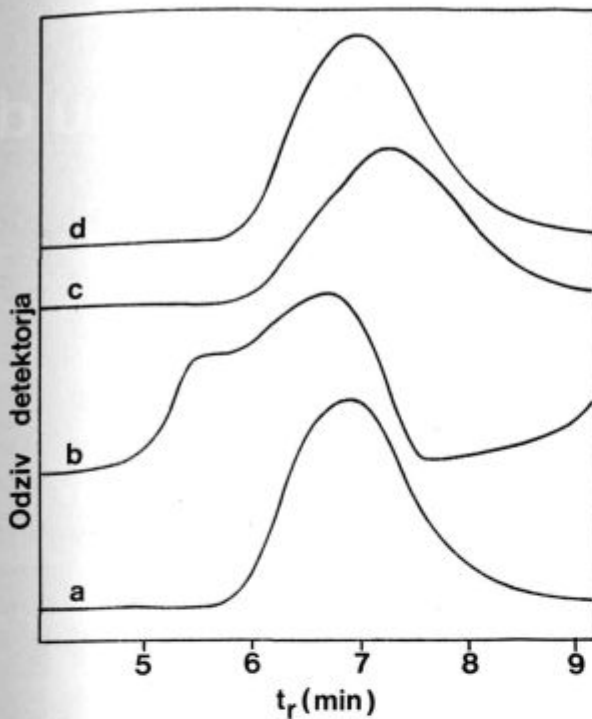
2.2 Metode

IR spektre smo posneli s Perkin Elmer spektrometrom FTIR 1725X. Molske mase smo določili z gelsko izključitveno kromatografijo (SEC), relativno na polistirenske standarde. Merili smo z inštrumentom Perkin Elmer LC-250 z LC-30 RID detektorjem. Uporabili smo mešane kolone in mobilno THF fazo s pretokom 1ml/min.

2.3 Sinteze

Poliuretanske (PU) anionomere smo sintetizirali iz diizocianata HDI ali IPDI in polietrskega glikola PTMO 1000. V nekaterih primerih smo jih podaljšali z BD. Molsko razmerje med diizocianatom in glikoli je bilo 1:1 oz. 2:1:1. Raztopinam PU v DMF (5%) smo pri -5 do 0°C dodali različne količine NaH (disperzija v DMF) in hitro premeševali reakcijsko zmes najmanj 15 min. Nato smo dodali γ -sulton in pri 50°C mešali še 1 do 3 ure. Poleg NaH smo za metaliranje uretanskega vodika uporabili tudi BuLi v 5% raztopini THF (DMF ni

¹ Dr. Aneta MIRČEVA
Kemijski inštitut
1115 Ljubljana, Hajdrihova 19



Slika 3: SEC kromatogrami: a) PUHB in b) PUIHB - v DMF c) PUIHB in d) PUHB - v 0,05 LiBr v DMF

Figure 3: SEC chromatograms of: a) PUHB and b) PUIHB - in DMF c) PUIHB and d) PUHB - in 0.05 LiBr in DMF

3.2 Izključitvena kromatografija (SEC)

Primerjava SEC kromatogramov PUHB in PUIHB v DMF (sliki 3a in b) nam kaže bimodalno porazdelitev PUIHB, kar je značilno za ionizirane polimere. Bimodalno porazdelitev povzročajo interakcije med ioni polimera, med ioni in topilom in/ali polnilom kolone⁸. Ob dodatku LiBr v DMF (0,05M raztopine) dobimo tudi v primeru ioniziranega PU (PUIHB) zaradi zasenčenja ionskih skupin simetrični signal (kromatogram c), medtem ko se kromatogram PUHB praktično ne spremeni (kromatogram d).

4 Sklepi

Na podlagi FTIR in SEC rezultatov sklepamo, da z bimolekularno nukleofilno zamenjavo uretanskega vodika z NaH ali BuLi in γ -sultona lahko pripravimo ionizirane PU na osnovi HDI in IPDI. V izbranih razmerah maksimalna stopnja zamenjave uretanskega vodika z γ -sultononi ni presegla 20%. Ob mešanju ionomerov z vodo nastanejo stabilne disperzije ali raztopine. FTIR spektri filmov kažejo, da v sintetiziranih ionomerih interakcije med C=O in Na- ali Li- γ -sultononi zamenjajo prvotne vodikove vezi. Tudi te interakcije omogočajo boljše urejanje segmentov. Filmi iz ionomerov so zato bolj trdi.

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

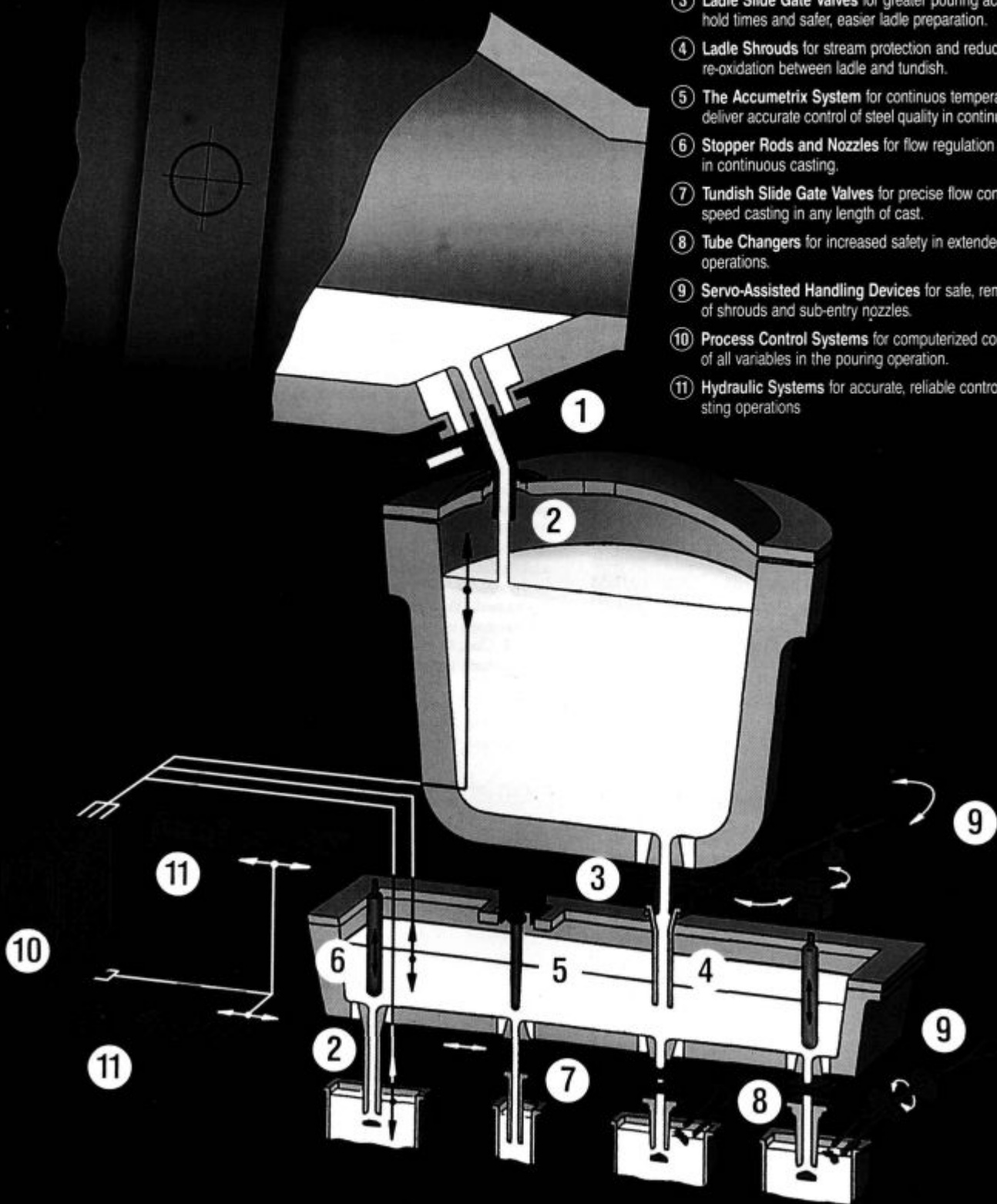
- ¹ A. Mirčeva, T. Malavašič, U. Osredkar: Synthesis and characterization of isophorone diisocyanate based polyurethanes, *J. Mol. Struct.*, 219, 1990, 371-376
- ² T. Malavašič, N. Černilec, A. Mirčeva, U. Osredkar: Synthesis and adhesive properties of some polyurethane dispersions, *Int. J. Adh. Adh.*, 12, 1992, 38-42
- ³ A. Mirčeva, M. Žigon, T. Malavašič: Study of deblocking and crosslinking reactions of a blocked isocyanurate cationomer, *Polym. Bull.*, 31, 1993, 75-82
- ⁴ K. Adibi, M. H. George, J. A. Barrie: Anionic synthesis of poly(urethane-g-acrylonitrile), *Polymer*, 20, 1979, 483-487
- ⁵ K. K. S. Hwang, T. A. Speckhard, S. L. Cooper: Properties of polyurethane anionomers: ionization via bimolecular nucleophilic displacement of the urethane hydrogen, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, B23, 1984, 153-174
- ⁶ S. A. Visser, S. L. Cooper: Comparison of the physical properties of carboxylated and sulfonated model polyurethane ionomers, *Macromolecules*, 24, 1991, 2576-2583
- ⁷ S. Ramesh, G. Radhakrishnan: Synthesis and characterization of polyurethane zwitterionomers, *Macromol. Reports*, A32, 1995, 91-99
- ⁸ T. Y. T. Chui, M. H. Georg, J. A. Barrie: Dilute-solution behaviour of polyurethane ionomers, *Polymer*, 33, 1992, 5254-5258



VESUVIUS
G R O U P
A Cookson Company

A unique supplier of system-wide products to control the flow of molten metal from converter to moulds

- ① The Furnace Valves for improved steel quality through slag-free tapping of the furnace and positive shut-off control.
- ② Refractories for stream protection, flow regulation and control of quality throughout the system.
- ③ Ladle Slide Gate Valves for greater pouring accuracy, increased hold times and safer, easier ladle preparation.
- ④ Ladle Shrouds for stream protection and reductions of steel re-oxidation between ladle and tundish.
- ⑤ The Accumetrix System for continuous temperature monitoring to deliver accurate control of steel quality in continuous casting tundish.
- ⑥ Stopper Rods and Nozzles for flow regulation of all grades of steel in continuous casting.
- ⑦ Tundish Slide Gate Valves for precise flow control and constant speed casting in any length of cast.
- ⑧ Tube Changers for increased safety in extended stopper-nozzle operations.
- ⑨ Servo-Assisted Handling Devices for safe, remote manipulation of shrouds and sub-entry nozzles.
- ⑩ Process Control Systems for computerized control and optimization of all variables in the pouring operation.
- ⑪ Hydraulic Systems for accurate, reliable control of all pouring and casting operations.



Kemijska modifikacija PVC

Chemical Modification of PVC

M. Huskić¹, Kemijski inštitut Ljubljana

A. Šebenik, Fakulteta za kemijo in kem. tehnologijo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Nukleofilna substitucija klora v PVC s ksantatnimi skupinami poteka po stereospecifičnem S_N2 mehanizmu, predvsem na mezomernih delih verige. Poleg substitucije potekata še zamreževanje in razpad ksantata. Substitucija poteka hitreje s kalijevim n-propil kot kalijevim etil ksantatom. Dobljenim produktom se spremenijo polarnost, topnost in temperatura steklastega prehoda, kar omogoča uporabo produktov za cepljenje ali mešanje z drugimi polimeri.

Ključne besede: PVC, nukleofilna substitucija, ksantati, temperatura steklastega prehoda, NMR

Nucleophilic substitution of chlorine in PVC with potassium xanthate proceeds by stereospecific S_N2 mechanism mostly on the m-position of PVC chain. Beside the substitution, also the crosslinking and decomposition of xanthate groups are going on. The reaction proceeds faster with potassium n-propyl than with potassium ethylxanthate. The formed products have different solubility, polarity and glass transition temperature. The products are suitable for grafting and compounding with other polymers.

Key words: PVC, nucleophilic substitution, xanthates, glass transition, NMR

1 Uvod

PVC ima relativno slabe uporabne lastnosti. Je krhek, zmehča se pri 70-80°C, razgrajuje ga svetloba, termični razpad pa se začne že pri 100°C. Med njegove dobre lastnosti pa štejemo kemijsko odpornost in zmanjšano gorljivost. Razlog za zelo veliko in predvsem široko uporabo PVC je njegova sposobnost mešanja z različnimi mehčali, polnili, stabilizatorji itd. Izdelki iz PVC imajo zato lahko zelo različne fizikalne lastnosti. Lahko so trdi in krhki, žilavi ali celo elastični^{1,2}.

S kemijsko modifikacijo lahko spremenimo fizikalne in kemijske lastnosti PVC, lahko pa vnesemo tudi nove funkcionalne skupine in s tem nove možnosti uporabe. Kemijsko lahko modificiramo PVC z nukleofilno substitucijo, pri čemer mora biti reaktant bolj nukleofilan kot bazičen, sicer poteče eliminacija. Temu pogoju zadostijo v glavnem le žveplove spojine, kot so ditiokarbamati, tiolati, merkaptani itd. Nukleofilne substitucije s temi spojinami potekajo že pri sobni temperaturi po S_N2 mehanizmu v dveh stopnjah. V prvi stopnji poteka hitra substitucija na centralnem C atomu mm triade, v drugi, počasnejši stopnji, pa poteka substitucija na rm triadi.

2 Eksperimentalni del

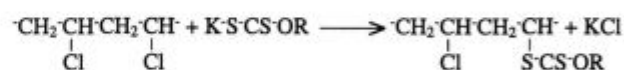
2.1 Materiali:

PVC, Wacker C 65 V; tetrahidrofuran (THF), aceton, Carlo Erba.

¹ Dr. Miroslav HUSKIĆ
Kemijski inštitut
1115 Ljubljana, Hajdrihova 19

2.2 Nukleofilna substitucija Cl atomov s ksantatno skupino:

Nukleofilno substitucijo s kalijevim ksantatom smo izvedli po že objavljeni metodi³.



2.3 Določevanje vezanega ksantata z UV spektroskopijo

PVC-EtX in PVC-nPX smo raztopili v predestiliranem THF (0,5 mg/g) in posneli UV spektre v območju 200-400 nm. Signal ksantatne skupine se nahaja pri 280 nm. Za kvantitativno določitev smo uporabili umeritveno krivuljo s-metil o-etil ksantata, $\epsilon=11300 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\lambda=278 \text{ nm}$.

2.4 Določevanje temperature steklastega prehoda

Temperaturo steklastega prehoda smo merili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom DSC-7, Perkin-Elmer. Zatehtali smo 15 mg vzorca in ga dvakrat segrevali s hitrostjo 20°C/min od 28°C do 100°C. Podani so rezultati drugega segrevanja.

2.5 ¹H in ¹³C NMR spektroskopija

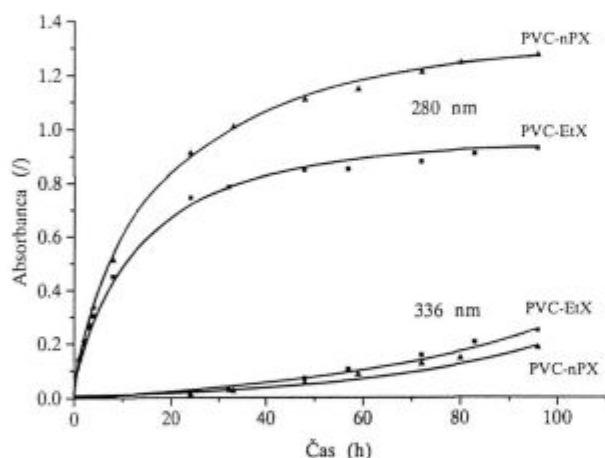
NMR spektre smo posneli z Varianovim spektrometrom VXR-300 pri frekvenci 300 MHz za ¹H in 75 MHz za ¹³C NMR spektre. Za točno asignacijo smo uporabili APT, COSY in HETCOR tehnike. Vzorce smo raztopili v deuteriranem THF v koncentraciji 10 mas.%. Kemijske premike navajamo glede na standard TMS.

3 Rezultati in diskusija

Pri nukleofilni substituciji Cl atomov s ksantatno skupino potekajo istočasno tri reakcije in sicer substitucija, zamreževanje in razpad ksantata, zato je kinetična analiza praktično nemogoča. Reakcija poteka hitreje pri višjih temperaturah in pri uporabi nPX, kar je presenetljivo, ker je nPX nukleofil večji kot EtX in s tem bolj sterično oviran. To si lahko razložimo s hitrejšim zamreževanjem vezane etilksantatne skupine ali s hitrejšim razpadom EtX. Obe reakciji pa sta počasni, saj nam je po 4 dneh pri 45°C uspelo zamenjati le 1,7% (nPX) oziroma 1,2% (EtX) klorovih atomov.

Ker je ksantatna skupina močan kromofor, ki absorbira UV svetlobo, lahko delež ksantatnih skupin, vezanih na verigi PVC, zasledujemo bodisi z merjenjem UV absorpcije PVC-X v raztopini THF ali pa z ^1H in ^{13}C NMR spektroskopijo.

V UV spektru se pri reakciji najprej pojavi signal ksantatne skupine pri 280 nm, kasneje pa še manjši signal pri 336 nm, ki je posledica zamreževanja³. Odvisnost obeh absorbcij od časa reakcije prikazuje **slika 1**. Ugotovljamo, da absorbanca pri 280 nm raste hitreje pri substituciji z nPX, medtem ko je pri valovni dolžini 336 nm absorbanca višja pri substituciji z EtX. Višja absorbanca PVC-EtX pri 336 nm pomeni, da je več vezanih ksantatnih skupin zamrežilo.



Slika 1: Primerjava absorbcij PVC-nPX in PVC-EtX pri 280 nm in 336 nm v odvisnosti od časa reakcije pri temperaturi 45°C

Figure 1: The comparison of absorbances of PVC-nPX and PVC-EtX at 280 nm and 336 nm in dependence of time at the temperature 45°C

Točnost UV analize smo preverili z ^1H NMR spektroskopijo. V ^1H NMR spektru poleg signalov PVC opazimo še kvartet pri 1,05 ppm (PVC-nPX) oziroma 1,40 ppm (PVC-EtX). Signal je sestavljen iz dveh tripletov, ločenih zaradi mezomerne in racemne konfiguracije PVC verige na mestu vezave. S primerjavo intenzitete tega signala s signalom metinske skupine PVC smo določili delež vezanih ksantatnih skupin. Rezultati so primerljivi z izjemo vzorcev z zelo majhnim (0,3%) ali velikim (1,36%) deležem vezanih ksantatnih skupin. Rezultati so podani v **tabeli 1**.

Dosedanje raziskave nukleofilne substitucije klora v PVC nam kažejo, da reakcija poteka po stereospecifičnem $\text{S}_{\text{N}}2$ mehanizmu, pri čemer so najbolj reaktivne mm triade, manj rr triade, medtem ko rr triade ne sodelujejo v reakciji⁴⁻⁶. Iz rezultatov meritev, ki smo jih dobili z ^{13}C NMR spektroskopijo,

ugotavljamo, da je delež mm triad pri vzorcu z 0,47 mol% ksantatnih skupin večji kot pri čistem PVC, medtem ko je delež rr triad manjši. To je naključna sprememba, ki je posledica razlik pri merjenju (koncentracija vzorca, viskoznost...) ali integriranju. Z nadaljnjim večanjem deleža ksantatnih skupin se kaže predvideni stereospecifični potek reakcije. Rezultati so podani v **tabeli 2**.

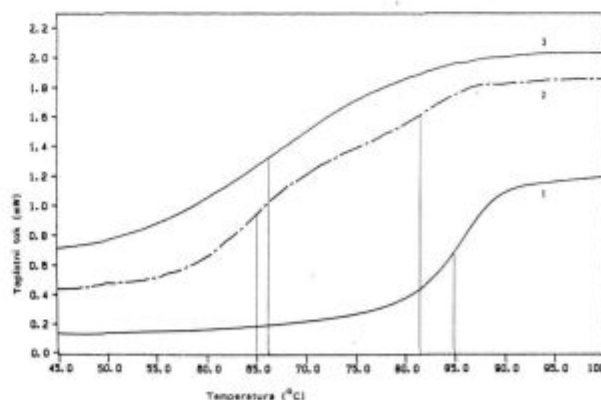
Tabela 1: Primerjava količine vezanega ksantata iz ^1H NMR in UV spektra

Čas reakcije (h)	Temperatura (°C)	Mol.% PVC-X ^1H NMR	Mol.% PVC-X UV
11	30	0,23	0,32
81	30	1,25	1,06
96	30	1,21	1,24
12	35	0,50	0,47
36	35	0,90	0,90
72	35	1,02	0,98
96	35	1,66	1,36

Tabela 2: Odvisnost deleža mm, mr in rr triad od količine vezanega ksantata

PVC-X (mol %)	mm (%)	mr (%)	rr (%)
0 (PVC)	18,65	48,82	32,53
0,47	20,85	48,78	30,37
0,88	19,51	48,65	31,84
1,14	17,10	46,63	36,28
>1,7	15,04	45,99	38,97
>2,3	13,82	44,64	41,54

Slika 2 prikazuje spremembe temperature steklastega prehoda (T_g) v odvisnosti od deleža vezanih ksantatnih skupin. T_g PVC-a (krivulja 1) je pri 85°C v relativno ozkem območju 75-95°C. Z vezavo ksantatne skupine uvedemo sicer večjo, vendar gibljivo stransko verigo. T_g se zato zniža, območje prehoda pa ni več tako ozko, kar otežuje določitev. Število vezanih ksantatnih skupin je majhno, njihova porazdelitev pa naključna. Ksantatne skupine vplivajo na T_g le na krajšem segmentu



Slika 2: DSC krivulje PVC in PVC-nPX

- 1) PVC
- 2) PVC z 0,146 mol% ksantatnih skupin
- 3) PVC z 1,039 mol% ksantatnih skupin

Figure 2: DSC curves of PVC and PVC-nPX

- 1) PVC
- 2) PVC with 0.146 mol% of xanthate groups
- 3) PVC with 1.039 mol% of xanthate groups

verige PVC, v bližini mesta substitucije, medtem ko na daljši, nemodificirani del verige, skorajda ne vplivajo. Pri nizki stopnji substitucije (krivulja 2), kjer imamo le eno do dve ksantatni skupini, vezani na verigo PVC, zato opazimo dva steklasta prehoda. Z večanjem števila ksantatnih skupin na verigi se krajšajo nemodificirani segmenti med dvema ksantatnima skupinama. Ker pa so še vedno različno dolgi, je steklasti prehod v širokem temperaturnem območju, vendar pa opazimo le en T_g (krivulja 3).

Sklepamo lahko, da vgradnja ksantatne skupine v PVC deluje kot notranje mehčalo. Že majhna količina vezanega ksantata zniža T_g za 10-15°C, znižanje pa je večje pri PVC-EtX kot pri PVC-nPX. Rezultati so podani v tabeli 3.

Tabela 3: Odvisnost temperature steklastega prehoda PVC-X od deleža ksantatnih skupin

mol.% EtX	T_g (°C)	mol.% nPX	T_g (°C)
0,112	74,6	0,146	65,0; 82,0
0,205	69,7	0,196	65,0; 80,0
0,289	65,2	0,316	71,7
0,659	58,7	0,523	64,0
0,869	57,1	0,978	67,1
0,929	59,8	1,039	66,3

4 Sklepi

Poleg nukleofilne substitucije klorovih atomov v PVC s ksantati potekata še zamreževanje in razpad kalijevih ksanta-

tov. Substitucija poteka po stereospecifičnem S_N2 mehanizmu, hitreje z nPX kot z EtX. Vezava ksantatne skupine na verigo zniža temperaturo in razširi območje steklastega prehoda.

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.

5 Literatura

- ¹ P. V. Smallwood, M. J. Bunten, *Encyc. Polym. Sci. and Eng.*, vol. 17, Editor J. I. Kroschwitz, J. Wiley and Sons, New York, 1989, 295-376
- ² J. A. Byrdsen, *Plastics Materials*, Fifth Ed. Butterworths, London, 1989, 291-341
- ³ M. Huskić, A. Šebenik, Sinteza PVC-ksantatnih makroinicijatorov, *Polimeri*, 15, 1994, 78
- ⁴ J. Millan, G. Martínez, C. Mijangos, Nucleophilic Substitution on PVC Effect of the Tacticity, *Polym. Bull.*, 5, 1981, 407
- ⁵ G. Martínez, C. Mijangos, P. Terrobe, J. Millan, Stereoselective Substitution on PVC Using Phase Transfer Catalysts, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 26, 1988, 1629
- ⁶ R. Spitz, M. F. Llauro-Darricades, A. Michel, A. Guyot, C. Mijangos, G. Martínez, J. Millan, Configurational Stereoselectivity in the nucleophilic substitution of PVC with Sodium Thiophenolate: NMR Study and Monte-Carlo Simulation of the reaction, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 24, 1986, 1753



Određivanje deformacijskog ponašanja polimera uz djelovanje medija na primjeru poliamida 6

Determination of Medium Influenced Polymer Deformational Behaviour for Polyamide 6

Đ. Španiček¹, Z. Smolčić Žerdik, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavu - accepted for publication: 1995-12-22

Za praćenje deformacijskog ponašanja u uvjetima trajnog statičkog opterećenja konstruiran je uređaj koji omogućuje i istovremeno djelovanje medija. Ispitivani su materijali iz skupine poliamida 6 tj. iste kemijske osnove (ε kaprolaktam), ali različitih svojstava zbog različitih morfoloških struktura uvjetovanih postupcima dobivanja i kondicioniranja. Snimljene krivulje puzanja na zraku i u vodi ukazuju da medij, usprkos srodnosti ispitivanih materijala, različito djeluje na pomak krivulja puzanja. Uređaj omogućuje ponovljivost rezultata i razlikovanje razmjerno finih promjena svojstava uslijed mehaničkih i kemijskih opterećenja.

Ključne riječi: deformacijsko ponašanje, puzanje, djelovanje medija, poliamid 6

For monitoring the polymer deformation behaviour under the conditions of the permanent static load and simultaneous action of medium a special device has been designed. Materials studied were of the same chemical basis (ε caprolactam) but with various properties due to the variety of morphological structures resulting from material preparation and conditioning. Creeping curves obtained in the air and the water indicated that the medium, in spite of similarity of tested materials, had different affects on changes of creeping curves. The device makes possible the reproducibility of results and the distinction between slight changes in properties caused by mechanical and chemical loads.

Key words: deformational behaviour, creep, media effects, polyamide 6

1 Uvod

Relaksacijski proces, koji slijedi elastičnu deformaciju u uvjetima trajnog statičkog opterećenja, naziva se, zbog postepene, vrlo polagane prirode, puzanje. Zbog strukturnih karakteristika polimera do pojave puzanja dolazi već pri sobnoj temperaturi. Ponašanje polimernih materijala u uvjetima, u kojima se javljaju takve promjene obično se opisuje krivuljama puzanja. Tijek krivulje jako je ovisan o materijalu, primjenom opterećenju i temperaturi, te o okolnom mediju, koji difundira u materijal i mijenja njegova svojstva. Zbog toga je bitno određivanje svojstava i karakteristika polimera koje točno određuju trajno ponašanje i uz djelovanje medija, jer matematički izrazi, kojima se aproksimiraju obično takove krivulje, ne obuhvaćaju sve navedene utjecaje¹.

2 Opis metode

U cilju određivanja ponašanja polimernih materijala u uvjetima trajnog savojnog opterećenja konstruiran je jednostavan uređaj (slika 1), koji omogućuje izlaganje ispitivanog materijala raznim utjecajima okoline. Pripremljene i izmjerene

epruvete dimenzija 50 x 4 mm umeću se u nosače i opterećuju u sredini silom, koja se postiže postavljanjem odgovarajućih utega. Između nosača utega i epruvete smješten je precizan mjerni sat, na kojem se direktno očitava nastali progib f . Uređaj je načinjen od nehrđajućeg čelika, tako da se zajedno s postavljenim i opterećenim epruvetama, uranja u staklene kade napunjene odgovarajućim medijem. Staklene stijenke omogućuju direktno očitavanje nastalih progiba. Uz odgovarajuće osiguranje brtvljenja spremnika za medij moguće je ispitivanje i pri povišenim temperaturama. Na osnovi dobivenih podataka o progibu f (mm) i poznate debljine epruvete a (mm) primjenom izraza:

$$\epsilon = f a 0.375$$

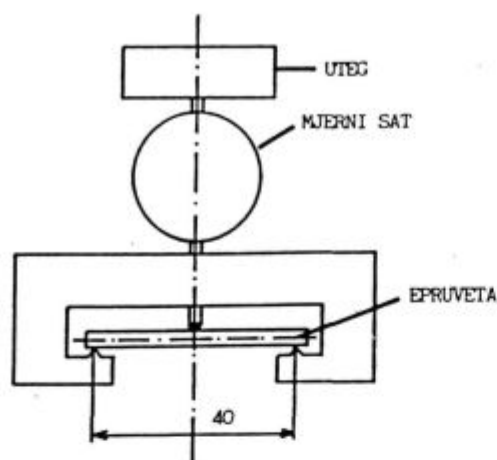
može se odrediti veličina rubnog istezanja ϵ izražena u postotku.

Opterećenje na savijanje, uz koje su provedena ispitivanja opisana u ovom radu, je složeno opterećenje, te je u cilju dobivanja uvida u raspodjelu napreznja provedeno fotoelastometrijsko ispitivanje² (slika 2).

3 Ispitivani materijali

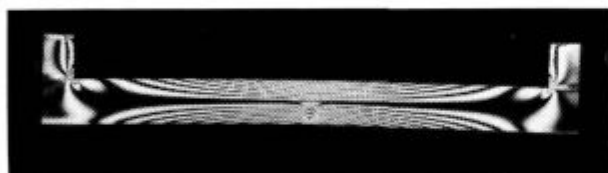
Da bi se ispitala osjetljivost i ponovljivost opisane metode za snimanje krivulja puzanja korišteni su srodni materijali iste

¹ Dr. Đurđica ŠPANIČEK
Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje
1000 Zagreb, I. Lučića 5, Croatia



Slika 1: Shematski prikaz uređaja za određivanje deformacijskog ponašanja polimera

Figure 1: Schematic representation of the device for determination of polymers deformational behaviour



Slika 2: Stvarna raspodjela naprezanja u fotoelastičnom modelu

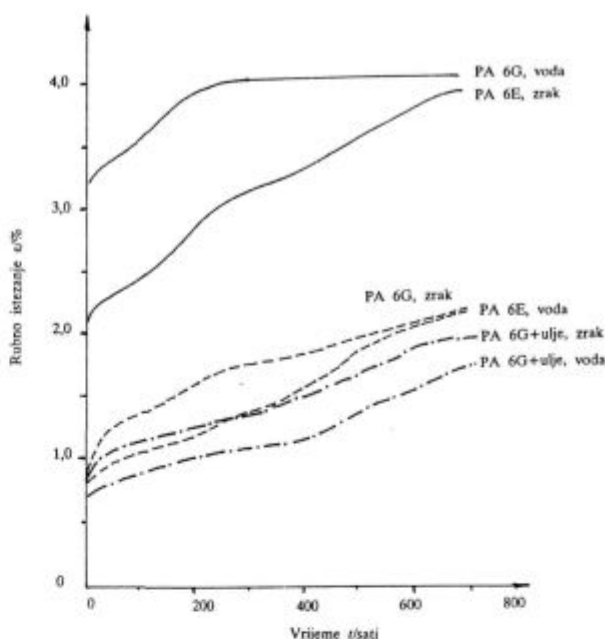
Figure 2: Real stress distribution in a photoelastic model

kemijske osnove (ϵ kaprolaktam), ali različitih svojstava zbog različitih morfoloških struktura uvjetovanih postupcima dobivanja (ekstrudiranje, lijevanje) i kondicioniranja. Ispitivani su slijedeći materijali: poliamid 6 ekstrudirani (PA 6E), poliamid 6 lijevani (PA 6G) i poliamid 6 lijevani uz dodatak fino dispergiranih kapi ulja (PA 6G+ulje). Ekstrudirani poliamid je prije ispitivanja kondicioniran do optimalnog sadržaja vlage od 3% uz naknadnu toplinsku obradu u cilju napuštanja zaostalih naprezanja. Relativno male dimenzije epruveta, koje se izrezuju iz posebno pripremljenih i kondicioniranih ploča, odabrane su zbog jednolične raspodjele apsorbiranog medija kroz presjek, što pojednostavljuje analizu utjecaja pri ispitivanju uz istovremeno mehaničko i kemijsko djelovanje.

4 Rasprava i ocjena rezultata

Ispitivanim materijalima snimljene su krivulje puzanja uz djelovanje savojnog opterećenja od 12 N/mm² na zraku i vodi kao okolnom mediju. Voda je odabrana kao medij zbog poznate osjetljivosti poliamida na vodu³. Određene krivulje puzanja prikazane su na slici 3.

Deformacijsko je ponašanje odraz strukturnih karakteristika ispitivanih poliamida, tako da su, usprkos istog kemijskog sastava i srodne morfološke strukture, te iste veličine opterećenja ustanovljeni različiti tijekovi krivulja puzanja. PA 6E pokazuje veće puzanje u vodi, dok PA 6G i PA 6G+ulje pokazuju veće puzanje na zraku. To je usko povezano s mogućnošću difuzije medija obzirom na morfološku strukturu ispitivanih poliamida. Poliamidi su djelomično kristalasti plastomeri sa sferulitnom nadmolekulnom strukturom, pa veličina i raspodjela sferulita znatno utječe na prisutnost slobodnih



Slika 3: Krivulje puzanja ispitivanih poliamida na zraku i u vodi

Figure 3: Creeping curves of the tested polyamides in air and water

volumena i njihovo premještanje u materijalu. Mehanička opterećenja djeluju na veze između, ali i u makromolekulama, a difundirani medij pojačava to djelovanje. Iako su snimke, dobivene svjetlosnim mikroskopom u polariziranoj svjetlosti, pokazale gotovo istu sferulitnu nadmolekulnu strukturu analizom tih slika analizatorom LECO 2001, ustanovljen je različiti raspored sferulita po veličini². Maksimum krivulje raspodjele veličine sferulita za PA 6G pomaknut je u odnosu na PA 6E prema manjim vrijednostima, što povoljnije utječe na svojstva. Zbog povoljnije morfološke strukture koeficijent difuzije manji je kod lijevanog poliamida bez i sa dodatkom ulja nego li za ekstrudirani poliamid. Razlika u vrijednostima PA 6G i PA 6G+ulje posljedica je prisutnosti kapljica ulja, koje smanjuju difuziju. Osim toga lijevani poliamidi nisu prije ispitivanja kondicionirani, pa voda kod tih materijala izaziva još i pozitivni efekt napuštanja naprezanja u početnom periodu djelovanja⁴.

5 Zaključak

Rezultati ispitivanja provedenih na srodnim materijalima iste kemijske osnove pokazuju da primjenjeni uređaj za određivanje deformacijskog ponašanja polimera uz djelovanje medija omogućuje ponovljivost i razlikovanje razmjerno finih promjena svojstava uslijed mehaničkog i kemijskog opterećenja.

6 Literatura

- J. Indof, D. Španiček, Z. Smolčić Žerdik, Š. Husić, Jednostavna metoda ispitivanja dugotrajnih mehaničkih svojstava polimera i polimernih kompozita, *Zbornik radova FSB XVI*, 85, 1992
- D. Španiček, Utjecaj medija na deformacijsko ponašanje poliamida 6, *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu 1994
- G. W. Ehrenstein, *Kunststoff-Schadensanalyse*, Carl Hanser Verlag, München 1992
- H. A. Stuart, *Physikalische Ursachen der Alterung von Kunststoffen, Alterung und Korrosion von Kunststoffen*, Verlag Chemie, Weinheim 1967

Polimerni kompoziti

Polymer Composites

M. Žigon¹, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Prispevek podaja kratek pregled polimernih kompozitov, posameznih vrst armatur in polimernih matric ter njihove značilnosti.

Ključne besede: polimerni kompoziti, armature, polimerne matrice, mehanske lastnosti

A short review of polymer composites, reinforcements, polymeric matrices, and their characteristics are presented.

Key words: polymer composites, reinforcements, polymeric matrices, mechanical properties

1 Uvod

Kaj je kompozit? Po splošni definiciji je to kombinacija dveh ali več materialov z različnimi lastnostmi. Ker pa se kompoziti največkrat uporabljajo kot konstrukcijski materiali, ožja definicija zajema le materiale, pri katerih je matrica oz. vezivo polimer, kovina ali keramika, armatura pa so materiali, ki se odlikujejo po visokih modulih in trdnostih; le-te lahko uporabljamo v različnih oblikah, kot so npr. vlakna, kosmiči, delci itd.

Polimerni kompoziti so anizotropni ali kvazi-izotropni materiali. Pri anizotropnih so lastnosti v različnih smereh različne (najboljše v smeri urejenosti vlaken), pri kvazi-izotropnih polimernih kompozitih pa kombinacija več slojev omogoča izotropijo v ravnini. Lastnosti polimernih kompozitov so odvisne od lastnosti uporabljenih materialov, razmerja med njimi, od geometrije izdelka, kjer je pomembna oblika, velikost, porazdelitev in orientacija armature, in od interakcij med komponentami na mejnih površinah.

Začetek sintetičnih polimernih kompozitov sega v leto 1908, ko so fenolne smole armirali s celuloznimi vlakni. Kasneje so se uporabljale v te namene tudi sečninske in melaminske smole, pravi razvoj pa se je začel po letu 1940 s tako imenovanim 'fiberglassom', tj. s poliestrom, armiranim s steklenimi vlakni, ki se še vedno uporablja kot konstrukcijski material. Naslednja prelomnica je leto 1960, ko se je začela skokovita rast porabe in intenziven razvoj polimernih kompozitov. Danes so polimerni kompoziti uveljavljeni inženirski materiali na različnih področjih: vesoljska in letalska tehnika, kjer je pomemben faktor znižanje mase na enoto proizvoda, vojaška tehnika, gradbeništvo, avtomobilska industrija, elektrotehnična industrija, geotehnične aplikacije, športna oprema itd. Njihova poraba stalno narašča, ker zaradi svojih značilnosti vedno bolj nadomeščajo klasične materiale.

V prispevku bo podan kratek pregled polimernih kompozitov, armatur, polimernih matric in njihove značilnosti.

2 Polimerni kompoziti

Pri polimernih kompozitih so najpogosteje uporabljene armature steklena, ogljikova in aramidna vlakna, veziva pa so

navadno duromeri, npr. epoksidne smole, nenasičeni poliestri ali fenolne smole, pa tudi nekateri plastomeri. S kombinacijo polimerne matrice in armature dobimo nov material - kompozit z odličnimi mehanskimi lastnostmi in odpornostjo proti različnim vplivom (kemijskim, temperaturnim, abraziji...) ter z daljšo obstojnostjo, kot jo imajo posamezne komponente kompozita. Vloga polimerne matrice je, da poveže vlakna med seboj (vlakna so navadno 50-krat močnejša in 20-150-krat bolj toga od matrice), da zmorejo prenašati obremenitve, hkrati pa jih tudi ščiti pred zunanjimi vplivi. Polimerne kompozite poleg nizke gostote odlikujejo tudi zelo dobre mehanske lastnosti, kot so npr. visoki specifični moduli, trdnost in žilavost. Razvoj na tem področju gre v smeri izboljšanja mehanskih in toplotnih lastnosti, kar naj bi dosegli s kombinacijami armatur in polimernih veziv z uporabo novih materialov oz. materialov z izboljšanimi lastnostmi.

Mehanske lastnosti polimernih kompozitov so primerljive ali včasih celo boljše od lastnosti kovin, predvsem zaradi njihove nizke gostote. **Slika 1**¹ prikazuje primerjavo specifičnih mehanskih lastnosti za kompozite z epoksidno smolo in različnimi vlakni, kjer lahko vidimo, da so lastnosti večine kvazi-izotropnih epoksidnih kompozitov boljše od izotropnih kovin.

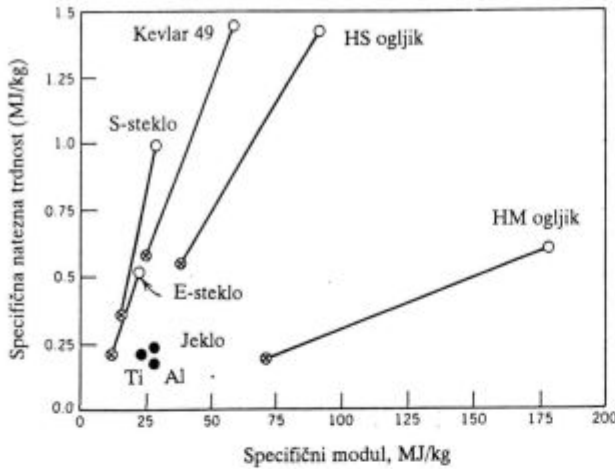
3 Armatura vlakna

Ker se za konstrukcijske kompozite največ uporabljajo armature v obliki vlaken v različnih izvedbah (posamična, v snopu, tkana), bo v tem prispevku poudarek na materialih, ki se uporabljajo za izdelavo vlaken. Najpogosteje se uporabljajo steklena, ogljikova in aramidna (beseda je izpeljanka iz besed aromatski poliamidi) vlakna, uporabljajo pa se tudi druga, kot so poliamidna, poliakrilna, poliestrška, polietilenska (linearni PE z ekstremno visoko molsko maso in veliko urejenostjo - Spectra), polieter-eterketonska (PEEK) itd. Uporabljajo se amorfni in kristalinični materiali (**slika 2**)⁴. Orientacija molekul armature vpliva na povečano aksialno trdnost.

3.1 Steklena vlakna

Proizvodnja teh vlaken je relativno enostavna, njihova cena pa primerno nizka, zato je to še vedno najpogosteje uporabljena armatura. Poznamo steklena vlakna različnih kvalitete; največ se uporablja borosilikatno steklo kvalitete E, z

¹ Dr. Majda ŽIGON
Kemijski inštitut
1000 Ljubljana, Hajdrihova 19



Slika 1: Primerjava specifičnih mehanskih lastnosti za polimerne kompozite z epoksidno smolo in različnimi vlakni: ○ - vlakna so orientirana v eni smeri, ⊗ - kvazi-izotropni kompoziti, • - kovinski materiali¹

Figure 1: Comparison of specific mechanical properties of polymer composites with epoxy resin and various reinforcement fibers: ○ - unidirectional composite, ⊗ - quasi-isotropic composite, • - bulk material¹

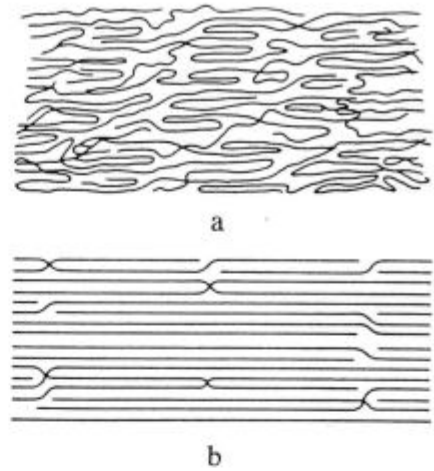
nizko električno prevodnostjo, manj steklo kvalitete S z visoko trdnostjo, ki je tudi dražje, druga pa niso tako pomembna. Vlakna imajo dobro natezno trdnost, relativno dobro duktilnost (do 2,5% raztezka), dobro odpornost proti udaru, vendar pa majhno togost (tabela 1)¹.

3.2 Ogljikova vlakna

Ogljikova vlakna so začeli zaradi visoke cene uporabljati nekoliko kasneje, v sedemdesetih letih, vendar njihova poraba vsa leta narašča. Izdelujejo jih s pirolizo in ciklizacijo nekaterih vlaken organskega izvora, največkrat iz poliakrilonitrila (PAN), tista slabše kvalitete pa iz celuloze ali katrana. Z izbiro surovin in tehnoloških parametrov postopka izdelave lahko kontroliramo strukturo ogljikovih vlaken in s tem njihove lastnosti (slika 3)².

Najpomembnejša so ogljikova vlakna z oznako HS - high strength, vlakna z veliko trdnostjo, in vlakna z oznako HM - high modulus, vlakna z visokim modulom elastičnosti (tabela 1)¹. Na Japonskem so pred kratkim razvili vlakna HM20 z modulom 200 GPa in s trdnostjo 2 GPa, katerih cena je že primerljiva ceni steklenih vlaken.

Zaradi izjemnih lastnosti se ogljikova vlakna uporabljajo v kombinaciji z epoksidnimi smolami kot konstrukcijski materiali predvsem v letalstvu. Ker imajo dobre mehanske lastnosti v



Slika 2: Orientacija polimernih molekul⁴; (a) polimer s kristaliničnimi in amorfni domenami ter (b) kristalinični Kevlar
Figure 2: Polymer chain orientation⁴; (a) conventional polymer with crystalline and amorphous domains and (b) crystalline Kevlar

širokem temperaturnem intervalu (do 2000°C), nizko gostoto in dobro odpornost proti kemikalijam, se uporabljajo tudi za kompozite s kovinskimi in keramičnimi matricami.

3.3 Aramidna vlakna

Aramidna vlakna imajo visoko stopnjo kristaliničnosti. Najbolj znan je Kevlar, tj. poli(p-fenilen tereftalamid). Vlakna se odlikujejo z nizko gostoto. Natezna trdnost in modul elastičnosti sta nižja kot pri ogljikovih vlaknih, duktilnost pa je večja (tabela 1)¹. Uporabljajo se tam, kjer je zahtevana odpornost proti udaru.

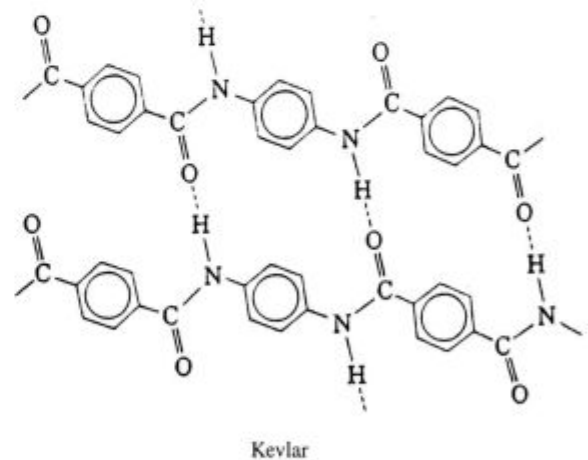
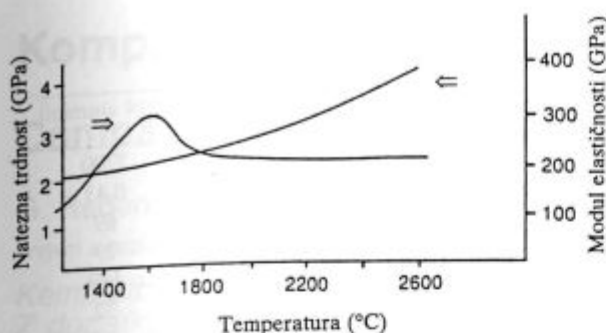


Tabela 1: Lastnosti armaturnih vlaken¹
Table 1: Fiber properties¹

Lastnost	E-steklo	S-steklo	HS ogljik	HM ogljik	Kevlar 29	Kevlar 49	PE Spectra ⁶
Premer, μm	3 - 20	9	6 - 8	7 - 9	12,1	11,9	27-38
Gostota, kg/m ³	2540	2490	1700 - 1800	1850	1440	1440	970
Natezna trdnost, GPa	2,4	4,5	3 - 4,5	2,4	3,5	3,6-4,1	2,6-3,3
Modul elastičnosti, GPa	72,4	85,5	234 - 253	345 - 520	59	124	117-172
Toplotna razteznost, 10 ⁻⁶ /°C	5,0	5,6	-0,5 (a)* 7 (r)	-1,2 (a)* 12 (r)	-2 (a) 58 (r)	-2 (a) 59 (r)	-
Toplotna prevodnost, W/(mK)	1,86	2,55	8-25 (a)	105 (a)	-	3,1	-

* a - aksialno, b - radialno



Slika 3: Vpliv temperature pirolize na natezno trdnost in modul elastičnosti ogljikovih vlaken²

Figure 3: Heat treatment temperature vs. tensile strength and modulus of elasticity for carbon fibers²

3.4 Hibridne kombinacije vlaken

Za konstrukcijske namene se lahko uporabljajo različne kombinacije vlaken: steklena - ogljikova, steklena - ogljikova - aramidna itd.

4 Polimerne matrice

Uporabljamo lahko duromere in plastomere. Poenostavljeno lahko rečemo, da uvrščamo v skupino plastomerov polimere z dolgimi verigami, ki so med seboj bolj ali manj povezane s šibkimi Van der Waalovimi silami in lahko drsijo; zato jih lahko toplotno obdelujemo in recikliramo. Duromeri so polimeri s krajšimi verigami, ki po zamreženju funkcionalnih skupin z dodatki zamreževal postanejo netopni in netaljivi - govorimo o tridimenzionalni polimerni mreži.

Za polimerne matrice se uporabljajo pretežno duromeri: epoksidne smole, poliestri, fenolne smole, poliimidi, cianatne smole (produkti fenolnih smol in cianatov ali cianuratov) itd. Zagotavljajo dobro odpornost proti kemijskim vplivom, dimenzijsko stabilnost in tudi dokaj visoke temperature uporabe. So krhki, tehnološki proces izdelave kompozitov pa je zahteven. Plastomeri niso tako dimenzijsko stabilni, vendar pa so bolj žilavi in odporni proti vlagi, njihova predelava je bolj enostavna. Nekatere lastnosti polimernih matric so zbrane v tabeli 2^{1,2,10}.

Staranje je poseben problem polimernih materialov. Pod različnimi zunanji vplivi, kot so npr. toplota, UV svetloba, kemijski vplivi, vlaga itd., ali kombinacija vplivov, se struktura polimerov zaradi razpada ali zamreženja časovno spreminja in s tem tudi njihove lastnosti.

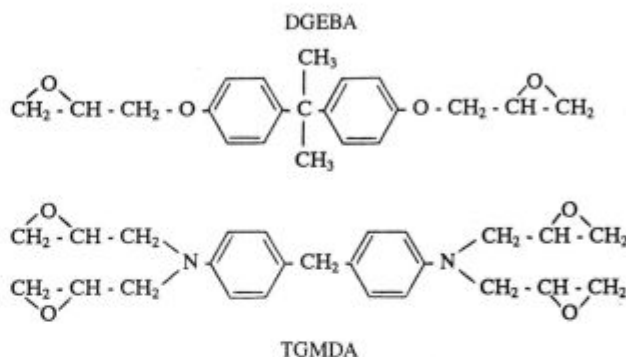
4.1 Duromerne matrice

4.1.1 Epoksidne smole

Epoksidne smole lahko uporabljamo v kombinaciji z vsemi vlakni - to pomeni, da je adhezija na vlakna dobra, zamrežujejo

se z majhnimi skrčki v primerjavi s poliestri in fenolnimi smolami, so dokaj termično stabilne (uporaba do 170°C v suhem in do 125°C v mokrem), imajo dobre električne lastnosti in so cenovno sprejemljive. Pomanjkljivosti: so krhke, absorbirajo vlago, s čimer so povezane spremembe lastnosti izdelkov. Žilavost epoksidnih smol se poveča z dodatkom kavčukov ali PEEK, ki se kemijsko vežejo na epoksidni obroč. Predelujejo se s postopki impregnacije, navijanja, poltruzije in s stiskanjem.

Najbolj znani epoksidni smoli sta diglicidileter bisfenola A (DGEBA), ki se uporablja v kombinaciji s steklenimi vlakni, in tetraglicidileter metilendianilina (TGMDA), ki se uporablja v kombinaciji z ogljikovimi vlakni.



4.1.2 Druge duromerne matrice

Poliestri se med zamreženjem precej skrčijo in so manj odporni proti atmosferilijam.

Fenolne smole so zelo krhke; uporabljajo se večinoma v kombinaciji z epoksidnimi smolami (epoksidni novolaki); temperatura uporabe do 225°C v suhem.

Bismaleimidi (BMI) - bolj toplotno stabilne smole kot epoksidi (uporaba do 260°C), vendar pa so tudi bolj krhke.

Poliimidi (PI) - toplotno bolj stabilne smole od BMI (do 350°C), so krhke.

4.2 Plastomerne matrice

Prednosti uporabe plastomerov v primerjavi z duromeri so naslednje: hitrejši in enostavnejši postopek izdelave, možnost recikliranja (uporaba odpadkov), kar je v današnjem času izredno pomembno, možnost popravila poškodovanih delov, čas skladiščenja prepregov ni omejen (to je pomemben omejitveni faktor pri duromerih), manjša absorpcija vlage. Pomanjkljivosti so: slabša adhezija na vlakna, slabša odpornost proti kemijskim vplivom in abraziji.

Postopki izdelave plastomernih polimernih kompozitov so odvisni od komponent sistema: stiskanje, navijanje, poltruzija, brizganje, ekstrudiranje itd.

Tabela 2: Lastnosti polimernih matric v primerjavi z aluminijem^{1,2,10}
Table 2: Properties of polymer matrices in comparison with aluminium^{1,2,10}

Lastnost	Duromeri				Plastomeri		Aluminij
	Epoksidne smole	Duromerni poliimidi	Poliestri	Fenolne smole	ABS	Nylon	
Gostota, kg/m ³	1150-1200	1430	1280	1500-1750	1050	1130-1150	2800
Natezna trdnost, MPa	55-130	55,8	45-90	45-59	17-62	48-83	450
Modul elastičnosti, GPa	2,8-4,2	3,2	2,5-4,0	5,5-8,3	0,7-2,8	1,0-2,7	70
Toplotna razteznost, 10 ⁻⁶ /°C	45-65	50,4	100-110	30-45	60-130	80-150	23
Toplotna prevodnost, W/(mK)	0,17-0,21	0,36	0,17-0,33	0,15-0,25	0,33	0,22-0,24	237

Tabela 3: Lastnosti kvazi-izotropnih kompozitov v primerjavi z aluminijem¹
Table 3: Properties of quasi-isotropic composites in comparison with aluminium¹

Lastnost	E-steklo-epoksidna smola	S-steklo-epoksidna smola	HS ogljik-epoksidna smola	Kevlar 49 - epoksidna smola	2024 aluminij
Gostota, kg/m ³	2100	2000	1600	1380	2700
Natezna trdnost, GPa	0,45	0,7	0,5-0,9	0,8	0,43
Modul elastičnosti, GPa	24	30	60	33	69
Toplotna razteznost, 10 ⁻⁶ /°C	12	10,8	1-3	-0,9-0,9	23
Toplotna prevodnost, W/(mK)	0,9	1,1	5	0,9	189
Žilavost pri prelomu, MPam ^{1/2}	15-30	20-30	11-25	30-38	32
Dovoljena napaka pri napetosti 400 MPa, mm	0,45-1,8	0,8-1,8	0,2-1,2	1,8-2,9	2,0

Najpomembnejši plastomeri za izdelavo polimernih kompozitov so: poliimidi (PI) v nezamreženi obliki, polieteterketon (PEEK), polifenilen sulfid (PPS), polietilensulfon (PES), polietilentereftalat (PET), polieterimid (PEI), polipropilen (PP), polietilen (PE) itd.

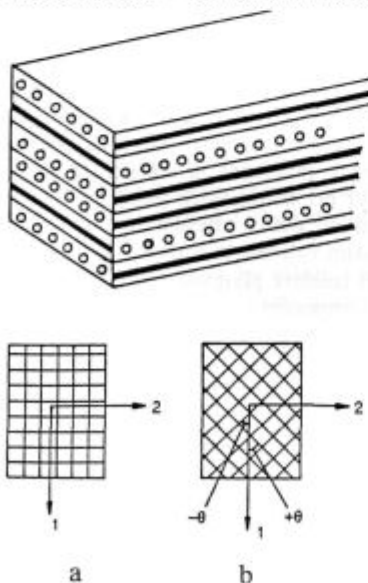
5 Lastnosti kompozitov

Lastnosti kompozitov so odvisne od komponent sistema in smeri orientacije armaturnih vlaken. Osnovni tip so anizotropni kompoziti, kjer so vlakna usmerjena v eno smer. Mehanske lastnosti so v smeri vlaken zelo dobre, pravokotno nanje pa slabe.

Pri večslojnih kompozitih vlakna v posameznih plasteh usmerimo pod različnimi koti glede na osnovno smer in s tem izboljšamo mehanske lastnosti tudi v drugih smereh - kvazi-izotropni kompoziti (tabela 3¹, slika 4²). Konstruiranje oz. načrtovanje sestave kompozitov je podprto z matematičnim modeliranjem pojavov v kompozitu, predvsem na mejnih površinah.

6 Smeri razvoja v prihodnosti

Cilj razvoja polimernih kompozitov so izotropni kompoziti, pri katerih bi bile lastnosti v vseh smereh enake, kar naj bi



Slika 4: Shematični prikaz večslojnega kompozita²; (a) prečna plast in (b) plast pod kotom

Figure 4: Schematic representation of a multi-layer composite²; (a) cross-ply and (b) angle-ply

med drugim dosegli tudi s skrbnim konstruiranjem kompozitov. Razvoj poteka na različnih področjih:

Izboljšanje lastnosti vlaken: na tem področju je še veliko rezerve, ker so praktične vrednosti trdnosti vlaken mnogo nižje od teoretično predvidenih vrednosti.

Razvoj polimernih matric (veziv): razvoj gre v smeri toplotno bolj stabilnih polimerov¹¹, vendar pa staranje polimernih materialov omejuje njihov izbor.

Tridimenzionalne ojačitve: poskusi grede v smeri iskanja novih armaturnih materialov oz. materialov z izboljšanimi lastnostmi, novih načinov tkanja in orientiranja manjšega dela vlaken v smeri izven ravnine.

In-situ ojačitve: vlakna oz. toge paličaste strukture naj bi nastale v matrici istega ali drugega polimera; to so t.i. 'molekularni kompoziti'. Poskusi potekajo s polimeri s tekočerkristalnimi lastnostmi (npr. polifenilen-benzobistiazoli in polifenilen-benzobisoksazoli).

Izboljšani in novi postopki predelave: upoštevanje kinetičnih parametrov pri zamreževanju duromerov.

Vplivi obremenitev na daljše časovno obdobje: to področje zahteva še veliko študija. Varno trajnost kompozita bo mogoče napovedati z diagnostičnimi tehnikami še takrat, ko bomo zadovoljivo razložili procese nastajanja poškodb (razpok).

Standardizacija in avtomatizacija: pričakujemo, da lahko tudi urejenost tega področja prispeva k izboljšanju kvalitete polimernih kompozitov.

