

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

LETO 1997 / 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, Institut Jožef Stefan, IMPOL Slovenska Bistrica,
Kemijski inštitut Ljubljana, Koncern Slovenske železarne, Metal Ravne, Talum Kidričevo

KOVINE
ZLITINE
TEHNOLOGIJE

LETNIK
VOLUME 31

ŠTEV.
NO. 1-2

STR.
P. 1-186

LJUBLJANA
SLOVENIJA

JAN. - APR.
1997

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

|| 229280

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

Izdajatelj (Published for):

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

Soizdajatelji (Associated Publishers):

SŽ ŽJ ACRONI Jesenice, IMPOL Slovenska Bistrica, Inštitut Jožef Stefan Ljubljana, Kemijski inštitut Ljubljana, Koncern Slovenske Železane, 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, Republika Slovenija)

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

prof. Franc Vodopivec, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana, 1000 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. Drago Kolar, prof. Stane Pejovnik, prof. Jože Vižintin, 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 Križman, prof. Tatjana Malavašič, dr. Tomaž Kosmač, prof. Leopold Vehovar, prof. Anton Smolej, dr. Boris Ule, doc. dr. Tomaž Kolenko, dr. Jelena Vojvodić-Gvardjančič

Članki objavljeni v periodični publikaciji KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE so indeksirani v mednarodnih sekundarnih virih:

(Articles published in journal are indexed in international secondary periodicals and databases):

- METALS ABSTRACTS
- ENGINEERED MATERIALS ABSTRACTS
- BUSINESS ALERT ABSTRACTS (STEELS, NONFERROUS, POLYMERS, CERAMICS, COMPOSITES)
- CHEMICAL ABSTRACTS
- ALUMINIUM INDUSTRY ABSTRACTS
- REFERATIVNYJ ŽURNAL: METALLURGIJA

Naslov uredništva (Editorial Address):

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

IMT Ljubljana

Lepi pot 11

1000 Ljubljana, Slovenija

Telefon: +386 61 125 11 61

Telefax: +386 61 213 780

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

Na INTERNET-u je revija KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE dosegljiva na naslovu: [http : // www. ctk. si / kovine/](http://www.ctk.si/kovine/)

(INTERNET LINK: <http://www.ctk.si/kovine/>)

Elektronska pošta (E-mail):

cobissimlj @ ctkj. ctk. si

Oblikovanje ovitka: Ignac Kofol

Tisk (Print): 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.



PP804400

BESEDA GLAVNEGA UREDNIKA

Raziskovalcem, ki svoje delo deloma ali v celoti financirajo iz državnega proračuna, se obeta trdo leto. Za vse obveznosti prvih šest mesecev, vključno z že podpisanimi pogodbami in pozitivno ocenjenimi novimi projekti, je proračun namenil mesečno samo 2/3 lanskih sredstev. Stanje je kritično, ker najnovejši vladni ukrep sledi nekaj letnemu nazadovanju, ko se je delež bruto nacionalnega produkta (BNP) za raziskovanje zmanjšal od 0.81 v letu 1992 na 0.61 % v letu 1996. Čas bi že bil, da bi vrhovi politične oblasti povedali, zakaj niso zadovoljni z delom akademske raziskovalne sfere. Nazadovanje je lahko odraz premajhne uspešnosti zadnjih dveh ministrov za znanost in tehnologijo. Neki razlog mora že biti zato, da Slovenija hiti v Evropsko zvezo (EU); pri financiranju raziskovanja pa se politika obnaša popolnoma drugače kot v razvitih državah EU.

V šesto leto izhajanja revije *Kovine Zlitine Tehnologije (KZT)*, naslednika *Železarskega zbornika* pa vstopamo vendarle optimistično. Izdajateljem se je pridružila najbolj ugledna slovenska raziskovalna inštitucija, Inštitut Jožef Stefan, Ljubljana.

Revija *KZT* je citirana v nekaj mednarodnih bazah podatkov. Uredništvo si prizadeva po svojih močeh tudi za vključitev v *Science Citation Index (SCI)*. Izgleda, da je to močno odvisno od citiranja *KZT* v že vključenih referatnih časopisih v tujini. Zato je zelo pomembno, da avtorji, ki objavljajo prispevke v *KZT*, revijo citirajo v svojih objavah v tujini. Citiranost je pot, da bi dosegli večji interes za objavljanje tudi med avtorji iz tujine. Če bo *KZT* v indeksu *SCI* s primerno citiranostjo, bodo objave v njej imele rang mednarodne reference, kar za slovenske avtorje ne bi smelo biti nepomembno.

Glavni urednik
Prof.dr. Franc Vodopivec

4. KONFERENCA O MATERIALIH IN TEHNOLOGIJAH

1.–4. oktober 1996, Kongresni center, Portorož, Slovenija

48. POSVETOVANJE O METALURGIJI IN KOVINSKIH GRADIVIH

4. POSVETOVANJE O MATERIALIH

16. SLOVENSKO VAKUUMSKO POSVETOVANJE

ZBORNİK – 1. 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 STEFAN, LJUBLJANA;
SLOVENSKO DRUŠTVO ZA MATERIALE; SLOVENSKO KEMIJSKO DRUŠTVO: SEKCIJI ZA
POLIMERE IN KERAMIKO; DRUŠTVO ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE**

Mednarodni znanstveni odbor

<i>T. Bell</i>	<i>School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, U. K.</i>
<i>H. Viehhaus</i>	<i>Max-Planck-Institut for Iron Research, Germany</i>
<i>P. B. Barna</i>	<i>Institute of Technical Physics, Budapest, Hungary</i>
<i>M. Milun</i>	<i>Institute of Physics, University of Zagreb, Croatia</i>
<i>P. J. Mc Guinness</i>	<i>Marmara Research Centre, Turkey</i>

Znanstveni odbor

<i>F. Vodopivec</i>	<i>Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana</i>
<i>M. Jenko</i>	<i>Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana</i>
<i>A. Križman</i>	<i>TF Univerza Maribor</i>
<i>J. Lamut</i>	<i>OOM, NTF, Univerza Ljubljana</i>
<i>S. Ažman</i>	<i>ACRONI, Jesenice</i>
<i>F. Grešovnik</i>	<i>Metal Ravne na Koroškem</i>
<i>D. Kolar</i>	<i>Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza Ljubljana</i>
<i>T. Malavašič</i>	<i>Kemijski inštitut Ljubljana</i>
<i>J. Gasperič</i>	<i>Inštitut Jožef Stefan, Ljubljana</i>

Organizacijski odbor

<i>M. Jenko</i>	<i>Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana</i>
<i>F. Vodopivec</i>	<i>Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana</i>
<i>M. Torkar</i>	<i>Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana</i>
<i>D. Steiner Petrovič</i>	<i>Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana</i>
<i>S. Kobe</i>	<i>Inštitut Jožef Stefan, Ljubljana</i>
<i>M. Žigon</i>	<i>Kemijski inštitut, Ljubljana</i>
<i>A. Pregelj</i>	<i>Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana</i>

Posvetovanje je finančno podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije

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

Nagrajeni mladi raziskovalci za najboljši raziskovalni dosežek predstavljen na
48. Posvetovanju o metalurgiji in kovinskih gradivih in
4. Posvetovanju o materialih na 16. Slovenskem vakuumskem posvetovanju,
Portorož 1.-4. oktober 1996

Mag. Matjaž Godec, dipl. ing. metalurgije, rojen 22. 6. 1961, je nagrajenec za področje kovinskih materiali. Na posvetu je predstavil delo: "Vpliv kositra na rekristalizacijo neorientirane elektro pločevine".

Študij metalurgije na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo v Ljubljani je zaključil oktobra 1987 z diplomom: "Difuzijska zapora TiN v mikroelektroniki". Svojo raziskovalno pot je začel v Iskri Mikroelektroniki. Pozneje se je zaposlil na Inštitut Jožef Stefan, kjer je maja 1992 zagovarjal magisterij iz področja karakterizacije titan silicidnih plasti.

Sedaj je zaposlen na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije, kjer pod mentorskim vodstvom doc. dr. Monike Jenko pripravlja doktorsko disertacijo. V času podiplomskega študija se je izpopolnjeval na Inštitutu za fiziko v Zagrebu. Leta 1996 je pol leta kot gostujoči znanstvenik delal na Max-Planck-Institute für Eisenforschung, Düsseldorf, v Nemčiji, na oddelku za fizikalno kemijo pri prof. J. H. Grabkeju.



Mojca Podlipnik, dipl. inž. kemije, rojena 9. 1. 1970 v Kranju, je nagrajenka za področje keramike. Po končani Gimnaziji v Kranju (tedaj Srednja šola pedagoške, računalniške in naravoslovno-matematične usmeritve) se je leta 1988 vpisala na Fakulteto za kemijo in kemijsko tehnologijo (tedaj FNT, Oddelek za kem. in kem. tehnologijo), Univerze v Ljubljani. Leta 1995 je diplomirala na smereh kemija in kemijsko izobraževanje. Istega leta se je zaposlila na Odseku za keramiko na Inštitutu Jožef Stefan in se vpisala na podiplomski študij kemije.



Robert Cvelbar, dipl. inž. stroj., rojen 28. 12. 1966 v Novem mestu, je nagrajenec za področje polimeri. Predstavil je delo: "Optimizacija merjenja lezenja viskoelastičnih materialov".

Leta 1985 je končal Srednjo šolo za strojništvo v Ljubljani. Študij je nadaljeval na Fakulteti za Strojništvo v Ljubljani ter ga marca 1992 končal na smeri Konstrukterstvo in gradnja strojev. Po diplomi je odšel na izpopolnjevanje na Lehrstuhl für Kunststofftechnik - LKT na Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Erlagen v Nemčiji. Jeseni leta 1992 se je vpisal na podiplomski študij. Od leta 1992 je redno zaposlen na Centru za eksperimentalno mehaniko na Fakulteti za strojništvo Univerze v Ljubljani kot strokovni sodelavec, od leta 1995 pa kot asistent za mehaniko. Sodeloval je pri več raziskovalnih in aplikativnih nalogah. Rezultate dela je predstavil v tujih in domači strokovni literaturi ter na kongresih. Trenutno raziskovalno področje dela je mehanika ter karakterizacija mehanskih lastnosti viskoelastičnih materialov.



5 KONFERENCA O MATERIALIH IN TEHNOLOGIJAH

1.-3. oktober 1997, Kongresni center GH Emona, Portorož, Slovenija

Na letošnji 5. Konferenci o materialih in tehnologijah, ki bo od 1. do 3. oktobra 1997 v Kongresnem centru GH Emona, v Portorožu bodo obravnavana področja kovinskih materialov, anorganskih materialov, polimernih materialov in vakuumske tehnike. Na konferenci bomo proslavili 65 letnico, dveh priznanih slovenskih strokovnjakov.

Prvi dan, 1. oktober 1997, bo posvečen *prof. dr. Dragu Kolarju* in bo s tem poudarek tega dela konference na področju anorganskih materialov.

V čast *prof. dr. Kolarju* bodo predavali najvidnejši tuji in domači strokovnjaki s področja anorganskih materialov, ki so obenem tudi njegovi dolgoletni sodelavci in prijatelji. Tuji predavatelji bodo *Prof.Dr.rer.nat. Dr. H.c.mult., Günter Petzow*, Max-Planck-Institut, Stuttgart, *Prof.Dr. Richard Brook* Chief Executive, EPSRC(Engineering and Physical Sciences Council), Swindon, Great Britain in *Prof.Dr. Robert Davies*, North Carolina State University, Department of Material Science and Engineering, Raleigh, North Carolina, USA.

V okviru vabljenih predavanj posvečenim anorganskim materialom bodo med domačimi vabljenimi predavatelji poleg *prof. dr. Draga Kolarja* še *prof. dr. Franc Vodopivec*, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, član Državnega sveta Republike Slovenije za področje raziskav in *prof.dr. Stane Pejovnik*, direktor Kemijskega inštituta Ljubljana.

3. oktober je namenjen *prof. dr. Jožetu Gasperiču* in področju vakuumske tehnike. Njegova osebna prijatelja in priznana tuja strokovnjaka s področja vakuumske tehnike in površin *Prof. Dr. Jose de Segovia*, Instituto de Fisica Aplicada, CETEF Madrid in *Univ. Prof. Dr. Rudolf Dobrozemsky*, Austrian Research Center Seibersdorf, bosta njegov jubilej počastila z vabljenimi predavanji. Poleg *prof. dr. Jožeta Gasperiča* bo med vabljenimi predavatelji še *doc.dr. Monika Jenko*, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana.

Prijavljenih je skupno okrog 120 prispevkov iz področij kovinskih materialov, anorganskih materialov, polimerov in vakuumske tehnike. Med aktivnimi udeleženci so tudi sestavljalci vladnega dokumenta *Strategija povečanja konkurenčne sposobnosti slovenske industrije*. Obravnavani bodo različni problemi s področja materialov, izsledki temeljnih in aplikativnih raziskav in razvoja ter tehnološki problemi in razvojni načrti podjetij. Večina del bo predstavljena v obliki postrov, med govorniki bodo poleg udeležencev iz tujine in gospodarskih vodstev še domači vabljeni ugledni raziskovalci in mladi raziskovalci. Dosedanje izkušnje kažejo, da so mladi raziskovalci sposobni, da v 10 minutah, kolikor je za vsakega na voljo v programu, zelo kakovostno predstavijo svoja dela. Najboljša dela mladih raziskovalcev bodo nagrajena.

Vsebina - Contents

IZBRANI PRISPEVKI, predstavljeni na 4. Konferenci o materialih in tehnologijah, Portorož, 1996 - SELECTED PAPERS presented at 4th Conference on Materials and Technology, Portorož 1996

Poslovno tehnični del - Managing Technical Part

Industrijska in tehnološka politika

F. Vodopivec 11

O ugodnosti ekonomskih kategorij odločajo tudi inženirji

Boniness of Economic Categories is also Influenced by Engineers

M. Mihelčič 15

ZNANSTVENI PRISPEVKI - SCIENTIFIC PAPERS

Kovine - Metals

Priprava nikljevih prahov v različnih reakcijskih medijih

Preparation of Nickel Powders in Different Reaction Media

J. Maček, A. Degen 25

Vpliv procesnih parametrov pri postopku thixocasting na mikrostrukturo zlitine AlSi7

The Influence of Thixocasting Process Parameters on the Microstructure of AlSi7 Alloy

R. Rudolf, A. Križman 29

Določevanje temperaturnega polja kontinuirano odlitih blumov

Definition of the Field Temperature of Continuous Cast Blooms

M. Jotanović, E. Pivić, D. Pihura 35

Projekcija θ - nov koncept obravnave lezenja

The θ Projection Concept - New Approach to Creep

T. Šuštar, B. Ule, M. Lovrečič-Saražin, T. Rodič 39

Visokotemperaturna stabilnost mikrostrukture hitro strjene zlitine Cu - Zr

The High Temperature Microstructure Stability of Rapidly Solidified Cu - Zr Alloy

I. Anžel, A. Križman 41

Anorganski materiali - Inorganic Materials

Structural Investigation of $Ba_{6-x}Ln_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ Isostructural Ce Compound

Strukturne raziskave Ce spojine, izostrukturalne s trdnimi raztopinami tipa $Ba_{6-x}Ln_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$

C. J. Rawn, D. Makovec, Z. Samardžija, D. Kolar 47

Raziskave vgrajevanja Pb^{2+} v keramiko na osnovi trdnih raztopin $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$

Studies of Pb^{2+} Incorporation in $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ Solid Solutions

M. Podlipnik, M. Valant, D. Suvorov 51

Priprava materialov na osnovi $LaCrO_3$ z zgorevalno sintezo citratno-nitratnega gela

Preparation of $LaCrO_3$ Based Powders by Citrate-Nitrate Gel Combustion

K. Zupan 55

Priprava Ni-YSZ kompozitnih materialov za visokotemperaturne gorivne celice

Preparation of Ni-YSZ Composite Materials for High Temperature SOFC

M. Marinšek, J. Maček 59

Electron Probe Microanalysis in Materials Characterization Karakterizacija materialov z metodami elektronske mikroanalize <i>Z. Samardžija, M. Čeh</i>	63
Polimeri - Polymers	
Psevdoživa radikalna polimerizacija Pseudoliving Radical Polymerization <i>M. Huskić</i>	69
Mehanizem nastajanja polimerne asimetrične porozne membrane z mokrim postopkom fazne inverzije Mechanism of the Polymer Asymmetric Porous Membrane Formation by Wet Phase Inversion <i>Č. Stropnik, L. Hausvald, V. Nežmah</i>	73
Strankoverižni tekočerkristalinični poliuretani Side-Chain Liquid Crystalline Polyurethanes <i>A. Mirčeva, N. Oman, M. Brecl, T. Malavašič</i>	77
Radikalna polimerizacija stirena in metilmetakrilata z bifosfinom Free Radical Polymerization of Styrene and Methylmethacrylate with Biphosphine <i>I. Poljanšek, T. Kozamernik, A. Šebenik</i>	81
Opredelitev mezofaz 4-$\{\omega$-[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi}-4'-nitroazobenzenov in ustreznih poliuretanov Characterization of Mesophases of 4- $\{\omega$ -[bis(2-Hydroxyethyl)amino]-Alkoxy}-4'-Nitroazobenzenes and Corresponding Polyurethanes <i>M. Brecl, T. Malavašič</i>	85
Viskoznost raztopin poliuretanov (PU) in PU-ionomerov Solution Viscosity of Polyurethanes (PU) and PU-ionomers <i>E. Žagar, M. Žigon, T. Malavašič</i>	91
Vpliv koncentracije kompatibilizatorja na mehanske lastnosti PP/PS mešanic Influence of Compatibilizer Concentration on Mechanical Properties of PP/PS Blends <i>G. Radonjič, V. Musil, M. Makarovič</i>	97
Vpliv mehčanja in premreženja naravnega kavčuka na dušenje vulkanizatov Effect of Softening and Crosslinking of Natural Rubber on Damping Properties of Vulcanizates <i>M. Gubanc, P. Munih, Z. Šušterič, A. Šebenik</i>	101
Vakuumska tehnika - Vacuum Technique	
Sputtering of Thin Films Naprševanje tankih plasti <i>J. Musil</i>	107
Študij Ni-Cr tankih plasti z elektronsko mikroskopijo Study of Ni-Cr Thin Films by Electron Microscopy <i>L. Irmančnik Belič, M. Remškar, K. Požun</i>	113
Primerjava vakuumske razplinjenosti in plazemske čiščenja kontaktnih materialov za elektronske sestavne dele Comparison of Vacuum Outgassed and Plasma Cleaned Contact Materials for Electronic Components <i>L. Koller, K. Požun, M. Bizjak, J. Leskovšek, D. Railič</i>	117

Uporaba polietersulfona za kapacitivni tankoplastni senzor relativne vlažnosti zraka Application of Polyetersulphone for Capacitive Thin Film Relative Humidity Sensor <i>K. Požun, L. Koller, L. Irmančnik Belič</i>	121
Varstvo okolja - Environment Protection	
Čiščenje onesnaženih zemljin in voda s kolonsko flotacijo Column Flotation in Soil Remediation and Waste Water Treatment Processing <i>A. Sešelj, J. Stražičar</i>	125
STROKOVNI PRISPEVKI - RESEARCH PAPERS	
Kovine - Metals	
Možnosti ugotavljanja velikosti napake in njene lege v materialu z ultrazvočno difrakcijo Possibilities for Defect Dimension and Position Identification in Material with Ultrasonic Time-of-Flight Diffraction <i>B. Godec, A. Černe, M. Vončina, Č. Remec</i>	129
Vpliv toplotne obdelave na statično nosilnost kotalnega stika The Influence of Heat Treatment on Static Load Carrying Capacity of Rolling Contact <i>K. Drobnič, I. Prebil</i>	135
Ročno obločno varjenje s hlajenjem oplaščene elektrode Manual Arc Welding with Cooling of Covered Electrode <i>J. Tušek</i>	139
Računalniško podprt merilni sistem pri preizkusih lezenja Computer Aided Creep Test Measuring System <i>A. Jaklič, B. Breskvar, B. Ule</i>	143
Segregiranje posameznih elementov v konti odlitkih visokoogličnega jekla Segregation of Some Elements in CC High Carbon Steels <i>D. Pihura, M. Jotanović</i>	147
Lastnosti aluminija Al 99,7 za izdelavo tub z udarnim brizganjem Characteristics of Aluminium Al 99,7 for Tube Production with the Impact Extrusion <i>T. Vasevska</i>	151
Sinergija v varilstvu Sinergy in Welding <i>J. Tušek, M. Suban, J. Tomc</i>	155
Anorganski materiali - Inorganic Materials	
Visokovredni betoni na osnovi domačih materialov High Performance Concrete Based on Local Raw Materials <i>J. Šelih</i>	159

Polimeri - Polymers

Priprava bromobutilne gume za farmacevtske namene

Preparation Bromo-Isobutylene-Isoprene Rubber for Pharmaceutical Applications

M. Matijašević, M. Mekuč 163

Akrilni sintani - nova generacija usnjarskih mastilnih sredstev

Acrylic syntans - New Generation of Leather Fatliquoring Agents

V. Črnilogar, I. Anžur, S. Orešnik, A. Gantar 167

Alkalno-silikatna reakcija v betonu

Alkali-Silica Reaction in Concrete

A. Mladenovič, N. Vižintin 173

Redni prispevek - Regular Paper

ZNANSTVENI PRISPEVEK - SCIENTIFIC PAPER

Kovine - Metals

Some General Considerations about an "Ideal" Ceramic Reinforcement for Structural Discontinuously Reinforced AIMC Composites Prepared by Liquid Metal Routes

O lastnostih "idealne" keramične ojačitve za kompozite na osnovi aluminija, pridobljene z livarskimi postopki

V. M. Kevorkijan 177

Industrijska in tehnološka politika

F. Vodopivec¹, IMT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

1 Kaj je?

Prepričan sem, da ni več razmišljajočega državljan, ki ni prepričan, da Slovenija potrebuje učinkovito industrijsko in tehnološko politiko in iz njiju izpeljano raziskovalno razvojno (RR) politiko vsaj iz dveh razlogov: zaradi doseganja zadostne stopnje rasti GDP, ki mora dosegati 6,5%, da se bomo v eni generaciji približali sedanji Avstriji, če bo ta država imela 2,5% rast, in zato, da se Slovenija ohrani kot suverena državna entiteta. Videti je kot da nekaterim vplivnim ekonomskim teoretikom in politikom še ni popolnoma jasno, kaj industrijska politika sploh je. Tako bi se dalo sklepati iz dejstva, da proglašajo tisto, kar je zapisano v dokumentu "Izhodišče in usmeritve gospodarske politike Slovenije", za industrijsko politiko, dokument pa je nekakšen splet analiz stanja gospodarskih in socialnih segmentov države, brez realnih napotkov, kako zadeve spremeniti ob upoštevanju dejanskega stanja in dejstva, da je v drugem členu ustave zapisano, upam, da ne zaradi lepega zvena, da je Slovenija pravna in socialna država. Pred leti sem zapisal, da je strategija gospodarskega razvoja sklop ukrepov, ki izhajajo iz realnih razmer in ustvarjajo pogoje za obstoj in rast segmentov gospodarskih dejavnosti, za katere je bolj kot za druge mogoče pričakovati na osnovi proizvodov, tehnološkega znanja in obstoječih trgov, da imajo realno možnost za trajen tržni uspeh.

Eno je, kar že obstaja in daje tržni proizvod in se mora zato stalno razvijati, da bi ohranilo ali povečalo svoj tržni delež, drugo pa je, kar bi lahko novega nastalo, ker so se pokazale realne tržne možnosti in se lahko uresniči z materialnimi in strokovnimi potenciali, ki so na voljo. In dalje sem v istem spisu zapisal: "iz gospodarskih težav bomo izplavali le, če bomo usposobili obstoječe nizke in srednje tehnologije za kakovostni in cenovni prodor na evropski trg, ne pa gradili razvoj in rast na tehnologijah in proizvodih, za katere nimamo pravih tržnih možnosti. To se je dogajalo v preteklosti, ko smo slepo posnemali bolj razvita okolja in doživeli prve velike neuspehe prav na področju visokih tehnologij"¹. Dokaz, da to stališče pridobiva na teži, so članki g. M. Kosa in L. Sočana o pomenu ohranitve velikih podjetij kot nosilcev tehnološkega in industrijskega razvoja. Potrditev te teze najdemo tudi v odgovorih na anketo o inovativnosti na Finskem. 197 podjetnikov je na vrsto vprašanj najbolj določeno dalo naslednje tri odgovore² na vprašanje, kaj vpliva na tehnološki razvoj in industrijsko rast:

- najbolj uporabljana tehnološka strategija je izboljšanje obstoječe tehnologije (80% pozitivnih odgovorov)
- zelo pomembna je strategija na osnovi novih izdelkov za obstoječe trge (78% pozitivnih odgovorov)
- boljša uporaba obstoječih inputov (81% pozitivnih odgovorov)

Temelj tehnološke in inovacijske politike so torej lahko le obstoječe proizvodnje, ki se morajo usposobiti za uspeh v novih tržnih razmerah. Zato je potrebno več vlagati v RR, ki mora biti usmerjen v zmanjšanje stroškov, povečanje kakovosti in povečanje produktivnosti s posodabljanjem proizvodnih naprav. S temi izhodišči je opredelitev industrijske in tehnološke politike preprosta, strokovna, vendar ne monodisciplinarna naloga, in ne apolitična.

Znani publicist R. Heilbroner³ namreč pravi, da ni mogoče imeti "nepolitične ekonomije". Zato ni nobenega opravičila za spanje slovenskih vlad in stroke v zadnjih štirih letih pa tudi ne za ideološko obarvane razprave o tujem kapitalu. Kar sami ne znamo, ne moremo ali nočemo in nas je sram priznati, vendar je potrebno, moramo pač prepustiti tujemu kapitalu. Sicer pa pospešene rasti GDP ni mogoče financirati popolnoma brez tujega kapitala⁴, še posebej, če se hočejo podjetja vključiti v velika predvsem evropska industrijska podjetja kot poddobavitelji. Zato so načelni odpori proti njemu izrazito čustveni.

Elementi industrijske politike so: izgradnja optimalne infrastrukture, prilagoditev sistema izobraževanja, podpora raziskovanja in inovativnosti, davčne olajšave, začasne zaščite posameznih segmentov industrije, uravnotežena vrednost domače valute, razumne bančne obresti⁵. Vsi ti elementi industrijske politike so v pristojnosti DZ in vlade, ki sta odgovorna za njihovo uresničitev, seveda, če hočeta ustvariti gospodarsko trdno in socialno stabilno državo.

J. Mayer-Stamer⁶ pravi, da industrijska politika obsega vse ukrepe, s katerimi je mogoče vplivati na industrijske strukture in imajo za cilj zmanjšati negativne vplive trga na narodno gospodarstvo. V času krize postanejo nujni prilagoditveni ukrepi v podjetjih za njeno obvladovanje. Industrijska politika je bila in je še danes eden od temeljev EU. Večina držav je sicer javno ne zagovarja, vendar pa jo izvajajo in se često ravna z močnim upoštevanjem velikih podjetij in potreb lokalnih skupnosti. Po istem avtorju se industrijska politika uresničuje na petih področjih: v tehnološki, regionalni in zunanjetrgovinski politiki ter politiki konkurenčnosti in standardizacije. Ni vprašanja: ali ja, ali ne industrijska

¹ Prof. Dr. Franc VODOPIVEC
Jamova 1
1000 Ljubljana

politika, temveč kakšna, dobra ali slaba. Pri majhnih narodih in državah ima industrijska politika še eno vlogo, je namreč ena od politik, potrebnih za ohranjanje državne suverenosti, s tem pa tudi dolgoročno ohranjanje jezika in kulturne samobitnosti.

2 Kaj se dogaja v Sloveniji?

Kaj se dogaja v Sloveniji, vemo. V drugi polovici leta 1995 in v prvi polovici leta 1996 industrijske rasti praktično ni, ker Vlada in NB nista hotele upoštevati pravočasnih opozoril gospodarstvenikov iz izvoznega sektorja, da z ukrepi v podjetjih ne morejo izravnati to-larske inflacije. V razgovoru, objavljenem v Delu - SP z dne 26.IV. 1996, je predsednik vlade te ukrepe obljubil, vlada pa jih je sprejela poleti. Vprašanje je, zakaj tako pozno? Je mogoče vlada potrebovala eno leto, da je do-jela, da so bila opozorila izvoznikov upravičena. Se je mogoče vlada šele sedaj zavedla, da mora Slovenija imeti neko realno industrijsko politiko in da brez rasti in-dustrije ni mogoče doseči zadostne rasti GDP.

Ravnanje vlade jemljem kot dokaz, da nima industrij-ske politike in, kar bi bilo še slabše, da se ne more dogo-voriti o njenih izhodiščih, dokler ne nastanejo skoraj ne-popravljive posledice, ki bi se lahko preprečile ali zmanjšale s pravočasnimi ukrepi. Ali se še zmeraj misli, da bo lastninjenje vse gospodarske probleme uredilo, čeprav primeri iz držav EU kažejo, da tudi pretežno pri-vatna industrija ne uspeva brez podpore dobre industrij-ske politike? Je v vladi še vedno mnogo posameznikov, ki smatrajo, da Slovenija mnogih sedanjih industrij ne potrebuje in da bo mogoče njihov propad lahko nadomestila s storitvami? Če so taki posamezniki, bi bilo ko-risno, da pogledajo statistične podatke o tem, kje nastaja GDP v državah EU, predvsem majhnih, in se zamisli nad dejstvom, da pomenijo industrijski proizvodi 80% slovenskega izvoza in da praktično ni izvoza storitev, razen prometa in turizma.

Ni nobenega dvoma, da je predvsem odsotnost razumne in realne industrijske politike, kot rezultat zmedenih in nerealnih konceptov gospodarskega razvoja v obdobju nekaj pred osamosvojitvijo in po njej, vzrok, da so se zaradi kratke "tranzicijske krize" zrušila mnoga podjetja in da so sanacije danes take, kakršne pač so. Na razvalinah podjetij so bile sanirane banke, katerih fan-tomsko premoženje, posledica neodgovornih investicijskih odločitev njihovih vodstev v preteklosti, je postalo javni dolg. Prav gotovo je to edinstven primer na svetu in prav neverjetno in nerazumno je, da je nastal tako velik javni dolg ob istočasni izgubi okoli 240.000 delovnih mest, predvsem v industriji, da imamo prometno infra-strukturo in energetiko v nezavidljivem položaju in da vsa preostala delovna mesta v industriji niso varna, ker dodana vrednost ni zrastle. Ne samo, da se nihče v poli-tiki in administraciji, ki je plačan, da ta vprašanja ureja, ne čuti krivega, tudi se ne čuti odgovornega za nastanek najmanj 20.000 delovnih mest letno, računajoč ob tem, da se do 10.000 delovnih mest sprosti zaradi upokojitev.

Leta 1996 se je na Univerzi in visoke šole vpisalo o-koli 17.500 študentov. Torej bomo čez pet let potrebovali najmanj toliko visokokvalificiranih delovnih mest.

Dokler nisem prebral razprave C. Gomeza in R.M. Ungerja "Naslednji korak"⁹, nisem bil prepričan, da se zadeve odvijajo po scenariju, ki je značilen za neoliberalizem. Vendar pa so me prepričala stališča, kot n. pr. "V praktični obliki se izkaže z vzdrževanjem nizkih obresti na notranje javne in zasebne prihranke, z zavračanjem politike rasti, s pasivnim sprejemanjem sorazmerne prednosti in s preračunljivim pristajanjem na brezmejno obrestne mere in precenjeno valuto v makroekonomski politiki. Raznoliki vidiki tega, kar lahko imenujemo ope-rativna različica neoliberalizma, imajo eno skupno točko, razkroj države kot dejavnika, ki izvaja strategijo nacio-nalnega razvoja". To in še marsikaj zapisanega se preveč dobro ujema z razmerami v Sloveniji, da ne bi bilo očitno, da se razmere dogajajo po ekonomskem modelu, preverjenem v Braziliji. Korisno bi bilo, če bodo novi nosilci politične oblasti članek prebrali predvsem zato, ker avtorja predlagata poti iz neoliberalizma, ki bi ob razumni presnovi bile uporabne tudi za Slovenijo, ne glede na to, da se po politični in gospodarski moči ter človeškem potencialu Slovenija ne more primerjati z Brazilijo, saj kot pišeta avtorja "Prava pot temelji na čimvečji vključenosti nacionalnih zmogljivosti. Poslan-stvo realističnega in pogumnega vizionarja je v tem, da uresniči vse potrebno in vsponbudi ljudstvo, da preseže razočaranja iz preteklosti". In neoliberalizem dosedaj v Sloveniji ni žel prav velikih uspehov, državljani pa smo na volitvah dokazali, da to vemo.

3 Kako iz zastoja?

Razumno izhodišče o tem, kakšen naj bo cilj industrij-ske in tehnološke politike primeren tudi za Slovenijo, je zapisal S. Garelli⁸: "V tej novi strukturi bodo postale velike družbe centri odličnosti in tehnološke ter uprav-ljalske inovativnosti. Čeprav ne bodo ustvarjale novih delovnih mest, bodo poskrbele za vzpodbudo (pull) za druge segmente gospodarstva. Podjetja bodo imela močno jedro ter široko periferijo, ki se bo spreminjala po velikosti in strukturi in se bo maksimalno prilagajala razmeram. V tej strukturi bodo postale prednosti (assets) sposobnost upravljanja s partnerstvom in mehka stran kompetitivnosti ob upoštevanju, da bo morala vsaka država pokrivati specifične stroške lastnih vrednot (opomba pisca: te so odvisne od stopnje kulturnega raz-voja, kjer se Slovenija lahko primerja le z evropskimi državami). Dalje piše: "Čedalje manj možnosti bo za znižanje cen na sektorju blue collars productivity, pač pa bo potrebno povečati vsaj za eno tretjino white collars productivity. Nesprejemljivo je na primer, da je potrebno za montažo osebnega računalnika 1,75 ure, da pride do kupca pa potrebuje ta računalnik 72 ur. Če pomislim na to, koliko potov in časa je potrebno za pridobitev lokacij-skega ali gradbenega dovoljenja, so rezerve tudi drugod.

Kakšna naj bo torej tehnološka politika za Slovenijo in kako jo oblikovati? Najprej, ni nobenega dvoma, da so nosilci tehnološke politike zadosti velika podjetja ali pa sinergistično povezane združbe podjetij. Če takih podjetij in združb v slovenski lasti ne bo, tudi slovenske industrijske in tehnološke politike ne bo. Podjetja v tuji lasti se bodo namreč ravnala po politiki lastnikov, ki se bo, ali pa ne, ujemala s slovensko. Odgovor, kje imamo najbolj realne možnosti tehnološke rasti, je v treh odgovorih finskih gospodarstvenikov, ki so navedeni v začetnem delu tega spisa, drugod so nam vrata kratko- in srednjeročno zaprta. Dokaz za to so bridke industrijske izkušnje iz mikroelektronike, računalništva in robotike.

V Sloveniji smo imeli v obdobju največje industrijske proizvodnje dobro razvite nizke in srednje tehnologije ter proizvode. Dokaz za to je hitra preusmeritev v izvoz, ki bi bila še bolj uspešna, če bi vodstva podjetij poskrbela za pravočasno posodabljanje proizvodnje, če zaradi pasivnosti in neodgovornosti vlad mnoga podjetja ne bi ugasnila ali se zmanjšala pod kritično velikost in če mnoge klasične tehnologije ne bi bile razvojno in raziskovalno podcenjene, vsaj od leta 1965 dalje. To in nespособna vodstva so bila vzrok, da mnoga, močno v izvoz usmerjena podjetja niso bila tehnološko in stroškovno konkurenčna ter so v izvozu ali celo v proizvodnji ustvarjala izgubo. Samo neznanje je lahko botrovalo prepričanju, da se bodo lahko stroški podjetja dovolj zmanjšali z zmanjšanjem števila zaposlenih in jih zato ne bo potrebno plačevati, ker jih bo prevzela država. Zgovorno je v tem oziru poročilo APPR o uspehu gospodarskih družb v letu 1995, kjer najdemo podatek, da so bile od celotnih stroškov podjetij bruto plače 16,6%, materialni stroški in zunanje storitve pa 70%. Sanacijski programi, ki tega niso upoštevali, pa tudi ne bilanc konkurence, so odpovedali, ali pa so bili po nepotrebnem predragi. Slovenija je zaradi neznanja ali neodgovornosti odločujočih ljudi iz politike, izgubila pomembne tehnologije in proizvode.

Temeljna naloga tehnološke politike je usposobiti obstoječe tehnologije za uspešen nastop na mednarodnem trgu, iz dobička teh proizvodov pa postopoma razvijati nove tehnologije in proizvode, kolikor to ni v domeni nadnacionalnih družb. Uporaba tujega kapitala je koristna, če le ne deluje nesprejemljivo in trg in kar je enako pomembno, omogoča, da se primeren delež RR odvijata v podjetjih na Slovenskem. Na obe politiki je namreč potrebno gledati tudi s stališča zaposlovanja mladih, katerih stopnja izobraženosti iz leta v leto raste.

Na katerih industrijskih segmentih bi danes v Sloveniji lahko nastale fleksibilne združbe podjetij, ki bi

ustrezale Garellijevemu modelu in sinergistično izkoriščale tehnološke možnosti, specializacijo ter vertikalno in horizontalno povezavo. Tako bi si majhna in srednja podjetja širše odprla vrata v izvoz. Take možnosti so na področju tekstilne, lesne, elektro, kemijske, prehranske in kmetijske ter celulozno-papirne industrije ter neželeznih kovin. Malokdo lahko razume razloge, zakaj se ne izkorišča vsa mogoča sinergija tehnološke povezave Impola in Taluma, ki imata povrhu še istega lastnika državni "Sklad za razvoj". Vprašanje je, ali si lahko še opomore industrija investicijske in energetske opreme, kjer smo imeli včasih prestižna Metalno in Litostroj. Farmaceutski sektor je danes uspešen, trdnost te uspešnosti bo na preizkusu, ko bodo okoliščine zahtevale, da se usmeri na zahodne trge v takem deležu kot druge industrije, ki so danes finančno manj uspešne tudi zaradi večje prisotnosti na zahodnih trgih. Proizvodnja delov za avtomobile in avtomobilov samih je večinoma v tuji lasti in Slovenija ne bi smela dovoliti, da nastanejo okoliščine, ki bi lastnikom opravičile zmanjšanje ali ustavitev proizvodnje. Kovinsko predelovalno industrijo bi kazalo povezati v koncern, podoben SŽ, in jo postopoma usmeriti v večjo porabo materialov, ki se rentabilno proizvajajo v Slovenskih železarnah.

Vse to pa se lahko uresniči samo pod pogojem, da se država in lastniki zavedajo, da ni obstanka, kaj šele napredka, brez kontinuirne inovativnosti in podobnih vlaganj v RR, kot v razvitih državah EU. Razumna tehnološka politika v sklopu pametne in ambiciozne industrijske politike lahko tudi pospešuje koncentracijo lastnine in nastanek večjih združb, ki bodo lahko samostojni subjekti na odprtem trgu, še več pa takih, ki ne bodo le obrobni deli programa nadnacionalk.

4 Literatura

- ¹ F. Vodopivec: Strategija oživljanja gospodarstva in razvoja, da ali ne; *Gospodarski Vestnik*, 9. maj 1991
- ² A. Leppälähti in M. Akerblom: *Industrial Innovation in Finland*, Central Statistical Office of Finland, 1991
- ³ D. W. Linden: Dismal days for the dismal science; *Forbes*, 22. april 1996, 65
- ⁴ B. Vodopivec: Financiranje gospodarske rasti; *Kapital*, 5. februar in 29. april 1996
- ⁵ F. Vodopivec: *Delo - Znanje za razvoj*, 15. julij 1992
- ⁶ J. Meyer-Stamer: *Industrijska politika v Evropski Uniji*. Stare dileme in nove opcije. Služba za pravne in analitične zadeve vlade R Slovenije, dok. ADS/96-1
- ⁷ W. Easterly in L. Pritchett: Wirtschaftliches Wachstum - ein Resultat des Zufalls oder guter Politik? *Stahl u. Eisen*, 114, 1994, 4, 31
- ⁸ S. Garelli: Is competitiveness unfair? *The World Competitiveness report*, 1994
- ⁹ C. Gomez in R. M. Unger: Naslednji korak, *rev.* 2000, 92/1996



MAASTRICHT-NL
21-23 april 1997

The 5th European Conference on Advanced Materials, Processes and Application 'EUROMAT 97' takes place 21-23 April 1997 at Maastricht, the Netherlands. The theme of the conference is:

MATERIALS, FUNCTIONALITY & DESIGN

Some 600 presentations in 8 parallel symposia will address metals (2), polymers, ceramics, functional materials, surface engineering, characterisation as well as design and production. The presenters come from about 50 countries. There are 9 Key-note lectures and 4 workshops. The conference is organised on behalf of the Federation of European Materials Societies (FEMS) by the Dutch Materials Association (BvM).

During the conference the Material Engineering Exhibition takes place at the same location, the Maastricht Exhibition and Congress Centre, MECC, at Maastricht. The exhibition will comprise some 500 m² and 150 participants.

EUROMAT 97 includes various competitions;

- The 'FEMS' European Material Medal;
- The Materials Science and Technology Prize, stimulation award for young (under 40) researchers;
- Material related photo competition (4 categories);
- Material related educational video /CD-i/CD-ROM competition (2 categories);
- Design competition for a 'changeable building intended for living and working in 2015'.

The conference is closed by an international plenary session on "Innovation by Materialtechnology". Besides the science- and technologyprogramme also a socialprogramme is organised.

O ugodnosti ekonomskih kategorij odločajo tudi inženirji

Boniness of Economic Categories is also Influenced by Engineers

M. Mihelčič¹, Fakulteta za računalništvo in informatiko, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Neskladje med družbenimi potrebami in zmožnostjo družbe, da jih zadovolji, nam ponazarja najbolj temeljni dejstvi gospodarskega življenja: redkost in izbiro. Izbira med možnimi vrstami pridobivanja dobrin za čim bolj popolno zadovoljitev potreb v družbi se opravi v različnih gospodarskih sistemih na različne načine, in to na podlagi ekonomskega (usklajevalnega) mehanizma. Pri tem nam produkcijska funkcija kot tehnično razmerje med proizvodnimi tvorci in proizvodom pokaže, koliko določenih dobrin je največ možno ustvariti z vsako možno kombinacijo proizvodnih tvorcev. Tisto, kar merimo kot stvarno rast nekega gospodarstva, imenujemo kosmati domači proizvod (KDP). Ta je skupaj s kategorijami narodnega dohodka oziroma čistega proizvoda kot delov KDP med najbolj udarnimi kazalci gospodarske moči vsake države, tudi Slovenije. Na narodnogospodarski ravni se prizadevanja za rast KDP osredotočajo na povečevanje proizvodnosti, števila in kakovosti delovne sile, vključno z znanjem oziroma informacijami, ter obsega kapitala. Del te rasti je povezan s povečanjem obsega vloženih proizvodnih tvorcev, kapitala in dela, preostanek pa je pogojen s tehnološkim napredkom in organizacijskimi izboljšavami. Pri iskanju najustreznejše vrednostno izražene produkcijske funkcije v procesih ustvarjanja je učinkovito sodelovanje ekonomistov in inženirjev odločilnega pomena za rast KDP.

Ključne besede: kosmati domači proizvod, poslovno premoženje, uspešnost

The imbalance between society's wants and its ability to meet these wants illustrates the most basic facts of economic life: scarcity and choice. Choice among the potential ways of providing goods for the best fulfilment of needs in a society is made in different economic systems in different ways and on the basis of an economic co-ordinating mechanism. Here, the production function as a technical recipe shows us what the maximum output of different goods is for each alternative combination of production factors. What is measured as the real growth of an economy is named gross domestic product (GDP). It is, together with national income and/or net product as parts of GDP, one of the most impressive indicators of the economic power of any country, including Slovenia. On the level of the national economy, efforts to increase GDP have been focused on increasing productivity, the number and skills of the labour force, including knowledge and/or information, and the volume of capital. Part of the growth is related to increases in these production factors, while the remaining part of growth is attached to technological advancements and organisational improvements. In searching for the most proper money expressed production function in production processes, efficient co-operation between economists and engineers is of significant importance for the growth of GDP.

Key words: gross domestic product, business assets, effectiveness

Pojmovnik ključnih besed:

ČISTE NALOŽBE: del povečanja obsega (in vrednosti) premoženja (v letu dni). Kosmate naložbe so podane z letnim obsegom povečanja proizvodjalnih sredstev ali kapitalskih zmogljivosti. Čiste naložbe so tako enake kosmatim naložbam, zmanjšanim za vrednost amortizacije.

KONČNI POSLOVNI UČINKI: dobrine, ki so v ekonomski celici pridobljene za končno (u)porabo (pri kupcih) in niso namenjene ponovni predelavi.

KOSMATI DOMAČI PROIZVOD (KDP): del v denarju izražene vrednosti končnih poslovnih učinkov, pridelkov, izdelkov in storitev, ustvarjena v mejah države, četudi so jo ustvarili tujci.

KOSMATI NACIONALNI PROIZVOD (KNP): del v denarju izražene vrednosti vseh končnih poslovnih učinkov, pridelkov, izdelkov in storitev, ustvarjena s premoženjem (državljanov opazovane) države, četudi ustvarjena v tujini.

NOMINALNI KOSMATI NACIONALNI PROIZVOD: ugotovimo ga z ovrednotenjem proizvodov ali

blaga in storitev po cenah, po katerih so bili prodani, in nato zmnožke seštejemo (v mednarodnih primerjavah ga poimenujemo tudi kot KNP v ameriških dolarjih, saj so cene, uporabljene za vrednotenje poslovnih učinkov, enake tistim v obdobju, v katerem so poslovni učinki prodani).

POSLOVNO PREMOŽENJE ali SREDSTVA: zgradbe, oprema, zaloge in druge stvari, pravice in denar v funkciji ustvarjanja bogastva; v bilancah stanja poslovnih sistemov je prikazano na aktivni strani, za razliko od virov sredstev (lastni kapital, nerazdeljeni dobiček, pasivne časovne razmejitev in različne vrste obveznosti do drugih virov), ki so prikazani na pasivni strani istega knjigovodskega dokumenta.

STVARNI KOSMATI NACIONALNI PROIZVOD: vrednost KNP, dobljena z ovrednotenjem prodanih poslovnih učinkov po cenah v nekem izbranem letu. V medletnih primerjavah kaže tako upoštevati leto, od katerega je minilo vsaj 5 let. V mednarodnih primerjavah je poimenovan tudi "KNP v stalni vrednosti neke uveljavljene valute, npr. ameriških dolarjih", saj so cene za ovrednotenje proizvodov in storitev stalne in se ne spreminjajo. Stvarni KNP torej upošteva vplive inflacije.

UČINKOVITOST: Biti učinkovit, pomeni delati stvari "prav". Učinkovitost je notranja značilnost sistema

¹ Prof. Dr. Miran MIHELČIČ
Fakulteta za računalništvo in informatiko
1000 Ljubljana, Tržaška 25

(zaprti sistemi), da izpolni zahtevano nalogo v določenem času, če deluje v določenih pogojih, in je funkcija razpoložljivosti, prilagojenosti in zmogljivosti (sistema); merimo jo z razmerjem med izločki in vložki; presojamo jo s tehničnega, ekonomskega, organizacijskega in drugih vidikov (izraba virov, proizvodnost, gospodarnost...).

USPEŠNOST: Biti uspešen, pomeni delati "prave" stvari oziroma dosegati postavljene cilje; uspešnost je zunanja značilnost sistema (odprti sistemi) in jo sistemu priznajo drugi. Merimo jo s stopnjo zadovoljitve potreb v najširšem pomenu (novi poslovni učinki, visoka stopnja zanesljivosti dobave, storitvena pripravljenost odprave napak, napreden odnos do naravnega okolja, humanizacija dela in odnosov ..).

1 Potrebe in dobrine

Življenje posameznika in različno organiziranih oblik družbene skupnosti zahteva zadovoljitev vrste potreb (osebnih, skupnih, splošnih, razvojnih) z določenimi dobrinami. Potrebe skušamo potešiti s koristnimi dobrinami. Nekateri zato trdijo, da je prva beseda iz ekonomskega besednjaka, ki se jo kaže naučiti, koristnost.

Dobrine za zadovoljevanje potreb so različne. So za razliko od potreb, ki so praktično neomejene, žal omejene. Delimo jih po več merilih. Za nas je najpomembnejša členitev tista na naravne dobrine, ki niso predmet gospodarjenja, in gospodarske dobrine, ki so predmet gospodarjenja. Zato se študij ekonomike na vseh ravneh usmerja - ob ustreznem razumevanju potreb - na vrednostno obvladovanje smotnosti procesov, s katerimi pridobivamo dobrine.

V razmerah redkosti in nezadostnosti dobrin ekonomska znanost na ravni družbe in poslovnega sistema uveljavlja smotnost pri izbiri najboljše različice za zadovoljitev (pravilno) izbranih ciljev. Neskladje med družbenimi potrebami in zmožnostjo družbe, da zadovolji te potrebe, nam ponazarja najbolj temeljni dejstvi gospodarskega življenja: redkost in izbiro (1; Ruffin, Gregory, 1990, str. 30). Z redkostjo imamo opraviti, ker želje ljudi presegajo družbeno zmožnost za njihovo zadovoljitev. Izbira je nujna, ker mora nekdo odločiti, čigave in katere potrebe naj bodo potešene. Z redkostjo imamo opraviti ne glede na to, ali gre za bogato ali revno družbo.

Iz razmerja med izidi in vložki izvira izhodiščni vzvod ekonomske dejavnosti. Zaradi nujnosti medsebojnih stikov pri pridobivanju dobrin gre pri procesu gospodarjenja za odstranjevanje ne le naravnih, ampak tudi družbenih ovir. Potreba po odstranjevanju teh ovir je, zgodovinsko gledano, naraščala s prostorsko širitvijo blagovnega gospodarstva. S povezavo gospodarskih enot znotraj državnih meja se je razvijalo narodno gospodarstvo. Moč narodnega gospodarstva in s tem tudi sposobnost države za zadovoljevanje potreb v državi je odvisna od rezultatov gospodarjenja in s tem poslovanja vseh poslovnih sistemov, zlasti pa podjetij.

2 Ekonomski okvir nastajanja dobrin in produkcijska funkcija

Zaradi ohranjanja in širjenja (zadovoljevanja) potreb se delni procesi nastajanja dobrin, njihove delitve, menjave in porabe stalno obnavljajo, celo v razširjenem obsegu, zato govorimo o obnovitvenem ali reprodukcijskem procesu, ki ga lahko opazujemo tako znotraj posamezne ekonomske celice kot na ravni družbe kot celote. V državi kot predstavnici organizirane družbe je potrebno s ciljem uspešnega obnovitvenega procesa usklajevati gospodarske in druge dejavnosti. Pri tem je treba dati (prave) odgovore na temeljna ekonomska vprašanja, ki so med seboj povezana, in sicer:

1. Kaj bo ustvarjano v družbi in v kakšnih količinah; gre za izbiro med različnimi možnimi prihodnjimi dobrinami ter njihovimi konkretnimi količinami. Tako se že odloča v največji meri tudi o tem, katere potrebe in koliko bodo zadovoljene, saj predstavlja sposobnost ustvarjanja praviloma tudi količinske in kakovostne omejitve za porabo.
2. Za koga bodo dobrine ustvarjene oziroma pridobljene, kdo in koliko bo sodeloval v prilaščanju koristi od ustvarjenih dobrin - tu gre za vprašanje razdelitve "proizvoda" med skupine in posameznike.
3. Kako bodo dobrine ustvarjene oziroma pridobljene, kdo jih bo pridobival, s kakšnimi sredstvi ter po kakšnem tehnološkem postopku; za posamezno ekonomsko celico je izbira tehnologije sorazmerno omejena, zlasti v sodobnih gospodarstvih. Vključevanje ekonomske celice, npr. podjetja, na svetovni trg zahteva namreč ustrezno konkurenčno sposobno tehnologijo. Z vidika gospodarstva države pa je izbira dosti širša, saj gre za odločitev za konkretne tehnologije, še bolj pa za sestavo ustvarjanih poslovnih učinkov, torej za izbiro (in spodbujanje) določenih dejavnosti, ki imajo v meddržavnih primerjavah določene prednosti oziroma so vsaj najprimernejše za tekmo na svetovnem trgu glede na razpoložljivo sestavo proizvodnih tvorcev (zemlja, proizvodna sredstva, delovna sila).

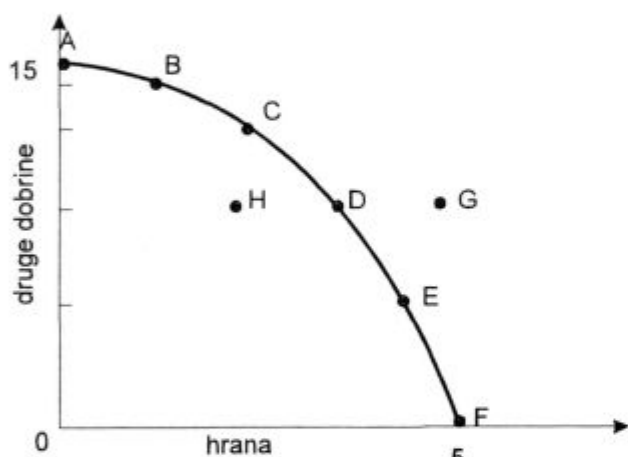
Izbira med možnimi vrstami pridobivanja dobrin za čim bolj popolno zadovoljitev potreb v družbi se opravi v različnih gospodarskih sistemih na različne načine in to na podlagi ekonomskega (usklajevalnega) mehanizma. Vse razpoložljive proizvodne tvorce (z naravnimi viri vred) kaže ob takem cilju razporediti med različne dejavnosti sorazmerno intenzivnosti potreb v družbi po poslovnih učinkih teh dejavnosti. To razporejanje poteka - če predstavimo obe skrajnosti - bodisi po vnaprejšnjem načrtu za družbo kot celoto ("totalno planiranje"), bodisi na podlagi odločanja v vsaki enoti nastajanja blaga posebej. V teh enotah upoštevajo določene informacije, ki jih posreduje trg kot druga oblika usklajevalnega mehanizma.

Problem izbire glede ustvarjanja lahko statično, v danem trenutku, ko družba razpolaga z določeno količino in sestavo proizvodnih tvorcev, ponazorimo poeno-

stavljeno, če upoštevamo le dve možni skupini dobrin (npr. hrano kot prvo, vse ostale dobrine pa kot drugo skupino), v obliki transformacijske krivulje oziroma krivulje različnih možnosti nastajanja. Ta krivulja nam pokaže največje možne količine teh dveh skupin dobrin, ki so v nastajanju dosegljive ob popolni izrabi razpoložljivih proizvodnih tvorcev. Če povzamemo primer takšne transformacijske krivulje po Samuelsonu, dobimo naslednjo lestvico izbirnih možnosti nastajanja:

Preglednica 1: Prikaz izbirnih možnosti nastajanja dveh skupin dobrin
Table 1: The alternatives of production of the two groups of goods

alternativne možnosti	enote hrane	enote drugih dobrin
A	0	15
B	1	14
C	2	12
D	3	9
E	4	5
F	5	0

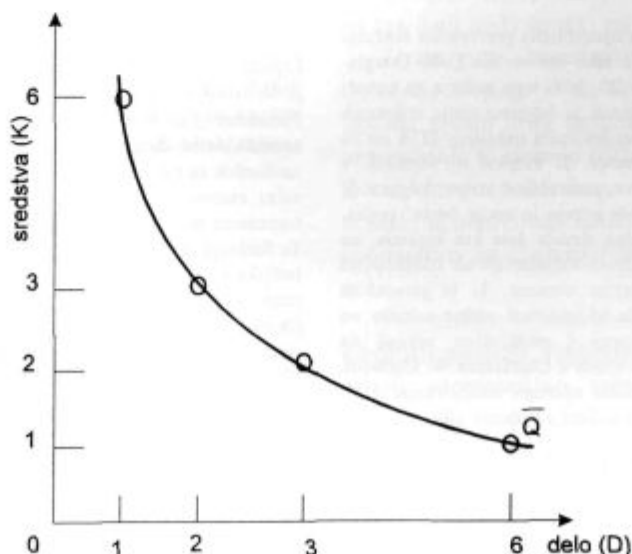


Slika 1: Transformacijska krivulja izbire med nastajanjem hrane in drugih dobrin v gospodarstvu

Figure 1: The transformation curve of choice between the production of food and other goods in economy

sredstva	6	3	2	1
delo	1	2	3	6

$Q = f(D, K)$
Q - določena (izbrana) količina proizvoda



Slika 2: Produkcijska krivulja pri nastajanju izbrane količine neke dobrine

Figure 2: The production curve of the chosen quantity of the particular good

Te možnosti lahko vrisemo v koordinatni sistem kot transformacijsko krivuljo. Krivulja nam ponazarja največje možne količine nastajanje obeh skupin dobrin v državnem gospodarstvu za vsako kombinacijo razmestitve razpoložljivih tvorcev med dve dejavnosti, v katerih te dve skupini dobrin nastajata.

To seveda pomeni, da na **sliki 1** ne moremo izbrati kombinacije G, čeprav bi si jo z vidika zadovoljevanja potreb želeli, saj desno od točke D (torej večjo količino hrane ob enaki količini drugih dobrin) ni možno ustvariti. Seveda pa lahko ustvarimo kombinacijo dobrin v točki H. Toda v tem primeru proizvodni tvorca niso (povsem) izrabljeni (ali uporabljeni) na najbolj učinkovit način; priča smo določeni ravni njihove nezaposlenosti ali nesmotni uporabi tvorcev. Isto gospodarstvo bi namreč lahko z boljšo izrabo tvorcev ustvarilo več (npr. katerokoli kombinacijo dobrin na krivulji na loku med točkama C in D) ene dobrine ob nezmanjšanjem ali celo nekoliko povečanjem ustvarjanju druge. S tem bi seveda bolje zadovoljili potrebe v družbi.

Če zanemarimo vprašanje, za koga ustvarjamo, saj nas bi to dodobra popeljalo v problematiko delitve in porabe, pa si kaže ob takem ciljnem občinstvu nedvomno postaviti vprašanje, kako. Največja dosegljiva količina dobrin v nekem obdobju (ustvarjanje vedno zahteva določen čas) je pri tem podana:

- z razpoložljivim obsegom proizvodnih tvorcev
- z metodo ali načinom (tehnologijo, tehniko in organizacijo) uporabe, kombiniranjem proizvodnih tvorcev.

Če predpostavimo, da smotrne enote ustvarjanja (ekonomske celice) uporabijo najboljše možne metode ustvarjanja, potem nam produkcijska funkcija* kot tehnično razmerje med proizvodnimi tvorca in proizvodom pokaže, koliko je določenih dobrin največ možno ustvariti z vsako možno kombinacijo proizvodnih tvorcev.

Vzemimo za primer, da je določeno (enako) količino izbrane dobrine možno ustvariti z različnimi kombinacijami dveh proizvodnih tvorcev. Ti nastopajo v kombi-

nacijah 1, 2, 3 in 6 pri enem in drugem proizvodnem tvorcu (delovna sredstva ali "kapital", delo).

Naslednji korak pri odločitvi, s katero kombinacijo dveh proizvodnih tvorcev se bomo lotili ustvarjanja izbrane količine te dobrine, je povezan s ciljem, da izberemo kombinacijo, ki zagotavlja to ustvarjanje z najmanjšimi stroški. Iz tega pa sledi, da je izbira najbolj primerne kombinacije odvisna le od tehnične učinkovitosti proizvodnih tvorcev, ampak tudi razmerja cen proizvodnih tvorcev, po katerih ekonomska celica te tvorce nabavlja.

Tvorce oziroma njihove vložke v dano kombinacijo ustvarjanja poslovnih učinkov kaže razčleniti glede na to, kako se spreminjajo v času. Tvorcu oziroma prvini poslovnega procesa bomo dali značaj stalnosti, če se v obdobju ustvarjanja njegova količina ne more spreminjati, in značaj spremenljivosti, če se njegov obseg lahko spreminja. Na pojem stalnosti ali spremenljivosti seveda vpliva časovna razsežnost, saj s podaljševanjem opazovanega obdobja lahko prihaja do sprememb v kombinacijah. V sami analizi ustvarjanja in analizi stroškov pri tem razlikujemo med (primerjaj: 2; Rebernik, 1995, str. 76):

(1) zelo kratkim rokom, kjer gre za časovno obdobje, v katerem ne moremo izvesti nobene spremembe v kombinaciji prvin in so torej vsi vložki stalni

(2) kratkim rokom, kjer gre za časovno obdobje, v katerem lahko nekatere vložke prilagajamo oziroma spreminjamo (npr. delovne predmete) in je torej najmanj en vložek spremenljiv

(3) dolгим rokom, kjer gre za časovno obdobje, ki je dovolj dolgo, da lahko spremenimo vse stalne in spremenljive vložke, s katerimi razpolaga ekonomska celica.