7 Literatura

- F. P. Gerstle, Jr., *Composites, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 3, Ed. J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1985, 776-820
- L. Hollaway, *Polymer Composites for Civil and Structural Engineering*, Chapman & Hall, London, 1993
- Commercial Opportunities for Advanced Composites, *ASTM Special Technical Publication 704*, Philadelphia, 1980
- Engineered Materials Handbook*, Vol. 1, Composites, American Society for Metals, Metals Park, USA, 1987
- Engineers' Guide to Composite Materials*, American Society for Metals, Metals Park, USA, 1987
- Reference Book for Composites Technology*, Vol. 1, S. M. Lee (Ed.), Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, USA, 1989
- L. Kosec, *Kompoziti, Kovine, zlitine, tehnologije*, 28, 1994, 19-24
- Vlaknima ojačani polimerni kompoziti, Bled, 1989, *Zbornik radova*, Društvo plastičarja i gumaraca, Zagreb
- Vlaknima ojačani polimerni kompoziti, Zagreb, 1991, *Zbornik radova*, Društvo plastičarja i gumaraca, Zagreb
- E. V. Thompson, *Thermal Properties, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 16, Ed. J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1989, 711-747
- R. D. Deanin, *Advances in Polymer Matrix Composites, Trends in Polymer Science*, 1, 1993, 218-222

Kompatibilizacija polipropilenskih mešanic

Compatibilization of Polypropylene Blends

G. Radonjič¹, V. Musil, Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Kompatibilizacija je učinkovita metoda modificiranja nemešljivih polimernih mešanic. Z dodatkom majhnih količin izbranega blokkopolimera lahko dobimo polimerne zlitine s stabilno morfologijo in dobro medfazno adhezijo, kar omogoča bistveno izboljšavo nekaterih fizikalnih lastnosti. V prispevku predstavljamo rezultate raziskav kompatibilizacije mešanice polipropilena (PP) s polistirenom (PS). Kot kompatibilizatorja smo uporabili stirenska blokkopolimera in proučevali njun vpliv na morfologijo in mehanske lastnosti PP/PS mešanic.

Ključne besede: polimerne mešanice, kompatibilizacija, polipropilen, polistiren, stirenski blokkopolimeri

Compatibilization is very effective method for modification of immiscible polymer blends. Addition of small quantities of chosen block copolymer can stabilize morphology and enables good interfacial adhesion of immiscible phases what results in significant improvements in some physical properties of such polymer alloys. In the present paper the influence of styrenic block copolymers as compatibilizers on the morphology and mechanical properties of immiscible polypropylene/polystyrene blends is discussed.

Key words: polymer blends, compatibilization, polypropylene, polystyrene, styrenic block copolymers

1 Uvod

Polimerne mešanice predstavljajo znaten delež v proizvodnji različnih polimernih materialov¹. Razlogi za vse večjo uporabo polimernih mešanic so, na eni strani, ekonomski, po drugi strani pa lahko s primerno kombinacijo različnih polimerov dobimo materiale s povsem specifičnimi in izboljšanimi lastnostmi.

Fizikalne lastnosti polimernih mešanic niso odvisne le od lastnosti posameznih sestavin, temveč tudi od morfologije in medfazne adhezije. Večina polimernih parov je zaradi velike napetosti na meji faz med sestavinami mešanice v talini s termodinamskega vidika nemešljivih². To vodi do nestabilne in nekontrolirane fazne morfologije in slabe medfazne adhezije v trdnem stanju, kar pogojuje slabe mehanske lastnosti. Takšne nemešljive polimerne mešanice je možno modificirati z različnimi metodami kompatibilizacije. Kompatibilizacija, v širšem pomenu, pomeni katerikoli fizikalni ali kemijski proces, ki stabilizira (preprečuje ločevanje) polimerne mešanice³. Med kompatibilizacijske metode prištevamo kokristalizacijo, zamreževanje disperzne faze, dodatek kotopila, uporabo vi-sokega striga, vpliv specifičnih interakcij, IPN tehnologijo⁴. V ožjem pomenu besede se pojem kompatibilizacija nanaša predvsem na dodatek različnih blokkopolimerov in na t.i. reakcijsko kompatibilizacijo. Velika večina znanstvenih objav s področja kompatibilizacije polimernih mešanic se nanaša prav na ti dve metodi^{2,5-7}.

Primerno izbran kompatibilizator se locira na fazni meji nemešljivih faz in tvori tam medsoj. To povzroči zmanjšanje medfazne napetosti, kar vodi do nastanka izredno fine disperzije ene faze v drugi. Poleg tega se bistveno izboljša adhezija med fazama. Tako nastala disperzija je tudi bolj stabilizirana proti koalescenci. Taki učinki lahko povzročijo znatno izboljšanje mehanskih lastnosti tako modificiranih nemešljivih mešanic. Kompatibilizatorje lahko dodajamo posebej ali pa nastajajo "in situ" med mešanjem polimerov⁸. V zadnjem primeru ima kompatibilizator vsaj en blok po kemijski sestavi identičen z eno od faz, kar omogoča učinkovito lociranje na fazni meji.

V prispevku omenjamo nekatere primere kompatibilizacije polipropilenskih (PP) mešanic in predstavljamo rezultate proučevanja kompatibilizacije mešanice PP s polistirenom (PS). Proučevali smo dodatek stirenskih blokkopolimerov na morfologijo in mehanske lastnosti PP/PS mešanic.

2 Kompatibilizirane polipropilenske mešanice

Razen uporabe v obliki homopolimera ali kopolimerov je možno razširiti izbiro materialov na podlagi PP tudi s pripravo mešanic z različnimi polimeri ali kopolimeri, kakor tudi s kompoziti^{9,10}. Vendar pa so zaradi nepolarnosti PP verig interakcije v mešanicah z drugimi plastomeri šibke, kar se odraža predvsem v poslabšanju mehanskih lastnosti.

Kompatibilizacija PP mešanic v ožjem smislu temelji na dodajanju različnih blokkopolimerov ali na funkcionalizaciji PP verig in s tem možnostjo nastajanja blokkopolimerov med kompaundiranjem. V zadnjih letih potekajo intenzivne raziska-

¹ Mag. Gregor RADONJIČ, dipl.inž.kem.tehn.
Inštitut za tehnologijo,
Ekonomsko-poslovna fakulteta Maribor
2000 Maribor, Razlagova 14

ve kompatibilizacije mešanice PP s poliamidi¹¹⁻¹³. Kot kompatibilizatorji za ta sistem so posebno primerni z malein anhidridom funkcionalizirani PP ali stirenski triblokkopolimeri. Takšne kompatibilizirane polimerne mešanice imajo izrazito izboljšano zarezno udarno žilavost glede na čiste komponente in jih je moč dobiti v komercialni obliki. Z reakcijsko kompatibilizacijo so sicer krhkim mešanicam PP s polietilenom (PE) uspeli povečati vrednost udarne žilavosti za 54% brez bistvenega poslabšanja nateznega modula elastičnosti¹⁴. V prihodnosti je pričakovati več raziskav kompatibilizacije mešanic PP in tekočih polimernih kristalov¹⁵.

Zanimive rezultate lahko pričakujemo v mešanicah PP z amorfniimi polimeri, na primer s PS. Kombinacija razteznega, relativno žilavega PP in krhkega, vendar togega PS predstavlja možnost izboljšanja mehanskih in predelovalnih lastnosti glede na homopolimere, kakor tudi povečanje kemijske obstojnosti. Podobno velja za mešanico PE s PS¹⁶, ki pa je v primerjavi s PP/PS mešanico bolje raziskana^{5,17}. Vendar je takšne izboljšane lastnosti možno doseči le z učinkovito modifikacijo medfazne površine nemešljive PP/PS mešanice. Kombinacija duktilni/krhki polimer lahko privede do sinergističnih učinkov in izboljšanih mehanskih lastnosti, kot na primer v primeru mešanice poliamida s stiren/akrilonitrilom ali polikarbonata s poli(metil-metakrilatom)¹⁸.

Raziskave PP/PS mešanic so bile usmerjene predvsem v proučevanje njihovih termičnih lastnosti, saj predstavlja ta sistem idealni primer za študij vpliva amorfne komponente na kristalizacijo delno kristalnega polimera^{19,20}. Malo je objav s področja kompatibilizacije PP/PS mešanic in vpliva vrste in količine kompatibilizatorja na morfologijo in mehanske lastnosti. Raziskava, ki jo je opravil Bartlett s sodelavci²¹, je pokazala povečanje udarne žilavosti in bistveno povečanje raztezka pri pretrgu ob hkratnem znižanju natezne trdnosti ter nateznega modula elastičnosti. Vendar uporabljena količina poli(stiren-b-etilen-co-butilen-b-stirena) (SEBS) kot kompatibilizatorja (20 m.-%) najverjetneje že vključuje učinek modifikacije udarne žilavosti s kavčuki²². Podobno velja za rezultate Okamota in sodelavcev, ki so uporabili kot kompatibilizatorje etilen/propilenski in stirenski kavčuk ter kombinacijo obeh²³. Omeniti velja še študij morfoloških²⁴, reoloških in predelovalnih lastnosti binarnih in kompatibiliziranih PP/PS mešanic²⁵. V obeh primerih so kot kompatibilizator uporabili kopolimer PP in PS. Dodatek 5 m.-% SEBS k mešanici PP/PS z enakimi masnimi deleži PP in PS, je povzročil trikratno povečanje udarne žilavosti glede na nekompatibilizirano mešanico. Ta se je po vrednosti približala PS s povečano udarno žilavostjo (PS-HI)²⁶.

V raziskavah smo se odločili za uporabo komercialnih stirenskih blokkopolimerov kot kompatibilizatorjev za PP/PS mešanice z različnimi masnimi deleži sestavin. Uporabljeni blokkopolimeri imajo polistirenske segmente, ki so po kemijski sestavi identični homopolimeru PS in etilen/propilenske oziroma butadienske segmente, pri katerih se lahko pričakuje določena kompatibilnost s PP^{5,9,27}. Takšna sestava blokkopolimerov lahko vodi do dobrih kompatibilizacijskih učinkov.

3 Eksperimentalni del

3.1 Uporabljeni materiali

Za pripravo binarnih in ternarnih (kompatibiliziranih) PP/PS mešanic smo uporabili naslednje materiale:

- polipropilen Daplen BM 55 (ÖMV); MFI=0,4g/10min;

- polistiren PS-GP 678E (DOKI); $\rho=1,05\text{g/cm}^3$, MFI=11g/10min;
- blokkopolimer poli(stiren-b-etilen-co-propilen)(SEP) Kraton GX-1701; razmerje stiren/kavčuk 37/63, $\rho=0,92\text{g/cm}^3$;
- blokkopolimer poli(stiren-b-butadien-b-stiren)(SBS) Kraton D-1102 CS, razmerje stiren/kavčuk 29/71, $\rho=0,94\text{g/cm}^3$.

3.2 Priprava mešanic

Binarne mešanice PP/PS s sestavami 80/20 in 60/40 ter ternarne mešanice PP/PS/SEP in PP/PS/SBS s 5 m.-% kompatibilizatorja (masno razmerje PP in PS je bilo enako kot pri binarnih mešanicah) smo pripravili v Brabenderjevem gnetilniku pri temperaturi 200°C in vrtilni frekvenci rotorja 50min⁻¹. Vzorce smo gnetli 10 min. Po ohladitvi na sobno temperaturo smo jih zmelili v Brabenderjevem mlinu. Meljavo smo nato stisnili v plošče debeline 4mm z laboratorijsko stiskalnico. Temperatura grelnih plošč je bila 220°C, tlak 100 bar, čas stiskanja 20 min. Nato smo plošče hladili na zraku do sobne temperature.

3.3 Metode preiskav

Morfološke lastnosti

Morfološke preiskave smo opravili z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) Jeol JSM-840 A pri povečavi 1000-krat in pospeševalni hitrosti 10kV. Vzorce smo predhodno prelomili v tekočem dušiku in prelomno površino napršili z zlatom.

Mehanske lastnosti

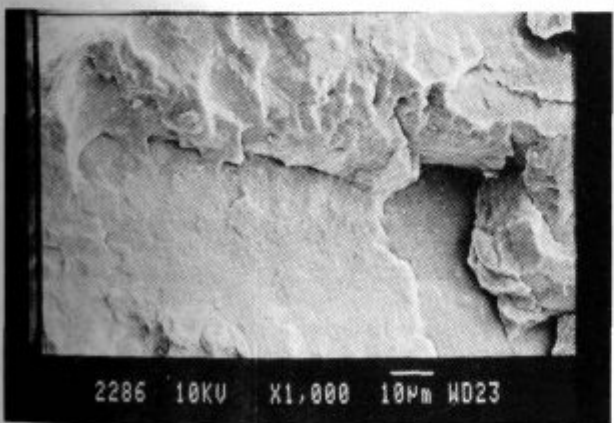
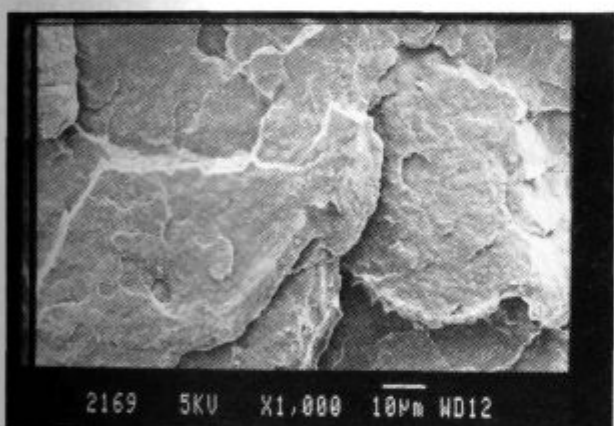
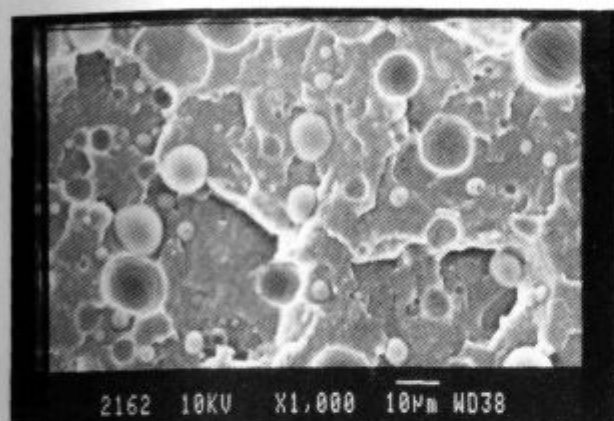
Mehanske lastnosti smo proučevali z merjenjem zarezne udarne žilavosti. Meritve smo opravili na aparatu Frank z udarnim kladivom po Charpyju pri temperaturi 23°C (DIN 53453).

4 Rezultati in diskusija

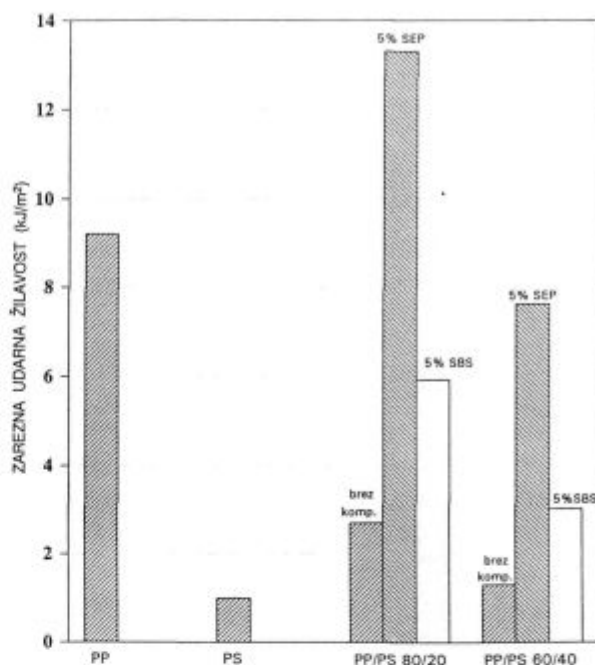
Morfologija nekompatibiliziranih mešanic PP/PS je značilna za nemešljive polimerne pare s sferičnimi dispergiranimi delci PS in šibko medfazno adhezijo (slika 1a). Vidna je tudi precejšnja polidisperznost delcev, kar je med drugim tudi posledica koalescence. To velja za sestavo z masnim razmerjem 80/20 kot tudi za sestavo z masnim razmerjem 60/40. Že relativno majhen dodatek SEP (5 m.-%) bistveno spremeni morfologijo PP/PS mešanice. Premer delcev dispergirane PS se zmanjša pod 1 μm in delci so približno enakih velikosti (slika 1b). Podoben učinek zmanjšanja velikosti delcev dispergirane PS je opazen tudi pri dodatku SBS (slika 1c). Vendar so v tem primeru delci PS večjega premera kot v primeru dodatka enake količine SEP. Tudi medfazne adhezije je slabša. Eden od razlogov je najverjetneje manjša kompatibilnost butadienskih segmentov SBS s PP v primerjavi z etilen/propilenskiimi segmenti SEP. Na učinkovitost kompatibilizatorjev pa lahko v veliki meri vpliva tudi njihova molska masa oziroma molska masa posameznih blokov^{2,5}.

Morfologija polimernih mešanic ima ključno vlogo pri njihovih mehanskih lastnostih. Na sliki 2 prikazujemo primerjavo vrednosti zarezni udarnih žilavosti nekompatibiliziranih in kompatibiliziranih PP/PS mešanic. Prikazani sta tudi vrednosti za čisti PP in PS. Zaradi slabe medfazne adhezije so binarne mešanice PP/PS zelo krhke. Dodatek 5 m.-% SEP bistveno

izboljša zarezno udarno žilavost PP/PS mešanice. Še posebej je ta učinek očiten pri sestavi z masnim razmerjem 80/20, kar je razumljivo, saj le-ta vsebuje manj krhkega PS. Večja medfazna površina delcev dispergirane faze in boljša medfazna adhezija omogočata izboljššan prenos napetosti v materialu. Zaradi manjše kompatibilnosti segmentov je takšen učinek manj očiten ob dodatku SBS. Zanimivo je, da je vrednost zrezne udarne žilavosti v primeru mešanice PP/PS 80/20 kompatibilizirane s SEP po absolutni vrednosti sicer višja kot v primeru, ko je masno razmerje med PP in PS 60/40, vendar ima slednja višje procentualno izboljšanje glede na nekompatibilizirano PP/PS mešanico.



Slika 1: SEM posnetki morfologij mešanice PP/PS 80/20: (a) brez kompatibilizatorja, (b) s 5 m.-% SEP, (c) s 5 m.-% SBS
Figure 1: Scanning electron micrographs of blend PP/PS 80/20; (a) no compatibilizer, (b) with 5wt.-% SEP, (c) with 5wt.-% SBS



Slika 2: Zarezna udarna žilavost homopolimerov, nekompatibiliziranih in kompatibiliziranih PP/PS mešaníc

Figure 2: Notched impact strength of homopolymers, noncompatibilized and compatibilized PP/PS blends

4 Sklepi

Kompatibilizacija nemešljivih polimernih PP/PS mešaníc s stirenskimi triblok kopolimeri omogoča proizvodnjo materialov z bistveno izboljšano zrezno udarno žilavostjo glede na binarne mešanice in na čiste komponente (v primeru višje vsebnosti PP). Razlog za to je učinkovanje blokkopolimerov na fazni meji nemešljive mešanice. Kompatibilizator zniža napetost na fazni meji, kar povzroči zmanjšanje delcev dispergirane faze ob hkratnem izboljšanju medfazne adhezije. Še posebej učinkovit je triblok kopolimer poli(stiren-b-etilen-co-propilen) (SEP).

Na učinkovitost blokkopolimerov kot kompatibilizatorjev binarnih polimernih mešaníc vpliva več dejavnikov, najpomembnejši so vsekakor kemijska sestava sestavin polimerne mešanice in njuno masno razmerje, tip kompatibilizatorja, molska masa kompatibilizatorja, molske mase posameznih blokov kopolimera itn. Študij teh dejavnikov omogoča proizvesti materiale z optimalnim profilom lastnosti.

5 Literatura

- L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, 1990, 1
- D. R. Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, Vol.1, Academic Press Inc., New York, 1978
- L. A. Utracki, *Intern. Polym. Proc.*, 2, 1987, 1
- vir pod 1, str. 124
- R. Fayt, R. Jerome, P.Teyssié, *Interface Modification in Polymer Blends*, v *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, Ch. 2, ACS Symposium Series, Washington DC, 1989
- M. Xanthos, S. S. Dagli, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1991, 929
- N. C. Liu, W. E. Baker, *Adv. Polym. Techn.*, 11, 1992, 249
- J. G. Bonner, P. S. Hope, *Compatibilization and Reactive Blending*, v *Polymer Blends and Alloys*, Ed. by M. J. Folkes, P. S. Hope, Blackie Academic Prof., London etc., 1993, 46

- ⁹ J. Karger-Kocsis, *Polypropylene-Structure, Blends and Composites*, Vol.2, Chapman and Hall, London etc., 1994
- ¹⁰ V. Musil, G. Radonjič, Polimerne mešanice na podlagi polipropilena, *Zbornik referatov s posvetovanja PLAGKEM'95*, Maribor, april, 1995, II-5/1-7
- ¹¹ R. Mülhaupt, J. Rösch, *Kunststoffe*, 84, 1994, 1153
- ¹² J. Rösch, R. Mülhaupt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 14, 1993, 503
- ¹³ R. M. Holsti-Miettinen, J. V. Seppala, O. T. Ikkala, I. T. Reima, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 1994, 395
- ¹⁴ P. Cheung, D. Suwanda, S. T. Balke, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1990, 1063
- ¹⁵ A. Datta, H. H. Chen, D. G. Baird, *Polymer*, 34, 1993, 759
- ¹⁶ H. Hönl, *Kunststoffe*, 80, 1990, 706
- ¹⁷ D. Heikens, N. Hoen, W. Barentsen, P. Piet, H. Ladan, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 62, 1978, 309
- ¹⁸ J. C. Angola, Y. Fujita, T. Sakai, T. Inoue, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 26, 1988, 807
- ¹⁹ M. Mucha, *Coll. Polym. Sci.*, 264, 1986, 859
- ²⁰ O. O. Santana, A. J. Müller, *Polym. Bull.*, 32, 1994, 471
- ²¹ D. W. Bartlett, D. R. Paul, J. W. Barlow, *Modern Plastics*, December, 60, 1981
- ²² Vir pod 2, Vol.2, Ch.13, 63
- ²³ K. T. Okamoto, A. J. Denicola, M. C. T. Huang, M. VanCleveubergen, *SPE ANTEC'93*, 2103, 1993
- ²⁴ L. DelGuidice, R. E. Cohen, G. Attalla, F. Bertinotti, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1985, 4305
- ²⁵ M. C. T. Huang, C. H. Wei-Berk, D. Done, *SPE ANTEC'93*, 700, 1993
- ²⁶ T. Appleby, F. Cser, G. Moad, E. Rizzardo, C. Stavropoulos, *Polym. Bull.*, 32, 1994, 479
- ²⁷ A. K. Gupta, S. N. Purwar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1984, 1079

Določanje lastnosti tripsina, imobiliziranega na površino membrane iz celuloznega acetata

Properties Determination of Trypsin, Immobilized on the Surface of Cellulosic Acetate Membrane

A. Kranjc¹, Č. Stropnik, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

V prispevku je opisana metoda kovalentne imobilizacije tripsina na površino asimetrične porozne membrane iz celuloznega acetata. Določene so pretočne lastnosti in debeline membrane pred imobilizacijo encima in po njej, aktivnost tripsina v raztopini in lastnosti tripsina v območju pH od 2 do 12. Potek hidrolize površine membrane smo potrdili s primerjavo ATR spektrov pred hidrolizo in po njej. Aktivnost imobiliziranega tripsina smo določili z Anson-ovo metodo in jo primerjali z aktivnostjo tripsina v raztopini.

Ključne besede: imobilizacija, membrana, tripsin, aktivnost

In this paper the method for covalent immobilization of Trypsin on the surface of asymmetric porous membrane from cellulosic acetate is described. Flux properties and thickness of the membranes before and after immobilization have been determined. Activity of the Trypsin in the solution and the properties of the Trypsin in pH range from 2 to 12 have been estimated. Hydrolysis of the surface of membrane has been confirmed by comparison the ATR spectrum before and after hydrolysis. The activity of immobilized Trypsin has been determined by using Anson procedure and it has been compared with the activity of Trypsin in the solution.

Key words: immobilization, membrane, Trypsin, activity

1 Uvod

Imobilizacija je lokalizacija molekul encima v procesu katalize. Poznana je vrsta imobilizacijskih metod^{1,2}, med katerimi je kovalentna vezava eksperimentalno najzahtevnejša.

Imobilizacija tripsina na površino membrane iz celuloznega acetata (CA) poteka v več stopnjah³. Najprej membrano površinsko hidroliziramo z NaOH (slika 1.a), pri tem nastajajo hidroksilne skupine celuloze, ki so sposobne reagirati

z aktivirajočim reagentom. Kot aktivirajoči reagent uporabimo triklortriazin (TCT). Nukleofilna aromatska substitucija hidroksilne skupine z enim klorovim atomom triazinskega obroča poteče v nekaj minutah pri sobni temperaturi (slika 1.b). Zamenjava drugega klorovega atoma poteče le z močnejšimi nukleofili, kot je npr. -NH₂ skupina proteinov (slika 1.c).

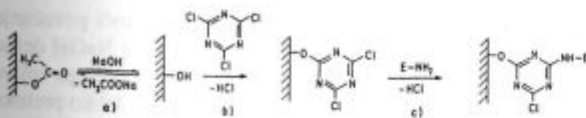
2 Eksperimentalno delo

Imobilizacija tripsina na površino celulozno acetatne membrane

Asimetrično porozno membrano iz celuloznega acetata (CA) smo pripravili z mokrim procesom fazne inverzije⁴ iz raztopine CA (14,8% CA, 63% acetona, 2,3% Mg(ClO₄)₂, 19,9% H₂O). Debelina nanosa je bila 0,25 mm, kot netopilo smo uporabili deionizirano vodo pri sobni temperaturi.

Površino membrane smo 30 minut hidrolizirali z 0,1 M NaOH in jo spirali s 1000 ml deionizirane vode eno uro pri sobni temperaturi. Uspešnost hidrolize smo ugotovili s primerjavo ATR spektrov površine membrane pred hidrolizo in po njej (Perkin-Elmer, model 1600 FT-IR). Nato smo površino membrane kondicionirali s topli padajoče polarnosti; uporabili smo metanol (50 ml, 20 min), butanol (50 ml, 20 min) in benzen (50 ml, 20 min).

Za aktivacijo površine membrane smo uporabili 50 ml nasičene raztopine s-triklorotriazina v benzenu. Aktivacija je po-



Slika 1: Imobilizacija tripsina na površino membrane iz CA:

- hidroliza površine membrane iz CA
- aktivacija površine membrane s TCT
- kovalentna imobilizacija encima

Figure 1: Immobilization of Trypsin on the surface of CA membrane:

- hydrolysis of the surface of CA membrane
- activation of the membrane surface by TCT
- covalent immobilization of the enzyme

¹ Andreja KRANJC, dipl.inž.kem.tehn.
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
Univerza v Mariboru
2000 Maribor, Smetanova 17

tekala eno uro pri sobni temperaturi, nato smo membrano ponovno spirali z deionizirano vodo (1000 ml, 120 min, T = 0°C).

Na površino membrane smo ob mešanju nalili 50 ml raztopine tripsina (0,118 g/ 250 ml) v 0,001 M HCl. Reakcijo imobilizacije smo vodili eno uro, nato smo membrano spirali z deionizirano vodo dve uri (1000 ml) in z 0,09% NaCl (6 x 1000 ml) šest dni.

Določitev pretokov in debelin membran

Pretočne lastnosti membrane brez imobiliziranega encima, membrane po hidrolizi z NaOH in membrane po imobilizaciji tripsina smo izmerili v ultrafiltracijski celici (Amicon) z volumnom 350 ml pri tlaku 2 bar.

Izmerili smo tudi debeline membrane po posameznih stopnjah reakcije z merilnikom nemagnetnih prevlek na feromagnetnih podlagah (Seltron HD 1).

Določitev pH odvisnosti aktivnosti topnega tripsina

Za določitev aktivnosti topnega tripsina v odvisnosti od pH raztopine (Anson-ova metoda⁵) smo uporabili naravni substrat kazein. Tripsin razgrajuje kazein na produkte, ki so topni v trikloroacetni kislini in absorbirajo svetlobo pri 280 nm.

Ig kazeina smo raztopili v 100 ml puferne raztopine in segrevali na vreli vodni kopeli 15 minut. Za vrednosti pH od 1,98 do 5,02 smo uporabili pufer Britton in Robinson, za vrednosti pH od 6 do 10 Clark-Lubs-ov in za pH 11 in 12 Kolthoff-ov pufer⁶. K 1 ml raztopine kazeina smo dodali 1 ml raztopine

tripsina v 0,001 M HCl (c = 0,225 mg/ml) in inkubirali 20 minut pri temperaturi 35°C. Reakcijo smo prekinili z dodatkom 3 ml 5% vodne raztopine trikloroacetne kisline. Nastalo oborino nerazgrajenega kazeina smo po tridesetih minutah odstranili s centrifugiranjem (20 min, 1300 obratov/min). Bistri raztopini smo izmerili absorbanco pri 280 nm (Perkin-Elmer, model 552 UV-VIS).

Določitev aktivnosti topnega tripsina pri optimalni vrednosti pH

Za določitev aktivnosti topnega tripsina pri optimalni vrednosti pH smo uporabili Anson-ovo metodo⁵, opisano zgoraj, le da smo raztopino kazeina pripravili v fosfatnem pufru s pH = 7,6 in da smo k 1 ml raztopine kazeina dodali 1 ml raztopine tripsina različnih koncentracij.

Določitev aktivnosti imobiliziranega tripsina

Aktivnost imobiliziranega encima smo določili z delno modificirano Anson-ovo metodo. K 5 ml raztopine kazeina smo dodali 5 cm² membrane z imobiliziranim tripsinom. Reakcija je tekla dva dni pri 35°C. Pred njeno prekinitvijo smo membrano z vezanim encimom odstranili iz reakcijske zmesi.

3 Rezultati in diskusija

Hidroliza površine membrane je prva stopnja imobilizacije tripsina, zato je pomembno, da poteče v zadostnem obsegu. Reakcijo smo potrdili s primerjavo ATR spektrov površine CA membrane pred hidrolizo in po njej, prikazanih na **sliki 2**.

Pojavljanje karakterističnega traku -OH skupine pri 3371,6 cm⁻¹ je dokaz, da je hidroliza potekla.

Primerjava pretočnih lastnosti in debelin nemodificirane membrane, membrane po hidrolizi in membrane po imobilizaciji je podana v **tabeli 1**.

Tabela 1: Primerjava pretokov in debelin membran
Table 1: Comparison of the flux and thickness of the membranes

membrana	debelina (l/m ² h)	debelina (µm)
nemodificirana	28,9	78,8
po hidrolizi	100,0	53,0
po imobilizaciji	95,2	65,7

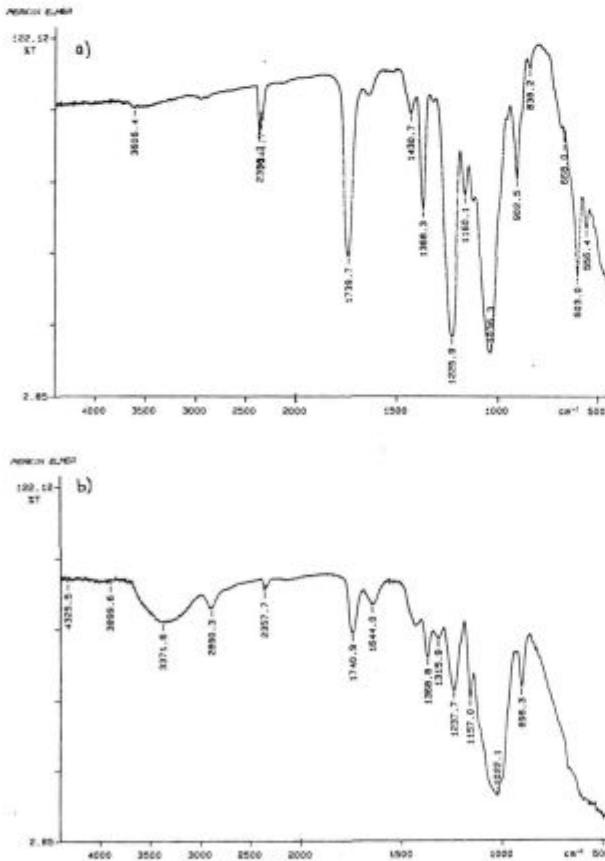
Hidroliza površine membrane z NaOH povzroči povečanje pretokov skozi membrano in njeno stanjšanje, saj NaOH delno raztaplja CA. Proces imobilizacije tripsina nima večjega vpliva na pretočne lastnosti in debelino membrane, zato lahko preteko skozi membrano zmanjšamo s skrajšanjem časa hidrolize.

Rezultati določitve pH odvisnosti aktivnosti tripsina so prikazani na **sliki 3**.

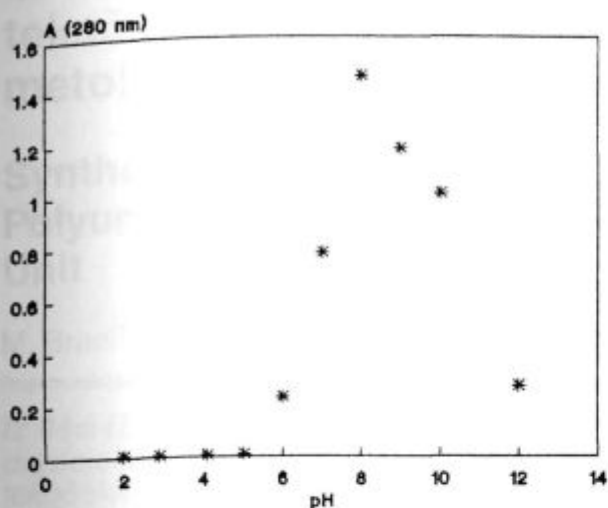
Ugotovili smo, da leži pH optimum delovanja tripsina med 7 in 8, kar se ujema s podatki iz literature⁷. Pri optimalni vrednosti pH smo določili aktivnost tripsina v raztopini iz umeritvene krivulje, prikazane na **sliki 4**, z ekstrapolacijo vrednosti na začetno hitrost reakcije.

Iz **slike 4** izračunamo, da 1 mg tripsina vsebuje 0,4 TU^{CaS} aktivnostnih enot.

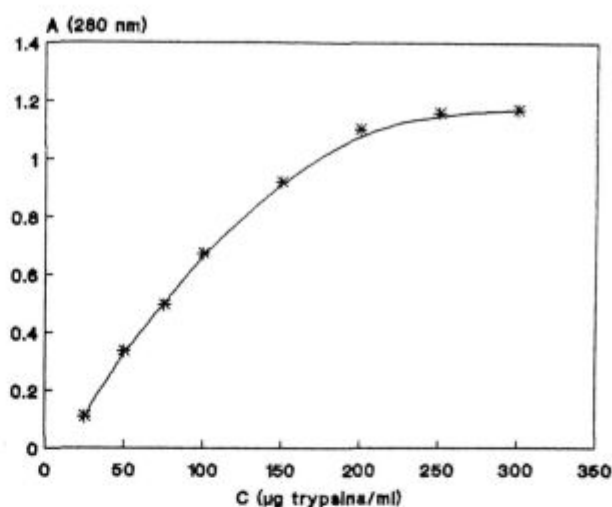
Iz meritev aktivnosti imobiliziranega tripsina smo ugotovili, da je tripsin, imobiliziran na 5 cm² površine membrane iz CA, enako aktiven kot 0,56 µm tripsina v raztopini.



Slika 2: ATR spektri: a) nemodificirana membrana b) membrana po hidrolizi
Figure 2: ATR spectra: a) unmodified membrane b) membrane after hydrolysis



Slika 3: Aktivnost tripsina v odvisnosti od pH
Figure 3: Activity of the Trypsin as a function of pH



Slika 4: Umeritvena krivulja za določitev aktivnosti tripsina
Figure 4: Calibration curve for activity determination of Trypsin

4 Literatura

- ¹ O. Zaborisky: *Immobilized Enzymes*, CTR Press, Inc., Boca Raton, Fla., 1973
- ² R. A. Messing: *Immobilized Enzymes for Industrial Reactors*, Academic Press, New York, 1975
- ³ G. Kay, E. M. Crook: Coupling of enzymes to cellulose using chloro-s-triazines, *Nature*, 216, 1967, 524

- ⁴ D. Podvršnik: *Fazno inverzne membrane iz celuloznega acetata*, Magistrsko delo, Ljubljana, 1991
- ⁵ H. U. Bergmeyer, K. Gawehn: *Methoden der enzymatischen Analyse*, Verlag Chemie Weinheim, 1975, 1056
- ⁶ *Laboratorijski priručnik*, SKD, Ljubljana, 1967
- ⁷ P. D. Boyer, *The Enzymes*, Academic Press, New York, 1970

Sinteza in opredelitev stransko-verižnih tekočokristalnih poliuretanov z metoksiazobenzensko mezogeno enoto

Synthesis and Characterization of Side-Chain Liquid-Crystal Polyurethanes Having Methoxyazobenzene as Mezogenic Unit

M. Brecl¹, T. Malavašič, KI Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Iz 4-[ω -[bis(2-hidroksietil)amino]alkoksi]-4'-metoksiazobenzenov in heksametilen diizocianata v ekvimolarnem razmerju smo sintetizirali stransko-verižne tekočokristalne poliuretane z metoksiazobenzensko mezogeno enoto, vezano na polimerno verigo preko gibljivih oligometilenskih stranskih verig različnih dolžin n . Tekočokristalno obnašanje in temperature faznih prehodov poliuretanov in diolov z različnimi dolžinami gibljivih stranskih verig smo določili z DSC meritvami. Polimeri z $n=8$ in več so tekočokristalni.

Glavne besede: tekoča kristalnost, fazni prehod, poliuretan

Side-chain liquid crystal polyurethanes having a methoxyazobenzene mezogenic unit attached to the polymer backbone via a flexible oligomethylene spacer of different length n were synthesized from

4-[ω -[bis(2-hydroxyethyl)amino]alkoxy]-4'-methoxyazobenzenes and hexamethylene diisocyanate in an equimolar ratio. Liquid crystalline behavior and phase transition temperatures of the polyurethanes and of the diols with different spacer length were determined by DSC measurements. Polymers with $n=8$ and more were found to exert liquid crystallinity.

Key words: liquid crystallinity, phase transition, polyurethane

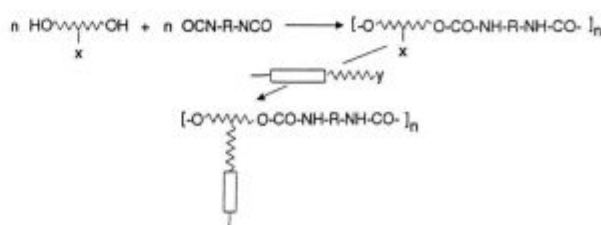
1 Uvod

Stransko-verižni termotropni tekočokristalni polimeri so pomembna vrsta materialov. So fundamentalno zanimivi zaradi njihove konfiguracione entropije, ki je antagonistična tekočokristalnemu redu. Zadnja leta je pritegnila pozornost možnost njihove uporabe v elektrooptičnih tehnologijah. Njihova uporabnost izvira iz kombinacije dveh vrst lastnosti, makromolekularnih lastnosti in elektrooptičnih lastnosti nizkomolekularnih mezogenih enot¹. Polimeri z azobenzensko mezogeno enoto so uporabni v napravah za shranjevanje podatkov (information storage devices). Njihovo delovanje temelji na cis-trans izomerizaciji azo vezi^{2,3}.

Tekočokristalne lastnosti stransko-verižnih polimerov so definirane z njihovo molekularno strukturo. Stransko-verižni tekočokristalni polimeri vsebujejo tri primarne strukturne dele. Ti strukturni deli so: polimerna veriga, gibljiva stranska veriga in mezogena enota. S spreminjanjem primarnih strukturnih enot lahko dosežemo željeno termotropno obnašanje tekočokristalnega polimera. Poznavanje strukturnih vplivov na last-

nosti tekočokristalnih polimerov je bistveno pri načrtovanju njihovih lastnosti.

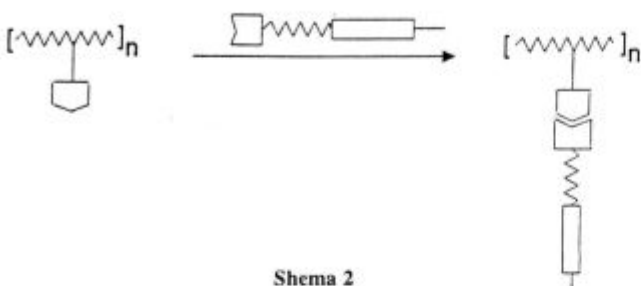
Linearne poliuretane dobimo pri polimerizaciji diolov z diizocianati. Poliuretane lahko funkcionaliziramo (s strukturno spremembo dosežemo željeno lastnost - tekočo kristalnost) tako, da na polimerno verigo kovalentno vezemo mezogeno enoto kot prikazuje shema 1. Mezogena enota je tog, običajno paličasti sistem, v večini primerov zgrajen iz dveh ali večih aromatskih obročev, povezanih s togimi vezmi. Opisana zgradba zagotavlja anizotropijo oblike, ki je bistvena pri urejanju molekul ali njihovih delov v tekočokristalnem stanju. Na polimerno verigo je vezana preko gibljive stranske skupine, ki je najpogosteje oligometilenska veriga.



Shema 1

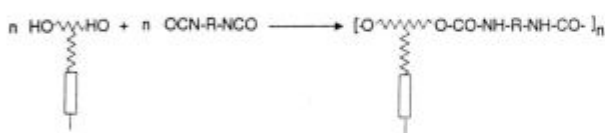
¹ Marko BRECL, dipl.inž.kem.
Kemijski inštitut
Laboratorij za polimerno kemijo in tehnologijo
1115 Ljubljana, Hajdrihova 19

Polimere lahko funkcionaliziramo tudi z nekovalentnimi interakcijami kot kaže **shema 2**. Karboksilne skupine, vezane kovalentno na polimerno verigo, lahko neutraliziramo z bazami. Dobimo vodotopne ionomere. Značilne nekovalentne interakcije so vodikove vezi in interakcije s prenosom naboja.



Z mešanjem polimera in ustrezne nizkomolekularne spojine dosežemo spremembo lastnosti polimera. Na primer dosežemo tekočo kristalnost ali spremenimo tdnost polimera.

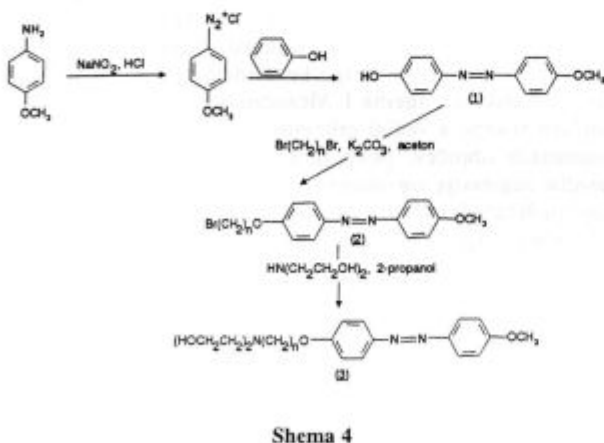
Tretji način sinteze funkcionalnih poliuretanov je polimerizacija ustrezno funkcionaliziranih diolov z diizocianati, kot je prikazano v **shemi 3**. Ta način



sinteze smo uporabili za pripravo stransko-verižnih tekočokristalnih poliuretanov z metoksiazobenzeno mezogeno enoto.

2 Rezultati in diskusija

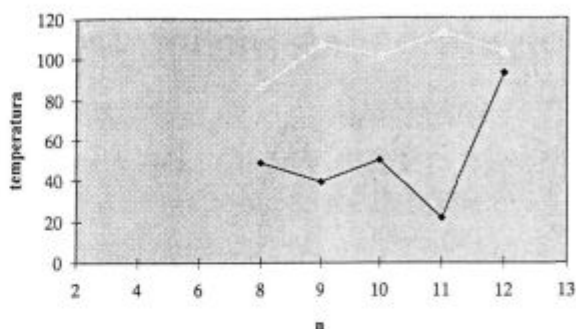
Sintetizirali smo serijo 4-[ω -[bis(2-hidroksietil)amino]alkoksi]-4'-metoksiazobenzenov (**3**) z različnimi dolžinami spacer-ja ($n=2,4,6,8,9,10,11,12$). Sintezni pot, ki vodi do omenjenih diolov, je prikazana v **shemi 4**.



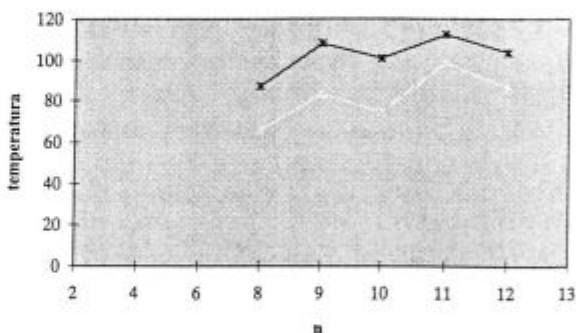
Dirole smo polimerizirali s heksametilen diizocianatom do ustreznih poliuretanov kot je prikazano v **shemi 3**.

Z gelsko porazdelitveno kromatografijo smo ugotovili, da so molske mase dobljenih poliuretanov nizke. Ugotovitev je

pomembna za interpretacijo temperatur faznih prehodov. Znano je, da je temperatura zbistritve (T_{cl}) v območju nizkih molskih mas odvisna od molske mase. Z naraščanjem povprečne polimerizacijske stopnje narašča T_{cl} , pri kritični povprečni polimerizacijski stopnji doseže konstantno vrednost in postane neodvisna od molske mase.



GRAF 1: Odvisnost temperatur faznih prehodov od števila (n) metilenskih skupin v gibljivi stranski verigi monomerov **3**. (Δ) prehod tekočokristalno - izotropno stanje, (\blacklozen) prehod kristalinično - tekočokristalno stanje.



GRAF 2: Primerjava zbistritvenih temperatur (\blacklozen) monomerov **3** in zbistritvenih temperatur (Δ) ustreznih poliuretanov. n je število metilenskih skupin v gibljivi stranski verigi.

Temperature zbistritve diolov so nekoliko višje od temperatur zbistritve ustreznih poliuretanov kar je prikazano v **grafu 2**. To dejstvo je verjetno posledica nizke polimerizacijske stopnje poliuretanov, ki je nižja od kritične.

3 Eksperimentalno delo

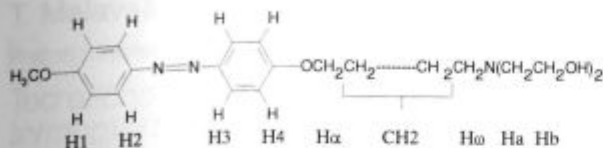
Sinteza

4-hidroksi-4'-metoksiazobenzen (**1**): diazotiranje 4-substituiranih anilinov in pripajanje ustreznih diazonijevih soli na fenol je podrobno opisana v literaturi⁴.

α -bromo- ω -(4-metoksiazobenzen-4'-oksi)alkani (**2**): 4-hidroksi-4'-metoksiazobenzen reagira z 10-kratnim pribitkom α,ω -dibromoalkana ob prisotnosti baze (kalijev karbonat) v suhem acetonu do produkta **2**. Reakcijo je opisal Crivello⁵.

4-[ω -[bis(2-hidroksietil)amino]alkoksi]-4'-metoksiazobenzen (**3**): reakcijsko zmes spojine **2** (0,005 mol) in dietanolamina (0,025 mol) v 5-kratnem molskem pribitku glede na

spojino 2 v suhem 2-propanolu segrevamo pri pogojih refluxa 20 ur. Po končani reakciji reakcijsko zmes filtriramo, odparimo 2/3 topila iz filtrata, ki mu zatem dodamo 300 ml vode. Produkt ekstrahiramo s kloroformom, kloroformsko fazo sušimo z natrijevim sulfatom, nato odparimo topilo in produkt 3 prekriztaliziramo z etilacetatom. Izkoristek opisane sintezne poti je 70-80%.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ)

$n=8$ (n - število metilenskih skupin v giblivi stranski verigi)

7,86 (d dvakrat, 4H, H1 in H4-aromat); 6,99 (d dvakrat, 4H, H2 in H3-aromat); 4,03 (t, 2H, H α); 3,89 (s, 3H, OCH_3); 3,62 (t, 4H, Hb); 2,66 (t, 4H, Ha); 2,53 (t, 2H, H ω); 2,28 (rs, 2H, OH); 1,81 (p, 2H, CH_2); 1,25-1,55 (m, 10 H, CH_2)

$n=9$

7,87 (d dvakrat, 4H, H1 in H4-aromat); 6,99 (d dvakrat, 4H, H2 in H3-aromat); 4,03 (t, 2H, H α); 3,89 (s, 3H, OCH_3); 3,62 (t, 4H, Hb); 2,66 (t, 4H, Ha); 2,52 (t, 2H, H ω); 1,95 (rs, 2H, OH); 1,82 (p, 2H, CH_2); 1,25-1,55 (m, 12 H, CH_2)

$n=10$

7,87 (d dvakrat, 4H, H1 in H4-aromat); 6,99 (d dvakrat, 4H, H2 in H3-aromat); 4,03 (t, 2H, H α); 3,89 (s, 3H, OCH_3); 3,62 (t, 4H, Hb); 2,66 (t, 4H, Ha); 2,52 (t, 2H, H ω); 2,35 (rs, 2H, OH); 1,82 (p, 2H, CH_2); 1,25-1,55 (m, 14 H, CH_2)

$n=11$

7,87 (d dvakrat, 4H, H1 in H4-aromat); 6,99 (d dvakrat, 4H, H2 in H3-aromat); 4,03 (t, 2H, H α); 3,88 (s, 3H, OCH_3); 3,61 (t, 4H, Hb); 2,65 (t, 4H, Ha); 2,51 (t, 2H, H ω); 2,41 (rs, 2H, OH); 1,81 (p, 2H, CH_2); 1,25-1,55 (m, 16 H, CH_2)

$n=12$

7,87 (d dvakrat, 4H, H1 in H4-aromat); 6,99 (d dvakrat, 4H, H2 in H3-aromat); 4,03 (t, 2H, H α); 3,88 (s, 3H, OCH_3); 3,61 (t, 4H, Hb); 2,65 (t, 4H, Ha); 2,52 (t, 2H, H ω); 2,45 (rs, 2H, OH); 1,82 (p, 2H, CH_2); 1,25-1,55 (m, 18 H, CH_2)

FTIR-spekter (KBr, 25°C , cm^{-1})

3350-3370 (OH); 2922, 2851 (CH_2); 1603, 1581 (azo, aromat)

Vrhovi OH skupin vseh diolov se nahajajo v območju 3350-3370 cm^{-1} , preostalo območje FTIR-spektra je enako za vse diole.

Poliuretani: ekvimolarno množino diola 3 (0.002 mol) in heksametilen diizocianata v suhem dimetilformamidu (15 ml) segrevamo pri $70-80^\circ\text{C}$. Reakcijsko zmes mešamo z magnetnim mešalom in jo preprihujemo s suhim dušikom. Reakcijo izvajamo v 100 ml bučki opremljeni s cevko za preprihovanje z dušikom. Potek reakcije spremljamo z IR spektroskopijo. Običajno poteče reakcija v 24 urah.

Aparature

NMR spektre smo posneli na Varianovem aparatu VXR-300 s TMS kot internim standardom.

Fazne prehode smo določili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin Elmer DSC-7 s hitrostjo segrevanja $10^\circ/\text{min}$.

IR spektre smo posneli s Perkin Elmer spektrometrom FTIR 1725X.

4 Literatura

- Imrie C. T., Karasz F. E., Attard G. S. *Macromolecules*, 27, 1994, 1578
- Eich M., Wendorff J. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 8, 1987, 467
- Eich M., Wendorff J., Ringsdorf H., Schmidt H. W. *Makromol. Chem.*, 186, 1985, 2639
- Furniss B. S., Hannaford A. J., Rogers V., Smith P. W. G., Tatchell A. R., *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, New York, 1987, 946
- Crivello J. V., Deptolla M., Ringsdorf H., *Liq. Cryst.*, 3, 1988, 235

Termodinamika mešanic polimerov v raztopini

Thermodynamics of Polymer Blends in Solution

M. Ulčnik-Krump¹, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor
T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Teoretično smo proučevali termodinamsko stanje raztopin mešanic sintetiziranega termoplastičnega poliuretana (TPU) in kloriranega termoplastičnega poliuretana (CTPU) s stiren/akrilonitrili (SAN) z različnimi vsebnostmi akrilonitrila. Na osnovi modificirane Flory-Hugginsove teorije raztopin smo izračunali interakcijski parameter (χ_{12}) mešanic različnih sestav.

Ključne besede: mešanice polimerov, termoplastični poliuretan, klorirani termoplastični poliuretan, stiren/akrilonitril, termodinamika, interakcijski parameter

Thermodynamics of polymer blends of synthesized thermoplastic polyurethane (TPU) as well as chlorinated thermoplastic polyurethane (CTPU) with styrene/acrylonitriles (SANs) with different amount of acrylonitriles was investigated theoretically. Based on the modified Flory-Huggins theory, the interaction parameter (χ_{12}) of polymer blends of different compositions was calculated.

Key words: polymer blends, thermoplastic polyurethane, chlorinated thermoplastic polyurethane, styrene/acrylonitrile, thermodynamics, interaction parameter

1 Uvod

Mešanje polimerov omogoča enostavno spreminjanje lastnosti polimernih materialov. Priprava mešanic polimerov je omejena z mešljivostjo polimerov, ki mešanico sestavljajo. Število mešljivih polimerov je majhno, zato so mnoge mešanice polimerov večfazne. Mešljivost določajo interakcije med polimeroma. Termodinamsko stanje je osnova za določanje interakcij v mešanicah polimerov¹⁻⁴.

Raziskave termodinamskih stanj sistemov polimer-polimer-topilo so številne^{5,6,7}, vendar je objav s področja teoretičnega proučevanja mešljivosti mešanic poliuretana z drugimi polimeri malo. Rätzsh⁸, Mitzner⁹, Iskandar¹⁰ in Žerjal¹¹⁻¹⁵ so na osnovi mehanskih, termičnih ter strukturnih lastnosti določili interakcije v mešanicah TPU/SAN. Valensky je proučeval kriterije mikrofazne ločitve segmentiranih TPU¹⁶.

V delu so prikazani rezultati teoretičnega proučevanja termodinamskega stanja raztopin mešanic sintetiziranega termoplastičnega poliuretana (TPU) oz. kloriranega termoplastičnega poliuretana (CTPU) s stiren/akrilonitrili (SAN) z različno vsebnostjo akrilonitrila. Na osnovi modela, izpeljanega iz Flory-Hugginsove teorije raztopin, smo izračunali interakcijski parameter (χ_{12}) mešanic različnih sestav.

2 Teoretični del

Mešanica polimerov je v ravnovesnem stanju lahko enofazni sistem dobro mešljivih polimerov ali večfazni sistem, kjer posamezno fazo sestavljajo komponente enakih polimerov. Flory-Hugginsova teorija raztopin polimerov je kljub novejšim

teorijam, ki so izpeljane na osnovi prostega volumna, še vedno temelj termodinamike mešanic polimerov⁵.

Zaradi običajno visoke molske mase polimerov in močnih interakcij med njimi je pri uporabi Flory-Hugginsove teorije potrebno upoštevati, da so interakcijske sile med enakimi in različnimi molekulami podobnih velikosti in oblik pri naključnem mešanju, enake. Prosti volumen molekul je zanemarljiv⁴.

V mešanicah polimerov prosto energijo mešanja izračunamo z enačbo¹⁻⁴:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

V enačbi (1) so:

ΔH_m - entalpija mešanja,

ΔS_m - entropija mešanja in

T - temperatura.

Polimeri so mešljivi samo, če je prosta energija mešanja negativna. Pri mešanju je sprememba entropije, ki je odvisna od števila molekul na enoto volumna zelo majhna in jo lahko zanemarimo.

Enačba (1) dobi obliko:

$$\Delta G_m = \Delta H_m \quad (2)$$

Negativno entalpijo mešanja povzročajo močne privlačne sile med molekulami. V večini primerov je mešanje polimerov endotermno in mešljivost polimerov visokih molskih mas je izjemna.

Specifične interakcije lahko mešljivost polimerov izboljšajo⁴. V raztopinah mešanic polimerov običajno določamo interakcije med posameznimi segmenti molekul. Energija interakcij je posledica privlačnih in odbojnih sil med segmenti. V splošnem lahko interakcije med segmenti molekul opredelimo kot fizikalne in kemijske (slika 1). Fizikalne interakcije v

¹ Mag. Manica ULČNIK-KRUMP
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
62000 Maribor, Smetanova 17

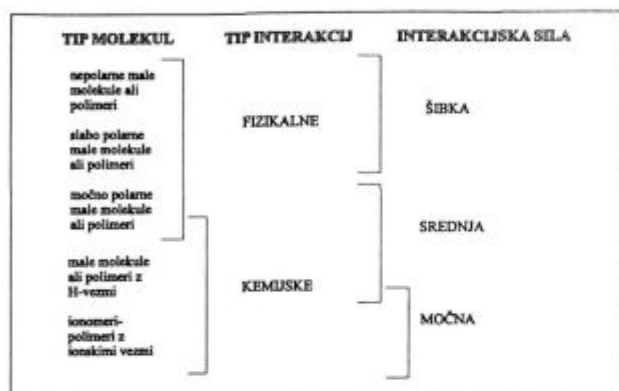
Posvečeno spominu na doc. dr. Bredo Žerjal

mešanicah polimerov so šibke in so posledica Londonovih disperzijskih sil med nepolarnimi ali šibko polarnimi segmenti molekul. Kemijske interakcije so močne in orientacijsko odvisne; v mešanicah polimerov so posledica sil med segmenti molekul z močnimi dipoli, H-vezmi ali ionomeri.

Scott in Tompa sta Flory-Hugginsovo teorijo raztopin priredila za določanje interakcijskega parametra (χ_{12}) mešanic polimerov v raztopini^{6,7}:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 (m_1 n_1 + m_2 n_2) \quad (3)$$

Indeksa 1 in 2 označujeta prvi in drugi polimer. V enačbi (3) je n_i število molov polimera 1 v mešanici polimerov in $m_i = M_{n,i}/\rho_i$ (ρ_i je gostota polimera 1, $M_{n,i}$ je molska masa polimera 1). Volumska frakcija polimera 1 je $\phi_1 = m_1 n_1 / (m_1 n_1 + m_2 n_2)$.



Slika 1: Prikaz interakcij v mešanicah polimerov⁴

Figure 1: Interactions in polymer blends⁴

V ravnotežju lahko χ_{12} delno mešljivih in nemešljivih mešanic polimerov izračunamo z enačbama^{6,7}:

$$\chi_{12}^* = \frac{\ln \frac{\phi_1''}{\phi_1'} + (1 - \frac{m_1}{m_2})(\phi_2'' - \phi_2')}{m_1(\phi_2'^2 - \phi_2''^2)} \quad (4)$$

$$\chi_{12}^{**} = \frac{\ln \frac{\phi_2''}{\phi_2'} + (1 - \frac{m_2}{m_1})(\phi_1'' - \phi_1')}{m_2(\phi_1'^2 - \phi_1''^2)} \quad (5)$$

V enačbah (4) in (5) predstavlja ϕ_1' volumsko frakcijo polimera 1 v s polimerom 1 bogati fazi in ϕ_1'' volumsko frakcijo polimera 1 v s polimerom 1 revni fazi. Velja $\phi_1' + \phi_1'' = 1$ oz. $\phi_2' + \phi_2'' = 1$. Teoretično vrednost χ_{12} dobimo z izračunom povprečne vrednosti χ_{12}^* in χ_{12}^{**} , dobljenih iz enačb (4) in (5).

Na osnovi enostavnega termodinamskega modela, izpeljanega iz Flory-Hugginsove teorije raztopin, lahko napovemo, da je za mešljivost polimerov potreben negativen χ_{12} .