3 Nekaj iz zgodovine produkcijske funkcije pri nas

A. Bajt (3; 1969, str. 430) je ugotavljal (P_k = proizvod, merjen s tekočimi tržnimi cenami; P_n = proizvod, merjen z normalnimi /produkcijskimi/ cenami), da je bil

* Najpreprostejša in še vedno najširše uporabljena proizvodna funkcija v neoklasični makro teoriji delitve je tako imenovana Cobb-Douglasova funkcija. Le-ta je bila razvita v 20. letih tega stoletja na osnovi ugotovitev Paula H. Douglasa. Opazoval je časovne serije indeksnih števil za delo, kapital in učinek v predelovalni industriji ZDA ter za ameriško zvezno državo Massachusetts. Ti indeksi so naraščali v modelih logaritmično izraženih premic, naznačujoč stalne dolgoročne stopnje rasti. Serije "kapitala" so rasle hitreje in serije "dela" počasneje. Serije "učinka" so bolj dosledno sledile delu kot kapitalu, ne glede na to, če je bil slednji opredeljen z vključitvijo ali izključitvijo obratnega kapitala. Iščoč matematični obrazec, ki bi povzel ta razmerja, s katerim bi bilo mogoče vključevati stalne odnose na lestvici (linearna istovrstnost) skupaj s padajočimi odnosi na posamične vložke, je Douglas stopil v stik s Charlesom W. Cobbom, matematičnim strokovnjakom. Rezultat njunega sodelovanja je bil obrazec, ki je postal standard. Ta se z našimi oznakami glasi:

$$x = x_0 a^\alpha b^{1-\alpha} \text{ ali } \log\left(\frac{x}{b}\right) = \log x_0 + \alpha \log\left(\frac{a}{b}\right)$$

v Douglasovih oznakah pa:

$$P = b L_k C^{1-k} \text{ ali } \log\left(\frac{P}{C}\right) = \log b + k \log\left(\frac{L}{C}\right)$$

v Jugoslaviji ob danem sistemu delitve le manjši del družbenega proizvoda P_k (v glavnem le tisti, ki gre za obresti na trajne in začasne kredite) odvisen od sredstev. Ker je bistvo produkcijske cene prav močna odvisnost proizvoda P_n od velikosti sredstev - s (červavno niso, kot vemo, izražena v izračunu produkcijske cene na enak način kot v Cobb-Douglasovih produkcijskih funkcijah), je razumljivo, da vrednost količnikov s (po Douglasu: $1 - k$) naraste, če preidemo od P_k na P_n . Gospodarjenje s sredstvi v našem gospodarstvu je bilo prav zaradi takšnega načina delitve družbenega proizvoda izjemno slabo, saj so jih celo v teoriji neredko šteli za proste dobrine.

Tudi Frankovič (5; primerjaj: 1973, str. 8-18) je bil mnenja, da se ustvarjeni dohodek industrijskih podjetij niti približno ni pravilno delil na proizvodna tvorca. Delo je nedvomno prispevalo v jugoslovanskem povprečju manj k oblikovanju proizvoda, kot pa je bil njegov delež v razdelitvi proizvoda. Zaradi tega pa je bila tudi udeležba kapitala na ustvarjenem proizvodu manjša, kot je bil njegov prispevek. Uvedba neke družbeno dogovorjene cene za uporabo družbenega kapitala bi ta razkorak nedvomno lahko v veliki meri odpravila. S tem pa bi bili podani tudi temeljni pogoji za izenačevanje pogojev gospodarjenja, za približevanje načelu nagrajevanja po delu in - "last but not least" - tudi za bolj stabilno gospodarsko rast v daljši perspektivi.

Bajt (3; 1969, str. 432) pa je dalje ugotavljal, da se takratni družbeni proizvod - tega lahko približno enačimo z današnjim kosmatim domačim proizvodom - v jugoslovanskem gospodarstvu kot celoti vendarle ni delil (izključno) na podlagi samostojnih odločitev gospodarskih osebkov, t.j. trga, ampak načrtno, in sicer tako, da je bil delež sredstev (akumulacija s prodajnim davkom) bistveno večji, kot bi bil v gospodarstvu s samostojnimi odločitvami gospodarskih osebkov.

Ob tem, ko je bil delež akumulacije v razporeditvi večji, kot bi bil v gospodarstvu s samostojnimi

Prvine (x , a , b ali P , L , C) pomenijo "homogeniziran" učinek, delo in kapital, medtem ko so parametri (x_0 , α ali b , k) statistične stalnice, predpostavljeno pozitivne, prilagajene metodi najmanjših kvadratov. Parameter α ali k je, kot bomo videli, pravzaprav ocenjen makroekonomski delež dela. Najpreprostejša razlaga x_0 ali b je statistični zaobsežek za takšne sprejemljivke, kot so zemlja, ravnateljevanje, tehnični razvoj in (včasih) obratni kapital, kakor tudi za slabosti istovrstnosti temeljnih spremenljivk (x , a , b).

Ta funkcija je dala Douglasovim podatkom presenetljivo visoke korelacijske koeficiente. Prav tako značilen je bil vzorec odklonov med dejanskimi in izračunanimi indeksnimi številkami. Funkcija je v obdobjih nazadovanja na splošnem teoretično precejšnje dejanske učinke, označen s "prikrto nezaposlenostjo" dela (smatrano kot približno stalnim vložkom) in na splošno tudi osnovnega kapitala. Obratno, kakor bi nekdo pričakoval, je bilo na splošno res tudi v obdobjih razcveta. V takšnih obdobjih je bil izračunani učinek manjši kot dejanski, ker sta delo in kapital nastopala prekomerno in je inflacija zato včasih vodila k podcenitvi vrednosti kapitala. Uporabljajoč indeksne številke je bil parameter x_0 (Douglasov b) tesno blizu enoti (unity)" (4; Bronfenbrenner, 1972, str. 387, 388).

odločitvami gospodarskih osebkov, ni bilo daleč do opozorila, da je tako stanje za tendenčno opredeljeno učinkovitost gospodarstva več kot zaskrbljujoče. Šlo je za posledico razkoraka med prispevkom sredstev k družbenemu proizvodu (če bi ga opazovali v gospodarskih celicah) ter njegove udeležbe v njem. Ker je vodil ta razkorak k vedno slabšemu gospodarjenju s sredstvi (udeležbo in to "oplojeno" se je dalo lažje zagotoviti s povečanim številom delavcev), je to razkorak poglobljalo in začarani krog je bil sklenjen, saj smo se vse bolj dosledno odmikali od prisile smotrne izrabe proizvodnih tvorcev k doseganju ustreznih rezultatov.

V delitvi (čistega) dohodka bi morali po letu 1976 (do leta 1990) torej imeti vgrajene takšne modele, ki bi ta razkorak zmanjševali, s tem izboljševali gospodarjenje s sredstvi, pa obenem zaostrovali tudi ocene delovnemu prispevku. To pa nas obenem opozarja, da odprava problema slabega gospodarjenja s sredstvi v pogojih družbene lastnine nikakor ni bila enostavno rešljiva le z uvedbo (višje) cene kapitala (npr. obresti na sredstva), saj bi po tej logiki morali za doseganje večjega prispevka živega dela enostavno dvigniti nagrado za ta prispevek (plačo, osebni dohodek). Ob enakem rezultatu (in ob enakih stopnjah povečanja nagrad) ne bi bili priča nobenim kakovostnim spremembam. Rešitev je zato kazalo iskati v neenakih stopnjah rasti nagrade različnim proizvodnim tvorcem, večji gibljivosti proizvodnih tvorcev ali v spodbudnih prvinah prisile k boljši uporabi ali izrabi posameznih proizvodnih tvorcev ali v kombinaciji posameznih od teh orodij.

Znotraj takratnega družbenoekonomskega sistema je pot k postopni uveljavitvi takih sprememb ponudila zamisel o kategoriji (osebnih dohodkov na podlagi) minulega dela. Zanimivo je, da slovenski in drugi jugoslovanski ekonomisti, ki so sicer ugotavljali prenizko raven nagrade za tvorec kapital, niso nič kaj zavzeto sodelovali pri praktični izvedbi te zamisli, ki bi (1) škodljiv razkorak v delitvi dohodka na podjetniški in državni ravni vsaj do neke mere zmanjšala, in (2) ustvarila bolj naravne razmere za prehod v podjetniško-tržni sistem. Nakopičene ekonomske slabosti je zato v spregi z družbenimi napetostmi lahko preseгла samo vzpostavitev novega družbenoekonomskega sistema. Ta pa je v danih političnih razmerah z razdružitvijo Jugoslavije in razpadom enotnega trga vodila v Sloveniji tudi do hudega padca vrednosti družbenega proizvoda.

4 Učinkovitost proizvodjanja

K ustvarjanju kosmatega domačega proizvoda [$KDP = f(D, K)$] v državi največ prispevajo podjetja in tudi nekatere druge združbe, skratka poslovni sistemi, z uspešnim poslovanjem. Na narodnogospodarski ravni se prizadevanja za rast kosmatega domačega proizvoda osredotočajo na povečevanje proizvodnosti, števila in kakovosti delovne sile, vključno z znanjem oziroma informacijami, ter obsega kapitala. Ta omogoča določeno

raven financiranja in s tem tudi naložb v tehnologijo. Pri tem je popolna ekonomska učinkovitost v državi kot ekonomski celici dosežena takrat, ko so prvine v državi tako razporejene, da jih ni moč bolje zaposliti. To pomeni, da je izboljšanje položaja nekoga možno le na račun nekoga drugega. Poglejmo si, kako podobno naravnana prizadevanja potekajo v združbah.

Zasnova učinkovitosti ustvarjanja je pomembna zaradi redkosti dobrin, saj je treba omejene vire (inpute) čim bolje izkoristiti. Omenili smo že, da velja, da viri niso učinkovito izkoriščeni, kadar je možno z njihovo drugačno rabo narediti vsaj eno dobroto bolje, ne da bi drugo naredili slabše (ali manj) oziroma obratno, viri so učinkovito izkoriščeni, kadar z njihovo drugačno rabo ni mogoče narediti bolje niti ene dobrine, ne da bi pri tem naredili vsaj eno dobroto slabše.

Ker vselej obstaja več načinov za proizvodnjo določene dobrine ali več različnih kombinacij proizvodnih tvorcev za doseganje danega izida, zasnova učinkovitosti vključuje izbiranje med vrsto možnih alternativ. V zvezi s tem moramo (2; Rebernik, 1995, str. 73) ločevati troje pojmov, in sicer:

1. tehnološka (tehnična) učinkovitost, ki meri rabo vložkov s fizičnimi izrazi
2. ekonomska učinkovitost, ki meri rabo vložkov s stroškovnimi izrazi, ter
3. inženirska učinkovitost, ki govori o najmanjših potroških določene dobrine za dani izid.

Inženirska in tehnološka učinkovitost sta osnova ekonomske učinkovitosti, saj je le-ta odvisna tako od cen proizvodnih virov kot od njihovih potroškov. Tehnična učinkovitost torej zahteva takšne proizvodne procese, ki ob dani tehnologiji za dano raven izida ne trošijo več vložkov, kot je nujno. Po drugi strani pa ekonomska učinkovitost predstavlja proizvajanje z najmanjšimi stroški, saj je podjetje vključeno v ekonomsko učinkovito proizvodnjo tedaj in samo tedaj, kadar uporablja proizvodne vire (prvine) v odmerkih, za katere velja, da so (za dani izid) stroški na enoto izida najmanjši.

Z drugimi besedami: proizvodni proces je za določeno stopnjo izida ekonomsko učinkovit, kadar ne obstaja noben drug proces, ki bi ga lahko uporabili za proizvodnjo te stopnje izida po nižjih stroških (na enoto). Z narodnogospodarskega vidika to pomeni, da o ekonomski učinkovitosti lahko govorimo takrat, kadar je gospodarstvo na (zgornji) meji svojih proizvodnih možnosti.

Tehnološka učinkovitost je temelj ekonomske učinkovitosti podjetja. Podjetje, ki maksimira dobiček, ne bo nikoli prostovoljno izbralo takšnega proizvodnega procesa, ki "zapravlja" prvine poslovnega procesa. Če ima možnost proizvesti 100 enot izida z 10 enotami dela in 10 enotami kapitala, je jasno, da za teh 100 enot izida ne bo izbralo procesa, ki bi zahteval npr. 10 enot dela in 12 enot kapitala.

5 Vloga tehnološkega napredka pri povečevanju učinkovitosti

Gledano v celoti, si tehnološki napredek (primerjaj: 6; Rosegger, 1996, str. 20, 21) lahko predstavljamo kot čisto povečanje družbene zaloge znanja proizvodnih veščin, ki ga neko gospodarstvo (uspešno) uporabi v nastajanju novih dobrin. To povečanje le stežka merimo, lahko pa domnevamo, da vpliva na naravo in količino vložkov in izložkov, kakor tudi na razmerje med vložki in izložki. Tisto, kar merimo kot stvarno rast nekega gospodarstva, imenujemo kosmati domači proizvod (KDP). Če vidimo, da je le del te rasti povezan s povečanjem obsega vloženi proizvodnih tvorcev, kapitala in dela, lahko sklepamo, da je preostanek rasti nastal na temelju tehnološkega napredka (in organizacijskih izboljšav). Pri tem seveda ostaja odprto vprašanje, ali organizacijske izboljšave opazovati kot del tehnološkega napredka ali zunaj njega.

Z uporabo takega načina razmišljanja so številni raziskovalci ustvarili statistične razvide, s katerimi so dokazovali, da spremembe v tehnologiji dejansko vplivajo na precejšen del gospodarske rasti. V raziskavah te vrste pa so dobile "tehnološke spremembe" nekoliko čudno vlogo. Gre za to, da jim je bilo prisojeno toliko deleža k povečanju rasti, kolikor se ga ni dalo razložiti z drugimi spremenljivkami. Če stvar pogledamo še nekoliko drugače, vidimo, da je tehnološkim spremembam dana preprosto vloga časovne razsežnosti. Kritiki so nakazali vrsto problemov, povezanih s takim načinom razmišljanja. Prvič, povečanje v obsegu kapitala ne more biti ločeno od tehnološkega napredka, razen če naj bi ves ta napredek bil neutelešen. Drugič, preprosto vštevanje ljudi kot nosilcev delovne sile ali delovnih ur ne odseva sprememb kakovosti vložnega dela v času. Tretjič, celo če se izognemo tem ugovorom, ostanemo soočeni z dejstvom, da je nepojasneni del rasti izložka nastal zaradi dejavnikov, ki nimajo ničesar opraviti s tehnološkim napredkom. Tako npr. institucionalne spremembe, kot so spremembe v zakonodaji in predpisih, lahko prispevajo k povečanju učinkovitosti gospodarstva in s tem k povečanju celotnega učinka.

Vsaj še eno pomembno vprašanje zadeva celotne učinke tehnološkega napredka. Ob predpostavki, da prispeva k izložku in rasti dohodka, se vprašajmo po njegovem učinku na porazdelitev dohodka. Ob nekaterih kratkoročnih nihanjih statistika pokaže, da se povečanje v stvarnem dohodku bolj ali manj sorazmerno porazdeli po vseh segmentih družbe, kar pomeni, da se porazdelitev dohodka po osebah v času le malo spreminja. Tehnološki napredek je povzročil revnim v letih okrog 1990 več dobrega v številnih državah kot leta 1890. Zato pa vseeno še ne kaže obravnavati tehnološkega napredka kot zdravilo za dohodkovno neenakost. Zato lahko rečemo, da so trditve velikih zagovornikov pomena tehnološkega napredka, ki pričakujejo, da bo tehnologija samodejno rešila družbene probleme, na splošno izraz pretiranih pričakovanj. Ne smemo namreč pozabiti, da je

tehnologija tudi eden od pglavitnih dejavnikov povečevanja potreb.

Številni ljudje se strinjajo, da napredek v tehnologiji pomeni za večino ljudi ne le napredek v merljivi življenjski ravni, ampak tudi v manj otipljivi "kakovosti življenja". Če zanemarimo dejstvo, da se ocene kakovosti življenja razlikujejo od posameznika do posameznika, bi bilo težko nasprotovati ugotovitvi, da dejansko uničenje bolezni, kot so otroška paraliza, možnost dolgih potovanj po nizki ceni ali enostavnost, s katero nas televizija neposredno vključuje v neko dogajanje kjerkoli po svetu hkrati na nek način pomenijo tudi korak nazaj v razvoju človeškega znanja. Ekonomistom pogosto očitajo brzdanje prevelikih navdušencev glede pomena tehnološkega napredka, toda ključ njihove ocene je utemeljen z ravnotežjem. Star rek, ki svari, da "ni ničesar takega, kot je zastoj kosilo", je sicer splošno znan in vendarle resničen. Ekonomika nas uči, da se lahko nekdo dokoplje do veljavne ocene le, če zna pretehtati koristi od neke aktivnosti v primerjavi s stroški zanjo. Tehtanje ali presoja pa seveda vedno vsebuje tudi sistem vrednot ali etiko konkretnega okolja presojevalca.

S problematiko ustreznih meril za presojo se srečujemo tudi v polju povezav med ravnijo vlaganj v razvoj tehnologije v posameznih industrijskih panogah in uspešnostjo podjetij v teh panogah. Obvladovanje teh meril bi na državni ravni omogočalo, da se z ustrežno industrijsko politiko na tehnološkem področju (beri: prenosom subvencij na izbrane projekte, ki ustrezajo načelom kakovosti in nacionalne relevance - narodno-gospodarski multiplikator) v kar največji možni meri pripomore k povečevanju kosmatega domačega proizvoda.

6 Novoustvarjena vrednost in kosmati domači proizvod ter njegovo ugotavljanje

Možnost zadovoljevanja potreb je v vsaki razviti družbi odvisna od denarno izražene novoustvarjene vrednosti, torej od dohodka. Ob tem, ko vemo, da je dohodek denarno izražena novoustvarjena vrednost, pa kaže opozoriti, da prihaja do razlike med novoustvarjeno vrednostjo in dejansko pridobljenim dohodkom že na ravni vsake države. Ta razlika se povečuje, ko gremo proti posamični ekonomski celici - poslovnemu sistemu, saj se vplivi okolja skozi neskladnost med ponudbo in povpraševanjem relativno bolj poznajo pri majhni kot pri veliki ekonomski celici - državi.

S ciljem ugotoviti, kako posluje gospodarstvo neke države, si vlade za ugotovitev izida gospodarstva v postopku računovodstva narodnega dohodka izberejo določene ekonomske velikosti. Za razumevanje velikosti narodnega dohodka in njegovega ugotavljanja, moramo najprej sprejeti dvoje temeljnih pravil, t.j. pravilo, da je $x + x = 2x$, in pravilo, da je enačba po določitvi pravilo.

Naj si to konkretno ogledamo na zgledih:

Pravilo 1: Potrošen tolar je tudi prejet oziroma zaslužen tolar. Vsak tolar, ki ga nekdo potroši, je hkrati to-

lar, ki ga nekdo zasluži. Iz tega sledi, da je vrednost celotne porabe enaka celotnemu dohodku.

Pravilo 2: Vsak nastali poslovni učinek je tudi kupljen (tako so tudi poslovni učinki, ki so ustvarjeni in ne prodani, obravnavani kot nabavljeni na zalogo v ekonomski celici, ki jih je ustvarila). Iz tega pa izhaja, da je celoten proizvod enak celotnemu obsegu prodaje (primerjaj: 7; Wessels, 1993, str. 60).

Narodno ali državno ali družbeno računovodstvo (Social Accounting ali National Accounting) ali makroekonomsko računovodstvo ali nacionalni računi (National Accounts) imajo dolgoletno tradicijo, saj njihovi začetki segajo v sedemnajsto stoletje. Takrat sta William Petty (1664) in G. King (1696) objavila prvi oceni irskega oziroma angleškega narodnega dohodka. Prve sodobne nacionalne račune sta objavila leta 1941 James Meade in Richard Stone, ki je prejel za svoje znanstveno delo na tem področju Nobelovo nagrado. Pomembna podlaga za razvoj teh računov je Leontijeva matrika ameriškega gospodarstva. Po pojavu te matrike se je sistem nacionalnih računov začel pospešeno razvijati, kar je še zlasti omogočil napredek računalništva. (primerjaj: 8; Hesen, 1996, str. 16)

Posamezne države zelo različno ugotavljajo kategorijo narodnega dohodka oziroma čistega proizvoda kot dela kosmatega domačega proizvoda (9; Mihelčič, 1996). Tega obravnavamo kot enega najbolj udarnih kazalcev gospodarske moči države. Nekatere vštevaajo vanj rezultate poslovanja tudi takih dejavnosti, kot so zdravstvo in šolstvo. Druge, npr. nekdanja Jugoslavija, pa so določile, da se izvirni dohodek združb, ki je v seštevku tvoril večji del narodnega dohodka, ustvarja in posledično ugotavlja samo v gospodarskih dejavnostih. Preostale, torej negospodarske dejavnosti pa naj bi bile v tem izvirnem dohodku udeležene na temelju svojega prispevka k izvirnemu dohodku.

O nadomestilu za ta prispevek smo v preteklosti govorili kot o izvedenem dohodku za večji del negospodarskih dejavnosti. Tega smo do leta 1990 določali v procesih svobodne menjave dela, njegovo sedanje in prihodnje (vsebinsko) mesto pa je (ob spremembah družbenoekonomskega sistema) predvsem v proračunu države. Proračun je tako tudi orodje za prerazporejanje dohodka med posameznimi področji v družbi, predvsem od njegovih neposrednih ustvarjalcev k njegovim posrednim ustvarjalcem (zdravstvo, šolstvo itn.), a tudi k čistim porabnikom, npr. za življenjske stroške umsko oziroma telesno hudo prizadetih državljanov.

Pri opredeljevanju izvedenega dohodka prek vsebine in obsega proračuna gre za izjemno pomembne družbene (ali državne) odločitve. Te se opirajo na ocene o potrebnem razvoju posameznih dejavnosti, financiranih iz proračuna. Še posebno izjemno mesto ima ob dogovorjenem obsegu posameznega področja v prihodnosti tudi samo ovrednotenje vloženih proizvodnih tvorcev v posamezni proračunsko financirani dejavnosti, predvsem ovrednotenje proizvodnega tvorca "delo". Zato kaže opozoriti na pomen kolektivnih pogodb za zaposlene v ne-

gospodarstvu, predvsem v zavodih t.i. javnega sektorja, čeprav se s kolektivnimi pogodbami srečujemo tudi v gospodarstvu. V teh pogodbah so namreč določene postavke plač ali postavke osebnih dohodkov iz opravljenega dela, vključno z nekaterimi nadomestili, za nosilce posameznih vrst delovne sile, navadno po izobrazbenih ali kvalifikacijskih stopnjah. Postavke plač zaposlenih v t.i. izstopajočih dejavnostih, kot so npr. transportna dejavnost v železniškem prevozu in zdravstvo ter šolstvo, imajo močan vzvodni učinek na plače vseh drugih zaposlenih.

S pomenom dohodka kot kategorije, ki naj bi v bivših organizacijah združenega dela pomenila temeljni smoter poslovanja z vrednostnega vidika, se je v nekdanji državi Jugoslaviji od leta 1975 do leta 1989 pretiravalo. Ob tem, ko je dohodek stopil v ozadje poslovnih prizadevanj podjetij, pa ostaja dohodek (ali izvedenka iz tega pojma) kot narodnogospodarska ali makroekonomska kategorija še vedno upoštevanja vredna. Pri ugotavljanju makroekonomskih kategorij nasploh pa se srečujemo z nekaterimi problemi, o katerih kaže v okviru tega gradiva povedati predvsem to, da poznamo tri glavne metode obračuna narodnogospodarskih kategorij (proizvodnje):

- proizvodno metodo: preko ovrednotenja porabljenih prvin ali proizvodnih tvorcev v sferi ustvarjanja bogastva
- dohodkovno ali stroškovno metodo: v sferi "dohodkov" ali zaslužkov, ki hkrati praviloma nastopajo kot stroški
- potrošno ali izdatkovno metodo: v sferi izdatkov.

Vse tri metode zahtevajo ustrezne razvide. Pri nas ima tradicijo predvsem proizvodna metoda, zato najprej na kratko prikažimo način ugotavljanja narodnogospodarskih kategorij po tej metodi. Temeljne kategorije obračuna kosmatega domačega proizvoda po tej metodi so:

- kosmata vrednost proizvodnje
- vmesna poraba
- dodana vrednost po dejavnostih
- korekcijske postavke dodane vrednosti.

Po dohodkovni metodi je kosmati domači proizvod predstavljen v obliki "dohodkov". Faza delitve tako nudi drugo oporišče za merjenje proizvoda. Ta se po tej metodi pojavlja kot rezultat seštevka "dohodkov" proizvodnih tvorcev in čistega presežnega proizvoda.

Z izdatkovno metodo merimo rezultate celotne proizvodnje, vključno z opravljanjem storitev, v fazi porabe in to preko spremljanja toka celotnih izdatkov. Ti pa nastopajo kot:

- osebna poraba
- kosmate naložbe
- javna poraba
- čisti izvoz (izvoz minus uvoz).

Narodni dohodek ali čisti proizvod ali (ožja) dodana vrednost tvori skupaj z amortizacijo - če zanemarimo korekcijske postavke - kosmati domači proizvod (gross domestic product). Če, poenostavljeno rečeno, h kos-

matemu domačemu proizvodu prištejemo še nekatere materialne stroške ali vmesno porabo, dobimo kosmato ali bruto vrednost domače proizvodnje. Uporaba računovodskih kategorij, za obračun kosmatega domačega proizvoda je v evropskih statistikah običajna. Pri tem pa se moramo zavedati, da je treba podatke o teh kategorijah bistveno popraviti, če želimo dobiti iz podatkov združb tudi ustrezne makroekonomske kategorije.

Kosmati ali bruto domači proizvod (BDP) kaže razlikovati od kosmatega ali bruto nacionalnega proizvoda (BNP). Pri prvem je upoštevana proizvodnja (v širšem smislu) vseh enot, ki poslujejo na ozemlju določene države, ne pa tudi proizvodnja enot preučevane države, ki poslujejo v tujini. Pri drugem pa so upoštevani tudi proizvodni rezultati na temelju domačega kapitala v tujini, vključeni pa niso proizvodni rezultati na temelju tujega kapitala na ozemlju države. V Sloveniji še ne ocenjujemo vrednosti kosmatega nacionalnega proizvoda, bil pa naj bi manjši od kosmatega domačega proizvoda.

Metodologija izračunavanja kosmatega domačega proizvoda (v angleščini: gross domestic product) v Sloveniji je istovetna z metodologijo, ki se uporablja v mednarodnih primerjavah. Ker pa je pri nas izračun kosmatega domačega proizvoda šele v fazi preučevanja in prvih korakov, je treba pri izkazanih podatkih upoštevati nekatere omejitve.

Omeniti kaže tudi to, da je v razvitih tržnih gospodarstvih dodobra uveljavljena tudi kategorija (ožje) dodane vrednosti (*value added*), ki jo lahko v marsičem enačimo z dohodkom. O njenem pomenu govori med drugim tudi davek na dodano vrednost (*value added tax*), ki je glavno davčno orodje v zahodni Evropi.

7 Nekaj podatkov o makroekonomskih kategorijah

Glede ustvarjenega obsega družbenega proizvoda v Sloveniji je vse do zdaj veljalo kot najuspešnejše predosamosvojitveno leto 1990, ko so po zahodni metodi ugotavljanja KDP naračunali 8671 tedanjih dolarjev na prebivalca. V maju 1996 nam je statistični urad (10; Delo, 5.5.1996) sporočil, da smo to raven v letu 1995 presegli in to celo bolj, kot so bili napovedovali načrtovalci in Banka Slovenije. Po uradovem računu je bil namreč lanski KDP na prebivalca Slovenije 9352 (v Avstriji 20.907, Italiji 19.536 in na Portugalskem 12.841) ameriških dolarjev. Bilo naj bi ga za 3,5% več kot leta 1994. Dodatni izračuni pokažejo, da je bil KDP na zaposlenega v Sloveniji v letu 1995 31.237 ameriških dolarjev.

Da bi dobilo gibanje vrednosti kazalca KDP v Sloveniji s primerjavo nekoliko večjo izrazno moč, naj povemo, da je bil ta (11; Kampuš, 1995, str. 177) /po tekočih cenah/ v letu 1990 6822, v letu 1991 pa 5133 ameriških dolarjev. V istih dveh letih so bile primerljive številke za Italijo 14946 in 16107 ameriških dolarjev, za Portugalsko 5010 in 5928 ameriških dolarjev in za Irsko 9668 in 9973 ameriških dolarjev.

Dodana vrednost industrijskih dejavnosti v stalnih cenah iz leta 1994 se je v primerjavi z letom poprej povečala za 5,4%, leta 1995 pa za 2,6 odstotka. Na drugi strani pa se je dodana vrednost v dejavnostih, ki opravljajo netržne storitve (zdravstvo, šolstvo), v letu 1994 povečala za 0,3 odstotka, v letu 1995 pa za 1,6 odstotka. Davki na uvoz in na proizvodnjo so se leta 1994 povečali za 7,4 odstotka, v letu 1995 pa za 11,5 odstotka, predvsem zaradi stvarnega povečanja uvoza izdelkov.

Ob navajanju dodane vrednosti kaže izpostaviti tudi velike razlike:

a) ki se pojavljajo pri dodani vrednosti na zaposlenega po posameznih panogah v industriji Slovenije (prednjačijo prehrabna, elektro, nekovinska in kemična industrija) in

b) med dodano vrednostjo, doseženo v posameznih industrijskih panogah v Evropski zvezi in Sloveniji; v Sloveniji dosegamo v povprečju le tretjino do dobre polovice dodane vrednosti v primerljivih panogah držav Evropske zveze (12, Stanovnik in Faleskini, 1996, str. 40-41).

Z življenjsko ravnijo pojmujeemo življenske razmere v najširšem smislu. Kosmati domači proizvod pa je le eden od kazalcev čiste ekonomske blaginje (NET Economic Welfare - NEW), ki se v nekaterih državah že uporabljajo za obračun. Zato moramo, kadar delamo primerjavo blaginje med državami, upoštevati poleg gospodarskih kazalcev, med katerimi sta KDP in KNP najpomembnejša, še ustrezne druge, socialne, kulturne in politične kazalce. Naj kot zgled navedem kazalce, kot so odstotek brezposelnih glede na delovno silo, število telefonskih priključkov na tisoč ljudi, onesnaženje - emisija CO₂ na osebo v tonah itn.

8 Ovire za vstop v panogo in izstop iz nje kot eden od zornih kotov ustvarjanja proizvoda

Gospodarstvo je živ organizem. Lahko je reči: "Smo za strukturne spremembe, saj nam bodo pomagale povečati kosmati domači proizvod!", težje pa jih je uresničiti. V zvezi s temi spremembami kaže zato posebej opozoriti na pomen zasnove sprememb, povezanih z ovirami za vstop in izstop iz panoge. Rečeno na sploh, dano podjetje, ki že posluje v panogi, želi preprečiti drugim podjetjem vstop v isto panogo. Kako lahko to stori. Naj navedemo nekaj načinov:

- pridobiti je treba patente, pravice do varovane intelektualne lastnine ali poslovne skrivnosti
- izrabiti je treba prednosti velikega obsega poslovanja, to je doseči nižje povprečne stroške s poslovanjem v večjem obsegu
- pridobiti je treba vlado za tako ureditev, s katero bo drugim podjetjem onemogočen vstop v panogo
- razviti je treba najboljšo tehnologijo take vrste, da bo drugim vzelo veliko časa, da jo uspejo posnemati
- razviti je treba najboljšo strategijo trženja in oglaševanja

- v panogi si je treba zagotoviti položaj v času, ko nastaja znanje na podlagi ukrepanja in poskusov, ali z drugimi besedami; s pravočasnim učenjem je treba znižati krivuljo stroškov prej, preden bi imel kdorkoli drug možnost vstopa v panogo
- treba je biti v poslu, če bi to povečalo stroške vašega kupca pri zamenjavi vas kot dobavitelja z drugim dobaviteljem.

To so vse ovire, ki jih lahko vzpostavite, da zadržite druga podjetja od vpletanja v vašo panogo.

Kot že vzpostavljeno podjetje se lahko soočite tudi z ovirami, ko bi želeli izstopiti iz panoge. Med njimi so naslednje:

- stroški odpustitve zaposlenih lahko v skladu s predpisi podjetja povzročijo stroške izplačil odpuščenim
- stroške prodaje opredmetenih sredstev
- stroške ureditve statusa (v nekaterih državah imamo opravka s stroški pridobitve mnenja inšpekcije, ki naj bi dokazovalo, da niste zažigali strupenih snovi na vašem zemljišču).

9 Kako si zagotoviti zdrave pogoje za gospodarsko rast?

Podatki za države, ki veljajo danes za zgled uspešnega razvoja po drugi svetovni vojni, na primer za Nemčijo, Korejo, Singapur, kažejo, da porast domačega varčevanja sledi gospodarski rasti in, kar je še bolj zanimivo, da je pomen varčevanja javnega sektorja pri povečevanju celotnega nacionalnega varčevanja velik. Naštete države imajo izrazito izvozno usmerjena gospodarstva in visoke devizne rezerve.

Študija OECD iz leta 1992 ugotavlja, da pričakovanih posledic reformskih posegov v nekdanjih socialističnih državah ne bo brez močnega povečanja domačega varčevanja. Slovenija pri tem ni izjema. Vsem željam po tujem kapitalu navkljub morajo te srednjeevropske in vzhodnoevropske države razrešiti ta problem, ki je na nek način podoben prvotni akumulaciji kapitala.

To priča o posebnosti varčevanja pglavitnih narodnogospodarskih sektorjev. Tega je potrebno osvetliti tudi zaradi iskanja odgovora na vprašanje, ali je lahko zgled naši gospodarski strategiji, ki zaradi majhnosti trga preprosto nima druge izbire kot popolno odprtost in izvozno usmerjenost, nesmotrnost izsiljenega spodbujanja gospodarske aktivnosti brez povečanja domačega varčevanja in krčenja realnega sektorja. Ti pogledi se skladajo s spoznanjem, da ni možno obravnavati plačnobilančnega problema neke države brez povezave s procesi varčevanja in investiranja, saj izvoz ne zahteva samo zadostne

količine blaga, temveč tudi ustrezno povečanje domačega varčevanja. (13; Borak, 1994)

Sektor podjetij mora prenesti poudarek na financiranje iz lastnih, pridržanih dohodkov. Obnovitev naložb zahteva stabilno in napovedljivo makroekonomsko okolje in povečevanje varčevanja ob danih obrestnih merah. Tuje varčevanje bo po vsej verjetnosti ostalo manj dostopno, zato je povečanje nacionalnega varčevanja nujnost. Soočenje s to zahtevo pa je seveda tudi soočenje s sistemom vrednot, ki je razvit v Sloveniji. Kdo in ali lahko da zanesljiv odgovor na vprašanje, v kolikšni meri so se slovenski državljani pripravljene odpovedati doseženi ravni zdravstvenih storitev ob "cenah", ki jih morajo kot posamezniki neposredno plačati, razvitemu sistemu kulturnih združb itn.?

Če nam bo uspelo - tudi ob takem soočanju - povečati domače varčevanje, pa se bo tako kot v "jugoslovanskih" časih še bolj odprl problem pravilnosti izbire naložb domačega (in tujega) kapitala. Tu pa bomo - vsaj v industrijskih panogah - brez učinkovitega sodelovanja ekonomistov in inženirjev že spet počeli napake, ki nas utegnejo zelo drago stati. Z usmeritvami iz Strategije gospodarskega razvoja Slovenije (14, 25.5.1995) si namreč pri naložbenih odločitvah ne bomo mogli kaj prida pomagati.

10 Literatura

- ¹ R. J. Ruffin, P. R. Gregory: *Principles of Microeconomics*, Harper Collins Publishers, ZDA, 1990
- ² M. Rebernik: *Ekonomika podjetja*, Gospodarski vestnik, Ljubljana, 1995
- ³ A. Bajt: Cobb-Douglasova produkcijska funkcija jugoslovanskega gospodarstva 1962, *Ekonomika revija*, 1969, 4, 423-433
- ⁴ M. Bronfenbrenner: *Income Distribution Theory*, Ber-Glad Service, Inc., Arlington Heights, Ill, 1972
- ⁵ V. Frankovič: Nekaj kvantitativnih izsledkov o nagrajevanju produkcijskih tvorcev v jugoslovanski industriji v razdobju 1962-1965 in 1968-1970, *Ekonomika revija*, 24, 1973, 1, 5-20
- ⁶ G. Rosegger: *The Economics of Production and Innovation*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1996
- ⁷ W. J. Wessels: *Economics*, Barron's, New York, 1993
- ⁸ T. Česen: Nacionalni računi in četrtletni BDP, *Gospodarski vestnik*, 28, 11.7.1996, 45, 16-17
- ⁹ M. Mihelčič: *Ekonomika poslovanja za inženirje*, Založba FE in FRI, Ljubljana, 1996
- ¹⁰ Lanski BDP: 9352 dolarjev na prebivalca, *Delo*, 5.5.1996, 3
- ¹¹ V. Kampuš-Trop: Problematika razumevanja bruto domačega proizvoda kot osnovnega kazalca gospodarske moči in življenjske ravni v Sloveniji, sugestije za prakso, *Organizacija*, 28, 1995, 3, 172-182
- ¹² P. Stanovnik, R. Faleskini: Ocena uspešnosti subvencij pri pospeševanju tehnološkega razvoja, *Raziskovalec*, 26, 1996, 2, 38-42
- ¹³ N. Borak: *Iskanje Guliverja ali kako preživeti*, Znanstveno in publicistično središče, Ljubljana, 1994
- ¹⁴ Strategija gospodarskega razvoja Slovenije - približevanje Evropi - rast, konkurenčnost in integriranje, *Poročevalec Državnega zbora Republike Slovenije*, 21, 1995, 19, 57-109



Obveščamo vas, da je izšla knjiga
Slovenska jekla - Jekla in železove litine.

Njen namen je olajšati prehod na nove evropske in slovenske standarde in oznake z možnostjo primerjav s sedaj že bivšim označevanjem jekel tako pri nas, kot v državah EU.

V knjigi je pregled slovenskih proizvajalcev jekel, jeklenih in železovih litin z njihovimi internimi oznakami.

Poleg oznak, standardov ter primerjav so podane tudi kemijske sestave, razvrstitve po skupinah, opis, lastnosti ter uporaba.

Jekla in litine so razvrščene po rastoči številki, indeks za iskanje pa je abecedni in pripelje uporabnika od oznake do številke jekla/litine.

Izdajo knjige je sofinanciralo Ministrstvo za znanost in tehnologijo.

Naročilnico lahko pošljete po pošti ali po faxu na številko: (0602) 23-013

**ZA LAŽJI PREHOD NA NOVE SLOVENSKE
IN EVROPSKE STANDARDE IN OZNAKE**
• register evropskih jekel in železovih litin
• primerjave oznak in standardov
• sestava, opis, lastnosti, uporaba
• proizvajalci, interne oznake

SLOVENSKE ŽELEZARNE  SLOVENIAN STEELWORKS



**ZA LAŽJI PREHOD NA NOVE SLOVENSKE
IN EVROPSKE STANDARDE IN OZNAKE**

- register evropskih jekel in železovih litin
- primerjave oznak in standardov
- sestava, opis, lastnosti, uporaba
- proizvajalci, interne oznake

SLOVENSKE ŽELEZARNE  SLOVENIAN STEELWORKS

1300 jekel
200 jeklenih litin
95 železovih litin

10000 primerjalnih oznak in pripadajoče številke standardov
EN, ISO, EU, UIC, SIST, DIN, SEW, JUS, BS, NF, SS, UNI,
UNE, GOST, JIS, UNS, AISI, SAE, ASTM

Proizvajalci:

Slovenske železarne: Acroni, Metal Ravne, Jeklolivarna Ravne, Valji Štore, in pa Litostroj - Tovarna ulitkov, TAM, Titan, Livarna Vezir Štore, Feralit Žalec, IMP Livar, Unior Livarna, ETA Cerkno, Livarna Vuzenica, WP, Livarna Nova Gorica.

Priprava nikljevih prahov v različnih reakcijskih medijih

Preparation of Nickel Powders in Different Reaction Media

J. Maček¹, A. Degen, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Nikljeve kovinske prahove s povprečno velikostjo pod enim mikrometrom smo pripravili z redukcijo nikljevih soli s hidrazinom kot reducentom v vodnem in nevodnih medijih. Z izbiro reakcijskih medijev (voda, etilen glikol, di- in trietanolamin) smo spreminjali povprečno velikost delcev ter druge značilnosti nikljevega prahu. Na potek redukcije/precipitacije in lastnosti končnega produkta smo vplivali tudi s spremembo koncentracije reaktantov, temperaturo reakcijske zmesi ter z izbiro izhodnih nikljevih soli. Produkte, t.j. nikljeve prahove z velikostjo od 0,1 do 1,25 µm in čistostjo 99,8%, smo analizirali s kemijsko analizo in vrstično elektronsko mikroskopijo.

Ključne besede: nikljevi prahovi, redukcija, precipitacija

Nickel metal powders were prepared by the reduction of the nickel salts with hydrazine as a reducing agent in aqueous and nonaqueous media. By the selection of the reaction media (water, ethylene glycol, di- and triethanolamine) and reaction conditions, the particle size, size distribution and other characteristics of nickel powders were determined. The course of the nickel metal powder reduction/precipitation and properties of the final product were also influenced by changing the concentration of the reactants, temperature of the reaction mixture and by the selection of different nickel salt precursors. The products, e.g. nickel powders with average particle sizes from 0,1 to 1,25 µm and up to 99,8% purity, were characterised by chemical analysis and SEM.

Key words: nickel powders, reduction, precipitation

1 Uvod

Kovinski prahovi so iskani materiali za različne industrijske aplikacije. Z razvojem postopkov sinteze prahov in uvajanjem novih produktov se njihova uporaba širi na manj znane, vendar perspektivne tehnologije. Največji porabnik kovinskih prahov je t.i. praškovna metalurgija. Nikljeve kovinske prahove uporabljajo tudi v mikroelektroniki, pri pripravi sintranih magnetov, pri izdelavi specialne keramike, v SOFC tehnologiji¹. Nikelj se uporablja tudi kot katalizator v organskih sinteznih reakcijah alkilacije, aromatizacije, hidrogenacije ter v Fischer-Tropschevi sintezi².

Težnja pri raziskavah metod in procesov za pripravo kovinskih prahov gre v smeri vedno manjših delcev s še bolj definiranimi lastnostmi. Obstaja veliko fizikalnih in kemijskih metod za pripravo kovinskih prahov z dimenzijami pod enim mikrometrom³. Pri kemijskih metodah gre za uporabo kemijskih reakcij z redukcijo različnih izhodnih snovi do kovine. Pri tem dobimo kovinske prahove v elementarni obliki ali v obliki zlitin ter v kristalinični ali amorfni obliki. Z izbiro sistema in reakcijskih pogojev lahko vplivamo na lastnosti produkta, kot so: povprečna velikost in porazdelitev velikosti delcev, navidezna gostota, stisljivost, sinterabilnost...³.

Med kemijskimi metodami, ki so primerne za pripravo kovinskega niklja se najpogosteje uporabljajo redukcija kovinskega oksida z vodikom ali ogljikovim monoksidom ter razpad organokovinskih spojin (kovinski kelatni kompleksi) v reaktivnih medijih⁴.

Lastnosti nikljevega kovinskega prahu so v veliki meri odvisne od lastnosti vseh komponent v sistemu npr. izhodne soli kovine, reducenta ter topila kot tudi od reakcijskih pogojev. Za poskus smo izbrali različne nikljeve soli hidrate (klorid, sulfat, acetat) v vodnem in nevodnih medijih (etilen glikol, di- in trietanolamin). Kot reducent smo izbrali hidrazin zaradi njegovih dobrih redukcijskih lastnosti in ker njegovi reakcijski produkti ne kontaminirajo dobljenega produkta⁵.

2 Eksperimentalno delo

Nikljeve kovinske prahove smo pripravili z reakcijo nikljevih soli s hidrazinom kot reducentom v različnih topilih. Uporabili smo vodo, etilen glikol (EG), dietanolamin (DEA) in trietanolamin (TEA). V primeru uporabe topil DEA, TEA in vode smo kot izhodno snov uporabili $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, v primeru EG pa $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Reakcije so potekale v 500 mililitrskem steklenem Pyrex reaktorju, ki je bil opremljen z vodnim hladilnikom, mešalom in termometrom. Pred reakcijo smo nikljevo sol raztopili v ustreznem topilu. Za primerjalne poskuse v vodi smo za redukcijo uporabili 24% raztopino hidrazinijevega hidrata ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Brezvodno raztopino reducenta, t.j. hidrazina, pa smo pripravili s termičnim razkrojem trdne hidrazido-ogljikove kisline ($\text{N}_2\text{H}_3\text{COOH}$) v reakcijskem mediju⁵. Vse kemikalije so bile p.a. kvalitete. Raztopino nikljeve soli smo segreti do 185°C (vodno raztopino do 100°C) in vanjo dodali raztopino hidrazina v istem mediju.

S spreminjanjem reakcijskih pogojev (začetna koncentracija nikljevih (II) ionov, različni dodatki hidrazina) smo vplivali na lastnosti nikljevih prahov.

¹ Prof. Dr. Jadran MAČEK
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
1000 Ljubljana, Aškerčeva 5

Nekaj minut po dodatku reducenta se je iz raztopine izločil črno-siv prah kovinskega niklja. Produkt smo odfiltrirali, sprali z acetonom ter sušili v vakuumskem sušilniku pri sobni temperaturi. Produkta smo analizirali s klasično kemijsko analizo (volumetrična titracija z EDTA) in SEM.

3 Rezultati in diskusija

Redukcija raztopin nikljevih ionov je lahko ena od metod za pripravo nikljevih prahov z določenimi lastnostmi. Uporaba organskega reakcijskega medija v veliki meri vpliva na potek poskusov in spremembe v fizikalnih in kemijskih lastnosti končnih produktov reakcij. Zamenjavo vode z organskim medijem sta narekovala predvsem dva razloga:

- širitev operativnega temperaturnega intervala za redukcijo in
- uporaba bazičnega reakcijskega medija.

Najvišja temperatura, ki jo lahko dosežemo v sistemih, kjer uporabljamo vodo kot reakcijski medij in ne uporabljamo povišanih tlakov, je le 100°C. Temperaturno območje se pri uporabi EG, DEA in TEA dvigne na 197, 268 in 335°C. Višja reakcijska temperatura vpliva na hitrost reakcije redukcije⁶.

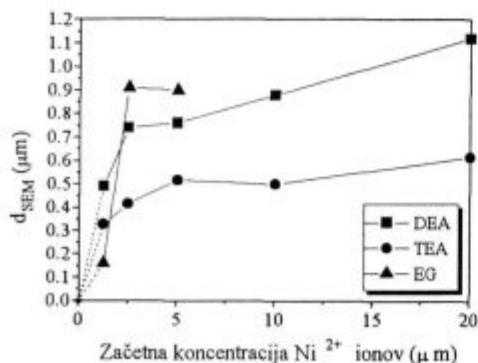
Reakcija med reducentom hidrazinom in kovinskimi ioni lahko poteče po naslednjih reakcijskih shemah⁵:



kjer pride do prenosa štirih, dveh ali enega elektrona. Kot je razvidno iz zgornjih reakcij, bodo te ugodneje potekale v bazičnem okolju, kar lahko zagotovimo z izbiro ustreznega organskega topila (pK_A).

Velikost in oblika delcev sta bila med ključnimi parametri, ki smo jih spremljali pri karakterizaciji produktov.

Na velikost primarnih nikljevih delcev smo vplivali s spreminjanjem začetne koncentracije nikljevih (II) ionov v raztopini od 1,25 do 20 g/l in enakim dodatkom hidrazina. Velikost primarnih delcev smo določali s SEM



Slika 1: Velikost delcev nikljevega prahu v odvisnosti od koncentracije raztopine

Figure 1: Size of the nickel powder particles vs. solution concentration

(Slika 1). Skupno reakcijam v vseh treh medijih je, da je velikost primarnih delcev v produktu funkcija uporabljene začetne koncentracije nikljevih ionov. Največja sprememba naklona krivulj, ki pomeni odvisnost velikosti delcev nikljevega prahu od začetne koncentracije nikljevih ionov, je opazna v koncentracijskem intervalu med 0 in 2,5 g/l. Nadaljnje povečanje koncentracije niklja ima bistveno manjši vpliv na povprečne velikosti primarnih delcev. Pri DEA dobimo prelom krivulj pri povprečni velikosti delcev 0,75, pri TEA 0,5 in pri EG 0,9 μm.

Velikost delcev niklja je močno povezana s potekom prve faze vseh precipitacijsko/kristalizacijskih procesov, t.j. nukleacije. V sistemu, kjer je na razpolago določena množina niklja se ob redukciji pojavijo kristalizacijska jedra in nanje se naloži preostala kovina do residualne koncentracije kovine⁷,

$$\frac{L_1}{L_2} = \sqrt[3]{\frac{N_2}{N_1}} \quad (4)$$

L₁ in L₂ pomenita velikost delcev produkta, N₁ in N₂ pa sta števili kristalizacijskih jeder. Število jeder je odvisno od sistema in pogojev. Reakcija redukcije niklja je pri dovolj visokih temperaturah reakcijskega medija razmeroma hitra. Redukcija v topilih DEA, TEA in EG poteče po nekaj minutah. Porazdelitev velikosti delcev, ocenjena na osnovi SEM, kaže na razmeroma enovite velikosti kovinskih delcev, kar je v skladu z LaMerovo teorijo⁸. Jedra nastanejo približno istočasno v ozkem časovnem intervalu (glede na celotni potek reakcije), nato pa zrastejo do končne velikosti delcev. Hitrost nukleacije je v določenem sistemu odvisna predvsem od začetne koncentracije oziroma začetnega prenasičenja⁹:

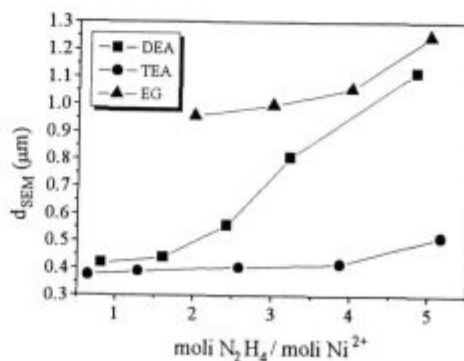
$$J = K_n c^n \quad (5)$$

J - hitrost nastajanja jeder (dN/dt)

c - koncentracija

K_n - konstanta, n - kinetični red nukleacije.

Pri intenzivnejši nukleaciji se kovina, ki se v sistemu reducira, porazdeli na večje število kristalizacijskih jeder, zato so njihove povprečne velikosti manjše. Ena od razlag lomljenja krivulj, ki kažejo odvisnost velikosti delcev od začetne koncentracije niklja, je da se s povi-



Slika 2: Velikost delcev nikljevega prahu v odvisnosti od dodatka reducenta

Figure 2: Size of the nickel powder particles vs. addition of reducing agent

šano izhodno koncentracijo kovine večja število jeder, ki glede na masno bilanco samega sistema omejuje končno velikost delcev. Upoštevati moramo, da lahko tako na število delcev v suspenziji kot tudi končno velikost produktov vplivajo tudi različni sekundarni procesi, predvsem aglomeracija delcev, zniževanje izkoristka redukcije kovine v bolj koncentriranih sistemih ipd.

Drugačne krivulje dobimo, če spreminjamo v reakcijski zmesi dodatke reducenta ob konstantni začetni koncentraciji nikljevih (II) ionov (5 g/l) (slika 2). Skupna značilnost za redukcijo v vseh treh reakcijskih medijih je, da povprečna velikost delcev s povišanim razmerjem reductent/kovina narašča. Pri nižjih prebitkih hidrazina dobimo pri DEA 0,4, TEA 0,35 in EG 0,95 μm velike primarne delce. Do večjega povečanja velikosti delcev pride pri DEA pri molskem razmerju reductent/kovina 2,5, ter 4 v primeru TEA in EG.

Pri večjem dodatku reducenta je izkoristek procesa boljši. Na jedra se iz raztopine naloži več kovine, kar je lahko razlog za povečevanje velikosti delcev z naraščajočimi presežki reducenta (izkoristek v DEA pri razmerju $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Ni}^{2+}$ 0,8 je 47,2%, pri razmerju 4 pa je 91,2%).

V naslednji seriji poskusov smo poskušali ugotoviti vpliv anionskega dela nikljevih soli na lastnosti produktov ter potek reakcije redukcije kovinskih ionov, ki je v literaturi že omenjen¹⁰. V ta namen smo uporabili soli $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v topilih DEA, TEA in vodi (tabela 1). Kot reductent smo v vseh primerih uporabili hidrazin v ustreznem topilu. Koncentracija kovinskih ionov (5 g/l) in dodatek reducenta (6,5 g/l) sta bila pri vseh poskusih konstantna. V vodi smo dobili kovinski nikelj le pri uporabi nikljevega (II) acetata, pri uporabi sulfata in klorida pa sta produkt trdna kompleksa s sestavo $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{SO}_4$ oz. $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{Cl}_2$, vijolične barve⁵.

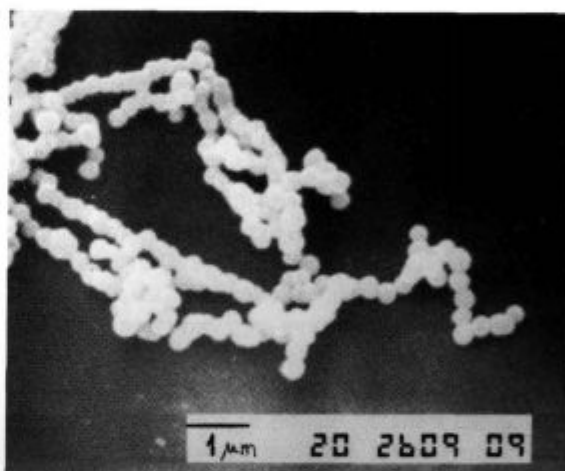
Tabela 1: Uporaba različnih nikljevih soli v DEA in TEA pri redukciji s hidrazinom

	Čistost niklja (%)		Izkoristek reakcije (%)		d_{SEM} (μm)	
	DEA	TEA	DEA	TEA	DEA	TEA
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	95,1	99,4	70,7	50,2	1,1	0,1
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	97,0	98,3	85,3	82,4	0,9	0,4
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	96,1	99,8	85,3	83,9	1,0	0,4

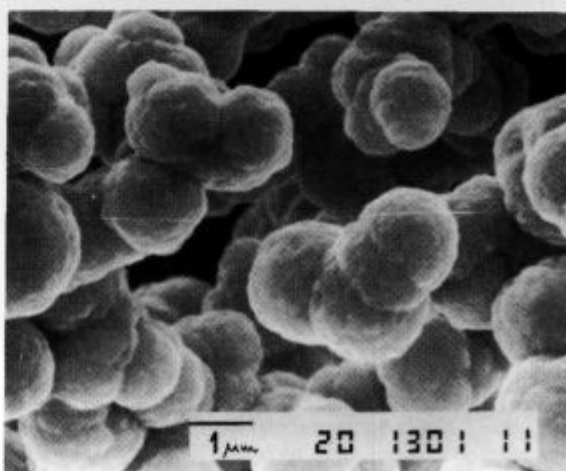
Uporaba različnih nikljevih soli (acetat, sulfat, klorid) v topilih DEA in TEA pokaže, da prisotnost različnih anionov vpliva na kemizme reakcij redukcije nikljevih (II) ionov s hidrazinom. Produkti, dobljeni v TEA, so zmeraj bolj čisti kot tisti v DEA. Čistost produktov lahko povežemo tudi z uspešnostjo spiranja končnih produktov. To lahko razložimo z večjo polarnostjo molekule TEA (3.57 D) v primerjavi z DEA (2.81 D)⁶. Z acetonom s površine nikljevih delcev bolje speremo bolj polarno topilo (TEA), ne moremo pa ga popolnoma odstraniti iz por v notranjosti zaradi površinske napetosti in viskoznosti preostalega reakcijskega medija. Etanolamine je

mogoče popolnoma odstraniti iz notranjih por produkta s segrevanjem v inertni atmosferi pri temperaturah, ki so nad vreliščem teh topil (268°C za DEA ter 335°C za TEA).

Izkoristek reakcije redukcije je zmeraj pri uporabi topila DEA. Izkoristek je najmanjši pri uporabi nikljevega (II) acetata hidrata kot izhodne spojine, pri uporabi klorida in sulfata pa sta izkoristka primerljiva. To lahko povežemo s tem, da pri nastanku kompleksov med etanolamini in nikljevi (II) ioni (koordinacijsko število $N=6$) nastopajo sterične ovire zaradi fizične velikosti ligandov. Stabilnost kompleksa med kovino in ligandom je odvisna od bazičnosti molekule liganda, od velikosti liganda, od nastanka vodikovih vezi...¹¹. DEA in TEA tvorita v raztopini topne komplekse, kjer nastopata lahko kot mono- ali bidentatna liganda^{12,13}. Te komplekse je mogoče izoboriti v metanolnem mediju v obliki $\text{Ni}(\text{DEA})_2\text{X}_2$ in $\text{Ni}(\text{TEA})_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, CH_3COO^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$). V tem primeru sta DEA in TEA tridentatna liganda¹⁴. Z dodatkom raztopine hidrazina pride do razbitja topnega kovinskega kompleksa oz. kelata z DEA in TEA ter nastanka bolj stabilnega topnega kompleksa s hidrazinom^{10,13,14}.



Slika 3: Nikljev prah pripravljen v TEA



Slika 4: Nikljev prah pripravljen v EG

Oblika delcev je razvidna s slik 3 in 4. V vseh primerih gre za sferične delce velikosti od 0,1 do 1,25 μm . Poleg velikosti se razlikujejo tudi v površinskih lastnostih. V DEA in TEA dobimo delce z bolj gladko površino, v EG pa je ta bolj hrapava. Hrapavost delcev lahko kaže na to, da so nastali z aglomeracijo manjših delcev. Nalaganje niklja na take aglomerate ni uspelo povsem zgladiti por med posameznimi primarnimi delci. Druga razlaga je, da je rast polikristaliničnih sferičnih delcev favorizirana v določenih smereh, kar prispeva k nastanku neravnin na površini delcev.

4 Sklep

Nikljeve kovinske prahove mikrometerskih dimenzij smo pripravili v različnih topilih z redukcijo raztopine nikljevih (II) ionov s hidrazinom kot reducentom. Z izbiro reakcijskih medijev in nikljevih (II) soli ter s spreminjanjem reakcijskih pogojev je bilo mogoče vplivati na velikost primarnih delcev kovinskega prahu v območju od 0,1 do 1,25 mikrometrov. Delci so sferične oblike, vsebnost niklja pa doseže 99,8% (nečistoče so ostanki reakcijskega medija).

5 Literatura

- ¹ H. D. Glicksman, *Production of Precious Metal Powders*, Metals Handbook, Vol. 7, Powder Metallurgy, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1984
- ² B. E. Leach, *Applied Industrial Catalysis*, Vol. 2, Academic Press Inc., London, 1986
- ³ ASM Handbook, *Powder Metallurgy*, Vol. 7, 9th Ed., The Materials Information Society, 1993
- ⁴ E. Matijević, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 15, 1985, 483-516
- ⁵ E. W. Schmidt, *Hydrazine and Its Derivatives*, John Wiley & Sons, New York, 1984
- ⁶ J. A. Riddick, *Organic Solvents-Physical Properties and Methods of Purification*, John Wiley & Sons, New York, 1986
- ⁷ J. Nyvlt, *The Kinetics of Industrial Crystalization*, Elsevier, Amsterdam, 1985
- ⁸ C. J. Brinker, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990
- ⁹ O. Söhnel, *Precipitation*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1992
- ¹⁰ E. Matijević, *CORRAK*, 36, 1980, 10, 522-530
- ¹¹ S. Patai, *The Chemistry of the Amino Group*, John Wiley & Sons, London, 1968
- ¹² C. Klixüll-Jørgensen, *Inorganic Complexes*, Academic Press, London, 1963
- ¹³ M. N. Hughes, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, 2788-2790
- ¹⁴ G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, Vol. XXXV, 1952, Fasc. IV, 159, 1291-1300

Vpliv procesnih parametrov pri postopku thixocasting na mikrostrukturo zlitine AlSi7

The Influence of Thixocasting Process Parameters on the Microstructure of AlSi7 Alloy

R. Rudolf¹, A. Križman, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Postopek thixocasting se uporablja za izdelavo nekaterih Al zlitin s posebnimi lastnostmi. Pri tem postopku se spremeni neugodna dendritna morfologija primarnih kristalov α_{Al} v globulitno. Uporablja se pri izdelavi proizvodov s tlačnim litjem, z utopnim kovanjem, pri izdelavi kompozitov ipd. Kot etapno nalogo pri izdelavi kompozitov na osnovi aluminijevih zlitin smo raziskovali vpliv procesnih parametrov (temperatura in hitrost mešanja) na velikost in obliko globulitnih zrn. V tem prispevku podajamo analizo mikrostrukture tako izdelane zlitine AlSi7. Raziskave kažejo, da je globulitna mikrostruktura α -primarnih zmesnih kristalov močno odvisna od hitrosti mešanja in temperature v dvofaznem področju. Na končno mikrostrukturo tako izdelanega materiala pa vpliva tudi hitrost ohlajevanja s temperature dvofaznega področja do sobne temperature.

Ključne besede: postopek thixocasting, Al-Si zlitine, globulitna mikrostruktura

Thixocasting is used for manufacturing of some Al alloys with special properties. With this process the undesired dendritic morphology of primary crystals α_{Al} changes to spheroidal. Obtained alloys are used for high pressure die casting, die forging, composites manufacturing and similar. For composite manufacturing the influence of process parameters (temperature and mechanical stirring velocity) on the size and shape of the spheroidal grains were investigated. This paper deals with the microstructure analysis of AlSi7. Results show strong influence of mechanical stirring velocity and temperature in the semisolid on spheroidal microstructure of α primary crystal. Microstructure also depends on cooling velocity from semisolid to room temperature.

Key words: thixocasting, Al-Si alloys, spheroidal microstructure

1 Uvod

Pri litju po postopku thixocasting material, ki ga lijemo, ni popolnoma tekoč, ampak je zmes trdne in tekoče faze. Intenzivno mešanje zlitine v dvofaznem področju preprečuje normalno rast dendritov in povzroči nastanek globulitnih zrn. Mikrostruktura z globulitno morfologijo faze α in njeno enakomerno porazdelitvijo daje pri kasnejšem segretju v dvofazno področje dobro tekočnost, kar omogoča izdelavo kompleksnih ulitkov ob uporabi relativno majhnih sil¹.

Kritični parameter pri litju je količinsko razmerje tekoče in trdne faze, zato je nujno natančno uravnavanje temperature. Enostavno lahko lijemo zlitine, ki imajo širok interval strjevanja, pri litju materialov z ožjim strjevalnim intervalom, pa je težko zagotoviti ustrezno razmerje trdne in tekoče faze.

Med strjevanjem v dvofaznem področju potekajo številni procesi, kot so kristalizacija, ogrobitve dendritov, meddendritski tok taline, difuzija itd². Razvoj mikrostrukture materiala je v veliki meri odvisen od teh procesov. Po določenem času intenzivnega mešanja materiala v dvofaznem področju dendritna struktura razpade, zrna postajajo rozetaste oblike zaradi lomljenja, ogrobitve ter abrazije dendritov. Pri dovolj počasnem ohlajevanju v dvofaznem področju in močnem mešanju dobijo rozete okroglo (v nekaterih primerih elipsasto) obliko, navadno z majhno količino ujete taline (slika 1). Velikost posameznih zrn (rozet ali sferoidov) je odvisna

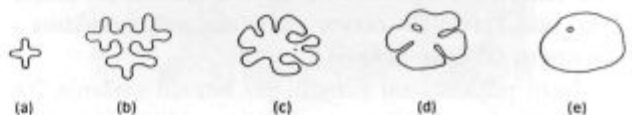
od hitrosti mešanja, ki mora imeti neko minimalno vrednost, pa tudi od hitrosti ohlajevanja v posameznih temperaturnih območjih.

Tehnološki pomen ima danes postopek thixocasting predvsem za aluminijeve zlitine, saj širi območje uporabe tlačnega litja. Ulitki imajo zelo majhno poroznost, boljšo varivost, povečano trdnost in duktilnost. Tako ulivajo zavorne cilindre za avtomobile, dele kompresorjev pri klimatskih napravah za avtomobile, električne spojne elemente, ohišja ventilov, dele podvozij¹.

V tem prispevku so podani rezultati raziskav vpliva hitrosti mešanja, časa mešanja, hitrosti ohlajevanja in temperature v dvofaznem področju na mikrostrukturo zlitine AlSi7. Vpliv vseh teh parametrov smo ugotavljali s spremljanjem mikrostrukturnih sprememb med procesom.

2 Eksperimentalno delo

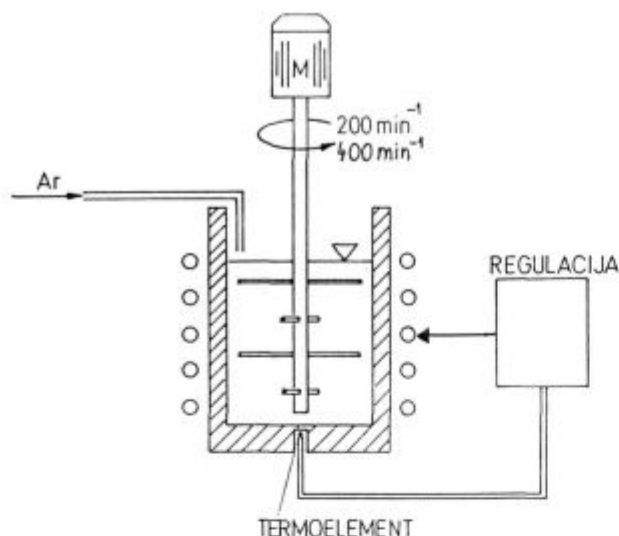
Za poskuse smo uporabili zlitino AlSi7, ki ima likvidus temperaturo $T_l \sim 620^\circ\text{C}$ in evtektično temperaturo



Slika 1: Razvoj globulitne mikrostrukture: (a) začetni dendrit, (b) rast dendrita, (c) rozeta, (d) ogrobitve rozete, (e) sferoid²

Figure 1: Evolution of spheroidal microstructure: (a) initial dendritic fragment, (b) dendritic growth, (c) rosette, (d) ripened rosette, (e) spheroid²

¹ Rebeka RUDOLF
Fakulteta za strojništvo
2000 Maribor, Smetanova 17



Slika 2: Naprava za mehansko mešanje taline
Figure 2: Mechanical stirrer

$T_e = 577^\circ\text{C}$. Zlitina je bila pretaljena pri 640°C in nato prelita v grafitni lonec eksperimentalne naprave, kjer je potekalo mehansko mešanje taline v zaščitni argonski atmosferi (slika 2). Grafitni lonec je bil v napravi za mehansko mešanje segret na temperaturo taline.

Poskuse smo naredili z dvema različnima hitrostima mešanja:

A: 400 min^{-1}

B: 200 min^{-1}

Vzorci smo odvzeli pri dveh temperaturah:

$T_1 = 615^\circ\text{C}$ (delež trdne faze $f_s \sim 12\%$)

$T_2 = 605^\circ\text{C}$ (delež trdne faze $f_s \sim 30\%$)

Pri vsakem odvzemu vzorcev smo večino le-teh gasili v vodi z namenom, da bi ohranili med mešanjem nastalo globulitno mikrostrukturo. Druge smo počasi ohlajali do sobne temperature, da bi ugotovili, kako se globulitna in evtektična morfologija spremeni med počasnim strjevanjem.

Naredili smo štiri poskuse.

Prvi poskus smo naredili pri hitrosti mešanja 400 min^{-1} . Med mešanjem smo zlitino AlSi7 ohlajali s hitrostjo $2^\circ\text{C}/\text{min}$ s $T=640^\circ\text{C}$ do temperature 615°C in jo izotermno mešali 30 minut. Nato smo jo kontinuirno ohlajali s hitrostjo $2^\circ\text{C}/\text{min}$ do 605°C in jo ponovno izotermno mešali 30 minut.

Drugi poskus smo naredili pri enakih pogojih, le da smo zlitino pri $T=615^\circ\text{C}$ izotermno mešali 60 minut. Tako smo spremljali razvoj globulitne mikrostrukture v odvisnosti od časa mešanja.

Tretji poskus smo naredili pri hitrosti mešanja 200 min^{-1} . Med mešanjem smo zlitino AlSi7 ohlajali s hitrostjo $2^\circ\text{C}/\text{min}$ s $T=640^\circ\text{C}$ do temperature 615°C in jo izotermno mešali 30 minut. Nato smo jo kontinuirno ohlajali z enako ohlajevalno hitrostjo do 605°C in jo izotermno mešali še 30 minut.

Četrti poskus smo naredili pri enakih pogojih kot tretjega, le da smo zlitino pri $T=615^\circ\text{C}$ izotermno mešali 60 minut.

Vzorci smo pripravili z običajnimi postopki metalografske analize ter jih opazovali s svetlobnim mikroskopom Neophot 21. Mikrostrukturne raziskave smo opravili tudi z rastrskim elektronskim mikroskopom (REM) JEOL JSM 840A, opremljenim z analizatorjem EDS.

3 Rezultati in diskusija

Pri mehanskem mešanju delujejo na strjevalni fronti strižne sile, ki povzročijo razbijanje primarnih dendritov na več delov in njihovo sferoidizacijo. Napetosti, ki so posledica pritiska toka taline na dendrite, odlomijo dendritne veje. Dendritne veje pa se tudi pretaljujejo. Med pretaljevanjem poteka ogrobitve dendritov, nekatere dendritne veje rastejo, druge pa se raztapljajo. To je posledica različnih toplotnih in difuzijskih polj. Funkcija toka taline je v tem primeru pospešiti difuzijo topljenca ter odnašanje dendritnih vej z mest, kjer so se zlomile².

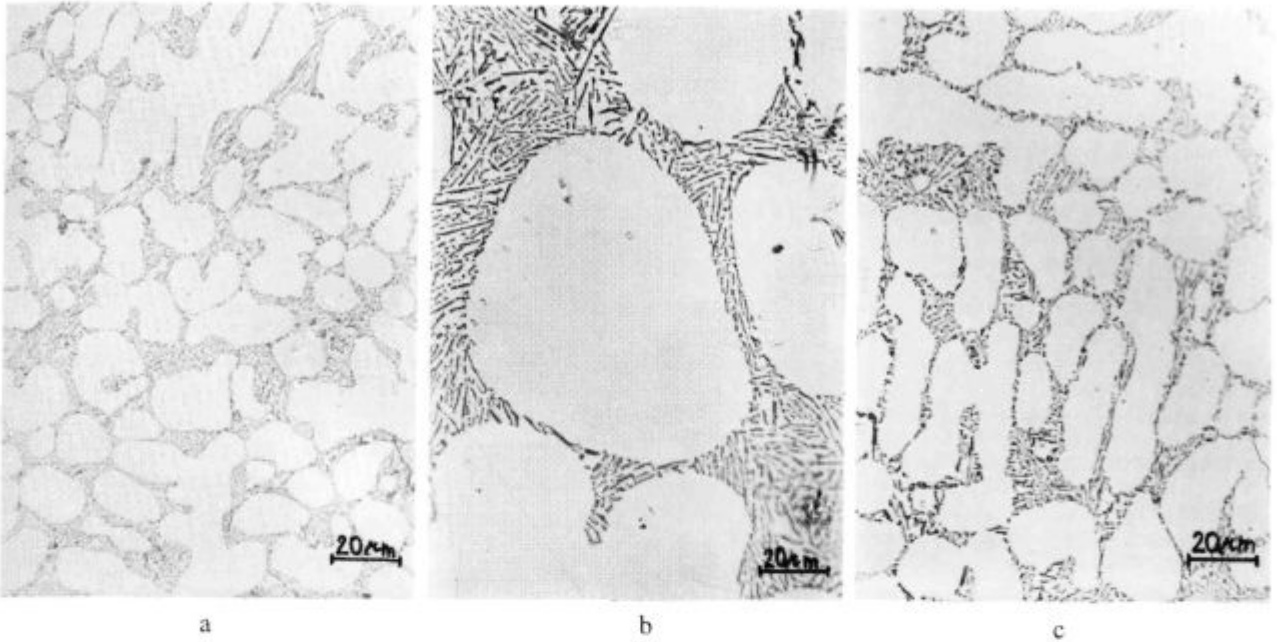
3.1 Mešanje z vrtilno hitrostjo 400 min^{-1}

Vzorci, odvzeti pri $T = 615^\circ\text{C}$

Mikrostruktura vzorca, ki smo ga med mešanjem ohlajali s hitrostjo $2^\circ\text{C}/\text{min}$ s $T=640^\circ\text{C}$ do $T=615^\circ\text{C}$ v argonski zaščitni atmosferi, nato izotermno mešali 30 minut in gasili v vodi s temperature 615°C na sobno, je drobno izoblikovana (slika 3a). Globulitna mikrostruktura se je šele začela razvijati, zato opazimo še veliko dendritov. Izoblikovane rozete primarnih kristalov α_{Al} so velikostnega razreda $25\ \mu\text{m}$. Zaradi hitrega ohlajevanja smo zadržali obliko rozet, nastal pa je fino izoblikovan acikularni vlaknat evtektik³.

Drugi vzorec smo odvzeli istočasno, le da smo ga počasi ohlajali na zraku. Med počasnim ohlajanjem na zraku s $T = 615^\circ\text{C}$ na sobno temperaturo smo dobili grobo izoblikovano mikrostrukturo (slika 3b). Delno zlomljeni dendriti so se dalj časa zadrževali v talini, kar je omogočilo rast rozet primarne faze α_{Al} . Rozete primarne faze α_{Al} so tri in pol krat večje od tistih v hitro ohlajenem vzorcu in so velikostnega razreda $70\ \mu\text{m}$. Zaradi počasnega ohlajanja se je preostala talina strjevala v normalni evtektik. Evtektična mikrostruktura je sestavljena iz evtektično izločenega silicija, ki ima ploščato zgradbo, in evtektično izločenega aluminija.

Mikrostruktura zlitine AlSi7, ki smo jo pri $T = 615^\circ\text{C}$ izotermno mešali 60 minut in jo nato gasili v vodi, je zelo globulitna. Proces sferoidizacije in ogrobitve dendritov je zaradi daljšega časa mešanja v primerjavi s prejšnjim poskusom napredoval, zato v mikrostrukturi skoraj ni opaziti več dendritov (slika 3c). Globuliti primarne faze α_{Al} imajo povprečno velikost $30\ \mu\text{m}$ in so elipsaste oblike. Pri evtektični temperaturi je nastal fino izoblikovan acikularni vlaknat evtektik.



Slika 3: Mikrostruktura zlitine AlSi7 pri $T = 615^{\circ}\text{C}$, $f_s = 12,5\%$, $v_{\text{meš}} = 400 \text{ min}^{-1}$ (a) izotermno mešanje: $t_{\text{meš}} = 30 \text{ min}$, gašenje v vodi; (b) izotermno mešanje: $t_{\text{meš}} = 30 \text{ min}$, hlajenje počasi do sobne temp.; (c) izotermno mešanje: $t_{\text{meš}} = 60 \text{ min}$, gašenje v vodi
Figure 3: Microstructure of the AlSi7 alloy at $T = 615^{\circ}\text{C}$, $f_s = 12,5\%$, $v_{\text{stir}} = 400 \text{ r.p.m.}$ (a) isothermally sheared for 30 min, water quenched; (b) isothermally sheared for 30 min, slow cooled; (c) isothermally sheared for 60 min, water quenched

Vzorec, odvzet pri $T = 605^{\circ}\text{C}$

Zlitino AlSi7 smo med mešanjem s $T = 640^{\circ}\text{C}$ ohlajali s hitrostjo $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na $T = 615^{\circ}\text{C}$, kjer smo jo izotermno mešali 30 minut. Med mešanjem smo jo kontinuirno ohlajali z enako ohlajevalno hitrostjo do 605°C ter jo izotermno mešali še nadaljnjih 30 minut in gasili v vodi. Mikrostruktura vzorca je sestavljena iz globulitov primarne faze α_{Al} in drobno izoblikovanega acikularnega evtektika. Globuliti so velikostnega razreda $50 \mu\text{m}$ in so dvakrat večji od globulitov vzorca, ki smo ga odvzeli pri $T = 615^{\circ}\text{C}$. Zaradi izotermnega mešanja in razvoja globulitne mikrostrukture že pri $T = 615^{\circ}\text{C}$ ter počasnega ohlajanja do $T = 605^{\circ}\text{C}$ je bilo v mikrostrukturi opaziti začetek procesa sferoidizacije globulitov. Velikost globulitov je bila zato večja. Hitrost mešanja 400 min^{-1} je bila pri $T = 605^{\circ}\text{C}$ (z deležem trdne faze $\sim 30\%$) premajhna, da bi strižne sile zadostno lomile sekundarne dendritne veje in preprečile sferoidizacijo dendritov (slika 4).

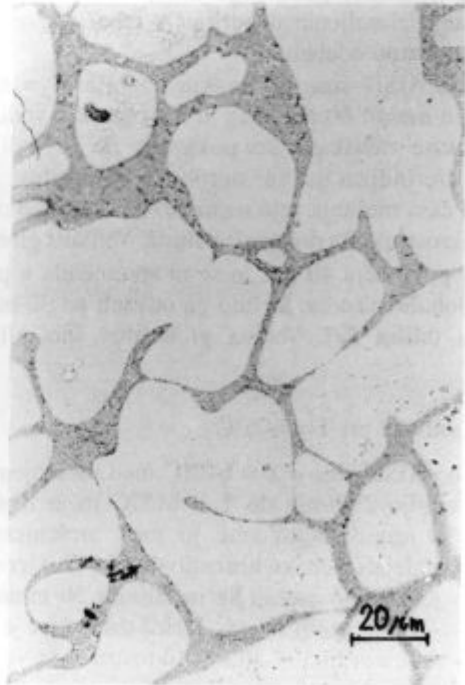
3.2 Mešanje z vrtilno hitrostjo 200 min^{-1}

Vzorci, odvzeti pri $T = 615^{\circ}\text{C}$

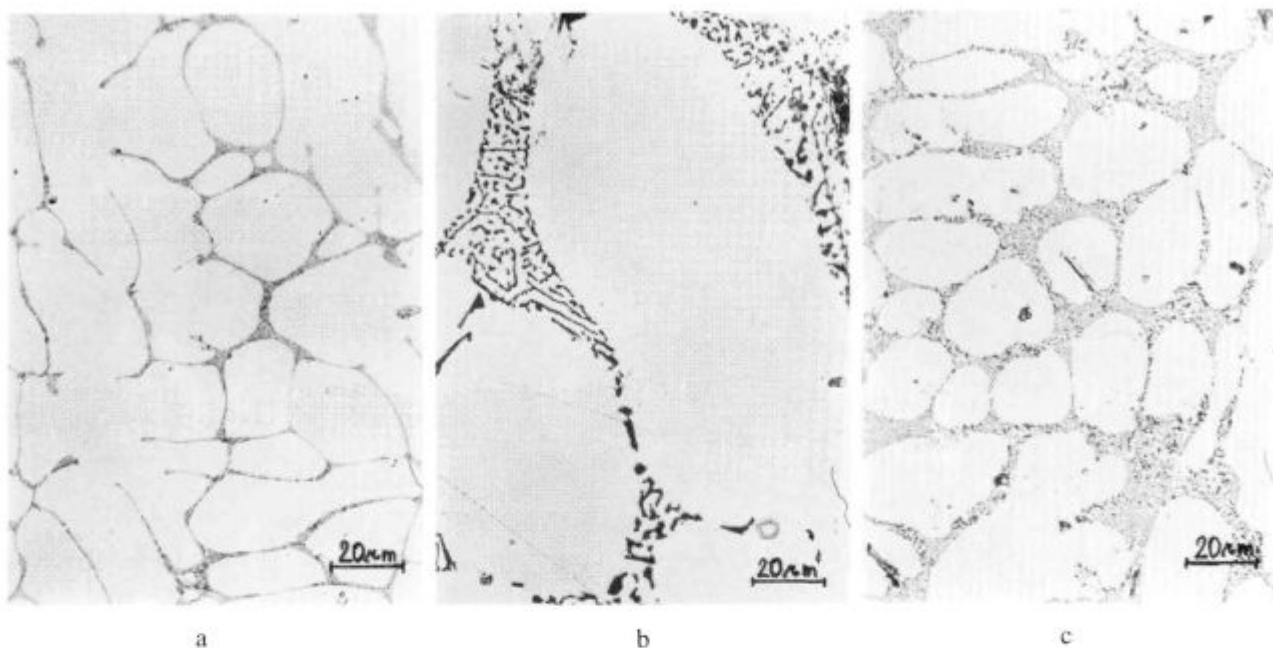
Mikrostruktura zlitine AlSi7, ki smo jo med mešanjem ohlajali s hitrostjo $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ s $T = 640^{\circ}\text{C}$ do $T = 615^{\circ}\text{C}$ in jo nato izotermno mešali še 30 minut ter gasili v vodi, je grobo izoblikovana. Rozete primarne faze α_{Al} so velikostnega razreda $40 \mu\text{m}$ (slika 5a). Hitrost mešanja je bila premajhna, da bi strižne sile povzročile zlom sekundarnih dendritnih vej v takšni meri, kot pri zlitini, ki smo jo mešali s hitrostjo 400 min^{-1} . Pri opazovanju mikrostrukture je vidna sferoidizacija dendritov

v smislu združitve vrhov skupaj rastočih sekundarnih vej dendritov.

Istovrstno smo odvzeli še en vzorec in ga počasi ohlajali na zraku s $T = 615^{\circ}\text{C}$ do sobne temperature. Mikro-



Slika 4: Mikrostruktura zlitine AlSi7 pri $T = 605^{\circ}\text{C}$, $f_s = 30,7\%$, $v_{\text{meš}} = 400 \text{ min}^{-1}$, izotermno mešanje: $t_{\text{meš}} = 30 \text{ min}$, gašenje v vodi
Figure 4: Microstructure of the AlSi7 alloy at $T = 605^{\circ}\text{C}$, $f_s = 30,7\%$, $v_{\text{stir}} = 400 \text{ r.p.m.}$ isothermally sheared for 30 min, water quenched



Slika 5: Mikrostruktura zlitine AlSi7 pri $T = 615^{\circ}\text{C}$, $f_s = 12,5\%$, $v_{\text{meš}} = 200 \text{ min}^{-1}$ (a) izotermno mešanje: $t_{\text{meš}} = 30 \text{ min}$, gašenje v vodi; (b) izotermno mešanje: $t_{\text{meš}} = 30 \text{ min}$, hlajenje počasi do sobne temp.; (c) izotermno mešanje: $t_{\text{meš}} = 60 \text{ min}$, gašenje v vodi

Figure 5: Microstructure of the AlSi7 alloy at $T = 615^{\circ}\text{C}$, $f_s = 12,5\%$, $v_{\text{stir}} = 200 \text{ r.p.m.}$ (a) isothermally sheared for 30 min, water quenched; (b) isothermally sheared for 30 min, slow cooled; (c) isothermally sheared for 60 min, water quenched

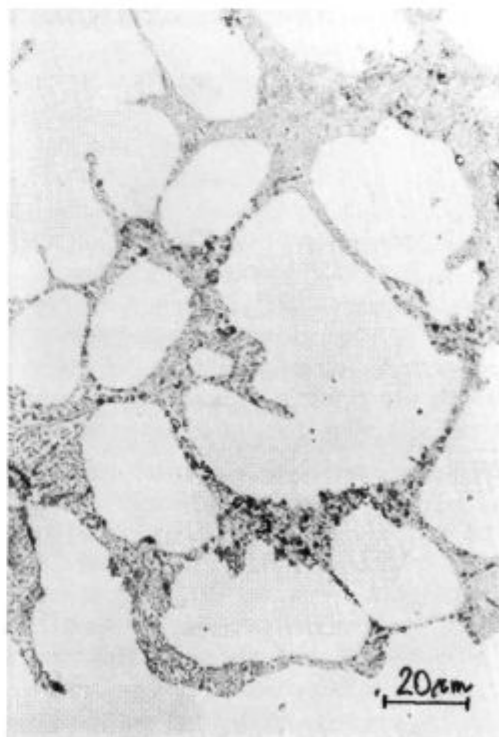
struktura tega vzorca je zelo grobo izoblikovana. Rozete in delno izoblikovani globuliti primarne faze α_{Al} so velikostnega razreda preko $200 \mu\text{m}$ (slika 5b). Globuliti primarne faze α_{Al} so tako veliki zaradi majhne hitrosti mešanja in zaradi počasnega ohlajevanja, kajti daljše zadrževanje zlomljenih dendritov v talini je povzročilo njihovo dodatno odebelitev.

Zlitino AlSi7 smo pri enakih pogojih ($T = 615^{\circ}\text{C}$) izotermno mešali 60 minut in jo nato gasili v vodi. Mikrostrukturalne raziskave so pokazale, da je tudi tukaj proces sferoidizacije in ogrobitve dendritov zaradi daljšega časa mešanja zelo napredoval. Zato smo opazili, da je mikrostruktura dokaj globulitna. Velikost globulitov α_{Al} je v povprečju $40 \mu\text{m}$ in se ni spremenila v primerjavi z globuliti vzorca, ki smo ga odvzeli po 30 minutah mešanja (slika 5c). Večina globulitov ima elipsasto obliko.

Vzorec, odvzet pri $T = 605^{\circ}\text{C}$

Zlitino AlSi7 smo s $T = 640^{\circ}\text{C}$ med mešanjem ohlajali s hitrostjo $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do $T = 615^{\circ}\text{C}$ in jo izotermno mešali 30 minut. Nato smo jo med mešanjem kontinuirno ohlajali z enako hitrostjo do 605°C , kjer smo jo ponovno izotermno mešali še nadaljnjih 30 minut. Odvzeti vzorec smo gasili v vodi. Delež trdne faze je bil pri tej temperaturi približno 30%. Mikrostruktura vzorca je sestavljena iz globulitov primarne faze α_{Al} in fino izoblikovanega acikularnega vlaknatega eutektika. Globuliti α_{Al} so večji od globulitov vzorca, ki smo ga odvzeli pri 615°C , in so velikostnega razreda $80 \mu\text{m}$. Majhna hitrost

mešanja je omogočala skepljanje zlomljenih dendritov, mikrostruktura je grobo izoblikovana (slika 6).



Slika 6: Mikrostruktura zlitine AlSi7 pri $T = 605^{\circ}\text{C}$, $f_s = 30,7\%$, $v_{\text{meš}} = 200 \text{ min}^{-1}$ izotermno mešanje: $t_{\text{meš}} = 30 \text{ min}$, gašenje v vodi

Figure 6: Microstructure of the AlSi7 alloy at $T = 605^{\circ}\text{C}$, $f_s = 30,7\%$, $v_{\text{stir}} = 200 \text{ r.p.m.}$ isothermally sheared for 30 min, water quenched

4 Sklepi

Pri raziskavi mikrostrukture AlSi7, izdelane po postopku thixocasting, smo ugotovili, da je globulitna mikrostruktura α_{Al} primarnih zmesnih kristalov močno odvisna od hitrosti mešanja. Hitrost mešanja 400 min^{-1} je pri $T = 615^\circ\text{C}$ dovolj velika, da strižne sile povzročijo lomljenje sekundarnih dendritnih vej in razbijanje primarnih dendritov ter omogočijo nastanek globulitne mikrostrukture. Z manjšo hitrostjo mešanja, kot je 400 min^{-1} , ne moremo dobiti fino izoblikovane mikrostrukture.

Za razvoj globulitne mikrostrukture pa je pomemben tudi čas mešanja pri določeni temperaturi. Ugotovili smo, da z izoternim mešanjem 60 minut dobimo dokaj homogeno in enakomerno globulitno mikrostrukturo, ki je nujno potrebna pri izdelavi tiksotropnih predmaterialov.

Za doseg drobnobno izoblikovane mikrostrukture pa je pomembna tudi hitrost ohlajevanja s temperature dvofaznega področja do sobne. Z veliko hitrostjo ohlajevanja

(npr. gašenje v vodi) ohranimo globulitno mikrostrukturo, ki nam kaže stopnjo razvoja globulitov, hkrati pa dobimo tudi dokaj drobnobno izoblikovano mikrostrukturo, saj procesi rasti zlomljenih dendritov ne morejo poteči.

Pomembna pa je tudi temperatura v dvofaznem področju. Pri nižji temperaturi moramo zagotoviti višjo hitrost mešanja zaradi večjega deleža trdne faze. S tem preprečimo sferoidizacijo dendritov in nastanek grobo izoblikovane mikrostrukture.

5 Literatura

- ¹ Hirth G., Wituski T., Kopp R., Bremer R., Tietman A.: Thixofoming: Welche Möglichkeiten bietet die Formgebung im solidus/liquidus Intervall; *EFU-Mitteilungen*, 1994, 1
- ² Flemings Merton C.: Behavior of Metal Alloys in the Semisolid State; *Metallurgical Transactions B*, 22B, 1991, june
- ³ Johann Högerl, Hans M. Tensi: Metalurške metode za izboljšanje lastnosti modificiranih visokotrdnostnih zlitin Al-Si; *Zbornik referatov 37. livarskega strokovnega posvetovanja*, Portorož 1996, 199-216



MERKUR

MERKUR - trgovina in storitve, d.d., Koroška c. 1, Kranj, SLOVENIJA
telefon: (064) 223-223, telefax: (064) 222-005, žiro račun: 51500-601-12781

Določanje temperaturnega polja kontinuirno odlitih blumov

Definition of the Field Temperature of Continuous Cast Blooms

M. Jotanović¹, Železarna Zenica
E. Pivić, Metalurški inštitut Zenica
D. Pihura, Metalurški fakultet Zenica

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

*U radu je opisan matematički model odvodjenja toplote pri kontinuiranom livenju čelika. Model se sastoji od diferencijalne jednačine dvodimenzionalnog instacionarnog prenosa toplote sa izrazima za granične uslove, kao sastavnim djelovima modela. Za rješavanje diferencijalne jednačine korištena je eksplicitna metoda konačnih razlika za rješavanje na personalnom računaru. Prikazani su rezultati proračuna temperaturnog polja u kontiodlivku, presjeka 340*260 mm, ugljeničnog čelika u zoni kristalizatora, sekundarnog hlađenja i uslovima hlađenja na zraku.*

Ključne riječi: matematički model, kontinuirno ljevanje, temperaturno polje

*Pregled matematičnoga modela prenosa toplote pri kontinuirnem litju jekla. Model je izdelaan na podlagi diferencijalne jednačine dvodimenzionalnoga instacionarnoga prenosa toplote, z upoštevanjem mejnih pogojev, kot sestavnih delov modela. Za rešitev diferencijalne jednačine je uporabljena eksplicitna metoda končnih diferenc za delo z osebnim računalnikom. Prezentirani so rezultati izračunov temperaturnega polja odlitka preseka 340*260 mm, visokoogljičnoga jekla za področje kristalizatorja, sekundarnega hlađenja in pri pogojih ohlajevanja na zraku.*

Ključne besede: matematični model, kontinuirno litje

*In this paper mathematical model of heat transfer during CC of steel is described. Model is consisted of differential equation 2D instationary heat transfer connected with boundary conditions, as components of model. For solving of differential equation it was used explicite method final differences for solving by use of personal computer. Results are presented for temperature field in CC bloom with section 340*260 mm, of high carbon steel in the zone of water cooled copper mould, secondary cooling and in condition of cooling on the air.*

Key words: mathematical model, continuously casting

1 Uvod

Kod praćenja termičko-tehnološkog rada postrojenja kontiliva putem matematičkog modeliranja ispituju se za konkretne tehnološko-eksploatacione uslove kretanja i promjene instacionarnog temperaturnog polja kontiodlivka u pojedinim fazama tehnološkog vodjenja kontiliva. U tom kontekstu postavlja se matematički model instacionarnog polja u procesu termičko-tehnološkog vodjenja kontiliva.

Na osnovu postavljenih termodinamičkih diferencijalnih jednačbi odvodjenja toplote, uzimajući u obzir i relativne termičko-tehnološke faktore vodjenja kontiliva i njihovim uvodjenjem u postavljeni matematički model, kao rješenje iz modela sagledavaju se procesi kristalizacije koji se odvijaju u toku odvodjenja toplote sa kontiodlivka. U cjelosti se sagledava kako sa promjenom temperaturnog polja raste debljina očvrslog sloja i kolika se dubina tečne faze ostvaruje u odlivku u funkciji brzine livenja. Moderna tehnologija vodjenja kontinuiranog livenja zahtijeva stalno praćenje kretanja i promjena instacionarnog temperaturnog polja, jer se na osnovu njega, odnosno putem matematičkog modeliranja mogu sagledati funkcije optimalne brzine livenja u zavisnosti od termofizičkih karakteristika čelika koji se lije na kontilivu.

2 Termofizičke karakteristike materijala

Posmatrane su termofizičke karakteristike ugljeničnog čelika sa sadržajem ugljika od 0,60%. Na osnovu hemijske analize je dobijen slijedeći analitički izraz promjene koeficijenta toplotne vodljivosti (I) u zavisnosti od temperature:

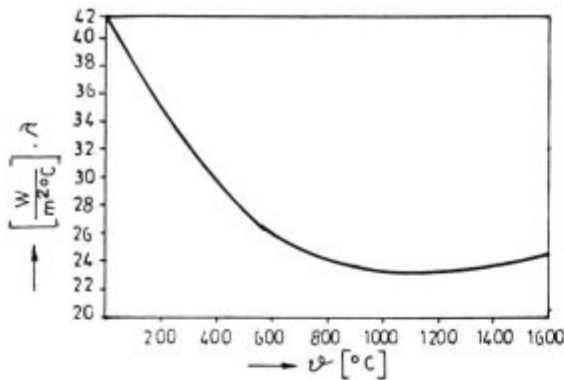
$$\lambda(\vartheta) = 41,34155 - 0,013647x\vartheta + 7,1 \sin 0,00196395 (\vartheta - 1350) \quad (1)$$

Ova funkcija (1) promjene koeficijenta toplotne vodljivosti od temperature grafički je prikazana na slici 1 i korištena je u matematičkom modeliranju.

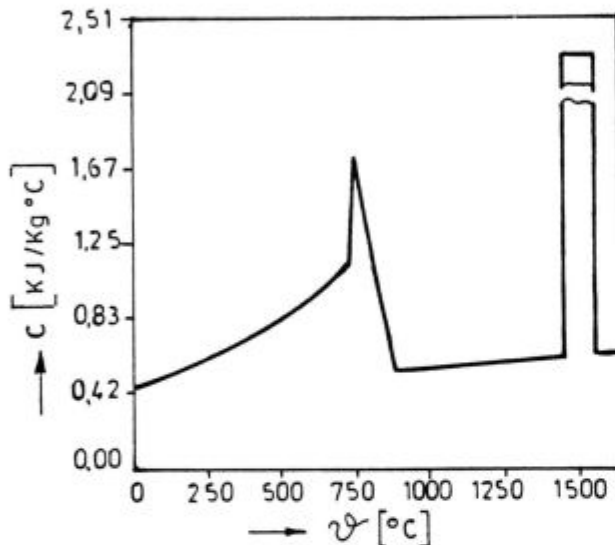
Na slici 2 je predstavljen diagram promjene specifične toplote čelika u funkciji temperature. Uočava se kakve su promjena vrijednosti promjene naročito u području likvidusa, kao i području čvrste faze.

Koeficijent prelaza toplote (α) sa formiranog kontiodlivka na kristalizator je funkcija više faktora kao što su: brzina livenja, veličina zazora izmjene u površini kontiodlivka i kristalizatora, kao i toplotnog toka sa kontiodlivka na kristalizator. Mnogobrojni rezultati ispitivanja koeficijenta prelaza toplote (α)¹ su dati u funkciji veličine ostvarenog zazora između kristalizatora i odlivka, za različite materijale kristalizatora. Za bakreni kristalizator promjena veličine zazora je u funkciji vremena prolaska kontiodlivka kroz kristalizator:

¹ M. JOTANOVIĆ
Železarna Zenica
72000 Zenica, Bosna i Hercegovina



Slika 1: Spremembe koeficienta toplotne prevodnosti in temperatur
Figure 1: Change of coefficients of heat conduction and temperature



Slika 2: Specifična toplota materiala v funkciji temperatur v področju strjevanja

Figure 2: Specific heat of materials as function of temperature in solidification field

$$\alpha(t) = 1250 + 3846.154xt + 30\sin 96.66(t-\vartheta) \quad (2)$$

a za zonu sekundarnog hladjenja ta zavisnost je izražena obrascem:

$$\alpha(t) = 185.25 + 1590xt + 15\sin 31.416(t-0.025) \quad (3)$$

Kod hlađenja na zraku koeficijent prelaza toplote računa se kao funkcija:

$$\alpha(t) = f(\vartheta_n, t) \quad (4)$$

3 Postavka matematičkog modela

Baza matematičkog modela je Fourierova diferencijalna jednačina za instacionarno temperaturno polje sa ukomponovanom funkcijom promjene koeficijenta toplote vodljivosti materijala kontiodlivka:

$$c(\vartheta) \cdot \rho(\vartheta) \cdot (\delta\vartheta)/(\delta t) = \lambda(\vartheta) \cdot (\delta^2\vartheta)/(\delta x^2) + (\delta\lambda)/(\delta\vartheta) \cdot (\delta\vartheta)/(\delta x)^2 \quad (5)$$

Granični uslov za rješavanje diferencijalne jednačine je:

$$\lambda(\vartheta) \cdot (\delta\vartheta)/(\delta x) \text{ (za } x=0 \text{ i } x=5) = \alpha(t) \cdot \vartheta \text{ (za } x=0 \text{ i } x=5) - \vartheta_k \quad (6)$$

Prema tome sistem jednačina sa kojima je postavljen matematički model se sastoji od jednačina (5), (6), (3) za ϑ od $\vartheta = \vartheta_k$ do $t=0$. Navedeni sistem predstavlja osnovu za matematički model. Medjutim, mora se uzeti u obzir da u tehnološkim studijama ovoga karaktera gdje se matematički model u termodinamičkom smislu provodi u kontinuitetu i gdje kontiodlivak neposredno poslije kristalizatora sprovodi kroz operaciju direktnog hladjenja vodom, a zatim se hladi na vazduhu, mijenja se koeficijent prelaza toplote sa kontiodlivka na okolinu. Prikazani sistem jednačina predhodno je numerički razvijen. Numerički razvijena diferencijalna jednačina za promjenu instacionarnog polja površine kontiodlivka ima slijedeći oblik:

$$\begin{aligned} \vartheta_{i,j+1} &= \vartheta_{i,j} + (\lambda(\vartheta)/c\rho) \cdot \Delta T/\Delta x^2 < \\ &< \vartheta_{i,j} + (\alpha(t)/\lambda(\vartheta)) \cdot \Delta x \cdot (\vartheta_{i,j} - \vartheta_k) > \\ &> (\vartheta \cdot \Delta T/c \cdot \rho) \cdot (\alpha(t)/\lambda(\vartheta))^{2**} \cdot (\vartheta_{i,j} - \vartheta_k) \end{aligned} \quad (8)$$

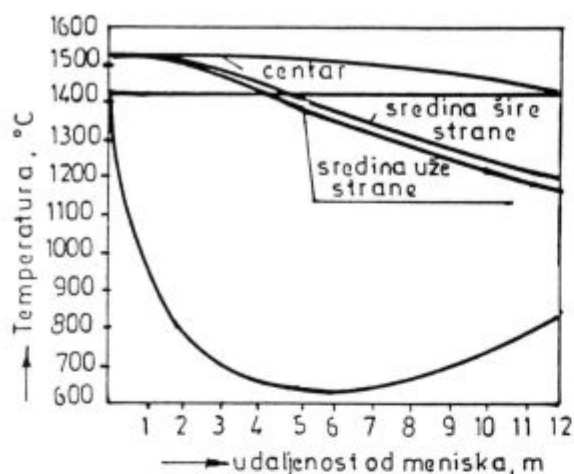
Za unutrašnji segment kontiodlivka se koristi razvijena slijedeća numerička jednačina:

$$\begin{aligned} \vartheta_{i,j+1} &= \vartheta_{i,j} + (\lambda(\vartheta)/c\rho) \cdot \Delta T/\Delta x^2 < \\ &< \vartheta_{i,j} + (\alpha(t)/\lambda(\vartheta)) \cdot \Delta x \cdot (\vartheta_{i,j} - \vartheta_k) > \end{aligned} \quad (9)$$

Za izračun temperature u jednoj tački polja instacionarnog temperaturnog polja ($\vartheta_{i,j+1}$) treba poznavati vrijednosti u tri tačke polja i to u vremenu koje slijedi, to jest u vremenima $\vartheta_{i+1,j}$; $\vartheta_{i,j}$; $\vartheta_{i-1,j}$.

4 Rezultati matematičkog modeliranja

Model je primjenjen za proračun temperaturnih polja u kontiodlivku u zoni kristalizatora, sekundarnog hladjenja i hladjenja na zraku, uz uzimanje u obzir temperature livenja taline od 1526°C i brzine livenja 0,01 m/s. Iz dvodimenzionalnog matematičkog modela su dobijene vrijednosti promjena i kretanja instacionarnog temperaturnog polja kontiodlivka tokom prolaza kroz kontiliv. Na slici 3 se vidi temperatura tačaka površine, sredine te strana kontiodlivka u zavisnosti od rastojanja tačaka od meniska tečnog čelika u kristalizatoru, kao i solidus tačaka. Sa izborom dimenzija se mijenjaju i temperature u pojedinim tehnološkim fazama prolaza kontiodlivka kroz kontiliv. Naglim opadanjem temperature površine odlivka u kristalizatoru mijenja se i temperatura na ostalim segmentima. Dalje je vidljivo da je koeficijent gradijenta temperature najveći u kristaliozatoru, dok je na izlazu iz kristalizatora najmanji. Uzrok ovome je u dosta velikom intenzitetu sekundarnog hladjenja odmah na kraju kristalizatora. Medjutim, kod sekundarnog hladjenja temperaturne krive kontinuirano opadaju, dok na izlazu kontiodlivka iz područja sekundarnog hladjenja na vazduhu, temperatura uz površinu počinje da raste. Razlog je u razlici intenziteta odvoda i dovoda toplote. Očvršćavanje i konfiguracija slojeva kontiodlivka pred-



Slika 3: Pregled računskih temperatur centra in polovice dolžine od centra proti strani kontiodlivka

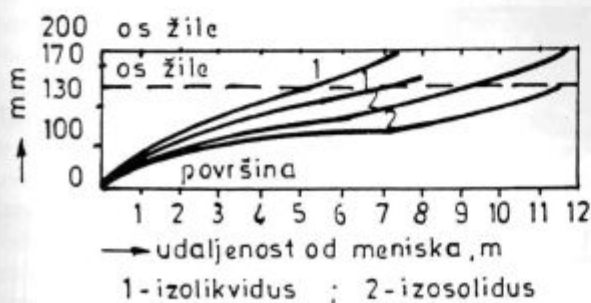
Figure 3: Review of calculated temperatures of centre and middle distance of CC bloom

stavlja funkciju debljine očvrnutog sloja u zavisnosti od dužine kontiodlivka (slika 4).

Formiranje površina likvidusa i solidusa u zavisnosti od dužine kontiodlivka je pod utjecajem funkcije $\vartheta = f(s,t)$ kako je prikazano na slici 5, ali samo za četvrtinu presjeka kontiodlivka zbog simetrije.

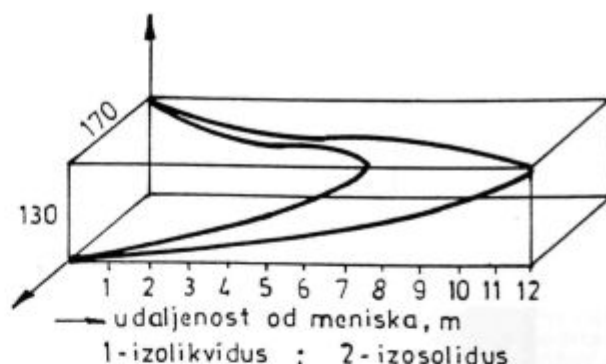
5 Zaključci

1. Rezultati proračuna ukazuju na mogućnost da se matematičkim modeliranjem odredi debljina i temperatura kore kontiodlivka za određene pogonske uslove, bez direktnog vršenja opita u pogonu.
2. Na osnovu dobijenih rezultata se može sagledati i proces kristalizacije kontiodlivka u zavisnosti od brzine livenja, kao i termofizičkih osobina materijala, te drugih parametara procesa. Ovo omogućava šire sagledavanje optimalnih uslova rada kontiliva.
3. Brzina livenja, kao i termofizičke osobine materijala, te drugi parametri proesa značajni su ne samo za ostvarenu dužinu tečne faze kontiodlivka nego i za



Slika 4: Isotherma solidusa in likvidusa stran kontiodlivka: 1. izolikvidus in 2. izosolidus

Figure 4: Isothermal solidus and liquidus of walls of CC bloom: 1. isosolidus and 2. isoliquidus



Slika 5: Prostorni diagram funkcije: $\vartheta = f(s,t)$: 1. izosolidus in 2. izolikvidus

Figure 5: Volume diagram function: $\vartheta = f(s,t)$: 1. isosolidus and 2. isoliquidus

konfiguraciju očvrnutog sloja i za statičku izdržljivost.

4. Model daje korisne informacije koje se mogu koristiti kod razmatranja poboljšanja tehnologije kontilivenja. Na taj način se može predvidjeti kinetika rasta kore, dubina (dužina) tečne faze i temperatura površine. Istovremeno, poznavanje linija likvidusa i solidusa i konkretnih parametara procesa livenja, može se prema teoriji dvofaznih područja u svakom momentu procesa livenja, kada linija likvidusa dostiže osu kontiodlivka, predvidjeti raspored strukturnih zona.
5. U okviru ovoga rada mora se izvršiti detaljnije proučavanje pojava i karaktera promjena polja instacionarnih termičkih napreznja u kontiodlivku i utjecaja na kvalitet kontiodlivaka.

6 Simboli

λ - koef. toplotne vodljivosti

ϑ - temperatura

ϑ_n - temperatura spoljne okoline

ϑ_k - temperatura hladnije strane

$c(\vartheta)$ - funkcija promjene spec. toplote od temperature

$\rho(\vartheta)$ - funkcija promjene gustine od temperature

7 Literatura

- ¹ Brandtstatter, W., *Ergebnisse Warmetechnischer Messungen in der Kokile beim Strangguss*, Mitteilung aus der Vereinigen Deutsche Metallwerke, Frankfurt, 1981
- ² Frederikson, H., *Scand. J. Metallurgy*, 1983, 12, 13
- ³ Rodberg, B., *Scand. J. Metallurgy*, 1983, 13-20
- ⁴ Dedr, M i dr., *Hutnicke Listy*, 1976, 771/9
- ⁵ Stefanescu, D. M., *Metals Handbook*, Metals Park, Ohio 1988, 114/8 i 136/141
- ⁶ Evteev, D. P. i dr., *Neprevirnoe litje*, Metallurgija, Moskva, 1984, 154/9
- ⁷ Borisov, V. T., *Teorija dvufaznoj zoni metaličeskogo slitka*, Metallurgija, Moskva 1987, 154/9



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:

- prevajanje
- izsekovanje (štancanje)
- krojenje
- ravnanje
- toplotne obdelave pločevin



Projekcija θ - nov koncept obravnave lezenja

The θ Projection Concept - New Approach to Creep

T. Šuštar¹, B. Ule, M. Lovrečič-Saražin, IMT Ljubljana
T. Rodič, NTF, Univerza v Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Visokotemperaturno staranje komercialnih nizkolegiranih jekel, ki se uporabljajo v energetiki in v petrokemiji progresivno zmanjšuje odpornost takšnih jekel proti lezenju. To je osnovni vzrok, zaradi katerega daje linearna ekstrapolacija odvisnosti med logaritmom napetosti in logaritmom časa do loma, ki je dobljena s kratkočasovnimi preiskusi lezenja, preveč optimistične ocene vedenja v eksploataciji pri nižjih temperaturah in obremenitvah. Po dosedaj znanih podatkih je lahko takšna ekstrapolacija omejena le na trikratno dolžino najdaljšega zanesljivega preskusa. Nov način opisovanja procesov lezenja, ki je znan kot projekcija θ , pa temelji na konstitutivnih enačbah, ki kvantitativno opisujejo posamezne faze procesa lezenja ter spreminjanje oblike krivulje lezenja s spreminjanjem napetosti in temperature. S projekcijo θ je z računalnikom mogoče dobiti vse podatke o materialu, ki so potrebni za načrtovano eksploatacijo pri visokih temperaturah. Z uporabo projekcije θ lahko močno skrajšamo trajanje preskusov za določevanje preostale trajnosti, saj so takšni preskusi lahko opravljeni pri napetostih in temperaturah, ki so višje od delovnih, pri tem pa so ti popolnoma enakovredni tistim, ki bi jih opravili pri pogojih eksploatacije.

Ključne besede: lezenje, projekcija θ

The creep resistance of commercial low alloy steels used in energetics and petrochemistry is continuously decreased due to high temperature aging. This is the main reason why the linear extrapolation of $\log(\text{stress})$ vs. $\log(\text{time to rupture})$, based on the results of short-term creep tests, seriously overestimates long-term materials performance. In accordance with the present knowledge, the extrapolation is limited to about three times the longest reliable data available. A new concept named θ projection based on constitutive equations relating the influence of time, stress and temperature to creep strain, is presented for the description of creep. Such description requires an essentially shorter testing time and simultaneously enables the use of modern numerical methods. The tests are shorter and are performed at higher temperatures and loads. The data obtained at such short-term test are used for determining the material parameters in the constitutive equations which enable the prediction of the remanent creep life of service exposed components.

Key words: creep, θ projection

1 Uvod

Lezenje in porušitev zaradi njega sta glavna faktorja, ki določata trajnost materiala, ki je izpostavljen hkratnim mehanskim in toplotnim obremenitvam v energetskih objektih. Kovinskemu materialu, ki je izpostavljen povišanim temperaturah, se slabšajo mehanske lastnosti, zato je ključnega pomena za varno obratovanje napovedovanje časa, do katerega bo material še imel zahtevane lastnosti.

Napovedovanje lastnosti materiala se je v praksi izvajalo predvsem na podlagi časovno-temperaturnih parametrov (npr. Orr-Sherby-Dorn¹, Larson-Miller², Manson-Hafner³), ki temeljijo na sekundarni fazi procesa lezenja. Na ta način ugotovimo le odvisnosti navedenih parametrov od temperature in napetosti. To ne ustreza numeričnemu modeliranju lezenja z metodo končnih elementov, ki zahteva odvisnost med deformacijo, časom, napetostjo in temperaturo za celotno krivuljo lezenja. Taka obravnava tudi popolnoma zanemarja primarno in terciarno fazo lezenja, ki sta, v nasprotju z do sedaj uveljavljenim prepričanjem, prevladujoči pri velikem številu materialov. Poleg tega je za vse parametrične metode ekstrapolacija omejena na največ trikratni čas trajanja najdaljšega, še zanesljivega preizkusa lezenja. Ta omejitev je velika ovira za razvoj novih materialov, ki bi

morali pred praktično uporabo preiti dolgoletna preizkušanja, kar bi močno zavrlo njihov razvoj.

Z razvojem novih materialov, odpornih proti lezenju, in metod za numerično modeliranje, se je v literaturi pojavilo več konstitutivnih enačb, ki povezujejo vpliv časa, napetosti in temperature na deformacijo z lezenjem. Od predlaganih enačb se je najbolj uveljavila projekcija θ , ki sta jo predložila Evans in Wilshire⁴. Glavni razlog za njeno uveljavitev je dejstvo, da upošteva mikromehanizme lezenja, za razliko od drugih metod, ki temeljijo predvsem na statistični analizi velike količine rezultatov preizkusov lezenja in upoštevajo le najbolj preprosto Arrheniusovo soodvisnost med temperaturo in časom.

2 Projekcija θ

Konstitutivna enačba projekcije θ ima obliko:

$$\epsilon = \theta_1(1 - e^{-\theta_2 t}) + \theta_3(e^{\theta_4 t} - 1) \quad (1)$$

kjer so:

θ_i ... parametri, odvisni od temperature in napetosti ($i=1...4$)

ϵ ... deformacija, povzročena z lezenjem

t ... čas

Odvisnost parametrov θ od temperature (T) in napetosti (σ) podaja izraz:

$$\ln \theta_i = a_i + b_i \sigma + c_i T + d_i \sigma T \quad (2)$$

¹ Tomaž ŠUŠTAR, dipl. inž. metal.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
1000 Ljubljana, Lepi pot 11

kjer so a_i , b_i , c_i , d_i koeficienti, ki jih določimo na podlagi rezultatov preizkusov lezenja pri različnih temperaturah in napetostih. Velika prednost θ parametrov je linearna odvisnost $\ln\theta_i$ od napetosti, kar omogoča zanesljivejšo ekstrapolacijo. Ekstrapolacija k daljšim časom je omejena s temperaturnim intervalom, v katerem so bili izvedeni preizkusi, na podlagi katerih smo določili koeficiente enačbe (2)⁵. Za razliko od klasične metode opisovanja lezenja obravnava projekcija θ lezenje kot rezultat dveh nasprotujočih si procesov. Prvi člen v enačbi (1) zajema primarno lezenje, za katerega je značilno zmanjševanje hitrosti lezenja, drugi pa terciarno, med katerim se hitrost močno poveča. Tako je druga faza lezenja le ravnovesje med tema dvema vplivoma.

S projekcijo θ je mogoče enostavno napovedati trajnost materiala. Le-to, določeno s porušno deformacijo ϵ_f , je zapisal Evans v obliki:

$$\ln \epsilon_f = a + b\sigma + cT + d\sigma T \quad (3)$$

v kateri nastopajo koeficienti a , b , c , d , ki jih prav tako določimo na podlagi rezultatov preizkusov lezenja.

3 Primer uporabe projekcije θ

Iz navedenega je razvidno, da ob poznavanju 20 konstant iz enačb (2) in (3), ki jih določimo na podlagi kratkotrajnih preizkusov lezenja, opravljenih pri povišani napetosti, lahko brez težav izračunamo parametre θ in porušno deformacijo za obratovalne razmere. Določanje konstant poteka v dveh stopnjah. Najprej moramo določiti na podlagi posameznih krivulj lezenja parametre θ_i , nato pa še konstante enačbe (2), ki zajema njihovo odvisnost od temperature in napetosti. Z znanimi vrednostmi parametrov θ_i lahko z enačbo (1) napovemo lezenje materiala v željenih razmerah. Poudariti je potrebno, da so napovedi omejene na temperaturni interval, v katerem so bili izvedeni preizkusi lezenja, na podlagi katerih smo določili konstante v enačbah (2) in (3).

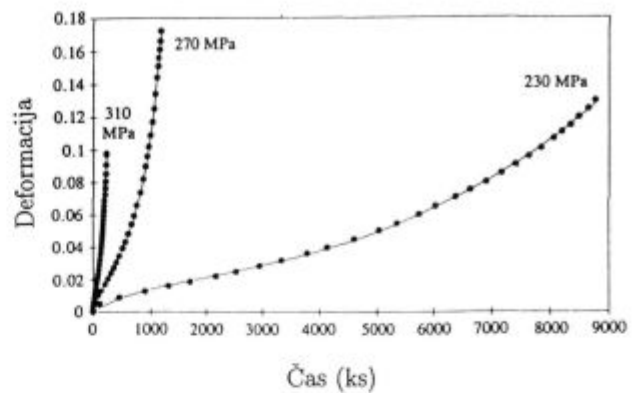
V tabeli 1 so podane konstante enačb (1) in (2) za rotorsko jeklo 1CrMoV.

Tabela 1: Konstante enačb (1) in (2) za rotorsko jeklo 1CrMoV za temperaturni interval od 783 do 863 K⁶

Table 1: Values of the coefficients in equations (1) and (2) for 1CrMoV rotor steel at 808 to 868 K⁶

Parameter	a_i	b_i	c_i	d_i
$\ln\theta_1$	-0.835253E+01	0.465321E-02	0.664594E-02	-0.109303E-04
$\ln\theta_2$	-0.851961E+02	0.360584E-01	0.738957E-01	0.113281E-04
$\ln\theta_3$	0.931979E+01	-0.868659E-01	-0.202403E-01	0.116654E-03
$\ln\theta_4$	-0.846887E+02	0.421137E-01	0.750269E-01	-0.596455E-05
$\ln\theta_f$	0.132164E+01	-0.196973E-01	-0.384753E-02	0.274366E-04

Primerjavo izmerjene in izračunane krivulje lezenja za obratovalne pogoje prikazuje slika 1. Iz slike je razvidno dobro ujemanje med meritvijo in izračunom.



Slika 1: Primerjava meritve in izračuna za rotorsko jeklo 1CrMoV pri temperaturi 823 K (linija - izračun, točke - meritve)⁶

Figure 1: Comparison between experimental creep curves and the creep curves fitted according to the θ projection concept for 1CrMoV rotor steel at 823 K. The points represent the measured strain/time readings, while the solid line represents the fit achieved using the θ projection⁶

4 Sklepi

Metoda projekcije θ omogoča premagovanje omejitvev, ki so jih postavili klasični koncepti opisovanja lezenja, temelječi na sekundarni fazi lezenja oz. njeni stacionarni hitrosti lezenja. Glavna vsebinska novost projekcije θ je obravnava lezenja kot rezultata tekmovanja dveh nasprotujočih vplivov primarne in terciarne faze ter posledice njegovega ravnotežja - sekundarne faze. Novost je tudi upoštevanje krivulje lezenja kot celote in ne le posameznih karakterističnih točk krivulje. Glavne prednosti, ki jih prinaša projekcija θ , lahko strnemo takole:

- dobro ujemanje z mikromehanizmi lezenja
- napovedovanje vedenja kovinskega materiala na podlagi kratkotrajnih preizkusov lezenja
- enostavno določanje preostale trajnosti materiala
- zmanjšanje obsega in stroškov preizkušanja
- možnost uporabe sodobnih numeričnih metod.

5 Literatura

- ¹ R. L. Orr, O. D. Sherby, J. E. Dorn, *Trans. ASM*, 46, 1954, 113
- ² F. R. Larson, J. Miller, *Trans. ASME*, 74, 1952, 765
- ³ S. S. Manson, A. V. Haferd, *NACA, TN2890*, 1953
- ⁴ R. W. Evans, B. Wilshire: *Creep of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London, 1985
- ⁵ R. W. Evans, J. D. Parker, B. Wilshire: The α Projection concept - A Model-Based Approach to Design and Life Extension of Engineering Plant, *The Interantional Journal of Pressure Vessels and Piping*, 50, 1992, 147-160
- ⁶ R. Wilshire, R. W. Evans: Acquisition and Analysis of Creep Data, Creep of Materials and Structures, (Edited by: T. H. Hyde), *Mechanical Engineering Publications*, London, 1994, 1-7

Visokotemperaturna stabilnost mikrostrukture hitro strjene zlitine Cu - Zr

The High Temperature Microstructure Stability of Rapidly Solidified Cu-Zr Alloy

I. Anžel¹, A. Križman, Fakulteta za strojništvo, Maribor

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

S postopkom hitrega strjevanja lahko v zlitinskih sistemih zmanjšamo stopnjo izcejanja in velikost zrn, ali pa dosežemo celo prenasičeno trdno raztopino. Atomizirani prahovi in hitro strjeni trakovi so v nadaljevanju procesa navadno izpostavljeni visokim temperaturam (sintranje, ekstruzija, itd.) Uporabna vrednost hitrega strjevanja je zato pri posameznem zlitinskem sistemu pogosto odvisna tudi od visokotemperaturne stabilnosti hitro strjene mikrostrukture in odpornosti delcev utrjevalne faze na rast. Z raziskavami visokotemperaturne stabilnosti mikrostrukture hitro strjenih trakov smo za zlitino Cu - Zr določili kinetiko in aktivacijsko energijo rasti delcev intermetalne faze. V prispevku predstavljeni rezultati kažejo, da je rast delcev kontrolirana z volumno difuzijo cirkonija in da velja zveza r^3-t pri vseh raziskanih temperaturah.

Ključne besede: hitro strjevanje, Ostwaldovo zorenje, zlitina Cu-Zr

The rapid solidification of the alloy is characterized by a refinement of the scale of segregation and grain size or by a significant increase in solubility. Atomized powders and rapidly solidified ribbons are in further proceeding mostly subjected to high temperature treatments (sintering, extrusion etc.). Consequently it is clear that the stability of the microstructure and coarsening resistance of the strengthening particles are of great importance. In researching the high temperature microstructure stability of the rapidly solidified Cu-Zr alloy, the kinetic and activation energy of the growth of dispersed intermetallic particles were determined. The results presented in this paper show that particles coarsen by bulk diffusion controlled with the diffusivity of zirconium and r^3-t relationship was obtained at all temperatures of the experiment.

Key words: rapid solidification, Ostwald ripening, Cu-Zr alloy

1 Uvod

Pri izdelavi materialov z dobro električno in toplotno prevodnostjo ter visoko trdnostjo ima visokotemperaturna stabilnost hitro strjenih trakov močan vpliv na dosežene končne lastnosti. Te so odvisne predvsem od spreminjanja mikrostrukture in od rasti dispergiranih delcev sekundarne faze pri nadaljnji visokotemperaturni termomehanski obdelavi (sintranje, ekstruzija itd.). Zato je poznavanje in razumevanje kinetike rasti teh delcev bistvenega pomena pri razvoju takšnih materialov.