Mejo prehoda nemešljive ali delno mešljive mešanice polimerov iz stabilnega v metastabilno stanje je Krause opredelil na osnovi Scottove enačbe, s katero izračunamo kritični interakcijski parameter $(\chi_{12})_{kr}$ ^{16,17}:

$$(\chi_{12})_{kr} = \frac{(x_1^{-1/2} + x_2^{-1/2})^2}{2} \quad (6)$$

$(\chi_{12})_{kr}$ je odvisen od molske mase polimera, ki je določena s stopnjo polimerizacije (x_1 oz. x_2).

Kadar je $(\chi_{12})_{kr} = (\chi_{12})$, se mešanice polimerov nahajajo med stabilnim in metastabilnim stanjem. Ko je $\chi_{12} > (\chi_{12})_{kr}$, je mešanica nestabilna in se loči v faze, ko pa je $\chi_{12} < (\chi_{12})_{kr}$, je mešanica stabilna.

3 Eksperimentalni del

3.1 Uporabljeni materiali

- TPU oz. CTPU smo sintetizirali iz polikaprolaktona ($M_n = 2000$, Interox) 4,4'-metilendifenildiiocianata (Bayer) in 1,2-propandiola oz. 3-kloro-1,2-propandiola (Merck) po standardnem predpolimernem postopku;
- komercialna stiren/akrilonitrila:
 - SAN1, Luran 338 S, z 34 % akrilonitrila, BASF in
 - SAN2, Luran 368 R, z 24 % akrilonitrila, BASF.

3.2 Metodi preiskav

Molske mase (M_n) TPU, CTPU, SAN1 in SAN2 smo določili z gelsko izključitveno kromatografijo na aparatu Perkin-Elmer LC 250. Ločitev v 0,5 % raztopinah vzorcev smo izvedli na koloni z oznako mixed, 7 mm 4 30 cm, z 20 μ l zanko, pri tlaku 2,62 MPa, primerjalno na polistirenski standard.

Gostote (ρ) TPU, CTPU, SAN1 in SAN2 smo izmerili v koloni za merjenje gostote po standardu ASTM D 1505¹⁸. Kolono smo pripravili iz vodne raztopine kalcijevega nitrata z gostoto 1020 kg/m³ in 1245 kg/m³ pri temperaturi 296 K.

4 Rezultati in diskusija

Rezultati meritev M_n in ρ TPU, CTPU, SAN1 in SAN2 so zbrani v tabeli 1.

Tabela 1: Povprečne molske mase in gostote polimerov
Table 1: Average molar masses and densities of polymers

polimer	TPU	CTPU	SAN1	SAN2
M_n (g/mol)	88600	91600	187500	191700
ρ (kg/m ³)	1196	1185	1080	1073

Rezultati izračuna χ_{12} mešanic (enačbe 1-4) TPU oz. CTPU s SAN1 oz. SAN2 v odvisnosti od sestave so zbrani v tabeli 2.

Tabela 2: Povprečni χ_{12} mešanic TPU/SAN1, TPU/SAN2, CTPU/SAN1 in CTPU/SAN2

Table 2: Average χ_{12} of TPU/SAN1, TPU/SAN2, CTPU/SAN1 and CTPU/SAN2 blends

Sestava mešanice (g/g)	$\chi_{12}(10^{-5})$			
	TPU/SAN1	TPU/SAN2	CTPU/SAN1	CTPU/SAN2
90/10	2,21	2,18	2,14	2,14
75/25	1,94	1,93	1,87	1,87
60/40	1,93	1,95	1,88	1,89
50/50	2,04	2,03	1,95	1,97
40/60	2,17	2,17	2,08	2,09
25/75	2,50	2,42	2,38	2,41
10/90	3,29	3,22	3,08	3,10

χ_{12} mešaníc TPU s SAN1 in SAN2 so višji kot χ_{12} mešaníc CTPU s SAN1 in SAN2. χ_{12} mešaníc TPU/SAN1 so višji kot χ_{12} mešaníc TPU/SAN2 v celotnem območju sestav, razen za sestavo 40/60, kjer sta vrednosti enaki. χ_{12} mešaníc CTPU/SAN1 so približno enaki kot χ_{12} mešaníc CTPU/SAN2.

Predvidevamo, da so χ_{12} mešaníc odvisni od strukture TPU oz. CTPU. χ_{12} mešaníc TPU/SAN so odvisni od vsebnosti akrilonitrila v SAN. Podobne rezultate sta objavila tudi Vaneneste in Groeninckx¹⁷.

Termodinamsko stanje mešaníc smo opredelili na osnovi Krausovega pogoja o termodinamskih prehodih mešaníc. $(\chi_{12})_{kr}$, izračunani z enačbo (6), so zbrani v tabeli 3.

Tabela 3: $(\chi_{12})_{kr}$ mešaníc TPU/SAN1, TPU/SAN2, CTPU/SAN1 in CTPU/SAN2

Table 3: $(\chi_{12})_{kr}$ of TPU/SAN1, TPU/SAN2, CTPU/SAN1 and CTPU/SAN2 blends

mešanica	TPU/ SAN1	TPU/ SAN2	CTPU/ SAN1	CTPU/ SAN2
$(\chi_{12})_{kr}(10^{-5})$	1,61	1,59	1,57	1,56

Primerjava vrednosti χ_{12} in $(\chi_{12})_{kr}$ kaže, da so χ_{12} mešaníc TPU oz. CTPU s SAN1 oz. SAN2 višji kot $(\chi_{12})_{kr}$. Sklepamo, da so mešanice v celotnem območju sestav nestabilne in se ločijo v faze.

5 Sklepi

Z modificirano Flory-Hugginsovo teorijo raztopin smo določili χ_{12} mešaníc različnih sestav. Ugotovili smo, da so χ_{12} mešaníc odvisni od strukture TPU oz. CTPU, χ_{12} mešaníc TPU s SAN1 oz. SAN2 pa tudi od vsebnosti akrilonitrila v SAN.

Na osnovi Krausovega pogoja o termodinamskih prehodih mešaníc iz stabilnega v metastabilno in nestabilno stanje sklepamo, da so mešanice TPU/SAN1, TPU/SAN2, CTPU/SAN1 in CTPU/SAN2 v celotnem območju sestav nestabilne ter se ločijo v faze.

Rezultati izračuna χ_{12} mešaníc so teoretični in temeljijo na eksperimentalno določenih M_n TPU, CTPU, SAN1 ter SAN2, ki so odvisne ne le od velikosti molekul vzorca temveč tudi od interakcij med molekulami vzorca s stacionarno in mobilno fazo, hitrosti toka mobilne faze ter difuzije molekul vzorca v pore stacionarne faze.

6 Literatura

- ¹ M. F. Herman, (Editor): *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 1, 12, 14, 16, John Wiley & Sons, 2nd Ed., New York, 1985-90
- ² L. A. Utracki: *Polymer Alloys and Blends*, Carl Hanser Verlag, München, 1989
- ³ O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shan: *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, London, 1979
- ⁴ M. M. Coleman, J. F. Gray, P. C. Painter: *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, 1991
- ⁵ C. C. Hsu, J. M. Prausnitz, *Macromolecules*, 7, 1974, 320
- ⁶ W. N. Kim, C. M. Burns, *Macromolecules*, 20, 1987, 1876
- ⁷ J. Koolarik, F. Lednický, B. Pukanszky, M. Pegoraro, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1992, 886
- ⁸ M. Rätzsch, G. Haudel, G. Pompe, E. Meyer, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, 27, 1990, 1631
- ⁹ E. Mitzner, H. Goering, R. Becker, *Angew. Makromol. Chem.*, 220, 1994, 177
- ¹⁰ M. Iskandar, C. Tran, E. McGrath, *Thermal, Polym. Prep.*, 24, 1983, 126
- ¹¹ B. Žerjal, V. Musil, I. Šmit, Ž. Jelčič, T. Malavašič, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1993, 719
- ¹² B. Žerjal, V. Musil, Ž. Jelčič, I. Šmit, T. Malavašič, *Int. Polym. Process. VII*, 1992, 123
- ¹³ M. Ulčnik, B. Žerjal, I. Ban, *Kovine, Zlitine, Tehnologije*, 28, 1994, 367
- ¹⁴ M. Ulčnik, B. Žerjal, T. Malavašič, *Kovine, Zlitine, Tehnologije*, 29, 1995, 236
- ¹⁵ M. Ulčnik, B. Žerjal, T. Malavašič, *Thermochimica Acta*, (v tisku)
- ¹⁶ V. A. Vilenky, Y. S. Lipatov, *Polymer*, 35, 1994, 3069
- ¹⁷ M. Vanneste, G. Groeninckx, *Polymer*, 35, 1994, 162
- ¹⁸ *ASTM D 1505*, Density of Plastics by Density Gradient Technique, ASTM, Philadelphia, 1984

Lastnosti razredčenih raztopin poliuretanskih ionomerov

Dilute Solution Properties of Polyurethane Ionomers

E. Žagar¹, M. Žigon, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Z izključitveno kromatografijo in odvisnostjo reducirane viskoznosti od koncentracije smo študirali vpliv polarnosti topila in deleža ionskih skupin na lastnosti razredčenih raztopin karboksiliranih poliuretanov (PU) in PU ionomerov. Ugotovili smo, da v manj polarnem tetrahidrofuranu (THF) povprečja molskih mas padajo z deležem karboksilnih skupin in z nevtralizacijo. V polarnem N,N-dimetilformamidu (DMF) so molske mase večje zaradi polielektrolitskega učinka, porazdelitev molske mase pa je multimodalna zaradi različne porazdelitve -COOH oz. ionskih skupin v makromolekulah. Po dodatku litijevega bromida (0,05 M ali več) dobijo kromatogrami simetrično obliko, molske mase pa se zmanjšajo. Tudi meritve viskoznosti so pokazale, da dodatek LiBr prepreči polielektrolitski učinek.

Ključne besede: poliuretani (PU), ionomeri, izključitvena kromatografija po velikosti (SEC), viskoznost

Dilute solution properties of carboxylated PU and PU ionomers, which are strongly influenced by the polarity of the solvents and by the content of ionic groups, were investigated by SEC and viscosity. It was found out that the molar mass averages measured in THF decrease with the degree of carboxylation and ionization. Anomalous SEC behavior in DMF (higher molar weight and multimodal peak distribution) is ascribed to the polyelectrolyte effect and to different charge distribution in the polymer chains. With the addition of LiBr to DMF in concentration 0.05 M or more, the shape of chromatograms of ionomers and carboxylated PU become symmetrical and much smaller molar weights are obtained. The measurements of reduced viscosity as a function of concentration confirmed that the polyelectrolyte effect is suppressed by the addition of LiBr.

Key words: polyurethanes (PU), ionomers, size exclusion chromatography (SEC), viscosity

1 Uvod

Na lastnosti razredčenih raztopin polimernih ionomerov vplivajo polarnost topila, vrsta in vsebnost ionskih skupin, molska masa in koncentracija ionomera ter temperatura. Napolarna topila solvatirajo ionske pare in nastanejo asociati molekul. Bolj polarna topila ionske skupine ionizirajo, zaradi odbojnih sil med ioni pa makromolekule zavzamejo raztegnjeno obliko. Ta fenomen je poznan kot 'polielektrolitski učinek', ki ga lahko zmanjšamo ali preprečimo z dodatkom elektrolitov kot so LiBr, LiCl, LiNO₃ itd.

Zaradi svojstvenega obnašanja polimernih ionomerov v razredčenih raztopinah organskih topil je določevanje povprečij molskih mas in njihove porazdelitve z izključitveno kromatografijo težavno, ker izključitev po velikosti molekul ni edini mehanizem ločbe na kolonah. Upoštevati moramo tudi sekundarne mehanizme kot so: adsorpcija, interakcije med

makromolekulami, med polimerom in topilom ter med polimerom in polnilom kolone.

Namen našega dela je bil študij vpliva polarnosti topila, deleža karboksilnih (-COOH) skupin in vrste nevtralizacijskega kationa na lastnosti razredčenih raztopin poliuretanov z izključitveno kromatografijo in viskoznostjo.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Poli(tetrametilen oksid) (PTMO) z molsko maso 1000, BASF; 1,6-heksametilen diizocianat (HDI), Fluka; 2,2-bis(hidroksimetil)propionska kislina (DMPHA), Jansen; 2,2-dimetil-1,3-propandiol (NPG), Fluka; N,N-dimetilformamid (DMF), Merck Alkaloid; tetrahidrofuran (THF), Fluka; metil etil keton (MEK), Merck Alkaloid; litijev bromid (LiBr), Aldrich; trietilamin (TEA), Merck Alkaloid; LiOH, KOH, Ca(OH)₂, Kemika, NaOH, Chemapol; CsOH, Fluka.

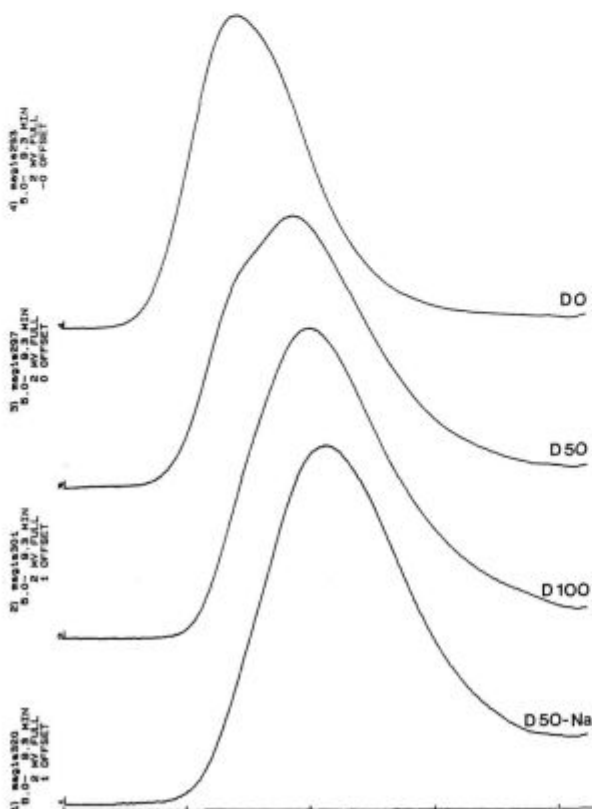
¹ Ema ŽAGAR, dipl.inž.kem.
Kemijski inštitut
1000 Ljubljana, Hajdribova 19

2.2 Sinteza

Poliuretane (PU) smo sintetizirali iz PTMO, HDI in verižnih podaljševal DMPHA in/ali NPG v raztopini DMF (ca. 40 ut.%) v inertni dušikovi atmosferi. Reakcija z verižnim podaljševalom DMPHA je potekala 24 ur pri temperaturi 90°C in nato še z NPG 48 ur pri 75°C. Reakcijske produkte smo oborili z vodo in sušili v vakuumskem sušilniku pri temperaturi 50°C. Molsko razmerje PTMO: HDI: verižno podaljševalo je bilo 1:3:2. Oznaka D-X prikazuje delež verižnega podaljševala DMPHA v mol % v mešanici DMPHA in NPG. PU ionomere smo pripravili z nevtralizacijo karboksilnih skupin z alkalijskimi hidroksidi in s TEA v MEK-u pri 60°C 3 ure. PU ionomere smo označili D-X-Y, kjer Y označuje vrsto nevtralizacijskega kationa.

2.3 Metode

Povprečja molskih mas sintetiziranih produktov smo določili z izključitveno kromatografijo (SEC). Povprečja molskih mas smo računali le za meritve s THF (z upoštevanjem polistirenske umeritvene krivulje), medtem ko za meritve z DMF in DMF-LiBr navajamo le elucijske volumne, V_{el} , ker zaradi razlike v polarnosti med polistirenom (PS), DMF in polnilom v koloni nastanejo interakcije, umeritev s PS standardi ne daje smiselnih vrednosti⁷. Uporabili smo tekočinski kromatograf Perkin Elmer z diferenčnim refraktometrom LC-30 in kolono PLGel 5 μ m Mixed D s predkolono, proizvajalec Polymer Laboratories. Topila so bila THF, DMF, DMF-LiBr s hitrostjo pretoka 1,0 ml/min. Koncentracija raztopin ionomerov



Slika 1: SEC kromatogrami D0, D50, D100, D50-Na v THF
Figure 1: SEC chromatograms of D0, D50, D100, D50-Na in THF

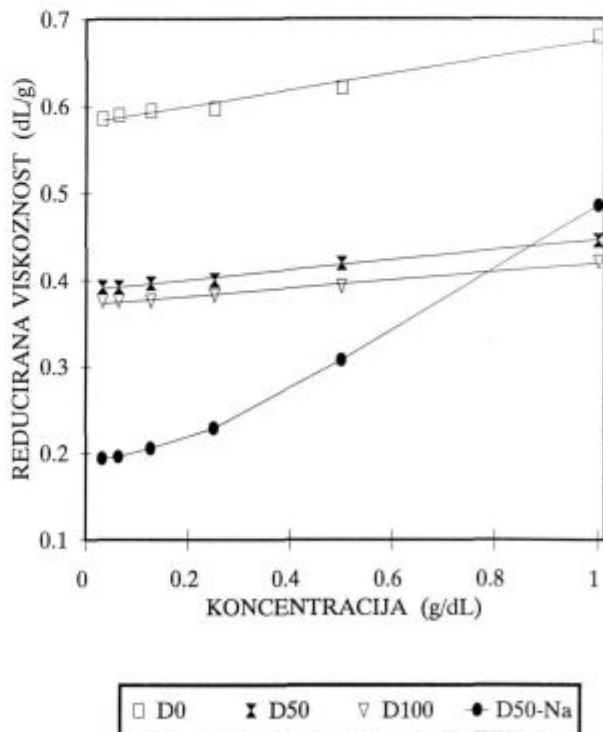
je bila 1,0% (w/v), injicirali smo po 20 μ l raztopine. Merili smo pri sobni temperaturi.

Viskoznost smo merili z Ubbelohdejevim viskozimetrom pri $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ v termostatisani vodni kopeli. Suhe vzorce smo raztopili med mešanjem pri sobni temperaturi in raztopine filtrirali skozi 0,2 μ m PTFE filter. Da smo preprečili absorpcijo vlage v času termostatisiranja, smo na cevko viskozimetra namestili cevko s CaCl_2 . Relativna napaka meritev iztočnih časov je bila manjša od 0,1%.

3 Rezultati in diskusija

Iz rezultatov SEC meritev sintetiziranih PU in PU ionomerov v THF, DMF in DMF-LiBr (Tabeli 1 in 2) je razvidno, da stopnja karboksilacije in nevtralizacija vplivata na hidrodinamični volumen makromolekul.

V THF povprečja molskih mas padajo (V_{el} narašča) z naraščajočim deležem karboksilnih skupin. Še nižja povprečja molskih mas imajo PU ionomeri, kar si razlagamo s tem, da so klobčiči ionomerov v manj polarnem THF zaradi intramolekularnih interakcij^{1,3} med ionskimi pari bolj kompaktni (Slika 1). To nakazujejo tudi odvisnosti reducirane viskoznosti raztopin od koncentracije (Slika 2). Tudi lastna viskoznost, (η), PU pada z naraščajočim številom karboksilnih skupin -COOH in je najnižja za ionomere: (η)_{D0} > (η)_{D50} > (η)_{D100} > (η)_{D50-Na}. Manj polarni THF slabo solvatira polarne (-COOH) in ionske skupine, tako da nastanejo stabilni ionski agregati zaradi privlakov med ionskimi pari (intramolekularna asociacija) in makromolekularni klobčiči se skrčijo. Pri višjih koncentracijah polimera je reducirana viskoznost, η_{red} , ionomera višja od η_{red} karboksilirane PU zaradi dominantnih intermolekularnih asociacij ionskih parov^{1,2,4,5,6}.



Slika 2: Reducirana viskoznost, η_{red} , D0, D50, D100, D50-Na v odvisnosti od koncentracije polimera v THF

Figure 2: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for D0, D50, D100, D50-Na in THF

V DMF so elucijski volumni karboksiliranih PU in PU ionomerov manjši kot bi pričakovali glede na mehanizem izključitve po velikosti. Nenavadno SEC obnašanje je posledica polielektrolitskega učinka². Zaradi različne porazdelitve -COOH in -COO⁻ skupin v verigah makromolekul pride do multimodalne porazdelitve molskih mas² (Slika 3).

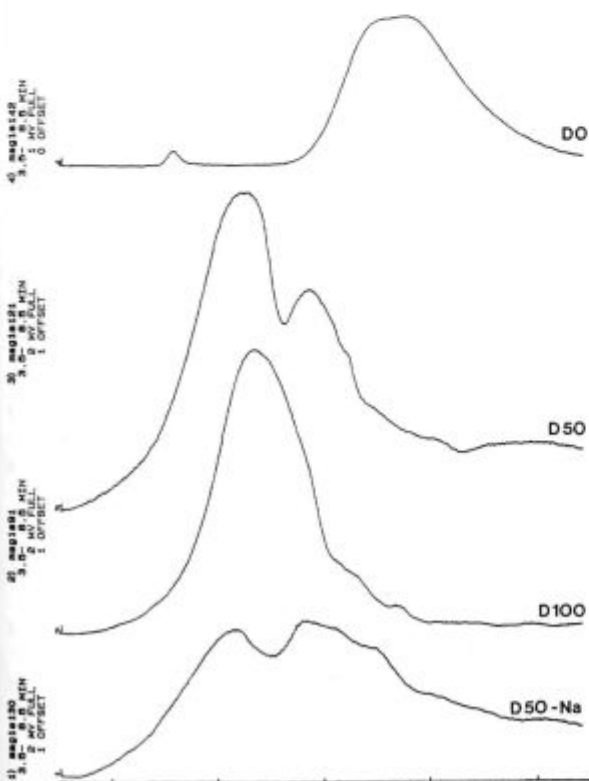
Z dodatkom LiBr v DMF se elucijski volumni karboksiliranih PU in PU ionomerov povečajo, oblika vrhov v kromatogramih pa postane simetrična. V_{el} se ustali pri koncentraciji 0,05 M LiBr, kar pomeni, da so ionski naboji na polimernih verigah pri tej koncentraciji LiBr učinkovito zasenčeni (Slika 4)⁸⁻¹³.

To dokazujejo tudi meritve viskoznosti. Karboksilirani PU in PU ionomeri kažejo v DMF značilno polielektrolitsko obnašanje: s padajočo koncentracijo močno naraste reducirana viskoznost, $(\eta)_{red}$. V razredčeni raztopini se anionske (-COO⁻) skupine v makromolekuli med seboj odbijajo tako, da se molekula raztegne, kar prispeva k višji $(\eta)_{red}$ (Slika 5). Polielektrolitski učinek smo preprečili z dodatkom elektrolita LiBr. V 0,05 M in 0,1 M LiBr je odvisnost $(\eta)_{red}$ karboksiliranih PU in PU ionomerov od koncentracije linearna (Slika 6)¹⁻⁶.

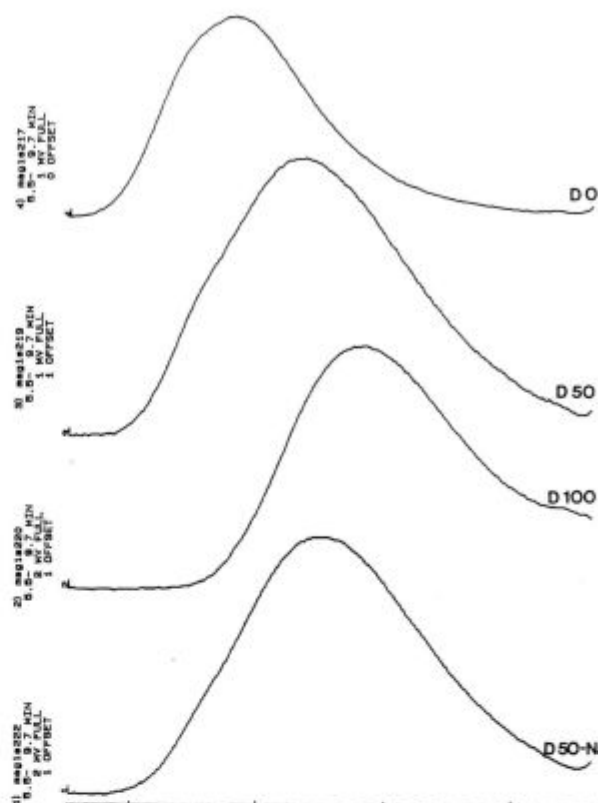
4 Sklepi

V THF povprečja molskih mas padajo (V_{el} narašča) z naraščajočim deležem karboksilnih skupin in z nevtralizacijo. Ti rezultati se ujema z vrednostmi lastne viskoznosti: $(\eta)_{D0} > (\eta)_{D50} > (\eta)_{D100} > (\eta)_{D50-Na}$.

V topilu DMF imajo karboksilirani PU in PU ionomeri zaradi polielektrolitskega učinka majhne elucijske volumne glede na ne-ionski PU, multimodalna porazdelitev molskih mas



Slika 3: SEC kromatogrami D0, D50, D100, D50-Na v DMF
Figure 3: SEC chromatograms of D0, D50, D100, D50-Na in DMF



Slika 4: SEC kromatogrami D0, D50, D100, D50-Na v DMF, ki vsebuje 0.05 M LiBr

Figure 4: SEC chromatograms of D0, D50, D100, D50-Na in DMF containing 0.05 M LiBr

Tabela 1: Povprečja molskih mas, indeks polidisperznosti in lastne viskoznosti sintetiziranih PU in PU ionomera v THF
Table 1: Average molar weights, polydispersity index and intrinsic viscosity of the synthesized PU and PU ionomer in THF

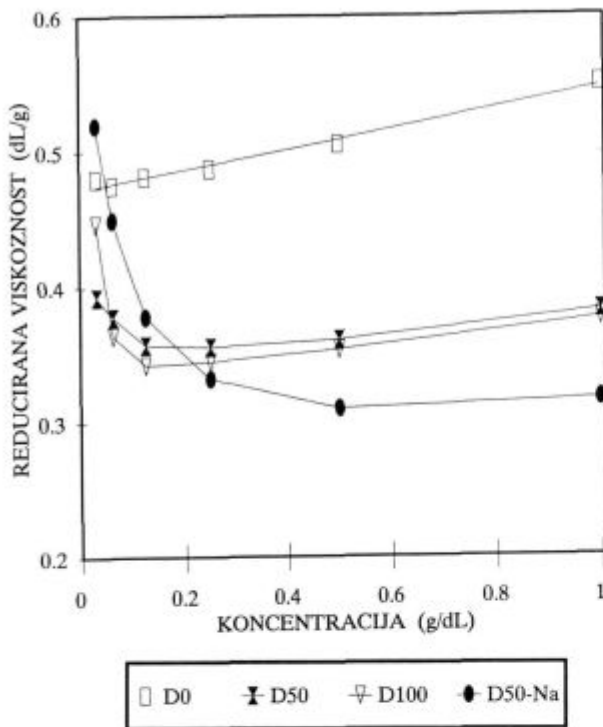
PU	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	V_{el} (mL)	(η) (dL/g)
D0	57,000	29,000	2.0	6.42	0.5833
D50	32,000	14,000	2.2	6.87	0.3888
D100	22,000	10,000	2.2	7.01	0.3717
D50-Na	19,000	10,000	1.9	7.15	0.1888

Tabela 2: Elucijski volumni (ml) sintetiziranih PU in PU ionomera v DMF and DMF+LiBr

Table 2: Elution volumes (ml) of the synthesized PU and PU ionomers in DMF and DMF+LiBr

PU	DMF	0.01M LiBr	0.05M LiBr	0.1M LiBr
D0	6.82	6.81	6.84	6.86
D50	*	7.76	7.37	7.34
D100	5.34	8.51	7.80	7.74
D50-Na	*	7.87	7.45	7.49
D50-Li	*	-	7.53	-
D50-K	*	-	7.55	-
D50-Cs	*	-	7.98	-
D50-Ca	*	-	8.53	-
D50-TEA	*	-	7.34	-

* multimodalna porazdelitev molske mase



Slika 5: Reducirana viskoznost, η_{red} , D0, D50, D100, D50-Na v odvisnosti od koncentracije polimera v DMF

Figure 5: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for D0, D50, D100, D50-Na in DMF

pa je posledica različne porazdelitve karboksilnih in ionskih skupin v verigah makromolekul.

Po dodatku elektrolita LiBr v DMF se povečajo elucijski volumni, kromatogrami pa kažejo simetrično obliko. V_{el} se ustali pri koncentraciji 0.05 M LiBr, ker so ionski naboji na polimernih verigah učinkovito zasenčeni.

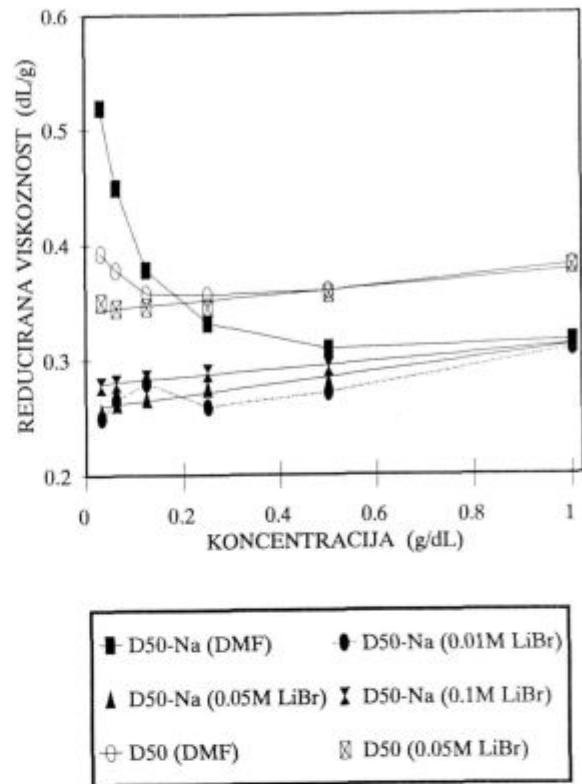
SEC rezultate v DMF+LiBr smo potrdili z merjenjem viskoznosti. η_{red} karboksiliranih PU in PU ionomerov v DMF z nižanjem koncentracije narašča zaradi polielektrolitskega učinka, zaradi česar se poveča tudi hidrodinamični volumen makromolekul. Ob dodatku LiBr v DMF dobimo za karboksilirane PU in PU ionomere linearno odvisnost η_{red} od koncentracije, ker LiBr prepreči polielektrolitski učinek.

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. Hara, J. Wu, A. H. Lee, Solution Properties of Ionomers. 2. Simple salt effect, *Macromolecules*, 22, 1989, 754
² M. Hara, A. H. Lee, J. Wu, Solution Properties of Ionomers. 1. Counterion Effect, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 25, 1987, 1407
³ M. Hara, J. L. Wu, A. H. Lee, Effect of Intra- and Intermolecular Interactions on Solution Properties of Sulfonated Polystyrene Ionomers, *Macromolecules*, 21, 1988, 2214



Slika 6: Reducirana viskoznost, η_{red} , vs. koncentracije polimera v DMF, ki vsebuje 0.01 M, 0.05 M in 0.1 M LiBr

Figure 6: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for D0, D50, D100, D50-Na in DMF with various concentration of LiBr (0.01 M, 0.05 M, 0.1 M)

⁴ R. D. Lundberg, R.R. Phillips, Solution Behavior of Metal Sulfonate Ionomers. 2. Effects of Solvents, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 20, 1982, 1143
⁵ W. C. Chan, S. A. Chen, Conformations of polyurethane cationomers in organic solvents and in organic/water mixtures, *Polymer*, 34, 1993, 1265
⁶ J. Niezette, J. Vanderschueren, L. Aras, Dilute-Solution Behavior of n-Butyl Methacrylate Ionomers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 22, 1984, 1845
⁷ H. J. Mencer, Z. Grubisic-Gallot, Influence of Solvent Polarity on Elution Volume in the Case of Polar Polymers, *J. Liq. Chromatogr.*, 2, 1979, 649
⁸ T. Y. T. Chui, M. H. George, J. A. Barrie, Dilute-solution behavior of polyurethane ionomers, *Polymer*, 33, 1992, 5254
⁹ N. D. Hann, Effects of Lithium Bromide on the Gel-Permeation Chromatography of Polyester-Based Polyurethanes in Dimethylformamide, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 15, 1977, 1331
¹⁰ G. Coppola, P. Fabbri, B. Pallei, U. Bianchi, Salt Effect on Gel Permeation Chromatography of Partially Charged Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 1972, 2829
¹¹ Y. Mukoyama, N. Shimizu, T. I. Sakata, S. Mori, Elution behaviour of polyamic acid and polyamide-imide in size-exclusion chromatography, *J. Chromatogr.*, 588, 1991, 195
¹² Y. Mukoyama, H. Sugitani, S. Mori, Effects of the Addition of Lithium Bromide and Phosphoric Acid in Size-Exclusion chromatography of Polyamide-Imide and Polyamic Acid, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 52, 1993, 183
¹³ W. Siebourg, R. D. Lundberg, R. W. Lenz, Gel Permeation Chromatographic Characterization of Sulfonated Polystyrenes, *Macromolecules*, 13, 1980, 1013

Vpliv izbranih polimernih mastilnih sredstev na lastnosti usnja

The Influence of Chosen Polymer Fatliquoring Agents on the Properties of the Leather

V. Makovec-Črnilogar¹, IUV-Raziskovalna enota, Vrhnika
I. Anžur, Kemijski inštitut, Ljubljana
S. Orešnik, A. Gantar, IUV-Raziskovalna enota, Vrhnika

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Maščenje je pomemben postopek "mokre" dodelave usnja, ki zmanjšuje trenje med vlakni in njihovo sprijemanje med sušenjem. Pravilno maščeno usnje je mehko in prožno. Polimerna mastilna sredstva so nova generacija usnjarskih pomožnih sredstev, ki se kemično vežejo na usnjeno snov. V osnovi so to modificirani poliakrilati z različnimi stranskimi skupinami. Mastilni, polnilni in vodoodbojni učinki na usnje so odvisni od njihove sestave in strukture. Nekaj izbranih polimernih mastilnih sredstev različne sestave smo preizkusili za maščenje svinjskega usnja. S standardnimi metodami smo določili kvaliteto dodelanega usnja in preučevali razlike glede na standardne mastilne postopke.

Ključne besede: usnjarstvo, maščenje, polimerna mastilna sredstva, lastnosti usnja

Fatliquoring is one of the most important operations of leather "wet" processing; it reduces friction between fibres and prevents their gluing during drying processes. Properly fatliquored leather remains soft and elastic. Polymer fatliquoring agents are a new generation of leather auxiliary agents, which can be bonded to the leather substance. Mainly, they are modified polyacrylates which contain different reactive side groups. Their fatliquoring, filling and waterproof effects are dependent on their chemical composition and structure. Some different types of polymer fatliquoring agents were used for the treatment of pig skin leather. Using standard testing methods the properties of treated leather were determined and the effects of fatliquoring were compared to those of the traditional agents.

Key words: leather, fatliquoring, fatliquor agents, leather properties

1 Uvod

Zahteve tržišča po kvalitetnih in specialnih izdelkih, močna konkurenca, predvsem pa vedno oostreje zahteve po varovanju okolja, zahtevajo v usnjarski praksi uvedbo novih materialov in okolju prijaznejših tehnologij, urejeno deponiranje in predelavo odpadkov ter čiščenje odpadkov.

Raziskave posebnih tipov polimerov za usnjarstvo so široko zastavljene predvsem v sklopu velikih kemijskih koncernov.^{2,3,4} Največ so usmerjene v iskanje novih vrst reaktivnih usnjarskih pomožnih sredstev, ki se kemijsko vežejo na usnjeno snov in imajo mastilne, polnilne in hidrofobirne učinke, ter polimerov za t.i. vodno dodelavo površine usnja.

Maščenje je pomemben dodelavni postopek pri proizvodnji usnja; zmanjšuje trenje med usnjenimi vlakni in jih ščiti pred sušenjem tako, da usnje ostane mehko in prožno. Klasična mastilna sredstva so kemijsko obdelani ali neobdelani trigliceridi in mineralna olja. Novo generacijo mastilnih sred-

stev pa predstavljajo različne modifikacije nizkomolekularnih in vodorazredljivih kopolimerov akrilnega tipa. Polimerna mastilna sredstva se delno ali v celoti vežejo na usnjeno snov, zato so njihovi mehčalni, polnilni in hidrofobirni učinki trajni. Obstojnejši so tudi na pranje in kemično čiščenje, izboljšujejo svetlobno in toplotno obstojnost usnja, ki omogočajo manjše sproščanje hlapnih snovi ("fogging efekt"), pomembno v primeru njegove uporabe v avtomobilski industriji.

Namen našega dela je bil preizkusiti nekaj izbranih polimernih mastilnih sredstev za maščenje svinjskega usnja in ovrednotiti razlike v kvaliteti usnja primerjalno s standardnim maščenjem.¹⁻⁷

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali, naprave, postopki

Materiali

Mastilna sredstva:

PMS-1: akrilno mastilno in hidrofobirno sredstvo, 36 % aktivne snovi, (Rohm and Haas)

¹ Vesna MAKOVEC-ČRNILOGAR, dipl.inž.kem.tehn.
Industrija usnja Vrhnika-Razisk. enota
1360 Vrhnika, Tržaška cesta 31

PMS-2:	akrilno mastilno sredstvo, 35 % aktivne snovi, (Rohm and Haas)
PMS-3:	akrilno mastilno sredstvo, 35 % aktivne snovi, (Rohm and Haas)
PMS-4:	hidrofobirno polimerno mastilno sredstvo, 36 % aktivne snovi, (Rohm and Haas)
KMS-1:	sulfitirano mastilno sredstvo; mešanica sulfoestrov, ogljikovodikov, neionskih emulgatorjev, izobutana, 80 % aktivne snovi, (Henkel).

V posterski sekciji je prikazana opredelitev navedenih mastilnih sredstev s klasičnimi in instrumentalnimi metodami.

Usnje:

Svinjske kože, lužene in kromovo strojene v redni proizvodnji, cepljene na debelino 0,8 do 0,9 mm, stružene in brušene za obutveni velur.

Naprave in postopki

Polindustrijski usnjarski sodček STENI, model 30568, premera 1,2 m in širine 0,6 m.

Vzorčne kože smo vzdolžno prerezali in eno polovico mastili s klasičnim mastilnim sredstvom (6,5 %), drugo pa z enim od polimernih mastilnih sredstev (15 %) po postopku v tabeli 1. Kemikalije so podane v odstotkih na struženo težo usnja.

Tabela 1: Postopek mašččenja
Table 1: Process of fatliquoring

spiranje	250 % vode odliti	35°C	vteti 10 min.
nevtralizacija	100 % vode 1 % natrijev formiat 2 % soda bikarbena odliti	35°C	vteti 30 min. vteti 90 min.
spiranje	250 % voda odliti	60°C	vteti 10 min.
mašččenje, barvanje, fiksiranje	100 % voda 1 % amoniak 3 % metalkompleksno barvilo 6,5 % KMS-1 (ali 15 % PMS-4) 2 % mravljinčna kislina odliti	60°C	vteti 5 min. vteti 60 min. vteti 60 min. vteti 20 min.
spiranje	250 % voda odliti	35°C	vteti 10 min.
fiksiranje	250 % voda 2 % bazični krom sulfat odliti	35°C	vteti 30 min.
spiranje	250 % voda odliti	25°C	vteti 10 min.

Kože smo posušili na kovinski plošči greti s paro (85°C) in jih z mehčanjem in valjkanjem dodelali za obutveni velur.

2.2 Analizne metode

Dodelanemu usnju smo ocenili enakomernost barve in mehko ter mu določili vpijanje vode, spremembo debeline, barvne razlike, svetlobno obstojnost, mehanske lastnosti in vsebnost vezanih in nevezanih maščob. Zaradi neenakomerne zgradbe kože smo analizirali različne predele, kar je označeno pri rezultatih.

Odpadni mastilni kopeli smo določili sušino, žarino, preostale maščobe, izčrpanje barve ter kemijsko potrebo po kisiku (KPK).

Uporabili smo standardne oz. uvedene analizne metode kontrolnega laboratorija IUV Vrhnika.

Z infrardečo spektralno analizo (Spektrometer Perkin - Elmer FTIR 1725X) smo opredelili sušino, žarino in preostale maščobe v kopeli ter vezane in nevezane maščobe v usnju.

2.2.1 Analiza dodelanega usnja

- nevezane maščobe (JUS G.S2.014)
- vezane maščobe

Predhodno ekstrahirano usnje, hidroliziramo z 8 % alkoholno raztopino KOH. Hidrolizat (želatinozna masa) nakisamo s koncentrirano HCl, kuhamo 30 minut in ekstrahiramo z dietiletom.

- svetlobna obstojnost (DIN 54004)
- vpijanje vode z Bally-jevim penetrometrom (DIN 53338)
- debelina
- Merili smo z usnjarskim mikrometrom.
- mehanske lastnosti

Izmerili smo silo in raztezek pri pretrgu (DIN 53328), silo pri nadaljnjem trganju (DIN 53329) in silo pri trganju šivov (DIN 53331).

- razlika v barvi

Merili smo s spektrofotometrom Datacolor DC 3890 po CIE-lab sistemu (DIN 6174).

2.2.2 Analiza odpadne mastilne kopeli

- maščobe

Razklop s koncentrirano HCl v vročem 6 ur, ekstrakcija z dietiletom.

- suha snov

Odpajevanje na vodni kopeli do suhega in sušenje do konstantne mase pri 105°C.

- žarina
- Žarjenje suhe snovi 4 ure pri 700°C.

- kemijska potreba po kisiku (KPK)

Oksidacija organskih spojin z bikromatom ($Cr_2O_7^{2-}$) v kislem mediju.

3 Rezultati in diskusija

Največje razlike v primerjavi s klasičnim mastilnim sredstvom KMS-1 smo ugotovili pri uporabi polimernega mastilnega sredstva PMS-4. Navajamo rezultate za mašččenje s KMS-1 in PMS-4.

3.1 Analiza usnja

- svetlobna obstojnost usnja

Svetlobna obstojnost obeh polovic kože, ene maščene s KMS-1, druge pa s PMS-4, je enaka; ocena 4 - 5, glede na modro skalo, kaže, da je svetlobna obstojnost dobra.

- vezane, nevezane in celokupne maščobe v usnju

Rezultati so prikazani v tabeli 2.

Tabela 2: Vezane, nevezane in celokupne maščobe
Table 2: Bonded, unbonded and total fat

mastilno sredstvo	vzorec	vezane maščobe (%)	nevezane maščobe (%)	celokupne maščobe (%)
KMS-1	repni del	2,40	5,12	7,52
	vratni del	2,84	6,21	9,05
PMS-4	repni del	6,17	1,33	7,50
	vratni del	7,77	1,47	9,24

Delež maščob v vratnem delu je v obeh primerih večji kot v repnem delu; deli usnja z gostejšim prepletom kolagenskih vlaken navzamejo manj maščob. Pri polimernem mastilnem sredstvu je delež vezane maščobe bistveno večji od deleža nevezane, kar smo tudi pričakovali.

IR analiza^{8,9} je pokazala, da je pri maščenju s KMS-1 IR spekter vezane in nevezane maščobe enak, pri PMS-4 pa smo kot nevezano maščobo dokazali naravno maščobo, verjetno izluženo iz kože.

– razlika v barvi

Razlike v barvi smo določali v repnem, vratnem in trebušnem delu. Primerjava repnih delov kaže, da je usnje maščeno s PMS-4 temnejše in bolj modrozeleno kot usnje maščeno s KMS-1. V vratnem in trebušnem delu je razlika v barvi v odvisnosti od mastilnega sredstva praktično zanemarljiva. Vendar, ker je usnje maščeno s PMS-4 predvsem v repnem delu temnejše, je enakomernost barve cele kože pri uporabi polimernega mastilnega sredstva slabša.

– debelina pred maščenjem in po valjkanju

Debelino smo primerjali v več točkah (slika 1).



Slika 1: Točke merjenja debeline

Figure 1: Thickness measurement points

Tabela 3: Debelina usnja pred maščenjem in po valjkanju
Table 3: Thickness of leather before fatliquoring and after milling

mesto merjenja	KMS-1			PMS-4		
	debelina pred maščenjem (mm)	debelina po valjkanju (mm)	sprememba debeline (%)	debelina pred maščenjem (mm)	debelina po valjkanju (mm)	sprememba debeline (%)
1	0,85	0,92	8,2	0,87	1,10	26,4
2	0,85	0,91	7,1	0,91	1,11	21,9
3	0,90	1,13	25,6	0,90	1,23	36,7
4	0,79	0,78	-1,3	0,90	0,99	10,0
5	0,99	0,90	-9,1	0,99	1,02	3,0
6	1,00	1,06	6,0	0,91	1,01	11,0

Rezultati kažejo, da ima PMS-4 močan polnilni učinek; debelina se poveča za 20 - 37 % v hrbtnem oz. srednjem delu in za 3 - 11 % v trebušnem delu kože. Pri uporabi KMS-1 pa le za 7 - 25 % v srednjem delu, v trebušnem delu pa se ponekod celo zmanjša.

– prepustnost in vpivanje vode

Prepustnost in vpivanje vode pri običajnem usnju sta odvisna predvsem od vrste in količine maščob v usnju. Rezultati v tabeli 4 kažejo, da polimerna mastilna sredstva otežujejo prestop vode in zmanjšujejo količino navzete vode.

Pri usnju, maščenem s PMS-4 po dvanajstih urah še ni prestopa, pri standardno maščenem usnju pa nastopi prestop že po 18 oziroma 20 minutah, hkrati pa takšno usnje navzame trikrat več vode. Hidrofobni učinek PMS-4 je jasno izražen.

Tabela 4: Vpivanje vode in čas prehoda vode
Table 4: Water absorption and time of penetration

mastilno sredstvo	vzorec	čas prehoda vode (h : min)	vpivanje vode (%)
KMS-1	repni del	0 : 20	82,91
	vratni del	0 : 18	103,00
PMS-4	repni del	>12 : 00	28,73
	vratni del	>12 : 00	31,09

– mehanske lastnosti

Rezultati v tabeli 5 kažejo predvsem razlike glede na predel vzorčene kože, manj pa odvisnost od tipa mastilnega sredstva.

Tabela 5: Mehanske lastnosti usnja, maščena z običajnim oz. polimernim mastilnim sredstvom

Table 5: Mechanical properties of leather, fatliquored with traditional or polymer fatliquoring agent

mastilno sredstvo	vzorec	raztržnost (daN/cm ²)	raztezek (%)	nadaljnje trganje (N/mm)	trganje šivov (N/mm)
KMS-1	repni del	223,2	79	16,86	44,6
	vratni del	163,9	48	45,14	81,7
	trebušni del	255,9	54	24,75	60,9
PMS-4	repni del	113,6	74	22,17	56,5
	vratni del	196,7	83	69,57	57,6
	trebušni del	224,3	66	28,21	57,5

– organoleptična ocena usnja

Organoleptična ocena je bistvena pri ocenjevanju kvalitete usnja, saj še vedno ni ustreznih metod za merjenje mehko-be, otipa in kvalitete vlaken pri velurju.

Komisijko smo ocenili, da je razlika v barvi med različno maščenima polovicama majhna, mehko-be je primerljiva, vendar pa so pri usnju maščenim s polimernim mastilnim sredstvom vlakna krajša in poudarjena je zgradba svinjske kože (poravost).

3.2 Analiza odpadne mastilne kopeli

Rezultati v tabeli 6 kažejo, da je izčrpanje kopeli v obeh primerih zelo dobro. V primeru uporabe polimernega mastilnega sredstva je KPK enkrat večja, kot pri uporabi običajnega mastilnega sredstva, kar bi lahko pripisali drugačni kemijski sestavi polimernega mastilnega sredstva. Pri uporabi polimernega mastilnega sredstva sta večji tudi sušina in žarina izrabljene mastilne kopeli, večja žarina kaže na večji delež anorganskih snovi. Izčrpanje barve je zelo dobro, vendar je kopel pri postopku s PMS-4 motna in spektrofotometrični rezultati niso povsem zanesljivi.

Tabela 6: pH, KPK, sušina, žarina, preostala maščoba in izčrpanje barve v odpadni mastilni kopeli

Table 6: pH, COD, dry matter, ash, rest fat and exhaustion of dyestuff in spent fatliquoring bath

mastilno sredstvo	pH	sušina (g/l)	žarina (g/l)	preostale maščobe v kopeli (g/l)	izčrpanje barve (%)	KPK (mg O ₂ /l)
KMS-1	3,96	7,66	2,80	0,161	99,95	8000
PMS-4	4,41	9,66	4,37	0,070	99,86	16000

4 Ugotovitve

Pri uporabi polimernega mastilnega sredstva primerjalne analize usnja in odpadne mastilne kopeli kažejo naslednje značilnosti:

- izčrpanje mastilne kopeli je dobro,
- za razliko od klasičnega se polimerno mastilno sredstvo skoraj v celoti kemijsko veže na usnjeno snov,
- spremenjen je barvni ton usnja, usnjena vlakna so kratka, pore bolj izrazite,
- hidrofobirni in polnilni učinki so močno izraženi,
- vpliva na mehanske lastnosti usnja ni opaziti.

5 Literatura

- ¹ Sheng, L., Deqing, Zonghui, L., Shuying, *JALCA* 84, 1989, 79
- ² Ward, G. J., *Leather* 191, October 1989, 39
- ³ Barlow, J. R., Lesko, P. M., *JALCA* 88, 1993, 217
- ⁴ El A'mma A., Hoddes J., Lesko P., *JALCA* 88, 1993, 330
- ⁵ Kaussen M., *JALCA* 90, 1995, 76
- ⁶ Hodder J., *JALCA* 90, 1995, 82
- ⁷ Hollstein M., *Entfetten, Fetten und Hydrophobieren bei der Lederherstellung*, Bibliothek des Leders, Band 4, Umschau Verlag, Frankfurt am Main, 1987
- ⁸ Hummel O., Scholl F., *Atlas der Polymer und Kunststoffe Analyse*, Band 1, Verlag Chemie, 1984
- ⁹ Hummel O., Scholl F., *Atlas der Polymer und Kunststoffe Analyse*, Band 2, Verlag Chemie, 1984

Lastnosti modificiranih in nemodificiranih membran iz polisulfona

Performances of Modified and Non-modified Polysulfone Membranes

N. Verko¹, Č. Stropnik, K. Ribič, Tehniška fakulteta, Maribor
G. Jonsson, Institut for kemiteknik, Lyngby, Danmark Tekniske Universitet

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Membrane iz polisulfona so bile pripravljene s postopkom fazne inverzije s potopitvijo plasti raztopine polisulfona v obarjalno kopel. Pri membranski filtraciji s kroženjem retentata po površini membrane so bile določene zadrževalne lastnosti membrane za polietilenglikol (PEG) različnih molekulskih mas in koeficienti prenosa snovi. Uporabljena je bila metoda variacije hitrosti kroženja retentata. Za izračun koeficienta prenosa snovi in dejanskega zadrževanja membrane je bil uporabljen model teorije filma. Površina membran je bila modificirana z reakcijo po Friedel-Craftsu s propilenoksidom in katalizatorjem aluminijevim trikloridom. Na površino vezane hidroksilne skupine so bile dokazane z ATR-FTIR spektroskopijo. Pretoki in zadrževanje molekul PEG so bili izmerjeni na isti membrani pred modifikacijo in po njej. Po modifikaciji so bili pretoki vode skozi membrano večji, membrane pa so v manjši meri prepuščale molekule PEG. Pretoki vode in prepuščanje molekul PEG so bili nespremenjeni za membrane, ki so bile le kondicionirane v topilih na enak način kot modificirane membrane, a brez reakcije.

Ključne besede: polisulfon, membrane, kemijska modifikacija, reakcije po Friedel-Craftsu, membranska filtracija s kroženjem retentata, zadrževalne lastnosti

Polysulfone membranes were obtained by phase inversion by immersion precipitation. Retention characteristics for different PEG's and mass transfer coefficients were determined by velocity variation method in crossflow membrane filtration. Film theory model was used for calculating the mass transfer coefficients and true membrane retention. The membrane surface was modified by Friedel-Crafts reaction with propyleneoxide and catalyst aluminium trichloride. Surface bonded hydroxilic groups were detected by ATR-FTIR spectroscopy. Waterflux and retention of PEG's were measured on the same membrane before and after surface chemical modification. After modification, membranes had higher waterflux and higher retention of PEG. Waterflux and retention of PEG's for the membranes which were conditioned in solvents in the same way as modified membranes but without following surface reaction were unchanged.

Key words: polysulfone, membranes, chemical modification, Friedel-Crafts reactions, cross-flow membrane filtration, rejection properties

1 Uvod

S kemijsko modifikacijo površine polisulfonskih membran se izboljšajo njihove lastnosti pri membranski filtraciji. Membrane iz polisulfona imajo dobre mehanske lastnosti in veliko toplotno in kemijsko odpornost. Zaradi hidrofobnosti polisulfona je površina polisulfonskih membran pri membranski filtraciji dokaj dovzetna za adsorpcijo molekul topljenca^{1,2,3}. Kot

posledica se zmanjša radij por in pretok skozi membrano. Membrane, narejene iz hidrofilnih polimerov, imajo slabše mehanske lastnosti, a se zaradi hidrofilnosti površine membran v manjši meri pojavlja zmanjševanje pretoka s časom. Povečanje hidrofilnosti površine membrane je zelo pomemben faktor pri izboljšanju lastnosti membran.

Friedel-Craftsove reakcije so ustrezne za uvedbo hidrofilnih skupin na površino membran⁴. V reakciji propilenoksida in katalizatorja aluminijevega klorida^{5,6,7} se vežejo na površino polisulfonske membrane hidroksilne skupine preko alkilne verige dveh ogljikovih atomov. Dokaz vezanih skupin izvedemo z FTIR-ATR spektri površine membran⁸.

¹ Nerina VERKO, dipl.inž.kem.techn.
Tehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko tehnologijo
2000 Maribor, Smetanova 17

V 'crossflow' membranski filtraciji retentat kontinuirno kroži po zgornji površini membrane. Tako se bolj koncentrirana raztopina tik ob membrani spira z njene površine. Z metodo spreminjanja hitrosti kroženja retentata določimo koeficiente prenosa snovi za molekule polietilenglikola (PEG) različnih molskih mas. Zadrževanje molekul PEG za polisulfonske membrane pred modifikacijo in po njej določimo v procesu 'crossflow' membranske filtracije z merjenjem koncentracije permeata in retentata. Zadrževalne lastnosti membran in koeficiente prenosa snovi izračunamo iz modela teorije filma in Sherwoodove zveze³.

2 Teorija

Zadržani topljenec se akumulira ob površini membrane, kjer njegova koncentracija postopno narašča. Ko koncentracija molekul topljenca na površini membrane doseže določeno stopnjo, se generira difuzijski tok molekul topljenca nazaj v retentat⁹. Po nekem času se vzpostavi ravnotežno stanje. Konvekcijski tok topljenca na površino membrane je uravnotežen s pretokom topljenca skozi membrano in difuzijskim tokom molekul topljenca s površine membrane nazaj v retentat. Koncentracijski profil se tvori v mejni plasti tik ob membrani. Ravnotežni pogoji so vzpostavljeni⁹, ko je konvektivni transport topljenca k membrani enak vsoti toka permeata in difuzijskega toka topljenca nazaj v retentat (enačba 1).

$$J_v \cdot c + D \cdot \frac{dc}{dx} = J_v \cdot c_p \quad (1)$$

Delež difuzijskega koeficienta D in debeline mejne plasti predstavlja v modelu teorije filma koeficient prenosa snovi. Model teorije filma (enačba 2) se uporablja za določanje koeficienta prenosa snovi pri membranski filtraciji.

$$\frac{(c_m - c_p)}{(c_b - c_p)} = \exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right), \quad (2)$$

kjer so c_p , c_b , c_m koncentracije permeata, retentata in ob membrani, J_v je pretok skozi membrano in k_i je koeficient prenosa snovi. Koeficient prenosa snovi je močno odvisen od hidrodinamike sistema, lahko ga spreminjamo in optimiramo. Povezan je s Sherwoodovim številom. Za turbulentni tok velja enačba 3:

$$Sh = \frac{k_i \cdot d_h}{D} = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,33}, \quad (3)$$

kjer so Sh, Re in Sc brezdimenzijska števila in d_h hidravlični parameter. To enačbo uporabljamo za izračun resničnega zadrževanja membrane pred modifikacijo in po njej.

Na membransko filtracijo bistveno vplivajo interakcije med površino membrane in molekulami topljenca. Med dvema površinama delujejo Wan der Waalsove, Coulombove (elektrostatske) in hidrofobne sile. Gonilna sila za adsorpcijo je izražena kot Gibbsova prosta energija in je vsota vseh sil med topljencem, topilom in površino (membrano). Adsorpcijo sproži porast entropije¹ zaradi dehidracije površine sorbenta, dehidracije in/ali strukturne razporeditve molekul topljenca in v manjši meri zmanjšanje električnega polja delcev. Na adsorpcijo vplivajo tudi pH, ionska moč in temperatura.

3 Eksperimentalni del

Membrane pripravimo s potopitvijo 250 mikrometrov debele plasti 15% in 18% raztopine polisulfona v N,N-dimetilacetamidu v deionizirano vodo.

Stabilizacijo membran naredimo v procesu membranske filtracije z deionizirano vodo pri tlaku 4 bar oz. 40 bar za membrane iz 15% oz. 18% raztopine polisulfona. Nato izmerimo pretok vode.

Kondicioniranje membran v topilih izvedemo s potopitvijo v 100 ml topila po naslednjem vrstnem redu: metanol, butanol in heksan za 10 minut pri 20°C. Nato izvedemo reakcijo, po njej pa membrane potopimo v ista topila v obratnem vrstnem redu in jih spravimo v deionizirani vodi. Pred uporabo naslednjega topila membrane vedno osušimo med dvema filter papirjema. Za primerjavo membrane kondicioniramo v topilih tudi brez izvedbe reakcije.

Za izvedbo kemijske reakcije najprej pripravimo adicijsko spojino katalizator - reagent. 0,2g $AlCl_3$ previdno dodamo v majhnih porcijah v treh urah k 30 g propilenoksida pri 3°C. Mešamo z magnetnim mešalom. Reakcijsko zmes pripravimo z dodatkom 220 g ohlajenega heksana (3°C) k adicijski spojini. Ohlajene membrane potopimo za 15 minut v reakcijsko zmes pri 3°C in mešamo z mehanskim mešalom. Reakcijo prekinemo s potopitvijo membran v čisti heksan.

Membrane sušimo 48 ur v vakuumu pri 80°C in posnamemo ATR-FTIR spektre površine modificiranih in nemodificiranih membran.

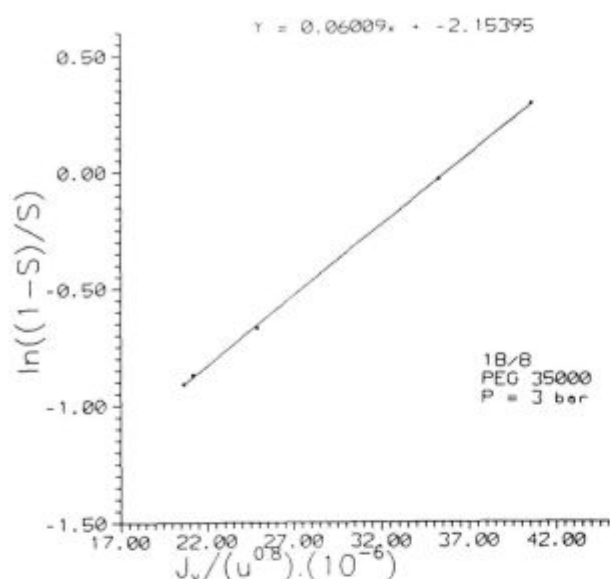
Testiranje nemodificiranih membran, pripravljenih iz 15% oz. 18% raztopine polisulfona, izvedemo v aparaturi za 'crossflow' membransko filtracijo z raztopinami PEG koncentracije 1,5 g/l in različnih molskih mas pri temperaturi 25°C. Hitrosti kroženja retentata spreminjamo od 108,2 cm/s do 304,8 cm/s oz. od 90,4 cm/s do 253,8 cm/s, tlak od 1 do 5 bar oz. od 10 do 40 bar. Membrane, pripravljene iz 15% oz. 18% raztopine polisulfona, pred modifikacijo in po njej testiramo pri izbranih konstantnih pogojih pri hitrosti kroženja 134,4 cm/s oz. 120,5 cm/s in tlaku 2 oz. 20 bar. Koncentracijo permeata in retentata merimo z diferenčnim refraktometrom.