Rast ali t. i. Ostwald-ovo zorenje pomeni proces, kjer povprečna velikost delcev sekundarne faze narašča s časom pri navidezno konstantnem volumnem deležu te faze¹. Gonilna sila za ta proces je zmanjšanje proste energije sistema zaradi zmanjšanja skupne notranje mejne površine in s tem zmanjšanja celotne površinske energije. Najpočasnejši delni proces, ki v teh primerih kontrolira rast, je difuzija atomov topljenca po volumnu osnovne kovine-matrice (prenos atomov na mejni površini delec/matica kontrolira proces rasti le v redkih specifičnih primerih). Pri tem pa je kinetika procesa odvisna od načina difuzije atomov topljenca med delci oziroma od transportnega mehanizma. Najpogosteje prevladuje volumna difuzija, pogosto pa tudi difuzija po mejah zrn ali pa difuzija po napakah v kristalni mreži (dislokacije)². Zmanjšanje velikosti zrn in povečanje gostote na-

pak v kristalni mreži pri hitrem strjevanju povečuje vpliv difuzije po mejah zrn in vzdolž dislokacij. V zlitinskih sistemih z majhno ali celo zanemarljivo topnostjo legirnega elementa pa se s hitrim strjevanjem zmanjša tudi stopnja izcejanja in doseže enakomernejša porazdelitev delcev sekundarne faze po volumnu zrn, s tem pa se znova poveča vpliv volumnske difuzije. Zato je tip transportnega mehanizma, ki prevladuje v hitro strjenih materialih, močno odvisen od izhodne hitro strjene mikrostrukture.

Med zelo obetavne izločevalno utrjevalne zlitine, pri katerih lahko s hitrim strjevanjem močno povečamo prenasičenost topljenca v trdni raztopini, spada tudi zlitina Cu-Zr³⁻⁵. Ta zlitina je zanimiva tudi zaradi zelo majhne ravnotežne topnosti cirkonija v bakru, saj lahko zato po staranju dosežemo ob izboljšanju trdnosti zelo dobro električno prevodnost. Hitro strjena mikrostruktura zlitine Cu-Zr je v odvisnosti od koncentracije cirkonija v zlitini in hitrosti strjevanja sestavljena iz prenasičene trdne raztopine in drobne disperzije delcev intermetalne spojine Cu₅Zr⁶. Ob dejstvu, da ima cirkonij v bakru relativno majhno difuzivnost, pa v literaturi nismo našli natančnejših podatkov o visokotemperaturni stabilnosti delcev intermetalne spojine Cu₅Zr v hitro strjeni zlitini.

V prispevku predstavljamo rezultate raziskave visokotemperaturne stabilnosti mikrostrukture hitro strjenih trakov zlitine Cu-0,7 at.% Zr. Raziskali smo vpliv izhodne hitro strjene mikrostrukture na rast delcev intermetalne spojine ter določili kinetiko rasti in prevladujoč transportni mehanizem.

¹ Dr. Ivan ANŽEL, dipl. inž.
Fakulteta za strojništvo
2000 Maribor, Smetanova 17

2 Eksperimentalno delo

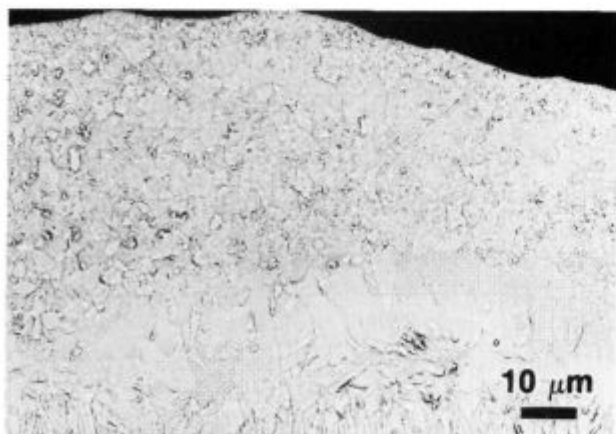
V raziskavah smo uporabili zlitino Cu-0,7 at.% Zr. Hitro strjene trakove debeline 60-90 μm in širine 2,5-3,5 mm smo izdelali na laboratorijski napravi Melt Spinner M-10. Podrobnejši opis izdelave trakov je podan v literaturi⁶.

Vzorce trakov dolžine ~4 cm smo izotermno žarili v cevni peči v zaščitni argonovi atmosferi različno dolgo pri temperaturah 873, 973, 1073 in 1173 K. Temperaturo v ogrevnem prostoru peči, ki je nihala maksimalno ± 3 K, smo uravnavali s termoelementi Ni-NiCr. Trakove smo po končanem žarjenju gasili v vodi.

Mikrostrukturne raziskave hitro strjenih in izotermno žarjenih trakov smo opravili na presevnem elektronskem mikroskopu (TEM) Jeol-JEM 200B, vrstičnem elektronskem mikroskopu (SEM) Jeol-JSM 840A, ter mikroanalizatorju EDS, Link Analytical AN 1000. Za določitev velikosti delcev smo uporabili programski paket Digiscan/FDC, ki omogoča kvantitativno analizo mikrostrukture na elektronskem mikroskopu.

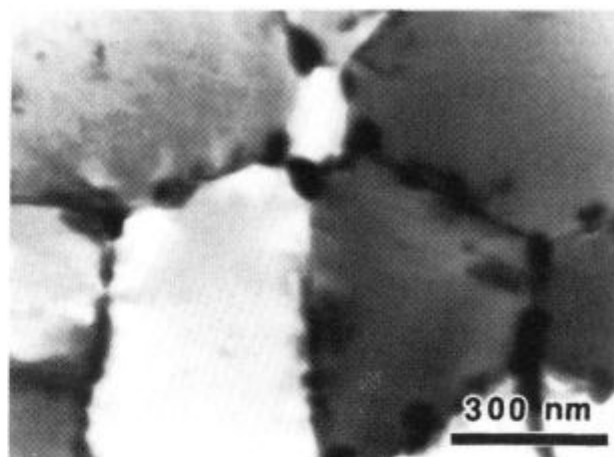
3 Rezultati

S hitrim strjevanjem smo pri zlitini Cu-Zr preprečili nastanek grobih delcev intermetalne spojine in dosegli drobnozrnato mikrostrukturo po celotnem preseku. Mikrostruktura je v prečnem prerezu iz cone transkristalnih zrn, ki se širi od spodnje proste površine proti zgornji, in cone globularnih zrn ob zgornji prosti površini (slika 1). Zrna so na spodnjem robu velika od 0,4 do 1,0 μm in dosežejo pri nadaljnji rasti povprečno velikost nekaj mikrometrov. V spodnjem, začetnem delu prečnega prereza so kristalna zrna brez delcev intermetalne spojine. Manjše število delcev, bogatih s cirkonijem in velikih od 20 do 50 nm, se nahaja na mejah zrn, kar potrjujejo tudi raziskave s presevnim elektronskim mikroskopom (slika 2). V globularni coni pa se nahajajo delci intermetalne



Slika 1: Hitro strjena mikrostruktura zlitine Cu-0,7 at.% Zr v prečnem prerezu

Figure 1: Rapidly solidified microstructure of Cu-0,7 at.% Zr alloy in vertical cross-section



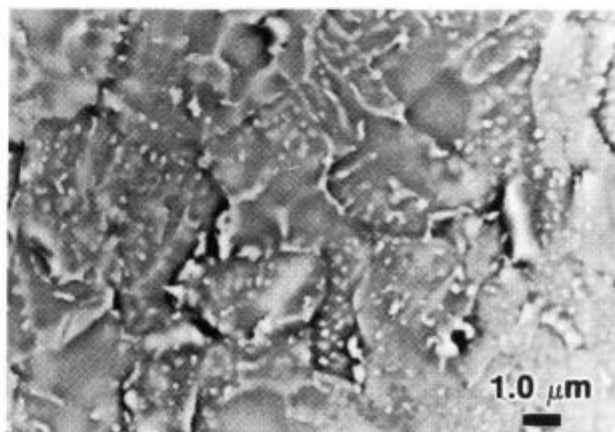
Slika 2: Mikrostruktura na spodnji strani hitro strjenega traku (TEM)
Figure 2: Microstructure at the wheel side of the ribbon. (TEM)

spojine, tako na mejah zrn kot tudi v notranjosti (slika 3).

Opazovanja mikrostrukture po žarjenju so pokazala, da so rastle delci na mejah zrn hitreje kot tisti v notranjosti. Analizirani delci so bili skozi celoten proces rasti dokaj sferični (slika 4), zato smo velikost delcev določili z meritvijo t. i. glavnega radija⁷. Pri vsaki meritvi pri določenem času in temperaturi žarjenja smo analizirali povprečno 200 delcev. Rezultat posameznih meritev je podan s površinskim deležem, ki ga zavzemajo v mikrostrukturi delci določene velikosti. Na sliki 5 sta prikazana histograma takšne porazdelitve za enourno in peturno žarjenje pri temperaturi 973 K. Za izračun povprečnega premera delcev smo uporabili enačbo⁸:

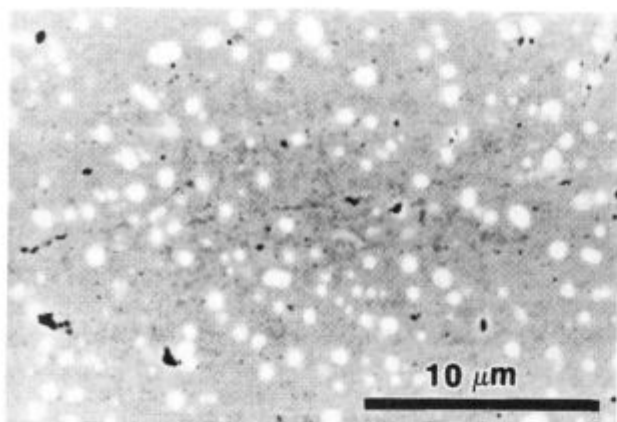
$$\bar{d} = \frac{\sum d_i N_i A_i}{\sum N_i A_i} \quad (1)$$

kjer je \bar{d} povprečni premer delcev, d_i premer i-tega delca, A_i površina i-tega delca in N_i število delcev takšne velikosti.



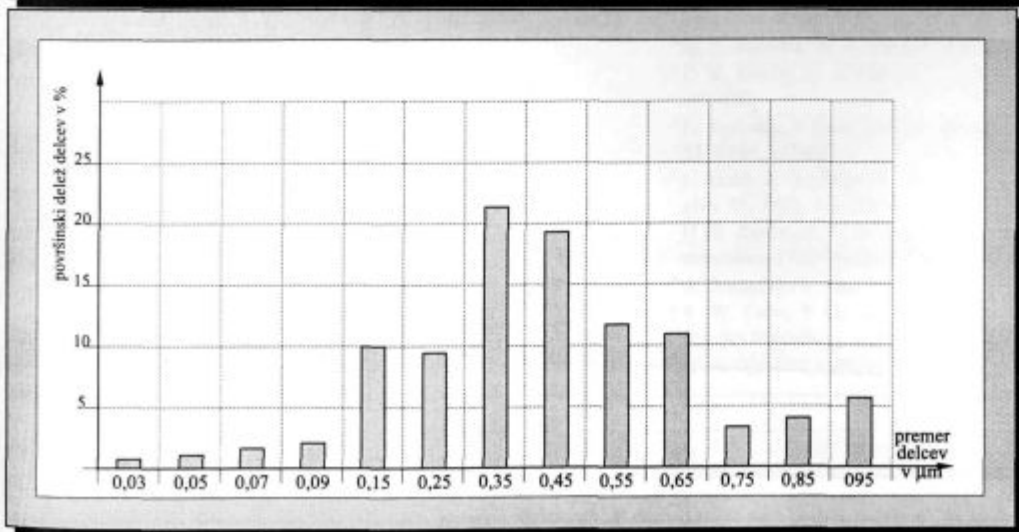
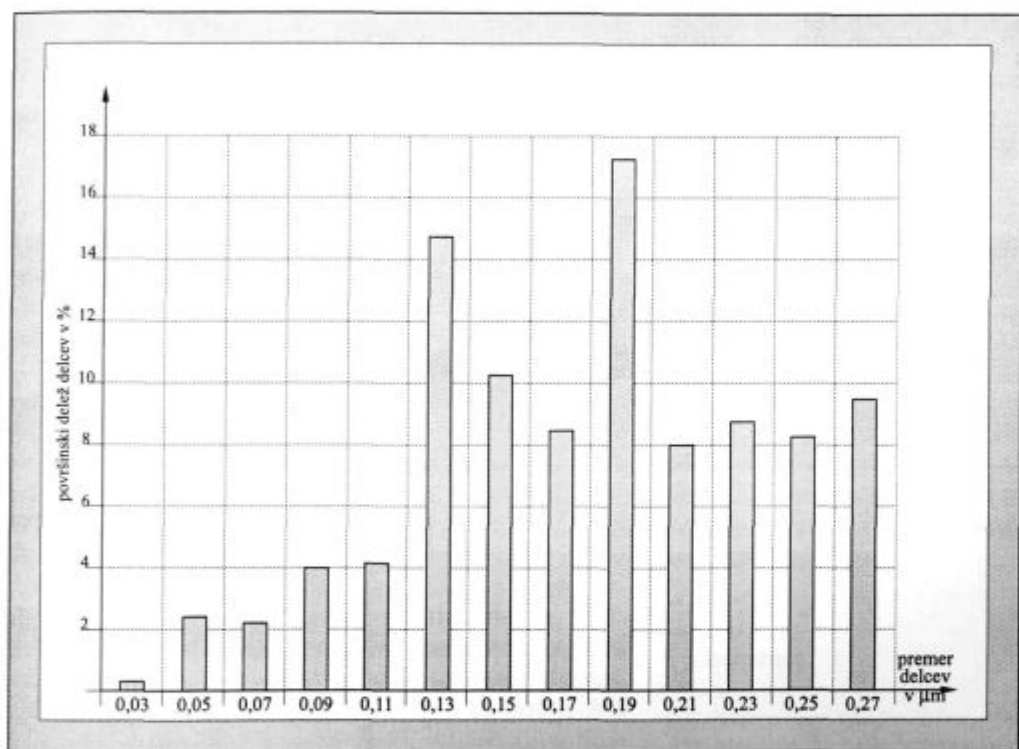
Slika 3: Zrna v globularni coni (SEM)

Figure 3: Grains in the globular zone (SEM)



Slika 4: Oblika in porazdelitev delcev po 10 urnem žarjenju na temperaturi 973 K (SEM-BEI)

Figure 4: The morphology and size distribution of particles after annealing for 10 hours at 973 K (SEM-BEI)



Slika 5: Površinski deleži delcev različnih velikosti po 1 urnem (a) in po 5 urnem (b) žarjenju zlitine Cu-Zr na 973 K

Figure 5: The areal fraction of particles of different size after annealing for 1 hour (a) and 5 hours (b) at 973 K

4 Diskusija

Proces Ostwaldovega zorenja, ki je kontroliran z difuzijo topljenca, lahko v splošnem opišemo z enačbo⁹:

$$r^2 \frac{dr}{dt} = \frac{\gamma V_m C^{\infty}}{4\pi R T} D \frac{\alpha F_{(r)}}{r^2} \quad (2)$$

kjer je r radij delca, t čas, γ površinska energija delca, V_m molarni volumen, D difuzivnost, C^{∞} koncentracija topljenca v trdni raztopini v ravnatežju z delcem, ki ima ravno mejno površino, R plinska konstanta, T temperatura, α numerična konstanta, odvisna od volumskega deleža delcev intermetalne spojine, in $F_{(r)}$ transportni parameter, ki podaja dejansko difuzijsko pot atomov topljenca. Pri majhnem volumskem deležu delcev ima parameter α majhen vpliv na rast in ga lahko zanemarimo. Nasprotno pa je parameter $F_{(r)}$ pomemben, saj določa prevladujoč transportni sistem oziroma potenco n , s katero narašča radij delcev v odvisnosti od časa ($r^n \cdot t$). Za volumsko difuzijo je $F_{(r)} = 4\pi r^2$, za difuzijo po mejah zrn je $F_{(r)} = 2\pi r\delta$, kjer je δ širina meje in za difuzijo vzdolž dislokacij je $F_{(r)} = Nq$, kjer je N povprečno število dislokacij, ki se dotikajo delcev in q površina, ki pripada tem dislokacijam. Prevladujoč transportni mehanizem je odvisen od velikosti produkta $D \cdot F_{(r)}$. Če velja, da je $4\pi r^2 D_{vol} \gg NqD_{disl}$, prevladuje volumska difuzija, s približevanjem obeh vrednosti pa narašča dejanski vpliv difuzije vzdolž dislokacij.

Z opazovanjem na presevnem elektronskem mikroskopu smo za izbrano hitro strjeno zlitino ugotovili povprečno gostoto dislokacij in povprečen začetni radij delcev. Ob upoštevanju, da je aktivacijska energija za difuzijo vzdolž dislokacij za približno 50% nižja od one za volumsko difuzijo¹⁰ smo primerjali vrednosti produktov $D \cdot F_{(r)}$ za oba mehanizma difuzije. Čeprav smo za vrednosti N_i vzeli celotno število dislokacij, in ne le tistih, ki se dotikajo delcev, je bila izračunana vrednost produkta $D \cdot F_{(r)}$ za difuzijo vzdolž dislokacij bistveno nižja od vrednosti za volumsko difuzijo. To kaže, da lahko pri rasti delcev Cu_3Zr pri žarjenju hitro strjene zlitine Cu-Zr difuzijo vzdolž dislokacij zanemarimo.

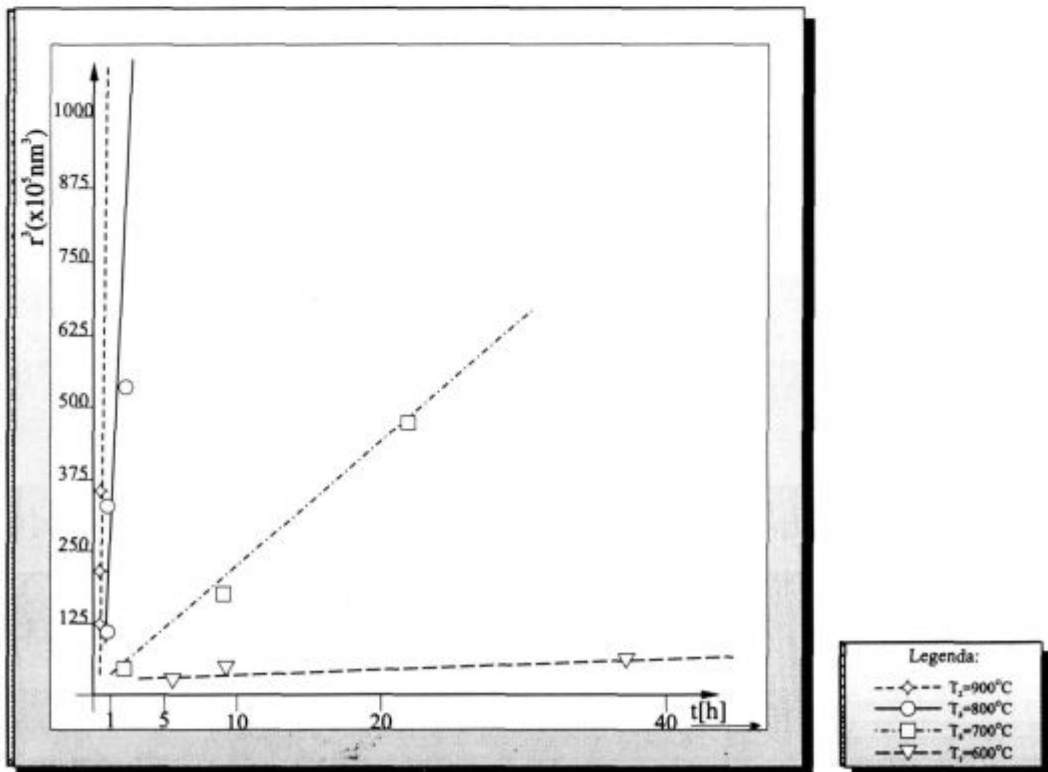
Za primere, ko je rast delcev sekundarne faze kontrolirana z volumsko difuzijo ali pa z difuzijo vzdolž mej zrn, pa lahko enačbo (2) zapišemo tudi v nekoliko spremenjeni obliki:

$$r^n = r_0^n + L_n t \quad (3)$$

kjer je r_0 začetni radij delcev, L_n pa hitrostna konstanta podana z izrazom¹⁰:

$$L_n = P \frac{C_B^S \cdot \gamma \cdot V_m^2}{R \cdot T} D \cdot \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

in je P brezdimenzijska konstanta, odvisna od mehanizma rasti delcev in volumskega deleža delcev intermetalne spojine, C_B^S ravnatežna topnost legirnega elementa v zlitini in Q aktivacijska energija za difuzijo.



Slika 6: Povprečne velikosti delcev (r^3) v odvisnosti od časa pri različnih temperaturah žarjenja
Figure 6: Particle size (r^3) as function of time at various temperatures

V hitro strjenih trakovih zlitine Cu-Zr se je velikost delcev spreminjala po preseku traku (rezultati), povprečen začetni radij delcev pa je bil 40 nm. Eksponent n v enačbi (3) je funkcija transportnega mehanizma oziroma vrste difuzije in je pri volumski difuziji enak vrednosti 3, pri difuziji po mejah zrn pa ima vrednost 4¹¹.

Če je volumska difuzija cirkonija tisti proces, ki uravnava rast delcev intermetalne spojine Cu₅Zr, veljajo za izračunane povprečne radije delcev diagrami r^3-t . Iz diagrama na **sliki 6** je razvidno, da je bila ob tej predpostavki ($n=3$) pri vseh temperaturah linearna odvisnost. To kaže, da je v hitro strjeni zlitini Cu-Zr z drobno porazdeljenimi delci intermetalne spojine po volumnu zrn, volumska difuzija cirkonija prevladujoč transportni mehanizem in tisti najpočasnejši proces, ki uravnava kinetiko rasti delcev.

Če privzamemo, da je sprememba parametrov γ , V_m in C_B^S s temperaturo zanemarljivo majhna, lahko enačbo (4) preuredimo v obliko:

$$\ln(L_n \cdot T) = \ln Z - \frac{Q}{RT} \quad (5)$$

kjer je konstanta Z enaka:

$$Z = \frac{P}{R} C_B^S \cdot \gamma \cdot V_m \cdot D_n \quad (6)$$

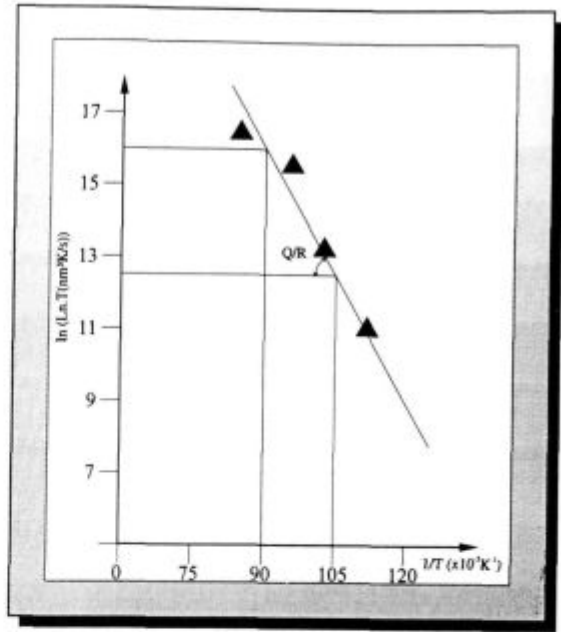
Enačba (5) omogoča, da iz znane vrednosti L_n pri različnih temperaturah določimo aktivacijsko energijo rasti (Q). Iz diagrama na **sliki 6** smo določili za vsako temperaturo hitrostno konstanto rasti delcev (L_n) in s tako dobljenimi vrednostmi narisali diagram $\ln(L_n T) - 1/T$ (**slika 7**). Naklon dobljene premice pomeni aktivacijsko energijo obravnavanega procesa rasti oziroma (v prvem približku) aktivacijsko energijo za volumsko difuzijo cirkonija v bakru. Če primerjamo dobljeno vrednost (194 kJ/mol) z vrednostmi aktivacijskih energij za volumsko difuzijo nekaterih drugih elementov v bakru (Al-165 kJ/mol, Si-167 kJ/mol, Cr-195 kJ/mol, Y-200 kJ/mol)¹² ugotovimo, da ima cirkonij veliko aktivacijsko energijo za difuzijo, ki se približuje vrednostim v bakru netopnih elementov (Cr, Y).

5 Sklepi

Raziskave visokotemperaturne stabilnosti mikrostrukture hitro strjene zlitine Cu-Zr so pokazale, da je potek procesa rasti delcev intermetalne spojine Cu₅Zr odvisen od izhodne, hitro strjene mikrostrukture.

Pri omenjeni zlitini lahko s hitrim strjevanjem močno zmanjšamo mikrosegregiranost in dosežemo drobno disperzijo delcev intermetalne spojine po celotnem volumnu. Takšno stanje zlitine omogoča, da je pri visokotemperaturnem žarjenju rast delcev kontrolirana z volumsko difuzijo legirnega elementa.

Iz eksperimentalnih rezultatov dobljena aktivacijska energija za rast delcev (194 kJ/mol) pomeni v prvem



Slika 7: Izračun aktivacijske energije procesa rasti delcev intermetalne spojine v hitro strjeni zlitini Cu-Zr

Figure 7: Determination of the activation energy of coarsening for the intermetallic particles

približku kar aktivacijsko energijo za volumsko difuzijo cirkonija v bakru.

Odstopanja od idealne kinetike rasti so v mejah eksperimentalnih napak, delno pa so posledica dejstva, da v realnosti transport atomov ne poteka samo z volumsko difuzijo, ampak tudi po mejah zrn in po napakah v kristalni mreži.

6 Literatura

- ¹ C. Wagner: *Zeitschrift für Elektrochemie*, 65, 1961, 7/8, 581-591
- ² Th. Heumann: *Diffusion in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1992
- ³ M. J. Tenwick, H. A. Davies: *Mat. Sci. & Eng.*, A98, 1988, 543-546
- ⁴ D. G. Morris, M. A. Morris, J. C. Joye: *Mat. Sci. & Eng.*, A158, 1992, 111-117
- ⁵ L. Arberg, V. Backmark, N. Backström, J. Lange, *Mat. Sci. & Eng.*, 83, 1986, 115-121
- ⁶ I. Anžel, A. Križman, L. Kosec, B. Šuštaršič, *Kovine zlitine tehnologije*, 29, 1995, 1/2, 57-61
- ⁷ H. E. Exner, H. P. Hougardy, *Quantitative image analysis of microstructures*; DGM Informationsgesellschaft, Oberursel 1988
- ⁸ A. Barbacki, W. Frackowiak, *Z. Metallkde.*, 79, 1988, 6, 410-412
- ⁹ R. W. Cahn, P. Haasen, (eds.), *Physical Metallurgy*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1992
- ¹⁰ N. A. Gjostein, v *Diffusion*, ASM Metals Park, OH, 1974
- ¹¹ S. C. Yang, G. T. Higgins, P. Nash, *Mat. Sci. & Techn.*, 8, 1992
- ¹² E. A. Brandes, G. B. Brook, (eds.), *Smithells Metals Reference Handbook*, Butterworth-Heinemann Ltd, London, 1992

IMT

INŠTITUT ZA KOVINSKE
MATERIALE IN TEHNOLOGIJE

INSTITUTE OF METALS
AND TECHNOLOGY

1001 LJUBLJANA, LEPI POT 11, SLOVENIJA, POB 431
Phone.: +386 61/125 11 61, Fax: +386 61/213 780

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
- Mechanical
- Electronics
- Hydraulics
- Pneumatics
- Marine
- Nuclear
- Automotive

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.

Structural Investigation of $Ba_{6-x}Ln_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ Isostructural Ce Compound

Strukturne raziskave izostrukturalne Ce spojine s trdnimi raztopinami tipa $Ba_{6-x}Ln_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$

C. J. Rawn¹, D. Makovec, Z. Samardžija, D. Kolar, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Single crystals were synthesized and single crystal x-ray diffraction data revealed an orthorhombic unit cell with lattice parameters $a = 22.377(6)$, $b = 7.629(2)$ and $c = 12.233(3)$ Å. The majority of the systematic extinctions were indicative of a primitive cell, with the intensity data best fitting the centrosymmetric statistics, indicating the correct space group was $Pnma$ (number 62). The structure is isostructural with crystals obtained from the $Ba_{6-x}Ln_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, \text{ and } Gd$) solid solution series. Refinements in space group $Pnma$, resulted in $R = 11.03\%$. The formula, calculated from refined site occupancies, results in 8.0 ± 0.1 Ba atoms and 19.3 ± 0.3 Ce atoms requiring 109.0 ± 0.6 O atoms for charge neutrality. Taking into account that the single crystal synthesis was in flowing Ar at high temperatures, some of the Ti^{4+} could be reduced to Ti^{3+} . A minimum Ti^{3+}/Ti^{4+} ratio of 1.9/34.1 would result in 108 O atoms for a formula of $Ba_{8.0}Ce_{19.3}Ti^{3+}_{34.1}Ti^{4+}_{34.1}O_{108}$ corresponding to 4.7 ± 0.1 at.% Ba, 11.3 ± 0.2 at.% Ce, 21.01 at.% Ti, and 63.03 at.% O. Electron probe wavelength dispersive spectroscopic (WDS) microanalysis results in 4.9 ± 0.1 at.% Ba, 10.9 ± 0.2 at.% Ce, 20.4 ± 0.4 at.% Ti, and 63.8 ± 0.6 at.% O.

Key Words: barium cerium titanate, single crystal x-ray diffraction, wavelength dispersive spectroscopic microanalysis, structure

Monokristale smo pripravili z žganjem zmesi $BaTiO_3 : CeO_2 : TiO_2$ v pretoku Ar pri 1350°C. Monokristalna rentgenska difrakcija je pokazala primitivno ortorombsko osnovno celico s celičnimi parametri $a = 22,377(6)$ Å, $b = 7,629(2)$ Å in $c = 12,233(3)$ Å in $c = 7,629(2)$ Å in prostorsko grupo $Pnma$ (številka 62). Strukturo, ki je izostrukturalna s strukturo trdnih raztopin tipa $Ba_{6-x}Ln_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu \text{ in } Gd$), lahko opišemo kot mrežo TiO_6^{2-} oktaedrov, ki tvorijo pentagonalne in rombine (perovskitne) kanale, v katerih se nahajajo Ba in Ce atomi. V formuli spojine, izračunani na osnovi predhodno določene zasedenosti posameznih mest v strukturi, je $8,0 \pm 0,1$ atomov Ba in $19,3 \pm 0,3$ atomov Ce, kar zahteva $109,0 \pm 0,6$ atomov O za izenačitev naboja. Ker so bili monokristali sintetizirani pri visoki temperaturi v atmosferi Ar, lahko pričakujemo, da je del Ti v reducirani obliki Ti^{3+} . Razmerje $Ti^{3+}/Ti^{4+} = 1,9/34,1$ odgovarja formuli $Ba_{8,0}Ce_{19,3}Ti^{3+}_{34,1}Ti^{4+}_{34,1}O_{108}$ s sestavo 4,7 ± 0,1 at.% Ba, 11,3 ± 0,2 at.% Ce, 21,01 at.% Ti in 63,03 at.% O. Mikroanaliza WDS v 19 točkah na štirih različnih monokristalih je pokazala sestavo: 4,9 ± 0,1 at.% Ba, 10,9 ± 0,2 at.% Ce, 20,4 ± 0,4 at.% Ti in 63,8 ± 0,6 at.% O.

Ključne besede: barijev cerijev tianat, monokristalna rentgenska difrakcija, mikroanaliza, strukture

1 Introduction

$Ba_{6-x}Ln_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ based microwave dielectrics are of commercial interest since they display: 1) High dielectric constants (κ') that enable the miniaturization of devices. 2) Modest Q factors that transport, filter, and/or store electromagnetic energy with minimal losses ($Q = 1/\tan\delta$). 3) Low temperature coefficients of resonant frequency (τ_f) that minimizes frequency drift due to temperature fluctuations attributed to the environment and/or circuit heating. Past investigations have focused on the properties, phase equilibria, and crystal structures for analogues where $Ln = La, Pr, Nd, Sm, \text{ or } Gd$. This present investigation focuses on the isostructural single crystals that result when Ce substitutes for the Ln atom.

In the single crystal x-ray diffraction investigation of the Pr-analogue, Matveeva et al.¹ obtained a formula of $Ba_4Pr_{9.3}Ti_{18}O_{54}$ (4.69 at.% Ba, 10.90 at.% Pr, 21.10 at.% Ti, and 63.31 at.% O) by refining on the site occupancies and a formula of $Ba_{3.75}Pr_{9.5}Ti_{18}O_{54}$ (4.40 at.% Ba, 11.14 at.% Pr, 21.11 at.% Ti, and 63.34 at.% O) from x-ray spectral microanalysis. In the single crystal x-ray diffraction refinements of the Nd-² and Sm-analogues³ the re-

sulting compositions of the crystals were determined only by the site occupancies. An analytical method of determining the composition is preferred over the statistical composition that results from refining on the site occupancies, especially with $Ba_{6-x}Ln_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ type crystals where the two heavy cations have a similar number of electrons (in the case of La^{3+} and Ba^{2+} the number of electrons is equal) creating difficulty in resolving between the two atoms using x-ray diffraction. Due to the strong overlapping of the most intense Ba and Ti spectral lines, compositional analysis using Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis is also difficult. In this present study, WDS microanalysis was employed as the technique to determine the composition of the crystals. WDS microanalysis, of samples containing both Ce and Ba, is also difficult due to the strong overlapping of the $CeL\alpha_{1,2}$ and $BaL\beta_{1,4}$ lines. To overcome this difficulty the calibration curve method was employed⁴.

2 Experimental

Single crystals were prepared by firing an oxide mixture of 8.5 mol% BaO, 16.5 mol% CeO₂, and 75 mol% TiO₂ ($BaTiO_3$ - Transelco 219-8, CeO₂ - Koch - Light Lab., 99.9%, and TiO₂ - anatase modification, Fluka AG, > 99%). The mixed powders were pressed into a pellet,

¹ Dr. Claudia J. RAWN
Institut Jožef Stefan
1000 Ljubljana, Jamova 39

with a 8 mm diameter and approximately 8 mm high, in flowing Ar at 1350°C for 12 h. The pellet was partially melted and on the surface needle-like crystals, approximately 0.20 x 0.04 x 0.04 mm, were present.

2.1 Single crystal x-ray diffraction data collection, processing, and refinement

Single crystal x-ray diffraction data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer using MoK α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). By examining the systematic extinctions it was found that the majority of the systematic absences were indicative of a primitive cell, space group Pna2₁ (number 33) or Pnma (number 62). Data were processed using MULTAN 11/82⁵ and the structure was refined using SHELXL-93⁶ against the structure factor, F. The reflections were corrected for Lorentz and polarization effects. The crystal faces were well defined making an analytical absorption correction a suitable choice. Once the composition was determined the data were reprocessed using the corrected composition to be applied to the absorption correction.

Electron probe WDS microanalysis

Polished surfaces were prepared by conventional metallographic techniques. The WDS microanalysis was performed on a JEOL JXA 840A electron probe microanalyser using TRACOR software for quantitative analysis. Measurements for Ba, Ce, and Ti were carried out on a LiF crystal at 20 kV and 15 nA. Counting time

was set to assure a less than 1% of the standard counting deviation. Oxygen content was calculated by difference.

3 Results and discussion

MULTAN showed the intensity data best fit the centrosymmetric statistics, indicating the correct space group was Pnma. Refinement of the data in space group Pnma, using 131 parameters, resulted in R1 = 11.03%, wR2 = 36.19%, and a goodness of fit = 0.991, with the thermal parameters of the Ce and Ba atoms refined isotropically and the thermal parameters of the Ti and O atoms refined anisotropically. The basic framework of the crystal structure, shown in **Figure 1** (the ORTEP⁷, of the xz projection, generated from the fractional coordinates), is made up of corner sharing TiO₆²⁻ octahedra linking to produce pentagonal and rhombic channels, identical to the framework for Ba_{6-x}Ln_{8+2/3x}Ti₁₈O₅₄ type analogues.

Refinement on the Ba and Ce site occupancies revealed the Ce1 site to be 95.8% occupied (4.2% vacancies), the Ce2 site to be 95.6% occupied (4.4% vacancies), the Ce4 site to be 86.2% occupied (13.8% vacancies), the Ce5 site to be 98.8% occupied (1.2% vacancies), the Ce3 site is shared with Ba (Ce/Ba 97.2%/4.88%, resulting in a site occupancy greater than 100%), the Ba1 site is shared with Ce (Ba/Ce 96.6%/4.92%, resulting in a site occupancy greater than 100%), and the Ba2 site is shared with Ce (Ba/Ce 99.0%/4.80%, resulting in a site occupancy greater than

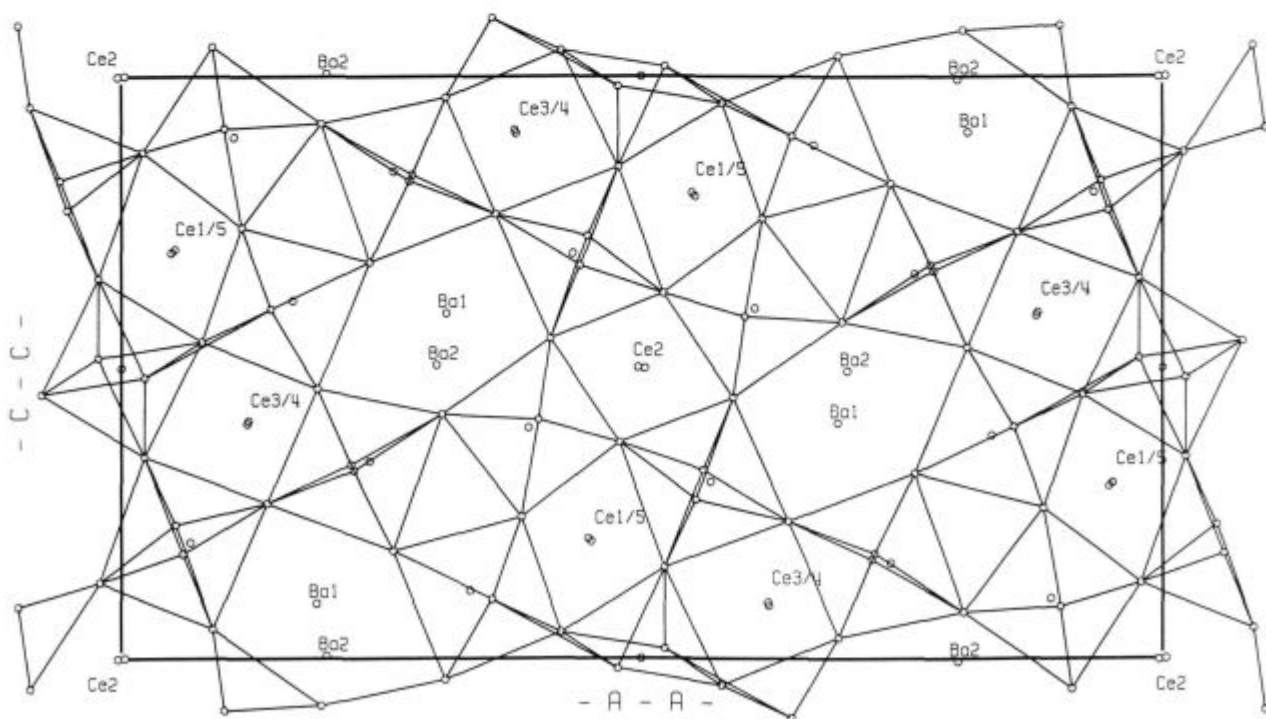


Figure 1: The ORTEP⁷ of the xz projection, generated from the atomic coordinates, showing the basic framework of the crystal structure, made up of corner sharing TiO₆²⁻ octahedra linking to produce pentagonal and rhombic channels

Slika 1: Slika strukture spojine v xz projekciji. Slika je bila narejena s pomočjo računalniškega programa ORTEP⁷. Strukuro sestavljajo oktaedri TiO₆²⁻, med seboj povezani preko oglišč, tako da tvorijo pentagonalne in romboederske kanale

Table 1: Summary of the refinements on site occupancies of the Ce and Ba atoms

Site	% Ce	Ce atoms	% Ba	Ba atoms	% vacancy	atom total
Ce1	95.8	3.832±0.054	0	0	4.2	3.832±0.054
Ce2	95.6	3.824±0.054	0	0	4.4	3.824±0.054
Ce3	97.2	3.888±0.062	4.88	0.195±0.003	0	4.083±0.065
Ce4	86.2	3.448±0.059	0	0	13.8	3.448±0.059
Ce5	98.8	3.952±0.055	0	0	1.2	3.952±0.055
Ba1	4.92	0.197±0.003	96.6	3.864±0.066	0	4.061±0.069
Ba2	4.80	0.192±0.003	99.0	3.960±0.063	0	4.152±0.066
total		19.3±0.3		8.0±0.1		

100%). The sites with occupancies totaling greater than 100% could result from the difficulty in distinguishing between atoms, differing by only one e^- ($Ba^{2+} = 54e^-$ and $Ce^{3+} = 55e^-$), using x-ray diffraction. The above site occupancies are summarized in **Table 1**. For $8.0 \pm 0.1 Ba^{2+}$ atoms, $19.3 \pm 0.3 Ce^{3+}$ (all of the Ce^{4+} reduced to Ce^{3+}) atoms, and 36 Ti^{4+} atoms, $109.0 \pm 0.6 O^{2-}$ atoms would be required to charge balance the cations, however, only 108 O atoms were found to be present in the refinement. Taking into account the single crystal synthesis in flowing Ar at high temperatures, some of the Ti^{4+} could be reduced to Ti^{3+} , requiring a minimum Ti^{3+}/Ti^{4+} ratio of 1.9/34.1 to account for 108 O atoms and result in the formula $Ba_{8.0}Ce_{19.3}Ti^{3+}_{1.9}Ti^{4+}_{34.1}O_{108}$.

The formula $Ba_{8.0}Ce_{19.3}Ti^{3+}_{1.9}Ti^{4+}_{34.1}O_{108}$ represented in at.% is 4.7 ± 0.1 at.% Ba, 11.3 ± 0.2 at.% Ce, 21.01 at.% Ti, and 63.03 at.% O. This agrees well with the WDS microanalysis, averaged from nineteen measurements on four crystals, resulting in 4.9 ± 0.1 at.% Ba, 10.9 ± 0.2 at.% Ce, 20.4 ± 0.4 at.% Ti, and 63.8 ± 0.6 at.% O. WDS measurements, taken from nine points on one crystal, supports the claim that the crystals are compositionally homogeneous.

As a check on the reliability of the structure the bond-valence sums, as outlined by Brese and O'Keeffe⁸, were determined. **Table 2** summarizes the average cation-oxygen bond lengths, bond-valence sums, the number of oxygens bonded to each cation, and the average cation-oxygen bond length, for positionally similar cations, of the isostructural Sm-analogue³. The bond-valence sum should be approximately equal to the valence of the cation and for chemically similar sites the bond-valence sum should be nearly equal. Refinement on the site occupancies suggest that the Ce1, Ce2, and Ce5 sites are chemically similar, however, this is not reflected in the bond-valence sums for these cations. The bond-valence sum for Ce1 is exceptionally high, the bond-valence sums for Ce2 and Ce4 are similar although refinement on the Ce4 site occupancy suggests a much higher vacancy content than the Ce2 site, and the bond-valence sums for Ce3 and Ce5 are similar although refinement on the Ce3 site occupancy suggests that the site is shared by both Ce and Ba while refinement on the Ce5 site occupancy suggest a small number of sites vacant. The results from the refinements on site occupancies suggest that the

two pentagonal Ba sites are similar, however, this is not indicated by the bond-valence sums. The bond-valence sum for Ba2 is exceptionally low due to the scarcity of short Ba-O bond lengths, this is also reflected in the high average bond length. Only five oxygens are found to be bonded to Ti3 while Ti2 and Ti5 both have one bond length that is unusually long (Ti2-O18 = 2.25 Å and Ti5-O4 = 2.37 Å). The bond-valence sums for these three Ti atoms are lower than for Ti1 and Ti4, suggesting a greater deviation from the ideal octahedral symmetry. A wider range of average bond lengths is observed for the structure reported here compared to the isostructural Sm-analogue.

Table 2: Summary of average cation-anion bond lengths, bond-valence sums, and the number of anions bonded to each cation

cation	anion bonds	average bond length (Å)	bond-valence sum	average bond length (Å) for the isostructural Sm-analogue ³
Ce1	11	2.63	3.44	Sm1 2.69
Ce2	11	2.68	2.97	Sm2 2.70
Ce3	12	2.74	3.10	Sm3 2.71
Ce4	10	2.65	2.99	Sm4 2.70
Ce5	12	2.73	3.11	Sm5 2.69
Ba1	12	2.98	2.15	Ba1 3.07
Ba2	13	3.14	1.76	Ba2 3.09
Ti1	6	1.94	4.35	Ti1 1.95
Ti2	6	2.02	3.72	Ti2 1.95
Ti3	5	1.93	3.64	Ti3 1.95
Ti4	6	1.97	4.05	Ti4 1.96
Ti5	6	2.01	3.90	Ti5 2.00

The high R factor (11.03%), for a structure dominated by heavy atoms, and the low correlation between bond-valence sums, for chemically similar Ce and Ba sites, indicates that not all the structural details are fully understood. The high R factor, shared Ce/Ba sites with occupancies greater than 100%, and bond-valence sums that show no correlation for chemically similar sites most likely occur due to the inability of x-ray diffraction techniques to distinguish between atoms that differ by only one electron ($Ba^{2+} = 54e^-$ and $Ce^{3+} = 55e^-$).

4 Conclusions

Single crystals, isostructural with $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2/3x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{and Gd}$) type crystals, were grown with Ce in the Ln position. The single crystal x-ray diffraction refinement was conducted in space group Pnma and resulted in $R = 11.03\%$. The uncertainties of the at% Ba and Ce, determined from WDS microanalysis and by refining on the site occupancies of the Ce and Ba positions, overlap. The resulting composition supports the idea that some of the Ti^{4+} has been reduced to Ti^{3+} ($\text{Ba}_{8.0}\text{Ce}_{19.3}\text{Ti}^{4+}_{34.1}\text{Ti}^{3+}_{1.9}\text{O}_{108}$). WDS microanalysis also indicates that the crystals are compositionally homogeneous.

Acknowledgments

The authors would like to thank L. Golič and A. Meden for the single crystal x-ray diffraction data collection and discussions pertaining to the structure.

5 References

- ¹ R. G. Matveeva, M. B. Varfolomeev, and L. S. Il'yushchenko, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Trans.)*, 29, 1984, 17-19
- ² D. Kolar, S. Gaberšček, and D. Suvorov, *Third Euro-Ceramics*, V2, eds. P. Duran and J. F. Fernandez, pp. 229-34, 1993
- ³ C. J. Rawn, *Ph. D. Dissertation*, University of Arizona, 1995
- ⁴ Z. Samardžija, M. Čeh, D. Makovec, and D. Kolar, *Mikrochimica Acta.*, in press 1996
- ⁵ P. Main, MULTAN 11-82, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X ray Diffraction Data*, 1982
- ⁶ G. M. Sheldrick, SHELXL 93, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1993
- ⁷ M. N. Burnett and C. K. Johnson, ORTEP-III, *Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1996
- ⁸ N. E. Brese and M. O'Keeffe, *Acta Cryst.*, B47, 1991, 192-97

Raziskave vgrajevanja Pb^{2+} v keramiko na osnovi trdnih raztopin $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$

Studies of Pb^{2+} Incorporation in $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ Solid Solutions

M. Podlipnik¹, M. Valant, D. Suvorov, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Opravljene mikrostrukturne raziskave, mikroanalize ter rentgenska difrakcijska analiza s Pb dopirane trdne raztopine $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ so potrdile, da Pb^{2+} ioni v kristalni strukturi $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ nadomeščajo Ba^{2+} ione. Sestava trdne raztopine ($Ba_{1-x}Pb_x$) $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ v keramiki z izhodiščno sestavo $x=1,5$ se med sintranjem nekoliko spremeni. Zaradi izparevanja PbO iz keramičnih vzorcev se vrednosti x zvišajo, kar povzroči, da se kot sekundarna faza izloča TiO_2 .

Ključne besede: mikrovalovna keramika, dielektriki, dopanti, barij neodim titanat

The analysis of microstructures, microanalysis and X-ray diffraction studies of Pb doped $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ solid solution showed that Pb^{2+} substitutes for Ba^{2+} in the $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ crystal structure. The composition of the ($Ba_{1-x}Pb_x$) $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ solid solution with starting $x=1.5$ slightly changes during sintering. Due to the evaporation of PbO from the ceramic samples the x values increase and TiO_2 appears as a secondary phase.

Key words: microwave ceramics, dielectrics, dopants, barium neodymium titanate

1 Uvod

Razvoj novih elektronskih sistemov, ki delujejo v mikrovalovnem frekvenčnem območju (od 0,4 do 30 GHz), je v veliki meri odvisen od izboljšanja in razvoja novih materialov, ki se uporabljajo za izdelavo mikrovalovnih komponent. Za take materiale so zahtevane naslednje lastnosti: primerna dielektričnost ($20 < k' < 90$), nizke dielektrične izgube oz. visok faktor kvalitete ($Q_{xf} \geq 5000$) ter temperaturna stabilnost resonančne frekvence ($+15 < \tau_f < -10$ ppm/K, kontroliran na ± 1 ppm/K).

V območju frekvenc od 0,4 do 3 GHz se uporablja mikrovalovna keramika z visoko dielektrično konstanto (med 70 in 90), ki omogoča izdelavo manjših keramičnih elektronskih komponent, t. j. miniaturizacijo. Takšno dielektričnost imajo trdne raztopine v sistemu $BaO \cdot R_2O_3 \cdot TiO_2$ ($R =$ redka zemlja od La do Gd) s splošno formulo $Ba_{6-x}R_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ ^{1,2}. Dielektrične lastnosti takšnih izostrukturalnih trdnih raztopin so odvisne od uporabljene redke zemlje in sestave (vrednosti x v splošni formuli trdnih raztopin). V praksi se najpogosteje uporabljajo trdne raztopine z Nd, ki imajo visoko dielektričnost (-85) in primeren faktor kvalitete (-2000 pri -3 GHz), τ_f pa je previsok (-80 ppm/K) in ga je potrebno znižati². τ_f lahko uravnamo na različne načine:

- uporaba dopantov (Sr^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , ...), ki jih vgrajujemo v kristalno strukturo $Ba_{6-x}R_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ ²⁻⁶
- kombinacija izostrukturalnih trdnih raztopin $Ba_{6-x}R_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ s τ_f nasprotnega predznaka^{2,7}
- prisotnost sekundarnih faz s τ_f nasprotnega predznaka^{3,8}.

Dokazano je, da se Bi^{3+} vgrajuje v kristalno mrežo trdne raztopine $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ tako, da nadomešča Nd^{3+} . Različni avtorji poročajo^{2,9,10}, da Bi^{3+} lahko zamenja le omejeno količino Nd^{3+} ionov.

Tudi vgrajevanje Pb^{2+} v trdno raztopino $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ zniža τ_f , vendar natančen mehanizem vgrajevanja Pb^{2+} še ni bil opisan. Wakino et al.³ in Negas et al.² poročajo, da Pb^{2+} zamenja Ba^{2+} . V literaturi nismo zasledili eksperimentalnih dokazov o tej predpostavki ter podatkov o mejah trdne topnosti Pb^{2+} v $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$.

Namen našega dela je ugotoviti, kako se Pb^{2+} vgrajuje v kristalno strukturo trdne raztopine $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$. Za uspešno uravnavanje mikrovalovnih dielektričnih lastnosti je namreč potrebno natančno poznati mehanizem vgrajevanja ionov dopanta v keramiko.

2 Priprava in analiza vzorcev

Keramiko s sestavo $Ba_{4,5}Nd_9Ti_{18}O_{54}$ in s Pb dopirano keramiko smo pripravili iz kemijsko čistih ($>99,8\%$) reagentov. $BaTiO_3$ (Transelco 219-1, Lot 910140), $Nd_2O_3 \cdot 2,48TiO_2$ (Transelco 222-x, Lot 950312), TiO_2 (Transelco 203-1A, Lot 950206) in $PbTiO_3$ (Kyorix, Lot 7979) smo zatehtali v ustreznem razmerju, homogenizirali in nato 10 ur kalcinirali (nedopirano keramiko pri temperaturi $1200^\circ C$, dopirano pri $900-1270^\circ C$). Kalcinate smo zdobili, kot vezivo dodali 4% acetonsko raztopino kafe in zatem sintrali pri temperaturi $1400^\circ C$ (nedopirano keramiko 20 ur, dopirano 2 uri).

Mikrostrukturne raziskave in mikroanalize (EDS in WDS) so bile opravljene z vrstičnim elektronskim mikroskopom (JEOL JXA 840A z analiznim sistemom Tra-

¹ Mojca PODLIPNIK, dipl.inž.kem.
Inštitut Jožef Stefan
1000 Ljubljana, Jamova 39

cor Series II). Uprašene vzorce smo analizirali z rentgensko praškovo difrakcijo (difraktometer Philips PW 1710).

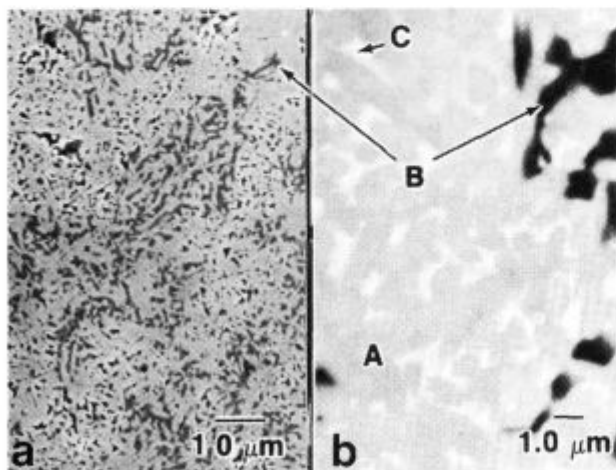
3 Rezultati in diskusija

V kristalno strukturo Ba_{4,5}Nd₉Ti₁₈O₅₄ (BNT4) se Pb²⁺ ioni teoretično lahko vgradijo na tri različna mesta: Pb²⁺ ioni bi lahko zamenjali Ba²⁺, Nd³⁺ ali Ti⁴⁺ ione. Glede na velikosti ionov (ionski radiji in koordinacijsko število: Ba²⁺ 17,5 nm (XII), Nd³⁺ 14,1 nm (XII), Ti⁴⁺ 7,45 nm (VI) in Pb²⁺ 16,3 nm (XII) ter 13,3 nm (VI))¹¹ je bolj verjetno, da se Pb²⁺ ioni vgrajujejo na mesta Ba²⁺ ali Nd³⁺, glede na valenco ionov pa lahko pričakujemo vgrajevanje Pb²⁺ ionov na mesta Ba²⁺, saj bi se v nasprotnem primeru moral naboj zaradi nevtralizacije kompenzirati. Z eksperimenti smo preverili vse tri teoretične možnosti. Pripravili smo vzorce, pri katerih smo 20% posameznih kationov (Ba²⁺, Nd³⁺ ali Ti⁴⁺) v BNT4 zamenjali s Pb²⁺ ioni.

V vzorcu, v katerem smo 20% Nd³⁺ nadomestili s Pb²⁺, smo z mikroanalizo ugotovili prisotnost najmanj treh faz: BNT4, Ba-polititanata (BaTi₄O₉ ali Ba₂Ti₉O₂₀) in s Pb bogate faze na mejah med zrni BNT4 (slika 1). V faznem diagramu BaTiO₃-TiO₂-Nd₂TiO₅ smo se torej premaknili od področja trdnih raztopin

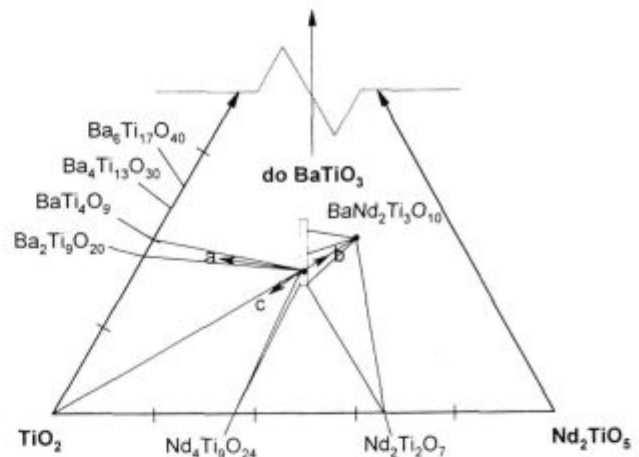
Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti₁₈O₅₄ v smer proti barijevim polititanatom (slika 2, a). Premik fazne sestave je posledica manjše vsebnosti Nd³⁺, ki na ustreznih mestih v kristalni strukturi ni bil nadomeščen s Pb²⁺. Nastanek večfazne keramike potrjuje, da se Pb²⁺ ne vgrajuje na mesta Nd³⁺, saj bi sicer keramika bila enofazna.

V vzorcu, v katerem smo 20% Ti⁴⁺ nadomestili s Pb²⁺, smo z rentgensko difrakcijsko analizo ugotovili prisotnost najmanj dveh faz: BaNd₂Ti₃O₁₀ (BNT3) in s



Slika 1: Posnetek SEM mikrostrukture vzorca BNT4 (a - sekundarni elektroni, b - odbiti elektroni), pri katerem je del Nd³⁺ ionov zamenjanih s Pb²⁺ ioni (faza A: BNT4, faza B: Ba-polititanat, faza C: s Pb bogata faza), (T_s = 1400°C, 2 uri)

Figure 1: SEM micrograph of BNT4 sample (a - secondary electrons, b - back-scattered electrons) in which Nd³⁺ is partially replaced by Pb²⁺ (phase A: BNT4, phase B: Ba-polititanate, phase C: s Pb phase), (T_s = 1400°C, 2 hours)

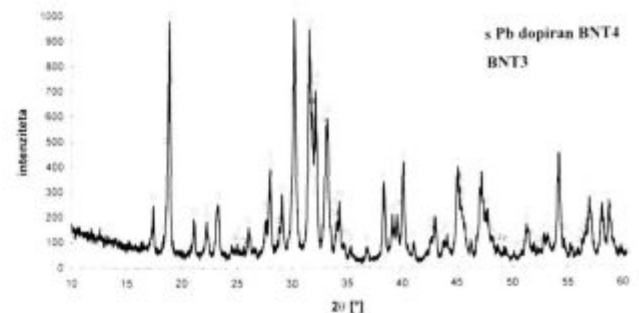


Slika 2: Shematski prikaz sprememb v fazni sestavi keramike v sistemu BaTiO₃-Nd₂TiO₅-TiO₂ v primeru, ko je bilo a) 20% Nd³⁺ zamenjanega s Pb²⁺; b) 20% Ti⁴⁺ zamenjanega s Pb²⁺ in c) 20% Ba²⁺ zamenjanega s Pb²⁺

Figure 2: Schematic representation of phase changes of ceramics in the system BaTiO₃-Nd₂TiO₅-TiO₂, when a) 20% of Nd³⁺ was replaced by Pb²⁺; b) 20% of Ti⁴⁺ was replaced by Pb²⁺ and c) 20% of Ba²⁺ was replaced by Pb²⁺

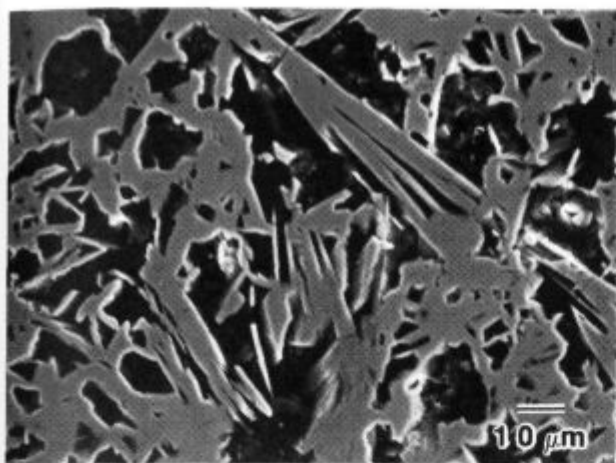
Pb dopirano BNT4 (slika 3). Znano je, da se keramika, ki vsebuje BNT3 fazo, sintra pri višjih temperaturah¹². Tudi pri našem vzorcu smo v primerjavi z drugimi opazili slabšo sinterabilnost, saj se vzorec pri sintranju (1400°C, 2h) ni zgostil (slika 4). Na osnovi pridobljenih spoznanj lahko ugotovimo, da se ob predpostavljene vgrajevanju Pb²⁺ namesto Ti⁴⁺ v faznem diagramu BaTiO₃-TiO₂-Nd₂TiO₅ s področja trdnih raztopin Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti₁₈O₅₄ pomaknemo proti BNT3 (slika 2, b). Ta premik je posledica manjše vsebnosti Ti⁴⁺ in kaže, da Pb²⁺ v kristalni strukturi ne nadomešča Ti⁴⁺.

Tudi v vzorcu, v katerem smo 20% Ba²⁺ nadomestili s Pb²⁺, smo z mikrostrukturno in rentgensko difrakcijsko analizo ob matrični BNT4 opazili sledove sekundarne faze (slika 5). Z mikroanalizo EDS smo poskusili določiti sestavo submikrometrsk sekundarne faze, ki se



Slika 3: Rentgenski difrakcijski posnetek vzorca BNT4, pri katerem je del Ti⁴⁺ zamenjan s Pb²⁺

Figure 3: XRD pattern of BNT4 sample in which Ti⁴⁺ is partially replaced by Pb²⁺

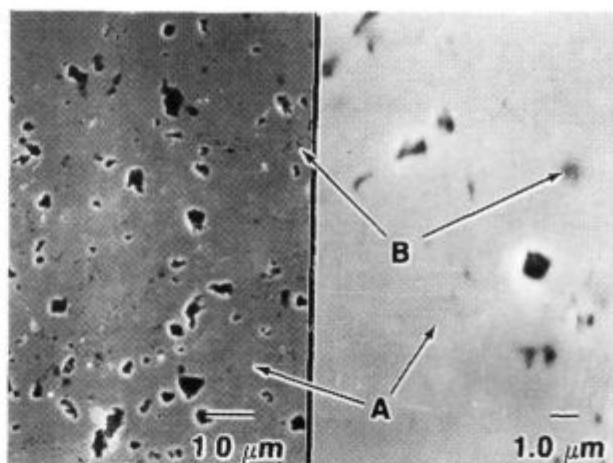


Slika 4: Posnetek SEM mikrostrukture vzorca BNT4, pri katerem je del Ti^{4+} zamenjan s Pb^{2+} ($T_s = 1400^\circ C$, 2 uri)

Figure 4: SEM micrograph of BNT4 sample in which Ti^{4+} is partially replaced by Pb^{2+} ($T_s = 1400^\circ C$, 2 hours)

pojavlja na mejah med zrni. Natančnejših kvantitativnih oz. semikvantitativnih analiz nismo mogli opraviti, saj smo v analiziran volumen vzorca zajeli poleg sekundarne faze še matrično. S primerjalno analizo EDS matrične in sekundarne faze smo lahko ugotovili, da je sekundarna faza najverjetneje TiO_2 . Nastanek TiO_2 je posledica izparevanja PbO iz keramičnih vzorcev, saj ima pri visokih temperaturah kalciniranja in sintranja PbO visok parni tlak. S tehtanjem vzorcev, ki so imeli izhodiščno sestavo $(Ba_{1-z}Pb_z)_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ ($x=1,5$ ter $z=0,28$), pred kalcinacijo in po njej oz. pred sintranjem in po njem smo ocenili količino izparelega PbO . Ugotovili smo, da sintrani vzorec izgubi od 15 do 30% vsega PbO (slika 6). Če upoštevamo mejne vrednosti, torej da izhlapi 15 oz. 30% vsega PbO , in nato izračunamo sestavo trdne raztopine $(Ba_{1-z}Pb_z)_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$, dobimo vrednosti $x=1,64$ oz. 1,79 ter 4 oz. 8 mol.% prebitne faze TiO_2 . Zaradi izparevanja PbO se množinsko razmerje med $Ba+Pb$ ter Nd zmanjša in se vrednost x v trdni raztopini $(Ba_{1-z}Pb_z)_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ zviša. Hkrati ostane tudi nekaj Ti v prebitku in se izloči kot sekundarna faza TiO_2 . V faznem diagramu $BaTiO_3-TiO_2-Nd_2TiO_5$ smo se odmaknili od področja trdnih raztopin $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ proti TiO_2 (slika 2, c). Tudi z mikroanalizami WDS smo potrdili, da se sestava trdne raztopine

$(Ba_{1-z}Pb_z)_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ v keramiki z izhodiščno sestavo $x=1,5$ med procesom termične obdelave spremeni. Vrednosti x , določene z analizo WDS, so višje od 1,5 in odvisne od temperature kalcinacije. S statistično obdelavo rezultatov analize WDS lahko ocenimo, da je v primeru višjih temperatur kalcinacije x opazno višji ($x=1,6 (\pm 0,2)$ pri temperaturi kalcinacije $1170^\circ C$, $x=1,8 (\pm 0,2)$ pri temperaturi kalcinacije $1270^\circ C$). Natančnejših analiznih podatkov tako o sestavi trdne raztopine $(Ba_{1-z}Pb_z)_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ kakor tudi o vsebnosti Pb v njej nam ni uspelo dobiti, saj je mikrostruktura dopiranih



Slika 5: Posnetek SEM mikrostrukture vzorca BNT4 (sekundarni elektroni), pri katerem je del Ba^{2+} zamenjan s Pb^{2+} (faza A: BNT4, faza B: TiO_2). ($T_s = 1400^\circ C$, 2 uri)

Figure 5: SEM micrograph of BNT4 sample (secondary electrons) in which Ba^{2+} is partially replaced by Pb^{2+} (phase A: BNT4, phase B: TiO_2). ($T_s = 1400^\circ C$, 2 hours)

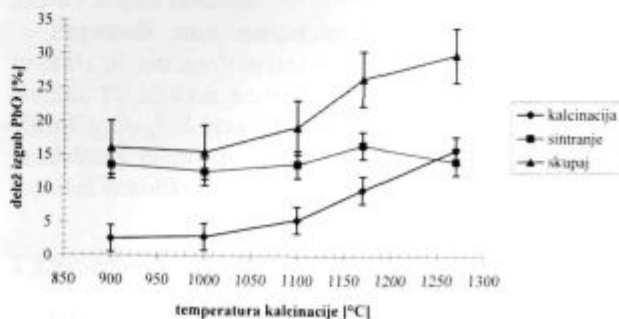
vzorcev zaradi izparevanja PbO nehomogena (slika 7), kar je znatno povečalo standardno napako meritev (do 20%).

V primeru, ko Pb^{2+} v trdni raztopini

$Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ ne bi nadomeščal niti Ba^{2+} ionov, bi ob BNT4 fazi morali nastati še dve Nd-titanatni fazi: $Nd_4Ti_9O_{24}$ in $Nd_2Ti_2O_7$. Le-teh z mikrostrukturno analizo v naših vzorcih nismo zaznali.

4 Sklepi

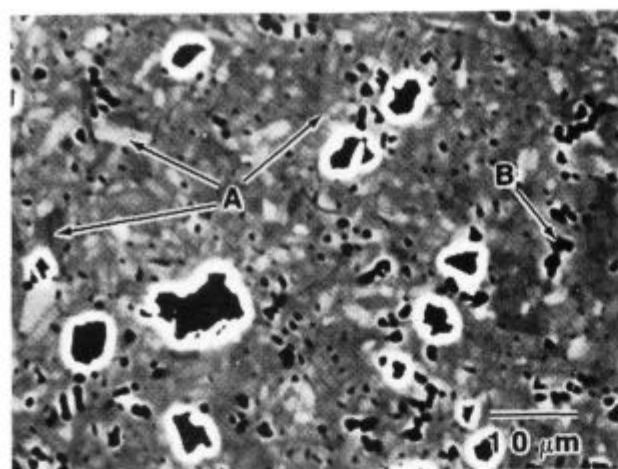
Mikrostrukturne in mikroanalizne raziskave s Pb dopirane trdne raztopine $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ dokazujejo, da Pb^{2+} ioni v kristalni strukturi $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ nadomeščajo Ba^{2+} ione. Zamenjava Nd^{3+} ali Ti^{4+} ionov s Pb^{2+} ioni vodi do nastanka večfazne



Slika 6: Delež izgub PbO zaradi izparevanja v odvisnosti od temperature kalcinacije med procesom kalcinacije (10 ur) in sintranja ($T_s=1400^\circ C$, 2 uri) keramike z izhodiščno sestavo

$Ba_{3,24}Pb_{1,26}Nd_9Ti_{18}O_{54}$

Figure 6: The portion of PbO loss, due to the evaporation, versus calcination temperature during calcination (10 hours) and sintering ($T_s=1400^\circ C$, 2 hours) of ceramics with starting composition $Ba_{3,24}Pb_{1,26}Nd_9Ti_{18}O_{54}$



Slika 7: Posnetek SEM mikrostrukture vzorca BNT4 (odbiti elektroni), pri katerem je del Ba^{2+} zamenjan s Pb^{2+} (faza A: s Pb dopiran BNT4-nehomogenost zaradi izparevanja PbO), faza B: TiO_2)
Figure 7: SEM micrograph of BNT4 sample (back-scattered electrons) in which a portion of Ba^{2+} is replaced by Pb^{2+} (phase A: Pb-doped BNT4-inhomogeneity due to evaporation of PbO), phase B: TiO_2)

keramike. Le v primeru, ko s Pb^{2+} nadomestimo Ba^{2+} , se tvori enofazna keramika s sledovi sekundarne faze, ki smo jo identificirali kot TiO_2 . Sledovi TiO_2 se v keramičnih vzorcih pojavijo kot posledica odparevanja PbO med kalcinacijo in sintranjem.

5 Literatura

¹ D. Kolar, D. Suvorov, High Permittivity Microwave Ceramics, *Eur. J. Solid State Chem.*, 32, 1995, 751-760

- ² T. Negas, P. K. Davies, Influence of Chemistry and Processing on the Electrical Properties of $Ba_{6-3x}Ln_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ Solid Solutions, *Ceram. Trans.*, 53, 1995, 179-196
- ³ K. Wakino, K. Minai, H. Tamura, Microwave Characteristics of $(Zr, Sn)TiO_4$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ Dielectric Resonators, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 1984, 4, 278-281
- ⁴ D. Kolar, S. Gaberšček, Z. Stadler, D. Suvorov, High Stability, Low Loss Dielectrics in the System $BaO-Nd_2O_3-TiO_2-Bi_2O_3$, *Ferroelectrics*, 27, 1980, 269-272
- ⁵ J. M. Durand, J. P. Boilot, Microwave Characteristics of $BaO-Bi_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ Dielectric Resonators, *J. Mat. Sci. Letters*, 6, 1987, 134-136
- ⁶ S. Nishigaki, H. Kato, S. Yano, R. Kamimura, Microwave Dielectric Properties of $(Ba, Sr)O-Sm_2O_3-TiO_2$ Ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 1987, 9, 1405-1410
- ⁷ M. Valant, D. Suvorov, D. Kolar, High Permittivity Microwave Ceramics - The Influence of $Ba_{4.5}Gd_9Ti_{18}O_{54}$ Addition on the Temperature Stability of Dielectric Properties, *Electroceramics IV, Proceedings of 4th International Conference on Electronic Ceramics & Applications*, Aachen, Germany, 1994, 69-72
- ⁸ T. Negas, G. Yeager, S. Bell, R. Amren, Chemistry and Properties of Temperature Compensated Microwave Dielectrics, NIST Spec. Pub. 804, Chemistry of Electronic Ceramic Materials, *Proceedings of the International Conference*, Jackson, USA, 1990, 17-22
- ⁹ D. Suvorov, M. Valant, D. Kolar, Chemistry and Microwave Properties of Bi_2O_3 -Doped $Ba_{4.5}Nd_9Ti_{18}O_{54}$ -Based Ceramics, *Ceram. Trans.*, 53, 1995, 197-207
- ¹⁰ M. Valant, D. Suvorov, D. Kolar, Role of Bi_2O_3 in Optimizing the Dielectric Properties of $Ba_{4.5}Nd_9Ti_{18}O_{54}$ Based Microwave Ceramics, *J. Mater. Res.*, 11, 1996, 928-931
- ¹¹ R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, A32, 1976, 751-767
- ¹² D. Kolar, Z. Stadler, S. Gaberšček, D. Suvorov, Ceramic and Dielectric Properties of Selected Compositions in the $BaO-TiO_2-Nd_2O_3$ System, *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 55, 1978, 7, 346-348

Priprava materialov na osnovi LaCrO_3 z zgorevalno sintezo citratno-nitratnega gela

Preparation of LaCrO_3 Based Powders by Citrate-Nitrate Gel Combustion

K. Zupan¹, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Z zgorevalno sintezo smo pripravili materiale na osnovi LaCrO_3 , ki se uporabljajo kot vmesnik v gorivnih celicah s trdnim elektrolitom. Na sinterabilnost produktov smo vplivali z zamenjavo lantanovih ionov s kalcijevimi in primanjkljajem kroma. Prahove smo kalcinirali pri 850°C in 1100°C ter sintrali pri 1300°C v zraku. Določili smo gostote sintranih vzorcev ter posneli krivulje sintranja.

Ključne besede: lantanov kromit, zgorevalna sinteza, sintranje

Lanthanum chromite based powders are promising materials for SOFC interconnectors. Instead of the conventional preparation method from mixture oxides the combustion route was used. Precursor for the combustion synthesis was citrate-nitrate gel. LaCrO_3 based powders were calcined at 850°C and 1100°C and sintered at 1300°C in air. Several characterization methods were used to evaluate chemical and physical characteristics of so prepared materials. Sintering behaviour was also determined. The maximum relative density of pellets sintered in air at 1300°C was 98%.

Key words: lanthanum chromite, combustion synthesis, sintering

1 Uvod

Lantanov kromit sodi med najobetavnejše materiale v visokotemperaturni tehnologiji zaradi svoje obstojnosti pri visokih temperaturah in visoke električne prevodnosti. Kot vmesnik v gorivnih celicah s trdnim elektrolitom povezuje med seboj posamezne enote (katoda/trdni elektrolit /anoda). Material za vmesnik mora biti stabilen v oksidacijskem in redukcijskem okolju pri visokih temperaturah, neprepusten za pline, imeti mora visoko električno in čim nižjo ionsko prevodnost, ne nazadnje pa mora biti kompatibilen z drugimi komponentami celice.

Kompleksne kovinske okside navadno pripravljajo z reakcijo oksidov, karbonatov ali drugih spojin kovinskih oksidov, ki ji sledita ponavljajoči operaciji mletja in žganja. Reakcije v trdnem so zelo počasne zaradi velikih difuzijskih razdalj, zato preizkušajo druge načine priprave teh materialov, npr. koprecipitacijo, metodo trdnih raztopin prekursorjev, sol-gel metodo in druge¹. Med alternativen načini je v zadnjih letih postala zanimiva t.i. zgorevalna sinteza. Osnove visokotemperaturne sinteze sta v letih med 1968 in 1972 postavila Merzhanov in Borovinskaya². Ta metoda se že uspešno uporablja za sintezo neoksidnih materialov, kot so karbidi, boridi, silicidi in nitridi³. V zadnjem času pa so z zgorevalno sintezo pripravili različne oksidne materiale, med drugim tudi lantanov kromit^{4,5}.

Prednost zgorevalne sinteze pred drugimi metodami je predvsem njena enostavnost in učinkovitost. Reakcijsko zmes pri zgorevalni sintezi tvori oksidant in reducent v razmerju, ki je izračunano na osnovi oksidacij-

skih in redukcijskih potencialov. Pri reakciji se sproščajo velike množine toplote, ki se porabijo za nastanek končnega produkta. Zgorevalne sinteze, pri katerih izhajamo iz eksplozivnih mešanic z ureo, karboksilatnimi azidi in drugimi reducenti, so za izvedbo bolj zahtevne.

Lantanov kromit se slabo sintra zaradi odhlapevanja CrO_3 s površine zrn⁶. Obstaja nekaj načinov, kako izboljšati sposobnost sintranja lantanovega kromita. Eden od njih je priprava prahov z delci, manjšimi od $0,1 \mu\text{m}^4$. Druga možnost je zamenjava na mestu lantana s kalcijem ali stroncijem in z nikljem, bakrom ali cinkom na mestu kroma. Dodani elementi upočasnijo odparevanje kromovega oksida ali tvorijo tekočo fazo s kromitom, kar pospeši zgoščevanje⁷. Na proces sintranja ugodno vpliva tudi primanjkljaj kroma. Pri zadnjem od naštetih načinov je sinterabilnost mogoče izboljšati tudi z dodatki spojin z znatno nižjim tališčem.

Pripravili smo materiale na osnovi lantanovega kromita po citratno nitratnem postopku, jih kalcinirali in sintrali. Po enakem postopku so pripravili superprevodni $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ⁸. Z omenjeno tehniko je mogoče pripraviti produkte v preprosti stekleni posodi, ker je eksotermna reakcija nekoliko manj intenzivna.

2 Eksperimentalno delo

Izhodne raztopine smo pripravili tako, da smo kovinske nitrata ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ v ustreznem molskem razmerju raztopili v minimalni količini vode. Raztopino smo nato segreti in ji dodali vročo 2,9 M raztopino citronske kisline. Molsko razmerje med citratom in nitratom je bilo 0,27. Reakcijsko zmes smo nato segrevali nad vodno kopeljo pri temperaturi 90°C, dokler ni gelirala (približno 2 uri). Pri

¹ Mag. Klementina ZUPAN, dipl. inž. kem.
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
1000 Ljubljana, Aškerčeva 5

Tabela 1: Sestave, pogoji priprave in relativne gostote po sintranju**Table 1:** Composition, preparing conditions and relative densities after sintering

Vzorec	Sestava $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_y\text{O}_3$			Predkalcinacija	Kalcinacija	Sintranje	Relativna gostota (%)
	Delež Ca (x)	Delež Cr (y)					
A1	0	1		850°C	-	1400°C, 10h	0.54
B1	0.3	1		850°C		1300°C, 10h	0.92
B2	0.3	1		850°C	1100°C, 2h	1300°C, 10h	0.95
B2*	0.3	1		850°C	1100°C, 2h	1300°C, 10h	0.98**
C1	0.3	0.98		850°C	-	1300°C, 10h	0.90
C2	0.3	0.98		850°C	1100°C, 2h	1300°C, 10h	0.95
D1	0.3	1.02		850°C		1300°C, 10h	0.58

* ponovljena sinteza

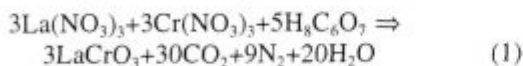
** živosrebrna gostota

nadaljnem segrevanju gela je prišlo do samovžiga. Barva nastalih prahov je bila od zelenkaste do rumenozelene, odvisno od sestave. Sestave in pogoji priprave posameznih vzorcev so podani v **tabeli 1**.

Porazdelitve velikosti delcev smo določili z laserskim analizatorjem velikosti delcev Malvern Autosizer. Rentgenska praškovna analiza je bila posneta z rentgenskim praškovnim difraktometrom Philips PW-1710 (30mA, 40kV in CuK_α radiacija). Sintetizirane prahove smo analizirali tudi z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Krivulje sintranja smo posneli s segrevalnim mikroskopom E. LEITZ WETZLAR. Sintranemu vzorcu z najvišjo relativno gostoto smo izmerili še živosrebrno gostoto.

3 Rezultati in diskusija

Z zgovalno sintezo smo pripravili vzorce s sestavo A (LaCrO_3), B ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$), C ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.98}\text{O}_3$) in D ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1.02}\text{O}_3$). Razmerje med oksidantom in reducentom, kjer nitratni ioni delujejo kot oksidant, citronska kislina pa kot reducent, smo določili na osnovi Pedersonovega splošnega reakcijskega modela⁹, kjer za primer lantanovega kromita velja reakcija 1:



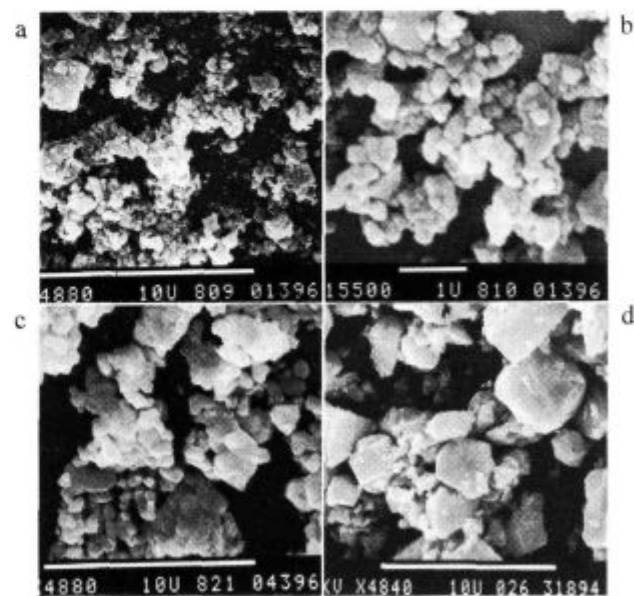
Pri pripravi $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ so ugotovili, da zagotavlja ugoden potek sinteze nekoliko višje razmerje med reducentom in oksidantom, t.j. 0,33, zaradi specifičnih reakcij bakra⁸. Pri sintezi lantanovega kromita prebitok reducenta ni potreben in zadostuje stehiometrijsko razmerje, ki je 0,28.

Meritve porazdelitve velikosti delcev kažejo, da imajo vsi vzorci, ne glede na sestavo, takoj po sintezi širšo porazdelitev velikosti delcev. Po kalcinaciji pri temperaturi 850°C je porazdelitev ožja, medtem ko imajo vzorci po dodatni kalcinaciji pri 1100°C spet nekoliko širšo porazdelitev.

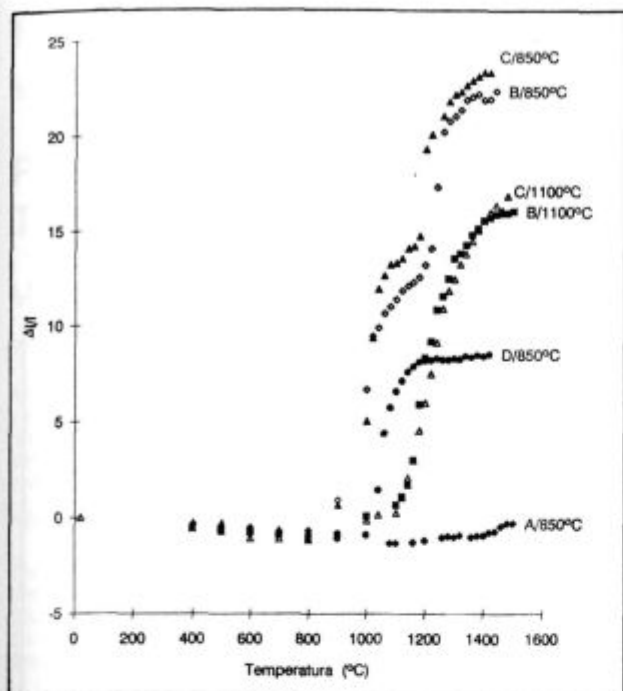
Po zgovalni sintezi in mletju v ahadni tarilnici je produkt s sestavo C ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.98}\text{O}_3$) sestavljen iz skupkov nepravilnih oblik in različnih velikosti (do 2,5 μm), kar prikazuje **slika 1a**, velikost delcev, ki aglomerate sestavljajo pa je od 0,1 do 0,5 μm (**slika 1b**). Pri

kalcinaciji pri temperaturi 1100°C delci zrastejo do velikosti 0,5 do 2 μm . Pri tej temperaturi pride tudi do delnega sintranja (**slika 1c**). **Slika 1d** prikazuje prah z enako sestavo, pripravljen po keramičnem postopku po peturnem mletju v ZrO_2 mlinu¹⁰. Velikost delcev je v tem primeru med 0,1 in 6 μm .

Rentgenska praškovna difrakcija je pokazala, da so vsi vzorci takoj po sintezi med seboj podobni in slabo kristalizirani, edina identificirana faza pa je LaCrO_3 . Po kalcinaciji pri temperaturi 850°C so vzorci dobro kristalizirani in kot glavno fazo vsebujejo LaCrO_3 v ortorombški modifikaciji. V vzorcih s sestavo B, C in D je v majhni količini prisoten CaCrO_4 , pri vzorcih s sestavo B in C pa so še sledovi La_2CrO_6 . Po kalcinaciji pri 1100°C se intenziteta vrhov sekundarnih faz zmanjša. Po litera-



Slika 1: Vzorec s sestavo C po zgovalni sintezi a), b), c) po kalcinaciji pri 1100°C in d) vzorec z enako sestavo, pripravljen po keramičnem postopku po peturnem mletju v ZrO_2 mlinu¹⁰
Figure 1: Scanning electron micrographs of sample with composition C a), b) as prepared, c) after calcination at 1100°C and d) sample with the same composition prepared by the ceramic method¹⁰ (after five hours milling in ZrO_2 mill)



Slika 2: Krivulje sintranja vzorcev s sestavo A, B, C in D po kalcinaciji pri 850°C in vzorcev s sestavo B in C po kalcinaciji pri 1100°C

Figure 2: Sintering curves of samples with composition A, B, C and D after calcination at 850°C and samples with composition B and C after calcination at 1100°C

turnih podatkih povzroča prisotnost sekundarnih faz nastanek taline in hitreje sintranje kromita³. Po sintranju vsebujejo vsi vzorci le ortorombsko kristalno modifikacijo. Rentgenska praškovna analiza je pokazala, da je fazna sestava močno odvisna od izhodnih sestav vzorcev in kalcinacijske temperature.

Po pričakovanju se vzorci zaradi svoje različne fazne sestave pri sintranju vedejo različno. Krivulje sintranja na **sliki 2** prikazujejo, da se vzorec s sestavo A (kalciniran pri 850°C) ne krči, vzorca B in C (kalcinirana pri 850°C) pa se krčita v dveh stopnjah. Oba vzorca se pričneta krčiti pri 800°C, pri okoli 1000°C se proces krčenja upočasni. Pri 1200°C spet poteka hitreje. Pri temperaturi 1400°C se vzorca prenehata krčiti. Vzorec s sestavo, D kalciniran pri 850°C, se sicer prične krčiti pri temperaturi 1000°C, vendar je njegov skrček le okoli 8%. Krčenje vzorcev s sestavo B in C, kalciniranih pri 1100°C, poteka v eni sami stopnji in se prične pri temperaturi 1100°C ter konča pri 1400°C. Temperatura sintranja je 1240°C. Do krčenja pri vzorcih s sestavo B in C, kalciniranih pri 850°C, v dveh stopnjah pride verjetno zaradi reakcij med sekundarnimi fazami (CaCrO_4 ,

La_2CrO_6), saj je v vzorcih po kalcinaciji pri 1100°C vsebnost teh faz manjša.

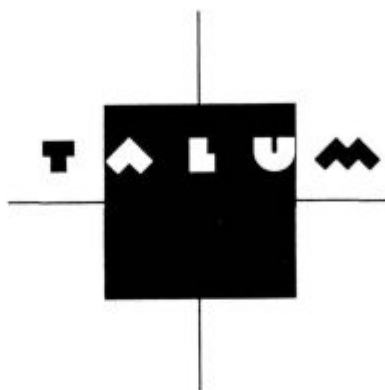
Vedenje prahov z različno sestavo med sintranjem lahko povežemo tudi z gostotami vzorcev po sintranju v cevni peči. Vsi vzorci so bili sintrani pri 1300°C na zraku, razen vzorca A1, ki je bil sintran pri 1400°C. Zadnja kolona v **tabeli 1** prikazuje relativne gostote vseh vzorcev po sintranju (teoretične gostote¹⁰ LaCrO_3 6,76 g/cm³, $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CrO}_3$ 6,08 g/cm³ in $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_3$ 6,04 g/cm³). Gostota vzorcev B1 in C1, sintranih po kalcinaciji pri 850°C je od 90 do 92% teoretične gostote, medtem ko vzorci B2 in C2, dodatno kalcinirani pri 1100°C, dosežejo 95% teoretične gostote. Maksimalno gostoto je dosegel vzorec B2* in sicer 98% teoretične gostote. Vzorca A1 in D1 se praktično ne sintrata. Njuna gostota dosega 54 in 58% teoretične gostote. Rezultati so v skladu z literaturnimi navedbami⁷, kjer dodatek kalcija in primanjkljaj kroma izboljšata sposobnost sintranja lantanovega kromita. Povečanje deleža kroma pa ima tudi v našem primeru negativen vpliv na zgoščevanje.

4 Sklep

Materiale na osnovi lantanovega kromita smo pripravili po citratno nitratnem postopku. Zgorevalna sinteza se je pokazala kot zelo uporabna metoda za pripravo kompleksnih oksidov. Tako pripravljene prahove smo sintrali pri temperaturi 1300°C na zraku ter dosegli 98% teoretične gostote.

5 Literatura

- ¹ Vidyasagar, J. Gopalakrishnan and N. R. Rao, *Inorg. Chem.*, 23, 1984, 1206-1210
- ² Merzhanov, *Ceramics International*, 21, 1995, 371-379
- ³ Merzhanov, *Combustion: New Manifestation of an Ancient Process*, Chemistry of Advanced Materials, Blackwell Sci. Publications, Oxford, 1993
- ⁴ Morelli and R. J. Brook, *Combustion Synthesis of LaCrO_3 powders*, *Ceram. Trans.*, 51, 1995, 81-85
- ⁵ Sundar Manoharan and K. C. Patil, *Combustion Route to fine Particle Perovskite Oxides*, *J. Solid State Chem.*, 102, 1993, 267-276
- ⁶ Yokohawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, *Chemical thermodynamics considerations in sintering of LaCrO_3 -based perovskites*, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1991, 4, 1018-1027
- ⁷ Sakai, T. Kawada, H. Yokohawa, M. Dokiya, I. Kojima, *Liquid-phase-assisted sintering of calcium-doped lanthanum chromites*, *J. Am. Cer. Soc.*, 76, 1993, 3, 609-615
- ⁸ R. Sukumar, A. Das Sharma, S. N. Roy and H. S. Maiti, *Synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ powder by autoignition of citrate-nitrate gel*, *J. Mater. Res.*, 8, 1993, 11, 2761-2766
- ⁹ R. Pedreson, G. D. Maupin, W. J. Weber, D. J. McReedy and R. W. Stephens, *Combustion synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: glycine/ metal nitrate method*, *Mater. Lett.*, 10, 1991, 437-443
- ¹⁰ Dacar, *Diplomsko delo*, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 1995



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

Priprava Ni-YSZ kompozitnih materialov za visokotemperaturne gorivne celice

Preparation of Ni-YSZ Composite Materials for High Temperature SOFC

M. Marinšek¹, J. Maček, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Ni-YSZ kompozitni materiali so bili pripravljene z uporabo gel-precipitacijske metode iz metanolnih raztopin ustreznih kloridov. Poleg zahtevanih električnih lastnosti morajo imeti Ni-YSZ kermeti, namenjeni za pripravo anod v visokotemperaturnih gorivnih celicah (SOFC), tudi primerne mikrostrukturne lastnosti. Z analizo SEM in impedančnimi (AC) meritvami je bil prikazan vpliv temperature kalcinacije in sintranja na uporabne karakteristike elektrod in mikrostrukturo ter s tem primernost kompozitov kot anodnih materialov v visokotemperaturnih gorivnih celicah.

Ključne besede: mešani gel-precipitati niklja, cirkonija in itrija, električne lastnosti, mikrostruktura, impedančne (AC) meritve

The Ni-YSZ composite materials were prepared by the gel-precipitation method from methanol solutions and by subsequent thermal treatment of mixed nickel-zirconium-yttrium gel-precipitates. Beside the desired electrical properties the appropriate microstructural properties also contribute to the suitability of Ni-YSZ composites for SOFC anode preparation. The influence of calcination and sintering temperatures on the electrical and microstructural properties was followed by AC impedance measurements and SEM analysis.

Key words: mixed nickel-zirconium-yttrium gel-precipitates, electrical properties, microstructure, AC impedance measurements

1 Uvod

Kot anodni materiali za visokotemperaturne gorivne celice (SOFC) se navadno uporabljajo kompozitni materiali kovina-keramika¹. Do danes so dosegli, kljub nekaterim pomanjkljivostim (npr. sintranju nikljeve faze pri delovni temperaturi in precej različnim temperaturnim raztezkom obeh komponent), najboljše rezultate z uporabo Ni-YSZ kompozitov (kompozitni materiali na osnovi niklja in z itrijevim oksidom stabiliziranega cirkonijevega oksida) kot anodnih materialov. Posebna pozornost se danes v razvoju teh materialov namenja optimizaciji strukturnih in električnih lastnosti kompozita ter razvoju tehnik priprave, ki bi zagotovile dobro adhezijo anodnega materiala in elektrolita². Drugo področje, ki intenzivno raziskujejo, vključuje probleme, povezane s stabilnostjo anodnih materialov pri delovnih razmerah ($\approx 1000^\circ\text{C}$, $\text{H}_2 + 3 \text{ vol}\% \text{H}_2\text{O}$)³⁻⁶. Glavni cilj teh raziskav je povečanje aktivne elektrodne površine s povečanjem dolžine fazne meje med Ni-ZSY in plinom. Dokazano je bilo, da se s povečanjem reakcijske cone, ki je posledica zmanjševanja velikosti nikljevih zrn, zmanjša polarizacijska upornost in da se s primerno mikrostrukturo lahko do določene meje minimizirajo problemi staranja in s tem povezane rasti nikljevih zrn⁵.

Na elektrokemijske lastnosti elektrode imata velik vpliv mikrostruktura in kemijska sestava reakcijske cone, t.i. cone trojne fazne meje. Torej, pogoji priprave, npr. temperatura sintranja, ki določuje morfologijo elektrode,

kontrolirajo primernost kompozitnega materiala kot možnega anodnega materiala v SOFC⁷.

2 Eksperimentalni del

Kompozitni material Ni-YSZ z želeno vsebnostjo niklja ($\approx 40 \text{ vol}\%$) smo pripravili s termično obdelavo mešanega Ni-Zr-Y gela, dobljenega po gel precipitacijski metodi. Postopek priprave mešanega gela ter vpliv nekaterih izhodnih parametrov na karakteristike gela in tako na karakteristike končnega kompozitnega materiala je predstavljen drugje^{8,9}. Kalciniran kompozitni gel (950°C) smo sintrali na zraku pri različnih temperaturah in nato reducirali (TPR, Ar; 4 vol.% H_2), kot je prikazano v tabeli 1. Sintrane in reducirane vzorce smo poleg analize z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) označili tudi z impedančno (AC) spektroskopijo, ki smo jo izvajali v cevni peči v reduktivni atmosferi (Ar; 4 vol.% H_2) pri različnih temperaturah.

Tabela 1: Sintranje in redukcija NiO-Y₂O₃-ZrO₂ kompozitnih materialov ter vrednosti specifične električne prevodnosti pri 1000°C

Vzorec	Temp. in čas sintranja	Relativni skrček $\Delta L/L(\%)$	Temp. in čas redukcije	Spec. elektr. prevodnost reduciranih vzorcev $\log \sigma (\text{Scm}^{-1})$ pri 1000°C
O1			1000°C; 2 uri	-1.53503
O2	1050°C; 2 uri	1.45	1000°C; 2 uri	-1.45925
O3	1150°C; 2 uri	3.22	1000°C; 2 uri	0.30616
O4	1250°C; 2 uri	5.69	1000°C; 2 uri	0.31830
O5	1350°C; 2 uri	7.39	1000°C; 2 uri	0.32647
O6	1415°C; 2 uri	8.82	1000°C; 2 uri	0.34760

¹ Mag. Marjan MARINŠEK
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
1000 Ljubljana, Aškerčeva 5

3 Rezultati in diskusija

Mešani gel-precipitat (Zr hidratizirani oksid - Y hidroksid - Ni hidroksid) je bil pripravljen iz metanolnih raztopin ustreznih kloridov z uporabo gel-precipitacijske metode. Metoda gel-precipitacije pa v primerjavi s klasičnimi metodami pridobivanja mešanih kovinskih oksidov zaradi mešanja v raztopini na molekularnem nivoju že med samim procesom priprave zagotavlja boljše pomešanje vseh komponent kompozitnega materiala. Pomembno vlogo v pripravi kompozitnega materiala z zelenimi mikrostrukturnimi, električnimi in površinskimi lastnostmi igra termična obdelava precipitiranega mešanega gela (kalcinacija, sintranje in TPR). Za Ni-YSZ elektrode velja, da so elektrokemijske lastnosti anodnih elektrodnih materialov zelo odvisne od načina in pogojev priprave teh materialov^{1,10}. Z višjimi temperaturami sintranja dosežemo višje vrednosti specifične električne prevodnosti⁴. Z uporabo impedančne spektroskopije, kot metode za določevanje aktivnosti anod, je bilo pokazano, da impedančne spektre sestavljajo do trije prekrivajoči se polkrogi¹¹. To pomeni, da k mehanizmu prevodnosti skozi elektrode prispevajo vsaj trije procesi. Delovanje anod je z elektrokemijskega stališča zelo kompleksen proces, v veliki meri odvisen od mikrostrukturnih lastnosti elektrod.

Impedančne spektroskopske meritve vzorcev, pripravljenih pri različnih temperaturah sintranja, so predstavljene na **diagramu 1**. Glede na impedančne spektre bi lahko vzorce razdelili na dve skupini. Na tiste, katerih impedančni spektri se s temperaturo bistveno spreminjajo (vzorca O1 in O2), in na tiste, pri katerih so si impedančni spektri, merjeni pri različnih temperaturah, med seboj precej podobni (vzorci O3-O6).

Velika sprememba v uporovnih in kapacitivnih lastnostih vzorcev O1 in O2 je v veliki meri posledica nezadostnega sintranja vzorcev. Zaradi prenizke temperature priprave je v vzorcih O1 in O2 kontakt med delci slabši oziroma se med samimi meritvami spreminja. Velika ohmska upornost in kapacitivnost vzorcev (predvsem pri nizkih temperaturah) kaže, da mora biti kontakt med nikljevim delci na več mestih prekinjen. Torej, kljub zadostnemu volumskemu deležu niklja v kompozitnem materialu (42,40 vol.%) nikelj ne tvori kontinuirne faze. Da v omenjenih dveh vzorcih elektronski način prevajanja ni dominanten, kaže tudi vedenje specifične prevodnosti s spremembo temperature. Specifična prevodnost s temperaturo narašča, kar je značilno za ionske prevodnike. Zaradi povečanja upornosti kovin pri višjih temperaturah se namreč njihova specifična električna prevodnost s temperaturo zmanjšuje. Elektrode, sintrane pri temperaturah pod 1150°C, ali tiste, ki sploh niso bile sintrane, kažejo impedančni spekter, ki ga verjetno sestavlja več delno prekrivajočih se polkrogov. Glede na rezultate, ki jih je objavil Kawada⁴, so prekrivajoči polkrogi impedančnega spektra indikacija za elektrodo, ki ima slabše električne lastnosti. Torej lahko sklepamo, da

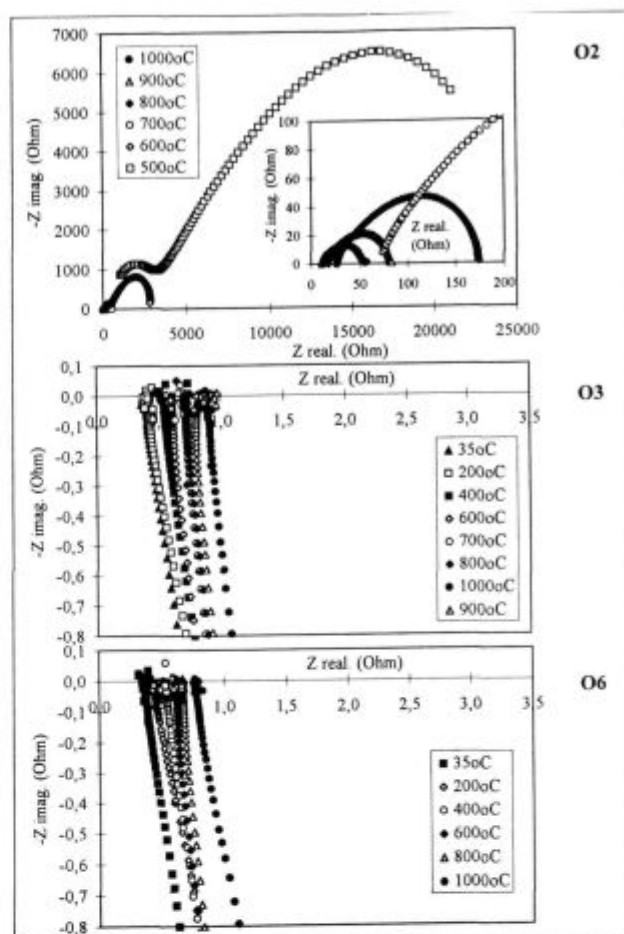


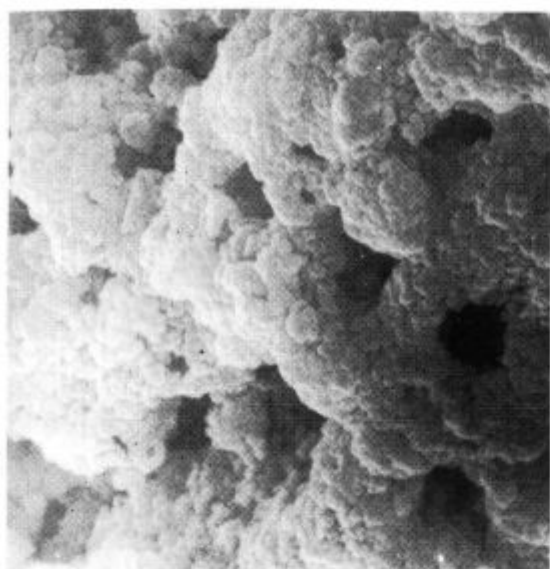
Diagram 1: Impedančne AC meritve vzorcev O2, O3 in O6 pri različnih temperaturah v atmosferi 4 vol% H₂ in 96 vol% Ar

Diagram 1: AC impedance spectra for samples O2, O3 and O6 measured at different temperatures in reductive atmosphere (Ar/4 vol% H₂)

višje temperature sintranja bistveno prispevajo k izboljšanju električnih lastnosti elektrode.

Kapacitivne lastnosti v sintranih vzorcih O3-O6 niso več izražene. V tem primeru so rezultati impedančnih meritev reducirani na eno samo točko. Vertikalni del pod realno osjo je verjetno posledica induktivnih elementov eksperimentalne nastavitve impedančnih meritev (induktivne lastnosti so posledica vpliva vodnikov od instrumenta do vzorca v peči). Ohmska upornost vzorcev O3-O6 se s temperaturo povečuje, kar je indikacija kovinskega načina prevajanja skozi kompozitne materiale.

Glede na rezultate specifične električne prevodnosti (pri 1000°C) sintranih in reduciranih vzorcev lahko rečemo, da vzorci, ki niso bili sintrani ali so bili sintrani pri prenizkih temperaturah (vzorca O1 in O2), komaj kažejo visoko specifično električno prevodnost. Opažene elektrodne karakteristike so v veliki meri posledica elektrodnih mikrostrukturnih lastnosti, kot so poroznost, porazdelitev nikljeve faze skozi kompozit, velikost zrn in, verjetno najpomembnejše, kontakt med delci. Na vse



Slika 1a: Prelom vzorca O2
Figure 1a: Cross section of O2 sample

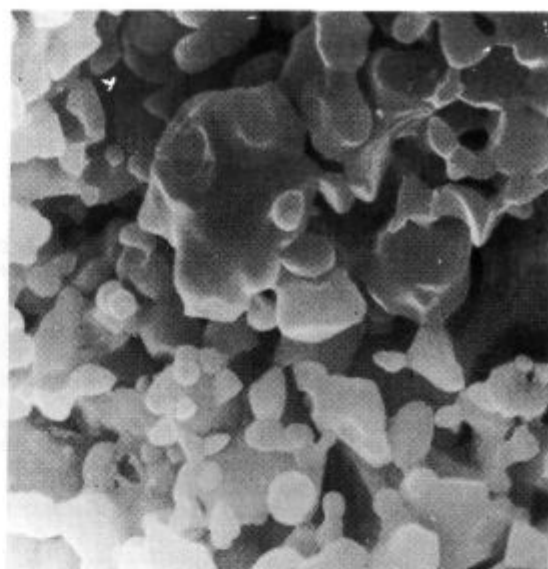
navedene mikrostrukturne lastnosti lahko vplivamo med procesom sintranja (s temperaturo in časom sintranja).

Posnetek SEM tabletiranih vzorcev (slika 1) prikazuje nekatere morfološke in mikrostrukturne lastnosti sintranih in reduciranih vzorcev. Najbolj očitna razlika v morfologiji med vzorci je velikost zrn nikljeve faze in faze YSZ. Povprečna velikost delcev v vzorcu pri najvišji temperaturi sintranja 1415°C (O6 vzorec) je približno desetkrat večja kot povprečna velikost delcev kompozitnega materiala, sintranega pri 1050°C (vzorec O2). To je sicer s stališča zagotovitve velike reakcijske površine negativni efekt, vendar sintranje pri višjih temperaturah bistveno pripomore k dobremu kontaktu med nikljevim delci. Le-ta zagotovi kontinuirnost nikljeve faze skozi ves elektrodni material, s čimer ionski način zamenja elektronski način prevajanja. V našem primeru je 1150°C tista temperatura sintranja, ki zagotovi kontinuirnost nikljeve faze skozi kompozitni material.

Višja temperatura sintranja ima pozitiven vpliv tudi na časovno stabilnost elektrod. Kawada et al.⁴ je v svojem delu poročal, da je degradacija mikrostrukture Ni-YSZ elektrod, pripravljene pri višjih temperaturah kalcinacije in višjih temperaturah sintranja, v delovnem okolju mnogo manjša v primerjavi z elektrodami, pripravljenimi pri nižjih temperaturah termične obdelave. Posledica degradacije mikrostrukture okoli nikljevih delcev v elektrodi je povečanje ohmske upornosti takšne elektrode.

4 Sklep

Kompozitni materiali Ni-YSZ so bili pripravljeni z uporabo gel-precipitacijske metode iz metanolnih raztopin ustreznih kloridov ter s kasnejšo termično obdelavo dobljenega mešanega gela. Specifična električna



Slika 1b: Prelom vzorca O6
Figure 1b: Cross section of O6 sample

prevodnost kermetov Ni-YSZ (42,20 vol% Ni) je zelo odvisna od temperature kalcinacije in pogojev sintranja kompozitov. Kompozitni materiali, sintrani pri višjih temperaturah, dosežejo višje vrednosti specifične električne prevodnosti. Ugotovljene elektrodne karakteristike so v veliki meri posledica elektrodnih mikrostrukturnih lastnosti, kot so poroznost, porazdelitev nikljeve faze skozi kompozit, velikosti zrn in verjetno najpomembnejše, kontakta med delci. Povprečne velikosti delcev v kompozitu se z višanjem temperature sintranja povečujejo. To po eni strani sicer pomeni zmanjšanje reakcijske površine, vendar sintranje pri višjih temperaturah bistveno pripomore k dobremu kontaktu med nikljevim delci. Vsi vzorci, sintrani pri temperaturah nad 1150°C, kažejo podobne električne lastnosti.

Zahvala

Zahvaljujemo se Ministrstvu za znanost in tehnologijo, ki je s finančno podporo raziskovalni nalogi omogočilo nastanek tega dela.

5 Literatura

- ¹ N. Q. Minh, High Temperature Fuel Cells, Part 2: The Solid Oxide Cell, *Chemtech*, 2, 1991, 120-126
- ² M. Mogensen & T. Lindgaard, The Kinetics of Hydrogen Oxidation on a Ni-YSZ SOFC Electrode at 1000°C, in *Proc. 3rd International Symp. on SOFC*, (Ed. Singhal and Iwakara), Proc. Vol. 93-4, The Electrochemical Soc., 1993, 484
- ³ T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, The Effect of Additives for Solid Oxide Fuel Cell Anode, *Solid State Ionics*, 40 (41), 1990, 402-406
- ⁴ T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwata, Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1990, 10, 3042-47

- ⁵ S. Elangovan, A. Kandkar, in *Proc. 1st International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, Proc. Vol. 91-12, Arizona, 1991, The Electrochemical Society Inc, 122-132
- ⁶ P. H. Middleton, M. E. Siersten, B. C. H. Steele, in *Proc. 1st International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Proc. Vol. 89-11, Florida, 1989, The Electrochemical Society Inc, 90-95
- ⁷ J. Divisek, L. G. J. de Haart, P. Holtappels, T. Lennartz, W. Mallener, U. Stimming and K. Wippermann, The Kinetics of Electrochemical Reactions on High Temperature Fuel Cell Electrodes, *Journal of Power Sources*, 49, 1994, 257-270
- ⁸ J. Maček and M. Marinšek, The Preparation of Nickel/Zirconia Dispersions from Nickel Hydroxide/Hydrous Zirconium Oxide Gel-Precipitate Precursors: Influence of the Reaction Conditions on the Characteristics, *Midem*, 26, 1996, 2, 86-93
- ⁹ M. Marinšek and J. Maček, Thermal Processing of Ni-YSZ, *Proc. 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Vol. 1, (B. Thorstensen), Oslo, Norway, 1996, 351-60
- ¹⁰ M. Mogensen & T. Lindegard, The Kinetics of Hydrogen Oxidation on a Ni-YSZ SOFC Electrode at 1000°C, in *Proc. 3rd International Symp. on SOFC*, (Ed. Singhal and Iwakara), Proc. Volume 93-4, The Electrochemical Soc., 1993, 484
- ¹¹ M. Mogensen, S. Prindahl and J. T. Rheinlander, Composite Electrodes: Morphology and Properties, Advanced Fuel Cells Programme Annex II, Modelling and Evaluation of Advanced Solid Oxide Fuel Cells, *7th SOFC Workshop*, Norway, 1995, 53-57

Electron Probe Microanalysis in Materials Characterization

Karakterizacija materialov z metodami elektronske mikroanalize

Z. Samardžija¹, M. Čeh, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Energy dispersive (EDS) and wavelength dispersive (WDS) X-ray spectroscopy as electron probe microanalytical (EPMA) techniques, are used for the determination of chemical composition of solid materials. EDS is suitable for fast qualitative and quantitative analysis. It has however limited sensitivity in quantitation. WDS quantitative analysis, with appropriate reference standards, has better sensitivity and accuracy. WDS procedure is especially suitable for quantitative analysis of elements which overlap in the EDS spectra, in the case of low elemental concentrations in the samples, and for analysis of light elements. In general, quantitative analysis with both EDS and WDS is performed on the micro-level where the analyzed volume of the material is about 1 μm^3 . Results of the analyses of selected lead glass samples, BaTiO₃ - doped ceramics, and ALNICO magnets are presented and discussed.

Key words: electron probe microanalysis

Energijsko disperzijsko spektroskopijo (EDS) in valovno disperzijsko spektroskopijo (WDS) rentgenskih žarkov smo uporabili kot tehnike elektronske mikroanalize (EPMA) za določanje kemijske sestave materialov. EDS je primerna za hitro kvalitativno in kvantitativno analizo, ima pa omejeno občutljivost pri kvantitativni analizi. WDS kvantitativna analiza z uporabo referenčnih standardov ima višjo občutljivost in natančnost. WDS je posebej primerna za kvantitativno analizo elementov, ki jih ne moremo ločiti v EDS spektrih zaradi prekrivanja, v primeru elementov nizkih koncentracij in za analizo lahkih elementov. Kvantitativno analizo z EDS ali WDS naredimo na področju velikosti nekaj mikronov. Pri tem analiziramo približno 1 μm^3 materiala. V prispevku poročamo o rezultatih analiz izbranih vzorcev stekla, dopirane BaTiO₃ keramike ter ALNICO magnetov.

Ključne besede: elektronska mikroanaliza

1 Introduction

Electron probe microanalysis (EPMA) deals with the analysis of characteristic X-rays, emitted from the region of the solid material where the electron beam impinges. The analysis yields compositional information of both qualitative and quantitative nature. X-ray spectral measurement can be performed by energy dispersive spectroscopy (EDS) with solid state Si(Li) detector or by wavelength dispersive spectroscopy (WDS) with crystal spectrometers. In modern commercial instruments EDS and WDS are integrated with the scanning electron microscope (SEM). This combination allows to obtain SEM micrographs of samples which contain topographic and compositional informations and to perform chemical analysis (EDS or WDS) in selected regions by measuring the energy and intensity distribution of the X-rays. EPMA is integrated with modern computers and software support for all data acquisition and manipulation, including digital image processing, qualitative and quantitative elemental analysis, automatization of the measurements, etc.. The major advantage of EPMA techniques is the possibility to carry out chemical analysis on a micrometer scale. The analyzed volume (about 1 μm^3) contains small amount of material, typically in order of 10^{-10} - 10^{-11} g.

Nowdays these techniques are not restricted to basic scientific research but also common in laboratories devoted to the development of "high-tech" products, quality control in production, failure analysis, environmental care, etc. In the Ceramics department of the "Jožef Stefan" Institute SEM, EDS, and WDS techniques are used for the characterization of different materials including ceramics, metals, alloys, composites, polymers, thin films, glasses, etc. A short list of the EPMA capabilities is shown in **Table 1**.

This paper reports on the results of applied EPMA methods using examples of analysis of lead glass, BaTiO₃ based ceramics, and ALNICO magnets.

2 Experimental

In general it is required that samples for EPMA analysis are flat, polished and electroconductive¹. An exception is the SEM examination of rough surfaces, fractures, etched samples and particles where the information is focused on topography and microstructure. Standard metallographic techniques are usually applied for sample preparation. Non-conductive ceramic and glass samples are coated with a thin film of carbon or metal to prevent charging. Samples for elemental analysis (EDS, WDS) were coated with carbon to reduce absorption of the emitted X-rays.

Preliminary investigations of the samples by SEM-EDS is usually recommended to specify the microanalytical problem, as far as possible, with regard to the fol-

¹ Zoran SAMARDŽIJA, dipl. fizik
Inštitut Jožef Stefan
1001 Ljubljana, Jamova 39

Table 1: List of SEM-EPMA methods applied for materials characterization**Tabela 1:** Pregled SEM-EPMA metod za karakterizacijo materialov

SEM	EDS analysis		WDS analysis
microstructure, grain size	qualitative: element identification	quantitative: standardless with standards	qualitative: X-ray maps
topography			qualitative: line profile
compositional images	line profile	ZAF, PRZ	quantitative with standards
particle size, morphology	X-ray maps	corrections	quantitative: line analysis
image analysis			ZAF, PROZA corrections

lowing application of more sophisticated techniques, such as WDS. A JEOL JXA 840A electron probe microanalyzer equipped with EDS, two WD spectrometers and Tracor Series II X-Ray Microanalysis System was used for overall analysis of the samples.

3 Results and discussion

3.1 Defects in lead glass

The aim of work was SEM examination and EDS qualitative and quantitative analysis of defects in lead glass. SEM micrographs of the defects in lead glass were recorded using both secondary (SE) and backscattered (BSE) electrons, emphasizing the Z-contrast of different

phases present in the sample. A micrograph displaying a defect is shown in **figure 1**. The right side of the micrograph is recorded at a higher magnification showing the presence of four phases, which are marked as A, B, C, and D, respectively. Phases in the region containing defects differ in gray-level contrast. EDS analyses of the matrix M and phases A, B, C, and D were done at 15 keV, 0.5 nA, take off angle 40°, and acquisition time 100 s. EDS spectra were quantified using PRZ matrix correction programs². Both standardless and analysis using oxide standards were performed. Calculated quantitative results for unknown oxide compounds are given in **Table 2**.

When analyzing alkaline glass matrices containing Na and K one should take into account possible migration of alkaline ions, induced by the electron beam during microanalysis. Experimental parameters for EDS spectra acquisition should be carefully determined in order to minimize this migration and to obtain reasonable analytical results. The stability of the standards and sample material under the electron beam could often be different, and may cause problems in the quantitative analysis with standards. These problems are avoided in the standardless procedure. The comparison of quantitative results shows quite satisfactory standardless analysis. In the case of well-defined EDS spectral peaks, without spectral interference, good analytical precision was achieved with r.m.s. (root mean square) errors for calculated element concentrations up to 5%³.

The presence of Al₂O₃ (phase A) and ZrO₂ (phase B) inclusions in the glass is due to the erosion of furnace refractory material. Phases C and D were formed by the reaction of the aggressive alkaline glass melt with pieces of refractories. These glassy phases differ in the concentrations of Na₂O, ZrO₂, PbO, and K₂O, whereas the Al₂O₃ and SiO₂ content remains practically the same.

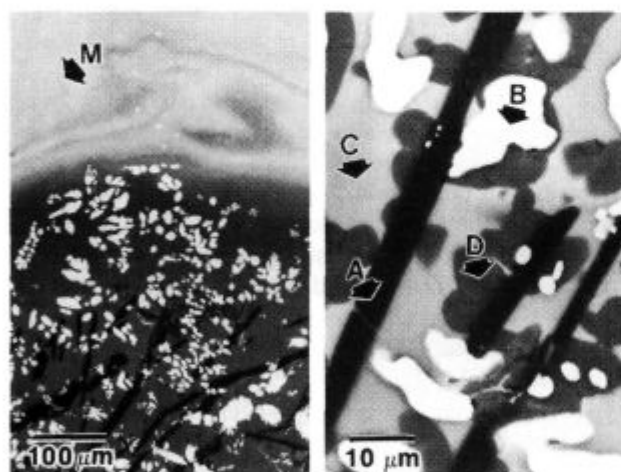


Figure 1: Combined SE/BSE electron micrograph of the defects in lead glass: M - glass matrix; A, B, C, D: glass defect phases

Slika 1: Posnetek SEM (s sekundarnimi in odbitimi elektroni) defektov v svinčevem steklu: M - matrica stekla; A, B, C, D: faze prisotne v področju defekta

Table 2: Average results of quantitative EDS analysis of glass and defects (oxides, wt%)**Tabela 2:** Rezultati EDS kvantitativne analize stekla in defektov (oksidi, mas.%)

PHASE	Na ₂ O		Al ₂ O ₃		SiO ₂		ZrO ₂		PbO		K ₂ O	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
matrix M	3,2	3,1	-	-	59,7	58,8	-	-	28,4	27,9	8,7	10,2
A	-	-	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-
C	5,4	5,4	32,1	32,4	33,1	33,2	1,2	1,4	18,0	17,9	10,2	9,7
D	3,4	3,2	32,3	32,4	32,5	33,0	4,2	4,3	7,5	7,4	20,2	19,7

I - standardless analysis, II - analysis with standards

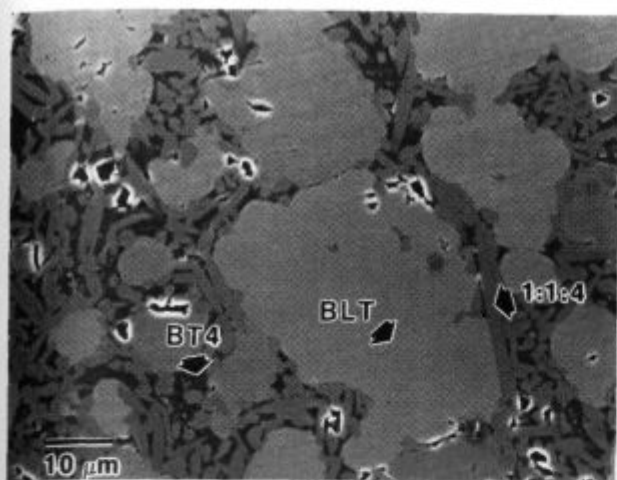


Figure 2: BSE electron micrograph of La-doped BaTiO₃; phase marks: 1:1:4 - BaLa₂Ti₄O₁₂ lamellae, BT4 - polytitanate BaTi₄O₉, BLT - La-doped BaTiO₃ grains

Slika 2: Slika odbitih elektronov mikrostrukture keramike BaTiO₃ dopirane z La; oznake faz: 1:1:4 - lamele BaLa₂Ti₄O₁₂, BT4 - polititanat BaTi₄O₉, BLT - zrna BaTiO₃ dopirana z La

3.2 La-doped BaTiO₃ ceramics

The microstructure and grain size of a La-doped BaTiO₃ sample is shown in **figure 2**. It is important that the size of the analyzed phase is quite large (minimum 5-10 μm of average diameter) in order to avoid the generation of X-rays from adjacent phases. Because of peak overlapping of the most intense Ba, Ti, and La spectral lines in the EDS spectrum, quantitative analysis based on EDS (resolution 150 eV) is not possible. The better resolution of the WD spectrometer (5-10 eV) allows analysis of the BaLα₁, TiKα₁, and LaLα₁ lines without spectral interference. Furthermore, higher X-ray collection efficiency and better analytical sensitivity improve the accuracy of quantitative analysis⁴.

WDS analyses were performed on ten La-doped BaTiO₃ grains using a PET crystal, at 20 keV, 10 nA, and 40° take off angle. Measured X-ray intensities in the samples were transformed into k-ratios relative to calibrated X-ray intensities from the BaTiO₃ and La₂Ti₂O₇ standards. Quantitative analysis was performed through the ZAF matrix correction procedure, transforming the measured k-ratios into element concentrations. The printout of WDS-ZAF results for measurement performed on one point of sample 2 is given in **Table 3**.

Table 3: Printout of the results of quantitative WDS-ZAF analysis

Tabela 3: Izpis rezultatov kvantitativne WDS-ZAF analize

element	wt%	norm wt%	at%	oxides	wt%	norm wt%
Ba	47,73	47,77	16,20	BaO	53,30	53,38
Ti	19,74	19,76	19,22	TiO ₂	32,93	32,98
La	11,62	11,63	3,90	La ₂ O ₃	13,62	13,64
O*	20,83	20,84	60,68	total	99,85	100,00
total	99,92	100,00	100,00	*by difference		

An unnormalized analytical total of 99.85% for oxide wt%, indicates a very good result (totals between 99 in 101% are treated as good analytical results¹) of the applied microanalytical method. In **Table 4** the average results, of measurements of cation concentrations, in three La-doped BaTiO₃ samples are presented. Oxygen content was calculated by difference, which is the usual approach in the analyses of oxide compounds. Data were calculated to the perovskite ABO₃ formula taking into account that La³⁺ substitutes on Ba²⁺ sites with the formation of Ti-site vacancies⁵.