4 Rezultati in diskusija

Zadrževalne lastnosti dane UF membrane so navadno predstavljene kot zadrževanje v odvisnosti od molske mase različnih makromolekul. Molska masa makromolekule, ki je skoraj popolnoma zadržana, se imenuje 'Mw cut-off' vrednost. Proizvajalci membran navadno podajajo Mw cut-off vrednost kot opazovano zadrževanje ($S=1-(c_p/c_b)$), ki pa je zelo odvisno od pogojev merjenja. Kot popravek za te vplive se uporablja resnično zadrževanje ($R=1-(c_p/c_m)$). Koncentracija ob membrani (c_m) je višja kot v retentatu zaradi koncentracijske polarizacije. Ker koncentracije ob membrani ni mogoče direktno meriti, jo izračunamo iz matematičnih modelov. Zadrževalne lastnosti za polisulfonske membrane določimo pri crossflow membranski filtraciji z metodo spreminjanja hitrosti kroženja retentata z 0,15% raztopinami PEG 10000, PEG 20000 in PEG 35000. Koeficiente prenosa snovi in resnično zadrževanje membran izračunamo iz modela teorije filma. V turbulentnem toku ocenimo koeficient prenosa snovi³ iz diagrama $\ln((1-S)/S)$ proti $J_v/u^{0,8}$ (slika 1).

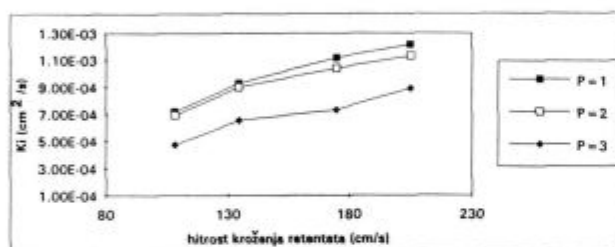
Dobljena premica ima odsek pri $\ln(1-R)/R$. Efekt netočnosti v dobljenem odseku je lahko viden v napaki pri izračunu koncentracije ob membrani. Dobljena 'Mw cut-off' vrednost glede na resnično zadrževanje za membrane iz 15% in 18% polisulfona je 35000. Z naraščanjem tlaka narašča koncentracija ob membrani, kar se vidi v povečanju razlike med opazovanim in resničnim zadrževanjem membrane.

Koeficienti prenosa snovi naraščajo s 'crossflow' hitrostjo (slika 2) zaradi intenzivnejšega spiranja bolj koncentrirane



Slika 1: Krivulja za oceno koeficienta prenosa snovi za membrano 18/8 in PEG 35000 pri tlaku 3 bar

Figure 1: Curve for estimating the mass transfer coefficient for membrane 18/8 and PEG 35000 at pressure 3 bar



Slika 2: Koeficienti prenosa snovi k_i v odvisnosti od 'crossflow' hitrosti za PEG 20000 pri tlakih od 1 do 3 bar za membrano iz 15% polisulfona

Figure 2: The mass transfer coefficients in dependence of crossflow velocity for PEG 20000 at pressure 1 to 3 bar for the membrane from 15% polisulfone

raztopine s površine membrane. Pri višjih tlakih imajo koeficienti prenosa snovi nižje vrednosti glede na zmanjšani difuzijski tok molekul topljenca s površine membrane nazaj v retentat.

Membrane iz 15% in 18% polisulfona kondicioniramo v topilih pred reakcijo in po njej. Za primerjavo membrane tudi samo kondicioniramo v topilih, na isti način, le brez reakcije. Posnamemo FTIR-ATR spektre površin modificiranih, kondicioniranih in nemodificiranih membran, iz katerih je razvidna vezava hidroksilnih skupin na površino membran, na katerih je bila izvedena reakcija.

Stabilizacijo z deionizirano vodo po kondicioniranju in kemijski modifikaciji membran izvedemo s postopnim zviševanjem tlaka od 1 do 5 bar za membrane iz 15% polisulfona in od 10 do 20 bar za membrane iz 18% polisulfona. Po stabilizaciji membran izmerimo pretok deionizirane vode pri istih tlakih. Pretok deionizirane vode ima za kondicionirano membrano iz 18% polisulfona enake vrednosti kot pred kondicioniranjem. Tlak 40 bar je verjetno dovolj visok, da potisne molekule topil iz por in strukture membrane. Iz tega podatka za tlak in vrednosti za površinsko napetost heksan-voda¹⁰, ki je 50,7 mN/m, ocenimo iz Laplaceove enačbe $P = \delta \cos \phi / 2r$ premer por. Med hidrofobno polisulfonsko membrano in hek-

sanom upoštevamo popolno omočljivost ($\cos \phi = 1$). Ocenjen premer por je 12,5 nm in ustreza območju premera por UF membran. Ta rezultat se dobro ujema z 'Mw cut-off' vrednostjo za membrane iz 18% polisulfona. Pretok deionizirane vode za kondicionirano membrano iz 15% polisulfona je nekoliko manjši kot pred kondicioniranjem. Tlak 5 barov verjetno ni dovolj visok za potisk molekul topila iz por in strukture membrane.

Membrane iz 15% in 18% polisulfona imajo po modifikaciji večjo vrednost pretoka deionizirane vode kot pred modifikacijo zaradi povečane hidrofilnosti površine membrane po kemijski reakciji. Tabela 1 prikazuje pretok deionizirane vode pred in po modifikaciji za membrano k18/61.

Tabela 1: Pretok vode pred modifikacij in po njej za membrano k18/61 (g/cm²s)

Table 1: Waterfluxes before and after modification for membrane k18/61 (g/cm²s)

	J(P=10 bar)	J(P=20 bar)	J(P=30bar)	J(P=40bar)
pred modif.	4,0.10 ⁻⁴	8,4.10 ⁻⁴	1,43.10 ⁻⁴	1,82.10 ⁻⁴
po modif.	4,8.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻⁴	1,68.10 ⁻⁴	2,33.10 ⁻⁴

Resnično zadrževanje membran za PEG 10000, PEG 20000 in PEG 35000 pred modifikacijo in po njej izračunamo iz Sherwoodove zveze (enačba 4). Po reakciji na površini 15% in 18% membran se resnično zadrževanje molekul PEG poveča, kot je razvidno s slike 3 in tabele 2 za membrano k18/43.

Tabela 2: Vrednosti resničnega zadrževanja za membrano k18/43 pred modifikacijo in po njej

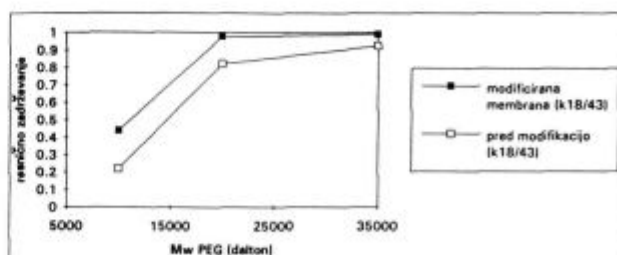
Table 2: True retention values for membrane k18/43 before and after modification

	R_{true} nemodificirane	R_{true} modificirane
PEG 10000	0,220	0,439
PEG 20000	0,820	0,978
PEG 35000	0,925	0,989

Vrednosti resničnega zadrževanja za kondicionirane membrane so nespremenjene pred kondicioniranjem v topilih in po njem.

5 Sklep

Asimetrične porozne membrane iz polisulfona so bile pripravljene s potopitvenim postopkom fazne inverzije iz 15%



Slika 3: Resnično zadrževanje za PEG 10000, PEG 20000 in PEG 35000 pred in po modifikaciji membrane k18/43 pri tlaku 20 bar in 'crossflow' hitrosti 90,4 cm/s

Figure 3: True retention for PEG 10000, PEG 20000 and PEG 35000 before and after modification for membrane k18/43 at pressure 20 bar and crossflow velocity 90,4 cm/s

in 18% raztopine polisulfona v N,N-dimetilacetamidu. Za meritev pretoka deionizirane vode se uporabi tlak 1 do 5 bar oz. 10 do 40 bar za membrane iz 15% oz. 18% raztopine polisulfona. Karakterizirane so bile v crossflow membranski filtraciji z raztopinami PEG različnih molskih mas. Določena 'Mw cut-off' vrednost za obe vrsti membran PEG 35000. Membrane, pripravljene iz 15% raztopine polisulfona, imajo višjo vrednost opazovanega zadrževanja v primerjavi z membranami iz 18% raztopine polisulfona.

Koeficienti prenosa snovi naraščajo s hitrostjo kroženja retentata. Difuzija molekul topljenca s površine membrane nazaj v retentat je namreč višja pri intenzivnejšem spiranju bolj koncentrirane raztopine s površine membrane. Z naraščanjem tlaka koeficienti prenosa snovi upadajo. Gonilna sila v membranski filtraciji je tlačna razlika, ki povzroči transport topljenca k površini membrane in skozi njo. Pri povišanem tlaku je povišan transport topljenca k površini membrane in zmanjšan transport v obratni smeri.

Površina membran je bila modificirana s Friedel-Craftsovo reakcijo propilenoksida in katalizatorja $AlCl_3$. Na površino vezane hidroksilne skupine so bile dokazane s spektroskopsko tehniko ATR-FTIR.

Pretoki deionizirane vode so bili izmerjeni pred modifikacijo in po njej in kondicioniranju v topilih. Po modifikaciji so bile vrednosti pretokov večje glede na povišano hidrofilnost površine. Pretoki membran iz 18% polisulfona, ki so bile samo kondicionirane v topilih, brez izvedene reakcije, so bili nespremenjeni. Uporabljen tlak 40 bar je bil dovolj visok za potisk molekul topil iz por in strukture membrane. Iz tega podatka za tlak in vrednosti za površinsko napetost heksan-voda je bil iz Laplaceove enačbe ocenjen premer por 12,5 nanometrov. Pretoki deionizirane vode za kondicionirane membrane iz 15% polisulfona so nekoliko manjši v primerjavi s pretoki pred kon-

dicioniranjem. Tlak 5 bar verjetno ni dovolj visok za potisk vseh molekul topil iz strukture membrane.

Zadrževanje molekul PEG 10000, PEG 20000 in PEG 35000 je bilo določeno za membrane pred modifikacijo in po njej ter kondicioniranju v topilih. Resnično zadrževanje membran je izračunano iz Sherwoodove zveze. Po modifikaciji so vrednosti resničnega zadrževanja višje zaradi povišane hidrofilnosti površine modificiranih membran. Za kondicionirane membrane so vrednosti resničnega zadrževanja nespremenjene pred kondicioniranjem in po njem.

6 Literatura

- ¹W. Norde: *Fundamentals and Applications of Surface Phenomena Associated with Fouling and Cleaning in Food Processing*, Sweden, 1981
- ²M. Nystrom, J. A. Howell: *Flux Enhancement in Membranes in Bioprocessing: Theory and application*, London, 1993, 243-264
- ³J. L. Nilsson: *A study of ultrafiltration membrane fouling*, Lund University Sweden, 1989
- ⁴L. Breithbach: Heterogeneous functionalizing of polisulfone membranes; *Angew. Makromol. Chem.*, 184, 1991, 183-196
- ⁵R. M. Roberts, A. A. Khalaf: *Friedel-Crafts alkylation chemistry; A century of discovery*, John Wiley Sons, Inc. New York, 1980
- ⁶D. C. Sherrington: *Polymer-supported reactions in organic synthesis*; John Wiley Sons; Inc. New York, 1980
- ⁷A. Higuchi T. Nakagava: Surface modified polysulfone hollow fibers.III.Fibres having a hidrokside group; *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 1990, 1973
- ⁸D. A. Skoog, D. M. West: *Principles of instrumental analysis; Second Edition* Sannders College, 1980
- ⁹M. Mulder: *Basic principles of membrane technology*; Kluwer Academic Publishers, Netherlands
- ¹⁰E. Washburn: *International Critical Tables*; Vol. IV, London, 1962, 436

Priprava Si₃N₄ keramike v visokotemperaturnem avtoklavu

Fabrication of Si₃N₄ Ceramic in Hightemperature Autoclave

F. Friedrich¹, M. Komac, D. Kolar, IJS, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

S procesom zgoščevanja in utrjevanja silicijnitridne keramike v visokotemperaturnem avtoklavu smo iskali zvezo med pogoji izdelave, mikrostrukturo in mehanskimi lastnostmi. Silicijev nitrid, ki vsebuje Al₂O₃, MgO in majhne količine kovinskega silicija kot aditiva za sintranje, smo sintrali pri temperaturah 1650°C in 1700°C pod povišanim tlakom dušika in vzorce zadrževali pri temperaturi 1400°C do 12 ur. Študirali smo morfologijo kristalov β-Si₃N₄ v gosto sintrani keramiki in njen vpliv na velikost upogibne trdnosti. S kvantitativno analizo mikrostrukture zlomnih površin smo pokazali, da imata v gosto sintrani Si₃N₄ keramiki velikost in porazdelitev velikosti paličastih zrn β-Si₃N₄ največji vpliv na upogibno trdnost pri sobni temperaturi. Po postopku sintranja v visokotemperaturnem avtoklavu smo izdelali vzorce rezalnih nožev in kroglic.

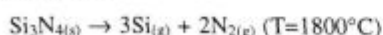
Ključne besede: silicijev nitrid, mikrostruktura, trdnost

The relations between fabrication conditions, microstructure and mechanical properties of silicon nitride (Si₃N₄) have been studied on the basis of densification and strengthening processes. Si₃N₄ with the addition of Al₂O₃, MgO and small quantities of metallic silicon was sintered at temperatures 1650°C and 1700°C under increased nitrogen pressure. The samples were annealed after sintering up to 12 hours at 1400°C. Morphology of β-Si₃N₄ in dense matrix and its influence on flexural strength were studied. Quantitative microstructure analyses of fracture surfaces confirmed that, at room temperature, mechanical properties of the dense Si₃N₄ ceramic were mostly influenced by the grain size and the grain size distribution. In further experiments it was shown that the applied sintering process could be suitable for the preparation of cutting tools and balls in a high temperature autoclave.

Key words: silicon nitride, microstructure, strength

1 Uvod

Silicijnitridna keramika je zanimiva zaradi kombinacije odličnih lastnosti, kot so: visoka trdnost, zlomna žilavost, obstojnost na termošoke, korozijo itd., zaradi česar jo lahko uporabimo za konstrukcijske namene v različnih vejah industrije, npr. avtomobilski, kovinski, kemijski itd.. Metoda izdelave konstrukcijskih delov iz Si₃N₄ v visokotemperaturnem avtoklavu je bolj ekonomična v primerjavi z drugimi metodami, daje pa primerljive rezultate¹. S povišanim pritiskom N₂ v peči in z ustreznim izborom sinteraditivov odpravimo osnovne težave, ki jih srečujemo pri sintranju silicijevega nitrida. Zaradi nizke lastne difuzije, se material težko sintra, ko pa se sintranje pri visoki temperaturi aktivira, se začne silicijev nitrid termično razkrajati po reakciji:



Reakcijo razpada obrnemo s povišanjem pritiska dušika in z izbranimi dodatki za sintranje omogočimo zgoščevanje². Zgoščevanje poteka v tekoči fazi ob faznem prehodu ekvialne α-oblike v paličasto obliko β-Si₃N₄^{3,4}. Lastnosti v vse smeri orientiranih β-Si₃N₄ zrn odločilno vplivajo na mehanske lastnosti keramike pri sobni temperaturi. Zato je razumevanje vpliva faktorjev na razvoj mikrostrukture pri sintranju v visokotemperaturnem avtoklavu prvi pogoj za izdelavo keramike s kontroliranimi mehanskimi lastnostmi. Paličasta oblika β-Si₃N₄ zrn tvori v materialu nekakšno armaturo, katere trdnost je odvisna od oblike, velikosti in porazdelitve velikosti osnovnih kristalov.

2 Eksperimentalno delo

Prah silicijevega nitrida, H. C. Starck z oznako LC-12, smo homogenizirali z dodatki za sintranje v plastičnem atritorskem mlinu z Al₂O₃ kroglicami v alkoholnem mediju 6 ur. Kot additive za sintranje smo vzeli 3,0% Al₂O₃, 1,2% MgO in do 6% kovinskega silicija. Vzorce v obliki kvadrov smo suho izostatsko stisnili do 62% teoretične gostote in jih sintrali pri tempera-

¹ Mag. Franc FRIEDRICH
Inštitut Jožef Stefan
1111 Ljubljana, Jamova 39

turah 1650°C in 1700°C, pritisku dušika do 30 bar, eno uro v BN zasipu. Vzorce smo v fazi ohlajevanja zadrževali (utrjevali) pri temperaturi 1400°C. Upogibno trdnost vzorcev smo izmerili po 3-točkovni metodi z aparaturo Instron 1362. Velikost in porazdelitev velikosti Si₃N₄-zrn smo merili in prešteli na posnetkih SEM originalnih zlomnih površin, skladno z literaturo^{4,7}.

3 Rezultati in diskusija

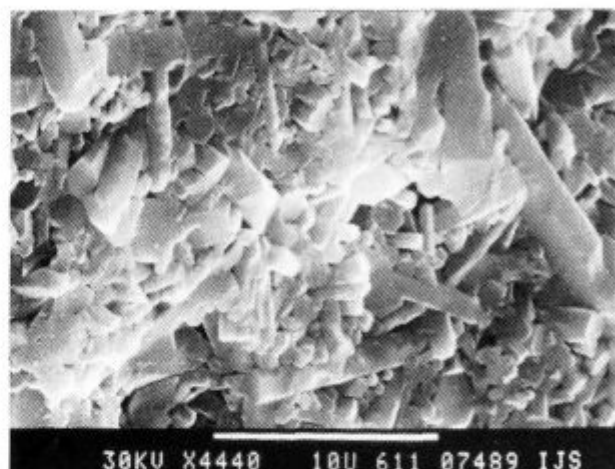
Mikrostrukturo zlomnih površin vzorcev silicijevega nitrída prikazujejo posnetki na slikah 1, 2, 3 in 4. V danem sistemu dobimo gosto keramiko pod manj zahtevnimi pogoji. Popolna in hitra zgostitev keramike je posledica izbora aditivov za sintranje, ki skupaj z SiO₂, prisotnim na Si₃N₄ prahu, tvorijo talino pri temperaturi, ko se začne fazna transformacija α-Si₃N₄ v β-Si₃N₄. Kinetiko procesov zgoščevanja in fazne transformacije poveča še dodatek kovinskega silicija, ki v danih razmerah preprečuje tudi termični razkroj silicijevega nitrída⁵. Med sintranjem se iz oksinitridne tekoče faze izločajo podolgovati kristali β-Si₃N₄. Paličasta oblika nastalih zrn je posledica anizotropije kristalne strukture. Ni še povsem razjasnjeno ali prične rast zrn s homogeno ali heterogeno nukleacijo⁶. V vsakem primeru je rast kristalov, način izločanja ter njihova oblika povezana z lastnostmi in količino tekoče, sekundarne faze. Tekoča faza določa torej kinetiko zgoščevanja in oblikovanje kristalne strukture. Ker se z naraščajočo količino sekundarne faze mehanske lastnosti slabšajo, je potrebno strukturo keramike utrditi. Koncept utrjevanja v našem primeru temelji na tvorbi trdne razopine⁸. Tvorba trdne raztopine omogoča izdelavo goste keramike z minimalno količino residualne sekundarne faze. Ta se namreč lahko raztoplja v kristalni strukturi β-silicijevega nitrída, ne da bi se pri tem porušilo kationsko/anionsko razmerje kristala, 3/4. V našem primeru se relativno majhna količina Al³⁺ nadomesti s Si⁴⁺ in N³⁻ z O²⁻. Domnevamo, da se tudi kovinski silicij vgrajuje v strukturo Si₃N₄, saj ga nismo našli v kovinski obliki. Sklepamo, da smo z utrjevanjem pri 1400°C zmanjšali količino sekundarne faze na približno 4%. Ker se hitrost difuzije zaradi znižanja temperature na 1400°C zniža, je transport materiala mnogo počasnejši, s tem pa je počasnejša tudi rast zrn. Na mestih, kjer se zrna dotikajo, prihaja do zraščanja strukture (t.i. interlock), kar prispeva k povečanju trdnosti sintranega materiala.

Tabela 1: Pogoji priprave in lastnosti Si₃N₄ vzorcev

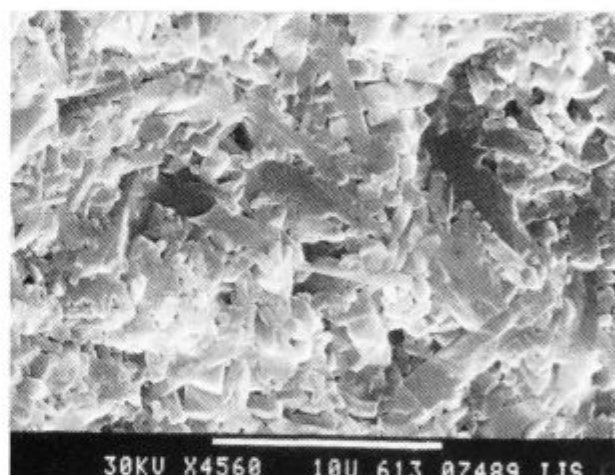
vzorec	1	2	3	4
T sintranja(°C)	1700	1650	1650	1700
t sintranja(h)	1	1	1	1
t utrjevanja(h)	6	12	-	-
T utrjevanja(°C)	1400	1400	-	-
P dušika(bar)	30	30	15	30
% dodanega Si	6	6	3	6
število zrn/10μm ²	45	114	167	97
d _{zrn} (μm), povprečni	0,86	0,63	0,40	0,67
razmerje l/d _{zrn} , povp.(a)	5,6	5,8	5,75	6,4
upogibna trdnost (MPa)	530	920	450	720
teoretična gostota (%)	98,9	99,2	96,6	99,2

Tabela 1 prikazuje razmere pri pripravi vzorcev, pripadajoče lastnosti kristalov v gosti strukturi in velikost upogibne trdnosti. Ugotavljamo, da dobimo pri različnih razmerah priprave goste sintranje vzorcev precej različno

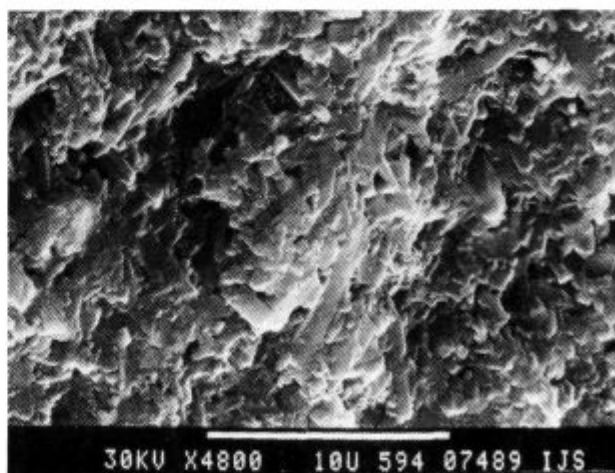
obliko mikrostrukture in s tem različne upogibne trdnosti. Ta se precej spreminja v odvisnosti od povprečne velikosti zrn pri primerljivih povprečnih razmerjih dolžine proti debelini zrn



Slika 1: Zlomna površina vzorca 1
Figure 1: Fracture surface of sample 1



Slika 2: Zlomna površina vzorca 2
Figure 2: Fracture surface of sample 2



Slika 3: Zlomna površina vzorca 3
Figure 3: Fracture surface of sample 3



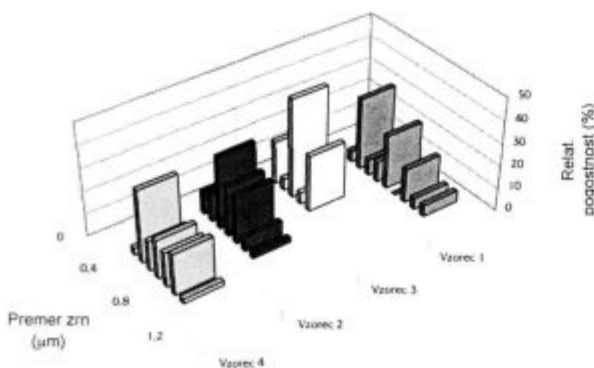
Slika 4: Zlomna površina vzorca 4
Figure 4: Fracture surface of sample 4

(a). Vzorca 2 in 4 imata visoko trdnost. Kot prikazujejo posnetki na slikah 1 do 4 in diagram na sliki 5, imata vzorca 2 in 4 podobno velikost in porazdelitev velikosti zrn. Čeprav ima vzorec 4 višje razmerje a, kaže nižjo trdnost v primerjavi z vzorcem 2.

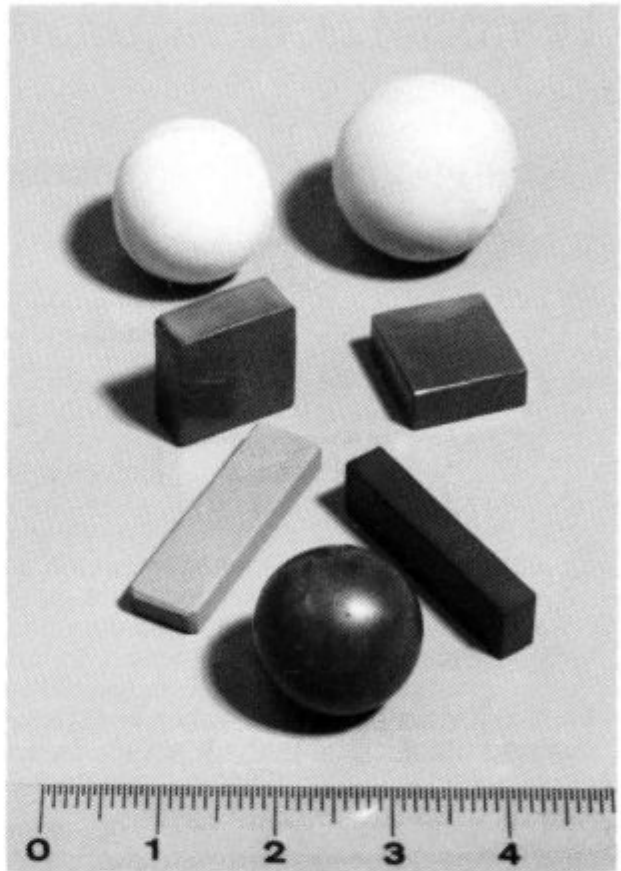
Za razliko od vzorca 4, smo vzorec 2 termično utrjevali pri 1400°C, s čimer smo dosegli strukturo z bolj medsebojno zlitimi kristali in manj steklaste faze. V tako oblikovani strukturi je manj napak. Ovire, ki preprečujejo širjenje razpok, so močnejše kot v strukturi vzorca 3, ko imamo veliko drobnih kristalov, zato material vzdrži višje mehanske obremenitve. Tudi struktura z relativno velikimi zrn (vzorec 1) kaže slabše lastnosti pri obremenitvah na upogib, verjetno zaradi manjšega števila ovir pri širjenju razpoke.

4 Sklep

Gosto sintrano Si₃N₄ keramiko z visoko upogibno trdnostjo lahko pripravimo v visokotemperaturnem avtoklavu. Analiza mikrostrukture kaže, da je upogibna trdnost keramike večja pri vzorcih z večjim deležem srednje velikih zrn (vzorca 2 in 4), ne glede na velikost razmerja dolžina/debelina zrna (a). Pri vzorcu 2, ki ima največjo upogibno trdnost, lahko opazimo podobnost porazdelitve velikosti zrn z normalno (Gaussovo) porazdelitvijo. Vzorca 1 in 2, ki sta bila termično obdelana, imata



Slika 5: Porazdelitev velikosti (premerov) kristalov Si₃N₄
Figure 5: Particle size (diameter) distribution of Si₃N₄ grains



Slika 6: Izdelki iz Si₃N₄ (temni), Al₂O₃ in steatita
Figure 6: Si₃N₄ (dark), Al₂O₃ and steatite products

večjo upogibno trdnost, kot vzorec 3, kljub podobnemu razmerju (a).

Postopek priprave Si₃N₄ keramike v visokotemperaturnem avtoklavu lahko uporabimo za izdelavo mehansko odpornih izdelkov (slika 6).

5 Literatura

- ¹ G. Woting, G. Ziegler, Gasdrucksintern von Siliciumnitrid, *Ber. DKG*, 65, 1988, 10, 11/12, I, II. del
- ² F. Friedrich, M. Komac, D. Kolar, Fabrication of Dense Si₃N₄ Ceramics, *XV. Conference on Silicate Industry and Silicate Science*, Budapest, 1989, 593-597
- ³ M. Mitomo, S. Venosono, Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 1, 103-108
- ⁴ G. Woting, B. Kanka, G. Ziegler, *Microstructural Development, Microstructural Characterization and Relation to Mechanical Properties of Dense Silicon Nitride, Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics*, Ed. S. Hampshire, Elsevier App. Sci., London, 1986, 83-96
- ⁵ S. Baik, R. Raj, Effect of Silicon Activity on Liquid-Phase Sintering of Nitrogen Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc. Comm.*, 68, 1985, 5, C-124-C-126
- ⁶ W. Hermel, M. Herrmann, Ch. Schubert, Have the Limits of the Development of β -Si₃N₄ Materials Already Reached, *The Proceedings of the Third European Ceramic Conference*, Madrid, Ed. P. Duran, J. F. Fernandez, Faenza Editrice Iberica, 1993, 391-396
- ⁷ F. Friedrich, M. Komac, D. Kolar, Microstructural Development During Gas Pressure Sintering of Si₃N₄, *The Proceedings of the*

F. Friedrich, et al.: Priprava Si₃N₄ keramike ...

First European Ceramic Conference, Maastricht. Ed. G de With, R. A. Terpstra, R. Metselaar, Elsevier App. Sci., 1990. 1398-1402

⁸P. Greil, Strengthening of Silicon Nitride Ceramics, *Ceramics and Metals*, Ed. D. Kolar, M. Kosec, J. Krawczynski, KFA Julich, 1988. 147-156

Študij defektov v komercialnih magnetih ALNICO z elektronsko mikroanalizo

A Study of the Defects in Commercial ALNICO Magnets by Electron Probe Microanalysis

Z. Samardžija¹, S. Kobe, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Z metodami vrstične elektronske mikroskopije (SEM) in energijske in valovne disperzijske elektronske mikroanalize (EDXS, WDXS) smo analizirali defekte v magnetih kvalitete ALNICO 1500, ki jih proizvaja tovarna Magneti. SEM posnetki mikrostruktur kažejo na prisotnost faz, ki se razlikujejo od matrice. Sestavo matrice smo določili z EDX kvantitativno analizo. Defekte smo kvalitativno analizirali z WDX analizo in ugotovili prisotnost lahkkih elementov: C, N, O, ki se nahajajo v vključkih v obliki nitridov, karbidov ali oksidov. Na osnovi posnetkov, ki so narejeni s karakterističnimi rentgenskimi žarki analiziranih elementov (mapping), smo ugotovili, da so površinski defekti večinoma oksidi titana, lahko tudi nitridi. Defekti v notranjosti matrice ALNICO so identificirani kot titan-karbidni ali pa karbidno-nitridni vključki. Analiza z elektronskim mikroanalizatorjem omogoča kvalitativno identifikacijo defektov, predvidevanje njihovega izvora, ter reševanje problema nastanka defektov v proizvodnem procesu. Analiza je bistveno pripomogla k razumevanju in definiranju razlogov za slabše magnetne lastnosti vzorcev, kot posledice napak v posameznih tehnoloških fazah v proizvodnji.

Ključne besede: ALNICO, elektronska mikroanaliza

Defects in ALNICO magnets, produced in Magneti factory, were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive (EDX) and wavelength dispersive (WDX) electron probe microanalysis. SEM micrographs of the samples showed the presence of phases (inclusions, surface defects) which differ from the matrix. Matrix composition was determined by quantitative EDX analysis. Defects were analyzed qualitatively by WDX analysis confirming the presence of light elements: C, N, O; mostly in the form of nitrides, carbides or oxides. On the basis of characteristic X-ray micrographs of the elements analyzed (X-ray mapping), surface defects were identified as titanium oxides and/or titanium nitrides. Defects inside the ALNICO matrix were mostly titanium carbides and titanium carbo-nitrides. Electron probe microanalysis allows qualitative identification of the defects, prediction and determination of their origin and consequently the elimination of defects with the improvements in the production process. Analysis was very useful for better understanding of bad magnetic properties of the samples resulting from the faults in the particular technological steps of production process.

Key words: ALNICO, electron probe microanalysis

1 Uvod

Slabe magnetne lastnosti posameznih serij ali kosov magnetov v proizvodnji pogosto zahtevajo hitro analizo vzroka poslabšanja ter predloge za odpravljanje možnih napak v tehnološkem procesu. V primeru magnetov ALNICO so defekti, ki nastanejo v materialu-matrici in tudi na površini magnetov, lahko kritični za njihove lastnosti. Metode vrstične elektronske mikroskopije (SEM) ter energijske in valovne disperzijske spektroskopije rentgenskih žarkov (EDXS, WDXS) smo

uporabili kot superiorne za hitro, učinkovito in natančno določanje morfologije in sestave defektov. Analiza sestave omogoča, poleg identifikacije težjih elementov ($Z > 10$), tudi identifikacijo lahkkih elementov, kot so ogljik, dušik in kisik z valovno spektroskopijo. Študij defektov, ki smo ga opravili na komercialnem vzorcu ALNICO 1500, je pokazal primernost metode in praktično uporabnost rezultatov pri definiranju razlogov za slabše magnetne lastnosti.

2 Eksperimentalni del

Mikroskopijo in analizo vzorcev smo izvajali na elektronskem mikroanalizatorju JEOL JXA 840A, ki je opremljen z analizatorjem EDX ter dvema spektrometri WDX. Analize smo kontrolirali in obdelali na sistemu za rentgensko mikroanalizo

¹ Zoran SAMARDŽIJA, dipl.inž.fiz.
Inštitut Jožef Stefan
1111 Ljubljana, Jamova 39

NORAN Tracor Series II. Prerezani vzorci magnetov so bili metalografsko polirani in pripravljene za mikroanalizo. Posnetke mikrostruktur smo naredili s sekundarnimi in/ali odbitimi elektroni. Pogoji za kvalitativno in kvantitativno analizo EDX (brez standardov) so bili naslednji: napetost 15 kV, tok 0,6 nA, kot 38,5°, čas 120 s. Narejena je bila točkovna analiza v posameznih točkah na matrici vzorca in na defektih. Kvantitativna sestava matrice je bila narejena z matričnim korekcijskim programom PROZA¹. Analiza WDX in identifikacija lahkih elementov zahteva bolj komplicirano in natančno optimizacijo pogojev². Za difrakcijo rentgenskih žarkov smo uporabili kristal Pb-stearat³, ki pokriva področje K α valovnih dolžin za elemente B, C, N in O. Nastavitve proporcionalnega števca žarkov X s plinskim pretokom smo določili kot diferencialne, s širino okna 4,5 V. S tem smo eliminirali vpliv uklonov višjega reda (n=2,3,4) eksitacij težjih elementov L α , ki lahko interferirajo z žarki lahkih elementov K α ⁴.

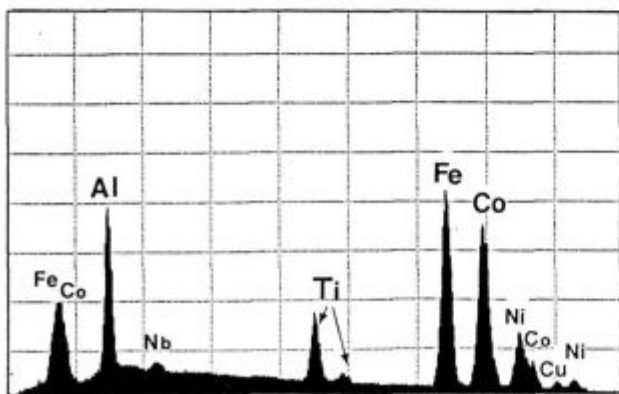
Pogoji analize WDX za kisik, dušik in ogljik so bili: 10 kV, 200-300 nA, čas štetja na analiziranem področju 300 s. Kontaminacijo površine vzorcev smo minimizirali z uporabo obroča, hlajenega s tekočim dušikom, ki je bil montiran nekaj milimetrov nad vzorcem.

3 Rezultati in diskusija

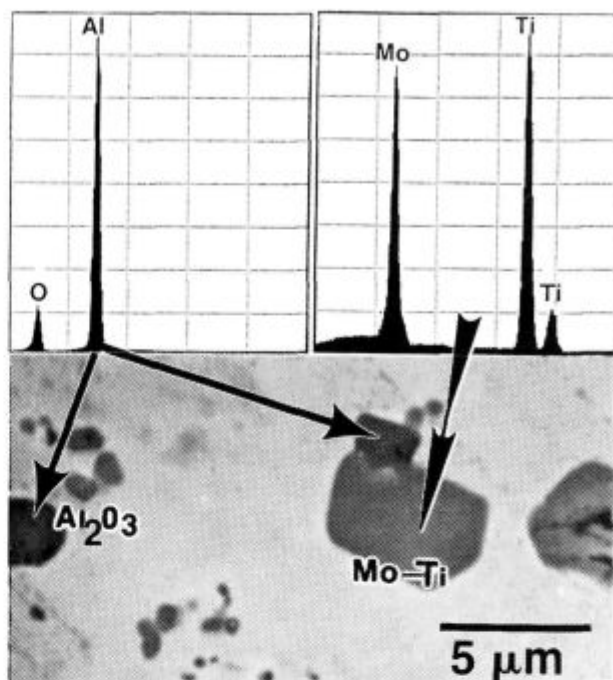
Karakterističen spekter EDX matrice ALNICO 1500 je prikazan na **sliki 1**. Spekter je posnet v območju energij od 0 do 10 keV.

Rezultati kvantitativne analize matrice v petih različnih točkah so prikazani v **tabeli 1**. Konsistentnost in ponovljivost rezultatov, z relativno napako analize med 1% in 5% na izračunano koncentracijo, kaže v tem primeru na primernost⁵ uporabe analize EDX brez standardov.

Nekatere defekte v notranjosti vzorca smo identificirali z analizo EDX, kot Mo-Ti in Al₂O₃. Primer je prikazan na **sliki 2**. Spektri EDX so posneti v območju energij od 0 do 5 keV. Pojav teh defektov je lahko posledica priprave surovin v začetni fazi proizvodnje magnetov in/ali nepravilnosti pri procesu sintranja. Mo, ki je lahko prisoten kot nečistoča v izhodni surovini Fe, reagira s Ti v Mo-Ti. V tem primeru ne gre za trdno raztopino.



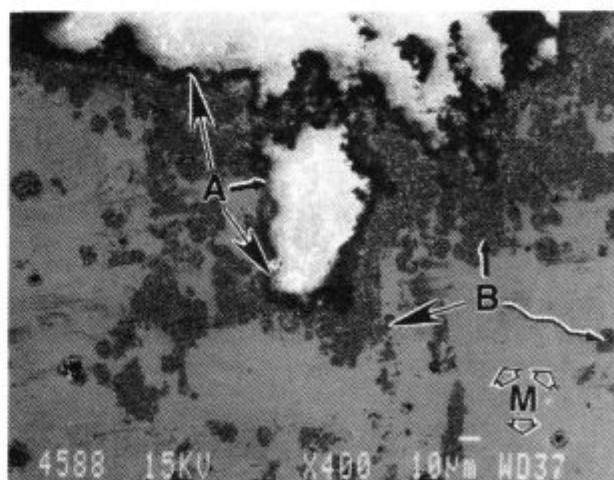
Slika 1: Kvalitativna analiza EDX: matrica ALNICO, sestavljena iz Al, Ni, Co, Fe, Ti, Cu in Nb
Figure 1: EDX qualitative analysis: ALNICO matrix consisted of Al, Ni, Co, Fe, Ti, Cu and Nb



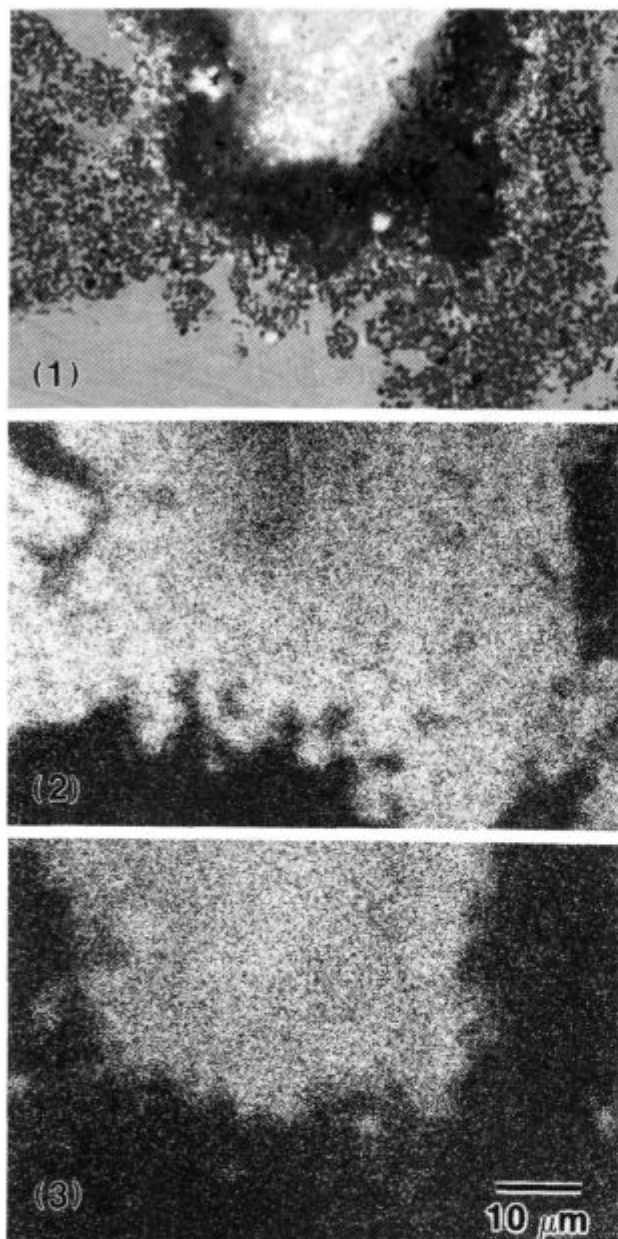
Slika 2: SEM posnetek in kvalitativna identifikacija EDX vključkov Mo-Ti in Al₂O₃ v matrici
Figure 2: SEM micrograph and EDX qualitative identification of Mo-Ti and Al₂O₃ inclusions

Tabela 1: Rezultati kvantitativne analize EDX: sestava matrice ALNICO
Table 1: Results of EDX quantitative analysis: composition of ALNICO matrix

Točka	Al (mas.%)	Fe (mas.%)	Co (mas.%)	Ni (mas.%)	Cu (mas.%)	Ti (mas.%)	Nb (mas.%)
1	8,1	33,0	35,1	14,9	1,9	5,9	1,1
2	8,1	33,2	35,9	14,5	1,4	5,9	0,9
3	7,8	33,4	34,9	15,7	2,0	5,2	1,1
4	7,7	32,9	35,6	15,0	2,2	5,6	1,0
5	8,3	32,0	36,3	15,8	1,5	5,0	1,1
Povp.	8,0±0,2	32,9±0,5	35,6±0,5	15,2±0,5	1,8±0,3	5,5±0,4	1,0±0,1



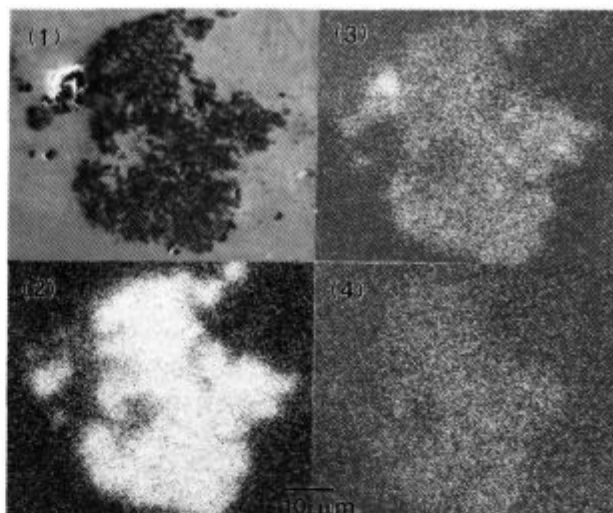
Slika 3: Posnetek SEM področja defekta pri površini vzorca; A,B-defekti, M-matrica
Figure 3: SEM micrograph of the defect area near the sample surface; A,B-defects, M-matrix



Slika 4: Detajl A: (1) Posnetek SEM, (2) slika porazdelitve titana, (3) slika porazdelitve kisika

Figure 4: Detail A: (1) SEM micrograph, (2) X-ray dot map of Ti, (3) X-ray dot map of O

Na sliki 3 je prikazan posnetek SEM površinskega defekta in del področja v notranjosti magneta. Opazimo področja A in B, ki se razlikujeta od matrice M. Posnetki detajlov s področij A in B, narejeni pri večjih povečavah, ter posnetki, narejeni s karakterističnimi rentgenskimi žarki, detektirani z WDX (mapping), so prikazani na slikah 4 in 5. V področju A (slika 4) ugotavljamo prisotnost titana in kisika v defektu, kar dokazuje titan-oksидno plast na površini magneta. Prav tako je titan porazdeljen v širšem območju in v notranjosti vzorca, kar je že označeno kot področje B (slika 5). V tem delu smo z analizo WDX ugotovili prisotnost titana, ogljika in dušika, ne pa tudi kisika. Na osnovi slik porazdelitve Ti, C in N lahko kvalitativno identificiramo defekt B kot titan-karbidno ali pa titan-karbo-nitridno spojino. S slike 3 lahko ugotovimo, da so de-



Slika 5: Detajl B: (1) Posnetek SEM, (2) porazdelitev titana, (3) porazdelitev ogljika, (4) porazdelitev dušika

Figure 5: Detail B: (1) SEM micrograph, (2) X-ray dot map of Ti, (3) X-ray dot map of C, (4) X-ray dot map of N

fekti, označeni kot B, porazdeljeni ne samo na površini, ampak tudi v notranjosti vzorca.

Ti defekti, ki nastanejo kot posledica nepravilnosti v proizvodnem procesu, močno poslabšajo magnetne lastnosti sintranjih magnetov kvalitete ALNICO 1500.

4 Sklepi

Osnovni namen dela je bil pokazati možnost uporabe elektronske mikroanalize kot analitske metode, s katero lahko retrospektivno ugotavljamo napake v tehnološkem postopku, če ta ni bil voden po predpisih.

Z elektronsko mikroskopijo (SEM) in elektronsko mikroanalizo (EDXS, WDXS) smo določili sestavo defektov v magnetih ALNICO slabše magnetne kvalitete. Ugotovili smo prisotnost titan-oksидne plasti na površini magnetov ter titan-karbidne in titan-karbo-nitridne faze v matrici ALNICO. Druge sekundarne faze smo identificirali kot vključke Al_2O_3 in Mo-Ti, ki so naključno porazdeljeni v notranjosti matrice. Sklepamo, da so defekti posledica napak v posameznih fazah tehnološkega procesa v proizvodnji magnetov: priprava in čiščenje surovin, proces sintranja, atmosfera, predvsem v procesu sintranja, lahko tudi v procesu homogenizacije in obeh termičnih obdelavah. V konkretnem primeru, ki ga navajamo, je bil razlog za nastanek vključkov karbidnih oziroma karbonitridnih spojin in Al_2O_3 v nekontrolirani atmosferi med sintranjem in za nastanek vključkov Mo-Ti nečistoče v izhodni surovini, ki ni bila kontrolirana po predpisih.

Analiza je bistveno pripomogla k reševanju problema nastanka defektov in definiranju razlogov za slabše magnetne lastnosti nekaterih posameznih magnetov ali tudi celotne proizvodne serije.

5 Literatura

- ¹ G. F. Bastin, H. J. M. Heijligers, F. J. J. van Loo, A further improvement in the Gaussian $\Phi(\rho z)$ approach for matrix correction in quantitative electron probe microanalysis, *Scanning*, 8, 1986, 45-67
- ² G. F. Bastin, H. J. M. Heijligers, Quantitative Electron Probe Microanalysis of Ultralight Elements, *Scanning*, 12, 1990, 225-236

³J. I. Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1992

⁴J. S. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, 1975

⁵J. L. Pouchou, Standardless X-Ray Analysis of Bulk Specimens, *Mikrochimica Acta*, 114/115, 1994, 33-52

Usklajevanje metod za karakterizacijo arheoloških materialov z meritvami magnetne susceptibilnosti

Harmonization of the Characterization Methods for Archaeological Materials with Magnetic Susceptibility Measurements

F. Dimc¹, IJS, Ljubljana

B. Mušič, Oddelek za arheologijo, FF, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Meritve magnetne susceptibilnosti v arheološke namene rabijo predvsem razvrščanju različnih arheoloških vzorcev. V povezavi s terenskimi merjenji vertikalne komponente zemeljskega magnetnega polja in z geokemijskimi analizami postaja ta vrsta meritev vedno bolj uporabljana laboratorijska tehnika - posebno pri določevanju površin nekdanjih naselbin, kurišč in odlagališč odpadkov pri predelavi rud. V delo arheologov v antični naselbini na Ajdovščini nad vasjo Rodik je bila vključena meritev magnetne susceptibilnosti. Z uveljavljeno metodo Honda Owen za materiale, ki vsebujejo pod 1% feromagnetnih primesi, so rezultati laboratorijskih meritev magnetne susceptibilnosti primerljivi z rezultati drugih metod za razvrščanje (npr. geokemijskih analiz).

Ključne besede: arheološke prospekcije, arheološki terenski pregled, magnetna susceptibilnost, magnetometrija

Magnetic susceptibility measurements for the archaeological purposes are commonly used for the characterization of such samples. In the combination with the results of vertical component of the geomagnetic field prospections it is becoming very spread laboratory technique, especially for the locating of the ancient settlement, fireplaces and metallurgical dumping-places. Magnetic susceptibility measurements is incorporated into the archaeological excavation on Ajdovščina above the Rodik village. Series of the susceptibility measurements are analysed by the standard Honda Owen method, which makes those results comparable with the results of the geochemical analyses.

Key words: archaeological prospection, archaeological survey, magnetic susceptibility, magnetometry

1 Uvod

Zaradi prisotnosti železa v glini, ki ga je navadno le nekaj odstotkov, pride pri segrevanju in ohlajanju do tvorbe mineralov železovih oksidov. Antiferomagnetna hematit $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ in goethit αFeOOH se pod vplivom naraščajoče temperature in redukcijske atmosfere preoblikujeta v feromagnetni magnetit Fe_3O_4 , ki se ob upadanju temperature v oksidacijski atmosferi preoblikuje v feromagnetni maghemit $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ^{1,2}. Zaradi tega je magnetna susceptibilnost žgane glinice višja od zemljišča, v katerem se nahaja. Pri ohlajanju pod kritično temperaturo za železove okside (blizu 580°C za magnetit, in 680°C za hematit), inducirana magnetizacija v glini "zamrzne" kot stabilna naravna remanentna magnetizacija (NRM). Rezultat je anomalna smer in jakost lokalnega magnetnega polja v bližini žgane

glinice³. S sistematičnim kartiranjem vertikalnega gradienta gostote magnetnega polja in meritvami magnetne susceptibilnosti na Zemljinem površju je možno natančno locirati takšne arheološke objekte. Kontrast v magnetizaciji je lahko rezultat inducirane in/ali remanentne magnetizacije. Za razpoznavanje teh dveh tipov je potrebna analiza morfologije in polarnosti magnetnih anomalij, kot tudi meritve magnetne susceptibilnosti na materialu (prst in fragmenti lončenine, opeke in odpadnih produktov metalurgije).

2 Vrste opravljenih meritev in analiz:

- terenske (prospekcijske) meritve gradienta geomagnetnega polja
- laboratorijske in terenske meritve magnetne susceptibilnosti
- geokemijske analize (delni razklop)
- pobiranje površinskih najdb v mreži.

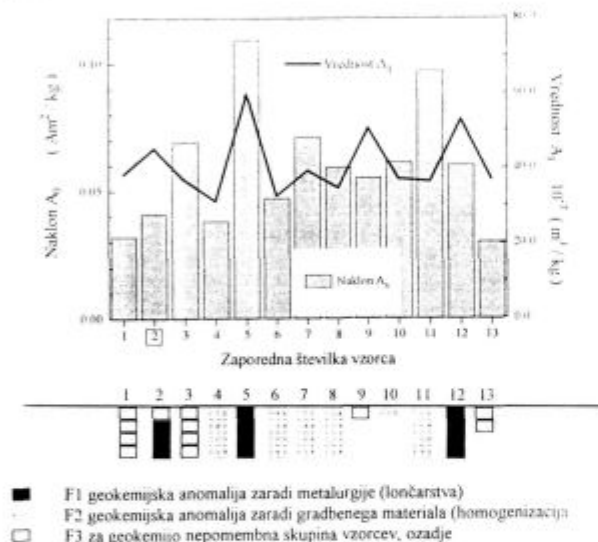
¹ Franc DIMC, dipl.inž.el.
Inštitut Jožef Stefan
1111 Ljubljana, Jamova 39

3 Meritve magnetnih lastnosti

Vzorci iz globine 10-20 cm pod površino so bili pred laboratorijsko meritvijo homogenizirani in geokemijsko analizirani. Za eno meritev pri sobni temperaturi zadošča 70 mg vzorca. Instrument (DSM8, Manics) meri po Faradayevem principu silo, ki je sorazmerna masni magnetizaciji σ merjenega vzorca. Na vrednost σ arheoloških vzorcev vpliva mnogo parametrov, zato je ponovljivost merilnih rezultatov slaba - toda, če za isti vzorec rezultata dveh meritev nista različna za več kot 10%, smatramo meritve za ponovljivo^{4,5}.

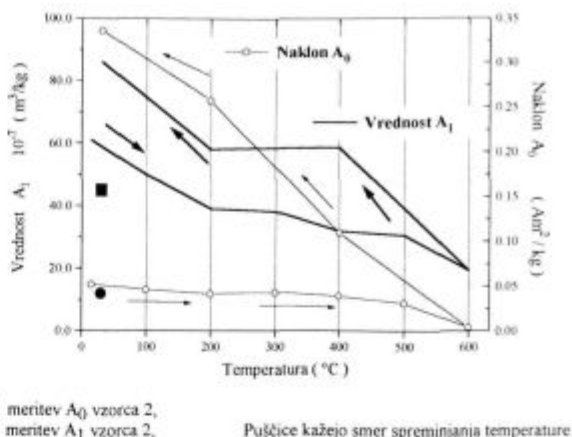
S prenosnim instrumentom (Kappamer KT-5, Geofizika, Brno), ki deluje na mostičnem principu, prospekcijsko merimo κ v izmeničnem magnetnem polju konstantne amplitude magnetne poljske jakosti.

S pretočnim gradiometrom (FM36, Geoscan Research) merimo gradient vertikalne komponente lokalnega magnetnega polja (dB_z/dz) glede na ničelno referenčno točko, ki jo določimo na začetku meritev. Teoretično lahko s tem instru-



Slika 1: Primerjava rezultatov geokemijske analize in laboratorijskih meritev magnetne susceptibilnosti vzorcev, vzetih iz globine 10-20 cm pod površino.

Figure 1: Comparison between laboratory measurements of magnetic susceptibility and results of chemical analysis of soil samples taken 10 - 20 cm below the present surface



Slika 2: Odvisnost parametrov regresijske premice A_0 in A_1 za vzorec številka 2 od temperature
Figure 2: Temperature dependence of regression line parameters A_0 and A_1 for sample No.2

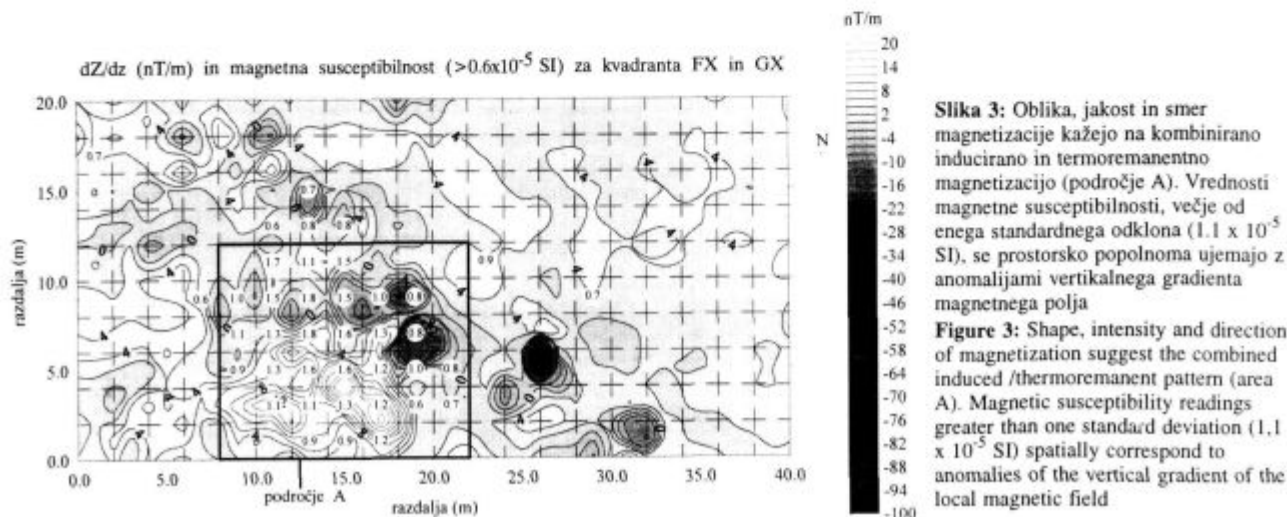
mentom ločljivosti InT/m zaznamo magnetne anomalije nad arheološkimi materiali, kot so npr. feromagnetni in keramični objekti (npr. lončarske delavnice), opeka, žganinske plasti itd.⁶⁻⁸. Pri ugotavljanju arheološkega potenciala nekega področja pa dobimo navadno popolnejšo arheološko informacijo s kombinacijo več arheoloških prospekcijskih metod⁹⁻¹⁴.

4 Rezultati laboratorijskih analiz

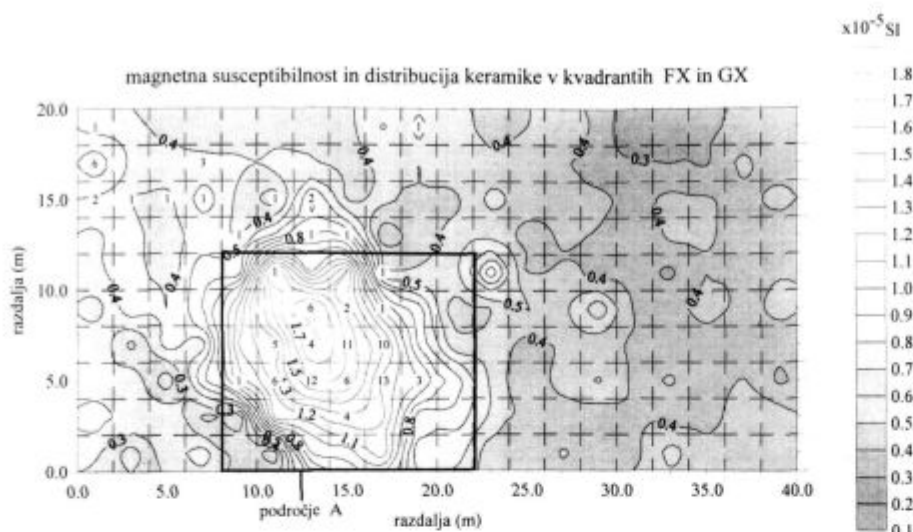
Po geokemijski analizi elementov, vsebovanih v vzorcih, smo za vsak element posebej določili srednjo vrednost pojavljanja v vseh vzorcih in standardni odmik. S statističnim programom CSS smo glede na podobnost srednjih vrednosti izoblikovali tri razrede: F1, F2 in ozadje F3 (slika 1)¹⁵.

Za meritev magnetne susceptibilnosti χ v laboratoriju rezultate masne magnetizacije $\sigma(H)$ preslikamo v regresijsko premico $\chi(1/H)$. Vrednost naklona premice označimo z A_0 in vrednost χ pri $1/H = 0$ z A_1 . V vzorcih, ki vsebujejo pod 5% magnetnih primesi, predstavlja naklon A_0 produkt koncentracije in magnetizacije v nasičenju σ_s ⁴.

Rentgenska analiza vzorca 2 prisotnosti kristala železovega oksida Fe_2O_3 ne kaže zanesljivo, verjetno zaradi njegove monoklinske zgradbe. Glede na vrednost naklona A_0 pred

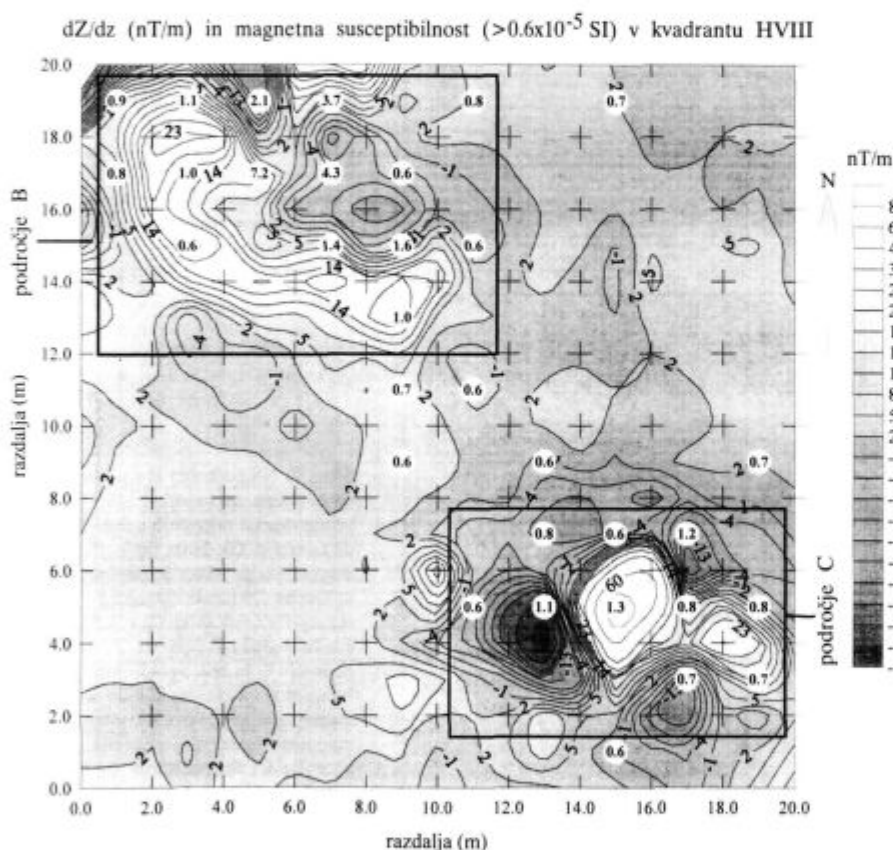


Slika 3: Oblika, jakost in smer magnetizacije kažejo na kombinirano inducirano in termoremanentno magnetizacijo (področje A). Vrednosti magnetne susceptibilnosti, večje od enega standardnega odklona (1.1×10^{-5} SI), se prostorsko popolnoma ujemajo z anomalijami vertikalnega gradienta magnetnega polja
Figure 3: Shape, intensity and direction of magnetization suggest the combined induced /thermoremanent pattern (area A). Magnetic susceptibility readings greater than one standard deviation (1.1×10^{-5} SI) spatially correspond to anomalies of the vertical gradient of the local magnetic field



Slika 4: Na področju magnetnih anomalij (slika 3: področje A) je bila ugotovljena najvišja koncentracija drobcov arheološke keramike (področje A). Sklepamo, da se pod površjem nahaja antična delavnica (lončarska peč?)

Figure 4: The area of recorded magnetic anomalies (Figure 3: area A) matches to a higher concentration of Roman sherds found in intensive surface survey (area A). Presumably a Roman kiln buried in this place



Slika 5: Oblika, jakost in smer magnetizacije kažejo na kombinirano inducirano in termoremanentno magnetizacijo (področje B) in prevladujoč termoremanentni tip magnetizacije (področje C). Na obeh področjih so bile izmerjene tudi visoke vrednosti magnetne susceptibilnosti

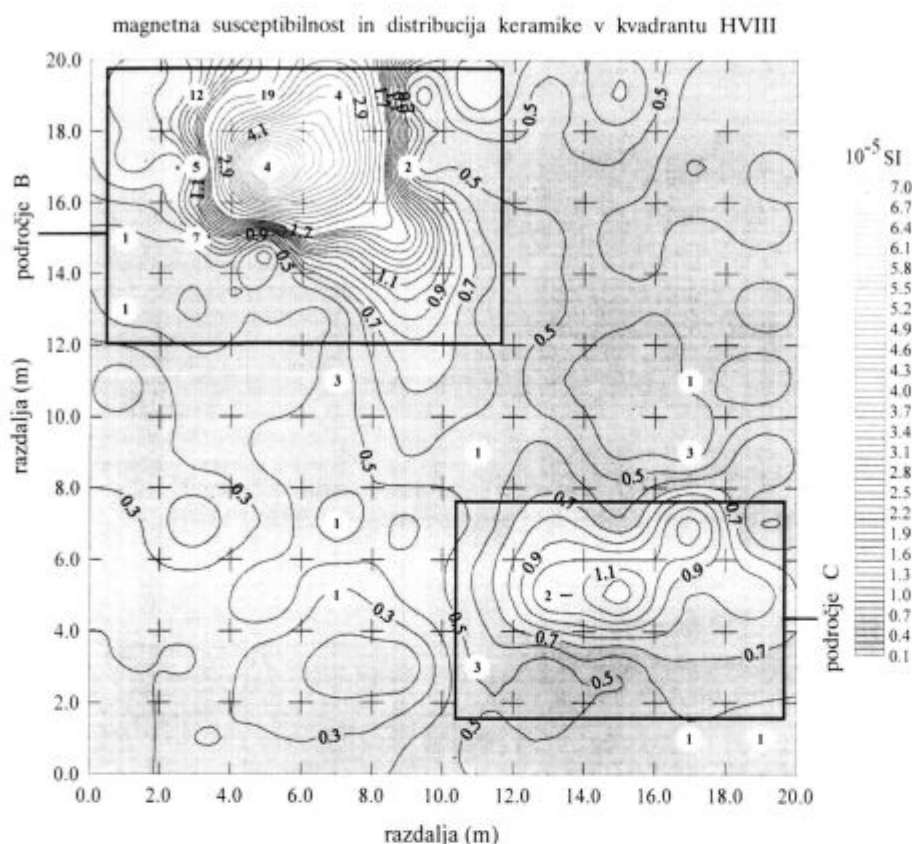
Figure 5: Shape, amplitude and the direction of the magnetization in the area B suggest the combined induced /thermoremanent pattern of magnetization and the prevailing thermoremanent type of the magnetization in area C. In both areas also high values of the magnetic susceptibility were measured

segrevanjem na 600°C (slika 2) in σ , hematita¹⁶, naj bi ga vzorec vseboval 10 mas.%, geokemijska analiza pa kaže 3,11 mas. % železa. Po ohladitvi na sobno temperaturo pa po predpostavki pretvorbe v maghemit¹ in upoštevaje TGA vzorec vsebuje največ 0,5 mas.% maghemita.

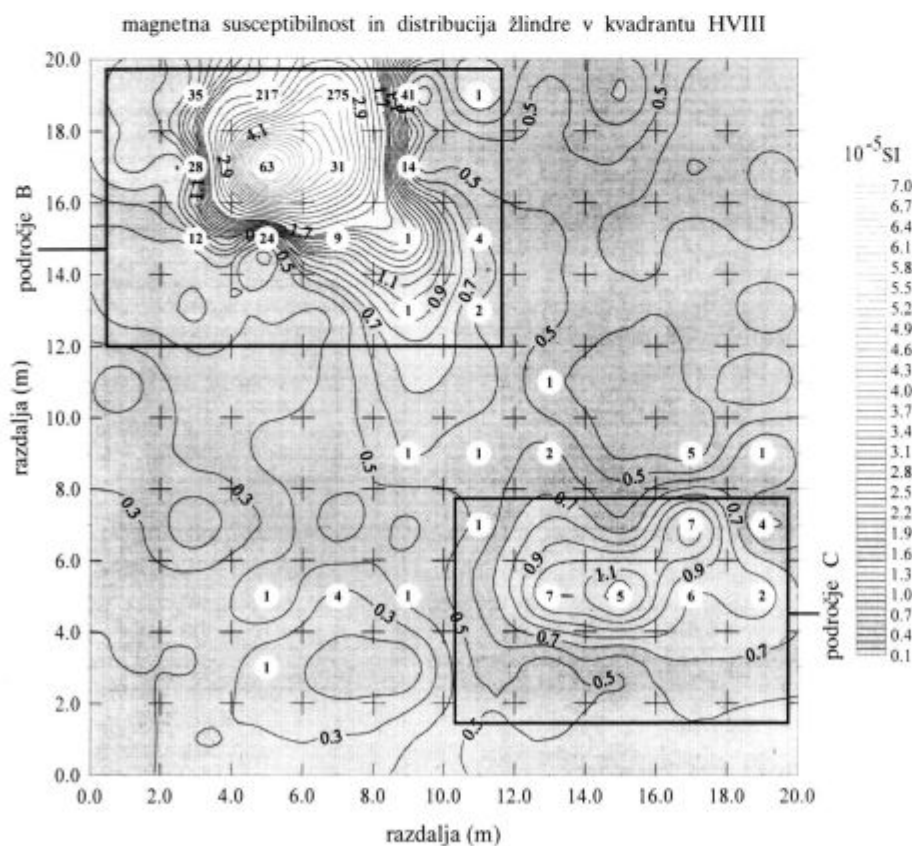
5 Rezultati prospekcije

Na kasnoantični naselbini na Ajdovščini nad Rodikom^{15,17} (vodja arheološkega projekta je izr. prof. dr. Božidar Slapšak) smo poleg geofizikalnih prospekcij opravili še intenzivni teren-

ski pregled (pobiranje površinskih najdb v mreži). Površinske najdbe nam omogočajo časovno opredelitev arheoloških kulturnih plasti, v kombinaciji z geofizikalnimi raziskavami pa tudi namembnost površin oz. objektov v arheološki preteklosti. Ugotovljena je bila visoka stopnja prekrivanja (korelacije) med rezultati magnetometrije, magnetne susceptibilnosti in distribucijo keramike in/ali odpadnih produktov metalurgije (žlindra). Rezultate raziskave predstavljamo (slike 3 do 7) na dveh prostorsko ločenih terenih na severnem (površina 20 x 40 m) in vzhodnem pobočju (površina 20 x 20 m) prazgodovinskega nasipa, znotraj katerega se nahaja kasnoantična naselbina.



Slika 6: Na področju anomalnih vrednosti magnetizacije (slika 5: področje B) je bila ugotovljena višja koncentracija antične keramike
Figure 6: The area of anomalous magnetization (Figure 5: area B) corresponds to a higher concentration of the antique pottery



Slika 7: Na področju B so bile ugotovljene zelo visoke koncentracije odpadnih produktov metalurgije. Glede na tip magnetizacije (slika 5: področje B) in visoke vrednosti magnetne susceptibilnosti sklepamo, da gre za antični metalurški objekt. Tudi na področju C je bila ugotovljena višja koncentracija žlindre. Glede na tip magnetizacije in visoke vrednosti magnetne susceptibilnosti (slika 5: področje C) sklepamo, da gre za manjšo deponijo odpadnih produktov metalurgije
Figure 7: In the area B high concentrations of slag was found. According to the type of the magnetization (figure 5: area B) and the high magnetic susceptibility values it is supposed the existence of buried Roman structures associated with metallurgical activities. In the area C also higher concentration of the slag deposits has been observed. Type of the magnetization and high values of the magnetic susceptibility (figure 5: area C) suggest the existence of small slag deposits buried in this place

6 Sklep

Za celovito interpretacijo arheološkega najdišča na podlagi nedestruktivnih metod je potrebno vzporedno izvajati več različnih prospekcij. Na podlagi podanih primerov pa lahko sklenemo, da je, glede na visoko stopnjo korelacije med posameznimi neodvisnimi metodami za lociranje določenih tipov arheoloških objektov, možno uporabiti le meritve magnetne susceptibilnosti. Prednost te metode je v hitrosti zajejanja podatkov, enostavni interpretaciji in cenenosti.

7 Literatura

- ¹ Tite, M. S., Mullins, C., Enhancement of the magnetic susceptibility of soils on archaeological sites. *Archaeometry*, 13, 1971, 2, 209-219
- ² Craik, D. J., *Magnetic Oxides*, John Wiley and Sons, London, 1975, 708
- ³ Abrahamsen, N. Breiner, N., Magnetic investigation of a mediaeval tile kiln near Kalo, Denmark. *Archaeometry '90* (ed.: E. Pernicka in A. Wagner), Basel, 1991, 843
- ⁴ Dimc, F., Merjenje magnetne susceptibilnosti arheoloških materialov, *Diplomska naloga*, Fakulteta za elektrotehniko in računalništvo, Univerza v Ljubljani, 1993, 25-36
- ⁵ Dimc, F., *Poročilo o meritvah $\sigma(H)$ arheoloških materialov z Rodika*, Inštitut Jožef Stefan, interno poročilo, 1994, 12 s.
- ⁶ Heathcote, C. Aspinall, A., Some aspects of the use of fluxgate magnetometers (gradiometers) in geophysical prospection in archaeology. *Revue d'Archaeometrie*, 5, 1981, 61-70
- ⁷ Paparaminopoulos, P., Tsokas, G. N., Williams, H., Magnetic and electric measurements on the island of Lesbos and the detection of buried ancient relics. *Geoexploration*, 23, 1985, 483-490
- ⁸ Paparaminopoulos, P., Tsokas, G. N., Williams, H., Electric resistance and resistivity measurements and magnetic mapping of the archaeological relics on the castle of Mytilene. *Bolletino Geofisica Teorica ed Applicata*, 28, 1986, 111-112
- ⁹ Erdelyi, B., Pattantyus, A., Computer image processing and soil resistivity survey of an archeological site discovered by aerial photography. *Archaeometrical research in Hungary*, (M. Jaro & L. Kolto, ed.), National centre of museums, Budimpešta, 1988, 35-43
- ¹⁰ Parrington, M., Geophysical and aerial prospecting techniques at Valley Forge National historical park, Pennsylvania. *Journal of field archaeology*, 1979, 6/2, 193-201
- ¹¹ Klasner, J. S., Calengas, P., Electrical resistivity and soil studies at Orendorf archaeological site, Illinois: a case study. *Journal of field archaeology*, 1981, 8/2, 168-174
- ¹² Carr, C., *Handbook on soil resistivity surveying*. Center for American archaeology (research series, vol. 2), Evanston, 1982, 676
- ¹³ Clark, A., *Seeing beneath the soil (Prospecting methods in archaeology)*, B. T. Batsford Ltd., London, 1990, 176
- ¹⁴ Jerem, E., Pattantyus, A., Varga, A., Application of multiple archaeometrical methods in prospecting archaeological sites. *Archaeometry '90*, (ed.: E. Pernicka, A. Wagner), Basel, 1991, 843
- ¹⁵ Mušič, B., Slapšak, B., Pirc, S., Zupančič, N., Dimc, F., Trojar, L., On-site prospection in Slovenia: the case of Rodik, *Archaeological Computing Newsletter*, 1995, 43, 6-15
- ¹⁶ Collinson, D. W., *Methods in Palaeomagnetism and Rock Magnetism*, Chapman and Hall, 1983
- ¹⁷ Slapšak, B., *Ajdovščina nad Rodikom*, Arheološki pregled, 1985, 134-135

Način vgradnje Ce v strukturo BaTiO₃

Modes of Ce Incorporation into the BaTiO₃ Structure

D. Makovec¹, Z. Samardžija, D. Kolar, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

S kvantitativno mikroanalizo (WDXS) je bil določen način vgradnje Ce v strukturo BaTiO₃. Način vgradnje Ce v BaTiO₃ je odvisen od atmosfere žganja in izhodne sestave vzorcev. Med žganjem na zraku se tvori trdna raztopina BaTi_{1-x}Ce⁴⁺xO₃, če dodamo CeO₂ k BaTiO₃ skupaj s prebitnim BaO, trdna raztopina Ba_{1-x}Ce³⁺xTi_{1-x/4}(V^{'''}Ti)_{x/4}O₃, če dodamo CeO₂ skupaj s prebitnim TiO₂ in raztopina Ba_{1-4x/7}Ce³⁺4x/7Ti⁴⁺1-3x/7Ce⁴⁺3x/7(V^{'''}Ti)_{x/7}O₃, v primeru, ko dodamo k BaTiO₃ čisti CeO₂. Med žganjem v redukcijski atmosferi se tvori široko področje trdne topnosti Ce v BaTiO₃, ki ga omejujeta trdni raztopini Ba_{1-x}Ce_xTi⁴⁺1-xTi³⁺xO₃ in Ba_{1-x}Ce³⁺xTi⁴⁺1-x/4-2δTi³⁺2δ(V^{'''}Ti)_{x/4}O_{3-δ}.

Ključne besede: vgradnja Ce v BaTiO₃, kvantitativna mikroanaliza

Incorporation of Ce into the BaTiO₃ lattice was studied by quantitative microanalysis (WDXS). The mode of Ce incorporation depends on the firing atmosphere and starting composition. When fired in air, solid solution BaTi_{1-x}Ce⁴⁺xO₃ was formed if CeO₂ was added to BaTiO₃ together with an excess amount of BaO, solution Ba_{1-x}Ce³⁺xTi_{1-x/4}(V^{'''}Ti)_{x/4}O₃ was formed when CeO₂ was added together with an excess of TiO₂ and solution Ba_{1-4x/7}Ce³⁺4x/7Ti⁴⁺1-3x/7Ce⁴⁺3x/7(V^{'''}Ti)_{x/7}O₃ was formed, if pure CeO₂ was added to BaTiO₃. During firing in a reductive atmosphere a broad solid solubility region between the Ba_{1-x}Ce_xTi⁴⁺1-xTi³⁺xO₃ solution and the Ti-deficient Ba_{1-x}Ce³⁺xTi⁴⁺1-x/4-2δTi³⁺2δ(V^{'''}Ti)_{x/4}O_{3-δ} solution was detected.

Key words: incorporation of Ce into the BaTiO₃, quantitative microanalysis

1 Uvod

Keramika na osnovi BaTiO₃, dopiranega s Ce, je potencialno zanimiv material za izdelavo kondenzatorjev in uporov s pozitivnim temperaturnim koeficientom upornosti¹ (PTCR). Iz primerjave ionskih radijev Ce⁴⁺, Ce³⁺, Ba²⁺ in Ti⁴⁺ (Tabela 1)² lahko sklepamo, da se lahko dopant Ce v perovskitno strukturo BaTiO₃ vgradi substitucijsko, tako v oksidacijskem stanju 4+ na mesta Ti, kot v oksidacijskem stanju 3+ na mesta Ba. Če se Ce vgradi v strukturo BaTiO₃ v oksidacijskem stanju 3+ na mesta Ba²⁺, deluje kot donator, saj ima višji naboj od iona, ki ga izmenja v substitucijski trdni raztopini. Ob vgradnji donorja se morajo v strukturi tvoriti negativno nabiti defekti (elektroni, negativno nabite kationske vrzeli, negativno nabite anionske intersticije), da ostane struktura navzven nevtralna. Način kompenzacije prebitnega naboja v donorsko dopirani keramiki BaTiO₃ je odvisen od atmosfere žganja in koncentracije dopanta. Med žganjem na zraku se donorski naboj kompenzira elektronsko pri nizkih koncentracijah donorja (pod ~ 0.5 mol.%) in s tvorbo nabitih vrzeli na mestih Ti pri visokih koncentracijah donorja. Med žganjem v redukcijski atmosferi se donorski naboj kompenzira elektronsko neodvisno od koncentracije donorja^{1,3,4}. Kemijsko gledano gre pri elektronski kompenzaciji za redukcijo Ti⁴⁺ v Ti³⁺.

Fazni diagram sistema BaO - CeO₂ - TiO₂ sta objavila Guha in Kolar⁵ že leta 1973. BaTiO₃ je povezan z veznicama s spojinama BaCeO₃ in CeO₂. vzdolž veznice BaTiO₃ - BaCeO₃ leži široko območje trdne topnosti Ce v BaTiO₃. Ce se torej vgrajuje v obliki Ce⁴⁺ na mesta Ti. Na osnovi podatkov o vplivu dopiranja BaTiO₃ s Ce na mikrostrukturo⁶ je možno skleniti, da se lahko Ce vgrajuje v BaTiO₃ tudi kot donorski dopant, torej kot Ce³⁺ na mesta Ba. Hennings in sodelavci¹ so ugotovili, da se Ce lahko vgrajuje na mesta Ba ob istočasni tvorbi vrzeli na mestih Ti, v primeru če dodamo CeO₂ k BaTiO₃ skupaj s prebitnim TiO₂.

Tabela 1: Efektivni ionski radiji Ba²⁺, Ti⁴⁺, Ce⁴⁺ in Ce³⁺ v različnih koordinacijah²

ion	efektivni ionski radij (nm) koordinacijsko št. 6	efektivni ionski radij (nm) koordinacijsko št. 12
Ba ²⁺	/	0.161
Ti ⁴⁺	0.0605	/
Ce ⁴⁺	0.087	0.114
Ce ³⁺	0.101	0.134

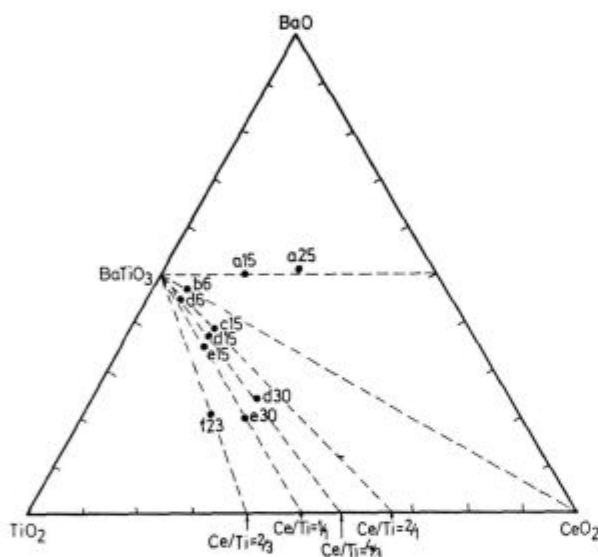
V pričujočem delu smo raziskovali način vgradnje Ce v BaTiO₃ v odvisnosti od izhodne sestave in atmosfere žganja z direktnimi analizami sestave trdne raztopine s kvantitativno mikroanalizo (WDXS).

¹ Dr. Darko MAKOVEC
Inštitut Jožef Stefan
1111 Ljubljana, Jamova 39

2 Eksperimentalno delo

Vzorci so bili pripravljani po klasični keramični tehnologiji. Osnovne surovine BaTiO₃ (Transelco 219 - 8, LOT 881191), CeO₂ (Koch - Light Lab., 99.9 %), TiO₂ (anatas, Fluka AG, > 99 %) in BaCO₃ (Ventron Alfa, 99.999 %) smo zmešali v zahtevanem razmerju (slika 1), zmes stisnili v tablete in žgali na zraku ali v pretoku mešanice 92 % Ar - 8 % H₂ dolgo časa (~5 dni) pri temperaturi 1400°C z večkratnim vmesnim ohlajevanjem tablet, tretjem, mešanjem, stiskanjem in ponovnim žganjem.

V vsakem vzorcu smo izmerili koncentracije Ce, Ba in Ti na najmanj desetih zrnih dopiranega BaTiO₃ s kvantitativno mikroanalizo WDXS (mikroanalizator JEOL JXA 840A z mikroanalitskim sistemom TRACOR, Series II). Podroben opis metode je bil objavljen drugje⁷.



Slika 1: Diagram BaO-CeO₂-TiO₂, v katerem so označene izhodne sestave vzorcev

Figure 1: BaO-CeO₂-TiO₂ diagram with marked starting compositions of the samples

3 Rezultati in diskusija

Vsi vzorci so bili večfazni, sestavljeni iz matričnih zrn raztopine Ce - BaTiO₃ in sekundarnih faz. Matrično fazo smo analizirali s kvantitativno mikroanalizo. Rezultat mikroanalize so koncentracije Ba, Ce in Ti v zrnih dopiranega BaTiO₃. V tabelah 2 in 4 so podane kot srednje vrednosti s standardnimi deviacijami za 10 meritev na posameznem vzorcu. O načinu vgradnje dopanta v matrično strukturo same koncentracije dopantov ne povedo prav veliko. Za njegovo razumevanje je potrebno koncentracije preračunati na kemijske formule. To je možno le ob uporabi nekaterih utemeljenih predpostavk. V našem primeru je pomembno:

- BaTiO₃ ima zelo ostro določeno sestavo. Do topnosti TiO₂ in BaO v BaTiO₃ ne prihaja^{8,9}. Zaradi goste strukture perovskita intersticijsalno vgrajevanje dopantov ni verjetno⁴.

- Ce se lahko vgradi v strukturo BaTiO₃ kot Ce³⁺ izključno na mesta Ba in kot Ce⁴⁺ izključno na mesta Ti. To je v skladu z ionskimi radiji odgovarjajočih ionov (tabela 1)².

- Ce³⁺ donorski naboj se kompenzira elektronsko (redukcija Ti⁴⁺ v Ti³⁺) s tvorbo nabitih vrzeli v podmreži Ti ali s kombinacijo obeh mehanizmov. Trditev je v skladu z literaturnimi podatki^{1,3,4}.

- Ce⁴⁺ in Ti³⁺ ne moreta biti prisotna v isti trdni raztopini¹⁰. Ob upoštevanju gornjih predpostavk lahko zapišemo pet teoretično možnih formul trdnih raztopin:

1. vgradnja Ce kot Ce⁴⁺ na mesta Ti: BaTi⁴⁺_{1-x}Ce⁴⁺_xO₃
2. vgradnja Ce kot Ce³⁺ na mesta Ba, donorski naboj se kompenzira z (V^{'''}_{Ti}): Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x/4}(V^{'''}_{Ti})_{x/4}O₃
3. vgradnja Ce kot Ce³⁺ na mesta Ba in kot Ce⁴⁺ na mesta Ti: Ba_{1-4x/7}Ce³⁺_{4x/7}Ti⁴⁺_{1-3x/7}Ce⁴⁺_{3x/7}(V^{'''}_{Ti})_{x/7}O₃
4. vgradnja Ce kot Ce³⁺ na mesta Ba, donorski naboj se kompenzira z redukcijo Ti⁴⁺ v Ti³⁺: Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x}Ti³⁺_xO₃
5. vgradnja Ce kot Ce³⁺ na mesta Ba, donorski naboj se kompenzira z (V^{'''}_{Ti}) in redukcijo Ti⁴⁺ v Ti³⁺: Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x+3xy/4}Ti³⁺_{x-xy/4}(V^{'''}_{Ti})_{xy/4}O₃

Pri preračunavanju rezultatov na teoretično možne formule trdnih raztopin, v katerih je isti element prisoten v dveh oksidacijskih stanjih, smo razmerje med posameznimi zvrstmi izračunali z naslednjimi enačbami:

$$[\text{Ba}] + [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Ti}^{4+}] + [\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ti}^{3+}] + \left\{ \frac{[\text{Ce}^{3+}] - [\text{Ti}^{3+}]}{4} \right\} \quad (1)$$

$$[\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Ce}] \quad (2)$$

$$[\text{Ti}^{4+}] + [\text{Ti}^{3+}] = [\text{Ti}] \quad (3)$$

[X_y] ... celokupna koncentracija elementa

[X_y^{Z+}] ... koncentracija iona v posameznem oksidacijskem stanju

Rezultate mikroanalize smo preračunali na formule trdnih raztopin z normalizacijo na tri O v formuli, ob upoštevanju naboja posamezne kationske zvrsti. Možno je, da so trdne raztopine v vzorcih, ki so bili žgani v redukcijskih pogojih, deficitarne na O. V tem primeru naredimo pri normalizaciji na kisik določeno sistematsko napako.

Pri preračunavanju rezultatov upoštevamo razmerja med koncentracijami posameznih ionov in ne absolutne koncentracije. S tem se izognemo sistematičnim napakam, ki vplivajo na koncentracije vseh ionov relativno enako. Značilen primer take sistematske napake je napaka zaradi prisotnosti por v analizirani fazi.

Rezultat preračunavanja meritev na posameznem vzorcu so kemijske formule trdnih raztopin, podane s srednjimi vrednostmi koeficientov posamezne zvrsti v formuli in njihovimi standardnimi deviacijami (na primer Ba_{x±s}Ti_{y±s}Ce_{z±s}O₃). Srednjo vrednost in standardne deviacije koeficientov v kemijski formuli (x±s, y±s, z±s) smo izračunali tako, da smo preračunali na formulo meritve v vsaki posamezni točki in nato koeficiente iz posameznih formul statistično obdelali.

Rezultate mikroanalize vsakega vzorca smo preračunali na vse predpostavljene, teoretično možne formule. Ob upoštevanju sipanja koeficientov v dobljenih formulah ustrezajo izmerjene koncentracije le eni od predpostavljenih formul (če koncentracija dopanta ni premajhna). Formule, ki ustrezajo izmerjenim koncentracijam v posameznem vzorcu, so prikazane v tabelah 3 in 5.

3.1 Žganje na zraku

Tabela 2: Rezultati mikroanalize trdnih raztopin Ce - BaTiO₃ v vzorcih, žganih pri 1400°C na zraku

Vz.	Ba (at.%)	Ce (at.%)	Ti (at.%)
a25	19.51±0.41	6.79±0.43	12.31±0.30
b6	19.44±0.40	0.54±0.11	19.57±0.54
d6	17.55±0.40	1.60±0.07	18.66±0.50

* razlika do 100 at.% je 0

Tabela 3: Formule trdnih raztopin Ce - BaTiO₃ v vzorcih različnih sestav, žganih pri 1400°C na zraku

Vz.	preračunana formula
a25	Ba _{0.015±0.017} Ti _{0.640±0.013} Ce ⁴⁺ _{0.353±0.019} O ₃
b6	Ba _{0.981±0.007} Ce ³⁺ _{0.019±0.006} Ti _{0.986±0.005} Ce ⁴⁺ _{0.008±0.005} (V ^{'''} Ti) _{0.005±0.001} O ₃ Ba _{0.981±0.008} Ce ³⁺ _{0.027±0.005} Ti _{0.987±0.009} (V ^{'''} Ti) _{0.007±0.001} O ₃
d6	Ba _{0.920±0.009} Ce ³⁺ _{0.084±0.004} Ti _{0.978±0.007} (V ^{'''} Ti) _{0.021±0.001} O ₃

Način vgradnje Ce v strukturo BaTiO₃ med žganjem na zraku je odvisen od izhodne sestave vzorcev.

Mikroanaliza vzorca a25, pri katerem smo dodali CeO₂ k BaTiO₃ skupaj s prebitnim BaO, je pokazala, da se Ce med sintanjem pri 1400°C na zraku vgrajuje v strukturo BaTiO₃ kot Ce⁴⁺ na mesta Ti do sestave BaTi_{0.65}Ce⁴⁺_{0.35}O₃. Sestava trdne raztopine Ce - BaTiO₃ v vzorcih, pri katerih smo dodali CeO₂ k BaTiO₃ skupaj s prebitnim TiO₂ (vzorec d6), odgovarja formuli Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x/4}(V^{'''}Ti)_{x/4}O₃. Ce se vgrajuje v strukturo BaTiO₃ kot Ce³⁺ na mesta Ba ob istočasni tvorbi nabitih vrzeli v kationski pod mreži. Pri 1400°C se vgradi 8 mol.% Ce³⁺ Ba_{0.92}Ce³⁺_{0.08}Ti_{0.98}(V^{'''}Ti)_{0.02}O₃. Pri vzorcu b6, katerega sestava leži na veznici BaTiO₃ - CeO₂, je vsebnost Ce v trdni raztopini nizka. Zaradi nizke koncentracije Ce je sipanje rezultatov relativno veliko. S klasifikacijo rezultatov mikroanalize na predpostavljene formule trdnih raztopin ni bilo možno dokončno določiti načina vgradnje Ce v BaTiO₃, saj izmerjene vrednosti v mejah sipanja ustrezajo dvema predpostavljenima formulama. Vzorec je bil dvofazen (poleg matrične faze je bil prisoten še CeO₂), kar pomeni, da se je moral Ce vgraditi tako v oksidacijskem stanju 3+, kot 4+. Trdno raztopino lahko torej opišemo s formulo Ba_{1-4x/7}Ce³⁺_{4x/7}Ti⁴⁺_{1-3x/7}Ce⁴⁺_{3x/7}(V^{'''}Ti)_{x/7}O₃, ki predpostavlja vgradnjo Ce na mesta Ba in mesta Ti v razmerju 4 : 3.

3.2 Žganje v redukcijski atmosferi (92 % Ar - 8 % H₂)Tabela 4: Rezultati mikroanalize trdnih raztopin Ce - BaTiO₃ v vzorcih različnih sestav, žganih v pretoku redukcijske atmosfere pri 1400°C*

Vz.	Ba (at.%)	Ce (at.%)	Ti (at.%)
a15	15.18±0.43	5.98±0.21	19.40±0.30
c15	15.15±0.41	5.54±0.12	19.43±0.31
d15	14.41±0.25	5.96±0.18	18.40±0.47
d30	11.44±0.33	8.40±0.16	19.08±0.39
e30	8.88±0.72	10.91±0.98	19.35±0.34
f23	10.07±0.53	10.39±0.27	20.43±0.26

* razlika do 100 at.% je 0

Tabela 5: Formule trdnih raztopin Ce - BaTiO₃ vzorcih različnih sestav

Vz.	preračunana formula
a15	Ba _{0.723±0.014} Ce ³⁺ _{0.285±0.013} Ti ⁴⁺ _{0.925±0.011} (V ^{'''} Ti) _{0.071±0.003} O ₃
c15	Ba _{0.731±0.012} Ce ³⁺ _{0.267±0.008} Ti ⁴⁺ _{0.937±0.009} (V ^{'''} Ti) _{0.067±0.002} O ₃
d15	Ba _{0.719±0.012} Ce ³⁺ _{0.296±0.006} Ti ⁴⁺ _{0.918±0.006} (V ^{'''} Ti) _{0.074±0.002} O ₃
d30	Ba _{0.576±0.008} Ce ³⁺ _{0.424±0.009} Ti ⁴⁺ _{0.715±0.006} Ti ³⁺ _{0.268±0.045} (V ^{'''} Ti) _{0.039±0.014} O ₃
e30	Ba _{0.448±0.041} Ce ³⁺ _{0.550±0.038} Ti ⁴⁺ _{0.507±0.036} Ti ³⁺ _{0.450±0.077} O ₃
f23	Ba _{0.487±0.016} Ce ³⁺ _{0.516±0.011} Ti ⁴⁺ _{0.465±0.026} Ti ³⁺ _{0.533±0.033} O ₃

Med žganjem v redukcijski atmosferi se CeO₂ reducira in Ce vgradi v strukturo BaTiO₃ kot Ce³⁺ na mesta Ba. Formula trdne raztopine je odvisna od izhodne sestave. V primeru, ko leži sestava vzorcev v faznem diagramu desno od črte, ki veže BaTiO₃ s sestavo CeO₂ / TiO₂ = 4 / 3 (slika 1), dobimo trdno raztopino, deficitarno na Ti. Ker je verjetno, da pride v redukcijskih pogojih do elektronske kompenzacije donorskega naboja, je trdna raztopina verjetno deficitarna tudi na O (Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x/4-2x/28}Ti³⁺_{2x/28}(V^{'''}Ti)_{x/4}O_{3-δ}(V_O)_δ) (vzorca a15 in c15). Meja trdne topnosti je pri x ~ 0.29. Če dodajamo CeO₂ k BaTiO₃ skupaj s prebitnim TiO₂ v razmerju 4 : 3, se tvori trdna raztopina Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x/4-2x/28}(V^{'''}Ti)_{x/4}O_{3-δ}(V_O)_δ v vzorcih, pri katerih trdna topnost ni bila presežena (vzorec d15). Pri nadaljnjem dodatku CeO₂ in TiO₂ v razmerju 4 : 3 pa se vgrajuje Ti hitreje kot Ce in primanjkljaj Ti se zmanjša (vzorec d30). Če dodamo CeO₂ k BaTiO₃ skupaj s TiO₂ v razmerju enakem ali večjem od 1:1 (vzorca e30 in f23), dobimo trdno raztopino s polno zasedeno pod mrežo Ti (Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x}Ti³⁺_xO₃). Meja trdne topnosti raztopine Ba_{1-x}Ce³⁺_xTi⁴⁺_{1-x}Ti³⁺_xO₃ je pri x ~ 0.51.

4 Sklep

Na osnovi kvantitativne mikroanalize smo določili način vgradnje Ce v strukturo BaTiO₃. Način vgradnje je odvisen od izhodne sestave in atmosfere žganja.

5 Literatura

- D. F. K. Hennings, B. Schreinemacher in H. Schreinemacher, High-Permittivity Dielectric Ceramics with High Endurance, *J. European Ceram. Soc.*, 13, 1994, 81-85
- R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Halcogenides, *Acta. Cryst.*, A32, 1976
- N. H. Chan in D. M. Smith, Defect Chemistry of Donor-Doped BaTiO₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 1984, 4, 285-88
- C. V. Lewis in C. R. Catlow, Computer Modelling of Barium Titanate, *Radiat. Eff.*, 73, 1983, 1/4, 307-14
- J. P. Guha in D. Kolar; Subsolidus Equilibria in the System BaO-CeO₂-TiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 1973, 1, 5-6
- L. A. Xue, Y. Chen in R. J. Brook, The Effect of Lanthanide Concentration on Grain Growth in Lanthanide-Doped BaTiO₃, *J. Mater. Sci.*, 7, 1988, 1163-65
- Z. Samardžija, D. Makovec in D. Kolar, Determination of the Solubility of Ce and La in BaTiO₃, *Kovine zlitine tehnologije*, 29, 1995, 1-2, 200-202
- Y. H. Hu, M. P. Harmer and D. M. Smith, Solubility of BaO in BaTiO₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 1985, 7, 372
- R. K. Sharma, N. H. Chan and D. M. Smith, Solubility of TiO₂ in BaTiO₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 1981, 8, 448
- A. J. Leonov, M. I. Pirytok and E. K. Keller, *Bull. Akad. Nauk USSR, Div. Chem. Sci.*, 5, 1966, 756

Preiskave horizontalne stabilne tlačne posode za skladiščenje utekočinjenega naftnega plina

Examinations of a Horizontal Stable Pressure Vessel for Liquid Petrol Gas Storing

J. Vojvodič Gvardjančič¹, IMT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Opravljenе so bile preiskave za oceno uporabnosti tlačne posode prostornine 150 m³, ki bi jo naročnik želel uporabiti za skladiščenje propan butana. Po predpisih se za izdelavo take tlačne posode zahteva jeklo z najmanjšo natezno trdnostjo 400 MPa, mejo plastičnosti 260 MPa in udarno žilavostjo Charpy-V 28 J pri temperaturi -20°C. Naročnik je predložil pomanjkljivo tehnično dokumentacijo, pri vizualni kontroli pa smo odkrili tudi večje korozijske poškodbe na plašču posode. Zato je Inštitut za kovinske materiale in tehnologije predložil sanacijo tlačne posode in vse potrebne preiskave za dokaz uporabnosti tlačne posode za utekočinjeni naftni plin.

Ključne besede: tlačna posoda, utekočinjeni naftni plin, statična presoja plašča in podnice

Tests for applicability of pressure vessel of volume 150 m³ for liquid petrol gas storing has been performed. According to regulations, a steel with tensile strength at least 400 MPa, yield stress 260 MPa, and impact toughness Charpy-V 28 J at temperature -20°C, is required. The technical documentation submitted by the client is insufficient. By visual control, we have observed bigger corrosion damages on the pressure vessel wall. Therefore, Institute of metals and technology suggested the improvement of pressure vessel together with all necessary tests for proving applicability of the vessel for liquid petrol gas.

Key words: pressure vessel, liquid petrol gas deposition, static estimation of pressure vessel wall and bottom

1 Uvod

Tlačne posode so konstrukcije za shranjevanje in prenos različnih snovi pri različnih temperaturah in različnih obremenitvah. Zahtevajo poznavanje analizičnih metod za določitev napetosti, razumevanje najbolj pogostih pojavov, ki vodijo do poškodb ter poznavanje pomena dobljenih rezultatov za izbor materialov in njihovo vedenje glede na okolje.

Uporaba tlačnih posod v vedno bolj zahtevnih temperaturnih in obremenitvenih razmerah zahteva posebne analitične in eksperimentalne metode za določanje napetosti v materialu. Razvoj novih tehnologij pa je privedel tudi do večjega povpraševanja, ne le po materialih odpornih proti krhkemu lomu, temveč tudi po tistih s povišano trajno mejo lezenja, trajno dinamično trdnostjo, večjo odpornostjo proti koroziji, manjšo občutljivostjo na nevtronsko sevanje in podobno.

Na osnovi navedenega ugotavljamo, da so tako predhodne raziskave v zvezi z izbiro materiala, projektiranje in izdelava tlačnih posod kot tudi kontrola izdelave ter redni pregledi multidisciplinarnega značaja.

2 Teoretični del

Klasični način izbiranja materiala in izračun napetosti pri projektiranju tlačnih posod, ki je tudi upoštevan v večini predpisov, upošteva Hookov zakon in osnovne natezne karakteristike materiala. Pri tem načinu je upoštevana precejšnja plastična rezerva.

Veliko število nepričakovanih lomov tlačnih posod pri povsem normalnih projektiranih obremenitvah pa je privedlo do novega koncepta projektiranja tlačnih posod na osnovi prehodne temperature. V tem primeru projektant predpiše za izbrano jeklo minimalno zahtevano žilavost in prehodno temperaturo, ki jo določamo z različnimi preskusi (Charpy, DWT, DWTT...). Poleg žilavosti pa se za zahtevne konstrukcije upošteva tudi sposobnost zaustavitve razpoke, kar se določa z Robertsonovim preskusom, eksplozijskim preskusom in podobno. Seveda pa ima tudi ta način projektiranja pomanjkljivosti, saj upošteva le nevarnost pojavljanja krhkega loma.

Tem pomanjkljivostim se v veliki meri izognemo z uporabo takšnih preiskovalnih metod, s katerimi se ne zavarujemo le proti krhkemu lomu ampak tudi proti utrujanju, lezenju, radiacijskim poškodbam, vodikovi krhkosti in napetostni koroziji.

¹ Dr. Jelena VOJVODIČ GWARDJANČIČ
Inštitut za kovinske materiale tehnologije
1000 Ljubljana, Lepi pot 11

Geometrijskih oblik tlačnih posod je veliko. Osnovna oblika je cilindrična lupina, katere togost določimo z razmerjem polmera lupine in njene debeline. Tlačne posode so obremenjene s pritiskom, upoštevati pa moramo tudi maso konstrukcije in maso ter vpliv medija, vpliv vetra in potresa, zemeljski pritisk, delno polnjenje in praznjenje, temperaturne in udarne obremenitve, vpliv časovne deformabilnosti materiala in obremenitve, ki so posledica tehnološke izdelave konstrukcije (zaostale napetosti).

Poleg tega so v materialu vedno diskontinuitete, katerih stabilnost v močno obremenjenih konstrukcijah določa prav žilavost osnovnega materiala. Podatke o napakah v materialu dobimo z neporušnimi preiskavami, kot so ultrazvočne preiskave ali radiografija.

Z mehaniko loma lahko določimo tudi vpliv napak na globalno varnost tlačne posode ter za nosilnost kritično razmerje med razpokami, napetostmi in lastnostmi materiala. Seveda pa moramo poznati tako velikost kot tudi orientacijo razpok, pri napetostih pa moramo upoštevati koncentracije ob priključkih in zaostale napetosti. Kritično velikost razpoke lahko izračunamo, ko poznamo nivo napetosti in lastnosti materiala. Določila lomne mehanike so upoštevana tudi v predpisih ASME Boiler and Pressure Vessel Code III in XI ter angleških predpisih BS PD.6493. Faktor intenzitete napetosti K je sestavljen iz dveh členov, prvi rezultira iz membranske napetosti, drugi pa iz upogibne, tako da dobimo izraz:

$$K = \frac{\sqrt{\pi a}}{Q} (M_m \sigma_m + M_u \sigma_u) \quad (1)$$

Izraz (1) uporabljamo za površinske napake, ki sežejo do globine a , ali za notranje napake, ki so prečne dimenzije $2a$; kalibracijske krivulje za faktorje M_m in M_u pa so podane v predpisih za različna razmerja globine in dolžine napake ter različna razmerja globine napake in debeline stene konstrukcije.

Dimenzioniranje zahtevnih tlačnih posod izvajamo z računalniškimi programi na osnovi metode končnih elementov, kot so ANSYS, COSMOS, NISSA ..., ali specialnimi programi za analizo osnosimetričnih in prizmatičnih, poljubno podprtih lupin. S tako analizo izračunamo napetosti tudi v področju priključkov, z globalno analizo pa določamo delež posameznih obtežnih primerov. Končni rezultat oziroma merodajni obtežni primer nam poda lokalna analiza. Računski programi vsebujejo več tipov končnih elementov, kot so gredni element prostorskega okvira, element za cevi in lupine, robni element, subparametrični element... Programi omogočajo statično in dinamično analizo. Za izračun priključkov ne obstajajo natančne analitične rešitve, pač pa priporočila^{1,2}. Za enostavne tlačne posode pa je osnova za dimenzioniranje še vedno kar kotlovska formula, s katero izračunamo membranske napetosti v cilindrični lupini.

Debelino plašča tlačne posode (s) brez odprtih lahko izračunamo z izrazom³:

$$s = \frac{D_s p}{20 \frac{R_p}{S} v + p} + c_1 + c_2, \quad (2)$$

kjer pomeni D_s zunanji nazivni premer tlačne posode v mm, p delovni tlak v barih, R_p napetost tečenja pri obratovalni temperaturi v MPa, S stopnja varnosti, v koeficient zvara plašča⁴, c_1 dodatek odstopanja debeline pločevine⁵ in c_2 korozijski dodatek⁵. Dimenzioniranje plašča z odprtinami pa izvedemo z izrazi, navedenimi v literaturi^{3,4}.

Debelino podnice tlačne posode (t) določimo z izrazom⁶:

$$s = \frac{D_s p}{40 \frac{R_p}{S} v} \beta + c_1 + c_2, \quad (3)$$

kjer pomeni D_s zunanji premer podnice v mm, p delovni tlak v barih, R_p napetost tečenja pri obratovalni temperaturi v MPa, S stopnja varnosti, v koeficient zvara podnice⁴, c_1 dodatek odstopanja debeline pločevine⁵ in c_2 korozijski dodatek⁵. Obliko podnice določimo na osnovi izrazov^{7,8}.

3 Eksperimentalni del

Po predpisu JUS H.Z2.600/1991 se za izdelavo horizontalnega zvarjenega rezervoarja za propan butan zahteva kvaliteta osnovnega materiala z najmanjšo natezno trdnostjo 400 MPa, napetostjo tečenja 260 MPa in udarno žilavostjo Charpy-V po JUS C.A4.025 najmanj 28 J pri temperaturi -20°C . Investitor ni predložil potrebnih potrdil o kvaliteti vgrajenega materiala, zato smo na tlačni posodi, prikazani na **sliki 1** predložili naslednje kontrole:

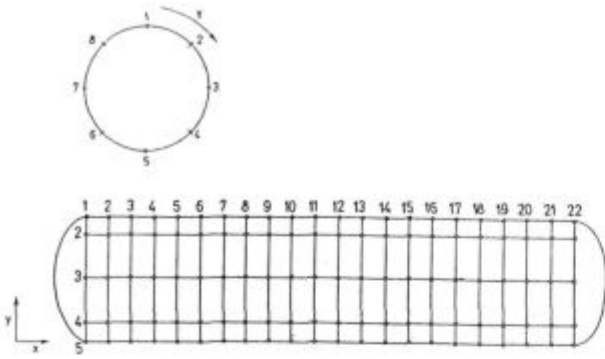
- pregled atestno tehnične dokumentacije
- vizualni pregled
- merjenje debeline vgrajenih pločevin
- metalografske preiskave poškodovanih mest
- odvzem vzorcev za določitev žilavosti po Charpyju, ter vzorcev za natezni preizkus
- statično presojo plašča in podnice z upoštevanjem izmerjenih vrednosti.

Na tlačni posodi smo označili mrežo z 22 merskimi mesti po dolžini in 8 merskimi mesti po obodu⁹, kar prikazuje **slika 2**. Na označenih mestih smo merili debelino z ultrazvočnim merilnikom debeline Panametrics 26 DL. Pri izmerjenih večjih odstopanjih od predvidene debeline pločevine smo področje dodatno ultrazvočno preiskali. Dodatne meritve smo opravili po celotnem obodu plašča posode v prečnih smereh, označenih s 3,4,5,6 in 7.

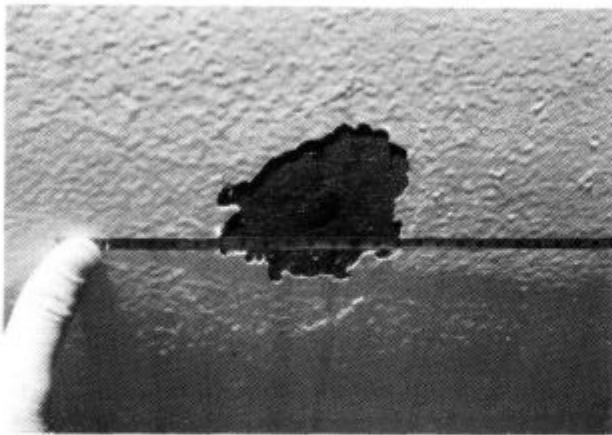
Tlačna posoda je bila sveže prebarvana, vendar smo pod nanosom barve ugotovili korozijske poškodbe v obliki izboklin ali v obliki odluščenih mest. Na odluščenih mestih smo na površini posode opazili tanke zavaljane luskinke. Luskinke, odluščeno s površine, smo pregledali v optičnem mikroskopu (obrus) in v elektronskem mikroanalizatorju opredelili nekovinske vključke v luskinu. **Slika 3** prikazuje mesto odvzema preiskane zavaljane luskinke na površini tlačne posode, **slika 4** pa izboklino pod odluščeno barvo na površini tlačne posode.



Slika 1: Horizontalna stabilna tlačna posoda prostornine 150 m^3
Figure 1: Horizontal stable pressure vessel of volume 150 m^3



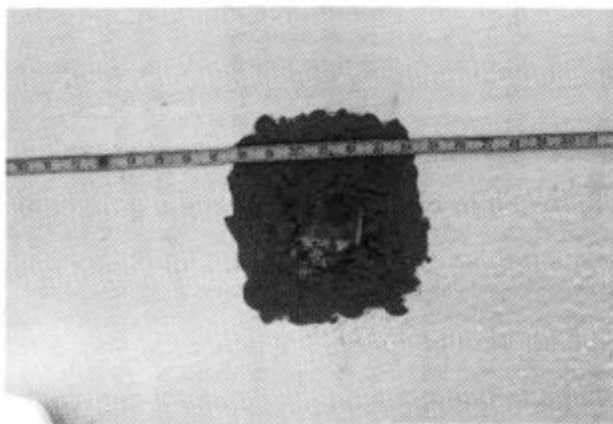
Slika 2: Merna mesta na tlačni posodi
Figure 2: Measuring points of the pressure vessel



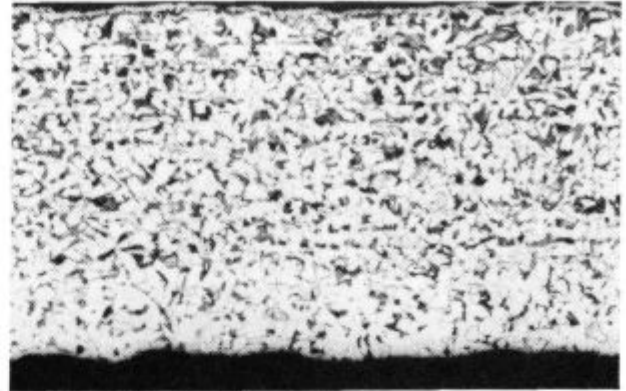
Slika 3: Mesto na zunanji površini tlačne posode, kjer je bila odstranjena zavajana luskina
Figure 3: The place on the outer surface of pressure vessel, where the rolled metal lusk was removed

4 Rezultati in diskusija

Luskino, pod katero vizualno ni bilo zaznati vpliva korozije, smo natančneje analizirali. Ugotovili smo⁹, da ima jeklo ustrezno feritno perlitno mikrostrukturo, kar prikazuje slika 5. Na nejedkani luskini se opazijo nizi drobnih nekovinskih vključkov, ki so po sestavi sulfidi in oksidi. Na notranji

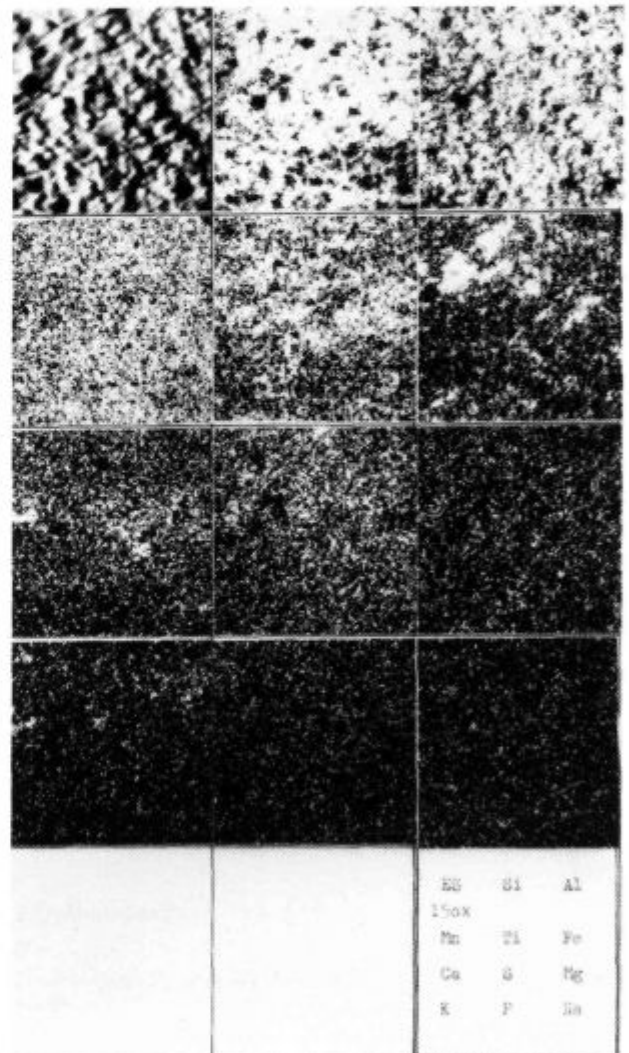


Slika 4: Izboklina na zunanji površini tlačne posode
Figure 4: Convexity on the outer surface of the pressure vessel



Slika 5: Mikrostruktura luskine (100 x)
Figure 5: Microstructure of metal lusk (100 x)

površini luske se opazijo nekovinski vključki, ki so s površine deloma odpadli. Te vključke smo analizirali v elektronskem mikroanalizatorju. Elektronska slika in specifični rentgenski



Slika 6: Elektronska slika in specifični rentgenski posnetki elementov nekovinskih vključkov
Figure 6: Electron image (ES) and specific X-ray images of nonmetallic inclusions

posnetki sestavnih elementov nekovinskih vključkov je prikazana na **sliki 6**. Vsebnost elementov na specifičnih rentgenskih posnetkih je sorazmerna gostoti belih pik. Vključki so oksidnega tipa in vsebujejo veliko silicija, aluminija in mangana. Kalcija, magnezija, žvepla, kalija, fosforja in natrija je zelo malo oziroma so prisotni le v sledovih. Nekovinski vključki ustrezajo po sestavi livnemu prašku iz procesa konti litja slabov. Železo na posnetkih izhaja iz ozadja (osnova je jeklo), titan pa iz antikorozijske zaščite. To zaščito smo opazili na notranji površini luske tudi pri pregledu z binokularnim mikroskopom. To kaže, da je protikorozijska zaščita že pri barvanju deloma penetrirala v razpoko pod luskino. Ker ne poznamo Charpyjeve udarne žilavosti, ne moremo s korelacijskimi enačbami niti približno določiti lomne žilavosti K_{IC} ter na tej osnovi opredeliti nevarnosti, ki jo morda predstavljajo odkrite planarne diskontinuitete. V obravnavanem primeru so pa luskine tanke, debelina plašča pa večja od zahtevane po projektu, zato te luskine najbrž ne predstavljajo nesprijemljive napake.

Pri merjenju debeline stene rezervoarja smo ugotovili, da je za posamična odstopanja od predvidene debeline lahko vzrok tudi zavaljanost pločevine, kar bo potrebno natančneje opredeliti z odvzemom vzorcev pločevine.

Izmerjena debelina plašča pa v splošnem dosega od 16,20 mm do 17,88 mm in je večja od debeline po projektu, ki je 15 mm.

5 Sklep

Iz izmerjene trdote lahko dokaj natančno določimo trdnost jekla ter z uporabo primernega konservativnega merila ocenimo tudi napetost tečenja jekla, nikakor pa ne moremo iz znane trdote niti iz znane mikrostrukture sklepati o zahtevani udarni žilavosti jekla in o temperaturi prehoda iz žilavega v krhko stanje. Šele ko poznamo tudi Charpyjevo udarno žilavost, lahko s korelacijskimi enačbami približno določimo lomno žilavost K_{IC} ter na tej osnovi opredelimo nevarnost, ki jo morda predstavljajo odkrite planarne diskontinuitete. Zaradi tega je odzvem vzorcev materiala iz takšnih tlačnih posod nu-

jen, opravljeni ustrezni mehanski preizkusi pa so temeljni pogoj za oceno varnosti objekta.