Table 4: WDS results for La-doped BaTiO₃ samples

Tabela 4: Rezultati WDS mikroanalize vzorcev La-dopiranega BaTiO₃

Sample	Composition of La-doped BaTiO ₃ phase: Ba _{1-x} La _x Ti _{1-x/4} (V _{Ti}) ^{x/4} O ₃			
	Ba (at%)	La (at%)	Ti (at%)	X (mol% La)
1	17,35 ± 0,28	2,53 ± 0,04	19,43 ± 0,25	13
2	16,24 ± 0,20	3,97 ± 0,04	19,58 ± 0,25	20
3	14,69 ± 0,23	5,84 ± 0,09	18,63 ± 0,24	28

The quoted standard deviations are related to data measured on the various analyzed grains, in the samples, with r.m.s. errors for calculated element concentrations between 1-2%. As an illustration of the achieved analytical precision the La-doped BaTiO₃ sample 3 can be considered as an example. The starting composition of the sample was expressed by the formula Ba_{0.715}La_{0.285}Ti_{0.928}(V_{Ti})^{0.072}O₃. The sintered sample was monophasic material and the calculated formula based on the results of WDS microanalysis was Ba_{0.715}La_{0.285}Ti_{0.907}(V_{Ti})^{0.093}O₃.

The results allow the determination of solid solubility and investigation of the mode of dopant incorporation in BaTiO₃. The basic advantages of WDS microanalysis are direct analysis of phases of interest in the chosen samples and quantitative analysis with improved analytical sensitivity and precision.

3.3 ALNICO magnets

ALNICO magnets were analyzed. SEM examination of a polished cross section of the sample reveals the presence of inclusions in the matrix and defects on the surface. The matrix composition was determined by quantitative EDS standardless analysis using five different points along the matrix. Results are given in **Table 5**. Good reproducibility of the quantitative results was obtained for major constituents of the matrix (Al, Ni, Co, and Fe) with r.m.s. errors between 1,5% and 3%. Ti, Cu, and Nb are present in lower concentrations consequently increasing r.m.s. error from 7% (Ti) to 15% (Cu), due to poor X-ray counting statistics and possible variation in element concentrations from point to point. Nevertheless, results affirmed the use of EDS standardless analysis as a fast method to determine the elemental composition of the sample.

Table 5: Results of EDS quantitative analysis: composition of ALNICO matrix**Tabela 5:** Rezultati kvantitativne analize EDS: sestava matrice ALNICO

Point	Al(wt%)	Ni(wt%)	Co(wt%)	Fe(wt%)	Cu(wt%)	Ti(wt%)	Nb(wt%)
1	8,1	14,9	35,1	33,0	1,9	5,9	1,1
2	8,1	14,5	35,9	33,2	1,4	5,9	0,9
3	7,8	15,7	34,9	33,4	2,0	5,2	1,1
4	7,7	15,0	35,6	32,9	2,2	5,6	1,0
5	8,3	15,8	36,3	32,0	1,5	5,0	1,1
average	8,0±0,2	15,2±0,5	35,6±0,5	32,9±0,5	1,8±0,3	5,5±0,4	1,0±0,1

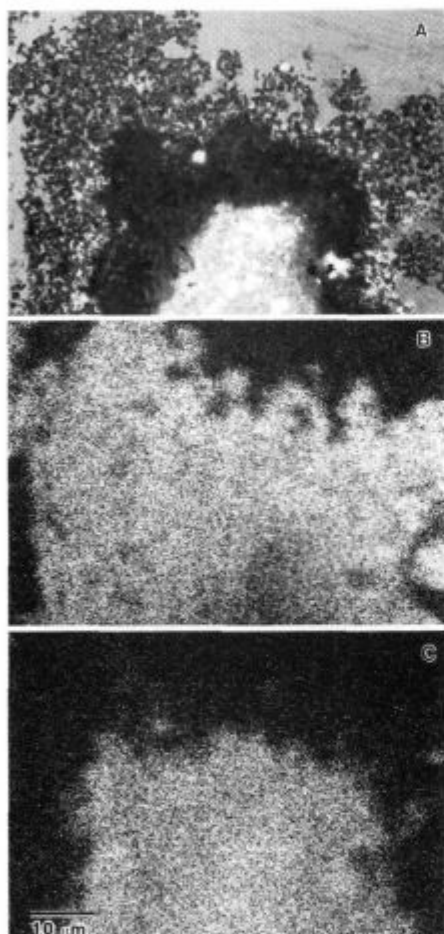


Figure 3: Defect near the surface of ALNICO magnet: (A) SEM micrograph, (B) X-ray dot map for Ti, (C) X-ray dot map for O
Slika 3: Defekt pri površini ALNICO magneta: (A) posnetek SEM, (B) slika porazdelitve titana, (C) slika porazdelitve kisika

Defects were analyzed qualitatively by WDS X-ray mapping. X-ray maps are generally used to show the distribution of a particular element on a selected area of sample. A SEM micrograph and the corresponding X-ray maps, of the defect, near the surface of the magnet are shown in **figure 3**. Surface defects contain Ti and O and were identified as titanium oxide layer on the sample surface. Oxygen is present only near the surface whereas titanium is distributed over a wider area inside the matrix, in form of titanium-carbides and/or titanium-carbo-

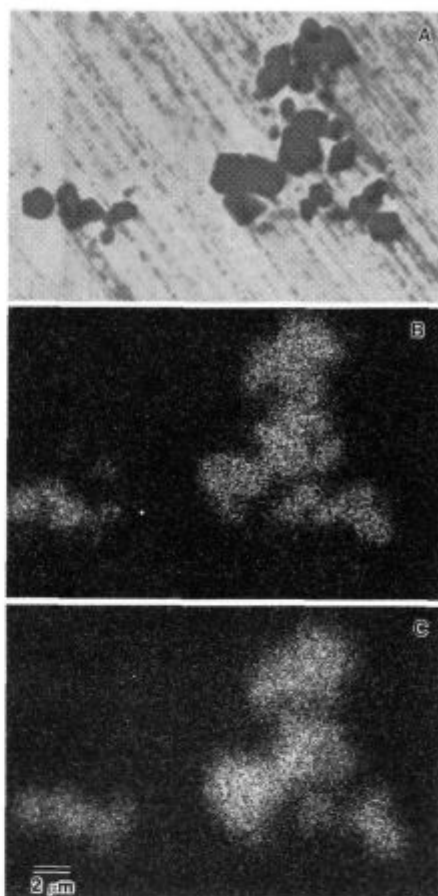


Figure 4: Inclusions in ALNICO matrix: (A) SEM micrograph, (B) X-ray dot map for Ti, (C) X-ray dot map for C

Slika 4: Vključki v ALNICO matrici: (A) posnetek SEM, (B) slika porazdelitve titana, (C) slika porazdelitve ogljika

nitrides. The presence of C and N was confirmed by WDS mapping. Similar analysis was performed for defects-inclusions which are found in the ALNICO matrix (**figure 4**). X-ray maps reveal the presence of Ti and C in inclusions. These defects were identified as titanium carbides.

Results of EPMA analysis of ALNICO magnets showed a regular composition of the matrix and the presence of defects containing light elements (C, O, N). These defects are identified qualitatively by WDS X-ray maps as a titanium oxide layer, on the sample surface, and titanium carbide inclusions in the matrix. Analysis allows the determination of the defects' origin and consequently their elimination with improvements in the production process.

4 Conclusions

Microanalytical methods EDS and WDS in combination with SEM were applied to characterize three different types of materials: lead glass, ceramics, and alloys. The microstructures of the samples were investigated on a SEM using both secondary electron and backscattered

electron imaging. Usually information of elemental composition is obtained first by EDS qualitative analysis. Chemical composition of the samples or phases in the samples was determined by EDS quantitative analysis with and/or without standards. WDS quantitative analysis with appropriate reference standards allows to measure the elemental concentration with better sensitivity and accuracy. WDS procedure is especially suitable for the quantitative analysis of elements which overlap in the EDS spectra, in the case of low elemental concentrations in the samples, and for light element analysis.

The relative accuracy of EDS quantitative analysis achieved is between 3-10% whereas in the WDS quantitative analysis accuracy between 1-2% is obtained. EDS analysis has a limited sensitivity (detection limit about 0.1 wt%) and limited quantification in situations of complex materials with spectral interference (overlap) and ultralight elements. However, combination of SEM-EDS regarding to its flexibility, ease of operation, and data interpretation is widely used. WDS technique is time consuming but more sensitive and accurate (detection limit

about 0.01 wt%) quantitative procedure suitable for wide range of microanalytical problems.

Acknowledgements

This publication is based on work partially sponsored by the U.S. - Slovene Science and Technology Joint Fund in cooperation with the Ministry of Science and Technology of Slovenia under Project Number US-SLO 95/6-05.

5 References

- ¹ J. I. Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1992
- ² 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
- ³ J. L. Pouchou, Standardless X-Ray Analysis of Bulk Specimens, *Mikrochimica Acta*, 114/115, 1994, 33-52
- ⁴ J. S. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, 1975
- ⁵ D. Makovec, Z. Samardžija, U. Delalut and D. Kolar, Defect Structure and Phase Relations of Highly La-Doped BaTiO₃, *Journal of American Ceramic Society*, 78, 1995, 8, 2193-2197



Impol

industrija
metalnih
polizdelkov
slovenska bistrica



Izdelki iz aluminija:

pločevine, trakovi, rondele, rondelice, prometni znaki,
folije, palice, cevi, profili, žice, mreže, varilni materiali

Telefon: 817-521, 817-421

Telefax: 811-219

Telex: 33-113

Psevdoživa radikalna polimerizacija

Pseudoliving Radical Polymerization

M. Huskić¹, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Prispevek podaja kratek pregled novejših raziskav psevdožive radikalne polimerizacije. Predstavljene so različne vrste iniciatorjev, njihove prednosti in slabosti.

Ključne besede: psevdoživa radikalna polimerizacija, iniferter, mehanizem

A short review of new research activities in the field of pseudoliving radical polymerization. New types of initiators, their advantages and drawbacks are presented.

Key words: pseudoliving radical polymerization, iniferter, mechanism

1 Uvod

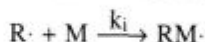
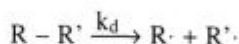
Z izrazom "živa polimerizacija" označujemo polimerizacijo, pri kateri potekata le iniciacija in propagacija, ne potekajo pa terminacijske reakcije in tudi ne reakcije prenosa radikala. Hitrost iniciacije mora biti veliko večja od hitrosti propagacije, zato imamo v sistemu naenkrat veliko število rastočih verig, katerih število se ne spreminja. Mehanizem žive polimerizacije so najprej odkrili in podrobno opisali pri anionski in kasneje pri kationski polimerizaciji. Pri radikalni polimerizaciji je zaradi izredno hitre terminacije praktično nemogoče obdržati konstantno število radikalov. Ker pa je izvedba radikalnih polimerizacij mnogo enostavnejša kot ionskih, in ker lahko uporabljamo veliko večje število monomerov, topil in višje temperature, potekajo obsežne raziskave radikalne žive polimerizacije. Čeprav rezultati niso tako dobri kot pri ionskih polimerizacijah, se pomanjkljivosti v nekaterih primerih kompenzirajo z omenjenimi prednostmi. Raziskave potekajo v dveh smereh. Prva je fizično preprečevanje trkov radikalov in s tem njihove terminacije, kar lahko dosežemo s povečanjem viskoznosti medija, z obarjalno polimerizacijo, s polimer-polimer kompleksi itd. Pri drugem načinu pa ne težimo k preprečevanju terminacije, temveč ohranjamo le aktivne centre, ki jih lahko ponovno iniciiramo. Za ta sistem najdemo v literaturi različne definicije, in sicer: živa radikalna polimerizacija, psevdoživa radikalna polimerizacija, kvaziživa polimerizacija, kontrolirana radikalna polimerizacija itd.

2 Mehanizem psevdožive radikalne polimerizacije

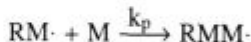
Idealni psevdoživi iniciatorji razpadejo na dva radikala, od katerih je eden reaktiven ($R\cdot$) in sproži polimerizacijo, drugi pa je stabilen ($R'\cdot$) in lahko reagira le z ra-

dikalom na rastoči verigi in jo zaključi. Med monomerom in $R'\cdot$ nastane labilna vez, ki lahko ponovno razpade na aktiven makroradikal in stabilen primarni radikal. Makroradikal veže nove molekule monomera, dokler se ne zaključi s primarnim radikalom. Cikel ponovne iniciacije in terminacije se ponavlja in polimerizacija ima lastnosti žive polimerizacije.

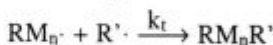
Iniciacija:



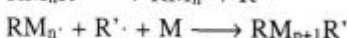
Propagacija:



Terminacija:



Ponovna iniciacija:



Vendar pa v praksi opazimo odstopanja od tega idealnega mehanizma. Poleg omenjenih reakcij največkrat potekajo še terminacija s sklopitvijo dveh polimernih verig in reakcije prenosa radikala.

3 Iniciatorji za psevdoživo radikalno polimerizacijo

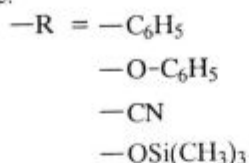
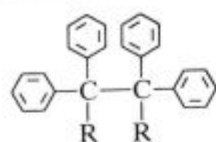
Tako kot običajno radikalno polimerizacijo lahko sprožimo tudi psevdoživo s toploto ali UV svetlobo. Kot UV iniciatorje navadno uporabljamo spojine z žveplom (lahko služijo tudi kot termični iniciatorji), kot termične iniciatorje pa spojine z šibko C-C vezjo in organokovinske spojine. Poseben primer je uporaba nitroksilnih radikalov, kjer polimerizacijo sprožimo z običajnimi iniciatorji, npr. dibenzoil peroksidom.

3.1 Iniciatorji z labilno C-C vezjo

Substituirani tetrafenil etani so bili ena od prvih skupin, za katere se je izkazalo, da so uporabni za sin-

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

tezo polimerov po živem mehanizmu¹. Kasnejša odkritja uporabnosti drugih spojin, kot so: nitroksilni radikali, organokovinske spojine (Co-pofirini, kobalt oksimi), kovina-acetatni kompleksi itd., pa so jih kljub nekaterim prednostim potisnila v ozadje.



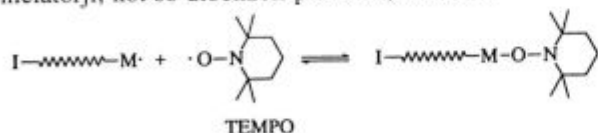
Pri povišani temperaturi te spojine razpadejo na dva simetrična, resonančno stabilizirana radikala. Zaradi resonančne stabilizacije so ti radikali slabo reaktivni z monomerom, hitro pa reagirajo z nastalimi rastočimi verigami. Zato v prvi stopnji najprej nastanejo oligomeri, na obeh straneh zaključeni s šibko vezano končno skupino. Ta se pri temperaturah nad 100°C odcepi in omogoči nadaljnjo vezavo monomera.

Z uporabo bis(trimetilsiloksi) tetrafenilmetana pri temperaturah nad 100°C, so v masi sintetizirali visokomolekularni PS in PMMA s polidisperznostjo 1,4-1,6, pri čemer niso opazili gel efekta². S heksafenil etanom (HPE) so pri 80°C sintetizirali nizkomolekularni PMMA. Porazdelitev molskih mas je višja od 2,0 in je odvisna od koncentracije iniciatorja in stopnje konverzije. Z večanjem koncentracije iniciatorja se veča tudi polidisperznost, manjša pa se z višanjem konverzije³.

Učinkovit iniciator, ki le pogojno spada v to skupino iniciatorjev, je tudi fenilazotrifetilmetan. Ta pod vplivom temperature razpade na dušik, reaktivni fenilni radikal in stabilni trifetilmetil radikal^{4,5}.

3.2 Stabilni nitroksilni radikali

V dosedanjih raziskavah žive radikalne polimerizacije so najboljše rezultate dosegli s stabilnimi nitroksilnimi radikali. Največkrat uporabljeni nitroksilni radikal je 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi radikal (TEMPO). Nitroksilni radikali zaradi svoje stabilnosti ne delujejo kot iniciatorji temveč le kot zaključevalci verige. Polimerizacijo moramo zato sprožiti z običajnimi iniciatorji, kot so dibenzoil peroksid, AIBN...



Zaradi velike konstante sklopitve med nitroksilnim radikalom in polimernim makroradikalom skorajda ne prihaja do terminacije in prenosa radikala. Če polimerizacijo sprožimo termično, brez iniciatorja, le v prisotnosti TEMPO-a, opazimo določen indukcijski čas, v katerem polimerizacija ne poteka. Ta čas se daljša z višanjem koncentracije TEMPO-a. TEMPO pa poveča hitrost termičnega nastajanja radikalov, tako da je koncentracija radikalov na koncu reakcije kakih 30% višja od koncentracije TEMPO-a. Zaradi tega prihaja do sklopitve med makroradikali in polimerizacija izgubi svoj "živi" karakter. Če polimerizacijo sprožimo s

termičnimi iniciatorji (BPO), ti v prisotnosti TEMPO-a hitro razpadejo na radikale, ki pa takoj reagirajo z TEMPO radikalom, ali pa nastanejo le oligomeri z 1-4 molekulami monomera⁶. V obeh primerih nastane NO-C vez, ki je stabilna do 120°C. Šele pri tej temperaturi pride do cepitve vezi in polimerizacije⁷.

S stabilnimi nitroksilnimi radikali so sintetizirali PS in kopolimere stirena z ozko razporeditvijo molskih mas (do 1,3) in/ali kontrolirano strukturo molekule, ni pa možno sintetizirati poliakrilatov z visoko molsko maso. Glavna pomankljivost nitroksilnih radikalov je njihova visoka cena.

3.3 Kovinski kompleksi kot iniciatorji

Kot iniciatorji se uporabljajo predvsem aluminijevi in kobaltovi kompleksi porfirina in kobalt oksimi.

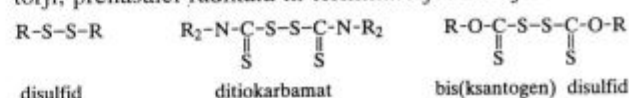
Metilaluminijev porfirin lahko sproži polimerizacijo le pri obsevanju z vidno svetlobo⁸. Nekatere vrste aluminijevih porfirinov pa lahko sprožijo polimerizacijo le ob prisotnosti Lewisovih kislin, vendar gre v tem primeru za anionsko živo polimerizacijo. Al-porfirini z Al-S vezjo pa so učinkoviti iniciatorji, ki ne potrebujejo niti svetlobe niti Lewisove kisline, se pa hitrost polimerizacije z dodatkom Lewisove kisline zelo poveča. 100% konverzijo MMA pri sobni temperaturi lahko dosežemo v času od 90 s do 20 min⁹.

S (tetramesitilporfirinato)kobalt neopentilom ((TMP)Co-R) lahko polimerizacijo sprožimo in ustavimo s spreminjanjem temperature od 5 do 60°C. Pri reakciji razpade vez Co-R in nastane radikal alkinilne skupine (R·), ki sproži polimerizacijo, in (TMP)Co·, ki je neaktiven in lahko le terminira rastočo verigo. Ker pri polimerizaciji poteka delno tudi sklopitev dveh rastočih verig, raste število (TMP)Co· radikalov. Ker je reakcija razpada (TMP)Co-R ravnotežna, se s časom število radikalov R· zmanjšuje, s čimer se zmanjša tudi hitrost polimerizacije.

Najnovejši postopek psevdožive radikalne polimerizacije se imenuje ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization). Pri tem postopku kot iniciator nastopa alkil halid (R-X), kot katalizator pa kompleks soli kovine prehodnega elementa (npr. CuCl) z ustreznim reagentom (npr. 2,2' bipiridin). Namesto alkil halida pa se kot iniciator lahko uporabi tudi klasični iniciator AIBN, kot katalizator pa kompleks CuCl₂¹⁰. Z višanjem razmerja CuCl₂/iniciator se poveča učinkovitost iniciatorja in zmanjša porazdelitev molskih mas.

3.4 Iniciatorji z žveplom

Za žveplove spojine, ki se uporabljajo kot iniciatorji za psevdoživo radikalno polimerizacijo, se je uveljavil izraz "iniferter". Vzrok za to je, da delujejo kot iniciatorji, prenašalci radikala in terminatorji reakcije.



Že leta 1955 so odkrili, da so organski disulfidi zelo učinkoviti termični iniciatorji za radikalno polimerizacijo¹¹. Nekoliko kasneje so ugotovili, da so organski disulfidi uporabni tudi kot fotosenzibilizatorji¹². Večina raziskav na tem področju poteka od začetka osemdesetih let in obsega tako homopolimerizacijo kot tudi pripravo cepljenih in blok kopolimerov v raztopini in trdni fazi. Učinkovitost disulfidov je odvisna od njihove strukture. Z aromatskimi disulfidi dosežemo pod enakimi pogoji veliko višje konverzije in molske mase kot z alifatskimi¹³.

Druga skupina žveplovih spojin so ditiokarbamati in bis-ditiokarbamati¹⁴. Z njimi lahko homopolimere, zaključene s karbamatno skupino, sintetiziramo na dva načina. Polimerizacijo lahko sprožimo z UV svetlobo ali pa termično ob dodatku iniciatorja in ditiokarbamata, ki deluje kot sredstvo za prenos radikala. Take homopolimere lahko nato uporabimo za sintezo blok kopolimerov. Z uporabo tetrafunkcionalnega 1,2,4,5, tetra(N,N-dietilditiokarbamilmetil) benzena lahko pripravimo polimere z zvezdasto strukturo¹⁵.

Z žveplovimi spojinami pa je mogoče sintetizirati tudi cepljene kopolimere. Ker so soli žveplovih spojin dobri nukleofili, lahko reagirajo s kloriranimi polimeri, kot so: klormetilirani polistiren¹⁶, PVC, klorirani PVC, klorirani kavčuki in drugi^{17,18,19}.



Pri tem nastane makroiniciator z labilnimi C-S vezmi na verigi, ki se pod vplivom UV svetlobe razcepijo na makroradikal in primarni žveplov radikal. Žal pa je tudi primarni radikal sposoben sprožiti polimerizacijo, zato poleg kopolimerizacije poteka tudi homopolimerizacija. Izkoristek kopolimerizacije je odvisen predvsem od valovne dolžine UV svetlobe in se npr. pri sintezi PVC-MMA kopolimera s pomočjo ksantatne skupine giblje od ≈25% (254nm) do ≈45% (302, 366nm)²⁰.

4 Sklep

Psevdoživa radikalna polimerizacija omogoča pridobivanje polimerov s točno definirano strukturo in sintezo nekaterih polimerov, ki jih ne moremo sintetizirati niti z anionsko niti s klasično radikalno polimerizacijo. Na splošno lahko rečemo, da je s temi iniciatorji možno sintetizirati polimere z visokimi molskimi masami in polidisperznostjo 1,1-1,5, vendar pa ima vsaka skupina iniciatorjev svoje prednosti in pomankljivosti.

5 Literatura

- ¹ A. Bledzki, D. Braun, *Makromol. Chem.*, 182, 1981, 1047
- ² M. E. De Leon-Saenz, G. Morales-Balado, R. Guerrero-Santos, *2nd International Symposium on Free Radical Polymerization*, Santa Margherita Ligure, 1996, 181
- ³ E. V. Chernikova, Z. A. Pokataeva, E. S. Garina, V. B. Golubev, *2nd International Symposium on Free Radical Polymerization*, Santa Margherita Ligure, 1996, 151
- ⁴ M. J. Shepherd, J. R. Ebdon, *2nd International Symposium on Free Radical Polymerization*, Santa Margherita Ligure, 1996, 245
- ⁵ T. Otsu, T. Tazaki, *Polym. Bull.*, 16, 1986, 277
- ⁶ D. Bertin, B. Boutevin, Ph. Gramain, *2nd International Symposium on Free Radical Polymerization*, Santa Margherita Ligure, 1996, 122
- ⁷ R. P. N. Veregin, M. K. Georges, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *Macromolecules*, 28, 1995, 4391
- ⁸ M. Kuroki, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1987, 4737
- ⁹ T. Adachi, H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules*, 26, 1993, 1238
- ¹⁰ J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 28, 1995, 7572
- ¹¹ R. J. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1955, 1382
- ¹² T. Otsu, *J. Polym. Sci.*, 21, 1956, 559
- ¹³ M. Opresnik, *Doktorska disertacija*, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1994
- ¹⁴ C. Van Kerckhoven, H. Van den Broeck, G. Smets, J. Huybrechts, *Makromol. Chem.*, 192, 1991, 101
- ¹⁵ A. Kurijama, T. Otsu, *Polym. J.*, 16, 1984, 511
- ¹⁶ A. Ayagosh, S. Das, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 1992, 1617
- ¹⁷ M. Roha, H. T. Wang, H. J. Harwood, A. Šebenik, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 34, 1993, 582
- ¹⁸ M. Huskić, M. Roha, H. J. Harwood, A. Šebenik, *Polym. Int.*, 40, 1996, 227
- ¹⁹ M. Huskić, A. Šebenik, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 224
- ²⁰ M. Huskić, A. Šebenik, *2nd International Symposium on Free Radical Polymerization*, Santa Margherita Ligure, 1996, 51

varian



VARIAN Chromatography Systems
VARIAN Sample Preparation Products
VARIAN Optical Spectroscopy Instruments

VSI UPORABNIKI NAŠIH INŠTRUMENTOV
SO ZELO ZADOVOLJNI LJUDJE !

- GC
- LC
- UV/VIS
- AAS
- NMR
- LC/NMR
- ICP-OES
- GC/MS
- ICP/MS

AnAs
ANALYTICAL ASSISTANCE

Skokov prilaz 6
10010 ZAGREB
Tel./fax * 385-1-66-00-785

MEREL

d.o.o. Fax * 386-62-671-518

Ob gozdu 25
2352 SELNICA OB DRAVI
Tel. * 386-62-671-037
* 386-609-610-703

Mehanizem nastajanja polimerne asimetrične porozne membrane z mokrim postopkom fazne inverzije

Mechanism of the Polymer Asymmetric Porous Membrane Formation by Wet Phase Inversion

Č. Stropnik¹, L. Hausvald, V. Nežmah, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru, Maribor

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Kvalitativno je predstavljen mehanizem nastajanja polimerne asimetrične porozne membrane po mokrem postopku fazne inverzije. Nastanek morfoloških značilnosti membran iz celuloznega acetata, polisulfona, polimetilmetakrilata, termoplastičnega poliuretana in poliamida 4,6 je interpretiran s "potmi sestave" v ternarnem faznem diagramu polimer/topilo:netopilo ter podprt z evidencami pojavov motnosti med nastajanjem membrane, skrčitve ulite raztopine polimera v (proto)membrano in s permeabilnostjo nastalih membran za vodo.

Ključne besede: nastanek membran, morfologija, motnost, skrčitve, pretok

Mechanism of polymeric asymmetric porous membranes prepared by wet phase inversion process is qualitatively presented. Formation of the morphological characteristic features of membranes from cellulose acetate, polysulfone, poly(methylmetacrylate), thermoplastic polyurethane and polyamide 4,6 is interpreted in terms of "composition path" in ternary phase diagram polymer/solvent:nonsolvent and supported by evidences from turbidity phenomena, taking place during membrane formation, from shrinkage of the casted solution of polymer to the (proto)membrane and from water permeability of membranes.

Key words: membrane formation, morphology, turbidity, shrinkage, permeability

1 Uvod

Polimerne membrane so po pionirskih začetkih Loeb-a in Sourirajan-a¹ doživele velik razvoj na področju uporabe v separacijski tehniki. Vrsta knjig²⁻⁵ iz zadnjega obdobja, posebni znanstveni reviji s področja tehnologije in znanosti membran (Desalination, Journal of Membrane Science) ter tudi članki v drugih najkvalitetnejših revijah s področja polimerov dokazujejo, da so raziskave še vedno v najširšem razmahu. Mehanizem nastajanja polimernih membran po mokrem postopku fazne inverzije (po tem postopku se izdelava daleč največ tehnološko uporabnih membran) je še vedno poln neznank in zato predmet živahne razprave.

Morfologija presekov membran, velikost skrčitve ulite plasti raztopine polimera v (proto)membrano, pojavi spreminjanja motnosti med nastajanjem (proto)membrane ter permeabilnost membran za vodo, odražajo mehanizem nastajanja membran po mokrem postopku fazne inverzije.

2 Eksperimentalni del

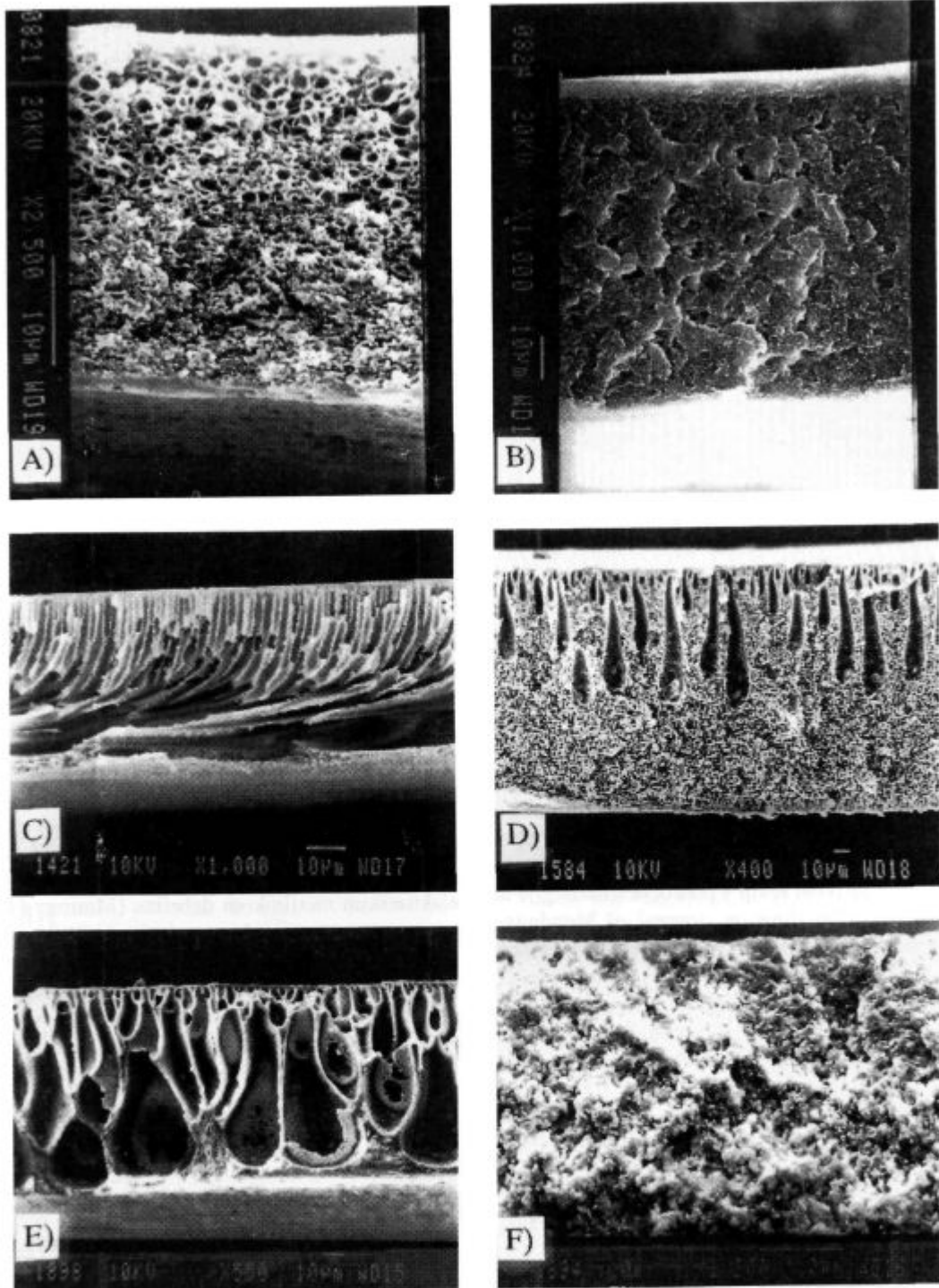
Polimerne membrane smo pripravili po že opisanem postopku⁶ mokre fazne inverzije iz naslednjih sistemov polimer/topilo: celulozni acetat(CA)/aceton, polisulfon (PSf)/N,N-dimetilacetamid(DMA), poli(metilmetakrilat)

(PMMA)/N,N-dimetilformamid (DMF), termo-plastični poliuretan (TPU)/(DMF) in poliamid-4,6(PA46)/mravljična kislina (m.k.). Morfologijo membran smo opazovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM, JEOL JSM-840A), debelino membran smo izmerili z elektronskim merilnikom debeline (Minimer HD1), spreminjanje motnosti ob nastajanju (proto)membrane pa smo opazovali tako, da smo stekleno ploščo z nanoseno plastjo raztopine polimera-(proto)membrano postavili skupaj s koagulacijsko kopeljo med izvir svetlobe in fotoupor; permeabilnost za vodo smo določali v ultrafiltracijski celici AMICON 8400⁷.

3 Morfologija membran in termodinamske razmere⁸⁻¹⁶

S slike 1 je razvidna pestrost morfologije polimernih membran, pripravljenih po mokrem postopku fazne inverzije. Morfološke značilnosti so povrhnjica (koža; A, B in F), celularna struktura (A, C, D in E) in kroglice (globule; F). V ternarnem faznem diagramu (slika 2), ki ponazarja termodinamske razmere pri mokrem postopku fazne inverzije, so s puščicami, označenimi s številkami od 1 do 4, shematsko predstavljene "poti sestave" (spreminjanje sestave najprej binarne, nato pa ternarne raztopine v času in/ali prostoru med mokrim postopkom fazne inverzije oziroma pri spreminjanju raztopine polimera v (proto) membrano) oziroma elementarni procesi; z enakimi številkami so pod ternarnim diagramom prav tako shematsko predstavljene (morfološke)

¹ Doc. Dr. Črnomir STROPNIK
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
2000 Maribor, Smetanova 17

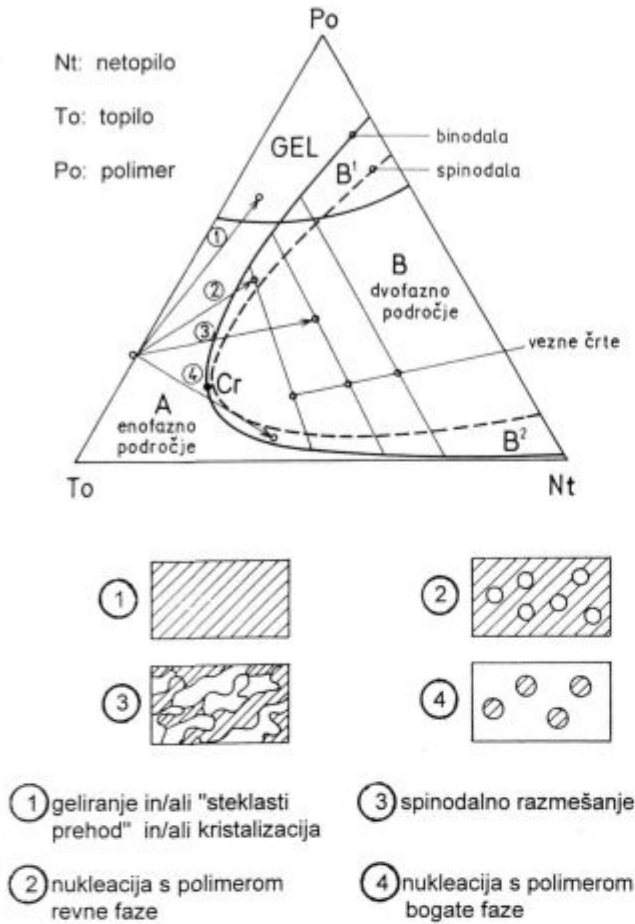


Slika 1: Morfologija membran: A) celulozni acetat, B) poli(metilmetakrilat), C) in D) polisulfon, E) termoplastični poliuretan, F) poliamid 4,6
Figure 1: Membrane morphology: A) cellulose acetate, B) poly(methylmethacrylate), C) and D) polysulfone, E) thermoplastic polyurethane, F) polyamide 4,6

strukture, ki nastanejo kot posledica navedenih "poti sestave".

"Pot sestave" št. 1 pomeni spreminjanje sestave ternarne raztopine po potopitvi raztopine polimera v koagulacijsko kopel; pot ne seka binodale (ne pride do fazne inverzije), vodi pa v strditev sistema, ki ima zelo gosto

strukturo. Zelo verjetno je, da na tak način nastane povrhnjica (koža). Med procesom se ne pojavi motnost. "Pot sestave" št. 2 vodi ternarni sistem preko binodale v metastabilno dvofazno področje, kjer ob koncentracijskih fluktuacijah, katerih amplituda mora "segati" po vezni črti do sestave na nasprotni binodali (s polimerom



Slika 2: Ternarni fazni diagram Polimer/Topilo:Netopilo z vrisanimi "potmi sestave"; shematski prikaz nastalih struktur pri mokrem postopku fazne inverzije

Figure 2: Ternary phase diagram Polymer/Solvent:Nonsolvent with "composition paths"; schematized pictures of structures formed by wet phase inversion process

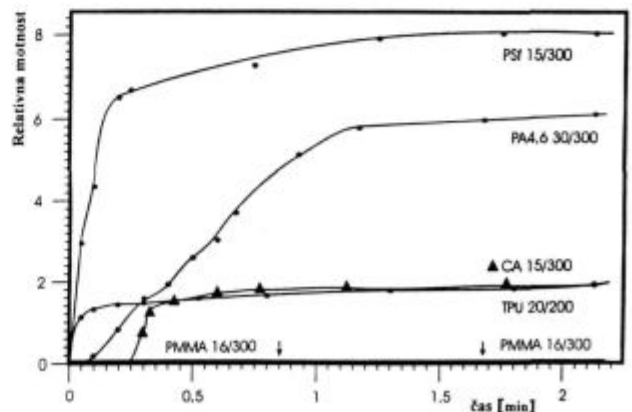
revna faza), pride do nukleacije in rasti s polimerom revne faze; zaradi prenosa topila in netopila k rastočim jedrom, postaja okoliška, s polimerom bogata faza (zvezna faza) tako koncentrirana, da se strdi v gosto strukturo. Na tak način nastane celularna struktura ob intenzivnem pojavu motnosti. Po "poti sestave" št. 3 "prispe" ternarni sistem preko binodale in spinodale v nestabilno področje, kjer že najmanjše koncentracijske fluktuacije vodijo v spinodalno razmešanje in v nastanek dvozvezne strukture: obe, s fazno inverzijo nastali s polimerom bogata faza in s polimerom revna faza, imata zvezno, tridimenzionalno strukturo skozi ves presek membrane. Zaradi majnih razlik v sestavi faz na faznih mejah je sipanje svetlobe nizko in pojavljanje motnosti zanemarljivo. Seveda se tudi v tem primeru s polimerom bogata faza strdi v gosto strukturo. "Pot sestave" št. 4 se tako kot "pot sestave" št. 2 konča v metastabilnem področju, vendar na drugi strani kritične koncentracije, kjer dovolj velike koncentracijske fluktuacije povzročijo nu-

kleaciji in rast s polimerom bogate faze; s strjevanjem s polimerom bogate faze nastanejo kroglice polimera, in, če ni kakšnega pojava, ki bi držal kroglice skupaj, tvorijo po strditvi dispergirano fazo v nastalem lateksu. Tudi v tem primeru je fazna inverzija spremljana z intenzivnim pojavom motnosti zaradi sipanja svetlobe na kroglicah s polimerom bogate faze.

Na sliki 3 so predstavljene (relativne) spremembe motnosti med mokrim postopkom fazne inverzije, ko se pri pripravi membrane iz CA, PMMA, PSf, TPU in PA46 ulita raztopina polimera spreminja v (proto)membrano.

4 Nastanek membran iz različnih ternarnih sistemov⁸⁻¹⁶

Pri nastanku polimernih membran z mokrim postopkom fazne inverzije pride do "mešanja" predstavljenih elementarnih procesov. Pri membrani iz celuloznega acetata (A na sliki 1) nastane povrhnjica po poti št. 1 v prvih petnajstih sekundah po potopitvi v koagulacijsko kopel, ko se ne pojavi motnost (slika 3); le ta se pojavi, ko se začne tvoriti celularna struktura z nukleacijo in rastjo s polimerom revne faze (pot št.2). Navedeni mehanizem nastajanja membrane iz sistema CA/acetona: voda potrjujejo tudi meritve skrčitve ulite raztopine polimera v (proto)membrano (tabela 1), kjer je razvidna velika skrčitev v primerjavi s skrčitvijo membran iz PSf in PMMA; tudi ničelna permeabilnost za vodo (tabela 2) je evidenca za gosto strukturo polimera v povrhnjici membrane. Membrana iz PSf (D na sliki 1) nastane po poti št.2; trenuten pojav motnosti in njegova velika intenziteta (slika 3) je v soglasju z zelo razvito celularno strukturo, saj nastane mnogo jeder, na katerih se siplje



Slika 3: Spremembe motnosti med nastajanjem membrane
Figure 3: Turbidity phenomena during membrane formation

svetloba. Tudi skrčitev raztopine polimera v (proto)membrano je najmanjša od predstavljenih, saj je poroznost membrane zaradi razvite celularne strukture zelo velika. Nastanek makropraznin (C, D, in E na sliki 1) je še vedno nejasen; predstavitev naših pogledov na ta problem presega obseg tega dela. Tudi pri membrani, ki nastane iz TPU, trenuten pojav motnosti kaže na to, da je za njen nastanek odločilna pot št.2; relativno nizka intenziteta motnosti je posledica majhne količine porozne, celularne strukture, saj večino preseka membrane predstavljajo makropraznine. Permeabilnost za vodo (tabela 2) pa je pri membranah iz PSf in TPU odvisna od notranje povezanosti oz. nepovezanosti celic celularne strukture in makropraznin. Membrana iz PMMA (B na sliki 1) nastane s spinodalnim razmešanjem ternarnega sistema (pot št.3 na sliki 2); membrana je prozorna (slika 3) saj v času njenega nastajanja ne nastajajo objekti, ki bi sipali svetlobo, fazne meje dvozvezne strukture pa tudi niso izostrene. Permeabilnost membrane za vodo je relativno velika (tabela 2), kar je tudi dokaz za nepretrganost s polimerom revne faze v procesu nastajanja (proto)membrane; ta faza namreč pusti za sabo po izpiranju povezanost por skozi celoten presek membrane. Na poroznost membrane kaže tudi skrčitev ulite raztopine v (proto)membrano, ki je precej manjša kot pri membrani iz CA; nepojav motnosti pri formiranju membrane bi namreč lahko razlagali s potjo št. 1, ki pa bi vodila v nastanek mnogo tanjše, torej precej manj porozne in zato goste membrane. Visoko poroznost (mala skrčitev¹⁶) in visoka permeabilnost za vodo (tabela 2) sta značilni tudi za membrano iz PA 4,6 (F na sliki 1), ki nastane po poti št.4, ko nastanejo spriete kroglice polimera. Nukleacijo in rast s polimerom bogate faze spremlja veliko sipanje svetlobe (velika končna intenziteta motnosti), ki pa počasneje narašča, kot v primeru nukleacije in rasti s polimerom revne faze; v tem primeru se namreč pri prenosu snovi prenašajo male molekule topila ter netopila.

Tabela 1: Debeline nanosa raztopine polimera in debeline membran
Table 1: Thicknesses of cast solution and membrane thicknesses

CA		PSf		PMMA				
konc. (mas. %)	debelina nanosa (μm)	debelina membran (μm)	konc. (mas. %)	debelina nanosa (μm)	debelina membran (μm)	konc. (mas. %)	debelina nanosa (μm)	debelina membran (μm)
15	60	5,5	15	60	11,5	13	100	23,8
	100	12,8		100	20,0		150	46,6
	150	19,8		150	49,5		200	58,4
	200	34,0		200	51,8		250	65,2
	300	43,5		300	123,3		300	75,9
20	60	/	20	60	15,5	15	100	43,1
	100	17,3		100	47,3		150	56,8
	150	/		150	63,0		200	72,5
	200	26,5		200	64,4		250	75,3
	300	50,5		300	131,0		300	106,1
25	60	/	25	60	18,8	17	100	43,5
	100	23,5		100	39,3		150	61,4
	150	/		150	72,0		200	78,6
	200	38,0		200	75,5		250	80,9
	300	59,8		300	138,0		300	109,7

Tabela 2: Motnost in pretoki vode
Table 2: Turbidity and water permeability

raztopina polimera mas%/debelina	motnost			pretok vode (l/m ² h) (bar)
	pričetek	hitrost naraščanja	maksimalna vrednost	
CA/acetone 20/200	zakasnel	visoka	nizka	ni pretoka
PSf/DMA 12,5/200	trenuten	visoka	srednja	730(2) 1080(4)
PSf/DMA 21/200	trenuten	visoka	visoka	ni pretoka
PSf/DMA 30/300	trenuten	visoka	visoka	ni pretoka
TPU1/DMF 20/200	trenuten	visoka	nizka	1,6 (4)
TPU2/DMF 20/200	trenuten	visoka	nizka	2,2 (4)
PMMA/DMF 20/300	brez motnosti			22 (2)
PA4,6/HCOOH 30/300	zelo majhna zakasnitev	počasna	srednja	95 (0,5)

5 Sklep

Nastanek membran po mokrem postopku fazne inverzije z zelo različno morfologijo je prikazan na osnovi kombiniranja štirih elementarnih procesov, predstavljenih v ternarnem faznem diagramu kot "poti sestave". Morfološke značilnosti so kvalitativno korelirane s pojavi motnosti pri nastajanju membrane, z velikostjo skrčitve raztopine polimera v (proto)membrano in s permeabilnostjo membran za vodo.

6 Literatura

- S. Loeb and S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.*, 38, 1962, 117
- L. J. Zeman, *Microfiltration and Ultrafiltration*, Principles and Applications, Marcel Dekker, Inc., 1996
- M. H. V. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992
- Y. Osada and T. Nakagawa, Eds., *Membrane Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1992
- R. Rautenbach and R. Albrecht, *Membrane Processes*, John Wiley and Sons, Chichester, 1985
- L. Germič, L. Hausvald, V. Nežmah, Č. Stropnik, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 266
- Č. Stropnik, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 28, 1994, 327
- Č. Stropnik, L. Germič and B. Žerjal, *J. App. Polym. Sci.*, 61, 1996, 1821
- P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, J. Feijen, *J. Membr. Sci.*, 117, 1996, 1
- S. W. Song, J. M. Torkelson, *J. Membr. Sci.*, 98, 1995, 209
- S. W. Song, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, 27, 1994, 6389
- S. W. Song, *Transport Phenomena*, 10, 1996, 8
- F. G. Paulsen, S. S. Shojaiie, W. B. Krantz, *J. Membr. Sci.*, 91, 1994, 265
- C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom, I. M. Wienk, *J. Membr. Sci.*, 73, 1992, 259
- P. Radovanović, S. W. Thiel, S. T. Hwang, *J. Membr. Sci.*, 65, 1992, 213
- A. M. W. Bulte, Ph. D. Thesis, *University Twente*, Enschede, Netherlands, 1994

Stranskoverižni tekočokristalinični poliuretani

Side-Chain Liquid Crystalline Polyurethanes

A. Mirčeva¹, N. Oman, M. Brecl, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Nove stranskoverižne tekočokristalinične poliuretane smo pripravili s polimerizacijo heksametilen diizocianata in diolov, ki vsebujejo bifenično ali azometinsko mezogeno enoto s ciano končnimi skupinami ter gibljivo stransko verigo z različnim številom metilenskih skupin. Vpliv tipa mezogene enote ter vpliv dolžine gibljive stranske verige na termične lastnosti diolov in poliuretanov smo študirali z metodo DSC, njihovo strukturo pa smo potrdili z elementno analizo ter spektroskopijo NMR in FTIR. Mezofaze sintetiziranih monomerov in polimerov smo opredelili z optično polarizacijsko mikroskopijo.

Ključne besede: tekoča kristalnost, stranskoverižni tekočokristalinični poliuretani

Novel side-chain liquid crystalline polyurethanes have been prepared by polymerization of hexamethylene diisocyanate and diols which contained biphenyl or azomethine mesogenic unit, cyano end groups and methylene groups spacers of different length. The influence of the mesogenic units type and of the spacers length on the thermal properties of diols and of polyurethanes was studied by DSC method; their structure was confirmed by elemental analysis and by NMR and FTIR spectroscopy. The mesophases of the synthesised monomers and polymers were examined by optical polarizing microscopy.

Key words: liquid crystallinity, side-chain liquid crystalline polyurethanes

1 Uvod

Tekočokristalinični polimeri so zaradi svojih posebnih lastnosti in uporabnosti, ki izhajajo iz specifične strukture in možnosti urejanja strukturnih delov, deležni vedno večje pozornosti. Kot materiali z zelo dobrimi mehanskimi lastnostmi (glavnoverižni tekočokristalinični polimeri dajejo vlakna z ultravisoko trdnostjo) in kot materiali z nelinearnimi optičnimi lastnostmi (stranskoverižni tekočokristalinični polimeri), se uporabljajo v inženirstvu in v sistemih za shranjevanje podatkov.

Za strukturo in lastnosti stranskoverižnih tekočokristaliničnih polimerov so značilni trije osnovni strukturni deli: polimerna veriga, gibljiva stranska veriga in mezogena enota. Največ stranskoverižnih tekočokristaliničnih (SVTK) polimerov je bilo sintetiziranih in raziskanih z akrilno, metakrilno ali siloksansko polimerno glavno verigo. Zelo malo pa je bilo narejenega na področju SVTK poliuretanov¹⁻³. Sintezo SVTK poliuretanov namreč ovirajo močne medmolekulske sile, ki so predvsem posledica vodikovih vezi na uretanski skupini.

V okviru našega projekta so bili sintetizirani SVTK poliuretani na osnovi azobenzenske mezogene enote⁴. V tem delu podajamo del rezultatov raziskav na sintezi in karakterizaciji SVTK poliuretanov z bifeničnimi in azometinskimi mezogenimi enotami. Po postopku, ki je bil uporabljen za sintezo diolov na osnovi azobenzena, smo najprej sintetizirali diole z mezogeno enoto na osnovi bifeničnega ali azometinskega z različno dolgimi metilenskih verigami ter primerjali njihov učinek na poliuretane, ki smo jih iz njih pripravili.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Metode

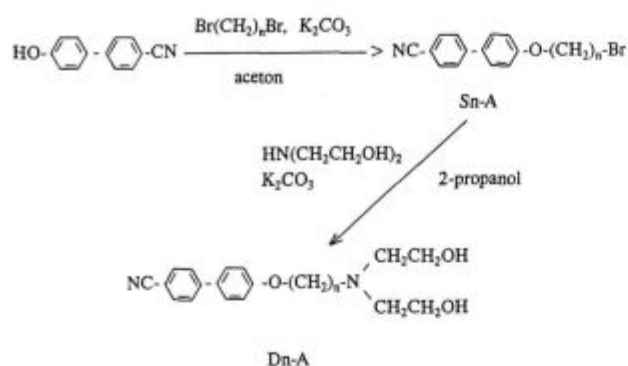
IR spektre smo posneli s Perkin-Elmerjevim spektrometrom FTIR 1725X. Z IR metodo smo spremljali potek reakcije ter opredelili produkte. Metodo NMR smo uporabili za določanje strukture produktov. Spektre NMR smo posneli na Varianovem aparatu VXR-300 s trimetil silanom (TMS) kot internim standardom. Temperature faznih prehodov smo izmerili s Perkin-Elmerjevim kalorimetrom DSC-7. Vzorce smo dvakrat zapored (v ciklih) segrevali in ohlajali od -50°C do 150°C s hitrostjo 10°C/min. Mikroskopske slike tankih plasti sintetiziranih termotropnih produktov smo dobili s polarizacijskim mikroskopom Carl Zeiss Stemi SV, opremljenim z ogrevalno mizico. Čistost produktov smo določili z elementno analizo s CHN elementnim analizatorjem Perkin Elmer 2400. Molske mase polimerov smo merili relativno na polistirenske standarde s Perkin-Elmerjevim gelskim kromatografom z UV detektorjem LC-235 DAD.

2.2 Sinteze

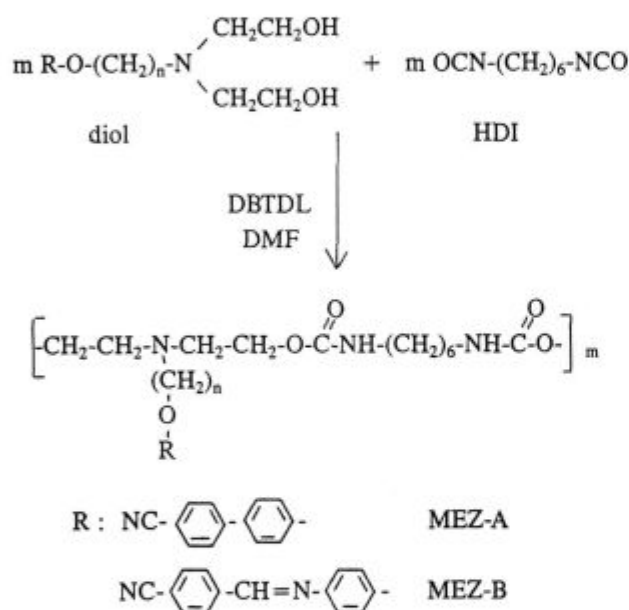
Sinteza diolov s bifenično mezogeno enoto (označili smo jih z Dn-A, n = 6, 8, 10 metilenskih skupin v gibljivi verigi) poteka v dveh stopnjah (**shema 1**). V prvi stopnji vezemo različno dolge gibljive verige na 4-hidroksi-4'-cianobifenil (mezogena enota) in nastane α -bromo- ω -(4'-cianobifenil-4-oksi)alkan (Sn-A)⁵. Dobljeni produkt nato reagira z dietanolaminom, podobno kot v primeru, ki je opisan za druge mezogene enote^{4,6}, in dobimo α -(bis(2-hidroksietil)amino)- ω -(4'-cianobifenil-4-oksi)alkan diol (Dn-A).

Sinteza diola z azometinsko mezogeno enoto, α -(bis(2-hidroksietil)amino)- ω -(4-(4'-cianobenzilidenimino)

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



Shema 1: Sinteza monomera s bipenilno mezogeno enoto
Scheme 1: Synthesis of the monomer with biphenyl mesogenic unit



Shema 2: Sinteza poliuretanov
Scheme 2: Synthesis of the polyurethanes

feniloksi)alkana (Dn-B) poteka v treh stopnjah. Sintezo mezogene enote 4-(4'-cianobenzilidenimino)fenol (MEZ B) je opisal Portugall⁷. Pri naslednjih dveh stopnjah pa smo uporabili enak postopek kot pri sintezi Sn-A in Dn-A.

Sintezo polimerov iz heksametilendiizocianata (HDI) in različnih diolov (molarno razmerje 1 : 1) poteka po **shemi 2**. Polimerizacijo smo izvajali v 15% raztopini suhega dimetilformamida pri 50-80°C v atmosferi argona. Kot katalizator smo uporabili dibutilkositrov dilaurat. Polimere smo glede na različne mezogene enote označili s Pn-A ($n = 6, 8, 10$) in Pn-B ($n = 8$).

3 Rezultati in diskusija

Ugotovili smo, da morajo biti dioli za sintezo tekočerkristaliničnih poliuretanov izjemno čisti. Spojine, pri katerih je na mezogeni enoti vezana le gibljiva veriga

(Sn-A, Sn-B), smo dobro očistili z dvakratno prekrizalzacijo iz etanola. Diole na osnovi bipenila (Dn-A) pa smo večkrat ekstrahirali (topila: voda, kloroform) ter rekristalizirali iz mešanice etilacetata in heksana. Pri diolih na osnovi azometina (Dn-B) je bilo potrebno tudi čiščenje na koloni, polnjeni s silikagelom. Pri tem smo kot eluente uporabili etilacetat (za nečistoče) ter tetrahidrofuran (za produkt). Čistost produktov, ki smo jo določili z elementno analizo, je bila 98,9 - 99,9%.

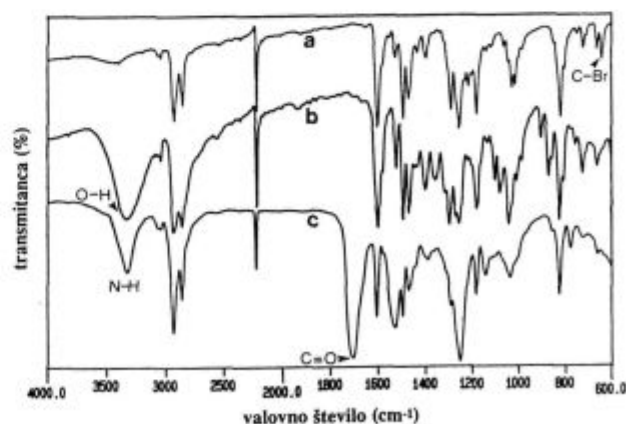
Na podlagi kromatogramov GPC, smo ugotovili, da so pri polimerizaciji poleg polimerov nastali tudi oligomeri. Z namenom, da bi odstranili prisotne oligomere, smo produkte obarjali z etanolom. Povprečne molske mase (M_w) očiščenih polimerov so bile med 21000 g/mol in 48000 g/mol, polidisperznost pa med 2,5 in 3,8.

Z IR spektroskopijo smo preverili, ali je pri določeni reakciji nastala želena spojina. Za spojine, pri katerih je na mezogeno enoto vezana le gibljiva veriga (Sn-A, Sn-B), je značilen trak pri 640-650 cm^{-1} , ki ustreza C-Br vibraciji. Pri reakciji teh spojin z dietanolaminom C-Br trak izgine, pojavi pa se nov trak pri 3400 cm^{-1} , ki je značilen za OH skupino nastalega diola. Pri reakciji polimerizacije se v spektru pojavijo trakovi uretanske skupine. Na **sliki 1** so prikazani IR spektri in je podana asignacija značilnih trakov monomerov S8-A, D8-A in polimera P8-A.

Asignacija spektra ^1H NMR tekočerkristaliničnega poliuretana P8-A je kot zgled podana na **sliki 2**. Spektri ^1H in ^{13}C so potrdili strukturo ter čistost vseh sintetiziranih produktov.

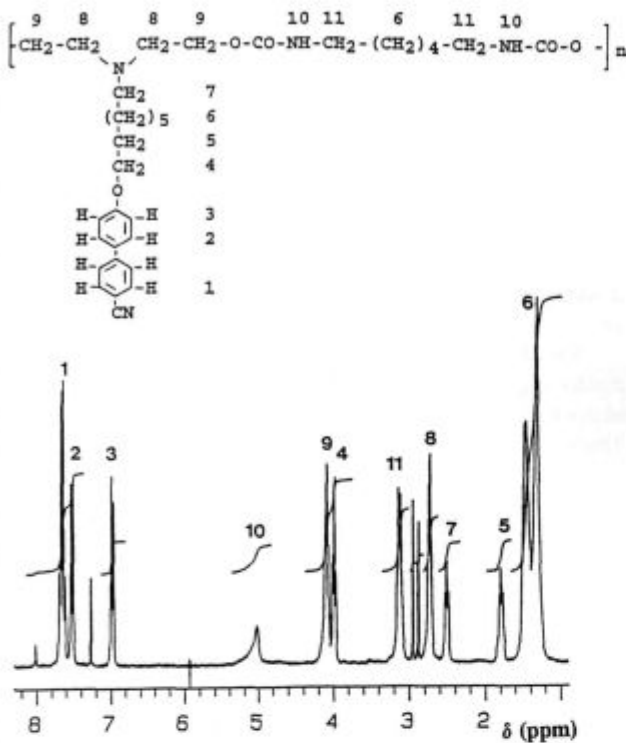
3.1 Opredelitev faznih prehodov diolov Dn-A in Dn-B

Temperature faznih prehodov in odgovarjajoče spremembe entalpij, dobljene pri drugem ohlajanju diolov, so navedene v **tabeli 1**. Na **sliki 3** so prikazane DSC krivulje Dn-A ($n=6, 8, 10$) in za primerjavo krivulja D8-B. Pri obeh tipih diolov opazimo, da z naraščanjem dolžine gibljive verige naraščajo tudi temperature izotropizacije.