6 Literatura

- ¹ *British Standard 5500*, Appendix G, 1994
- ² *Welding Research Council Bulletin 107*, Local Stresses in Spherical and Cylindrical Shells due to External Loadings, 1965
- ³ Posude pod pritiskom, Cilindrični i kuglasti omotači izloženi unutrašnjim pritiskom-proračun, *JUS M. E2. 253*, UDK 621.642-983/-988.001.24, 1991
- ⁴ *JUS M. E2. 256*, Posude pod pritiskom, Izrezi u cilindrima, konusima i kuglama izloženi unutrašnjem pritisku, UDK 621.642-986/988, 1991
- ⁵ Posude pod pritiskom. Proračun delova pod pritiskom. Opšti zahtevi, *JUS M. E2. 250*, UDK 621.642-983/-988.001.24, 1991
- ⁶ Posude pod pritiskom. Danca izložena unutrašnjem ili spoljašnjem pritisku. Proračun, *JUS M. E2. 252*, UDK 621.642-983/-988.001.24, 1991
- ⁷ *JUS M. E0. 020*, Termoenergetske naprave in tlačne posode, Plitva dna, Oblika in mere, 1980
- ⁸ *JUS M. E0. 021*, Termoenergetske naprave in tlačne posode, Globoka dna, Oblika in mere, 1980
- ⁹ J. Vojvodič Gvardjančič, B. Hertl, D. Kmetič, Strokovna ocena horizontalnega zvarjenega rezervoarja za propan butan prostornine 150 m³, *Poročilo Inštituta za kovinske materiale in tehnologije*, 11/95, 1995
- ¹⁰ J. F. Harvey, P. E., *Theory and Design of Pressure Vessels*, Van Nostrand reinhold Company Inc., 1980
- ¹¹ *ASME Boiler and Pressure Vessel Code*, Section XI., Nuclear Power Plant Components
- ¹² *ASME Boiler and Pressure Vessel Code*, Section III., Article A-4000, Material Properties
- ¹³ W. S. Pellini, AWS Adams Lecture, Principles of Fracture Safe Design, *Welding Journal Research Supplement*, Part I. - march 1971, 91S-109S, Part II. - april 1971, 147S-162S, 1971
- ¹⁴ 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*, C. 364, Pariz, 1993
- ¹⁵ *PVRC Recommendations on Toughness Requirements for Ferritic Materials*, PVRC Ad Hoc Group on Toughness Requirements, WRC, Bulletin, 175, 1972

Kompozitni spajkani spoji

Composite Brazed Joints

B. Zorc¹, Inštitut za varilstvo, Ljubljana

L. Kosec, FNT, Odsek za metalurgijo in materiale, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Kompozitne spajke izboljšajo mehanske lastnosti spajkanih spojev. Način vstavljanja armature v spajkani spoj kovina-kovina omogoča hitro izolacijo evtektika v spoju. Armatura se zaradi mikrostrukturne spremembe evtektika v trdno raztopino močnejše poveže z osnovnim materialom. Značilen spajkani spoj z vstavljanjem armature izgine. V članku so opisani rezultati raziskav spajkanja nerjavnih in nizkoogljicnih jekel ter bakra.

Ključne besede: armirani spajkani spoj, izolacija evtektika, sprememba evtektika v trdno raztopino, mikrostrukturno homogenejša povezava armature z osnovo

Composite brazing filler metals improve mechanical properties of brazed joints. The manner of armour insertion into the metal-to-metal brazed joint permits a quick isolation of eutectic in the joint. The armour joints more strongly to the parent metal due to the change of eutectic microstructure into a solid solution. With the armor insertion, the characteristic brazed joint disappears. The article describes results of studies on brazing of stainless and low-carbon steels and of cooper.

Key words: armoured brazed joint, eutectic isolation, eutectic change into solid solution, microstructurally more homogeneous joining of the armor to the parent metal

1 Uvod

Armiranje oziroma izdelava kompozitnih spajkanih spojev je znano že iz tridesetih let, ko pojma armiranje in kompozit v svoji izvorni pripadnosti nista bila poznana.

Kompozitne spajke so nastale takrat, ko so se pojavile sintrane karbidne trdine, iz katerih so začeli izdelovati rezilna orodja. Še bolj se je njihova uporaba razširila z razvojem novih keramičnih materialov. Pri spajkanju karbidnih trdin in keramike s kovino, pa tudi pri medsebojnem spajkanju keramike, se v spoju velikokrat pojavijo razpoke, ki so posledica različnih temperaturnih razteznosti. Nevšečnost tega pojava lahko zmanjšamo na več načinov, med drugim tudi z dodatkom duktilne kovine¹⁻⁷ ali z dodatkom kovinskih in nekovinskih materialov z majhno temperaturno razteznostjo^{1,5-8} v spajko oziroma spajkani spoj. Posebnost je tudi, da se v spajko dodani material med spajkanjem ne tali.

Pri spajkanju kovinskih materialov so malokrat uporabili kompozitno spajko. Spajke kompozitne narave so bile uporabljene pri spajkanju v široki reži (wide gap brazing), kjer so v spajko dodali kovinski prah, ki se med procesom spajkanja ni stalil⁹⁻¹⁹. Nekatere takšne spajke imajo značaj umetno ustvarjenih podedvektičnih zlitin (nikljeve spajke z dodatkom prahu nikljevih zlitin ali nerjavnih jekel). Druge imajo značilno kompozitno naravo (npr. bakrena spajka z dodatkom jeklenega prahu). Mehanske lastnosti spojev so odvisne od interakcije med spajko in dodanim prahom, pa tudi med osnovnim materialom. Prav tako vplivajo tudi lastnosti dodanega prahu.

Dosedanje raziskave armiranih spajkanih spojev so pokazale, da v splošnem izboljša njihove mehanske lastnosti.

O uporabi armature pri spajkanju kovinskih materialov ni literaturnih podatkov, vendar pa ima metoda realne možnosti za izdelavo spajkanih spojev z dobrimi in tudi načrtovanimi lastnostmi.

V mikrostrukturi večine spajk je, ali prevladuje evtektik. Nekatere so zelo krhke. Z različnimi armaturami (kemična sestava in geometrija) lahko izboljšamo posamezno ali skupaj več pomembnih lastnosti spajkanih spojev. To so žilavost, odpornost proti nastajanju in širjenju razpoke, trdnost itd.

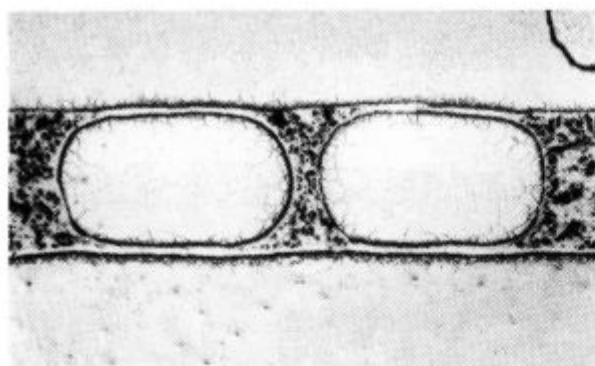
Idealen spoj je tak, da se armatura poveže z obema spajkanima deloma. To pomeni, da med osnovnim materialom in armaturo ni več dodatnega materiala - spajke. Jasno je, da je za to potrebno, glede na osnovni material, izbrati ustrezne spajke in armature.

V ta namen so bile prvič pri nas opravljene raziskave na tem področju.

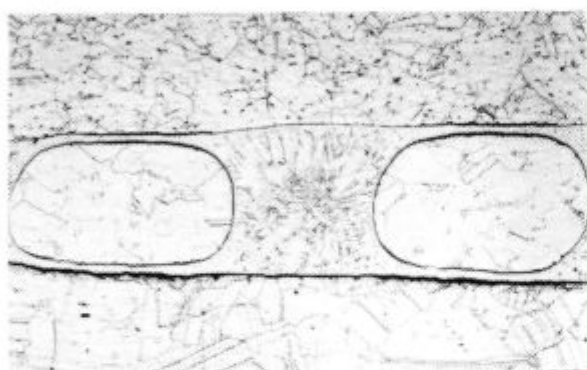
2 Opis poskusov

Raziskovali smo spajkanje nerjavnega jekla 18Cr/8Ni z nikljevim spajkami B-Ni1 (74% Ni; 14% Cr; 4,5% Fe; 4,5% Si; 3% B; 0,75% C), B-Ni5 (71% Ni; 19% Cr; 10% Si; ≤0,1% C), B-Ni7 (77% Ni; 13% Cr; 10% P; ≤0,1% C) in srebrovo spajko neznane kemične sestave. Za armiranje smo uporabili žičke in pletene mrežice iz nerjavnega jekla podobne sestave. Spajkali smo v peči v zaščitni atmosferi argona (nikljeve spajke) in s plamenskim postopkom (srebrna spajka).

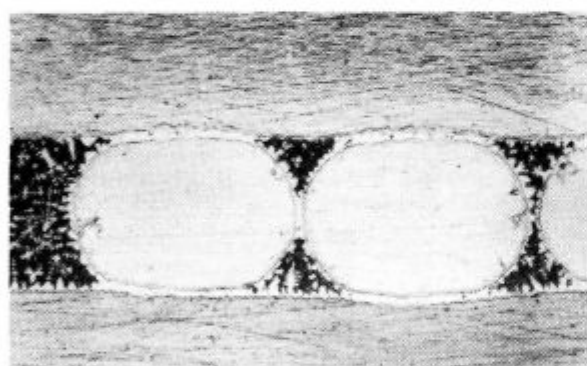
¹ Mag. Borut ZORC, dipl.inž.met.
Inštitut za varilstvo
1000 Ljubljana, Ptujška 19



a) spajka B-Ni1 ($T_s = 1100^\circ\text{C}$)

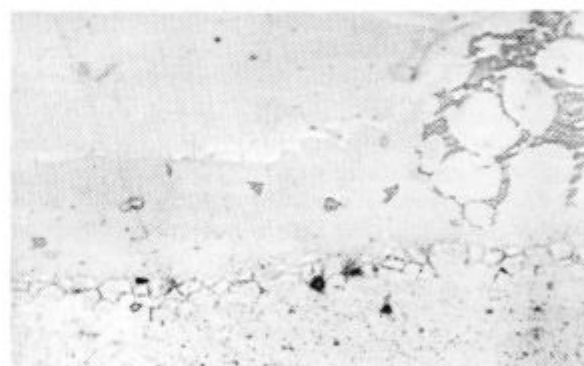
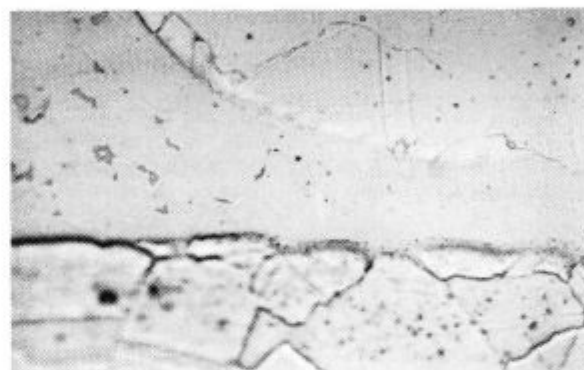
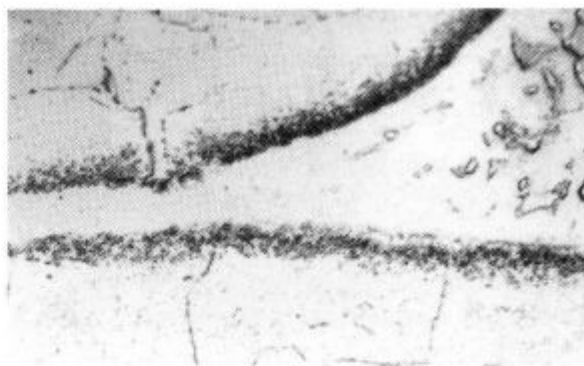


b) spajka B-Ni5 ($T_s = 1200^\circ\text{C}$)



c) spajka B-Ni7 ($T_s = 1100^\circ\text{C}$)

Žičke v spajkani reži (povečava 40 x)
wires in brazed gap (Magn.: 40 x)



reža med žičko in osnovo (povečava 400 x)
gap between the wire and parent metal (Magn.: 400 x)

Slika 1: Armiranje z nikeljevo spajko narejenih spojev (osnova in žice: nerjavno jeklo 18Cr/8Ni)

Figure 1: Armoured brazed joints, made by nickel brazing filler metals (parent metal and wires: stainless steel type 18Cr/8Ni)

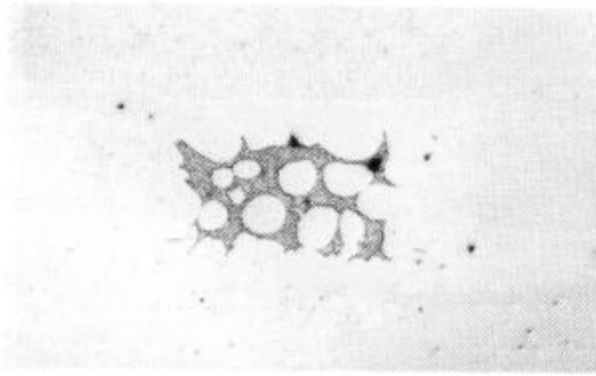
Baker smo spajkali s spajkami L-CuP7 (93% Cu; 7% P), L-Ag5P (89% Cu; 5% Ag; 6% P) in L-Ag15P (80% Cu; 15% Ag; 5% P). Za armiranje smo uporabili žice iz bakra. Spajkali smo s plamenskimi postopkom.

Maloogljično jeklo smo spajkali s srebrovo spajko. Za armaturo smo uporabili mrežico iz maloogljičnega jekla in nerjavnega jekla 18 Cr/8Ni. Spajkali smo s plamenskimi postopkom.

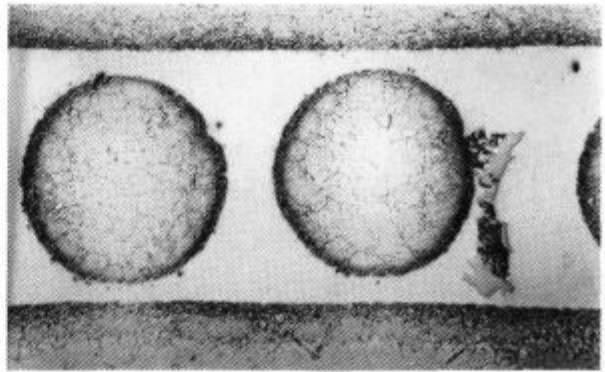
Namen raziskav je pokazati možnost mikrostrukturno homogene povezave armature z osnovnim materialom ter s tem

izolirati ali popolnoma odpraviti eutektik iz spajkane reže. Proces poteka pri temperaturah, ko je spajka staljena. Imenuje se TLP proces (transient liquid phase)²⁰. Znano je, da je proces možno kontrolirati s temperaturo in časom spajkanja²⁰⁻²² ter s pritiskno silo^{23,24}. Odvisen pa je tudi od kemične sestave izbranih komponent. V splošnem to kažejo tudi preiskave spajkanja v širokih režah.

Ker gre za začetne preiskave, nismo merili vseh vplivnih parametrov. Spajkani spoji so bili metalografsko analizirani.

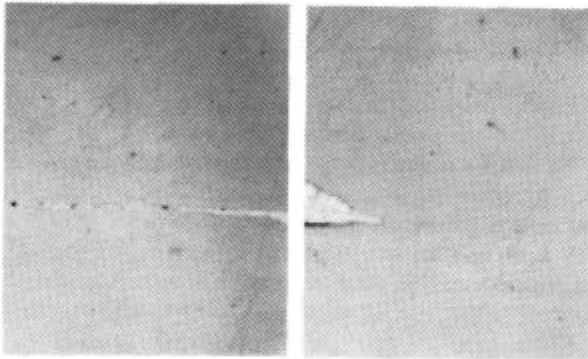


a) spajka BNi7
parametri spajkanja: $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ ur
brazing parameters: $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ ur

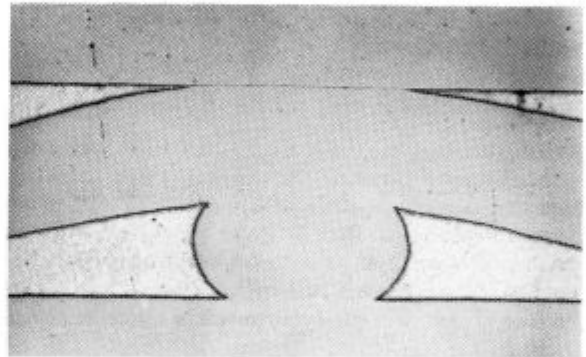


b) spajka BNi1

Slika 2: Mikrostruktura spoja po dolgotrajnem žarenju (pov.: 40 x)
Figure 2: Microstructure of brazed joints after long time annealing (Magn.: 40 x)

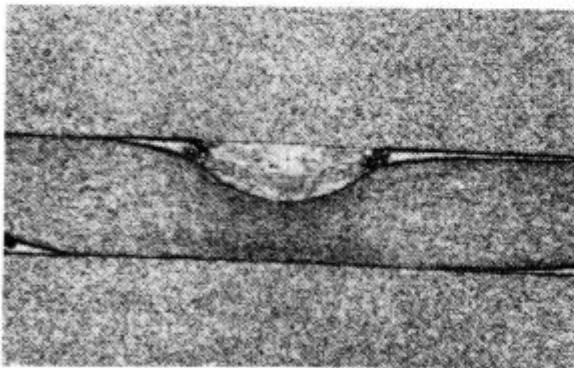


a) stik žička-osnova (pov. 500x)
Contact between the wire and parent metal (Magn.: 500 x)

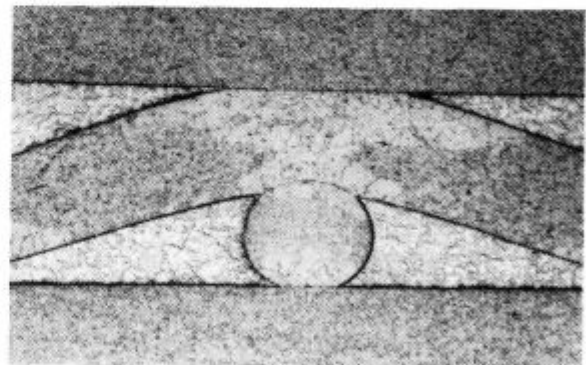


b) mrežica v reži (pov. 40x)
wire-mesh in the gap (Magn.: 40 x)

Slika 3: Armiranje s srebrovo spajko spajkanega spoja (osnova in mrežica: nerjavno jeklo 18Cr/8Ni)
Figure 3: Armoured brazed joint, made by silver brazing filler metal (parent metal and wire-mesh: stainless steel type 18Cr/8Ni)

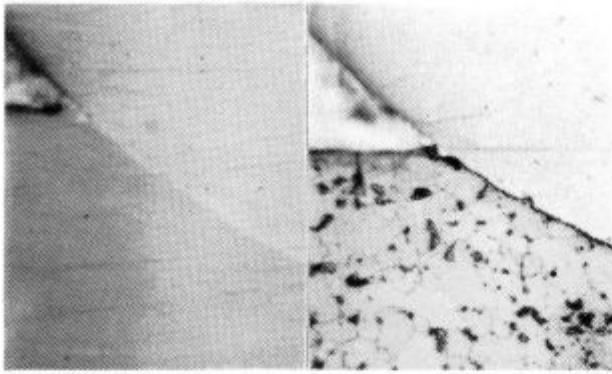


a) velika sila
high pressure

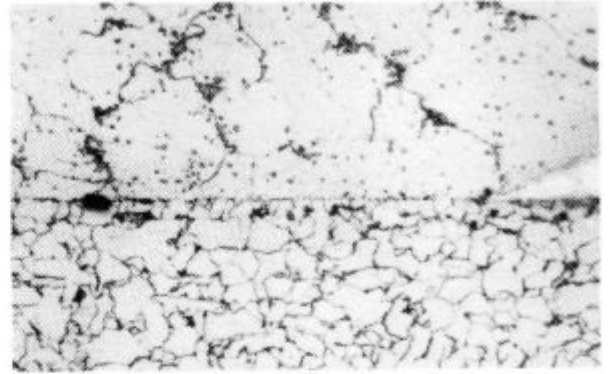


b) majhna sila
small pressure

Slika 4: Armiranje s srebrovo spajko narejenih spojev (pov. 40 x) (osnova in mrežica: nizkoogljikovo jeklo)
Figure 4: Armoured brazed joints made by silver brazing filler metal (Magn.: 40 x) (parent metal and wire-mesh: structural steel)



a) žička: nerjavno jeklo tipa 18 Cr/8Ni osnova: nizkoogljikovo jeklo
wire: stainless steel type 18Cr/8Ni parent metal: structural steel



b) žica in osnova: nizkoogljikovo jeklo
wire and parent metal: structural steel

Slika 5: Mikrostruktura stika med žičko in osnovo (pov. 500 x)

Figure 5: Microstructure of contact between the wire and the parent metal (Magn.: 500 x)

3 Rezultati in diskusija

3.1 Spajkanje nerjavnega jekla z nikljevim spajkami

Raziskave spojev nerjavnih jekel z nikljevim spajkami z uporabo armature iz mrežice ali žic nerjavnega jekla kažejo, da s stiskanjem proces poteče že v nekaj minutah (5 - 10 minut) na temperaturi spajkanja (slika 1). Žičke so povezane z osnovo s trdno raztopino, ne glede na vrsto spajke. Pri spajki B-Ni1 je v osnovi ob reži pas drobnih boridov²⁵.

Pri tesnem stiku se medsebojno povežejo s trdno raztopino tudi žičke.

Pritisna sila ima pri procesu ključno vlogo, saj z njo kontroliramo širino reže in s tem hitrost procesa. Čim ožja je reža, tem hitreje poteče sprememba mikrostrukture spajke pri določeni temperaturi.

Po ustrezno dolgem žarenju lahko evtektik popolnoma izgine (slika 2 b), kar kontroliramo tudi z gostoto armature. Pri večjih razdaljah med žicami v spoju še ostane evtektik.

V žičkah in osnovi ob reži so pri uporabi spajke B-Ni1 precipitirani boridi.

3.2 Spajkanje nerjavnega jekla s srebrovo spajko

Pri spajkanju nerjavnega jekla s srebrno spajko in z armaturo iz nerjavnega jekla ni značilnega TLP procesa. Vzrok temu je nekompatibilnost uporabljenih materialov.

Pri zelo tesnem stiku lahko nastane difuzijski spoj med žico in osnovo (slika 3).

Na slikah 3 b je vzdolžni stik med žičko in osnovo, v katerem je še vedno srebrova spajka. To prikazuje pri večji povečavi slika 3 a, levo.

Na prečnem stiku žice in osnove je viden difuzijski spoj (slika 3 a, desno). Difuzijsko sta medsebojno zavarjeni tudi žici.

3.3 Spajkanje maloogljičnega jekla s srebrovo spajko

Tudi spajkanje maloogljičnega jekla s srebrovo spajko in z armaturo iz maloogljičnega in nerjavnega jekla 18Cr/8Ni kaže,

da ni značilnega procesa TLP. Vzrok temu je nekompatibilnost uporabljenih materialov.

Pritisna sila omogoča tesen stik armature z osnovo, tako da lahko med njima nastane difuzijski spoj (slika 4).

Na sliki 4 a je armirani spoj na maloogljičnem jeklu, narejen s srebrovo spajko in z veliko pritisno silo. Vstavljena mrežica je iz maloogljičnega jekla.

V žicah na stiku zelo naraste kristalno zrno, kar je posledica pritisne sile, ki je vzrok deformaciji in njej sledeči rekristalizaciji.

Difuzijski spoj med žico in osnovo prikazuje slika 5.

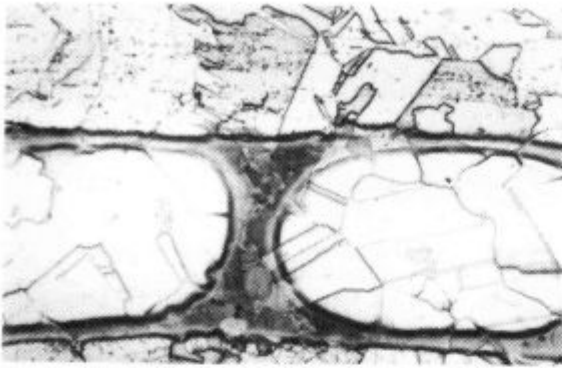
Pri uporabi žice iz maloogljičnega jekla nastane difuzijski spoj najverjetneje tako, da preostala spajka difundira po kristalnih zrnih v jeklo. Za armaturo iz nerjavnega jekla bomo to še preverili.

3.4 Spajkanje bakra s spajkami Cu-P

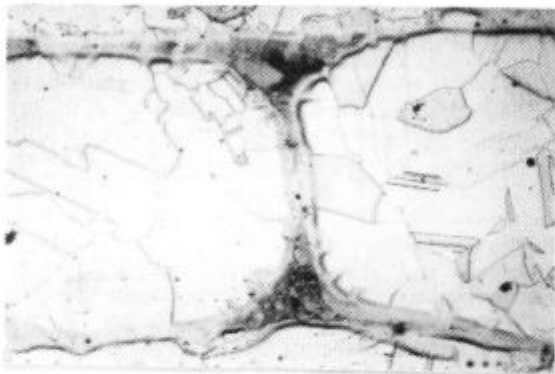
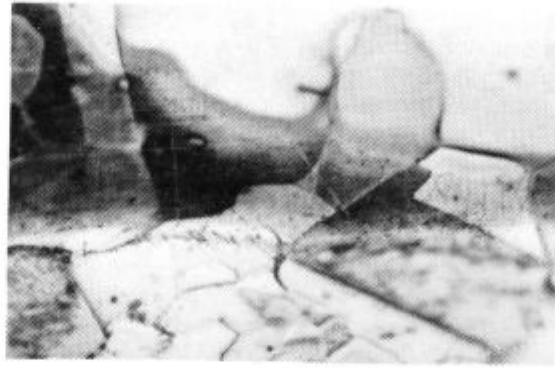
Raziskave spajkanja bakra z različnimi spajkami Cu-P z armaturo iz bakra kažejo, da je z uporabo sile proces končan v nekaj minutah (največ do 5 minut) pri temperaturi spajkanja (slika 6).

Žice so povezane z osnovo s trdno raztopino, ne glede na vrsto spajke. Na slikah 6a in 6b sta povezani žici z osnovo z dobro vidno homogenizacijo stika. Na sliki 6c tega še ni opaziti. Z vseh slik je razvidna tudi medsebojna povezava dveh žic s trdno raztopino.

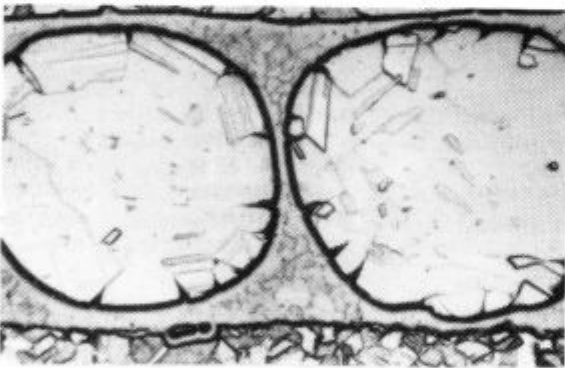
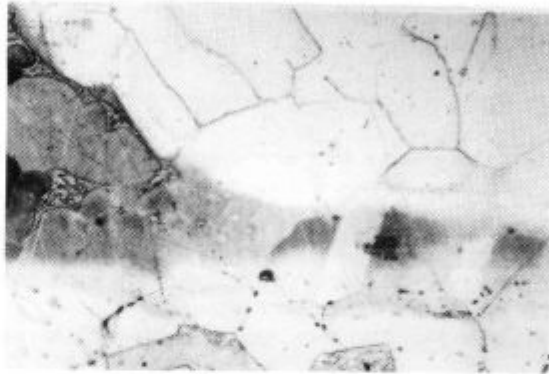
Vpliv pritisne sile na mikrostrukturo spoja je očiten. Spoj, narejen s spajko L-CuP7, je bil podvržen veliki sili med spajkanjem. Žice so sploščene, reža je ožja, celotna spajka pa je spremenjena v trdno raztopino. Podobno prikazuje tudi slika 6b, le da so tu še polja evtektika. Očitno je bila temperatura spajkanja nižja ali pa čas spajkanja krajši v primerjavi z vzorcem s slike 6a. Majhna sila (slika 6c) omogoči spremembo mikrostrukture spajke med žičko in osnovo oziroma žičkama, če sta dovolj blizu skupaj. Večina spajke ima še vedno povezana polja evtektika.



a) spajka L-CuP7 (pov. 100 x)



b) spajka L-Ag5P (pov. 125 x)



c) spajka L-Ag15P (pov. 100 x)

žičke v spajkani reži reža med žičko in osnovo
wires in brazed gap gap between the wire and parent metal



reža med žičko in osnovo (pov. 400x)
gap between the wire and parent metal (Magn. 400 x)

Slika 6: Armiranje spojev, izdelanih z različnimi spajkami Cu-P (osnova in žičke: baker)

Figure 6: Armoured brazed joints made by different types of Cu-P brazing filler metals (parent metal and wires: copper)

4 Sklepi

Rezultati opravljenih preiskav kažejo:

- da je pri določenih pogojih spajkanja možno dobiti mikrostrukturno homogeno povezavo armature in osnove ter s tem omejiti spajko v prostoru med elementi armature
- da se v primeru medsebojnih kombinacij uporabljenih materialov:
 - osnova in armatura iz nerjavnega jekla, nikljeva spajka katerekoli vrste
 - osnova in armatura iz bakra, spajka Cu-P katerekoli vrste vzpostavi povezava armature z osnovo s procesom TLP (transient liquid phase)
- da v primeru spajkanja jekel s srebrovo spajko nastane med armaturo in osnovo povezava, ki je zelo podobna difuzijsko zavarjenim spojem
- da lahko pričakujemo izboljšanje mehanskih lastnosti spajkanih spojev.

5 Literatura

- ¹ S. Cao, D. D. L. Chung: Carbon Fiber Silver-Copper Brazing Filler Composites for Brazing Ceramics. *Welding Journal*, 1992, 1, 21s-24s
- ² Z. Mirski: Composite Brazed Joints with Sintered Carbides. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, *DVS-Berichte* Bd. 148, Düsseldorf, 1992, 174-177
- ³ H. Ohmura et al.: The Effect of Columnar Microstructure on the Toughness of Carbon Steel Braze Joints. *Welding Journal*, 1992, 3, 63s-74s
- ⁴ H. Ohmura et al.: A Technique for Brazing Graphite/ Graphite and Stainless Steel/High-Carbon Steel Joints. *Welding Journal*, 1994, 10, 249s-256s
- ⁵ T. R. van Houten: A Survey of the Bonding of Cermets to Metals, *Welding Journal*, 1958, 12, 558s-567s
- ⁶ A. G. Folley, D. J. Andrews: Joining Ceramics to Metals by Brazing. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, *DVS-Berichte*, Bd. 148, Düsseldorf 1992, 258-263
- ⁷ *Welding Handbook*, 6 th ed., Section 3B. American Welding Society, 1972, 50.91 - 60.92
- ⁸ C. T. Ho, D. D. L. Chung: Carbon Fiber Reinforced Tin-Lead Alloys as a Low Thermal Expansion Solder Preform. *Journal of Materials Research*, 1990, 6, 1226-1270
- ⁹ P. R. Mobley, G. S. Hoppin: "Wide-Gap" Brazing for High Temperature Service. *Welding Journal*, 1961, 6, 610-617
- ¹⁰ J. W. Chasteen, G. E. Metzger: Brazing of Hastelloy X with Wide Clearance Butt Joints. *Welding Journal*, 1979, 4, 111s-117s
- ¹¹ E. Lugscheider et al.: Wide Joint Clearance Brazing with Nickel Base Filler Metals. *Welding Journal*, 1988, 2, 47s-51s
- ¹² H. Zhuang et al.: Le brasage fort de l'acier inoxydable avec jeu important et utilisant des metaux d'apport a base de nickel. *Le Soudage dans le Monde*, 1986, 9/10, 201-208
- ¹³ E. Lugscheider et al.: Wide Gap Brazing of Off-Shore Oil Field Pipes. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, *DVS-Berichte*, Bd. 125, Düsseldorf 1989, 10-15
- ¹⁴ E. Lugscheider, Th. Schittny: Wide Gap Brazing - a High Temperature Brazing Process for Joining Large Components. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, *DVS-Berichte*, Bd. 125, Düsseldorf, 1989, 93-98
- ¹⁵ Y. Nakao et al.: New Development of Transient Liquid Insert Metal Diffusion Bonding Using Alloying Powder. *Transaction of the Japan Welding Society*, 1992, 2, 20-25
- ¹⁶ V. N. Radziewskij, L. V. Baranova: Special Features of Penetration of a Brazed Joint in Wide Gaps with a Filler Metal when Vacuum Brazing Steel. *Welding International*, 1991, 4, 307-309
- ¹⁷ V. Radziewskij, K. Wittke: High Temperature Brazing of Large Steel Structures with Wide Braze Gaps. *Schweißen und Schneiden*, 1992, 11, E199-E201; 603-605
- ¹⁸ V. N. Radziewskij et al.: High Temperature Brazing in Vacuum with Wide Brazing Spacing-Gap. *Svaročnoe Proizv.*, 1988, 9, 28-29
- ¹⁹ V. N. Radziewskij et al.: High-Temperature Brazing in Vacuum of Tee Joints Having Large Fillet Made of Metal Powder. *Svaročnoe Proizv.*, 1991, 8, 5-6
- ²⁰ D. S. Duvall et al.: TLP^{*} Bonding: a New Method for Joining Heat Resistant Alloys. *Welding Journal*, 1974, 4, 203-214
- ²¹ R. Johnson: The Use of TETIG Diagrams in HIGH Temperature Brazing. *Welding Journal*, 1981, 10, 185s-193s
- ²² E. Lugscheider, K. D. Partz: High Temperature Brazing of Stainless Steel with Nickel-Base Filler Metals B-Ni2, B-Ni5 and B-Ni7. *Welding Journal*, 1983, 6, 160-164
- ²³ H. D. Steffens et al.: The minimisation of Thermal Loading of Base Material by Modification of Brazing Process. *Zbornik referatov "Dani zavarivanja - Budva 86"*, 12-16 maj 1986, 247-251
- ²⁴ A. Rabkin, S. Pounds: Effect of Load on Brazing with Metglas MBF-2005 Filler Metal. *Welding Journal*, 1988, 5, 33-45
- ²⁵ B. Zorc: *Magistrsko delo*, FNT - VTO Montanistika, Odsek za metalurgijo, Univerza v Ljubljani, 199

Izdelava žice iz zlitine AlMg5 za kovice in vijake

Production of AlMg5 Wire for Rivets and Bolts

T. Vasevska¹, IMPOL, Slovenska Bistrica

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Namen raziskave je bil ugotoviti možnost izdelave te vrste žice v IMPOL-u z obstoječo opremo. Tehnološka pot je določena na osnovi teoretičnih in praktičnih spoznanj za zlitino in je drugačna od dosedanjega načina obdelave. Mehanske in tehnološke lastnosti dobljenega izdelka so potrdile, da v IMPOL-u lahko izdelamo žico z zahtevano kakovostjo.

Ključne besede: mehanske lastnosti, natezna trdnost, meja plastičnosti, raztezek, skrčitev, strižna trdnost, tehnološke lastnosti, preoblikovalnost, žica, kovice, vijaki

Summary goal was to test the equipment capability of Impol to produce high quality wire suitable for the products. A new technological process based on theoretical and practical conclusions was developed for the alloy. Mechanical and technological properties confirm that the new grade wire can be produced in IMPOL.

Key words: mechanical properties, tensile strength, yield strength, elongation, contraction, shearing strength, technological properties, deformability, wire, rivets, bolts

1 Uvod

Majhna specifična masa aluminija in njegovih zlitin je razlog za vse večje zanimanje za njihovo uporabo.

Povpraševanje po zlitini AlMg5, ki se uporablja v letalski industriji, ladjedelništvu itd. je že staro. Predhodne raziskave zlitine so dale rezultate, ki so bili v veliko pomoč za nadaljnjo raziskavo. Sedaj je na trgu povpraševanje po žici kvalitete H32 za izdelavo kovice in vijakov. Moja naloga je bila, da ugotovim možnosti izdelave žice te vrste v IMPOL-u v obstoječih razmerah in brez dodatnih investicij.

2 Litje

Značilno za zlitino AlMg5 je, da pri legiranju oz. dodajanju Mg v talino pride do izgube Mg. To se je obravnavalo kot "odgor" oz. oksidacijo Mg. Pokazalo pa se je, da je ta izguba rezultat reakcije Mg s Pb in Si iz obloge peči. Ta resorbira Pb iz zlitin, ki se legirajo s Pb in so namenjene za obdelavo na avtomatih. Na **sliki 1** so prikazane spremembe koncentracije Pb in Si pri dodajanju Mg v talino in v odlitku.

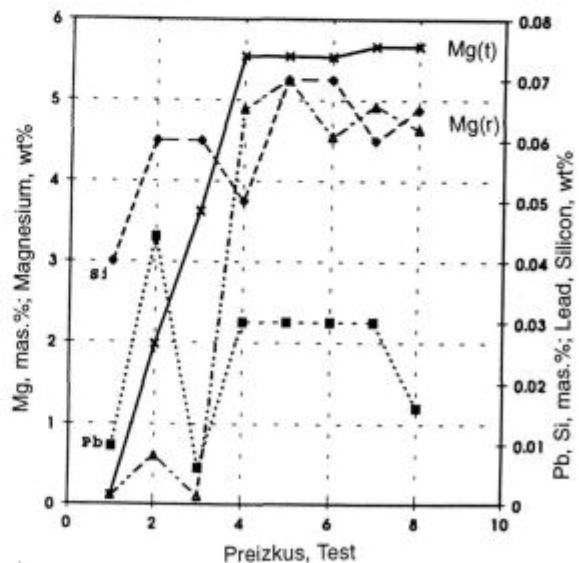
Izračuni, po katerih 4,1% mas. Pb veže 95,9% mas. Mg v obliki Mg₂Pb in 36% mas. Si veže 64% mas. Mg v obliki Mg₂Si, so potrdili te predpostavke. Na **sliki 2** prikazani binarni fazni diagram Mg-Pb je povzet po viru².

Pri odstajanju taline se zmanjšuje koncentracija Pb, ker je težji in se useda, poveča pa se vsebnost Si, ker je dovolj časa, da se veže z Mg in je zato vsebnost Mg v odlitku občutno zmanjšana.

V **tabeli 1** so prikazani razponi kemične sestave za to zlitino, ki so predpisani v posameznih standardih.

3 Homogenizacija

Da bi se izboljšala plastičnost pri topli predelavi (valjanje, stiskanje ali kovanje), se kovina po litju termično obdela z visokotemperaturnim homogenizacijskim žarjenjem. Pri tem se odstranijo segregirane faze po meji kristalov ali zrn (odvisno od tipa trdne raztopine) s celotnim ali delnim raztapljanjem in



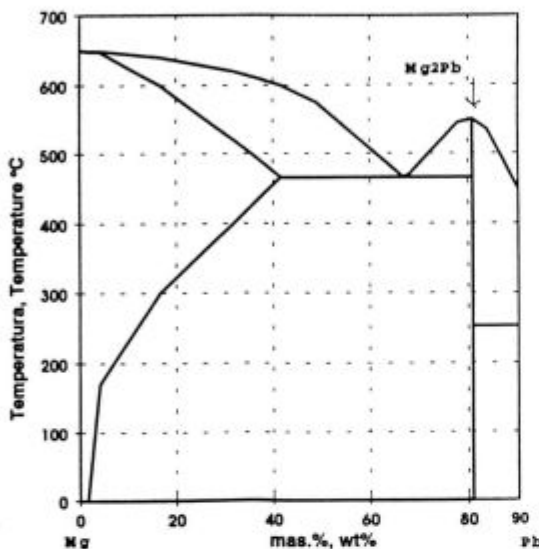
Slika 1: Odvisnost med koncentracijo Mg, Pb in Si ter odstopanje teoretične Mg_(t) in realne koncentracije Mg_(r) med procesom taljenja od 1. do 7. preizkusa in v odlitku 8. Zlitina AlMg5

Figure 1: The change of concentrations of Mg, Pb and Si and difference between the theoretical Mg_(t) and the real Mg_(r) content of Mg during the melting tests No.1 to No.7 and in the as cast No.8 of the alloy AlMg5

¹ Trajanka VASEVSKA, dipl.inž.met.
IMPOL d.o.o., Partizanska ul. 38
2310 Slovenska Bistrica

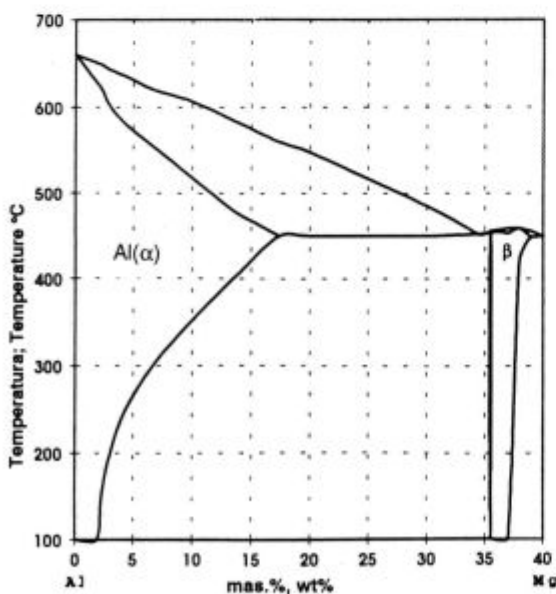
Tabela 1: Kemična sestava AlMg5 v mas. %
Table 1: Chemical composition of the alloy AlMg5 wt. %

Oznaka		Kemijska sestava v %									Ostalo	
Standard	Zlitina	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Mn+Cr	pos.	sk.
DIN-1725	AlMg5	0.4	0.5	0.1	0.1 do 0.6	4.5 do 5.6	0.2	0.2	0.2	0.1 do 0.6	0.05	0.15
EAA	5058A											
AA	5056	0.3	0.4	0.1	0.05 do 0.2	4.5 do 5.6	0.05 do 0.2	0.1	0.05	0.15		
IMPOL	P51	0.3	0.4	0.1	0.05 do 0.2	4.8 do 0.2	0.05 do 0.2	0.1	0.05	0.05	0.15	



Slika 2: Ravnotežni fazni diagram Mg-Pb
Figure 2: The equilibrium phase diagram magnesium-lead

z difuzijo, ali pa se sferodizirajo v obliko, ki naj bi ustvarjala najmanjši odpor pri topli predelavi. S tem žarjenjem se tudi odpravljajo vse napetosti, ki so nastale med ohlajevanjem odlitka.



Slika 3: Ravnotežni fazni diagram Al-Mg
Figure 3: The equilibrium phase diagram aluminum-magnesium

Iz slike 3 je razvidno, da ima ta zlitina zelo širok temperaturni interval homogenizacije. Pri 451,5°C nastane kot rezultat peritektične reakcije intermetalna β-faza v obliki Al₃Mg₂ s 34,5% Mg². V literaturi³ se β-faza prikazuje kot spojina Al₈Mg₅, ker je taka najprimernejša stehiometrijska sestava te faze^{1,2,3}.

Positivni učinek homogenizacijskega žarjenja je odvisen od temperature in časa segrevanja ter hitrosti ohlajevanja. Z nepravilno določenimi parametri se lahko ustvarijo endogeni vključki¹, ali pa material na koncu predelave celo nima zahtevanih lastnosti.

4 Stiskanje AlMg5 v toplem stanju

Ta zlitina spada v skupino, ki ima majhno hitrost stiskanja. Nanjo vplivata homogenizacija in nastavljeni parametri stiskanja. Če so vse zahteve zadovoljene, se občutno poveča hitrost stiskanja, izboljša se kvaliteta površine stiskanca in zmanjša se delovni pritisk. Navadno je razlika med začetnim in delovnim pritiskom pribl. 30-50 bar, odvisno od % razmerja stiskanja:

$$\%RS = F_{st} \cdot 100 / F_{rec} \quad (1)$$

$$F_{st} = n F_{prof} \quad (2)$$

$$F_{rec} = D^2 \pi / 4 \quad (3)$$

RS - razmerje stiskanja (%)

F_{st} - enkratno iztisnjena površina

n - število žil (n=1,2,3,...)

F_{prof} - površina preseka ene žile

F_{rec} - površina preseka recipienta

D - premer recipienta

Za RS = 1,7% je bila hitrost stiskanja 2m/min.

5 Hladna predelava

V sklop hladne predelave spadajo vlečenje, luščenje, razmastitev, medfazno in končno žarjenje ter ravnanje.

Sprememba mehanskih lastnosti materiala med redukcijo z vlečenjem je prikazana na sliki 4. Opisuje jo enačba:

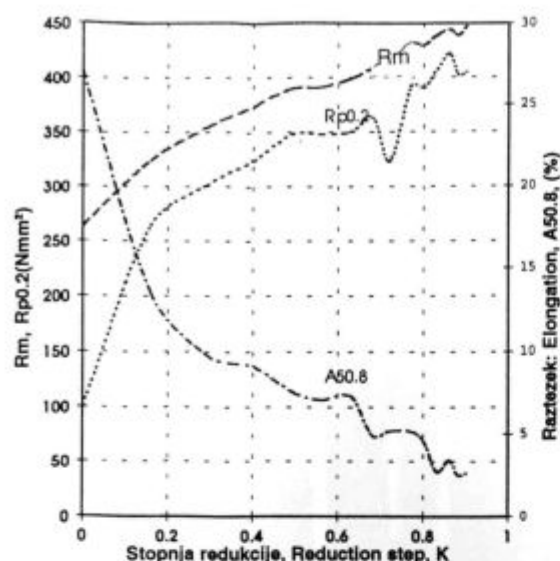
$$K = 1 - d_0^2 / d_n^2 \quad (4)$$

K - stopnja redukcije (%)

d₀ - začetni premer žice

d_n - premer žice po določeni redukciji

Očitno je plastičnost zlitine AlMg5 za hladno predelavo zelo velika in prenese veliko stopnjo redukcije, kar mnogo olajša planiranje proizvodnje.



Slika 4: Sprememba velikosti natezne trdnosti R_m , meje plastičnosti $R_{p0.2}$ in raztezka $A_{50.8}$ vlečene žice v odvisnosti od stopnje redukcije zlitine AlMg5

Figure 4: Variation of tensile strength R_m , yield strength $R_{p0.2}$ and elongation $A_{50.8}$ wire depending on reduction steps of alloy AlMg5

6 Lastnosti zlitine AlMg5

6.1 Mehanske lastnosti^{5,7}

V tabeli 2 so podane vrednosti mehanskih lastnosti, ki so predpisane v posameznih standardih.

6.2 Tehnološke lastnosti^{5,8,9,10}

Zlitina AlMg5 se lahko

- lije v pesek in kokile
- stiska v obliko palice, cevi in žice
- valja v toplem in hladnem stanju
- vleče
- izsekava
- trdo eloksira
- ter je
- odporna na korozijo v morski vodi
- primerna za nosilne konstrukcije, za varjenje, za predelavo na avtomatih in hladno utopno kovanje.

7 Analiza kakovosti žice AlMg5

Za to zlitino so bile izdelane številne kemijske, metalografske in mehanske analize, od litja do končne oblike. V tem delu bodo prikazani samo rezultati končnih preizkusov žice za kovice ϕ 5,25 mm, ki je bila izdelana po petih različnih postopkih.

Vrsta predelave: Končno predelane kakovosti
1 vlečene
2,3,4,5 odžarjene

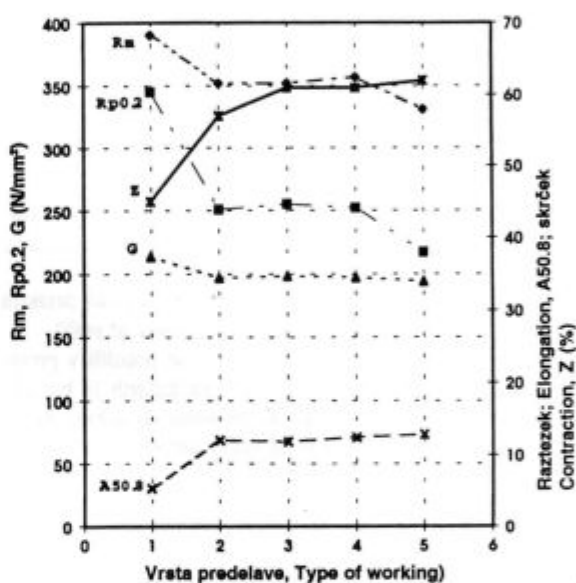
Na sliki 5 so prikazane minimalne vrednosti dobljenih mehanskih lastnosti za vseh pet vrst predelave.

Strižna trdnost G (N/mm^2) za dvorezne kovice je določena z⁹:

$$G = P/2F \quad (5)$$

P - strižna sila (N)

F - presek žice (mm^2)



Slika 5: Vpliv vrste predelave na natezno trdnost R_m , mejo plastičnosti $R_{p0.2}$ in strižno trdnostjo G v (N/mm^2), na raztezek $A_{50.8}$ in skrček Z v (%) zlitine AlMg5

Figure 5: The influence of the working on tensile strength R_m , on yield strength $R_{p0.2}$, on shearing strength G (N/mm^2), on the elongation $A_{50.8}$ and on contraction Z (%) of the alloy AlMg5

Tabela 2: Mehanske lastnosti zlitine AlMg5
Table 2: Mechanical properties of the alloy AlMg5

Predpis		Dimenzija		Natez. trdnost		Meja plastičnosti		Raztezek			Trdota
		Premer žice		R_m		$R_{p0.2}$		A_{10}	$A_{1=100}$	$A_{50.8}$	
Standard	Stanje	mm	in	N/mm^2	Ksi	N/mm^2	Ksi	min	min	min	HB
DIN	W27	do 15		270		140		10	5		55
1790	F31	do 15		310		205		5	2		80
A.A.	O		vse		max 46					20	
tab. 10.1	H32		do 0.374		min 44						
tab. 10.3	O		do 1.0		max 46						
tab. 10.3	H32		do 1.0		44-52						
Zahteva kupca	H32		do 0.374		44-52					20	

1 ksi = 1000 psi = 6.097 N/mm^2

1" = in = 25.4 mm

$$Z = (1 - d_{zlom}^2/d_o^2)100 \quad (6)$$

Z - skrček (%)

d_{zlom} - premer vzorca na mestu zloma pri določevanju R_m

d_o - začetni premer žice

Ugotavljanje plastičnosti materialov za preoblikovanje s hladnim kovanjem je izvedeno na inštrumentu za torzijski preizkus po predpisu BS-1473:1972⁶ s 6 obrati za 360° v eno smer in 6 obrati za 360° v drugo smer na vzorcih, dolgih 150 mm. Upoštevan pa ni samo rezultat enega ciklusa (6+6), ampak je poskus ponavljan do zloma vzorca. Izvršen je tudi preizkus po JUS C.A.4.016 na vzorcih, dolgih 100d, z obračanjem v eno smer do končnega zloma. Dobljeni rezultati, ki so prikazani v tabeli 3, so pokazali, da se lahko vseh pet kakovosti materiala obdeluje s hladnim kovanjem.

Tabela 3: Obdelovalnost zlitine AlMg5 za hladno kovanje izražena kot maksimalno število obratov

Table 3: Workability of the alloy AlMg5 by cold forging shown as maximum number of revolutions

Vrsta predelave	1	2	3	4	5
Testiranje predpisano s standardom BS 1473 (1972)	25	30	32	28	34
Št.obr.=n(6+6) za l=150 mm					
JUS C.A.4.016	25	56	49	51	60
Št.obr. v eno smer za l=100d(mm)					

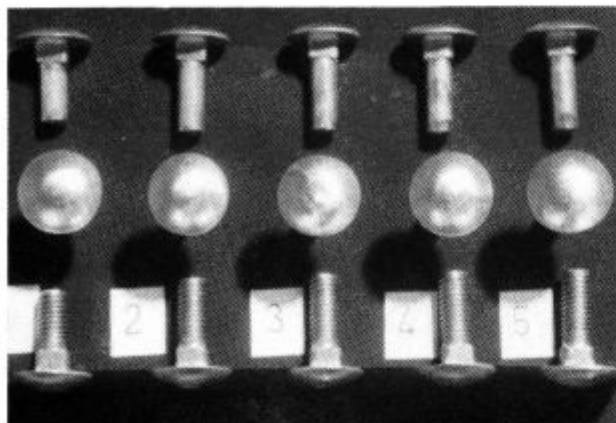
Tlačni preizkus 1,5d/3 je pokazal, da material prenaša predpisano tlačno deformacijo, ker noben vzorec ni počil.

Rezultati laboratorijskih preizkusov so se potrdili v proizvodnji pri izdelavi kovic tipa l<4,5d⁴, na katerih je bil tudi poskusno izvaljan navoj (slika 6). Kljub temu, da je bilo orodje ekcentrično in je material prenesel večjo deformacijo, nobena kovica ni počila.

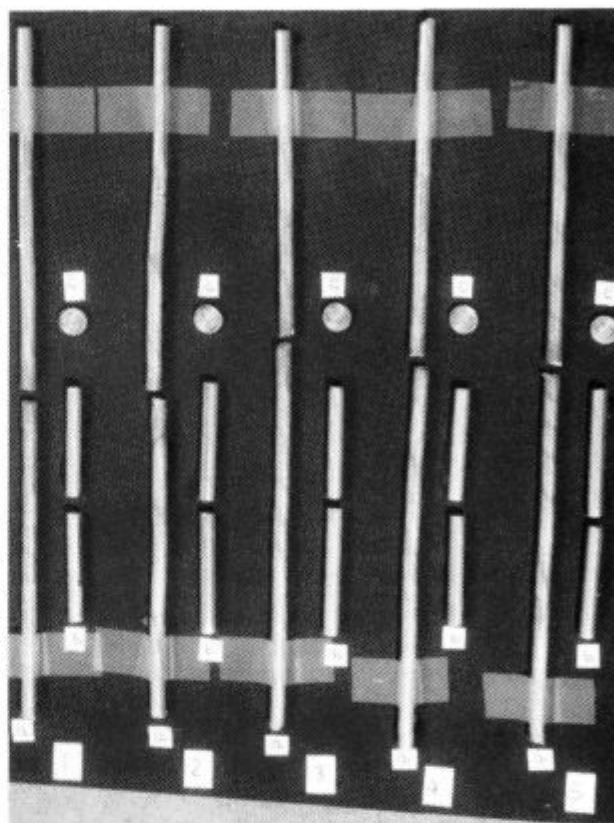
Vsi dobljeni rezultati so potrdili, da je razvit material primeren za obdelavo s hladnim kovanjem.

S preizkusom "navijanja okrog lastnega premera" smo poskušali ugotoviti, ali material to deformacijo prenaša in koliko je plastičen za druge vrste hladne obdelave, n.pr. izdelavo pletilk. Te deformacije ni prenesel samo vzorec z oznako 1, drugi štirje so se navili brez razpok.

Od materiala, namenjenega za predelavo v hladnem stanju, se zahteva tudi brezhibna površina, zato se pogosto v



Slika 6: Kovice, izdelane iz pet vrst žice ϕ 5,25 iz zlitine AlMg5
Figure 6: Rivets, manufactured from five quality grades of the wire from the alloy AlMg5 of diameter 5,25 mm



Slika 7: Vzorci po torzijskem (a), strižnem (b) in tlačnem (c) preizkusu žice ϕ 5,25 mm zlitine AlMg5

Figure 7: Specimens after torsion (a), shearing (b) and compression (c) of test wire diameter 5,25 mm alloy AlMg5

določenem dimenzijskem območju lušči. Uporabljeni vzorci niso bili luščeni.

8 Sklep

Pri razvoju tehnologije se je ugotovilo, da se s spremembo določenih tehnoloških parametrov dobi drugačna kakovost materiala in da je potrebno paralelno z mehanskimi določiti tudi tehnološke lastnosti zlitine, ki so odvisne od namena uporabe (6.2). Ta zlitina se lahko tehnološko za poseben namen uporabe predela tako, da ima v mehkem stanju $R_m > 300 \text{ N/mm}^2$.

Dobljeni rezultati so pokazali, da se plastičnost zlitine AlMg5, ki je namenjena za hladno kovanje, najbolj izraža s skrčkom Z.

Iz table 2 je očitno, da kupci, z namenom, da se čim bolj zavarujejo pred napakami, delajo nasprotno in spravljajo sebe in proizvajalca v težave. Kupec se je v tem primeru skliceval na A.A. standard. Napaka v tolmačenju tega standarda je povzročila neprimerno tehnologijo. Zato ni nikoli odveč, če se tehnologi ene in druge strani pri uvajanju novega izdelka večkrat pogovore in ovrednotijo dobljene rezultate.

9 Literatura

- ¹ H. Schumann, *Metallographie, 4., verbesserte Auflage; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962, 236, 525*
- ² M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys, Second Edition; McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1958*

³ L. F. Mondolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Butter Worths, London-Boston, Sydney-Wellington-Durban-Toronto, 1976

⁴ M. Jež, L. Kosec, K. Kuzman, E. Marek, H. Muren, V. Prosenc, J. Puhar, D. Žvab, J. Žvokelj, *Strojnotehnološki priročnik, TZS, Ljubljana*, 1987

⁵ DIN-Taschenbuch 27; *Nichteisenmetalle 2, Normen über Aluminium, Magnesium, Titan und deren Legierungen*; 4. Auflage, Beuth Verlag GmbH Berlin/Köln, 1983

⁶ BS 1473: 1972, *Specification for Wrought Aluminium and Aluminium Alloys, for general engineering purposes*, British Standards Institution, London 1972

⁷ *Aluminum standards and data 1984*, the Aluminum Association, USA

⁸ S. Wernick, R. Pinner, P. G. Sheasby, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys, Fifth edition, Volume 2*, ASM International, Metals Park, Ohio, U.S.A. 1987

⁹ Ključ za aluminijum, METALBIRO, Zagreb, 1963

¹⁰ W. Nufnegel, *unter Mitarbeit zahlreich Fachkollegen*, Aluminium-Taschenbuch. 3., *datenaktualisierter Druck*; Düsseldorf, 1988

Nestično merjenje raztezka pri trgalnih preskusih

Contactless Measurement of Elongation on Tensile Machines

M. Petek¹, B. Kaisersberger, TAM, Maribor

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Predstavitev nestičnega merilnika raztezkov ter prikaz njegove uporabe pri meritvah diagramov sile in raztezka za kovinske, plastične in gumijaste materiale pri trgalnih preskusih.

Ključne besede: optični merilnik raztezkov, merjenje raztezkov, trgalni preskusi

Introduction of the optical contactless extensometer and its application in tensile tests on metallic, plastic and rubber materials.

Key words: optical extensometer, elongation measurements, tensile tests

1 Uvod

Zaradi neprimernosti klasičnih merilnikov raztezka za merjenja pri materialih, ki imajo velik relativni raztezek, ter pri porušitvenih preskusih, smo v inštitutu zasnovali in izdelali nestični merilnik raztezkov. Njegova bistvena prednost je, da z njim lahko merimo raztezek med preskusom, ne dotikaje se vzorca, kar je še posebej pomembno, kadar opravljamo trgalne preskuse na hidravličnih trgalnih strojih, kjer prihaja ob pretrganju do sunkovitih pomikov, ki bi sicer poškodovali merilni element.

2 Optično merjenje raztezkov

Vitalni del optičnega merilnika raztezkov predstavlja enovrstična kamera, povezana z računalnikom za vrednotenje podatkov in nadzor meritve. Predvsem so od izbire tega elementa odvisne za uporabnike zanimive lastnosti merilnika, kot so ločljivost, natančnost, merilni obseg ter enostavnost uporabe. Računalniško zajemanje in shranjevanje podatkov zagotavlja visoko stopnjo avtomatiziranosti meritev, hkrati pa omogoča enostavno opravljanje podrobnejših analiz ter statističnih pregledov rezultatov. Podatke o meritvah je mogoče zlahka prenesti v bazo podatkov, kjer so na voljo za kasnejši priklic in pregled.

Merilna metoda za merjenje raztezka temelji na opazovanju spreminjanja lege na merjenec nanesenih merilnih oznak. Seveda sta za uspešno meritev potrebni najmanj dve oznaki, z dodatnimi oznakami pa lahko pridobimo podrobnejše informacije o dogajanju vzdolž celotne merilne dolžine vzorca ter o mestu, kjer je prišlo do pretrganja merjenca.

Glede na izbiro kamere, se ločljivost merilnika giblje med 1 m in 0,1 mm. Medtem ko je absolutna natančnost meritev zaradi globinskega spreminjanja povečave in napak optike odvisna od merilne dolžine, pa relativna natančnost merjenja temu ni izpostavljena.

Ugotovljeno lahko podkrepimo še z enačbama (1) in (2), ki opisujeta zvezo med absolutno napako meritve in merilno dolžino ter velikost relativne napake meritve:

$$\Delta l = -k\Delta a l + o(l) \quad (1)$$

$$\Delta l/l = -k\Delta a + o(l) \quad (2)$$

V enačbah (1) in (2) smo s k označili koeficient globinskega spreminjanja povečave, z Δa premik merilnih oznak v smeri optične osi merilnika ter z o koeficient, ki opisuje relativno velikost napake, nastale zaradi neidealne lege merjenca in napak v optičnem sistemu. Značilna vrednost koeficienta k je $0,01 \text{ mm}^{-1}$, za koeficient o pa lahko pri navadnih vpenjalnih pripravah vzamemo vrednost 0,001. Pomikanje merilnih oznak v smeri optične osi merilnika je posledica prečnega krčenja merjenca na mestu oznak med nateznim preskusom. Velikost premika je odvisna od preskusnega materiala in je za kovinske materiale reda velikosti nekaj stotink milimetra, za gumijaste vzorce pa tudi do 50% njihove debeline.

Merilni obseg merilnika lahko izbiramo v razponu od 100 mm pa do preko 500 mm, z odločitvijo pa seveda vplivamo na absolutno ločljivost meritev. V primerih, ko imamo opravka s še večjimi merilnimi dolžinami, lahko merilni obseg razširimo z dodatno optiko, vendar se moramo tudi v tem primeru sprijazniti z zmanjšanjem ločljivosti.

Z vidika dinamičnih preskušanj je zanimiv podatek največje število vzorčenj na sekundo, ki v našem primeru doseže 200 odčitkov v sekundi.

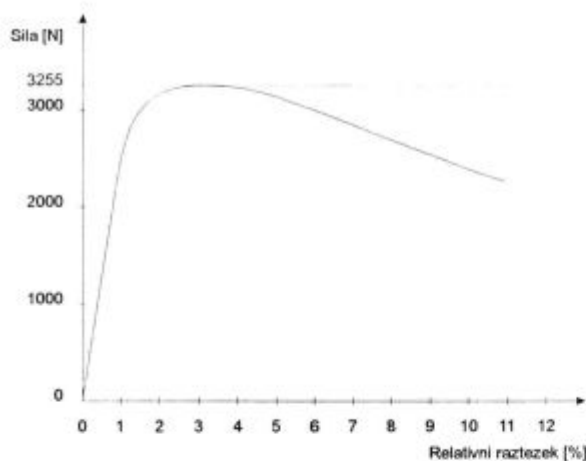
3 Meritve in rezultati

Za izvedbo meritev potrebujemo merilnik raztezkov, modul za zajemanje vrednosti sile ter računalnik s programom, ki nadzira in upravlja meritev. Merilnik lahko pritrdimo na samostojno stojalo, ali pa ga s pritrdilnim elementom pričvrstimo na vodilo čeljusti ali same čeljusti trgalnega stroja. Pri izbiri mesta za pritrdjanje se trudimo, da bi se kar najbolj izognili prenosu tresljajev s stroja na merilnik, saj je od tega odvisna natančnost meritev.

Merilno dolžino na vzorcu označimo s tankimi samolepilnimi trakovi, ali pa uporabimo barvo z dobrimi elastičnimi lastnostmi nanosa. Za gumijaste in druge materiale z velikim relativnim podaljškom pa na merjenec nalepimo označevalne nitke.

Na **sliki 1** je prikazan diagram sila - raztezek, posnet v laboratoriju TAM za merjenec okroglega preseka iz pobilšanega jekla. Vzorec je bil izdelan v skladu s standardom DIN

¹ Marko PETEK, dipl.inž.fiz.
TAM, d.d.
2000 Maribor, Ptujška c. 184



Slika 1: Diagram sila - raztezek za merjenec okroglega prereza (tip A) iz poboljšane jekla

Figure 1: Force - elongation diagram for the probe of typ A made of hardening and tempering steel

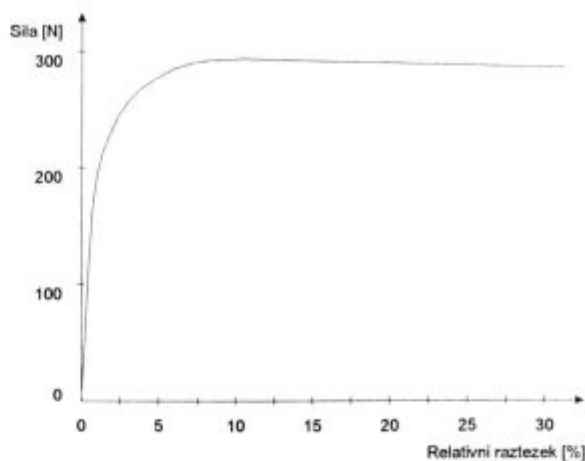
50125 za oblike in mere epruvet pri trgalnih preskusih, začetna merilna dolžina pa je bila 30 mm.

Meritev je bila izvedena samo z enim merilnikom raztezka, torej brez upoštevanja popravka zaradi upogibanja vzorca med natezanjem, zaradi česar se natančnost začetnega področja diagrama (relativni raztezek do 0,2 %) nekoliko zmanjša. S postavitvijo dodatnega merilnika in vzorčenjem raztezka tudi na nasprotni strani merjenca lahko začetno natančnost povečamo, kar je pomembno pri meritvah meje 0,2 %.

Za primerjavo si oglejmo še diagram, posnet za vzorec iz mehkega materiala pravokotnega preseka, z merilno dolžino 35 mm, ki ga prikazuje **slika 2**.

4 Sklep

Po našem mnenju dopolnjuje predstavljeni merilnik pestro paleto merilnikov raztezka. Odlikuje se predvsem pri meritvah



Slika 2: Diagram sila - raztezek za merjenec pravokotnega prereza (tip E) iz mehke pločevine

Figure 2: Force - elongation diagram for the probe of typ E made from soft sheet

raztezka ob pretrganju, meritvah na materialih z velikim relativnim podaljšanjem (gume in plastike) ter dinamičnih meritvah raztezka, kjer frekvenca nihajev ne presega 10 Hz. Zasnova merilnika omogoča enostavno umeritev merilne dolžine z vpisom njene vrednosti v računalniški program, ki na podlagi tega podatka rekalibrira velikost celotnega območja kamere. Potek diagrama sila - raztezek lahko med preskusom opazujemo na ekranu, po končani meritvi pa nam računalnik po želji izpiše merilni protokol.

Upoštevanje nekaterih pogojev lahko predstavljeni merilnik uporabimo tudi kot merilnik pomikov. Zaradi zahtevnega umerjanja pa se k tej možnosti zatečemo le, kadar imamo opraviti z meritvijo, kjer ni mogoče vzpostaviti mehanskega stika med merilnikom in merjencem.

Problematika določevanja velikosti delcev finih materialov

Particle Size Measurement in Fine Granulation Range

A. Sešelj¹, J. Stražišar, NTF Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Za določevanje velikosti delcev poznamo veliko metod, ki se med seboj razlikujejo po principu določevanja in s tem tudi po dobljenih rezultatih. V zadnjem času je razvoj na tem področju zelo napredoval, tako da lahko danes hitro in rutinsko določujemo velikosti zelo finih delcev, tako z mokrim kot suhim načinom določevanja. Fini delci pa so za merjenje velikosti zelo težavni, saj se s finočo povečuje sposobnost aglomeriranja. Posebej so problematični fini magnetni delci, ker pri teh poleg navadnih privlačnih sil, deluje še magnetna privlačna sila zaradi magnetnih lastnosti, ki jih ti delci imajo in zato imajo še večjo težnjo do nastajanja aglomeratov. Z izbiro različnih materialov z različno specifično magnetno masno susceptibilnostjo ter s primerjavo analiz, narejenih na napravah, ki delujejo po različnih principih smo ugotovili, da lahko s pravilno izbiro pogojev merjenja ter pripravo vzorcev dobimo zelo dobre in ponovljive rezultate.

Ključne besede: velikost delcev, aglomeracija, magnetizem, fini prahovi, dispergiranje, metode določevanja velikosti delcev

Many different methods for size measurement are known and since they differ in their physical principle, also different results are obtained. In recent past, there was a rapid development in new measurement techniques and at the present we can quickly and routine determine particle sizes in the very fine range by wet - as well as dry measurement technique. The smaller particle size, on the other side tends to increase the probability of agglomeration. The measurement of the particle sizes for magnetic materials is not very well understood and in this paper we would like to present our research results regarding the size determination of very fine magnetic materials. Because of their magnetic dipole moment these particles tend to agglomerate even more which in turn causes certain difficulties during the measurements. Therefore it is important to know under what measurement conditions the actual particle size and not the size of the agglomerates is obtained. By choosing various materials with different specific magnetic susceptibility and by comparison of the analyses, carried out in various analyzers operating in different principles, we have found that by correct selection of measuring conditions and sample preparation, we are able to obtain very good results.

Key words: particle size, agglomeration, magnetism, fine powder, dispersion, methods for particle size determination

1 Uvod

Disperzni sistemi (trdni delci, kapljice, mehurčki) so zaradi svojih specifičnih lastnosti eden od najbolj vplivnih parametrov pri proizvodnji in uporabi produktov. Zaradi tega je karakteriziranje lastnosti disperznih sistemov nujno potrebno za razumevanje industrijskih procesov, za izboljšanje učinkovitosti in njihove kontrole. Uporaba vse finejših prahov v različnih tehnologijah povečuje tudi potrebo po kakovostnih granulometričnih analizah. Velikost delcev lahko vpliva na disperzni sistem na različne načine. Za določevanje velikosti delcev

poznamo veliko metod, ki se med seboj razlikujejo po principu določevanja in s tem tudi po dobljenih rezultatih. V zadnjem času so se zelo razvili laserski aparati za določevanje velikosti, s katerimi lahko danes že hitro in rutinsko določujemo velikosti tudi v zelo finem območju, tako na moker kot na suh način. Vemo pa, da so fini delci težavni za merjenje, saj se s finočo povečuje sposobnost aglomeriranja. Zato je pomembno tako pri suhem kot pri mokrem načinu določevanja, da je vzorec pravilno pripravljen oziroma dispergiran. Pri finih magnetnih delcih pa imamo še dodatno privlačno magnetno silo med delci, ki še povečuje sposobnost aglomeriranja, zato te delce težje ustrezno dispergiramo.

Velik pomen pri karakteriziranju finih delcev imajo laserski analizatorji velikosti delcev, ki delujejo po principu Fraunhoferjevega zakona o uklonu svetlobe. Zaradi kratkih časov

¹ Mag. Andreja SEŠELJ
Univerza v Ljubljani NTF
Odd. za geotehnologijo in rudarstvo
1000 Ljubljana, Aškerčeva 12

meritev imajo laserski analizatorji veliko prednost pred drugimi metodami. Zanimanje za te instrumente je povzročilo hiter razvoj, zato so se razširila območja delovanja, kakor tudi izvedbe za merjenje v suhem in analize aerosolov. Posebno področje je določevanje velikosti v suhem. Fizikalno gledano je princip merjenja enak pri suhem kot pri mokrem, vendar je razlika pri obnašanju disperznega sistema vzorca. Veliko tehnoloških procesov pa poteka v plinski fazi in je zato za ugotavljanje poteka procesa zelo ugodno, če je tudi analiza izvedena v tem mediju.

Vendar pa obstajajo določeni materiali, ki se radi aglomerirajo, kar predstavlja težave pri merjenju tudi s sodobnimi metodami. Obravnavali smo nekaj takšnih materialov in jih analizirali na različnih napravah za določevanje velikosti delcev. Pri tem smo ugotavljali vpliv lastnosti posameznih materialov na meritve in ustrezne pogoje za pravilne analize. V članku smo podali nekaj primerov primerjave različnih metod določevanja velikosti delcev za nekatere od teh materialov.

2 Uporabljeni materiali in oprema

Meritve velikosti delcev so bile narejene na naslednjih laserskih analizatorjih:

- a) SPA Small Particle Analyser (LEEDS&NORTHROP)
 - mokra tehnika merjenja
 - območje merjenja 0,1 μm - 59,69 μm
- b) SRA Standard Range Analyser (LEEDS&NORTHROP)
 - mokra in suha tehnika merjenja
 - območje merjenja 0,7 μm - 704 μm

Primerjalne meritve (mokra tehnika) so bile narejene še z laserskima analizatorjema Mastersizer (MALVERN) in Particle Size Analysette (FRITSCH). Določena je bila tudi karakteristična zrnatost z Fisher Subsieve Sizerjem, ki deluje po principu permeabilnosti. Specifična površina vzorcev je bila določena po BET metodi (princip adsorpcije plinov). Magnetnim materialom je bila določena specifična magnetna masna susceptibilnost z magnetno tehtnico SATMAGAN.

Za meritve velikosti delcev smo uporabili naslednje magnetne materiale¹:

- Fe_2O_3 s spec. mag. susceptibilnostjo $\chi = 8,09 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$;
- zmes Fe_2O_3 , Mn_3O_4 in Ni s spec. mag. susceptibilnostjo $\chi = 6,54 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$;
- Fe_3O_4 s spec. mag. susceptibilnostjo $\chi = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$.

V članku smo podali rezultate za dva od naštetih materialov, drugi rezultati pa so navedeni v literaturi¹.

Mokre analize so bile narejene v različnih disperzijskih sredstvih po priporočilih proizvajalcev instrumentov. Ugotovili pa smo, da je za vse tri uporabljene materiale najprimernejše disperzijsko sredstvo: 2% raztopnina amonijevega rodonita (NH_4SCN). Potrebni čas dispergiranja v ultrazvočni kopeli je bil 2 minuti pred meritvijo¹. Suhe analize so bile narejene brez aditivov na analizatorju SRA s spremenjeno obliko vstopa plinske suspenzije v merilno celico¹. Tako mokre kot suhe analize so bile zelo dobro ponovljive.

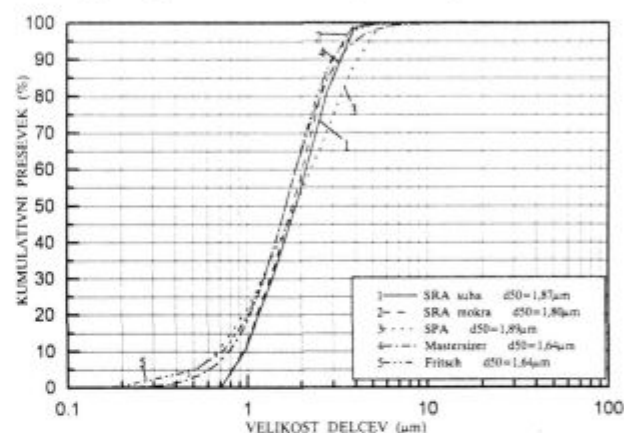
Rezultati analiz so interpretirani z diagrami krivulj kumulativnega presevka. Za posamezne krivulje je podana še srednja zrnatost d_{50} (zrnatost pri 50% presevku). Izračunana je tudi stopnja disperznosti, ki je razmerje med specifično površino SRA suhe analize in specifično površino mokre analize oziroma med specifično površino SRA mokre in suhe analize¹.

3 Rezultati in razprava

Razlike med rezultati analiz različnih metod so pri magnetnih materialih relativno majhne¹. Zelo je zanimiva primerjava med suhim in mokrim načinom določevanja na istem instrumentu, ki kaže na dobro skladnost med obema načinoma pri magnetnih materialih², kar prikazuje **slika 1**. S suhim načinom smo pri določenih materialih (npr. Fe_2O_3 , Fe_3O_4) dosegli celo boljše dispergiranost vzorca kot pri mokrem².

Slika 1 prikazuje primerjavo rezultatov analiz narejenih z različnimi laserskimi analizatorji z vzorcem zmesi Fe_2O_3 , Mn_3O_4 in Ni z gostoto $\rho = 5,23 \text{ g/cm}^3$ ter specifično magnetno masno susceptibilnostjo $\chi = 6,54 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$. Specifična površina, določena po BET metodi, je $2,03 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ in iz nje izračunan statističen premer $d'_{\text{BET}} = 0,9 \mu\text{m}$. Povprečna velikost po permeabilnostni metodi Fisherja je $d'_{\text{FSS}} = 1,20 \mu\text{m}$ pri poroznosti vzorca $\epsilon = 0,72$.

Stopnja disperznosti med krivuljo 1 in 2 je 0,96



Slika 1: Porazdelitev velikosti delcev zmesi Fe_2O_3 , Mn_3O_4 in Ni
Figure 1: Particle size analyses of mixture Fe_2O_3 , Mn_3O_4 and Ni

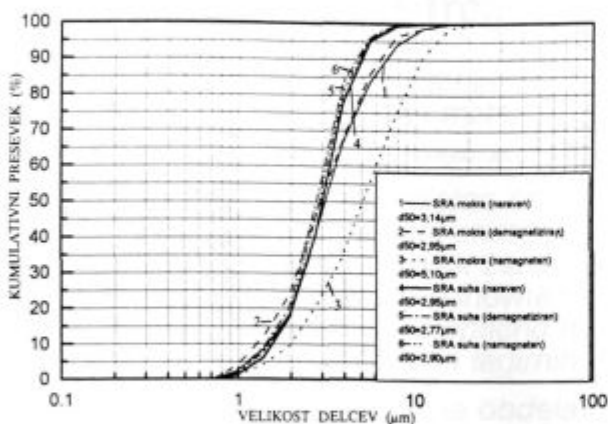
Diagram (**slika 1**) prikazuje zelo dobro skladnost krivulj 1 in 2, zaradi tega tudi zelo visoka stopnja disperznosti, kar pomeni, da sta suhi in mokri analizi SRA v tem primeru skoraj enakovredni. Zaradi precejšnje finoče in magnetičnosti tega materiala je tudi skladnost med posameznimi metodami izredno dobra. V spodnjem delu pokaže suha, kakor tudi mokra analiza SRA, bolj grobo porazdelitev kot druge metode. Vzrok je v merilnem območju analizatorja SRA, ki ima spodnjo mejo določevanja pri 0,7 μm .

S suhim načinom določevanja smo pri določenih materialih dosegli boljše dispergiranost vzorca kot z mokrim. To lahko vidimo tudi pri magnetitu Fe_3O_4 , ki je zaradi svojih lastnosti precej nagnjen k aglomeriranju (gostota $\rho = 4,74 \text{ g/cm}^3$; specifična magnetna masna susceptibilnost $\chi = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$; specifična površina določena po BET metodi je $1,3 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ in iz nje izračunan statističen premer $d'_{\text{BET}} = 1,32 \mu\text{m}$; povprečna velikost po permeabilnostni metodi Fisherja je $d'_{\text{FSS}} = 2,35 \mu\text{m}$ pri poroznosti vzorca $\epsilon = 0,71$).

Magnetit smo analizirali v treh paralelkih na suh in moker način z analizatorjem SRA. Kot prvi vzorec smo vzeli magnetit v naravni obliki, ki je bil analiziran tudi z drugimi instrumenti². Drugi vzorec je bil magnetit v demagnetiziranem stanju in sicer smo naraven magnetit žarili do Curiejeve temperature (578°C), pri kateri je le-ta izgubil magnetne lastnosti³. Tretji vzorec pa je bil magnetit, katerega smo izpostavili vplivu

močnega magnetnega polja in s tem so se povečale privlačne sile med delci. **Slika 2** prikazuje porazdelitev velikosti delcev magnetita v vseh treh oblikah, analiziranega na suh in moker način z analizatorjem SRA.

Stopnja disperznosti med krivuljo 4 in 1 je 0,98



Slika 2: Porazdelitev velikosti delcev magnetita v naravni obliki, demagnetiziranega in namagnetnega magnetita na suh in moker način z analizatorjem SRA

Figure 2: Particle size analyses of magnetite in its original form, demagnetized and magnetized with SRA wet and dry technique

Diagram (**slika 2**) prikazuje zelo dobro skladnost med suhimi analizami vzorca, analiziranega v vseh treh oblikah. Iz skladnosti analiz naravnega in demagnetiziranega magnetita lahko sklenemo, da smo pri naravni obliki magnetita merili dejansko velikost delcev in ne velikost aglomeratov. Enako velja za mokre analize, saj se obe zelo dobro skladata. Primerjava suhe in mokre analize z demagnetiziranim magnetitom pokaže, da smo pri suhi dobili finejšo porazdelitev delcev kot pri mokri, kar se ujema z analizama z naravnim magnetitom. Pri namagnetnem vzorcu pa je mokra analiza dala precej bolj

grobo porazdelitev kot suha. Tudi iz primerjave mokrih analiz je razvidno, da je analiza tega vzorca bolj groba od analiz naravnega in demagnetiziranega magnetita. To pa pomeni, da nam je pri suhem načinu uspelo bolje dispergirati namagnetni magnetit, kot pa pri mokrem načinu, saj se vse tri suhe analize magnetita zelo dobro skladajo.

4 Sklep

- Z ustrezno pripravo, tudi zelo problematičnih materialov, lahko dosežemo dobro dispergiranost vzorcev, tako da dobimo kvalitetne in ustrezne granulacijske analize.
- Med posameznimi metodami merjenja oziroma instrumenti prihaja do razlik pri rezultatih meritev, vendar moramo upoštevati, da se posamezne metode razlikujejo v principu merjenja in s tem tudi v dobljenih rezultatih.
- Iz primerjave suhih in mokrih analiz SRA, lahko sklenemo, da smo s suho tehniko dosegli zelo dobro dispergiranost vzorcev, pri določenih materialih celo boljše kot z moko tehniko.
- Problem pri analizatorju SRA je v merilnem območju, pravzaprav v spodnji meji določevanja, ki je pri 0,7 μm, in zato ni najbolj primeren za zelo fine materiale.
- Primer magnetita je pokazal, da smo merili dejansko velikost delcev in ne aglomeratov, kakor tudi boljše dispergiranost vzorca pri suhem načinu kot pri mokrem. Delujoče sili so bile pri suhem dispergiranju očitno večje od disperzijskih sil pri mokrem načinu.

5 Literatura

- ¹ A. Sešelj: Določevanje velikosti finih magnetnih in nemagnetnih delcev, *Magistrsko delo*, Univerza v Ljubljani, 1995
- ² A. Sešelj: Size Measurement of Small Magnetic Particles, *6th European Symposium Particle Characterization*, Nürnberg, 1995, 183-193
- ³ J. Svoboda: *Magnetic Methods for the Treatment of Minerals*, Elsevier, Amsterdam, 1987

Laserska toplotna obdelava površine orodnega jekla OCR 12

Laser Surface Heat Treatment of Tool Steel OCR 12

S. Spruk¹, B. Praček, IEVT Ljubljana

A. Rodič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Proučevali smo lasersko toplotno obdelavo orodnega jekla OCR 12 (WNo 1.2080; DIN X210Cr12) pri konstantni energiji, frekvenci in pomiku laserskega žarka, spreminjali pa smo oddaljenost žariščne točke laserskega žarka od površine vzorca. V toplotno vplivani coni in v osnovnem jeklu OCR 12 smo merili trdoto, opazovali spremembo mikrostrukture z optično mikroskopijo in s spektroskopijo Augerjevih elektronov analizirali vsebnosti legiranih elementov.

Ključne besede: laser, toplotna obdelava, mikrotrdota, mikrostruktura

The laser surface heat treatment of the tool steel OCR 12 (WNo 1.2080; DIN X210Cr12) at a constant energy, frequency and speed of the laser beam, and at a changed laser focus distance from a sample surface was investigated. In the heat treated zone and in the base steel OCR 12 a hardness was measured and changes in microstructure were observed by optical microscopy, the concentration of alloy elements was measured by AES (Auger Electron Spectroscopy).

Key words: laser, heat treatment, microhardness, microstructure

1 Uvod

Bistvo tehnološkega napredka je razvoj novih tehnologij, ki izboljšajo zanesljivost, kvaliteto in trajnost industrijskih izdelkov. Ena od tehnologij je toplotna obdelava površine kovinskih delov z laserskim žarkom, z namenom, izboljšati njihovo obrabno obstojnost¹. Laserska toplotna obdelava površine se odlikuje pred drugimi toplotnimi obdelavami zaradi naslednjih lastnosti:

- Z laserskim žarkom lahko utrdimo ozko omejena področja materiala, medtem ko v ostalem materialu ostanejo lastnosti nespremenjene, česar z razpoložljivimi toplotnimi obdelavami ne moremo doseči.
- Z laserskim legiranjem površine z različnimi elementi lahko dosežemo specifične lastnosti površin (fizikalne, mehanske, kemijske).
- Majhne deformacije obdelovancev.
- Ni potreben vakuum, dovolj je, da obdelovalno površino opihujemo z varovalnim plinom.

Za lasersko toplotno obdelavo je značilno izredno hitro segrevanje in ohlajanje površine materiala, preko katere se pomika laserski žarek.

Površino lahko toplotno obdelamo na tri načine:

- transformacijsko utrjevanje: segrevanje v gama trdno raztopino in kaljenje
- nataljevanje površinskega sloja
- legiranje tanke raztaljene plasti

Pri transformacijskem utrjevanju jekel morajo biti parametri laserske toplotne obdelave taki, da se temperatura površine obdelovanca dvigne v austenitno območje, vendar ne sme priti do taljenja materiala. V austenitnem območju je topnost ogljika večja kot v alfa območju. Karbidi se v austenitnem območju raztapljajo. S hitrim ohlajanjem iz austenitnega območja dobimo prisilno raztopino ogljika v alfa železu, imenovano martenzit, ki je trd in obrabno obstojen².

Za površinsko toplotno obdelavo običajno uporabljajo CO₂ laserje z močjo >1,5 kW. Za obdelavo miniaturnih delov uporabljajo laserje Nd-YAG in Nd-steklo, ki imajo manjšo moč³.

Za toplotno obdelavo z laserskim žarkom so primerna konstrukcijska in orodna jekla ter lito železo⁴.

Cilj našega dela je bil ugotoviti, katere parametre laserskega transformacijskega utrjevanja moramo uporabiti za obdelavo legiranega orodnega jekla OCR 12, da bi dosegli primerno površinsko trdoto.

2 Eksperimentalni del

Za preiskave smo uporabili vzorce legiranega orodnega jekla OCR 12 z naslednjo kemično sestavo: 1,95-2,2% C, 0,3% Si, 0,3% Mn, 11-13% Cr, dodatek V. Vzorci so bili dimenzij ϕ 20 x 3 mm.

Za površinsko toplotno obdelavo smo uporabili pulzirajoči laserski varilnik J. K. Lasers z lasersko palico Nd-steklo⁵. Svetlobni žarek koherentne svetlobe valovne dolžine 1,064 μ m je bil oblikovan tako, da se je žarišče laserskega žarka nahajalo točno na površini obdelovanca, nato smo spreminjali gostoto moči na enoto površine s tem, da smo povečevali razdaljo med

¹ Mag. Sonja SPRUK
Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko
1000 Ljubljana, Teslova 30

žariščem in površino obdelovanca od 0 do 7 mm. Hitrost pikanja laserskega žarka je bila konstantna (5 mm/s), ravno tako sta bila konstantna frekvenca pulza (15 Hz) in trajanje pulza (15 ms).

Po laserski toplotni obdelavi smo vzorce prerezali pravokotno na sledi laserskega žarka in izdelali metalografske obruse, katere smo jedkali z 2% nitalom. Spremembo mikrostrukture, nastale zaradi vpliva laserskega žarka, smo preiskali z optično mikroskopijo. Za merjenje trdote v osnovnem materialu, v raztaljeni plasti ter v pravilno utrjeni plasti, smo uporabili test mikrotrdote po Vickersu z obtežbo 100 gr.

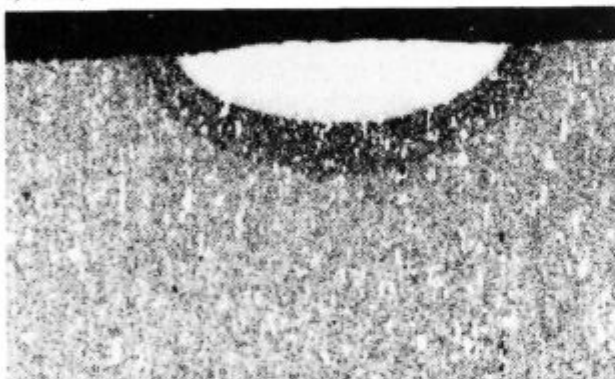
AES analizo elementov na prečnem prerezu laserskemu žarku izpostavljenega vzorca smo izvedli s pomočjo spektrometra Augerjevih elektronov PHI SAM 545A. Za AES analizo smo uporabili naslednje parametre: energijo primarnih elektronov 5 keV, tok elektronov 0.5 μ A, premer elektronskega curka približno 30 μ m. Faktorje občutljivosti elementov za Augerjev prehod, ki smo jih uporabili za izračun kemične



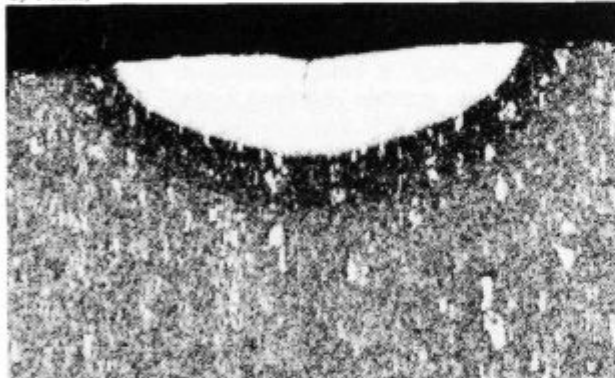
Slika 1: Mikrostruktura orodnega jekla OCR 12, jedkano z nitalom, 200 x

Figure 1: Microstructure of the tool steel OCR 12, etched with nital, 200 x

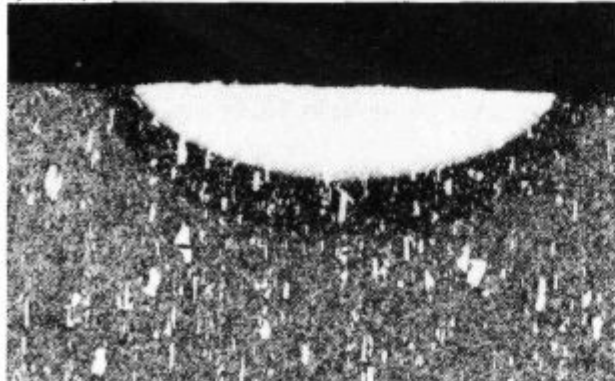
a) 0 mm;



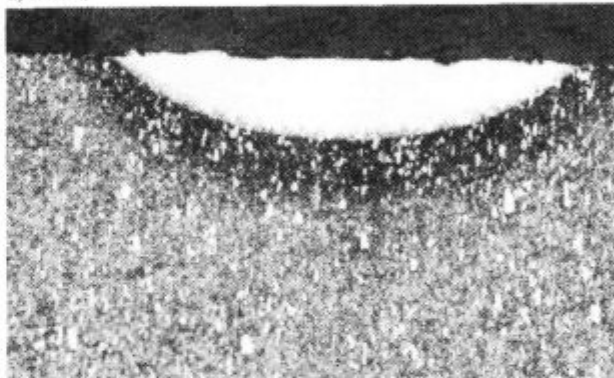
b) 1 mm;



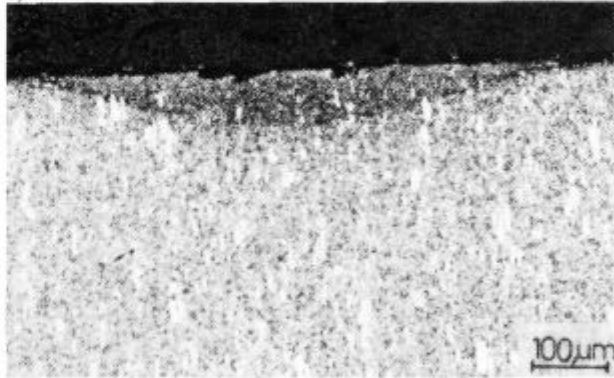
c) 3 mm;



d) 5 mm;



e) 7 mm



Slika 2: Vpliv oddaljenosti žarišča od površine vzorca na izoblikovanje utrjene plasti, jedkano z nitalom, 100 x

Figure 2: Influence of the laser focus distance from the sample surface on the hardened layer, etched with nital, 100 x

sestave smo izračunali glede na poprečno sestavo svežega vzorca.

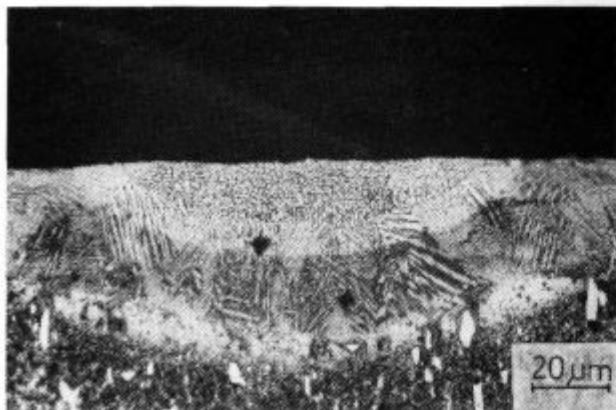
3 Rezultati

Mikrostrukturne spremembe, do katerih pride pri toplotni obdelavi z laserskim žarkom so odvisne od časa, temperature ter hitrosti ogrevanja in ohlajanja površine materiala, ki ga obdelujemo. Lokalno segreto območje se zaradi velikega temperaturnega gradienta ohlaja z veliko hitrostjo. Preiskovano jeklo OCR 12 je bilo v žarjenem stanju s trdoto 290 HV 0.1. Mikrostruktura osnovnega materiala je prikazana na **sliki 1**. Pri laserski toplotni obdelavi orodnega jekla OCR 12 smo v izredno kratkem času (nekaj ms) dovedli veliko energijo. Zaradi opažene strjevalne mikrostrukture in velike globine staljene plasti predpostavljamo, da se je jeklo na površini ogrelo do približno 2000°C, odvisno od razdalje med žariščem laserskega žarka in površino obdelovanca. Če je bilo žarišče na površini jekla ali oddaljeno do 5 mm, se je jeklo raztalilo, nastala je homogena talina. Raztaljena plast se je ponovno strdila, pod njo pa je bila plast pravilno utrjenega jekla.

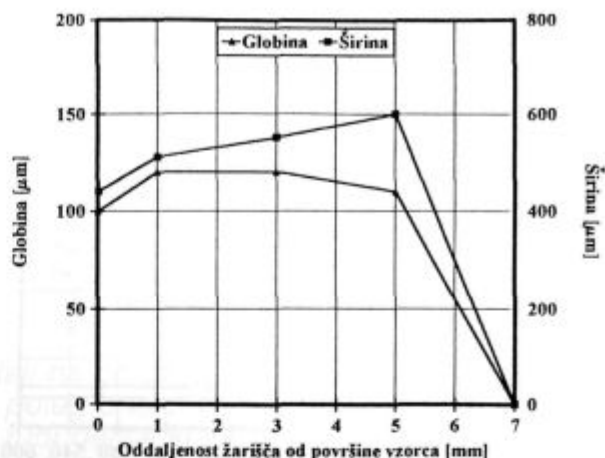
Plast s strjevalno mikrostrukturo je po jedkanju z 2% nitalom bele barve (**slika 2a-d**), kar pomeni, da je nital ni najedkal. Ta mikrostruktura je pri sobni temperaturi sestavljena iz evtektičnih karbidov, martenzita in zaostalega austenita ter je zaradi izrazito hitrega taljenja in strjevanja zelo fina oz. drobna, kar vidimo na **sliki 3**. Dendriti v strjevalni mikrostrukturi imajo razdalje med sekundarnimi dendritnimi vejami manjše od 1 μm . Zaradi tega lahko pričakujemo, da bo obrabna obstojnost in žilavost raztaljene plasti vsaj enakovredna, če ne boljša, kot pravilno termično obdelano osnovno jeklo, ki ima bistveno večja in neenakomerno porazdeljena karbidna zrna.

Mikrostruktura druge plasti je bila v času laserske obdelave sestavljena iz austenita in evtektičnih karbidov (**slika 2a-d, temna plast**). To plast lahko štejemo za pravilno utrjeno jeklo OCR 12, z mikrostrukturo po ohlajanju sestavljeno iz karbidov in martenzita. Z oddaljenostjo od površine se delež martenzita v mikrostrukturi zmanjšuje, ker jeklo v času laserske obdelave ni bilo v homogeni gama trdni raztopini, temveč v vmesnem področju med temperaturama A_{c1} in A_{c3} .

Širina in globina raztaljene plasti sta odvisni od oddaljenosti žarišča laserskega žarka od površine materiala. Z večanjem razdalje se širina povečuje, globina pa zmanjšuje, dokler pri oddaljenosti 7 mm od žarišča do površine ne dosežemo pravilno utrjene plasti brez raztaljene cone (**slika 4**).



Slika 3: Mikrostruktura raztaljene plasti, jedkano z zlatotopko, 500 x
Figure 3: Microstructure of the melted zone, etched with aqua regia, 500 x



Slika 4: Širina in globina raztaljene plasti v odvisnosti od razdalje žarišča do površine vzorca
Figure 4: Width and depth of the melted zone in dependence of laser focus distance from the sample surface

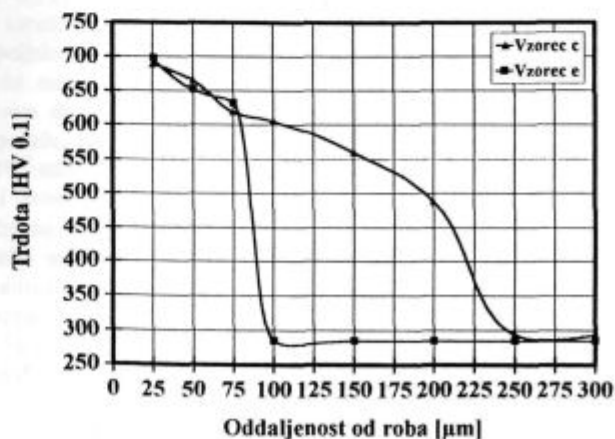
Z uporabljenim laserjem Nd-steklo lahko dosežemo pravilno utrjeno plast le do globine 80 μm in širine 750 μm , kar verjetno za široko uporabo v praksi ni dovolj (**slika 2c**). Za obdelavo preciznih in majhnih delov pa bi tudi ta globina zadoščevala.

V conah, ki so bile pod vplivom laserske toplotne obdelave smo izmerili mikrotrdoto po Vickersu z obtežbo 100 gr (**slika 5**). Na vzorcih od a-d, so bile trdote v raztaljeni coni od 600-700 HV. Trdote v utrjeni coni teh vzorcev so bile od 500-550 HV. Trdota v pravilno utrjeni coni na vzorcu e, se je spreminjala od 600 - 700 HV.

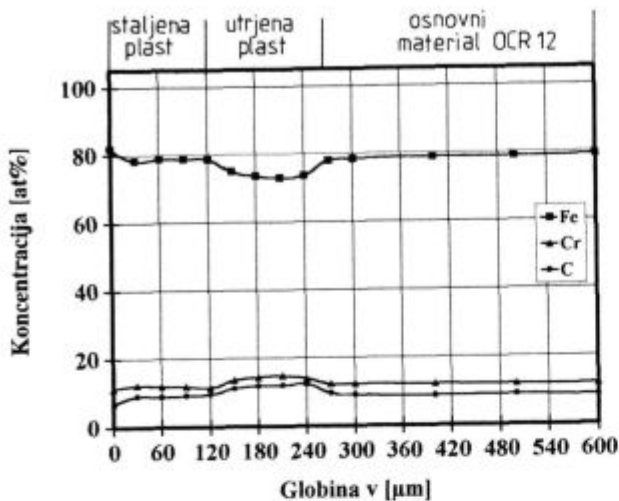
AES analiza elementov je pokazala, da je v pravilno utrjeni coni zaradi bolj drobnih in enakomerno porazdeljenih karbidnih vključkov, povišana vsebnost kroma in ogljika ter manjša vsebnost železa (**slika 6**).

4 Sklepi

S pomočjo pulzirajočega laserja Nd-steklo smo izvedli poizkuse na legiranem orodnem jeklu OCR 12 z namenom, da



Slika 5: Potek mikrotrdote na vzorcu c in e po laserski toplotni obdelavi
Figure 5: Microhardness after laser heat treatment of the c and e sample



Slika 6: AES analiza elementov na prečnem prerezu vzorca c
Figure 6: AES analysis of elements on c cross section

bi utrdili površinsko plast. Na osnovi dobljenih rezultatov lahko zaključimo naslednje:

Osnovni pogoj za doseganje pravilno utrjene plasti so točno predpisani parametri laserske toplotne obdelave. Zato je potrebno izvesti poizkuse in definirati parametre tako, da ne pride do taljenja površine materiala. Če je bilo žarišče laser-

skega žarka na površini jekla ali oddaljeno do 5 mm, se je jeklo raztalilo in po ohlajanju smo dobili mikrostrukturno dve različni plasti: plast s strjevalno mikrostrukturno, sestavljeno iz evtektičnih karbidov, martenzita in zaostalega austenita ter pravilno utrjeno plast z mikrostrukturno po ohlajanju sestavljeno iz karbidov in martenzita. S povečevanjem razdalje med žariščem in površino obdelovanca se širina raztaljene cone povečuje, globina pa zmanjšuje, dokler pri oddaljenosti 7 mm od žarišča do površine ne dosežemo pravilno utrjene plasti brez raztaljene cone. Mikrotrdota pravilno utrjene plasti, ki ima širino 750 μm in globino 80 μm, se je gibala od 600-700 HV 0.1. Preiskave z AES analizo so pokazale, da je v utrjeni coni nekoliko povišana vsebnost kroma in ogljika.

5 Literatura

- ¹ N. Rykalin, A. Uglov, A. Kokora, *Laser machining and welding*, Pergamon Press, 1978
- ² J. H. P. C. Megaw, *Laser Surface Treatments, Laser Welding, Cutting and Surface Treatment*, The welding Institute, Abington, England, 1984, 23-27
- ³ P. Oakley, *Surface Modification - A Viable Laser Application? Proceedings of the International Conference Laser Material Processing*, Opatija 1995, 143-154
- ⁴ A. Shachrai, E. Secemski, *Surface treatment by high power lasers*, *Engineering Lasers*, 1992, Oct./Nov., 6-8
- ⁵ J. K. Lasers, *System 2000 for Welding*, Manual, 1985

Visokonapetostni napajalnik za ionsko-getrsko črpalko

High Voltage Power Supply for Ion-Getter Pump

I. Grašič¹, A. Paulin, Fakulteta za el., rač., in inf. Maribor
P. Južina, A. Pregelj, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Pri razvoju ionsko geterske črpalke smo naleteli na problem pri napajanju omenjene črpalke z visoko napetostjo. Napajalnik mora poleg enosmerne napetosti z majhno valovitostjo in pretokovne zaščite zagotavljati tudi daljše kratkostično obratovanje. Pri nizkih tokovih se mora vesti približno tako, kot idealni napetostni generator, pri visokih tokovih pa kot vir z visoko notranjo upornostjo. Ker črpalka ne prenaša dolgotrajnih toplotnih obremenitev ob začetku črpanja, mora napajalnik poskrbeti za pravočasen izklop delovanja, če start ni bil uspešen. Poseben problem predstavljajo elementi, ki so pod visoko napetostjo, visokonapetostne prevodnice in kabel, ki povezuje napajalnik in črpalko. V članku sta opisani konstrukcija in izvedba takšnega napajalnika.

Ključne besede: ionizacija, getranje, napajalnik visokonapetostni, načrtovanje vezij, DC/DC pretvornik, AC/DC pretvornik

The power supply for ion-getter pump must, beside requirements for small voltage ripple and over current protection, provide also short-circuit operating. At low value of output current it must behave like an ideal voltage source, and at a higher value like a source with appreciable output impedance. Since the pump could not operate under long-term thermic overcharging at its start, the power supply should switch off itself, if the start is not satisfactory. A special care has to be considered on elements under high voltage, feedthroughs and a connecting cable between the pump and supply. This paper presents a construction and realization of this kind of power supply.

Key words: ionization, sputtering, high voltage power supply, circuit design, DC/DC converter, AC/DC converter

1 Mehanizem delovanja ionsko-geterskih črpalk

Zaradi premajhnega razpoložljivega prostora v tem članku bomo le na kratko orisali delovanje I.G. črpalke, podrobnejšo razlago pa najdemo v ^{1,2,3}.

Osnova je interakcija ioniziranega plina s površinami. Rezultat sta dva črpalna procesa:

- Ionizirani delci, ki so *pospešeni v električnem polju*, bombardirajo z veliko kinetično energijo katodno površino, vstopijo v kristalno mrežo katodnega materiala in ostanejo tam trdno vezani.
- Zaradi udarcev plinskih ionov nastane katodno razprševanje materiala. Napršena plast katodnega materiala deluje kot geter in veže nevtralne plinske molekule.

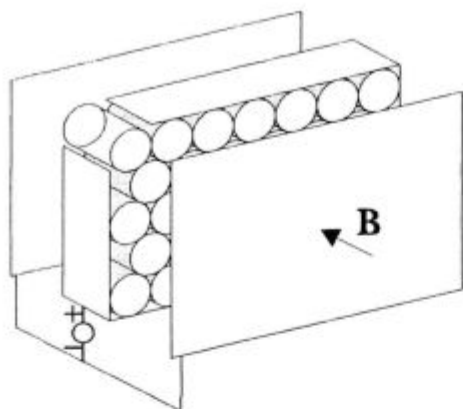
Črpalka v diodni obliki (obstaja tudi triodna) ima dve paralelni katodi in anodo, ki jo sestavljajo votli valji iz nerjavečega jekla, katerih osi so pravokotne na katodo (slika 1). Med elektrodama je priključena visoka enosmerna napetost in

v isti smeri še močno magnetno polje trajnega magneta ($=0,1T$). Zaradi visoke napetosti med elektrodama nastane v razredčenem plinu ionizacija. Elektroni, ki zaradi hladne poljske emisije⁴ zapuste elektrodo, na svoji poti ionizirajo plinske molekule. *Pot elektronov povečamo z magnetnim poljem* tako, da se le-ti gibajo v spirali. Možnost ionizacije se s tem poveča, kar je posebej pomembno pri zelo nizkih tlakih (pod 10^{-5} mbar). Magnetno polje ione le malenkostno odklanja. Le-ti bombardirajo katodo in sprožijo navedena mehanizma črpanja. Ker je ionski tok proporcionalen tlaku, je velikost tega toka merilo za tlak kot pri Penningovih merilnikih. Črpalka hitrost za zrak, N_2 , CO_2 , in H_2O je praktično enaka in relativno velika, medtem ko je za žlahtne pline majhna (podrobneje v ^{1,2}). Pri novih izvedbah črpalk, ki imajo katodo sestavljeno iz različnih materialov, lahko dosežemo povečanje črpalne hitrosti tudi za žlahtne pline. I.G. črpalke začno delovati šele pri tlaku, nižjem od 10^{-3} mbar.

Iz napisanega lahko torej sklepamo, da mora napajalnik za pravilno delovanje črpalke:

- *Dajati dovolj veliko enosmerno napetost, da pride do ionizacije atomov.*

¹ Igor GRAŠIČ, dipl.inž.elekt.,
Univerza v Mariboru
Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko
2000 Maribor, Smetanova 17



Slika 1: Principialna shema ionsko-geterske črpalke
Figure 1: Principal drawing of ion-getter pump

– Zagotoviti čim večji ionizacijski tok, saj le ta določa intenzivnost procesa getranja in s tem črpanje.

Ioni in elektroni ob trku s katodo izgubijo vso kinetično energijo, ki so jo pridobili v električnem polju. Večina se je pretvori v toploto, ki segreva katodo. Če predpostavimo, da ionizirani delci pred pospeševanjem mirujejo, je njihova povprečna kinetična energija na časovno enoto približno sorazmerna produktu napetosti in toka na črpalcki. Po drugi strani je uspešnost ioniziranja atomov v grobem odvisna od velikosti priključene napetosti in gostote atomov. Čim višji je tlak v sistemu, večja je gostota atomov in s tem večji ionizacijski tok pri enaki napetosti. Pri dovolj visokem tlaku bi pri neki napetosti stekel zelo velik tok, ki bi močno segreval katodo, saj je odvajanje toplote s konvekcijo in prehajanjem s katode v okolico že v zelo slabem vakuumu slabo, v dobrem pa še slabše.

Zato je nujno potrebno omejiti produkt toka in napetosti na neko razumno vrednost ali pa časovno omejiti termično preobremenitev katode, da ne bi dobesedno stopili katode.

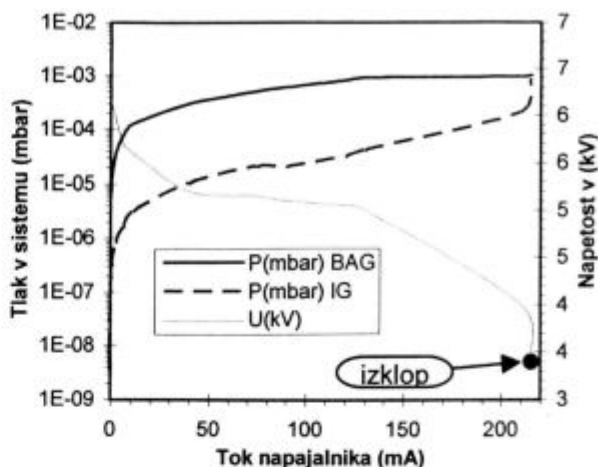
Naše razmišljanje smo podkrepili z rezultati meritve vakuumskega sistema, kar bomo podali v naslednjem poglavju.

2 Meritve obstoječega sistema

Za meritve U-I karakteristike napajalnika smo sestavili vakuumski sistem (slika 3) in na njem izvedli preverjanje parametrov 120 litrske ionsko-geterske črpalke, izdelave LEYBOLD-HERAEUS IZ120 in napajalnik NIZ3 med delovanjem. Sistem smo izčrpali najprej z rotacijsko črpalcko in nato še z turbomolekularno do tlaka $3 \cdot 10^{-9}$ mbar. Tlak smo vzdrževali z I.G. črpalcko. Z vpuščanjem dušika smo spreminjali tlak v sistemu, s tem se je spreminjal tudi tok in seveda napetost usmernika, kar smo odčitovali na usmerniku samem. Usmernik se je izklopil pri tlaku 10^{-3} mbar oz. toku 220 mA. Slika 2 podaja dobljeno odvisnost in se ujema s prej predstavljeno teorijo. Drugi izmerjeni sistemi so dali podobne rezultate.

3 Konstrukcija usmernika glede na zahteve

Na osnovi izmerjene karakteristike in poznavanja fizikalnega dogajanja v črpalcki, lahko torej sestavimo blok shemo usmernika (slika 4). Osnovni sestavni deli so: pretvornik ~ 220 V/ $\sim 6,6$ kV, modul za časovno omejitev preobremenitve, ki napajalnik izklopi, če preobremenitev (zagon) traja predolgo,

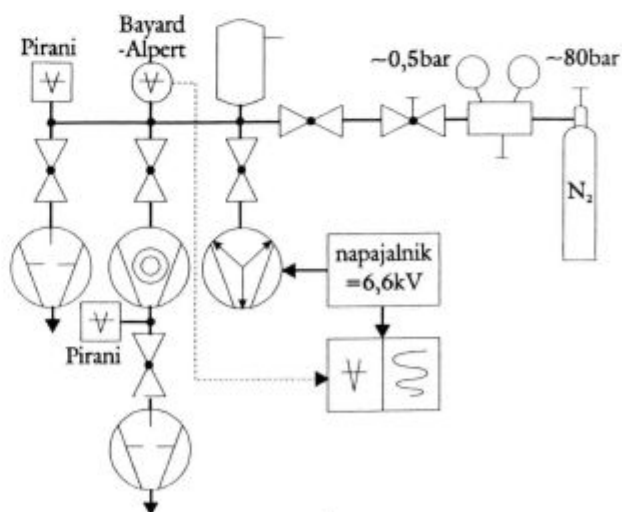


Slika 2: Meritev obstoječega sistema z IZ120 in NIZ3
Figure 2: Measurement of existing system with IZ120 and NIZ3

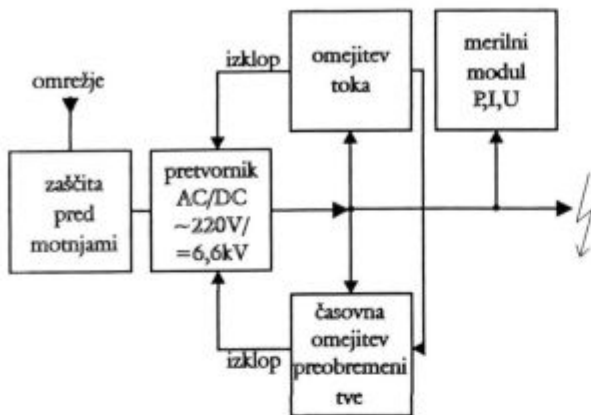
modul za omejitev toka in merilni modul, ki nam omogoča merjenje napetosti, tlaka in toka na izhodu usmernika.

Pretvornik je lahko katerikoli AC/DC ali DC/DC pretvornik, ki ima dovolj visoko notranjo upornost. Nazivni tok je lahko celo manjši od maksimalnega, ki ga potrebuje črpalcka, saj traja zagon le nekaj minut in lahko napajalnik za ta čas preobremenimo. V našem primeru smo kot osnovni gradnik uporabili transformator s stresanim poljem s prestavnim razmerjem 220/2000 in podvojitveno Dellon-ovo vezje, ki napetost na sekundarju transformatorja dvigne na enosmerni nivo $2 \cdot \sqrt{2} \cdot U_{\text{eff}}$. Zgoraj omenjeni transformator ima že sam po sebi obliko U-I karakteristike, ki jo podaja slika 2 in omogoča trajno obratovanje v kratkem stiku, kratkostični tok pa lahko v določenih mejah spreminjamo z dodajanjem in odvzemanjem kovinskih ploščic na jedru transformatorja.

Modul za časovno omejitev preobremenitve in modul za omejitev toka sta standardni vezji za časovno zakasnjeno pretokovno zaščito, ki smo jih zgradili z integriranimi vezji NE555 in operacijskim ojačevalnikom. Maksimalni tok ob



Slika 3: Vakuumski sistem za posnemanje U-I karakteristike usmernika
Figure 3: Vacuum system for measurement U-I characteristic of power supply



Slika 4: Blok shema visokonapetostnega usmernika za ionsko-gettersko črpalko

Figure 4: Drawing of high voltage power supply for ion-getter pump

zagonu črpalke je določen s kratkostičnim tokom transformatorja. Če le-ta po določenem času ne upade pod določeno vrednost, se napajalnik izklopi.

Merilni modul prilagaja merilna območja merjenih veličin za mikroampermeter, ki je uporabljen kot prikazovalnik.

4 Izvedba in sklep

Veliko težav nam je povzročalo dejstvo, da imamo nizko in visokonapetostna vezja v istem ohišju. Da bi zadostili varnostnim predpisom, smo pri gradnji uporabili norme IEC 664, 664A in DIN VDE 0110, ki predpisujejo varnostne in plazilne razdalje za varno obratovanje naprave. Za povezavo usmernika s črpalko smo uporabili poseben visokonapetostni koaksialni kabel. Priključek na črpalki mora zdržati celotno napajalno napetost in seveda biti vakuumsko tesen, priključek na usmerniku pa je nekoliko prirejena oblika BNC priključka za visoke napetosti. Izmerjena karakteristika je skoraj identična že prej dobljeni (slika 2), kar smo tudi želeli, pri čemer so izdelovalni stroški projektiranega usmernika približno eno šestino cene kupljenega.

5 Literatura

- ¹M. Audi, M. de Simon, Ion Pumps, *Vacuum*, 37, 1987, 8-9. 629-636
- ²M. Kurepa, B. Čobič, *Fizika i tehnika vakuuma*, Naučna knjiga, Beograd 1988
- ³Osnove vakuumske tehnike, *Zbornik predavanj*, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana 1984
- ⁴Savo Poberaj, *Fizika snovi*, Ljubljana 1980
- ⁵D. M. Pantič, J. S. Pešič, *Primena linearnih integriranih kola*, Tehniška knjiga, Beograd 1987

Merilni sistem za ugotavljanje sposobnosti ionskogetsrske črpalke

Measuring System for Determination of Ion Getter Pump Performances

A. Pregelj¹, M. Drab, J. Novak, M. Mozetič, IEVT Ljubljana
A. Paulin, Univerza v Mariboru, Fakulteta ERI, Maribor

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Pri razvoju domače ionskogetsrske (IG) črpalke je bilo potrebno pripraviti preizkusni črpalni sistem za ugotavljanje njenih sposobnosti. Sistem mora poleg menjavanja črpalke zagotavljati še osnovno izčrpavanje, meritve tlakov ter vpuščanje in merjenje pretoka preskusnega plina. Vse sestavne dele smo izdelali v ultravisokovakuumski (UVV) tehniki, osrednji delovni recipient pa tudi skladno z mednarodnimi standardi. Prispevek podaja merilne metode, normative za izvajanje meritev in izvedbo za ta namen potrebnega vakuumskega sistema.

Ključne besede: meritve tlaka, visoki vakuum, ionskogetsrska črpalka, črpalna hitrost, metoda za zaslonko

Developing a new ion getter (IG) pump we had to prepare an arrangement for testing the pump performances. Besides pumps changing possibility the system had to enable pressure measurements, metering the inlet test gas and determination of its flow. All components were made in ultra high vacuum technique and the central vessel also in agreement with international standards. The contribution represents the measuring principles, the norms for test operations and the system realization.

Key words: pressure measurement, high vacuum, iongetter pump, pumping speed, orifice method

1 Uvod

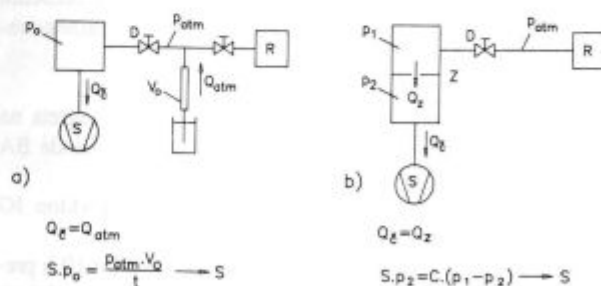
Sposobnost vakuumskih črpal je podana s končnim tlakom, ki ga dosejajo, in s črpalno hitrostjo. Končni tlak izmerimo po določenem postopku s preverjenim instrumentom, za določevanje črpalne hitrosti visoko in ultra visokovakuumskih črpal pa sta v praksi uveljavljena dva načina. To sta: metoda s pretokom in metoda z zaslonko (slika 1). V obeh primerih priključimo črpalno na merilno komoro in vanjo vpuščamo zrak ali kak drug merilni plin.