Slika 1: Spektri FTIR spojin z bipenilno mezogeno enoto: a) S8-A, b) D8-A, c) P8-A

Figure 1: FTIR spectra of the compounds containing biphenyl mesogenic units: a) S8-A, b) D8-A, c) P8-A



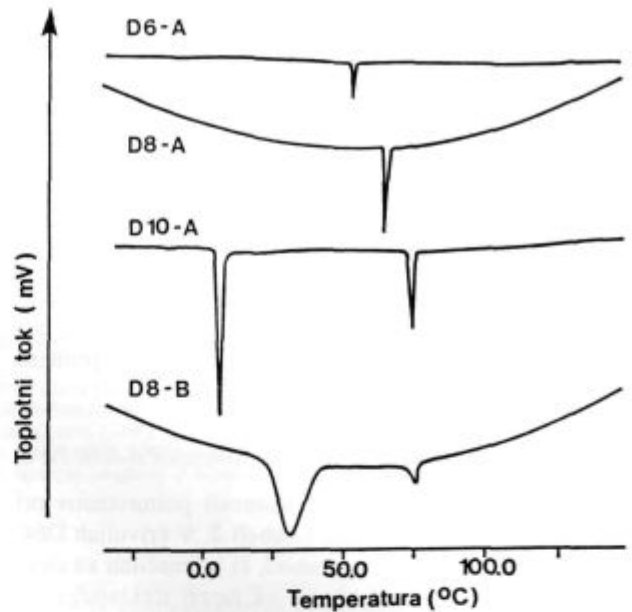
Slika 2: Spekter ^1H NMR poliuretana P8-A
Figure 2: ^1H NMR spectrum of the polyurethane P8-A

Primerjava diolov kaže, da imajo dioli z bifenilno mezogeno enoto nižjo temperaturo izotropizacije kot dioli na osnovi azometina z enako dolgo gibljivo verigo. Vzrok za to je, da skupina $-\text{CH}=\text{N}-$, ki povezuje aromatska obroča pri slednjih, poveča togost in dolžino mezogene enote in s tem se možnost urejanja poveča. Posledica tega so višje temperature izotropizacije⁸.

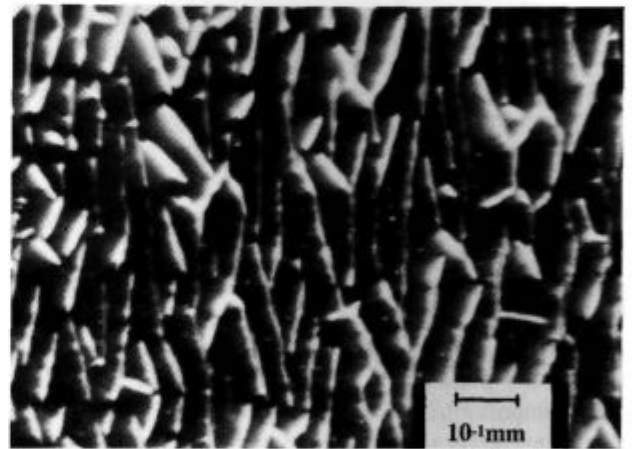
Tabela 1: Temperature faznih prehodov diolov

Vzorec	$T_k(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_k(\text{J/g})$	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_i(\text{J/g})$
D6-A	-	-	48,7	-4,2
D8-A	-	-	61,7	-7,2
D10-A	6,9	-28,7	70,8	-9,9
D6-B	62,1	-2,4	68,9	-4,2
D8-B	38,6	-60,6	73,4	-5,3
D10-B	37,9	-49,5	78,3	-7,8

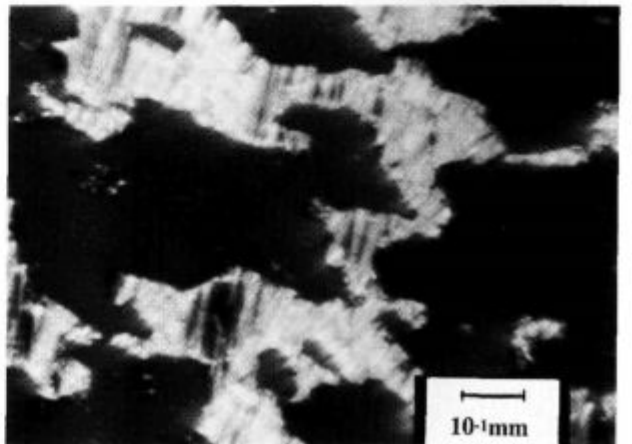
Pri drugem ohlajanju diolov D6-A in D8-A s ciano-bifenilno mezogeno enoto je v krivulji DSC le en fazni prehod. Podobne krivulje DSC monomerov s ciano-bifenilno mezogeno enoto lahko najdemo tudi v literaturi⁹. Z optičnim mikroskopom smo ugotovili, da gre za prehod iz izotropne tekočine v tekočerkristalno fazo, kajti spojine ostanejo tekoče (krovno stekelce lahko premikamo tudi pri temperaturi, nižji od temperature izotropizacije). Iz tega lahko sklepamo, da je energija prehoda iz tekočerkristalne faze v trdno verjetno tako majhna, da jo z meritvijo DSC ne moremo zaznati oz. da poteka prehod



Slika 3: Krivulje DSC drugega ohlajanja diolov
Figure 3: DSC curves of the second cooling cycle of diols



Slika 4: Smektična struktura mezofaze (paličasti tip) diola D6-A
Figure 4: Smectic (baton type) structure of D6-A diol mesophase



Slika 5: Smektična struktura mezofaze diola D8-B
Figure 5: Smectic structure of D8-A diol mesophase

čez širše temperaturno območje. Pri obeh diolih smo s slik lahko ugotovili paličasto smektično strukturo (slika 4). Pri D10-A vidimo na krivulji DSC dva prehoda; pri 70,8°C pride do prehoda iz izotropne tekočine v tekočokristalno fazo, pri 6,9°C pa do kristalizacije. V tem primeru smo na polarizacijskem optičnem mikroskopu pri 69°C opazili izoblikovanje pahljač, značilnih za smektično strukturo.

Iz **tabele 1** je razvidno, da imajo vsi dioli z azometinsko mezogeno enoto dva prehoda. Primerjava mikroskopske slike diola D8-B (slika 5) s slikami, ki so podane v literaturi, je pokazala, da ima tudi v tem primeru mezofaza smektično strukturo.

3.2 Opredelitev faznih prehodov polimerov Pn-A in Pn-B

Molske mase in termične lastnosti poliuretanov pri drugem ohlajanju so podane v **tabeli 2**. V krivuljah DSC vseh poliuretanov je fazni prehod, ki je značilen za steklasti prehod. V primeru P6-A pa razen steklastega, ni bilo drugih faznih prehodov. Zato smo sklepali, da ta poliuretan ni tekočokristaliničen.

Tabela 2: Molske mase in termične lastnosti poliuretanov

Vzorec	M _w (g/mol)	T _g (°C)	T _i (°C)	ΔH _i (J/g)
P6-A	30900	16,5	-	-
P8-A	35700	13,8	30,1	-2,8
P10-A	48000	7,6	42,5	-5,5
P8-B	21100	20,6	52,1	-2,2

Pri poliuretanah z daljšimi gibljivimi verigami (P8-A, P8-B, P10-A) je prisoten tudi eksotermni vrh, ki smo ga pripisali prehodu iz izotropne tekočine v tekočokristalinično fazo T_i. Z opazovanjem vzorcev pri segrevanju s polarizacijskim mikroskopom smo pojav tekočokristaliničnosti potrdili. Pri temperaturi izotropizacije se je pri polimerih z bifenično mezogeno enoto (P8-A in P10-A) pojavila faza s plastovito strukturo. Iz tega smo sklepali, da je nastala smektična faza. Višja temperatura izotropizacije poliuretana z daljšo gibljivo verigo je v skladu s pričakovanji¹⁰. Z naraščanjem dolžine gibljive verige se namreč poveča zmožnost urejanja mezofaze (interakcije z glavno verigo se zmanjšajo), zato je mezofaza stabilna v širšem temperaturnem območju, temperatura izotropizacije pa so višje. Pri polimeru z azometinsko mezogeno enoto (P8-B) se tekočokristalinična faza pojavi pri 54°C. Zaradi velike viskoznosti polimera je bila plast vzorca med krovnim in objektim stekelcem na

mikroskopu debela in nismo mogli dobiti jasnih slik, s katerimi bi lahko ugotovili strukturo mezofaze. S primerjavo temperatur izotropizacije polimerov P8-A in P8-B, ki imata enako dolgi gibljivi verigi, različna pa je skupina, ki povezuje benzenova obroča, lahko ugotovimo, da se z uvedbo toge skupine -CH=N- poveča togost in dolžina mezogene enote. Posledica je večja urejenost mezofaze in s tem višja temperatura izotropizacije.

4 Sklepi

Vsi dioli z bifenično ali z azometinsko mezogeno enoto z gibljivimi verigami s 6, 8 ali 10 metilenskimi skupinami so termotropni tekoči kristali. Za vse je značilna smektična mezofaza.

Teočokristalni dioli, ki imajo daljšo stransko verigo (več kot 6 CH₂ skupin), dajejo pri reakciji s heksametilen diiocianatom teočokristalinične poliuretane. Maksimalna čistost monomerov je osnovni pogoj za sintezo SVTK poliuretanov.

Temperatura izotropizacije teočokristaliničnih poliuretanov raste z dolžino gibljive stranske verige. Tudi bolj toga mezogena enota zviša temperaturo izotropizacije polimera.

Zahvala

To delo je del projekta "Oblikovanje polimerov", ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

5 Literatura

- ¹ M. Tanaka, T. Nakaja, *Makromol. Chem.*, 189, 1988, 771
- ² M. Tanaka, T. Nakaja, *Adv. Ureth. Sci. Technol.*, 12, 1993, 1
- ³ H. Haridas, G. Radhakrishnan, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, 33, 1995, 910
- ⁴ M. Brecl, T. Malavašič, *Kovine, zlitine tehnologije*, 30, 1996, 1-2, 83
- ⁵ A. A. Craig, C. T. Imrie, *Macromolecules*, 28, 1995, 3617
- ⁶ S. Ujiie, K. Limura, *Macromolecules*, 25, 1992, 3174
- ⁷ M. Portugall, H. Ringsdorf, R. Zentel, *Makromol. Chem.*, 183, 1982, 2311
- ⁸ D. J. Simmonds: *Thermotropic Side Chain Liquid Crystal Polymers*, v *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications*, A. A. Collyer, Ed., Elsevier Applied Science, London, 1992
- ⁹ S. J. Choi, S. H. Kim, W. Ahn, H. N. Cho, *Macromolecules*, 27, 1994, 4871
- ¹⁰ G. W. Gray, J. W. Goodby: *Smectic Liquid Crystals: Textures and Structures*, Leonard Hill, Glasgow, 1984

Radikalna polimerizacija stirena in metilmetakrilata z bifosfinom

Free Radical Polymerization of Styrene and Methylmethacrylate with Biphosphine

I. Poljanšek¹, T. Kozamernik, A. Šebenik, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Z mehanizmom psevdžive radikalne polimerizacije smo sintetizirali nove polimere s točno določeno kemijsko strukturo. Uporabili smo tetrafenilbifosfin (TPhBP) kot polimerni fotoiniferter za polimerizacijo stirena in metilmetakrilata. Na zraku se je TPhBP deaktiviral. Polimerizacija je potekala v masi in v raztopini tetrahidrofurana (THF). Dobljeni polimeri so imeli eno ali dve bifosfinski končni skupini na verigi. Z gelsko prepustnostno kromatografijo GPC smo določili relativne molske mase produktov, z jedrsko magnetno resonanco-NMR pa smo opredelili strukturo in določili končne skupine v makromolekuli. Molske mase makroiniciatorja padajo z rastočo količino iniferterja.

Ključne besede: psevdživa radikalna polimerizacija, iniferter, bifosfin

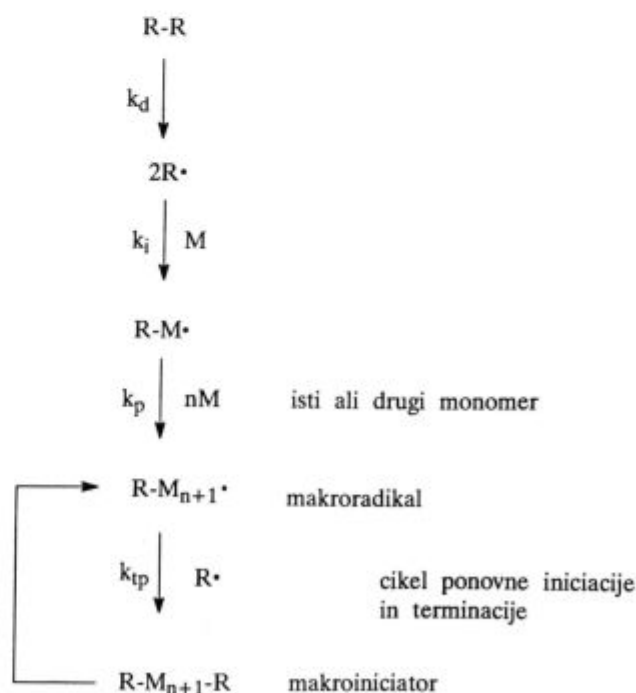
Using free radical pseudoliving polymerization, new polymers with defined chemical structure were synthesised. Tetraphenylbiphosphine (TPhBP) was used as a polymeric photoiniferter for polymerization of styrene and methyl methacrylate. In the air, TPhBP was deactivated. Photopolymerizations were performed in bulk and in tetrahydrofuran solution. The polymers obtained still contained one or two reactive diphenylphosphine end groups. Using GPC, the relative molar masses of macroiniciators were measured. For the determination of the structure and for the detection of the end groups, NMR measurements were used. The molar masses decreased with increased amount of iniferter.

Key words: free radical pseudoliving polymerization, iniferter, biphosphine

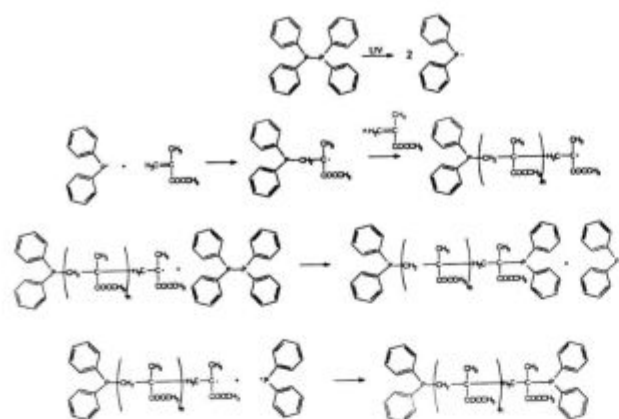
1 Uvod

Polimerna kemija se razvija izredno hitro. Razvoj poteka predvsem v smeri novih polimerizacijskih postopkov, ki naj bi pripeljali do izboljšanih, vsestransko uporabnih produktov. Eden od postopkov je živa radikalna polimerizacija¹. Ime živa polimerizacija izhaja iz predpostavke, da pri tej zvrsti polimerizacije ni deaktivacije aktivnega centra. To pomeni, da ne prihaja do terminacije in ne do transformacije; poteka le propagacija. Aktivni center ostane v makromolekuli do konca reakcije in ima visoko specifično reaktivnost za rast verige. Iniciator, ki ga uporabljamo pri psevdživih radikalnih polimerizacijah, imenujemo iniferter, katerega ime je sestavljeno iz naslednjih besed: iniciator, transfer agent, terminator. Spojine, ki imajo v svoji strukturi šibke S-S² in P-P³ vezi, so primerni iniferterji za radikalno polimerizacijo. Radikali, ki nastanejo s cepitvijo teh vezi pod vplivom UV svetlobe ali toplote^{4,5}, so relativno stabilni, vendar še vedno dovolj reaktivni, da reagirajo z monomeri in tvorijo makroradikale⁶ (Shema 1). Različne spojine disulfidov so znane kot dobri iniferterji. Namen našega dela je bil ugotoviti primernost bifosfinskih iniferterjev kot iniferterjev pri živi radikalni polimerizaciji. Polimere z aktivnimi fosforjevimi skupinami na obeh koncih polimerne verige lahko izoliramo in uporabimo kot makroiniciatorje za nadaljnjo polimerizacijo z istim ali drugačnim monomerom za sintezo blok kopolimera.

Tako se ustvari krožni reakcijski mehanizem, sestavljen iz iniciacije, propagacije, terminacije s primarnim radikalom in nato ponovne iniciacije:



¹ Mag. Iida POLJANŠEK
Univerza v Ljubljani
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
1000 Ljubljana, Aškerčeva 5



Shema 1: Mehanizem radikalne polimerizacije metilmetakrilata s TPhBP

Scheme 1: Mechanism of radical polymerization of methylmethacrylate with TPhBP

Če vse faze mehanizma potekajo idealno, se cikel s terminacijo in ponovno iniciacijo ponavlja. Mehanizem ima nekatere značilnosti žive polimerizacije, produkt pa lastnosti živega polimera.

2 Eksperimentalni del

Materiali:

Kot iniferter smo uporabili tetrafenilbifosfin (TPhBP), kot monomere pa metilmetakrilat (MMA) in stiren (S).

Polimerizacija:

TPhBP je izredno reaktiven in na zraku v trenutku reagira s kisikom, zato smo polimerizacijo metilmetakri-

lata in stirena v masi oziroma v raztopini tetrahydrofurana (25 mas.%) vodili v inertni dušikovi atmosferi v kvarčnem reaktorju pri 35°C. Zmes smo z vrha obsevali z UV svetilko različnih valovnih dolžin: 254 nm, 302 nm in 366 nm, z intenziteto 4,5 mW/cm², v oddaljenosti 5,0 cm.

Spreminjali smo koncentracijo iniciatorja od 0,035 do 0,350 mol/dm³ (molarno razmerje monomer: iniciator od 1:0,0001 do 1:0,001). Reakcijski čas je bil 4 ure. Produkt smo oborili v metanolu, raztopili v kloroformu, da smo odstranili monomer, topilo in nezreagirani TPhBP ter polimer ponovno oborili v metanolu. Čistoto polimerov smo določevali z ¹H in ³¹P NMR spektropijo s primerjavo signalov končnih skupin makromolekule in nezreagirane iniciatorja. Predhodno smo opravili tudi slepe poskuse.

3 Diskusija

S kontrolirano radikalno fotopolimerizacijo stirena in metilmetakrilata s tetrafenilbifosfinom v masi in raztopini THF dosežemo do 50% konverzije (Tabela 1, 2), višjo v raztopini THF kot v masi.

Druga topila, npr. klorirani ogljikovodiki, niso primerna za polimerizacijo. Najboljše rezultate smo dosegli pri valovni dolžini 366 nm, z metilmetakrilatom. Iniferter TPhBP lahko razpade na dva načina, najverjetneje se cepi vez P-P in se tvorijo končne skupine -P(Ph)₂, lahko pa se cepi vez P-C in nastanejo končne skupine -Ph.

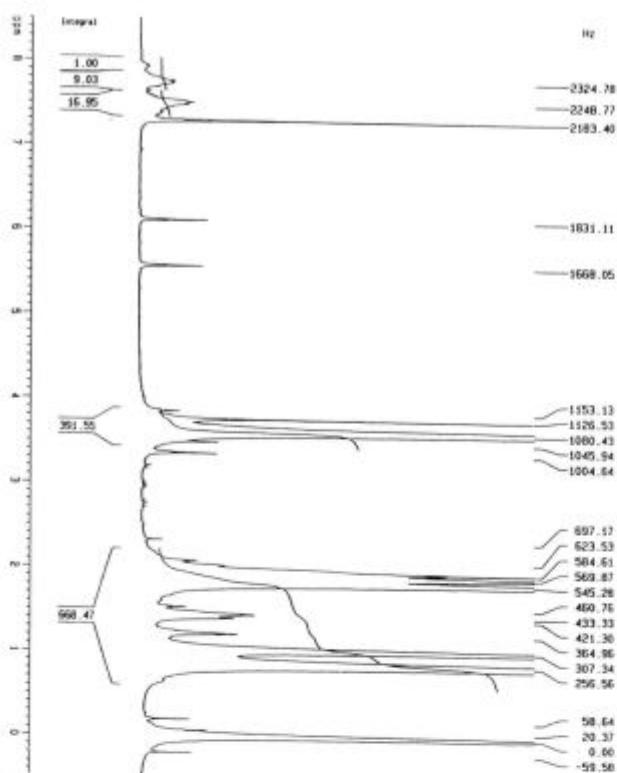
(1)

Tabela 1: Reakcijski pogoji, izkoristki in molske mase prve stopnje polimerizacije v masi, T=35°C, t=4h
Table 1: Reaction conditions, yield and molar mass of the first step of bulk polymerization, T=35°C, t=4h

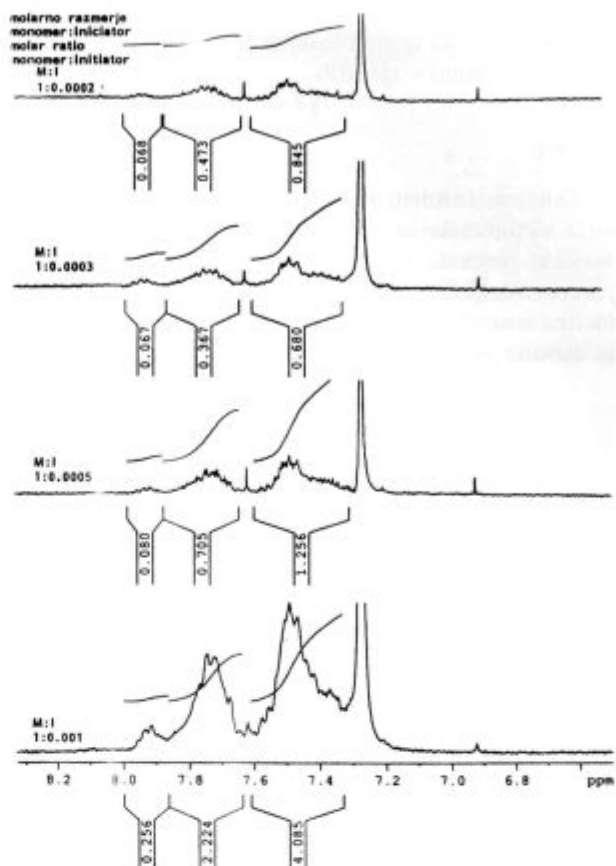
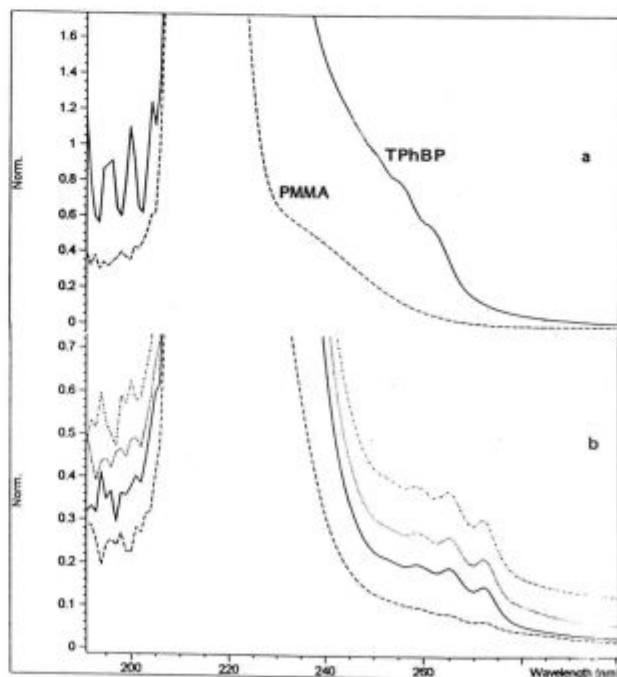
molsko razmerje	valovna dolžina					
	λ=254 nm		λ=302 nm		λ=366 nm	
MMA :TPhBP M : I	Izkor. %	M _n (g/mol)	Izkor. %	M _n (g/mol)	Izkor. %	M _n (g/mol)
1 : 0,0001	0,22	63.400	0,24	62.300	0,28	57.200
1 : 0,0002	0,29	46.800	0,30	50.000	0,46	58.300
1 : 0,0003	0,39	39.100	0,50	51.400	0,76	61.000
1 : 0,0005	0,92	46.700	0,82	39.000	34,22	156.200
1 : 0,0010	31,15	154.500	15,10	142.000	68,46	134.300

Tabela 2: Reakcijski pogoji, izkoristki in molske mase prve stopnje polimerizacije v THF, T=35°C, t=4h
Table 2: Reaction conditions, yield and molar mass of the first step of polymerization in THF solution, T=35°C, t=4h

molsko razmerje	valovna dolžina					
	λ=254 nm		λ=302 nm		λ=366 nm	
MMA :TPhBP M : I	Izkor. %	M _n (g/mol)	Izkor. %	M _n (g/mol)	Izkor. %	M _n (g/mol)
1 : 0,0001	0,09		0,09		0,13	51.500
1 : 0,0002	5,18	126.200	6,84	76.500	0,61	59.900
1 : 0,0003	2,86	81.000	11,96	66.000	12,07	89.800
1 : 0,0005	5,76	90.000	23,36	97.300	26,06	116.700
1 : 0,0010	19,24	91.100	27,68	61.800	47,12	53.700

Slika 1: Spektar ^1H NMR makroiniciatorja PMMAFigure 1: ^1H NMR spectrum of the PMMA macroinitiator

Tako dobimo makroiniciator, ki ima na obeh koncih verige vezani končni skupini $-\text{P}(\text{Ph})_2$, končni skupini $-\text{Ph}$ ali pa kombinacijo skupin $-\text{P}(\text{Ph})_2$ in $-\text{Ph}$. Poleg tega poteka tudi homofotopolimerizacija monomerov. Številčno povprečje molskih mas smo izračunali iz spektrov ^1H NMR iz razmerja signalov aromatskih protonov končnih skupin in protonskih signalov verige (Slika 1). Molske mase smo primerjali s tistimi, dobljenimi z analizo GPC. Mnogokrat so se molske mase zadovoljivo ujemale. Iz spektrov ^{31}P NMR smo ugotovili strukturo in konformacijo končnih skupin. Ugotovili smo, da je cepitev vezi P-P bolj verjetna, tako da sta na makroiniciator vezani dve končni skupini $-\text{P}(\text{Ph})_2$. Molske mase in izkoristek polimerizacije naraščata z reakcijskim časom. Številčna povprečja molskih mas se zmanjšujejo s povečevanjem količine iniciatorja, s tem pa narašča število končnih skupin $-\text{P}(\text{Ph})_2$ na enoto polimera (Slika 2). Da bi potrdili način cepitve bifosfina, smo posneli še UV spektre polimetilmetakrilatnih makroiniciatorjev (Slika 3). Oblika spektra je značilna za končne skupine $-\text{P}(\text{Ph})_2$. Le-te in vpliv konfiguracije makromolekule nanje s spektroskopijo ^{31}P , ^1H in ^{13}C NMR. S spektroskopijo COSY H-H in NOESY H-H NMR smo ugotovili, da imamo na koncu verige končni skupini $-\text{P}(\text{Ph})_2$ in da v tem primeru ni sklopitve med končnimi aromatskimi skupinami in ostalo makromolekulo. Razdalja med končno skupino in makromolekulo je v primeru, da imamo vmes atom P, prevelika, da bi lahko prišlo do

Slika 2: Spektri ^1H NMR končnih skupin $-\text{P}(\text{Ph})_2$ makroiniciatorjev PMMAFigure 2: ^1H NMR spectra of the $-\text{P}(\text{Ph})_2$ end groups of the PMMA macroinitiators

Slika 3: a) UV spektra PMMA (standard) in TPhBP b) UV spektri makroiniciatorjev PMMA

Figure 3: a) UV spectra of PMMA (standard) and TPhBP b) UV spectra of PMMA macroinitiators

sklopitve fenilnih protonov in protonov verige. Teh sklopitvev ne opazimo v spektrih.

4 Sklep

Dobljeni rezultati kažejo, da je sinteza makroiniciatorja metilmetakrilata oz. stirena s tetrafenilbifosfinom, verjetno potekala po mehanizmu psevdžive radikalne polimerizacije. Za delo z iniciatorjem TPhBP je potrebna inertna atmosfera. V prisotnosti kisika le-ta takoj reagira in dobimo oksidirane fosforjeve spojine.

5 Literatura

- ¹ Otsu, T and Yoshida, M., *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 3, 1982, 127
- ² Otsu, T., Ogawa, T. and Yamamoto, T., *Macromolecules*, 19, 1986, 2087
- ³ Reghunadhan Nair, C. P. and Clouet, G., *Makromol. Chem.*, 190, 1989, 1243
- ⁴ Endo, K., Murata, K. and Otsu, T., *Macromolecules*, 25, 1992, 5554
- ⁵ Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M. and Hamer, G. K., *Macromolecules*, 26, 1993, 2987
- ⁶ Reghunadhan Nair, C. P. and Clouet, G., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A25, 1988, 1098

Opredelitev mezofaz 4- ω -[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi-4'-nitroazobenzenov in ustreznih poliuretanov

Characterization of Mesophases of 4- ω -[bis(2-Hydroxyethyl)amino]-Alkoxy-4'-Nitroazobenzenes and Corresponding Polyurethanes

M. Brecl¹, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Sintetizirali smo serijo 4- ω -[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi-4'-nitroazobenzenov (C_nNO_2 -dioli) z različno dolžino oligometilenske verige in jih polimerizirali s heksametilen diizocianatom do ustreznih poliuretanov (C_nNO_2P). Z diferencialno dinamično kalorimetrijo smo izmerili temperaturo in entalpije faznih prehodov monomerov in ustreznih poliuretanov. Za opredelitev mezofaz monomerov in poliuretanov smo uporabili optično polarizacijsko mikroskopijo. Vsi monomeri so tekočokristalni, višjetemperaturna mezofaza je enaka pri vseh sintetiziranih monomerih, uvrstili smo jo v S_B strukturni tip.

Ključne besede: tekoča kristalnost, fazni prehodi, optična polarizacijska mikroskopija, stranskoveržni tekočokristalinični poliuretani

A series of 4- ω -[bis(2-hydroxyethyl)amino]-alkoxy-4'-nitroazobenzenes (C_nNO_2 -diols) with different length of oligomethylene chain was synthesized and polymerized with hexamethylene diisocyanate into corresponding polyurethanes (C_nNO_2P). Phase transition temperatures and associated enthalpies of the monomers and polyurethanes were measured by differential scanning calorimetry. Characterization of mesophases of monomers and polyurethanes was carried out by optical polarizing microscopy. All monomers exhibited a liquid crystalline behavior with the same higher temperature mesophase which was assigned as a S_B phase.

Key words: liquid crystallinity, phase transitions, optical polarizing microscopy, side chain liquid crystalline polyurethanes

1 Uvod

Uporaba tekočih kristalov v elektrooptiki (tekočokristalni prikazovalniki) je povzročila veliko zanimanje za te materiale. Sintetiziranih in opredeljenih je bilo veliko število monomernih tekočih kristalov, pa tudi tekočokristaliničnih polimerov¹.

Z razvojem sintezne kemije je bila dana možnost sistematičnega načrtovanja sintez tekočokristaliničnih polimerov in s tem preučevanja vplivov posameznih strukturnih delov na tekočokristalinično vedenje.

Tekočokristalinični polimeri združujejo lastnosti polimerov in optične lastnosti nizkomolekularnih tekočih kristalov, kar jim daje uporabno vrednost na mnogih področjih².

Večina snovi se lahko nahaja v treh agregatnih stanjih. Prehodi med agregatnimi stanji so navadno ostri, kar pa ne velja za mezomorfne snovi, med katere sodijo tudi tekoči kristali, ki so prehodno stanje med kristali in izotropnimi tekočinami.

Kristali so tridimenzionalno urejeni, osnovni gradniki imajo natančno določeno mesto v kristalni mreži, ki ga ne morejo zapustiti, lahko le nihajo okrog ravnovesne lege. Pri prehodu iz kristalnega stanja v tekočokristalno, se tridimenzionalna urejenost poruši, gradniki postanejo gibljivi, vendar ohranijo vsaj enodimenzionalno urejenost (orientacija v eni smeri). Po tem se razlikujejo od

izotropnih tekočin, kjer so molekule naključno orientirane. Zaradi orientiranosti molekul v tekočih kristalih so ti optično anizotropni in jih lahko opazujemo s polarizacijskim optičnim mikroskopom.

V naravi ne najdemo idealnih kristalov, isto velja za tekoče kristale, razlika je le v velikosti in koncentraciji napak. Pri kristalih so napake majhnih dimenzij, medtem ko so pri tekočih kristalih navadno vidne s polarizacijskim mikroskopom že pri majhnih povečavah. Napake vidimo v obliki optičnih diskontinuitet, ki so odvisne od strukture tekočega kristala, kar omogoča, da lahko iz mikroskopskih slik ugotovimo strukturo tekočega kristala.

Glede na osnovne strukturne značilnosti razlikujemo nematične, holesterične in smektične tekoče kristale. V nematičnih so molekule orientirane v določeni smeri. Holesterični tekoči kristali so posebna vrsta nematičnih. Molekule vsebujejo kiralni center, ki povzroči zvijanje nematične strukture v vijačnico.

Najobsežnejša skupina so smektični tekoči kristali, za katere je značilna plastovita struktura, urejenost je vsaj dvodimenzionalna. Zaradi intermolekularnih sil in steričnih faktorjev so molekule znotraj plasti paralelno orientirane, podobno kot v nematični fazi. Molekule so lahko znotraj plasti tudi urejene, v mnogih primerih pa je določen red tudi med samimi plastmi (long range order).

Razlikujemo naravne in podedovane strukture tekočih kristalov. Naravne so tiste, ki nastanejo pri ohlajanju izotropne ali nematične faze, podedovane pa so

¹ Marko BRECL, dipl. inž. kem.
Kemijski inštitut
1115 Ljubljana, Hajdrihova 19

tiste, ki ostanejo podedovane iz predhodne smektične faze z manjšimi spremembami.

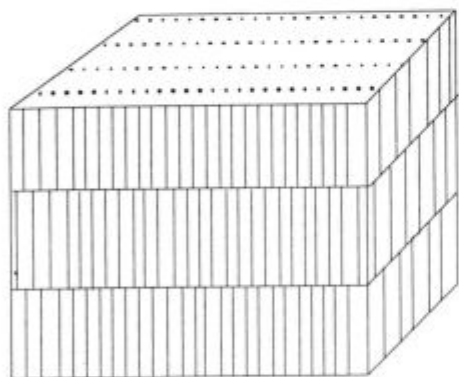
Vse teoretično možne smektične faze še niso znane, do sedaj je znanih dvanajst. Vse smektične faze, razen S_D (optično izotropna faza), so plastovite in jih je smiselno razvrstiti v tri podskupine^{1,3,4}:

- faze z neurejenimi molekulami znotraj plasti: S_A in S_C
- heksatične faze (hexatic smectics): S_B , S_F in S_I
- kristalinične faze (crystalline smectics): S_B , S_E , S_G , S_H , S_J in S_K .

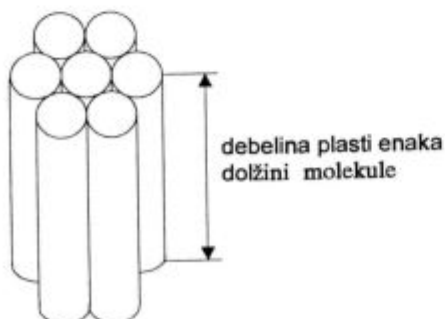
Smektična B faza (S_B)

Poenostavljeno strukturo S_B faze prikazuje **slika 1**. Molekule so orientirane pravokotno na ravnino plasti in so znotraj plasti heksagonalno razvrščene, kot je prikazano na **sliki 2**⁴. Z rentgensko difrakcijo so ugotovili, da debelina plasti ustreza dolžini molekule. To dejstvo potrjuje, da so molekule razvrščene pravokotno na ravnino plasti.

Poznamo dve vrsti S_B faz, heksatične in kristalne. Pri heksatični fazi plasti prosto drsijo ena po drugi, pri kristalni pa je prisotna urejenost tudi med plastmi, heksagonalna mreža je razširjena čez več plasti (long range order). Kristalna B faza je torej zelo podobna navadnim trdnim snovem, po mnogih fizikalnih lastnostih pa je bolj podobna pravim tekočim kristalom.



Slika 1: Smektična B faza
Figure 1: Smectic B phase

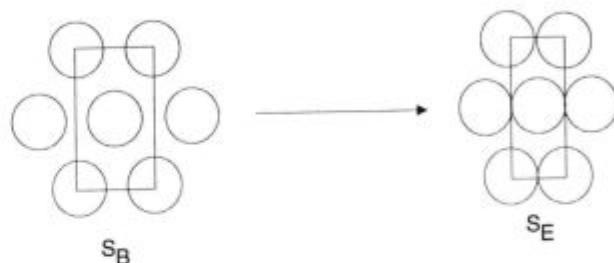


Slika 2: Heksagonal ureditev molekul v plasteh S_B faze
Figure 2: Hexagonal arrangement of molecules in smectic B layers

Smektična E faza (S_E)

Z rentgensko difrakcijo so ugotovili, da so molekule znotraj plasti ortorombsko razvrščene. Pri prehodu iz S_B faze, ki ima heksagonalno razvrstitev, v S_E fazo pride do skrčitve v eni smeri kar, vodi do ortorombske razvrstitve molekul znotraj plasti. Strukturna sprememba pri prehodu $S_B \rightarrow S_E$ je prikazana na **sliki 3**⁴.

Debelina plasti S_E faz je enaka dolžini molekul, molekule so usmerjene pravokotno na ravnino plasti. Med plastmi obstaja določen red, zato je S_E faza visoko urejena kristalna smektična faza.



Slika 3: Strukturna sprememba pri faznem prehodu $S_B \rightarrow S_E$
Figure 3: Structural change at the $S_B \rightarrow S_E$ phase transition

2 Eksperimentalno delo

2.1 Eksperimentalne metode

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC). Temperatura faznih prehodov in njihove entalpije smo izmerili s kalorimetrom PERKIN ELMER DSC 7, umerjenim z naftalenom in indijem. Vse meritve smo opravili pri hitrosti segrevanja in ohlajanja 10 K/min.

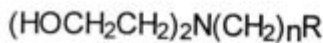
V tabelah in slikah navedene vrednosti temperatur faznih prehodov in njihovih entalpij so povprečne vrednosti vsaj dveh paralelk. Vsi vzorci so bili merjeni na enak način. Vzorec smo vstavili v segrevno celico pri 50°C, ga ohladili na -50°C, sledila sta dva cikla segrevanja do 150°C in ohlajanja do -50°C.

Polarizacijska optična mikroskopija (POM). Mikroskopske slike tankih plasti sintetiziranih termotropnih tekočih kristalov smo dobili z uporabo polarizacijskega mikroskopa CARL ZEISS STEMI SV6, opremljenega s fotoaparatom MC 80 in ogrevalno mizico METTLER TOLEDO FP82.

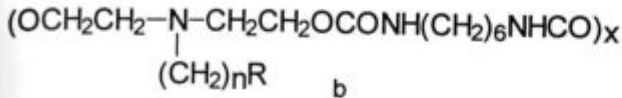
Vzorec smo stisnili med krovno in nosilno steklo ter ga opazovali v tekočokristalnem temperaturnem območju pri 125-kratni povečavi. Uporabljali smo površinsko neobdelana nosilna in krovna stekla.

Temperatura faznih prehodov, določene s polarizacijskim mikroskopom, so v okviru eksperimentalnih napak primerljive s temperaturami faznih prehodov, izmerjenih z DSC.

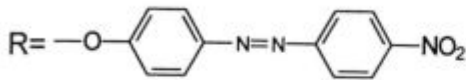
3 Rezultati in diskusija



a



b



Shema 1: (a) - struktura C_nNO_2 -diolov, (b) - struktura $\text{C}_n\text{NO}_2\text{P}$ poliuretanov, n = število metilenskih skupin

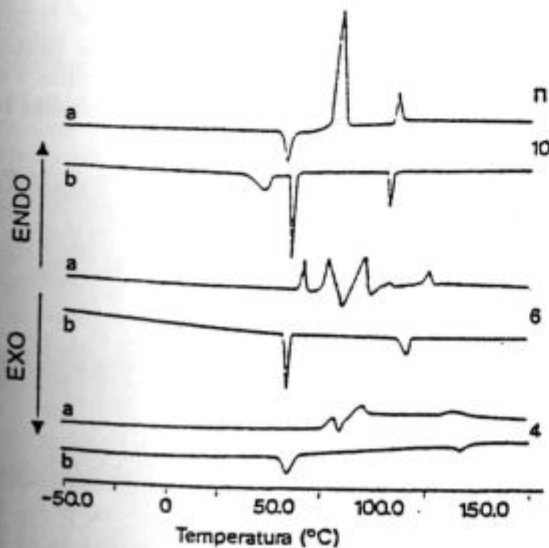
Scheme 1: (a) - the structure of the C_nNO_2 -diols, (b) - the structure of the $\text{C}_n\text{NO}_2\text{P}$ polyurethanes, n = the number of methylene groups

3.1 Termične lastnosti C_nNO_2 -diolov

Krivulje DSC, dobljene pri ohlajanju izotropne faze C_nNO_2 -diolov z $n = 2, 3, 5, 7, 9$ in 10 , vsebujejo tri eksotermne vrhove, krivulje z $n = 4, 6, 8, 11$ in 12 pa dva.

Krivulje DSC, dobljene pri segrevanju kristalnih faz, se pri C_nNO_2 -diolih s $4, 6$ in 10 metilenskimi skupinami v giblivi stranski verigi razlikujejo od krivulj, dobljenih pri ohlajanju (slika 4).

Krivulja segrevanja C_6NO_2 -diola vsebuje pet endotermnih vrhov, ki bi lahko bili posledica prehodov preko več mezomorfnihih faz, vendar pa pri segrevanju vzorca in opazovanju s polarizacijskim mikroskopom nismo opazili nobenih sprememb, zato so omenjene toplotne spremembe verjetno posledica preurejanja plasti znotraj mezofaze. 1-[bis(2-hidroksietil)amino]-6-(4-nitroazobenzen-4'-oksi)heksan (C_6NO_2 -diol) so že sintetizirali kot



Slika 4: Krivulje DSC C_4 , C_6 in C_{10}NO_2 -diolov. (a)-drugo segrevanje, (b)-drugo ohlajanje
Figure 4: DSC curves of the C_4 , C_6 and C_{10}NO_2 -diols. a-second heating, b-second cooling

izhodno spojino za pripravo polimernih tekočerkristaliničnih ionomerov⁵. Objavljene temperature faznih prehodov in naše temperature, določene pri ohlajanju, se dobro ujemajo, vendar v literaturi ne navajajo, da bi opazili razlike pri segrevanju oziroma ohlajanju.

C_{10}NO_2 -diol ima tri fazne prehode in se vede različno od ostalih diolov homologne vrste. Pri ohlajanju izotropne faze opazimo tri eksotermne vrhove, pri ponovnem segrevanju je prvi vrh eksotermen in je torej lahko posledica urejanja in tvorbe sekundarnih vezi in ne taljenja, kot bi pričakovali, sledita mu dva endotermna vrhova.

V tabeli 1 so podane temperature in entalpije faznih prehodov serije C_nNO_2 -diolov. Entalpije faznega prehoda iz izotropne faze v tekočerkristalno so istega velikostnega reda pri celotni homologni vrsti in so v območju med $-11,1$ in $-15,5$ J/g. Sklepamo lahko, da gre verjetno pri vseh diolih za prehod v podobno mezofazo.

Tabela 1: Temperature faznih prehodov in pripadajoče entalpije za serijo C_nNO_2 -diolov, izmerjene pri drugem ohlajanju

Table 1: Phase transition temperatures and associated enthalpies of the series of the C_nNO_2 -diols measured at the second cooling

n	T_{i-c} (°C)	ΔH_{i-c} (J/g)	T_1 (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_i (°C)	ΔH_i (J/g)
2	30	-19.6	58	-62.3	114	-14.1
3	11	-20.6	101	-50.7	130	-15.5
4	60	-20.0			141	-10.4
5	-9	-7.8	70	-49.5	120	-11.5
6	58	-21.9			115	-11.1
7	50	-76.4	59	-21.1	115	-12.2
8	67	-35.1			123	-14.0
9	49	-57.2	58	-22.7	108	-11.1
10	45	-24.6	59	-31.5	106	-12.3
11	77	-128.2			108	-13.3
12	60	-98.6			105	-14.0

3.2 Termične lastnosti $\text{C}_n\text{NO}_2\text{P}$ poliuretanov

Za C_2 in $\text{C}_3\text{NO}_2\text{P}$ poliuretana je značilen en fazni prehod, ki ustreza steklastemu prehodu. Pri prvem segrevanju opazimo pri obeh poliuretanih poleg steklastega prehoda tudi tališče med 100 in 115°C . Iz opisanega termičnega vedenja poliuretanov C_2 in $\text{C}_3\text{NO}_2\text{P}$ lahko sklepamo, da nista tekočerkristalinična, temveč gre za urejanje znotraj poliuretanske verige.

V krivuljah DSC, dobljenih pri drugem segrevanju preostalih poliuretanov serije $\text{C}_n\text{NO}_2\text{P}$, vidimo steklasti prehod in dva ali tri endotermne vrhove, eden od njih ustreza izotropizaciji (posledica urejenih mezogenih enot), drugi pa pomenijo tališča glavne ali stranske polimerne verige.

Krivulje DSC, dobljene pri ohlajanju, izjema je $\text{C}_{10}\text{NO}_2\text{P}$, so sestavljene iz enega eksotermnega vrha, ki ustreza prehodu v tekočerkristalinično stanje, in steklastega prehoda. Urejanje znotraj poliuretanske verige je počasen proces, ki na krivuljah DSC ni viden.

Krivulje DSC drugega segrevanja C_4 in $\text{C}_5\text{NO}_2\text{P}$ poliuretanov so sestavljene iz steklastega prehoda, ki mu

sledi endotermni vrh, ki ustreza izotropizaciji. Endotermnemu vrhu izotropizacije sledi eksotermni vrh, ki je posledica hladne kristalizacije, in nato še endotermni vrh, ki bi ga lahko pripisali tališču polimerne verige (prekinitve nekaterih interakcij med segmenti polimerne verige)⁶. Pri obeh polimerih opazimo tališča med 90 in 125°C.

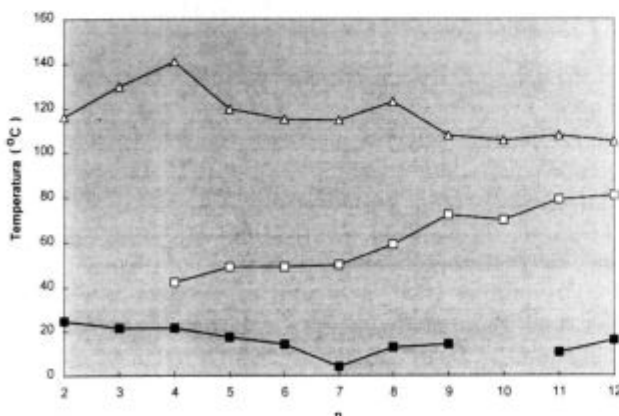
Tabela 2: Temperature tališč (T_m) serije poliuretanov C_nNO_2P , izmerjene pri drugem segrevanju

Table 2: Melting (T_m) of the series of the C_nNO_2P polyurethanes measured at the second heating

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
T_m (°C)			124	94 108	34	31	40	44	48	44	50

Pri C6 do C12NO₂P se pojavijo endotermni prehodi pod temperaturo izotropizacije v temperaturnem območju med 30 in 50°C (tabela 2). Ti kažejo tendenco naraščanja z daljšanjem dolžine gibljive stranske verige. Zato sklepamo, da so omenjeni prehodi posledica kristalizacije oziroma urejanja znotraj stranskih verig. Hitrost kristalizacije stranskih verig je največja pri poliuretanu C10NO₂P. Na krivulji ohlajanja tega polimera opazimo eksotermni kristalizacijski vrh, pri segrevanju pa ni vidna hladna kristalizacija, ki je najbolj izražena pri C11 in C12NO₂P, kjer stranske verige kristalizirajo počasneje.

Opisane krivulje poliuretanov C6-C12NO₂P niso v celoti ponovljive. Pri nekaterih paralelkah se namreč pri ohlajanju namesto steklastega prehoda nakaže eksotermni vrh, podobno kot pri C10NO₂P, vendar ti eksotermni vrhovi navadno niso tako izraziti kot v primeru poliuretana C10NO₂P. V teh primerih je hladna kristalizacija na krivuljah, dobljenih pri drugem segrevanju, manj izrazita. Omenjene razlike med nekaterimi paralelkami so



Slika 5: Odvisnost temperatur steklastih prehodov (—■—) in izotropizacij (—□—) serije poliuretanov C_nNO_2P ter temperatur izotropizacije (—△—) serije C_nNO_2 -diolov od dolžine gibljive stranske verige n. Temperature so dobljene iz krivulj DSC pri drugem ohlajanju

Figure 5: Dependence of the glass transition temperatures (—■—) and the isotropization temperatures (—□—) of the series of the C_nNO_2P polyurethanes and the dependence of the isotropization temperatures (—△—) of the series of the C_nNO_2 -diols on the number n of the methylene groups in the flexible spacer. The temperatures were obtained at the second cooling

lahko posledica različnih pogojev za kristalizacijo stranskih verig (prisotnost oziroma odsotnost kristalizacijskih jeder).

Temperature izotropizacije serije poliuretanov C_nNO_2P rahlo naraščajo z rastočo dolžino gibljive stranske verige in so v primerjavi s temperaturami izotropizacij serije C_nNO_2 -diolov precej nižje (slika 5). To lahko pripišemo dejstvu, da pri polimerizaciji diolov postane dietanolamino skupina diola del glavne verige poliuretana. Dipolne interakcije hidroksilnih skupin in amino skupine prispevajo k stabilizaciji mezofaz diolov, kar se izraža v višjih temperaturah izotropizacije monomerov v primerjavi s poliuretani, kjer teh interakcij ni.

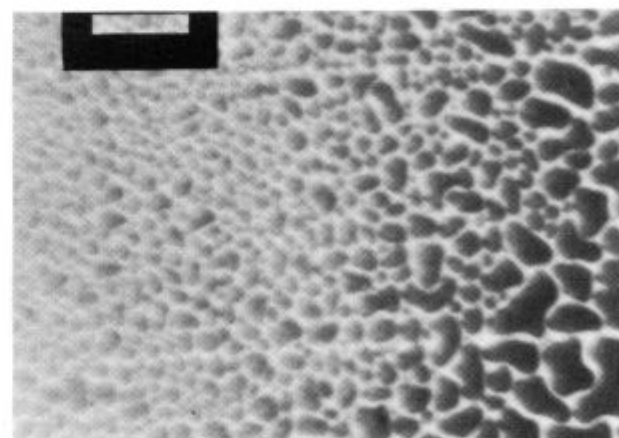
3.3 Mikroskopske slike monomerov

Pri ohlajanju izotropne faze serije C_nNO_2 -diolov se pri prehodu iz izotropne faze v tekočokristalno pojavijo domene naravne faze, ki v ozkem temperaturnem območju (0,5°C) preidejo v homogeno naravno fazo.

Pri ponovnem segrevanju se pri prehodu homogene naravne faze → izotropna faza pojavijo majhne kapljice izotropne faze (slika 6), ki se združujejo v večje, dokler homogene naravne faze v celoti ne izgine. Prehod se zgodi v temperaturnem območju 1,5°C. Opisano vedenje pri izotropizaciji je značilno za celotno serijo C_nNO_2 -diolov.

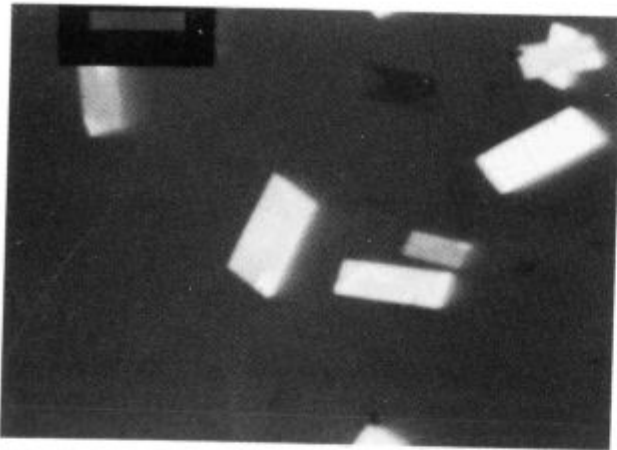
Pri ohlajanju homogene naravne faze C12NO₂-diola se pri 72°C pojavijo paralelogrami (slika 7), ki počasi rastejo do dobro razvite mozaične slike, ki so značilne za nekatere višje urejene smektične faze. Mozaična struktura je naravna struktura smektične B faze, njena struktura je prikazana na sliki 8⁴.

Mozaično strukturo smo opazili še pri C7, C8 in C10-diolu. Pri ohlajanju homogene naravne faze C7NO₂-diola se razvije oblika zelo viskozne (krovno steklo se ne da premakniti) središčno stožčaste strukture (slika 9). Na sliki 9 je vidna optična diskontinuiteta v obliki hiperbole. Nastanek hiperbole je prikazan na sliki 10⁴.

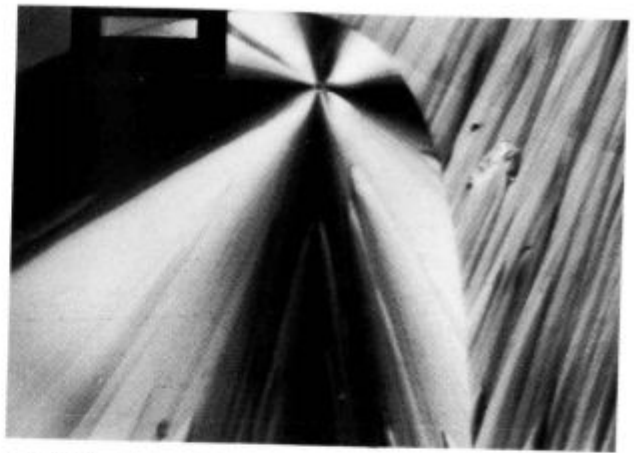


Slika 6: Izotropizacija, C5NO₂-diol (123,5°C, pov.: 125)

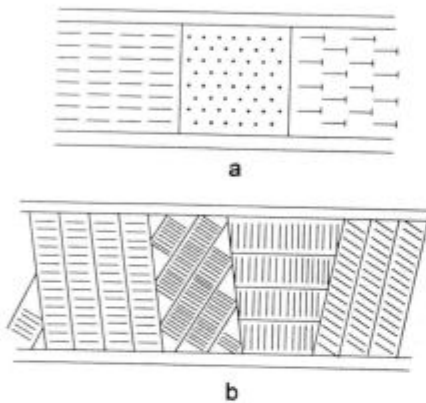
Figure 6: Isotropization, C5NO₂-diol (123,5°C, mag.: 125)



Slika 7: Nastanek paralelogramov iz homogene naravne faze C12NO₂-diola (72°C, pov.: 125)
Figure 7: Formation of parallelograms from the homogeneous natural texture of the C12NO₂-diol (72°C, mag.: 125)



Slika 9: Središčno stožčasta struktura C7NO₂-diola (58°C, pov.: 125)
Figure 9: Focal conic texture of the C7NO₂-diol (58°C, mag.: 125)



Slika 8: Dve možni strukturi mozaične faze
Figure 8: Two possible structures of a mosaic texture

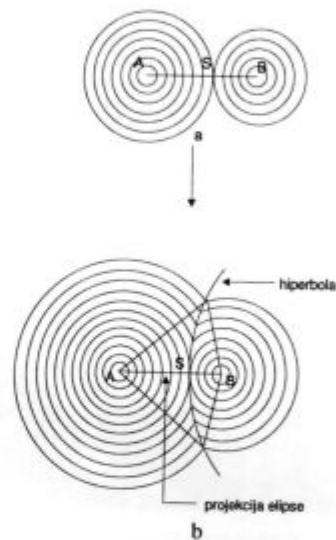
Slika 11 prikazuje rast cilindričnih plasti središčno stožčaste strukture.

Na nekaterih območjih središčno stožčaste strukture so se pojavile optične diskontinuitete v obliki prečnih paralelnih lokov (**slika 12**). Le-te so verjetno posledica skrčenja heksagonalno razvrščenih molekul S_B faze pri prehodu iz S_B v S_E. Skrčitev v eni smeri pri prehodu S_B → S_E je prikazana na **sliki 3**, posledica te skrčitve je nastanek prečnih črt, značilnih za S_E fazo.

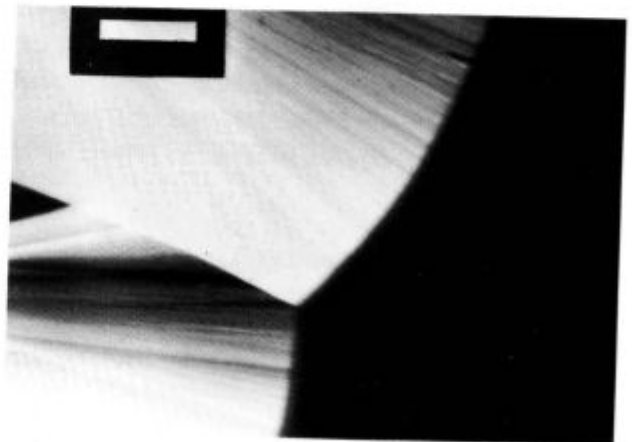
Pri hitrem ohlajanju (20°C/min) homogene naravne strukture C7NO₂-diola nastane pri 65°C druga značilna struktura S_E faze (**slika 13**), ki je metastabilna, zato kristalizira.

Pri ponovnem počasnem segrevanju (5°C/min) nižjetemperaturne faze C7NO₂-diola nastane pri 97°C homogena naravna faza, takoj po njenem nastanku se pojavijo dolge tanke iglice (double refracting lancets), kot prikazuje **slika 14**, ki počasi rastejo in končno tvorijo mozaično strukturo.

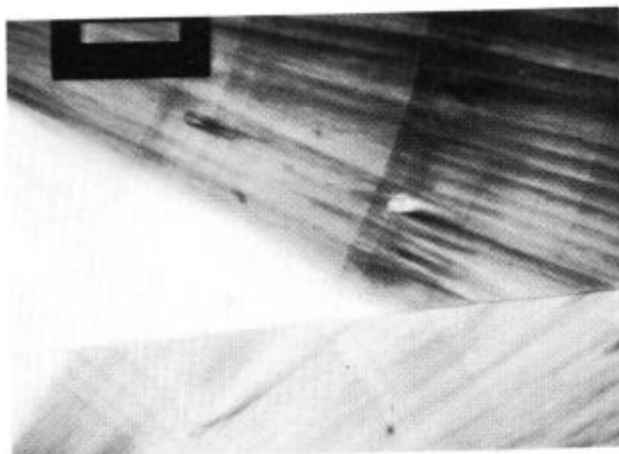
Pri višjetemperaturni fazi C₂-C₆NO₂-diolov smo opazili le homogeno naravno strukturo. Pri ohlajanju homogene naravne strukture teh diolov v območje nižje-



Slika 10: Prikaz nastanka hiperbole (pravokoten presek glede na ravnino elipse)
Figure 10: Formation of a hyperbola (section parallel to the hyperbola plane)

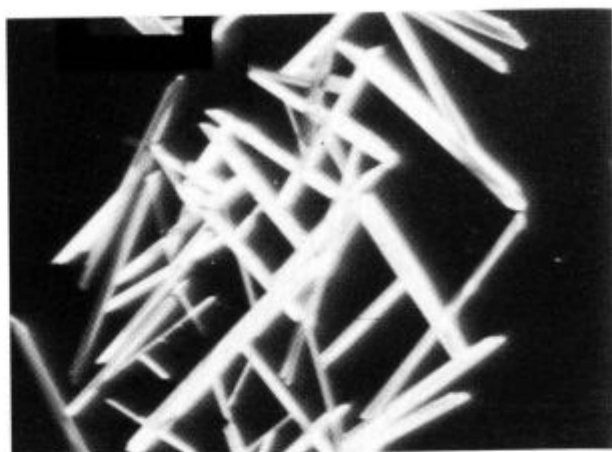


Slika 11: Rast središčno stožčaste strukture, C7NO₂-diol (68°C, pov.: 125)
Figure 11: Growth of the focal conic texture, C7NO₂-diol (68°C, mag.: 125)



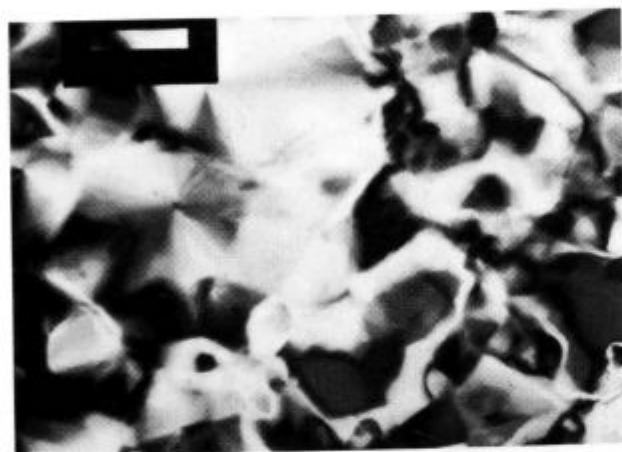
Slika 12: Središčno stožčasta struktura C7NO₂-diola s prečnimi optičnimi diskontinuitetami (68°C, pov.: 125)

Figure 12: Focal conic texture of the C7NO₂-diol with concentric arcs (68°C, mag.: 125)



Slika 14: Pričetek nastajanja (double refracting lancets) mozaične strukture pri C7NO₂-diolu (97,5°C, pov.: 125)

Figure 14: Formation of a mosaic texture of the C7NO₂-diol (97,5°C, mag.: 125)



Slika 13: Ploščasta struktura C7NO₂-diola (65°C, pov.: 125)

Figure 13: Platelet texture of the C7NO₂-diol (65°C, mag.: 125)

temperaturnih faz nismo dobili značilnih slik, iz katerih bi lahko sklepali na strukturo mezofaze.