Z nadzorovanim vpuščanjem plina, pri atmosferskem tlaku skozi volumski merilnik pretoka ali v molekularnem režimu skozi zaslonko, ustvarjamo različne konstantne pretoke (Q) med rezervoarjem plina in med črpalno. Pri tem se v merilni komori vzpostavljajo ustrezni stacionarni tlaki (p). Vsakič, ko se stanje stabilizira, ugotovimo oba podatka in izračunamo črpalno hitrost po enačbi: $S = Q/p$. Dobljene rezultate lahko z diagramom $S = S(p)$ nazorno predstavimo.

Praksa in poizkusi nam povedo⁷, da omenjeni metodi dajejeta za nekaj odstotkov različne rezultate, in da je pri visokih vakuumih primerneje meriti z zaslonko, pri višjih tlakih pa z volumskim merilnikom pretoka. Skladno z omenjenimi dejstvi tudi standardi za merjenje UVV črpal predpisujejo različne metode:

- za ionsko getsrske črpalke metodo z zaslonko⁸
- za difuzijske črpalke metodo z volumskim pretokom⁸
- za turbomolekularne črpalke pa obe metodi⁹.

Za naše potrebe smo si za meritev črpalne hitrosti IG črpalke v skladu z normativi izdelali sistem z zaslonko.

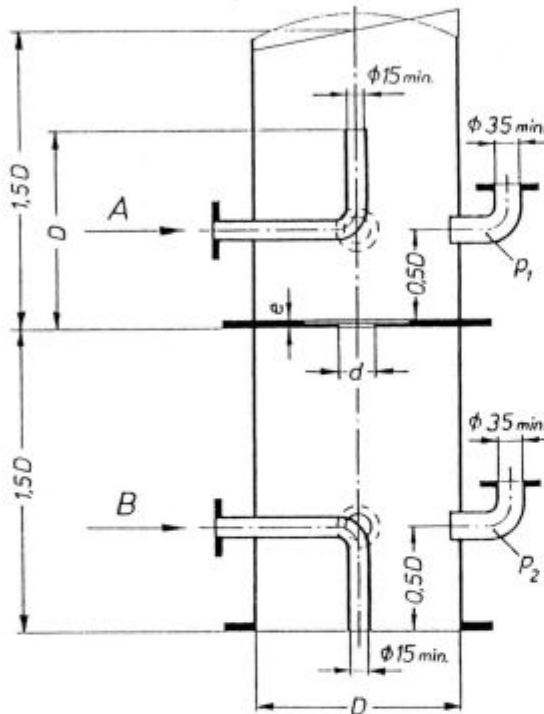


Slika 1: Metodi merjenja črpalne hitrosti: a) s pretokom in b) z zaslonko. Oznake pomenijo: S-merjena črpalna hitrost črpalke, D-dozirni ventil, Z-zaslonka, Q_{atm} -pretok plina iz atmosfere, Q_z -pretok skozi zaslonko, Q_e -pretok v črpalno, p_1 -tlak nad zaslonko, p_0 in p_2 -tlaka nad črpalno, R-rezervoar suhega plina
Figure 1: Pumping speed measuring methods: a) by volumetric flow and b) by orifice. Legend: S-detected pumping speed, D-dosing valve, Z-orifice, Q_{atm} -gas flow from the atmosphere pressure, Q_z -gas flow through orifice, Q_e -gas flow in the pump, p_1 -pressure above orifice, p_0 and p_2 -pressure above pump, R-reservoir of dry gas

¹ Mag. Andrej PREGELJ
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
1111 Ljubljana, Teslova 30

2 Metoda meritve črpalne hitrosti z zaslonko

Osnovni del celotne naprave za preizkušanje IG črpalk je merilni recipient. Njegova oblika in dimenzije so predpisane s standardom⁶ in so prikazane na **sliki 2**. Uporabljamo ga za meritev končnega tlaka črpalke in za ugotavljanje črpalne hitrosti. Sestavljajo ga valjasta posoda s premerom enakim ustju črpalke, zaslonka in priključki: dva za Bayard-Alpertova (BA) merilnika tlaka, dva s kljukastim notranjim podaljškom za vpuščanje plina (A-zgornji delovni in B-spodnji pomožni) ter po eden za predčrpanje oz. za masni spektrometer preostalih plinov. Njegova izvedba dopušča pregrevanja na 300 do 400°C, kar se zahteva tudi za vse priključene elemente.



Slika 2: Merilni recipient za preizkušanje sposobnosti IG črpalk
Figure 2: Measuring vessel for IG pump testing

S ciljem pridobiti primerljive podatke o izdelkih različnih proizvajalcev predpisuje standard poleg dimenzij črpalnega recipienta tudi postopek. Le-ta je na kratko naslednji:

- čiščenje in zapiranje sistema
- črpanje s predčrpalno 4h (recipient in črpalna segreti na vsaj 300°C) in občasno vzporedno razplinjanje anode BA triode
- po ohladitvi zaprtje predčrpalnega ventila in vklop IG črpalke
- črpanje najmanj 2,5 dni in v tem času večkrat po 10 h pregrevanja na 300°C. Na vsakih 24 h vsaj enkrat (vselej ob koncu gretja) in najmanj 5 ur pred meritvijo je potrebno tudi razplinjanje BA triode
- 48 ur po izklopu pregrevanja (temperatura merilnega recipienta mora biti tedaj 15-16°C) se pri vklopljeni IG črpalci odčita tlak p_2 ter napetost in tok. Če so vrednosti konstantne dalj časa, smatramo, da je to končni tlak črpalke
- vpuščanje zraka količine $4 \cdot 10^{-2} \cdot S$ (mbarl), pri čemer je S nazivna črpalna hitrost v (l/s). Ta zrak je potreben, da se črpalna zasiti

- izčrpanje vpuščenega plina in čakanje, da se doseže (brez pregrevanja!) končni tlak, ki mora biti nižji od 10^{-9} mbar
- z vpuščanjem suhega zraka postopno povečujemo (v treh urah za eno dekadno) tlak p v zgornjem delu merilnega recipienta in sicer največ do $p_{max} = 5 \cdot 10^{-3}/d$ (mbar), pri čemer je d izražen v (mm), tako da nastavljam p v območju $1 \cdot 10^{-9}$ do $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Iz istočasno merjenih p_1 in p_2 sproti izračunavamo S po naslednjih formulah^{1,2,6,7}:

$$S = \frac{Q_z}{p_2} = \frac{C(p_1 - p_2)}{p_2} = C \left(\frac{p_1}{p_2} - 1 \right)$$

pri tem je: $C = \sqrt{\frac{RT\pi}{32M}} \cdot \frac{d^2}{1 + \frac{e}{d}}$ = prevodnost odprtine ($m^3 \cdot s^{-1}$)

$R = 8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$M = 28,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ (za zrak)

e, d = debelina in premer zaslonke v (m)

- tlak nato spet korakoma znižujemo ter ponovimo meritev S pri vsaj eni tretjini števila prej izmerjenih točk. Pri nižjih tlakih izvajamo to zelo počasi (tudi več ur), da dosežemo ravnotežje in umiritev nihanja tlaka. Rezultate S podamo v obliki krivulje. Nato po naknadnem še enem pregrevanju ponovimo meritev končnega tlaka; rezultat se od prvega ne sme razlikovati za več kot trikrat.

3 Izdelava in preizkus merilnega sistema

Merilna aparatura za ugotavljanje lastnosti IG črpalk mora poleg osrednje posode s priključki vsebovati še: črpalke za osnovno izčrpanje senzorja za tlak, zaporne ventile in ventile za vpuščanje preizkusnega plina ter potrebne povezavne sestavne dele. Tesnost sistema mora biti čim boljša (puščanje manjše od 10^{-9} mbar $l \cdot s^{-1}$). Vgrajene sestavine osrednjega dela pa morajo dopuščati pregrevanje na 300 do 400°C. Poleg vakuumskega dela z IG črpalke vred spadajo k opisani celotni napravi še merilni instrumenti, visokonapetostni izvor, grelniki za zunanje ogrevanje, elementi za merjenje pretoka, za sušenje testnega plina itd.

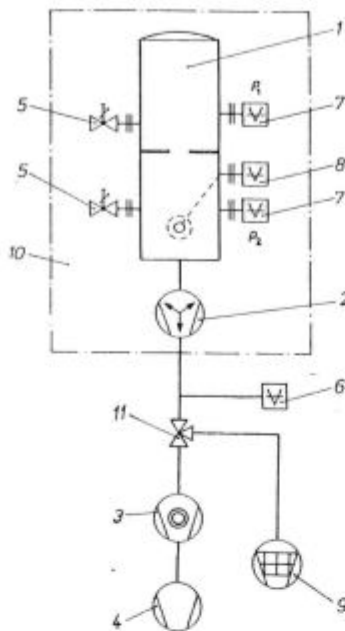
Po opisanih principih smo konstruirali in izdelali preizkusni sistem, ki je prikazan na **sliki 3**.

Z ozirom na velikost prototipa IG črpalke, ki ima sesalno odprtino premera 100 mm (ISO CF-100), smo glede na standard - opisan v predhodnem poglavju - izbrali naslednje dimenzije merilne posode: premer 100 mm in višina 300 mm. Vgrajena je zaslonka debeline 0,5 mm in premera 8 mm. Vakuumski sistem za predčrpanje sestavljajo tri sorpcijske črpalke premera 70 mm z zeolitom 13x; zraven spadajo Dewarjeve posode za LN2 in grelniki za regeneracijo.

Ventili in spojne cevi imajo presek 30-40 mm. Za zunanje ogrevanje merilnega recipienta in priključenih elementov uporabljamo grelne trakove, infra grelnike in kot dopolnilo sevalne ščite.

Osnovni gradbeni material je nerjavno jeklo, varjeno po TIG (tungsten inert gas) postopku, razstavljivi spoji so tipa CF z bakreno tesnilko, električne prevodnice iz zlitine FeNiCo (kovar) so vtaljene z ustreznim steklom v zunanjo prirobnico na usklajen oz. kompresijski način. Vsi vakuumski sestavni deli so domače izdelave. Poleg njih daje sistemu zunanji videz še okvir z vloženi instrumenti in pomožnimi priključki.

Sistem smo preizkusili večkrat; najprej brez pregrevanja, z vitonskimi tesnilkami namesto kovinskih, kasneje pa po vseh predpisih, in dosegli dobre rezultate. Nekaj dopolnitve bo potrebno le glede pregrevnosti vgrajenih ventilov in kalibracije merilnikov. Izkazalo se je tudi, da za začetne poskuse s pro-



Slika 3: Vakuumski sistem za preskusna merjenja IG črpalk; 1-merilni recipient, 2-preizkušana IG črpalka, 3-TM črpalka, 4-rotacijska predčrpalka, 5-dozirni ventil, 6-merilnik tlaka (Pirani), 7-merilnik tlaka (Bayard-Alpert), 8-masni spektrometer, 9-sistem sorpcijskih črpalk, 10-zunanje ogrevanje recipienta in črpalke

Figure 3: Vacuum system for experimental testing of IG pumps; 1-measuring vessel (dome), 2-tested IG pump, 3-TM pump, 4-rotary forepump, 5-dosing valve, 6-pressure gauge (Pirani), 7-Bayard-Alpert gauge, 8-mass spectrometer, 9-sorption pump system, 10-outside heating

totipi črpalke, ko je potrebno še pogosto odpiranje, ne zadostuje sorpcijski predčrpalni sistem, ampak je ugodnejši turbomolekularni.

4 Sklep

Pomemben del področja meritev v vakuumski tehniki je določevanje kvalitete in sposobnosti elementov, kot so npr: prevodnost ventilov, tesnost spojev in sten, končni tlak črpalke in njihove črpalne hitrosti. Z dograditvijo opisanega sistema, v prvi fazi sicer le za premere sesalne odprtine 100 mm, se obseg naše dejavnosti od obravnavanja rotacijskih in difuzijskih črpalk razširja na novo področje IG črpalk, kar pomeni tudi povečanje kapacitet porajajočega se nacionalnega vakuumskega merilnega laboratorija. Sistem je bil narejen v zvezi z razvojem domače IG črpalke razreda 100-150 l/s, kakršne bodo vgrajevali v slovensko in češko linijo tržaškega sinhrona. Skoraj vsi sestavni deli sistema in tudi prototipne črpalke so bili izdelani in preizkušani v naših laboratorijih. Pri tem so zavzeto sodelovali in se izpopolnjevali tudi nekateri mladi raziskovalci in tehniki, kar je v sedanjih razmerah zapostavljanja tehnike zelo razveseljivo.

5 Literatura

- ¹ C. Edelmann: *Wissenspeicher Vakuumtechnik*, VEB Verlag, Leipzig, 1985
- ² M. Wutz, H. Adam, W. Walcher: *Theorie und Praxis der Vakuum-technik*, F. Vieweg&Sohn Verlag GmbH, Braunschweig, 1982
- ³ F. Daclon, J. Miertusova, F. Pradal: Pumping speed of different types of Sputter-Ion Pumps (SIP) and SIP modified with NEG modules; *Vuoto*, 22, 1994, 2
- ⁴ G. Grosse, W. Jitschin, D. Wandrey: Procedures for measuring pumping speeds, *Vacuum*, 41, 1991, 7-9, 2120-2122
- ⁵ M. Kurepa, B. Čobič: *Fizika i tehnika vakuuma*, Naučna knjiga, Beograd, 1988
- ⁶ *Standard DIN 28429: Abnahme regeln für Ionengetterpumpen*, 1985
- ⁷ M. H. Hablanian: Recommended procedure for measuring pumping speeds, *JVST-A*, 5, 1987, 4
- ⁸ *Standard DIN 28427: Abnahmeregeln für Diffusionspumpen und Dampfstrahlvak. pumpen für Triebmitteldampfdrucke kleiner als 1 mbar*, 1983
- ⁹ *Standard DIN 28428: Abnahmeregeln für Turbomolekularpumpen*, 1978
- ¹⁰ Y. Suetsugu: Numerical calculation of an ion pump's pumping, *Vacuum*, 46, 1995, 2, 105-111

Merjenje majhnih navorov v vakuumu

Measurement of Small Torques in Vacuum

A. Arnšek¹, A. Čadež, FMF Oddelek za fiziko, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Opisana je torzijska tehtnica, s katero merimo majhne napore in jo uporabljamo za merjenje nehomogenosti v gravitacijskem polju. Tehtnica je vpeta v povratno zanko, ki izboljša njene dinamične karakteristike. Na frekvenčnem območju okoli 0,05 Hz je občutljivost instrumenta omejena s termičnim šumom. Na tem frekvenčnem območju je nivo šuma kotnega pospeška okoli $2 \times 10^{-10} \text{ s}^{-2} \sqrt{\text{Hz}}$.

Ključne besede: torzijska tehtnica, gravimeter

We present a torsion balance with which small torques are measured and which is used for measuring inhomogenities in a gravitational field. The torsion balance is locked in a closed loop, which improves its dynamical characteristics. The sensitivity of the instrument at the frequency range near 0.05 Hz is limited by thermal noise of the oscillator. At this frequency range, the noise level of the angular acceleration is approximately $2 \times 10^{-10} \text{ s}^{-2} \sqrt{\text{Hz}}$.

Key words: torsion balance, gravimeter

1 Uvod

V zadnjem desetletju je razvoj tehnologije omogočil natančna testiranja gravitacijskega zakona na laboratorijskih razdaljah (okoli 1 m)¹⁻⁹. Ena od metod za preizkus zakona je merjenje krajevne odvisnosti gravitacijske sile, pri kateri gradient gravitacijskega polja merimo s torzijsko tehtnico^{1,2,4,7,8}. Od merilnika - torzijske tehtnice - zahtevamo visoko občutljivost, majhen šum in hiter linearen odziv na zunanje motnje.

V 2. razdelku sta opisana zgradba in delovanje torzijske tehtnice, ki smo jo razvili na Oddelku za fiziko Univerze v Ljubljani. V 3. razdelku so predstavljene meritve dinamičnih karakteristik in občutljivosti instrumenta.

2 Torzijska tehtnica

Nehomogenosti (kvadrupolno komponento) v gravitacijskem polju merimo s torzijsko tehtnico ($m=0,37 \text{ kg}$, $J_{zz}=2 \times 10^{-3} \text{ kg m}^2$), ki je sestavljena iz lahke aluminijaste prečke in dveh enakih aluminijastih uteži (slika 1). Tehtnica je obešena na volframsko žico ($2r=0,1 \text{ mm}$, $l=20 \text{ cm}$, sučnostni koeficient $D=5,5 \times 10^{-6} \text{ Nm/rad}$), ki je pritrjena na aluminijasto ohišje.

Navor gravitacijskega kvadrupolnega polja na tehtnico je premo sorazmeren njenemu kvadrupolnemu momentu ($Q_{2,2}=\sqrt{15/32\pi} (J_{xx} - J_{yy}) = 1,9 \times 10^{-3} \text{ kg m}^2$) in je enak:

$$M_g = \frac{8\pi G}{5} c_{2,2} Q_{2,2} \quad (1)$$

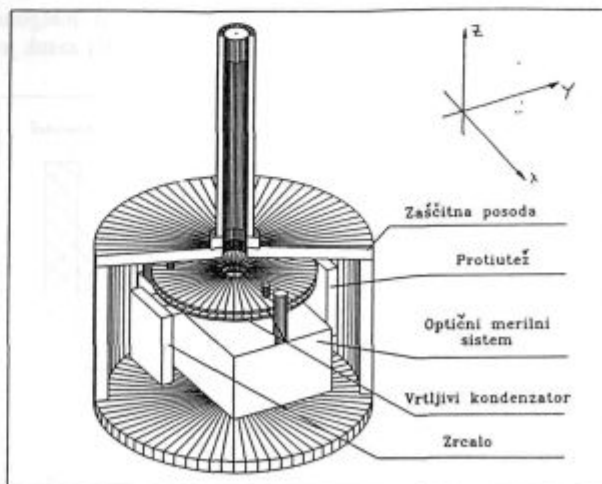
kjer je gravitacijska konstanta $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ N m}^2/\text{kg}^2$. Pri tem je $c_{2,2}$ kvadrupolna komponenta gravitacijskega polja, izračunana v težišču tehtnice:

$$c_{2,2} = \int_V \rho(r, \theta, \phi) \frac{Y_{2,2}(\theta, \phi)}{r^3} d^3r, \quad (2)$$

kjer je $\rho(r, \theta, \phi)$ gostota, ki opisuje porazdelitev mase okoli tehtnice in $Y_{2,2}(\theta, \phi)$ normirana krogelna funkcija $l = 2$, $m = 2$.

Poleg kvadrupolnega in višjih multipolnih momentov gravitacijskega polja delujejo na tehtnico tudi druga polja s parazitskimi navori. To so npr. zunanje magnetno polje, zračni tokovi v zaščitni posodi, relaksacije mehanskih napetosti v nosilni žici itd.

Pomemben parazitski navor, ki povzroča šum, izvira v relaksaciji mehanskih napetosti v nosilni žici. Volframska žica je industrijsko obdelana tako, da je žilava. Navita je v kolot, kjer se sčasoma prilagodi novi obliki in v njej zamrznejo mehanske



Slika 1: Torzijska tehtnica
Figure 1: Torsion balance

¹ Mag. Aleš ARNŠEK
Univerza v Ljubljani FMF Oddelek za fiziko
1000 Ljubljana, Jadranska 19

nepetosti. Pri ponovni deformaciji ob vpetju tehtnice se napetosti počasi sproščajo. Pri tem se žica odvíja in povzroča slučajni navor na tehtnico. Pojav opazimo kot lezenje (drift) mirovne lege. Pri enaki kvaliteti materiala je lezenje intenzivnejše, če je nosilna žica debela, saj je v tem primeru navor sproščenih napetosti večji.

Lastnosti nosilne žice izboljšamo s predhodnim popuščanjem mehanskih napetosti. To storimo z natezno obremenitvijo segrete žice¹⁰. Sproščanje mehanskih napetosti je najhitrejšje blizu temperature 1200 K, kjer v volframu pride do rekristalizacije. Nad to temperaturo žice ne pregreveno, saj postane krhka in za vpetje tehtnice neuporabna. V instrumentu uporabljamo žico, ki je bila 12 ur natezno obremenjena s silo 3 N pri tlaku okoli 10^{-4} mbar in je imela temperaturo okoli 1190 K. (Žico smo grelili z električnim tokom in njeno temperaturo modelsko ocenili iz toplotne prevodnosti, električne upornosti in sevalnih lastnosti volframa¹¹.)

Izvir parazitskega navora so tudi zračni tokovi v instrumentu, ki jih poganjajo temperaturni gradienti in zaščitni posodi. Pri normalnem zračnem tlaku so zračni tokovi moteči že v primeru, ko fluktuacije v hitrosti zraka presežejo $0,4 \mu\text{m s}^{-1}/\sqrt{\text{Hz}}$. Parazitskega navora zaradi zračnih tokov se znebimo z vakuumskim črpanjem instrumenta. Pri tlaku okoli 10^{-3} mbar postane prosta pot molekul večja, kot je velikost posode, in zračni tokovi ne morejo teči.

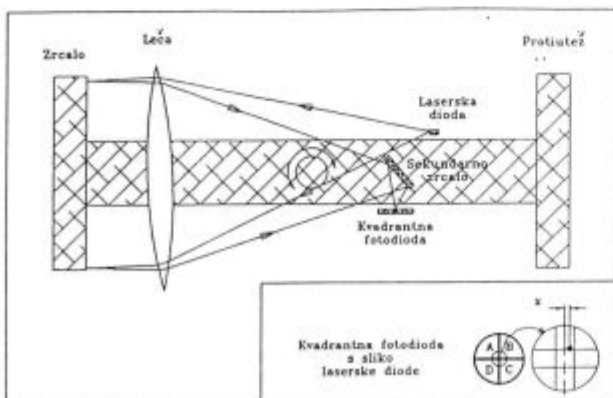
Spremembe v zunanjem magnetnem polju so možen izvir parazitskega navora. Tehtnica je narejena iz aluminija, ki ima v kemijsko čisti obliki magnetno susceptibilnost $\chi_m = 2,5 \times 10^{-5}$. Pokazalo se je, da aluminij, iz katerega je narejena tehtnica, ni popolnoma čist in ima feromagnetne primesi. Izmerjena občutljivost tehtnice na zunanje magnetno polje je:

$$\frac{M_{\text{mag}}}{B} = 2 \times 10^{-11} \text{ Nm}/\mu\text{T}. \quad (3)$$

V magnetno mirnem okolju so pri frekvencah, kjer opravljamo meritve (nekaj stotink Hz), fluktuacije v magnetnem polju okoli $1\text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$, kar pomeni, da je spektralna gostota magnetnega šuma v navoru okoli $2 \times 10^{-14} \text{ Nm}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Zasuke torzijske tehtnice merimo optično (slika 2). Laserska dioda sveti skozi lečo na eno od uteži, ki je natančno brušena in nam rabi kot zrcalo. Svetloba se na zrcalu odbije in po ponovnem prehodu skozi lečo tvori sliko laserske diode na dvojni fotodiodi. Položaj slike in s tem signal na senzorju je odvisen od zasuka tehtnice.

Največji merljiv zasuk je določen s dinamičnim obsegom dvojne fotodiode in je $1/1280$ rd. Najmanjši merljivi zasuk je



Slika 2: Optično merjenje zasuka
Figure 2: Optical measuring of angle of rotation

omejen s šumom v senzorju, ki nastane pri detekciji svetlobe in v elektronskih vezjih. Šum elektronskih komponent ni problematičen, saj je v pazljivo izdelanih vezjih manjši kot šum pri detekciji svetlobe. Nasprotno pa šuma pri detekciji svetlobe ne moremo odpraviti, saj je posledica kvantne narave svetlobe. Detekcijski šum je bel in omeji natančnost pri merjenju zasuka tehtnice na $2,5 \times 10^{-11} \text{ rd}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Detekcijski šum prevladuje pri frekvencah nad okoli 0,5 Hz, pri frekvencah pod okoli 0,5 Hz prevladujeta lezenje in termični šum. Termični šum v navoru je bel in ima spektralno gostoto¹⁰

$$M_T = \frac{\sqrt{J_{zz}\omega_0\zeta kT}}{2\pi}, \quad (4)$$

kjer je J_{zz} vztrajnostni moment tehtnice, $\omega_0 = \sqrt{D/J_{zz}} = 0,05 \text{ s}^{-1}$ resonančna frekvenca, ζ faktor dušenja (pri normalnem tlaku $\zeta = 0,1$), k Boltzmannova konstanta in T temperatura. Pri sobni temperaturi je spektralna gostota termičnega šuma $8 \times 10^{-14} \text{ Nm}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Zaradi majhnega dinamičnega obsega senzorja zasuka je tehtnica vpeta v povratno zanko, ki gravitacijski navor uravnoteži z elektrostatičnim. Elektrostatični navor na tehtnico generiramo z dvojico vrtljivih kondenzatorjev, katerih ena plošča je pritrjena na ohišje, druga na torzijsko tehtnico. Napetost na dvojici kondenzatorjev in s tem navor na torzijsko tehtnico je odvisna od izmerjenega zasuka tehtnice.

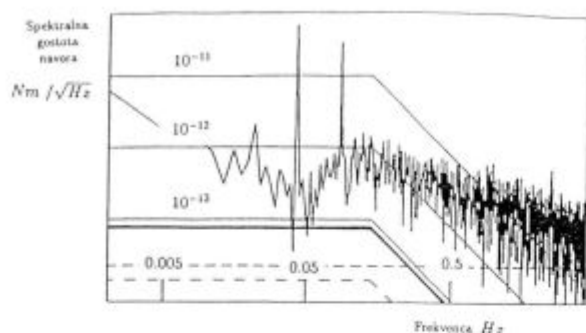
Z elektrostatičnim navorom tehtnico vpemo v povratno zanko, ki mora delovati stabilno. Zahteva po stabilnosti pove^{12,13}, kakšni morajo biti parametri povratne zanke oziroma kakšna mora biti zveza med zasukom in elektrostatičnim navorom. Ustrezno odvisnost elektrostatičnega navora od zasuka generiramo s kompenzacijskim ojačevalnikom, ki poleg kompenzacije zunanjih navorov tudi duši nihanja tehtnice.

Z vpetjem nihala v povratno zanko se zmanjša odziv instrumenta in poveča njegov dinamični obseg. Razmerje signala proti šumu ostane enako kot pri prosti tehtnici, saj je v obeh primerih natančnost omejena s termičnim šumom in lezenjem pri zelo nizkih frekvencah. Odziv instrumenta na zunanje napore postane hitrejši, saj se v povratni zanki resonančna frekvenca tehtnice poviša na okoli $\omega_0' = 0,6 \text{ s}^{-1}$. S tem se mejna frekvenca, pod katero je odziv instrumenta na zunanje napore linearen, zviša od resonančne frekvence proste tehtnice na resonančno frekvenco vpete tehtnice.

3 Meritve in rezultati

Dinamične karakteristike torzijske tehtnice smo merili v Taborski jami pri Grosupljem. Podzemno jamo smo izbrali zato, ker je okolje v jami seizmično in magnetno mirno ter temperaturno stabilno.

Na sliki 3 je prikazan Fourierov spekter značilne meritve. Ker merimo zasuk nihala, se skala za navor pri resonančni frekvenci povratne zanke zlomi. Na sliki so označeni nivoji, ki pripadajo posameznim znanim izvirom šuma: črtkano je označen detekcijski šum, z debelo polno črto termični in črtkano pikčasto magnetni šum. Pri frekvencah nad 0,5 Hz se nivo šuma približuje detekcijskemu, tik pod resonančno frekvenco (okoli 0,05 Hz) je približno enak termičnemu, pri zelo nizkih frekvencah pa prevladuje lezenje. Domnevamo, da je lezenje nastalo zaradi tresenja tal, zračnih tokov v instrumentu (pri meritvi je bil v instrumentu normalni zračni tlak) in zaradi sproščanja preostanka mehanskih napetosti v nosilni žici. Vrhova pri frekvenci tik pod in nad 0,05 Hz pripadata



Slika 3: Fourierov spekter značilne meritve
Figure 3: Fourier spectrum of typical measurement

gravitacijskemu kvadrupolnemu in oktupolnemu signalu, ki smo jih generirali z vrtečim se parom masnih kvadrupolov.

Z vakuumskim črpanjem instrumenta zmanjšamo nivo termičnega šuma (zmanjšamo viskozno dušenje) in odpravimo lezenje zaradi zračnih tokov v instrumentu. V vakuumsko izčrpanem instrumentu je pri srednjih in pri visokih frekvencah nivo šuma omejen z detekcijskim šumom.

4 Literatura

- ¹ Hoskins J. K. et al.: Experimental test of the gravitational law for mass separation from 2 to 105 cm, *Phys. Rev. D*, 32, 1985, 3084
- ² Mio N. et al.: Experimental test of the law of gravitation at small distances, *Phys. Rev. D*, 36, 1987, 2321
- ³ Thieberger P.: Search for a Substance-Dependent Force with a New Differential Accelerometer, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1987, 1066
- ⁴ Speake C. C., Quinn T. J.: Search for a Short-Range, Isospin-Coupling Component of the Fifth Force With use of a Beam Balance, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 1988, 1340
- ⁵ Ander M. E. et al.: Test of Newton's Inverse-Square Law in the Greenland Ice Cap, *Phys. Rev. Lett.*, 62, 1989, 985
- ⁶ Bizzeti P. G. et al.: Search for a Composition-Dependent Fifth Force, *Phys. Rev. Lett.*, 62, 1989, 2901
- ⁷ Bennett Wm. R.: Modulated-Source Eötvös Experiment at Little Goose Lock, *Phys. Rev. Lett.*, 62, 1989, 365
- ⁸ Stubbs C. W. et al.: Limits on Composition-Dependent Interactions Using a Laboratory Source: Is there 'Fifth Force' Coupled to Isospin?, *Phys. Rev. Lett.*, 62, 1989, 609
- ⁹ Speake C. C. et al.: Test of the Inverse-Square Law of Gravitation Using the 300-m Tower at Erie, Colorado, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 1990, 1967
- ¹⁰ Braginsky V. B., Manukin A. B.: *Measurement of Weak forces in Physics Experiments*, The University of Chicago Press, Chicago, 1977
- ¹¹ Weast R. C.: *Handbook of Chemistry and Physics*, 1st Student Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1988
- ¹² Doebelin E. O.: *Measurement Systems*, McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1983
- ¹³ Stengel R. F.: *Stochastic Optimal Control: Theory and Application*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1986

Razvoj male suhe vakuumske črpalke - kompresorja za območje 100 mbar do 4 bar

Development of Small Dry Vacuum Pump - Compressor Pumping in the Range of 100 mbar to 4 bar

M. Sivec¹, M. Drab, M. Cerar, A. Pregelj, IEVT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Male črpalke za grobi vakuum pogosto uporabljajo v tehniki, medicini, raznih laboratorijih in tudi v široki porabi. V članku je kratko opisan princip delovanja, z diagrami so prikazani izračuni obremenitev, potrebne moči elektromotorja in predvidene črpalne hitrosti za prototip črpalke, ki jo razvijamo na IEVT.

Ključne besede: črpalke vakuumske, kompresorji majhni, ročni mehanizmi

Small dry pumps for rough vacuum are often used in technics, medicine, laboratories and also in wide use. By ability of achieving low pressures they can not be compared to oil sealed rotary vacuum pumps, but they do not contaminate pumping system. This paper touches briefly the principles of operation, calculations of loading and needed power of electromotor for the pump prototype that we are developing at IEVT.

Key words: vacuum pumps, small compressors, crank drive mechanisms

1 Uvod

Po sposobnosti doseganja nizkih tlakov se suhe črpalke ne morejo primerjati z oljno tesnjenimi rotacijskimi vakuuskimi črpalkami, vendar imajo to prednost, da z njimi ne kontaminiramo črpalnega sistema. Ker postaja čistoča vse pogostejša zahteva številnih tehnologij, je povpraševanje po kvalitetnih "suhih" črpalkah vedno večje.

Proizvajalci v svetu zato svoje napore ponovno usmerjajo v izboljšave in pocenitev preprostih črpal s translatorskim gibanjem. Iz enakega razloga je prišlo tudi do odločitve za optimizacijo domače membranske črpalke in za razvoj nove, zmogljivejše črpalke. V ta namen so bili izvedeni mnogi poskusi in izračuni.

2 Princip delovanja translatorskih črpal

Translatorne črpalke poganja elektromotor preko ročičnega mehanizma ali elektromagnet. Delimo jih na batne in membranske. Slednje so tišje, vendar z njimi pri podobnih dimenzijah dosegamo manjše pretoke. To je tudi razlog, da smo se odločili na osnovi obstoječe membranske razviti zmogljivejšo batno črpalco. Pri malih batnih črpalkah je zveza med batom in ojnico praviloma toga, zato se bat v valju nagiba. Majhen kot nagibanja bata ψ , dosežemo z dolgo ojnico. Princip tesnjenja batnih črpal je največkrat enak kot pri tlačilki za kolo. Pri tem je puščanje minimalno, ker se tesnilna sila spreminja sorazmerno s spreminjanjem tlaka v valju. To pomeni manjšo porabo energije ter manjšo obrabo bata in valja in zato daljšo dobo uporabnosti naprave. Slika 1 prikazuje splošen položaj

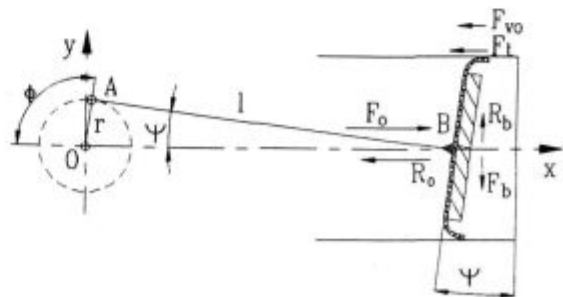
pogonskega mehanizma ter sile, ki delujejo na ojnico in na tesnilno površino.

V naslednjem poglavju so predstavljeni računsko dobljeni diagrami, ki prikazujejo potek obremenitve pri obratovanju, ter črpalne hitrosti črpalke med obratovanjem.

3 Predstavitev rezultatov teoretičnih izračunov

Sila na bat je odvisna od reakcijske sile zraka R_o , trenja med batom in valjem F_t (sorazmerna s tesnilno silo) in od opoščkov bata.

Reakcijska sila zraka je odvisna od razlike tlakov v valju in okolici. V vsakem ciklu se spreminja od ničle, ko se tlaki na začetku giba izenačijo, pa do maksimuma, ko se odpre izpušni ventil (na sl. 2 pri kotu 103°). Sledi izpuh komprimiranega zraka, ekspanzija mrtvega volumna in sesanje. Reakcijsko silo zraka razdelimo na osno silo R_o , ki se preko ojnice prenaša na gred elektromotorja, in bočno silo R_b , ki se prenaša na steno valja.



Slika 1: Pogonski mehanizem črpalke in princip tesnjenja
Figure 1: Pump driving mechanism and the sealing principle

¹ Matjaž SIVEC, dipl.inž.str.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
1111 Ljubljana, Teslova 30

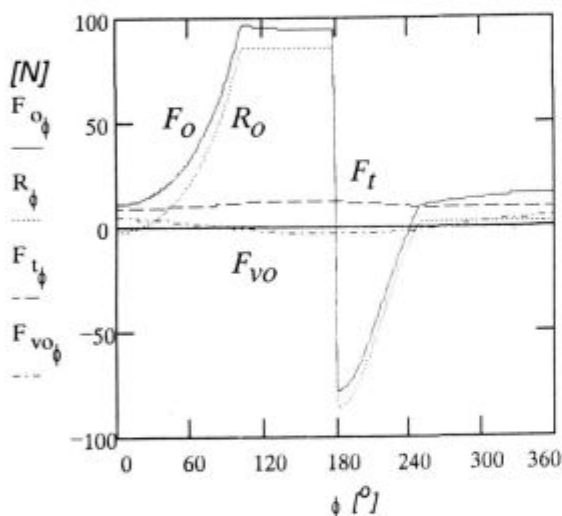
Pospeške izračunamo iz dinamike ročičnega mehanizma⁴. Pospeški povzročajo vztrajnostne sile F_{vo} , ki so odvisne še od mas ročice, ojnice in bata.

Vsota teh sil v osni smeri F_o povzroča preko ročice navor na gredi elektromotorja in je za primer kompresije na nadtlak 1 bar prikazana na **sliki 2**.

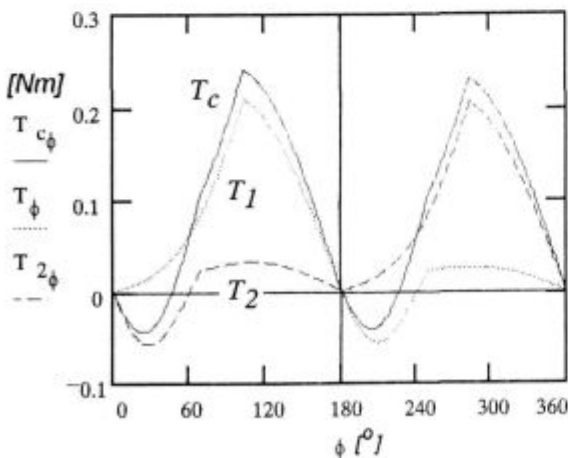
Rezultanta sil v bočni smeri (F_b , R_b) je zanemarljivo majhna, zato teh sil ne bomo podrobneje obravnavali⁶.

Moment na gredi elektromotorja T_c je sorazmeren z vsoto osnih sil, ki jih mora premagovati, in z dolžino ročice r . Odvisen je tudi od trenutnega položaja ročičnega mehanizma (kotov nagiba ojnice in ročice). Ker smo se odločili za izvedbo črpalke z dvema valjema, bomo morali zamakniti njuno delovanje za kot 180° . Na valju 1 imamo moment T_1 , na valju 2 moment T_2 .

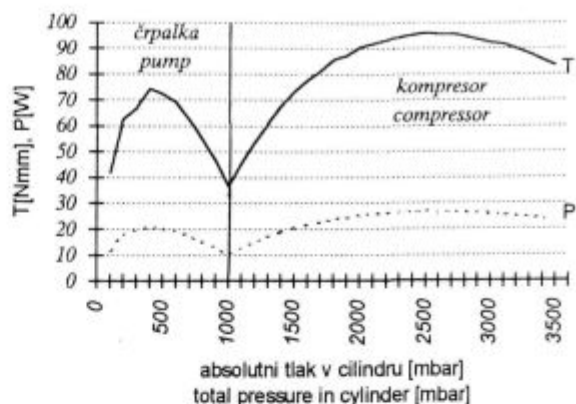
Na **sliki 3** je predstavljen moment v odvisnosti od kota ϕ . Kadar črpalke zaganjamo pod obremenitvijo mora zagonski moment elektromotorja premagati največjo vrednost tega momenta. Potrebno moč motorja med obratovanjem pa določamo iz povprečnega momenta skozi cel cikel. Velikost povprečnega momenta T in moč P , ki je potrebna za njegovo premagovanje, sta prikazana na **sliki 4**.



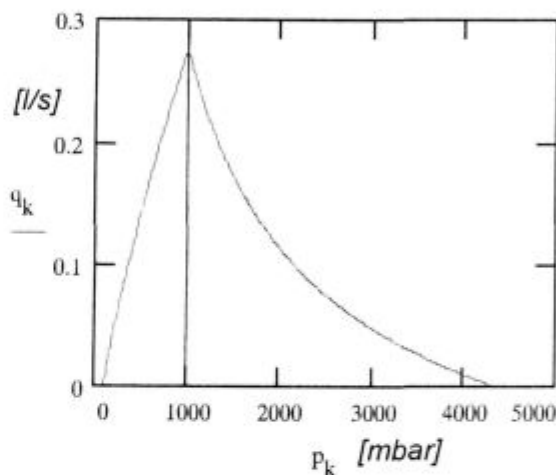
Slika 2: Sile na bat v osni smeri med enim ciklom
Figure 2: Axial piston forces during one cycle



Slika 3: Momenti na pogonski gredi med enim ciklom
Figure 3: Torque on drive during one cycle



Slika 4: Moment motorja T in moč P pri različnih tlakih obratovanja
Figure 4: Motor torque T and power P at different operating pressures



Slika 5: Črpalna (tlačilna) hitrost črpalke (kompresorja)
Figure 5: Airflow characteristics of the pump - compressor

Predvidena črpalna hitrost q v odvisnosti od tlaka p , končni tlak črpalke in tlačilna hitrost kompresorja q v odvisnosti od tlaka p so prikazani na **sliki 5**. Končni tlak kompresorja je 4,3 bar.

4 Rezultati poskusov in diskusija

Na dotiku med tesnilom bata in valjem med obratovanjem nimamo mazanja, temperatura pa lahko na tem mestu naraste tudi nad 100°C . Dosedaj opravljene eksperimenti so bili zato usmerjeni v izbiro ustreznih materialov za tesnilo bata in valj. Kot ugodna kombinacija so se pokazali materiali iz različnih umetnih mas (PTFE z različnimi polnili) kot tesnilo na batu in aluminij kot material za valj.

Nadaljnji poskusi bodo pokazali ustreznost predpostavk o puščanju valja, tlačnih izgubah na vstopnem in izstopnem ventilu ter s tem povezanim imenskim pretokom in karakteristiki črpalke.

5 Sklep

Pri razvoju smo najprej preučili delovanje batnih kompresorjev in vakuumskih črpalk. Nato smo se odločili za konstrukcijsko rešitev, pri čemer smo se oprli na dosedanje izkušnje, ki

jih je pridobil IEVT pri proizvodnji membranskih črpalke - kompresorjev, in na rešitve, ki jih uporabljajo drugi proizvajalci tovrstnih naprav. Izbiro dimenzij so narekovali tudi polizdelki, ki so na trgu.

Za izbrane dimenzije smo poleg zgoraj predstavljenih izračunov opravili tudi vse potrebne trdnostne in kontrolne izračune nosilnih strojnih delov, preračune dinamike in balansiranja ročičnega mehanizma in preučili vpliv mrtvega volumna.

Končno rešitev pa bodo morali seveda potrditi še preskusi prototipa.

6 Literatura

- ¹ O'Neill P. A.: *Industrial Compressors; Theory and equipment*, Butterworth-Heinemann Ltd, First published 1993
- ² Jankov R.: *Klipni kompresori*, Mašinski fakultet, Univerza u Beogradu, Beograd, 27. marta 80
- ³ Wutz, Adam, Walcher: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Fried Vieveg & Sohn, Braunschweig 1982
- ⁴ Den Hartog J. P.: *Vibracije u mašinstvu*, Građevinska knjiga, Beograd, 1972
- ⁵ Technical Report 78UK Rev. A: *Bal Seal Users' Guide; An Analysis of the Factors Which Influence Bal Seal Performance*
- ⁶ Sivec M.: *Razvoj črpalke po IEC 601-1*, diplomska naloga visokošolskega študija

Opredelitev izbranih usnjarskih polimernih mastilnih sredstev

Characterization of Selected Polymer Fatliquoring Agents for Leather

V. Makovec-Črnilogar¹, IUV-Raziskovalna enota, Vrhnika
I. Anžur, Kemijski inštitut Ljubljana
S. Orešnik, A. Gantar, IUV-Raziskovalna enota, Vrhnika

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Polimerna mastilna sredstva so specialna usnjarska pomožna sredstva, ki se med "mokrim" dodelavnim postopkom vežejo na usnjeno snov in imajo polnilne, mastilne in hidrofobirne učinke. V osnovi so modificirani vodorazredljivi polimeri z nizko molsko maso. Vzorcem štirih izbranih polimernih mastilnih sredstev smo določili suho snov, žarino in ugotavljali topnost v organskih topilih. Okvirno kemijsko sestavo smo določili z infrardečo spektroskopijo (IR) ter ¹H in ¹³C jedrsko magnetno resonanco (¹H in ¹³C NMR). Ugotovili smo, da so analizirana mastilna sredstva polimeri akrilnega tipa z različnimi stranskimi skupinami.

Ključne besede: usnjarstvo, polimerna mastilna sredstva, opredelitev

Polymer fatliquoring agents are a special type of leather auxiliary agents. During "wet" finishing operations they can be bonded onto leather substance giving fatliquoring, filling and hydrophobic effects. Mainly, they are modified aqueous polymers of low molecular weight. Four commercial types of polymer fatliquoring agents were characterized by determination of dry matter, ash and the solubility in organic solvents. Chemical composition were estimated on the basis of infrared (IR) and ¹H in ¹³C NMR analysis. It was found that analysed fatliquoring agents are basically acrylic polymers with different side groups.

Key words: leather, polymer fatliquor agents, characterization

1 Uvod

Maščenje je pomemben dodelavni postopek pri proizvodnji usnja, ki vpliva na mehko, polnost, vodoodbojnost, prožnost ter svetlobno in toplotno obstojnost gotovega usnja.

Polimerna mastilna sredstva so nova generacija usnjarskih mastilnih sredstev, ki z bolj ali manj izrazitim mastilnim, polnilnim in hidrofobirnim delovanjem združujejo učinkovitost več standardnih pomožnih sredstev. Značilno zanje je tudi, da se kovalentno vežejo na usnjeno snov in da so njihovi učinki trajni.

Osnovne lastnosti polimernih mastilnih sredstev in njihovo specifično delovanje je opredeljeno z monomerno sestavo, s stranskimi skupinami in z vrsto modifikacije¹⁻⁴.

Namen našega dela je bil štirim izbranim polimernim mastilnim sredstvom istega proizvajalca opredeliti kemijsko sestavo in nekatere lastnosti in na tej osnovi predvideti njihove učinke na usnjo.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Opis vzorcev

PMS-1

Mlečno bela vodna disperzija razredljiva z vodo, aktivna snov: 36%, pH: 5,5, po sušenju na zraku nastane krhek, prozoren film.

PMS-2 in PMS-3

Mlečno beli vodni disperziji razredljivi z vodo, aktivna snov: 35%, pH: 5,5, po sušenju na zraku ostane lepljiva snov.

PMS-4

Pastozna snov, ki se emulgira z vodo pri temperaturi 40-50°C, aktivna snov: 36%, pH: 7,5, po sušenju na zraku nastane bel prah.

2.2 Metode opredelitve

Vzorcem smo določili:

- suho snov po Heidbringku⁵ pri temperaturi 105°C,
- topnost sušine pri sobni temperaturi in pri 105°C v topilih različne polarosti (kloroform, tetrahidrofuran, metiletilketon, metanol in destilirana voda),

¹ Vesna MAKOVEC-ČRNILOGAR, dipl.inž.kem.tehn.
Industrija usnja Vrhnika-Razisk. enota
1360 Vrhnika, Tržaška cesta 31

- ostanek po žarjenju pri temperaturi 700°C,
- kemijsko sestavo in strukturo z infrardečo spektralno analizo (IR) in jedrsko magnetno resonanco (^1H in ^{13}C NMR).

IR analiza:

Instrument: Perkin-Elmer FTIR 1725X

Analizirali smo sušine pri sobni temperaturi in pri 105°C; tople vzorce smo za analizo pripravili z nanosom raztopine na NaCl ploščico, netopne pa tabletirane s KBr.

Značilne trakove IR spektrov smo asignirali s tabelami⁶, za identifikacijo IR spektrov pa smo uporabili referenčne spektre v katalogu Hummel-Sholl^{7,8}.

NMR analiza:

Instrument: VXR-300

Analizirali smo sušine pri sobni temperaturi raztopljene v devteriranem kloroformu. Spektre smo posneli pri temperaturi 35°C, kot interni standard samo uporabili tetrametilsilan. Strukturo smo določili na osnovi primerjave s spektri iz literature⁸⁻¹¹, izmerili in izračunali smo kemijske premike ter iz ^1H spektrov izračunali deleže posameznih sestavin.

3 Rezultati in diskusija

3.1 Suha snov in žarina

Rezultati so v tabeli 1.

Tabela 1: Suha snov po Heidbringku in žarina
Table 1: Dry matter by Heidbringk and ash content

	PMS-1	PMS-2	PMS-3	PMS-4
suha snov (%)	35,7	34,90	35,75	29,28
žarina (%)	2,73	1,39	1,32	5,43

Pri vzorcih PMS-1, 2 in 3 je izmerjena suha snov praktično enaka navedeni vsebnosti aktivne snovi, le pri vzorcu PMS-4 je razlika večja; isti vzorec odstopa tudi po večji vsebnosti neorganskih sestavin.

3.2 Topnost

Topnost sušine pri sobni temperaturi je navedena v tabeli 2, topnost sušine pri 105°C pa v tabeli 3. Popolnoma sta topni le sušini pri sobni temperaturi vzorca PMS-1 (v kloroformu, tetrahidrofuranu in metanolu) in PMS-2 (v kloroformu) ter sušina pri 105°C vzorca PMS-2 (v kloroformu).

Tabela 2: Topnost sušin pri sobni temperaturi v različnih topilih
Table 2: Solubility of dry matter on room temperature in different solvents

	PMS-1	PMS-2	PMS-3	PMS-4
kloroform	topno	topno	motno	bistra raztopina in netopni del
tetrahidrofuran	topno	motno	motno	bistra raztopina in netopni del
metiletilketon	bistra raztopina in netopni del	motno	motno	bistra raztopina in netopni del
metanol	topno	mlečno bela emulzija	netopno	delno topno
destilirana voda	delno se emulgira	mlečno bela emulzija	mlečno bela emulzija	netopno, emulzija pri 40°C

Tabela 3: Topnost sušin pri 105°C v različnih topilih
Table 3: Solubility of dry matter on 105°C in different solvents

	PMS-1	PMS-2	PMS-3	PMS-4
kloroform	motno	topno	motno	bistra raztopina in netopni del
tetrahidrofuran	motno	motno	motno	bistra raztopina in netopni del
metiletilketon	motno	motno	motno	bistra raztopina in netopni del

3.3 IR analiza

IR spektri sušin pri sobni temperaturi in pri 105°C so pri vseh vzorcih skoraj enaki. Na sliki 1 so IR spektri sušin prikazani pri sobni temperaturi. Pri vseh se pojavljajo trakovi, karakteristični za skupine CH, CH₂, CO (kislinski in estrski), COOR, pri vzorcu PMS-4 pa še COO⁻ (karboksilat).

Na osnovi referenčnih spektrov smo ugotovili, da je vzorec PMS-1 verjetno kopolimer akrilne kisline in akrilnega estra, vzorec PMS-2 kopolimer na osnovi etil-, butil- ali izobutilakrilata, vzorec PMS-3 pa kopolimer akrilne kisline in nekega akrilnega estra. IR spekter vzorca PMS-4 je nekoliko drugačen; vzorec je pretežno v obliki soli akrilne kisline in verjetno tvori kopolimer z butilakrilatom ali hidroksibutilakrilatom.

Pri vseh IR spektrih so še neidentificirani trakovi, ki kažejo na različne modifikacije.

IR spektri žarin vseh vzorcev so prikazani na sliki 2. V vseh spektrih se pojavljajo trakovi značilni za karbonat (pri valovnih številih 2497, 1776, 1442, 881, 700 cm⁻¹) in sulfat (pri valovnih številih 1140, 996, 624 cm⁻¹), razmerja med njimi pa so različna.

3.4 ^{13}C in ^1H NMR analiza

– vzorec PMS-1

Analizirani vzorec je kopolimer akrilne kisline in 2-etilheksilakrilata (sliki 3 in 4). Ugotovitve smo potrdili tudi z izmerjenimi in izračunanimi kemijskimi premiki⁶. Pri 29,22 in 29,614 ppm sta v spektru dva intenzivna trakova, ki ju nismo identificirali.

Iz ^1H NMR spektra smo izračunali, da je delež akrilne kisline 35,3%, delež 2-etilheksilakrilata pa 64,7%.

– vzorec PMS-2

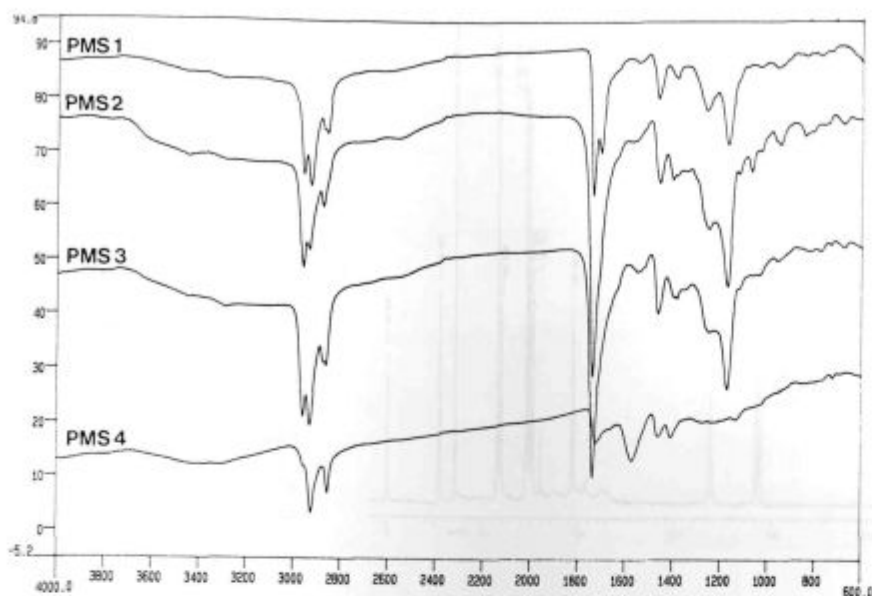
Analizirani vzorec je v osnovi kopolimer akrilne kisline in butilakrilata; v spektru so tudi značilni signali za polietilenglikol. Za kontrolo smo posneli ^{13}C in ^1H NMR spektra vzorca polietilenglikolmonostearata in ugotovili, da vzorec PMS-2 vsebuje polietilenglikoldistearat. To smo potrdili še z izračunom kemijskih premikov opredeljenih struktur.

– vzorec PMS-3

Rezultati analize kažejo, da je vzorec PMS-3 v osnovi kopolimer akrilne kisline in 2-etilheksilakrilata z dodatkom polietilenglikoldistearata (kot PMS-2). Primerjava izmerjenih in izračunanih vrednosti kemijskih premikov opredeljenih struktur je navedene rezultate potrdila.

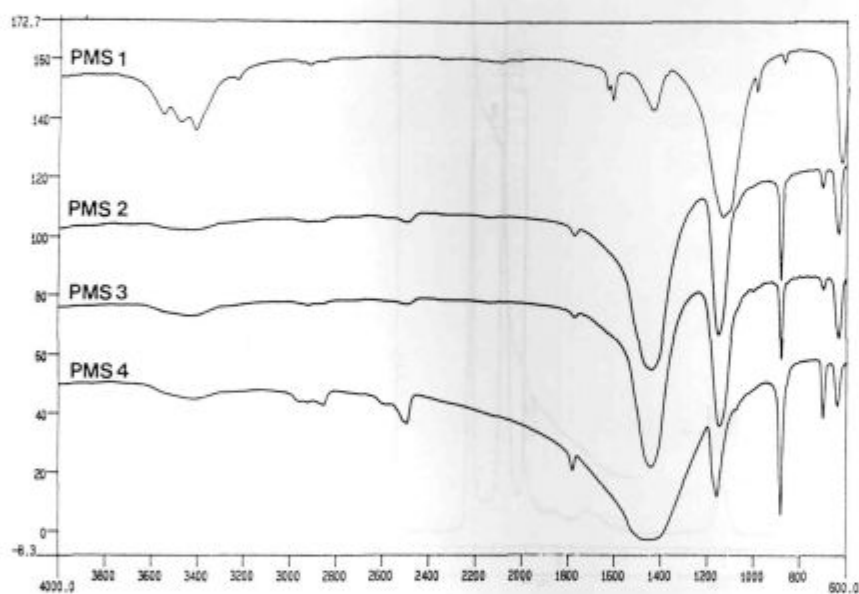
– vzorec PMS-4

^{13}C in ^1H NMR spektra sta bila zaradi slabe topnosti vzorcev v kloroformu šibka in smo iz njiju ugotovili le prisotnost etanola, medtem ko akrilne kisline in estrov nismo ugotovili.



Slika 1: IR spektri sušnih vzorcev PMS-1,2,3 in 4

Figure 1: IR spectra of dried samples PMS-1,2,3 and 4



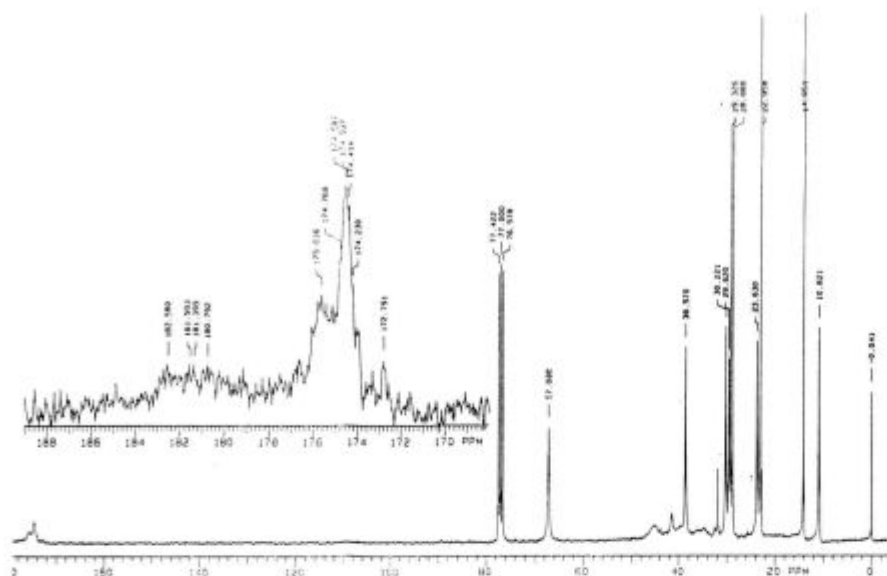
Slika 2: IR spektri žarin vzorcev PMS-1,2,3 in 4

Figure 2: IR spectra of ash samples PMS-1,2,3 and 4

4 Ugotovitve

Rezultati analiz kažejo, da so vzorci PMS-1, 2 in 3 podobni; v osnovi so kopolimeri akrilne kisline in estra akrilne kisline, vzorca PMS-2 in 3 pa vsebujeta še polietilenglikoldistearat. Vzorec PMS-4 se od prejšnjih razlikuje po slabi

topnosti in po večji vsebnosti neorganskih snovi. Če je osnova polimerna akrilna kislina, kar kaže IR analiza, je v obliki soli. Teh ugotovitev pa z NMR analizo nismo mogli potrditi. Glede na različno kemijsko sestavo pričakujemo tudi različne vplive na usnju, kar smo preverili s polindustrijskimi poskusi maščenja svinjskega usnja.





IZDELUJE:

- nerjavna jekla
- jeklo za elektro pločevino
- nelegirana in legirana jekla
 - za poboljšanje
 - za cementacijo
- nelegirana, mikro in malolegirana konstrukcijska jekla

- toplo valjane pločevine, trakove in lamele
- hladno valjane pločevine, široke in vzdolžno razrezane trakove
- hladno oblikovane profile
- kovinske podboje za vrata
- izsekance
- varnostne ograje

**ELEKTRO PLOČEVINE
IN TRAKOVI**

**NERJAVNA
JEKLA**

**MIKROLEGIRANA
JEKLA**

**VISOKO OGLJIČNA
JEKLA za poboljšanje**

NUDIMO TUDI STORITVE:

- prevaljanje
- izsekovanje (štancanje)
- krojenje
- ravnanje
- toplotne obdelave pločevin