Na podlagi opazovanja C_nNO₂-diolov z optičnim polarizacijskim mikroskopom lahko sklepamo, da je njihova višjetemperaturna faza verjetno smektična B faza, kar potrjujejo tudi meritve DSC. Določene entalpije izotropizacije (tabela 1) so reda velikosti, ki je značilen za omenjeni prehod⁴.

Za nižjetemperaturno fazo v večini primerov nismo dobili značilnih slik. Izjemi sta C7 in C9NO₂-diola, pri katerih je nižjetemperaturna faza verjetno S_E faza.

Pri poliuretanah v večini primerov nismo dobili značilnih slik zaradi nizke temperature izotropizacije (velika viskoznost) in zaradi večfazne narave poliuretanov.

4 Zaključek

Sintetizirani C_nNO₂-dioli so termotropni tekoči kristali. Višjetemperaturno fazo C_nNO₂-diolov smo na osnovi meritev DSC in opazovanja mezofaz z optično polarizacijsko mikroskopijo opredelili kot S_B fazo. Temperature izotropizacij monomerov so višje od temperatur izotropizacij ustreznih poliuretanov.

V seriji poliuretanov C_nNO₂P so tekočokristalinični tisti z dolžino gibljive stranske verige $n \geq 4$. Temperature izotropizacij serije poliuretanov C_nNO₂P naraščajo z rastočo dolžino gibljive stranske verige.

5 Literatura

- ¹ A. A. Collyer, *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications*, Elsevier Applied Science New York and London, 1992
- ² C. T. Imrie, F. E. Karasz, G. S. Attard, *Macromolecules*, 27, 1994, 1578
- ³ D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie Weinheim and New York, 1978
- ⁴ G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, Glasgow and London, 1984
- ⁵ S. Ujiie, K. Limura, *Macromolecules*, 25, 1992, 3174
- ⁶ N. S. Schneider, C. S. P. Sung, R. W. Matton, J. L. Hlinger, *Macromolecules*, 8, 1975, 62

Viskoznost raztopin poliuretanov (PU) in PU-ionomerov

Solution Viscosity of Polyurethanes (PU) and PU-ionomers

E. Žagar¹, M. Žigon, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Raziskali smo viskoznost raztopin neionskega poliuretana (PU) in karboksilatnih PU-ionomerov v tetrahidrofuranu (THF) in N,N'-dimetilformamidu (DMF). Ugotovili smo, da viskoznost neionskega PU v THF in DMF lahko opišemo s Hugginsovo enačbo za nevtralne polimere. Za PU-ionomere so v manj polarnem THF pri nizkih koncentracijah značilne intramolekularne, pri višjih koncentracijah pa intermolekularne interakcije. Privlačne interakcije med ionskimi pari PU-ionomerov smo preprečili z dodatkom elektrolita CF_3COONa v THF. V bolj polarnem DMF kažejo PU-ionomeri polielektrolitski učinek. Moč vezave protiionov v karboksilatnih PU-ionomerih pada podobno kot v THF, v vrstnem redu $Ca > Li > Na > K$. Polielektrolitski učinek PU-ionomerov v DMF smo preprečili z dovolj visoko koncentracijo soli (LiBr). Ugotovili smo, da dodatek LiBr v DMF vpliva tudi na viskoznost neionskega PU.

Ključne besede: poliuretani (PU), PU-ionomeri, viskoznost

Solution viscosity of non-ionic PU and carboxylated PU-ionomers in tetrahydrofuran (THF) and N,N'-dimethylformamide was investigated. It was found that viscosity of non-ionic PU in THF and in DMF can be described by the Huggins equation for neutral polymer solution. However, the aggregation of PU-ionomers in less polar THF was at low polymer concentrations intramolecular, while at higher concentrations intermolecular. In THF, interactions between ion pairs of PU-ionomers were prevented by the addition of electrolyte CF_3COONa . In polar DMF, ionomers showed a polyelectrolyte behaviour. The order of counterion binding of carboxylated PU-ionomers was found to be the same in DMF and in THF solution, i.e. $Ca > Li > Na > K$. Polyelectrolyte effect of PU-ionomers in DMF was suppressed by the addition of a salt (LiBr). It was found out that the solution viscosity behaviour of non-ionic PU was influenced by the addition of LiBr in DMF, too.

Key words: polyurethanes (PU), PU-ionomers, viscosity

1 Uvod

Ionomeri so polimeri, ki v verigah vsebujejo 10-15 mol% ionskih skupin, nevtraliziranih s protiioni. Na koncentracijsko odvisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) raztopin ionomerov zelo vpliva polarnost topila, ki je odločilna za vrsto elektrostatičnih interakcij med ionskimi pari. V nepolarnem mediju pride do elektrostatičnih interakcij med ionskimi pari, ki se združujejo v skupke; v bolj razredčenih raztopinah so verjetnejše intramolekularne, v bolj koncentriranih raztopinah pa intermolekularne interakcije. V polarnih topilih, ki ionske pare disociirajo, kažejo ionomeri polielektrolitski učinek, ki je posledica Coulombovih odbojev med istoimenskimi naboji poliiona^{1,2,3}.

Na elektrostatične interakcije med ionskimi pari vpliva tudi enostaven elektrolit, če ga dodamo v raztopino ionomera. V primeru raztopin ionomerov v nepolarnih in manj polarnih topilih prepreči dovolj visoka koncentracija dodanega elektrolita intra- in intermolekularne interakcije med ionskimi pari, v primeru raztopin ionomerov v polarnih topilih pa polielektrolitski učinek. Ioni elektrolita v prvem primeru ščitijo dipole ionskih parov, v drugem pa naboje ionskih skupin poliiona^{1,2,3}.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Poli(tetrametilen oksid) (PTMO) z molsko maso 1000 g/mol, BASF; 1,6-heksametilen diizocianat (HDI), Fluka; 2,2-bis(hidroksimetil)propionska kislina (DMPHA), Jansen; 2,2-dimetil-1,3-propandiol (NPG), Fluka; tetrahidrofuran (THF), Fluka; N,N'-dimetilformamid (DMF), Merck Alkaloid; metiletil keton (MEK), Merck Alkaloid; litijev bromid (LiBr), Aldrich; LiOH, KOH, $Ca(OH)_2$, Kemika; NaOH, Chemapol.

2.2 Sinteza

PU smo sintetizirali iz poliola PTMO, diizocianata HDI in verižnih podaljševal NPG in/ali DMPHA v raztopini DMF (ca. 40 mas.%) v suhi dušikovi atmosferi v dveh stopnjah. Molsko razmerje diol : diizocianat : verižno podaljševalo je bilo 1:3:2. Molski delež DMPHA v zmesi verižnih podaljševal je bil 50 mol%. Reakcijske produkte smo oborili v destilirani vodi in sušili v ventilacijskem in vakuumskem sušilniku pri 50°C več dni. PU-ionomere smo pripravili iz suhega, delno karboksiliranega PU z nevtralizacijo karboksilnih skupin z ekvivalentno količino alkaliskega hidroksida (LiOH, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$) v raztopini MEK-a. Neionski PU smo označili z D0, PU-ionomere pa z oznako D50-M, kjer 50 označuje delež DMPHA v mol% v mešanici DMPHA in NPG, M pa vrsto nevtralizacijskega kationa.

¹ Ema ŽAGAR, dipl.inž.kem.
Kemijski inštitut
1115 Ljubljana, Hajdrihova 19

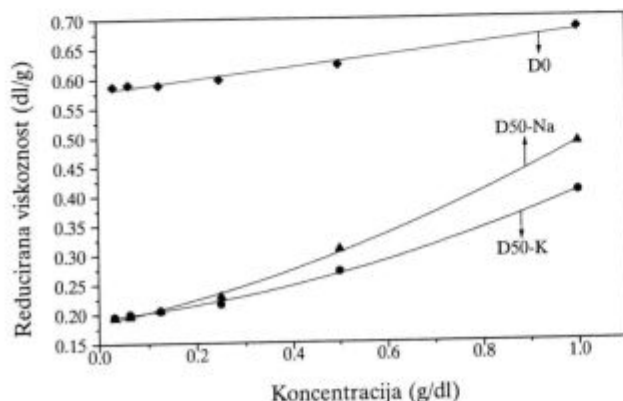
2.3 Metode

Odvisnost reducirane viskoznosti raztopin, η_{red} , od koncentracije smo merili z Ubbelohdejevim viskozimetrom v topilih THF, THF s CF_3COONa , DMF in DMF z LiBr pri $25 \pm 0,05^\circ C$ v termostahirani vodni kopeli. Viskoznost raztopin v THF in THF s CF_3COONa smo merili z 0c, v DMF in DMF z LiBr pa z 0a viskozimetrom. Lastno viskoznost (η) smo določili z ekstrapolacijo η_{red} na koncentracijo nič. Raztopine smo pripravili tako, da smo osušeni PU v suhi komori raztopili v ustreznem topilu pri sobni temperaturi. S postopnim razredčevanjem smo pripravili šest raztopin različne koncentracije. Raztopine smo filtrirali skozi $0,2 \mu m$ PTFE filter. Na odprtine viskozimetra smo namestili cevko s $CaCl_2$, da smo preprečili absorpcijo vlage med termostatiranjem (15 min). Merili smo iztočne čase raztopin iz kapilare med dvema značkama tako, da je bila relativna napaka petih meritev manjša od 0,1%.

3 Rezultati in diskusija

3.1 Koncentracijska odvisnost η_{red} PU v THF in v THF s CF_3COONa

Koncentracijska odvisnost η_{red} neionskega PU v THF je linearna in jo opišemo s Hugginsovo enačbo za nevtralne polimere. PU-ionomeri ne kažejo linearne odvisnosti η_{red}/c . Oblika krivulj η_{red}/c je odvisna od vrste protiiona, kar si lahko razlagamo z razlikami intenzitete elektrostatičnih interakcij med ionskimi pari. V bolj razredčenih raztopinah so verjetnejše intramolekularne privlačne sile med ionskimi pari, ki ionomerni klobčič skrčijo, da postane bolj kompakten, z manjšim hidrodinamičnim volumnom. To se izraža v η_{red} in (η) PU-ionomerov, ki so zato mnogo manjše od vrednosti η_{red} pri višjih koncentracijah, kjer so bolj verjetne intermolekularne interakcije (slika 1). Nekoliko drugačno odvisnost η_{red}/c Na in K-ionomera pripisujemo različni ja-



Slika 1: Reducirana viskoznost, η_{red} , neionskega PU (D0) in PU-ionomerov (D50-M; M=Na, K) v odvisnosti od koncentracije polimera v THF

Figure 1: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for non-ionic PU (D0) and PU-ionomers (D50-M; M=Na, K) in THF

kosti vezi med ionskimi skupinami in protiioni, kar vpliva na intenziteto interakcij med ionskimi pari.

V raztopinah D50-Li in D50-Ca so interakcije med ionskimi pari različnih verig tako močne, da z ionskimi pari prepletena struktura v manj polarnem THF ni topna.

Privlačne sile med ionskimi pari ionomera lahko preprečimo, če v THF dodamo elektrolit (Na-trifluoracetat), ki senči dipole ionskih parov. Slika 2 prikazuje, da je pri dovolj visoki koncentraciji (0,1M) CF_3COONa odvisnost η_{red}/c , podobno kot za nevtralne polimere, linearna.

3.2 Koncentracijska odvisnost η_{red} PU v DMF

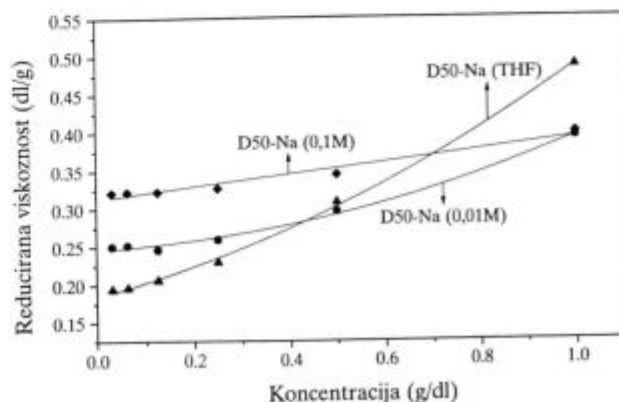
Koncentracijska odvisnost η_{red} neionskega PU v DMF je, podobno kot v THF, linearna; η_{red} narašča z naraščajočo koncentracijo. η_{red} PU-ionomerov v razredčenih raztopinah s padajočo koncentracijo močno narašča, kar imenujemo polielektrolitski učinek. Polielektrolitski učinek ionomerov je odvisen od vrste protiiona in pada od K, preko Na, do Li-ionomera, kar pripisujemo različni stopnji disociacije, ki je določena z jakostjo vezi med ionsko skupino ionomera in protiionom (slika 3). Jakost vezi monovalentnih protiionov smo opredelili tudi s Fuoss-Strauss-ovo enačbo (1), ki podaja odvisnost η_{red}^{-1} od $c^{1/2}$ (slika 4).

$$\eta = \frac{A}{1+B\sqrt{c}} + D \quad (1)$$

c - masna koncentracija ionomera (g/dl)

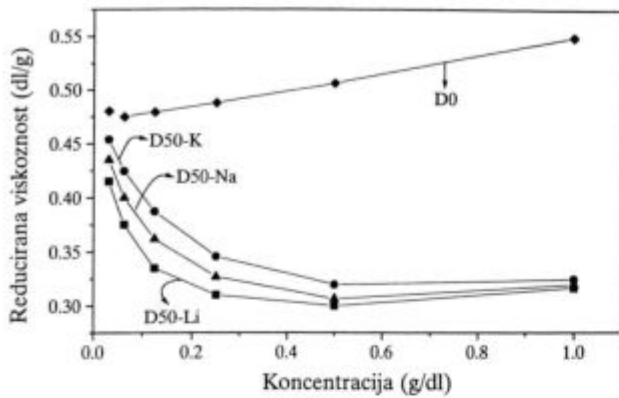
A, B, D - empirične konstante

Odvisnost $\eta_{red}^{-1}/c^{1/2}$ je v razredčenih raztopinah linearna. Iz naklona premice smo določili konstanto B, ki je merilo elektrostatičnih interakcij med ionskimi skupinami ionomera in protiioni. Iz primerjave vrednosti konstante B za različne ionomere dobimo vrstni red jakosti vezi, ki narašča, podobno kot v THF, v smeri $K < Na < Li$.



Slika 2: Reducirana viskoznost, η_{red} , PU-ionomera D50-Na v odvisnosti od koncentracije polimera v različno koncentriranih raztopinah CF_3COONa v THF

Figure 2: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for PU-ionomer D50-Na in THF with 0,01M and 0,1M CF_3COONa



Slika 3: Reducirana viskoznost, η_{red} , neionskega PU (D0) in PU-ionomerov (D50-M; M=Li, Na, K) v odvisnosti od koncentracije polimera v DMF

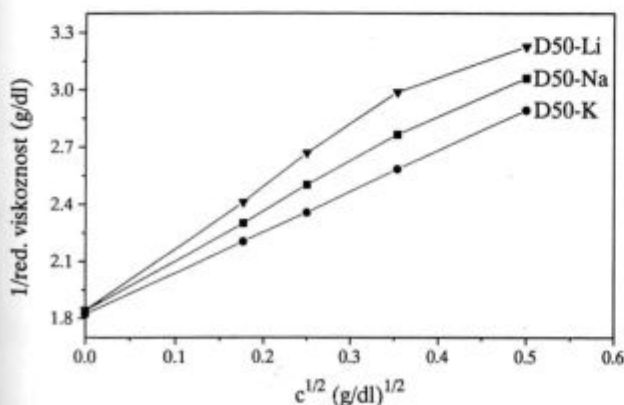
Figure 3: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for non-ionic PU (D0) and PU-ionomers (D50-M; M=Li, Na, K) in DMF

Elektrostatične interakcije v raztopini ionomera v DMF lahko preprečimo, enako kot v THF, z dodatkom elektrolita (LiBr). LiBr ščiti naboje poliiona ter tako prepreči polielektrolitski učinek ionomerov v DMF.

3.3 Koncentracijska odvisnost η_{red} PU v DMF/LiBr

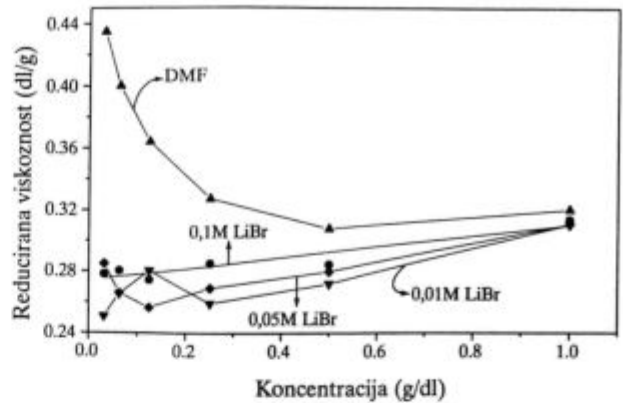
Koncentracijska odvisnost η_{red} PU ionomera D50-Na v različno koncentriranih raztopinah LiBr v DMF ni običajna za ionomere. V nasprotju sta naraščanje η_{red} z naraščajočo ionsko močjo in v zelo razredčenih raztopinah 0,05M LiBr naraščanje η_{red} s padajočo koncentracijo, kar je podobno kot pri polielektrolitskem učinku (slika 5).

Ker opisane krivulje η_{red}/c D50-Na v raztopinah različne ionske moči ne morejo biti le posledica vpliva LiBr na $-\text{COO}^-$ anione, smo raziskali tudi vpliv LiBr na koncentracijsko odvisnost η_{red} neionskega PU. Ker makromolekule neionskega PU ne vsebujejo $-\text{COO}^-$ anionov, smo pričakovali, da LiBr ne bo vplival na η_{red} raztopine



Slika 4: Fuoss-Strauss-ova odvisnost za PU ionomere D50-M; M=Li, Na, K, v DMF

Figure 4: Fuoss-Strauss plot for PU-ionomers D50-M; M=Li, Na, K, in DMF

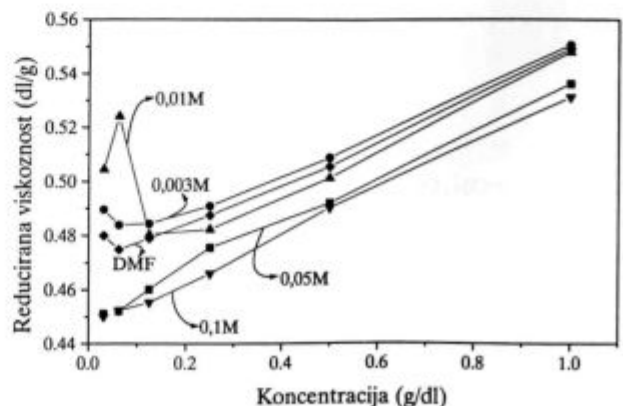


Slika 5: Reducirana viskoznost, η_{red} , PU-ionomera D50-Na v odvisnosti od koncentracije polimera v različno koncentriranih raztopinah LiBr v DMF

Figure 5: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for PU-ionomer D50-Na in DMF with various LiBr concentration

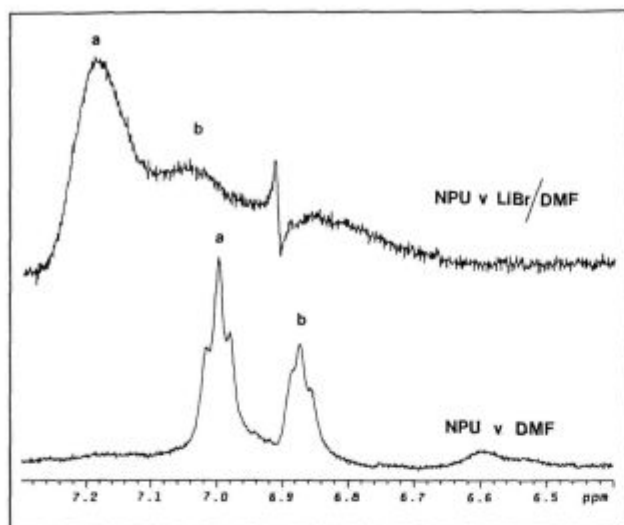
neionskega PU, vendar pa so meritve pokazale drugače, saj ima LiBr velik vpliv na $[\eta]$ in koncentracijsko odvisnost η_{red} oz. na hidrodinamični volumen neionskega PU (slika 6).

Da bi ugotovili, med katerimi skupinami PU in LiBr so interakcije, smo posneli ^1H in ^{13}C NMR spektre DMF, LiBr v DMF ter neionskega PU, PU-ionomera D50-Na in modelnega PU iz HDI in DMPHA v DMF in v LiBr/DMF. Ugotovili smo, da LiBr z DMF tvori kompleks s sestavo $[\text{Li}(\text{DMF})_n]^+\text{Br}^-$, kar navaja tudi literatura^{4,5,6}. Iz primerjave ^1H NMR spektrov neionskega PU, PU-ionomera D50-Na in modelnega PU v DMF in v LiBr/DMF pa smo ugotovili, da se ^1H signala uretanskih skupin, ki nastanejo iz HDI in PTMO ali NPG in ^1H signal amidnih skupin, ki nastanejo s stransko reakcijo med izocianatnimi skupinami HDI in karboksilnimi skupinami DMPHA, pomaknejo v nižje polje oz. k višjim ppm, kar kaže na interakcije uretanskih in amidnih skupin s kompleksom LiBr/DMF (slika 7). Ker LiBr



Slika 6: Reducirana viskoznost, η_{red} , neionskega PU D0 v odvisnosti od koncentracije polimera v različno koncentriranih raztopinah LiBr v DMF

Figure 6: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for non-ionic PU D0 in DMF with various LiBr concentration



a = uretanske skupine, ki nastanejo iz funkcionalnih skupin HDI in NPG
b = uretanske skupine, ki nastanejo iz funkcionalnih skupin HDI in PTMO

Slika 7: Kemijski premiki ^1H signalov uretanskih skupin v ^1H NMR spektrih neionskega PU D0 v DMF in v raztopini LiBr/DMF

Figure 7: Effect of LiBr on chemical shift of urethane and amide protons in DMF

nima vpliva na kemijski premik ^{13}C atomov uretanskih in amidnih skupin smo sklepali, da interakcij med karbonilno skupino uretanskih in amidnih skupin ter LiBr ni, in da Li^+ ioni ostanejo vezani na karbonilno skupino DMF.

Iz teh rezultatov smo predpostavili, da nastane H-vez med $>\text{NH}$ skupino uretanskih in amidnih skupin in Br^- ioni elektrolita, zaradi česar imajo makromolekule neionskega PU negativni naboj, protiioni pa so kompleksni kationi $[\text{Li}(\text{DMF})_n]^+$ (slika 8). Tako predpostavljamo, da je neionski PU v topilnem sistemu LiBr/DMF

ionomer. Njegova koncentracijska odvisnost η_{red} v nizkih koncentracijah LiBr v DMF kaže polielektrolitski učinek. Iz enakega razloga imajo tudi PU-ionomeri v raztopini LiBr/DMF večjo gostoto naboja v verigah kot sami PU-ionomeri, kar razloži neobičajne krivulje η_{red}/c D50-Na v raztopinah različne ionske moči.

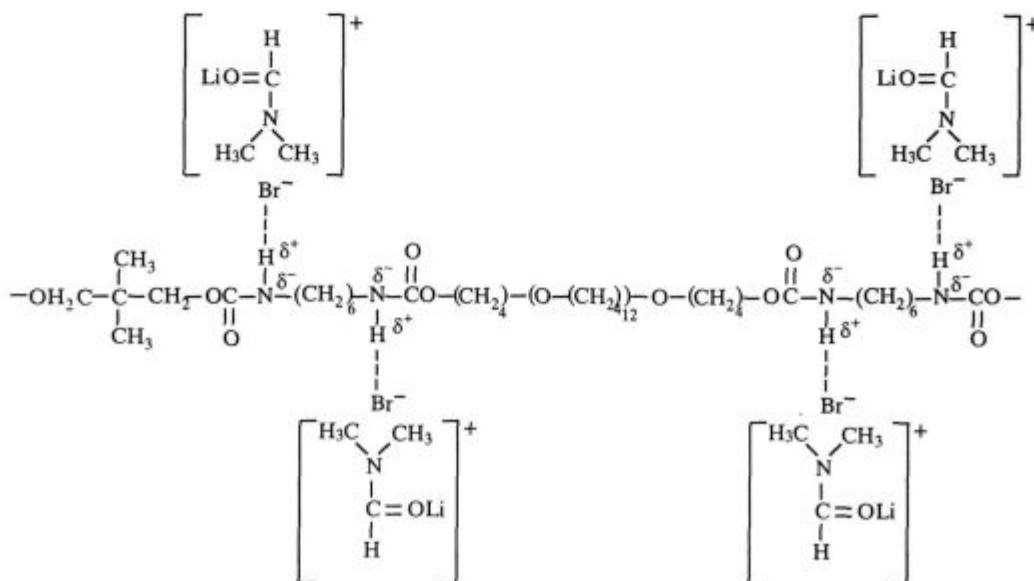
4 Sklepi

Koncentracijska odvisnost η_{red} neionskega PU v THF in v DMF je linearna in jo opišemo s Hugginsovo enačbo.

Zaradi intramolekularnih privlačnih sil med ionskimi pari so η_{red} PU-ionomerov v razredčenih raztopinah THF mnogo manjše od η_{red} v bolj koncentriranih raztopinah, kjer so interakcije na intermolekularnem nivoju. Jakost vezi med $-\text{COO}^-$ skupinami PU ionomera in protiioni narašča v smeri $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$. Z elektrolitom CF_3COONa lahko preprečimo privlačne sile med ionskimi pari in dobimo linearno odvisnost η_{red}/c , ki je značilna za nevtralne polimere.

PU-ionomeri v razredčenih raztopinah DMF kažejo polielektrolitski učinek. Jakost polielektrolitskega učinka narašča od Li, preko Na, do K-ionomera, kar pripisujemo padajoči jakosti vezi med $-\text{COO}^-$ skupinami in protiioni.

Z dodatkom dovolj visoke koncentracije elektrolita (LiBr) v DMF lahko preprečimo polielektrolitski učinek PU-ionomerov. Ugotovili smo, da LiBr ne ščiti le nabojev $-\text{COO}^-$ skupin ionomera, ampak se tudi veže na amidne in uretanske skupine, ki nastanejo iz HDI in PTMO ali NPG. Iz tega razloga ima LiBr v DMF tudi velik vpliv na viskoznost raztopine neionskega PU.



Slika 8: Predpostavljena struktura PU-ionomera D0 z LiBr/DMF

Figure 8: Proposed structure for PU-ionomer D0 with LiBr/DMF

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

¹M. Hara, *Polyelectrolytes, Polyelectrolytes in Nonaqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1993, 193

²M. Hara, A. H. Lee, Solution Properties of Ionomers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 25, 1987, 1407

³M. Hara, J. Wu, A. H. Lee, Solution Properties of Ionomers, *Macromolecules*, 22, 1989, 754

⁴D. Balasubramanian, R. Shaikh, On the Interaction of Lithium Salts with Model Amides, *Biopolymers*, 12, 1973, 1639

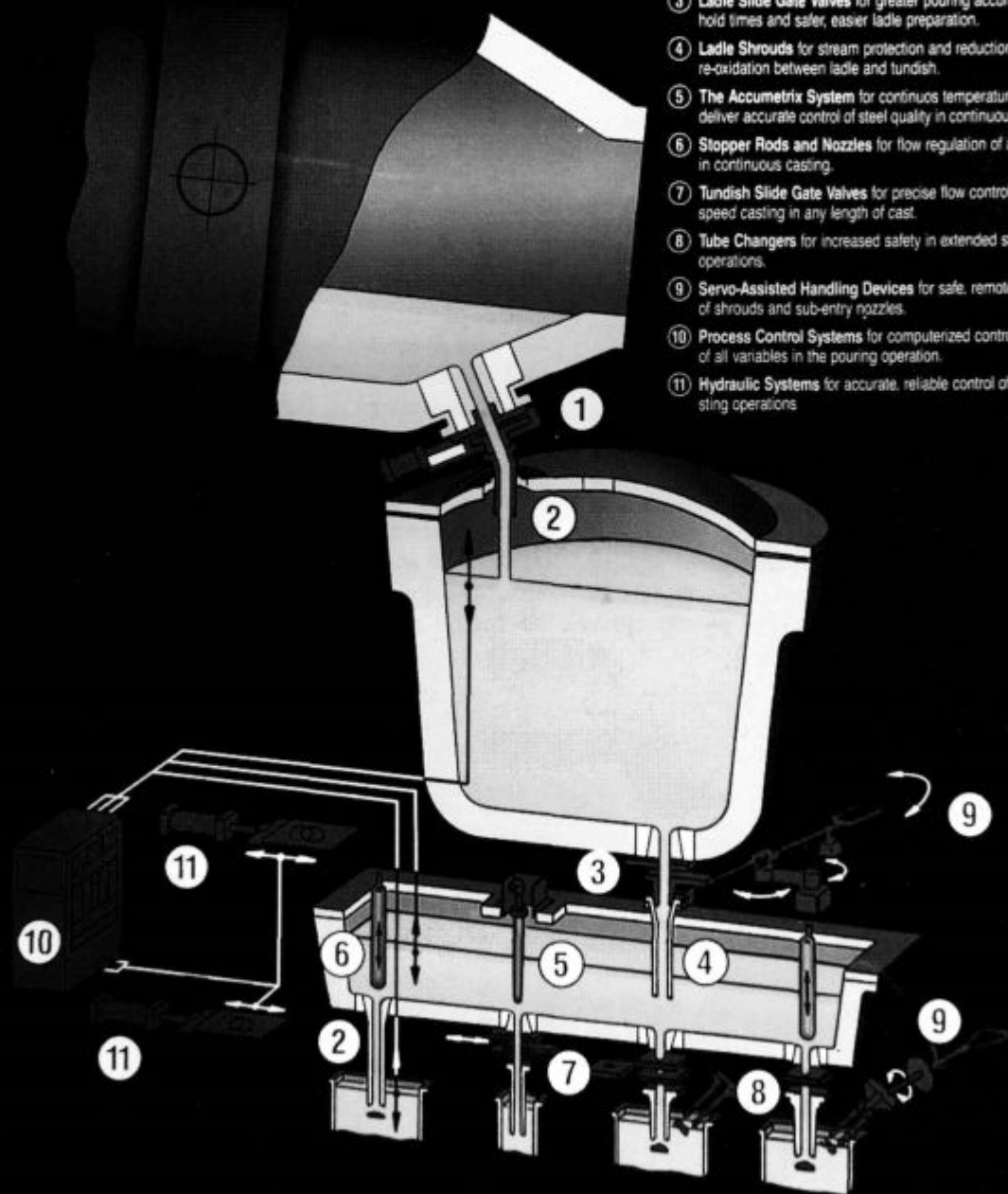
⁵J. Bello, D. Haas, H. R. Bello, Interactions of Protein-Denaturing Salts with Model Amides, *Biochemistry*, 5, 8, 1966, 2539

⁶D. J. Haas, Interactions between Lithium Salts and a Model Peptide, *Nature*, 4914, 1964, 64

⁷D. H. Harwood, Imposed Polyelectrolyte Behavior of Poly(m-phenylene-isophthalamide) in LiCl/Dimethylacetamide, J. F. Fellers, *Macromolecules*, 12, 1979, 693

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 steel quality throughout the system.
- ③ Ladle Slide Gate Valves for greater pouring accuracy, increased ladle 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 tundishes.
- 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.



Vpliv koncentracije kompatibilizatorja na mehanske lastnosti PP/PS mešanic

Influence of Compatibilizer Concentration on Mechanical Properties of PP/PS Blends

G.Radonjič¹, V.Musil, Inštitut za tehnologijo, EPF, Univerza v Mariboru
M. Makarovič, Zavod za gradbeništvo, Laboratorij za polimere, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Preučevali smo kompatibilizacijske učinke poli(stiren-b-butadien-b-stirena) (SBS) na morfologijo in mehanske lastnosti nemešljive mešanice polipropilena (PP) in polistirena (PS) v različnih masnih razmerjih. Za nekompatibilizirane in kompatibilizirane PP/PS mešanice smo določili vrednosti zarezne udarne žilavosti, meje plastičnosti, raztezka na meji plastičnosti in Youngovega modula v odvisnosti od masnega razmerja PP in PS ter količine dodanega SBS. Eksperimentalno določene vrednosti meje plastičnosti binarnih PP/PS mešanic smo primerjali z vrednostmi, dobljenimi iz teoretičnih modelov.

Ključne besede: polimerne mešanice, kompatibilizacija, polipropilen, polistiren, mehanske lastnosti

Compatibilization effects of poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) (SBS) on morphology and mechanical properties of immiscible blends of polypropylene (PP) and polystyrene (PS) with different weight ratios were studied. Notched impact strength, yield stress, elongation at yield and Young's modulus in dependence on PP and PS weight ratio as well as SBS concentration were measured. Experimental yield stress data were compared with the values calculated by different theoretical models.

Key words: polymer blends, compatibilization, polypropylene, polystyrene, mechanical properties

1 Uvod

Polimerne mešanice in zlitine imajo med polimernimi materiali najvišjo stopnjo letne rasti. Zato ne presenečajo intenzivne raziskave na tem področju razvoja novih materialov¹. Polimerne mešanice pomenijo (ob polimernih kompozitih) prednostne materiale zaradi možnosti doseganja izboljšanih lastnosti glede na osnovne sestavine, kakor tudi nižjih stroškov raziskav.

Večina polimernih parov je med seboj nemešljivih, kar se kaže v njihovih slabih mehanskih lastnostih. Mehanske lastnosti polimernih mešanic niso odvisne le od lastnosti posameznih sestavin, ampak nanje bistveno vplivajo tudi morfologija in interakcije med sestavinami. Zato s kontrolo morfologije vplivamo na lastnosti polimernih mešanic. Parametri, ki imajo ključni pomen pri doseganju končne morfologije, so masno razmerje sestavin, interakcije med sestavinami in medfazna napetost^{2,3}, viskoznostno razmerje sestavin⁴ ter procesne spremenljivke (temperatura, strižna hitrost, čas mešanja)^{5,6}.

Uporaba blokkopolimerov v tehnologiji priprave polimernih zlitin z izboljšanimi lastnostmi je široka in pridobiva na pomenu. Z dodatkom majhnih količin primerno izbranega blokkopolimera lahko dobimo polimerne zlitine s stabilno morfologijo in povečano medfazno adhezijo, kar vodi do izboljšanja nekaterih mehanskih lastnosti tudi glede na osnovne sestavine. Način delovanja blokkopolimerov kot kompatibilizatorjev in

vrste kompatibilizacijskih metod smo opisali že v nekaterih prejšnjih objavah^{7,8}.

Polipropilen (PP) je visokotonažni polimer, ki se uporablja za različne namene (embalaža, avtomobilska industrija, vlakna). Zaradi ugodnega razmerja cena/lastnosti potekajo različne raziskave polimernih materialov na osnovi PP (in s tem možnostjo širitve njegove uporabe) tudi z mešanjem PP z drugimi polimeri⁹⁻¹¹.

V prispevku predstavljamo raziskave morfologije in mehanskih lastnosti polimernih mešanic PP s polistirenom (PS). K nemešljivi PP/PS mešanici smo dodajali stirenski blokkopolimer poli(stiren-b-butadien-b-stiren) (SBS) in preučevali vpliv količine dodanega SBS na morfologijo in mehanske lastnosti PP/PS mešanice. Preverili smo ustreznost nekaterih enačb za ocenitev meje plastičnosti binarnih mešanic na primeru PP/PS mešanice. Z določitvijo osnovnih modelnih parametrov smo sklepali na učinkovitost prenosa napetosti skozi material.

2 Eksperimentalni del

2.1 Uporabljeni materiali

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

- polipropilen Novolen 1100L (BASF); MFI_{230/2.16} = 6g/10min
- polistiren PS-GP 678E (DOKI); MFI_{200/5} = 11g/10min
- poli(stiren-b-butadien-b-stiren) Kraton D-1102 CS (Shell Chem. Co.), masno razmerje stiren/butadien 29/71.

¹ Mag. Gregor RADONJIČ, dipl.ing.kem.tehn.
Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor
2000 Maribor, Razlagova 14

2.2 Priprava vzorcev

Binarne PP/PS mešanice različnih masnih razmerij (90/10, 70/30, 50/50) in ternarne PP/PS/SBS mešanice z 2,5, 5 in 10 masnimi odstotki kompatibilizatorja (masna razmerja med PP in PS so bila enaka kot pri binarnih mešanicah) smo pripravili v Brabenderjevem gnetilniku pri temperaturi 200°C in vrtilni frekvenci rotorja 50 obr/min. Vzorce smo gnetli 6 min. Talino smo nato stisnili v 1 in 4 mm plošče z laboratorijsko stiskalnico. Temperatura grelnih plošč je bila 220°C, tlak 100 bar, čas stiskanja 10 min. Nato smo plošče hladili na zraku do sobne temperature.

3.3 Metode preiskav

Mehanske lastnosti

Meritve zarezne udarne žilavosti smo opravili po Charpyjevi metodi na aparatu Frank z udarnim kladivom 0,5 J pri temperaturi 23°C (DIN 53453). Natezne lastnosti smo določevali na dinamometru Frank 81105 pri 21°C in s hitrostjo pomika prižem 1 mm/min (DIN 53455).

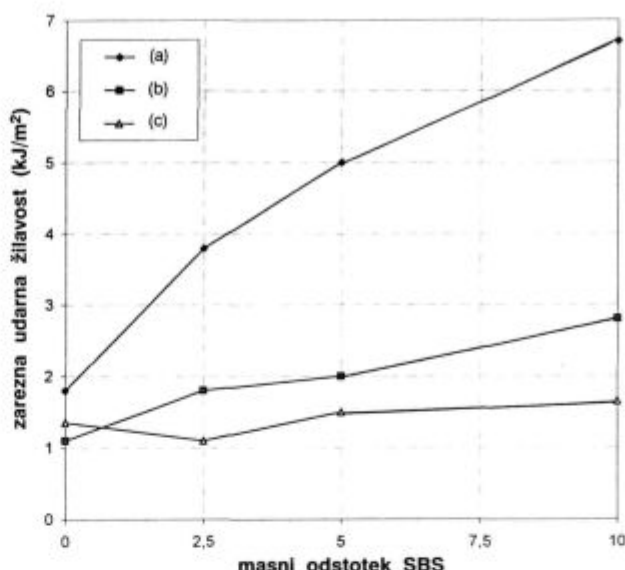
Morfološke preiskave

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

3 Rezultati in diskusija

Binarne PP/PS mešanice so zelo krhke. Vpliv količine dodanega kompatibilizatorja SBS na zarezno udarno žilavost je prikazan na **sliki 1**. Učinek SBS je najbolj očiten pri mešanici PP/PS 90/10, kjer že 2,5 m.% SBS poviša vrednost zarezne udarne žilavosti za več kot 100% glede na nekompatibilizirano PP/PS mešanico. Ta vrednost pa je višja tudi glede na čisti PP, katerega zarezna udarna žilavost je 3 kJ/m². Zanimivo je, da je v primeru uporabe bolj žilavega tipa PP in enakega tipa PS ob dodatku SBS sicer prišlo do povečanja zarezne udarne žilavosti glede na binarno PP/PS mešanico, ne pa tudi glede na čisti, bolj žilavi PP^{7,12}. To kaže na velik vpliv matične (kontinuirne) faze na končne lastnosti mešanic oziroma na kompatibilizacijske učinke dodanih blokkopolimerov. S povečevanjem koncentracije SBS se žilavost še povečuje. Nekoliko manj je ta pojav očiten pri mešanici PP/PS 70/30, pri mešanici PP/PS 50/50 pa ni opaziti delovanja SBS kot kompatibilizatorja. To je posledica večje količine PS in drugačne morfologije glede na ostale sestave. Pri sestavi 50/50 se zaradi podobnih viskoznosti uporabljenih polimerov pojavi kokontinuirna morfologija, kar lahko opišemo z enačbo (1)¹³.

$$\frac{\eta_{PP}}{\eta_{PS}} \cdot \frac{\Phi_{i,PS}}{\Phi_{i,PP}} \approx 1 \quad (1)$$



Slika 1: Zarezna udarna žilavost v odvisnosti od količine dodanega SBS in masnega razmerja PP ter PS: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50

Figure 1: Notched impact strength as a function of the amount of added SBS and PP/PS weight ratio: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50

Pri tem pomeni η viskoznost in ϕ_i prostorninski delež posamezne sestavine v področju faze inverzije. Fazna površina v mešanicah s takšno sestavo je prevelika za uspešno delovanje uporabljene količine kompatibilizatorja.

Natezne lastnosti nekompatibiliziranih in kompatibiliziranih PP/PS mešanic so prikazane v **tabeli 1**. Meja plastičnosti (σ_y) in raztezek na meji plastičnosti (ϵ_y) nekompatibiliziranih PP/PS mešanic padata s povečevanjem deleža PS, Youngov modul (E) pa se povečuje. Med dispergiranimi PS delci in PP matico zaradi nemešljivi-

Tabela 1: Natezne lastnosti homopolimerov, nekompatibiliziranih in kompatibiliziranih PP/PS mešanic

Table 1: Tensile properties of homopolymers, noncompatibilized and compatibilized PP/PS blends

masno razmerje PP/PS	m.% SBS	σ_y (N/mm ²)	ϵ_y (%)	E (N/mm ²)
90/10	0	27,5	5,5	1917
	2,5	27,1	7,1	1708
	5	25,3	7,4	1406
	10	22,1	7,5	1355
70/30	0	19,9	1,7	1976
	2,5	19,9	5,0	1462
	5	18,2	5,0	1232
	10	16,5	5,9	971
50/50	0	13,1	0,8*	2045
	2,5	15,6	2,2*	1536
	5	14,2	3,5*	1290
	10	12,3	4,8*	900

* sočasno pretržni raztezek

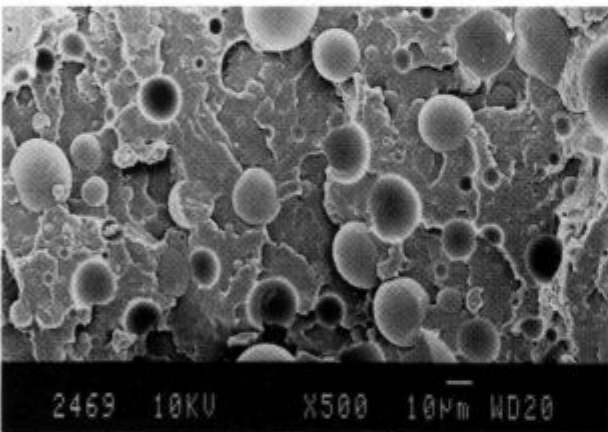
vosti ni dobre adhezije, zato PS delci delujejo kot praznine in zmanjšujejo površino prečnega prereza pravokotno na delovanje sile. Poviševanje Youngovega modula je najverjetneje posledica različnih koeficientov toplotne razteznosti PP in PS¹⁴. Pri ohlajanju taline se namreč PP matica bolj krči kot PS delci. Ti so na ta način trdno obdani s PP fazo (slika 2a).

Ob dodatku blokkopolimera SBS se zmanjša prečni premer delcev dispergirane faze in izboljša medfazna adhezija (slika 2b), kar se kaže v višjih raztezkah na meji plastičnosti. Zaradi elastomerne narave SBS pride do znižanja Youngovih modulov, nekoliko pa se zniža tudi meja plastičnosti.

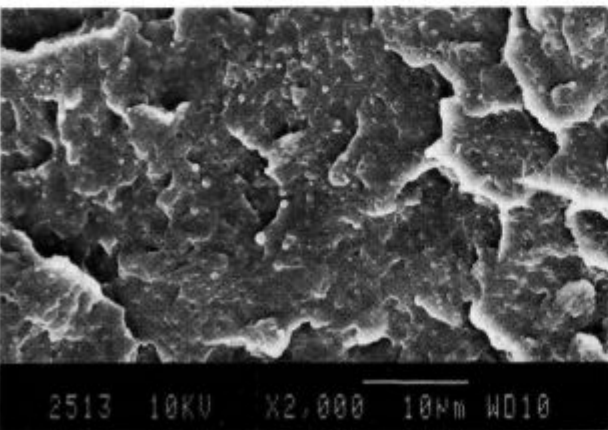
V literaturi obstaja več teorij o odvisnosti meje plastičnosti večfaznih polimernih sistemov od sestave. Znane so korelacije, ki so jih predlagali Leidner¹⁵, Gupta¹⁶, Nielsen¹⁷ ter Nicolais in Narkis¹⁸ in so zapisane kot enačbe (2)-(5):

$$\sigma_{y,bl} = \sigma_{y,m} (1 - \phi_d) \quad (2)$$

$$\sigma_{y,bl} = \sigma_{y,m} (1 - \phi_d) \cdot K \quad (3)$$



a



b

Slika 2: SEM posnetki morfologij polimernih mešanic; (a) PP/PS 70/30 brez kompatibilizatorja, (b) PP/PS 70/30 s 5m.% SBS

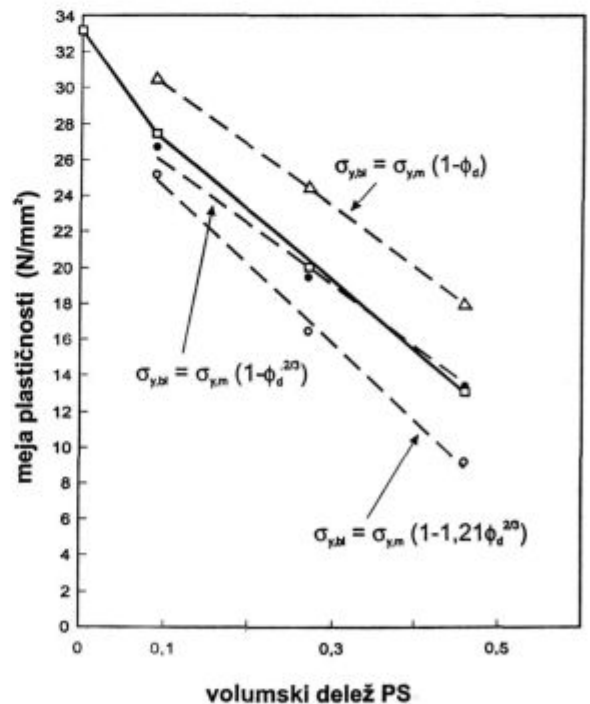
Figure 2: SEM micrographs of polymer blends; (a) PP/PS 70/30 without compatibilizer, (b) PP/PS 70/30 with 5wt.% SBS

$$\sigma_{y,bl} = \sigma_{y,m} (1 - \phi_d^{2/3}) \cdot K' \quad (4)$$

$$\sigma_{y,bl} = \sigma_{y,m} (1 - 1,21\phi_d^{2/3}) \quad (5)$$

Pri tem sta $\sigma_{y,bl}$ in $\sigma_{y,m}$ meji plastičnosti polimerne mešanice in matice, ϕ_d pa je prostorninski delež dispergirane faze. Parametra K in K' v enačbah (3) in (4) vključujeta učinke, ki se v materialu pojavljajo zaradi koncentracije napetosti na faznih mejah večfaznih polimernih sistemov. Parametra K in K' zavzameta vrednost ena v primeru dobre adhezije med fazama, kar omogoča kontinuiran prenos napetosti skozi material. Čim nižja je vrednost K oziroma K' , tem večji je učinek koncentracije napetosti in slabše so mehanske lastnosti. Na sliki 3 je prikazana odvisnost meje plastičnosti od sestave binarne PP/PS mešanice. Vidimo, da se vrednost meje plastičnosti linearno zmanjšuje v območju 10-50 vol.% dodanega PS. Vrednosti meje plastičnosti, izračunane z enačbo (2) so previsoke, tiste, izračunane z enačbo (5) pa prenizke v primerjavi z eksperimentalnimi vrednostmi. Dobro ujemanje dobimo v primeru uporabe enačbe (4) za vrednost parametra $K' = 1$. Ker je v primeru nemešljive polimerne mešanice realno pričakovati učinke koncentracije napetosti na faznih mejah in s tem poslabšanje mehanskih lastnosti, smo za analizo prenosa napetosti raje uporabili enačbo (3).

Primerjava med eksperimentalnimi vrednostmi meje plastičnosti binarnih PP/PS mešanic z izračunanimi z enačbo (3) za različne vrednosti parametra K je prikazana na sliki 4. Za primer, ko je K enak ena (dobra adhezija), so teoretično izračunane vrednosti po pričako-



Slika 3: Meja plastičnosti PP/PS mešanic v odvisnosti od sestave in primerjava eksperimentalnih vrednosti s teoretičnimi

Figure 3: Yield stress of PP/PS blends as a function of the composition and comparison of experimental data with theoretical predictions

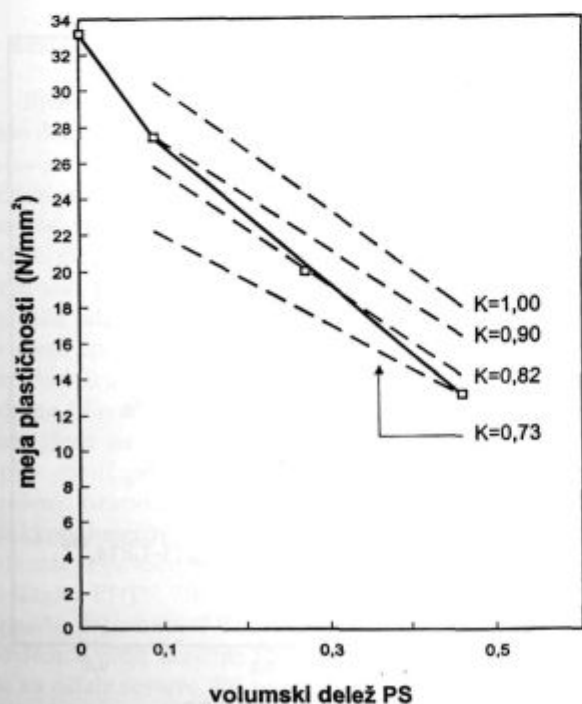
vanju previsoke. S **slike 4** je razvidno, da vsaki eksperimentalni vrednosti meje plastičnosti ustreza druga vrednost parametra K. Čim večji je delež PS v mešanici, tem nižja je vrednost K. Večji delci PS in bolj groba morfologija učinkujejo na povečevanje koncentracije napetosti v materialu.

S **slike 3** je razvidno, da se premice, dobljene z enačbami (2)-(5), ne razlikujejo bistveno po naklonu. Zato je skladnost med eksperimentalnimi vrednostmi in izračunanimi teoretičnimi vrednostmi možno doseči z vpeljavo koeficientov v našete enačbe. Tako lahko zapišemo:

$$\sigma_{y,bl} = \sigma_{y,m} (A - B\phi_d^{2/3}) \quad (6)$$

Pri tem sta parametra A in B odvisna od lastnosti posameznih sestavin, količine in oblike dispergirane faze ter medfaznih interakcij. Parameter A se nanaša na oslabitev matice zaradi učinka koncentracije napetosti na faznih mejah, lahko pa nakazuje tudi na možne interakcije med fazama. Čim nižji je A, tem večja je oslabitev. Parameter B vključuje vpliv prostorninskega deleža dispergirane faze. Če je B večji od ena, pomeni, da se pojavlja diskontinuiteta v prenosu napetosti skozi material zaradi prisotnosti dispergirane faze. Čim višja je vrednost B, tem škodljivejši je vpliv oziroma prisotnost dispergirane faze. Za obravnavano binarno PP/PS mešanico dobimo z izbiro ustreznih parametrov naslednjo enačbo:

$$\sigma_{y,bl} = \sigma_{y,m} (1,06 - 1,12\phi_d^{2/3}) \quad (7)$$



Slika 4: Primerjava eksperimentalnih vrednosti meje plastičnosti PP/PS mešanic s teoretičnimi za različne vrednosti parametra K

Figure 4: Comparison of the experimental data for yield stress of PP/PS blends with theoretical predictions for different values of parameter K

Tako se teoretična krivulja dobro ujema z eksperimentalno.

4 Sklepi

Binarne PP/PS mešanice so nemešljive in kažejo poslabšanje zarezne udarne žilavosti, meje plastičnosti in raztezka na meji plastičnosti glede na čisti PP. Te lastnosti se slabšajo z višanjem vsebnosti PS v PP matici. Nekoliko se izboljša le Youngov modul. Če PP/PS mešanico kompatibiliziramo z blokkopolimerom SBS, se zarezna udarna žilavost in raztezek na meji plastičnosti povečata, hkrati pa se znižata Youngov modul ter meja plastičnosti. To je posledica spremenjene morfologije in boljše adhezije med PP in PS fazo, ki jo povzroči dodatek SBS. Takšni učinki so opaznejši pri višjih koncentracijah SBS v mešanicah. Pričakovati je, da bi bili pri uporabi drugih stirenskih blokkopolimerov, na primer poli(stiren-b-etilen-co-propilena), zaradi boljše kompatibilnosti elastomernih blokov s PP ti učinki še izrazitejši in lastnosti še izboljšane^{7,12}.

Primerjava eksperimentalnih vrednosti meje plastičnosti binarnih PP/PS mešanic s teoretičnimi je pokazala dobro ujemanje v primeru uporabe Nielsenove enačbe. Z enačbami (2)-(6) sta možni dve vrsti analiz eksperimentalnih podatkov. Prva je z določitvijo parametra K v enačbi (3), druga pa z ovrednotenjem parametrov A in B v enačbi (6). Slednja lahko delno nakaže tudi možne interaktivne učinke med obema fazama. Uporabljene enačbe so primerne za analizo vrednotenja vpliva dispergirane faze na spremembo vrednosti meje plastičnosti (učinki koncentracije napetosti, interakcije). Niso pa primerne za napovedovanje teh lastnosti. V ta namen je bolje uporabiti nekatere druge korelacije¹⁹.

5 Literatura

- L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 1995, 2
- R. Fayt, R. Jerome, Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 19, 1981, 79
- C. C. Chen, J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 1993, 923
- B. D. Favis, J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1987, 1591
- C. E. Scott, C. W. Macosko, *Int. Polym. Proc.*, 10, 1995, 36
- B. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 1990, 285
- G. Radonjič, V. Musil, *Kovine zlitine tehnologije*, 30, 1996, 75
- V. Musil, G. Radonjič, *Kovine zlitine tehnologije*, 28, 1994, 493
- J. Karger-Kocsis, *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 2, Chapman and Hall, London etc. 1995
- R. Mülhaupt, J. Rösch, *Kunststoffe*, 84, 1994, 1153
- V. Musil, G. Radonjič, *Polimerne mešanice na podlagi polipropilena*, Zbornik referatov s posvetovanja PLAGKEM'95, Maribor, april, 1995, II-5/1
- G. Radonjič, V. Musil, M. Makarovič, *European Symposium on Polymer Blends*, Extended Abstracts, Maastricht, May, 1996
- G. M. Jordhamo, J. A. Manson; L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1986, 517
- H. Saechting, *International Plastics Handbook*, 2nd Ed., Hanser Publishers, Munich etc. 1987
- M. R. Piggot, J. Leidner, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 1974, 1619
- A. K. Gupta, S. N. Purwar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1984, 3513
- L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 1966, 97
- L. Nicolais, M. Narkis, *Polym. Eng. Sci.*, 11, 1971, 194
- J. Kolarik, *Polymer*, 35, 1994, 3631

Vpliv mehčanja in premreženja naravnega kavčuka na dušenje vulkanizatov

Effect of Softening and Crosslinking of Natural Rubber on Damping Properties of Vulcanizates

M. Gubanc¹, P. Munih, Z. Šušterič, Sava Kranj
A. Šebenik, FKKT Univerze v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Uporaba gumenih ležišč za dušenje potresnih nihanj je ena od možnih rešitev v protipotresni gradnji. Zato so dušilne lastnosti gume osnovnega pomena. Namen tega dela je ugotoviti vpliv mehčal in premreženja na dušilne lastnosti gume iz naravnega kavčuka z visoko vsebnostjo saj in poiskati sestavo gume z optimalno sposobnostjo dušenja v frekvenčnem območju potresnih nihanj ob ustreznih drugih fizikalnih lastnostih. Izkaže se, da je močno dušenje nihanj možno doseči z nizko premreženim naravnim kavčukom ob visoki vsebnosti saj in čim nižji vsebnosti mehčal, ki v splošnem slabšajo druge, za gumena ležišča zahtevane fizikalne lastnosti.

Ključne besede: naravni kavčuk, dušenje vibracij, mehčala, premreževanje, potres

Application of rubber bearings for earthquake vibration damping is one of the possible solutions in earthquake resistant building. Hence, damping properties of rubber are of fundamental importance. The aim of this work is to ascertain the effect of softening and crosslinking on damping properties of highly carbon black filled natural rubber vulcanizates and to find a composition with optimum damping ability in the earthquake vibration frequency range along with other acceptable physical properties. It turns out that strong vibration damping can be achieved by weakly crosslinked natural rubber of high carbon black content and as low as possible content of softeners which, in general, worsen the other, for rubber bearings required properties.

Key words: natural rubber, vibration damping, softeners, crosslinking, earthquake

1 Uvod

Eden izmed možnih načinov izolacije zgradb od potresnega nihanja tal je vgradnja gumenih ležišč, ki ta nihanja dušijo. Zaradi primernih viskoelastičnih lastnosti se v ta namen večinoma uporablja guma iz naravnega kavčuka z dodatki. Razvoj in konstruiranje takšnih protipotresnih ležišč temelji na teorijah vibracijske in seizmične izolacije¹.

Gibanje tal pri potresu je nihanje, ki ni enostavno harmonično temveč kaotično. Seizmična merjenja kažejo, da je za horizontalno potresno nihanje značilno frekvenčno območje od 3 do 5 Hz, čeprav se celotni spekter rasteza od nizkih do zelo visokih frekvenc². Te frekvence se ujemajo z lastnimi frekvencami večine gradbenih objektov, kar pomeni, da pri potresih prihaja do resonance. Pri prehajanju v resonanco se nihajne amplitude in pospeški naglo večajo, kar pri močnejših potresih povzroča rušenje objektov.

Da bi se to preprečilo, se morata lastna in zbujevalna frekvenca razlikovati. Na primer, če je lastna frekvenca objekta mnogo nižja od zbujevalne frekvence tal, objekt zbujanja skorajda ne občuti, saj je njegov nihajni čas daljši, pospeški pa so nižji. S tem je seveda nižja tudi potresna (kinetična) energija objekta.

Lastno frekvenco objekta je možno občutno znižati s protipotresnimi gumenimi ležišči in s tem objekt potres-

no izolirati. S primernim ležiščem se lahko lastna frekvenca objekta zmanjša na primer iz 2-5 Hz na 0,5 Hz³. Za to je odgovorna t.i. podajnost ležišča, ki je odvisna od njegove geometrije in viskoelastičnih lastnosti gume. Zaradi podajnosti ležišča se pri potresu deli objekta le malo premaknejo in pospeški se malo spreminjajo z višino⁴. Zaradi frekvenčnega spektra potresnih nihanj pa objekt z ležiščem ne glede na znižano lastno frekvenco v določenem trenutku preide tudi skozi resonanco². Neizoliran objekt pa se pri potresu vede kot nihalo. Pospeški z višino naraščajo, kar ima uničujoče učinke.

Drugi bistveni vidik potresne izolacije z gumenimi ležišči je dušenje nihanj, ki nastane zaradi disipacije dela deformacijske energije v ležišču. Zaradi dušenja se nihanje objekta po končanem vzbujanju ustavi. Obenem dušenje tudi znižuje lastno frekvenco in preprečuje prevelike premike objekta v horizontalni smeri⁴. Mera za dušilne sposobnosti ležišč je t.i. transmisivnost^{1,5}, ki podaja razmerje prenesene in vsiljene zunanje sile in ki je odvisna od razmerja vsiljene in lastne frekvence ter viskoelastičnih lastnosti gume.

Protipotresna gumena ležišča izolirajo objekt pred horizontalnimi potresnimi valovi, medtem ko vertikalni za objekt niso usodni. Vendar je poleg podajnosti in dušenja učinkovitost ležišč pogojena še z drugimi fizikalnimi lastnostmi. Najpomembnejša izmed teh je trajna deformacija gume zaradi pritiska objekta. Le-ta naj bi bila čim manjša, možnost lezenja gume pa se zmanjša tudi z laminarno konstrukcijo ležišča, t.j. z vgradnjo jeklenih plošč med plasti gume. Takšna armirana ležišča so

¹ Marko GUBANC, dipl.inž.
Sava Kranj
Razvojno tehnološki inštitut
4000 Kranj, Škofjeloška 6

zelo toga v vertikalni smeri, jeklene plošče pa ne vplivajo na njihovo horizontalno podajnost⁴.

Zahtevane fizikalne lastnosti protipotresnih ležišč je možno zagotoviti z gumo iz naravnega kavčuka in visoko vsebnostjo saj. Vendar je pri tem važna tudi stopnja premreženja (vulkanizacije) in vsebnost mehčal, ki se kavčukovim zmesem dodajajo za boljšo predelavo. Namen tega dela je preučiti vpliv stopnje premreženja in mehčal na dušenje gume in poiskati takšno sestavo kavčukove zmesi, ki bo po premreženju dala gumo z optimalnim kompromisom zahtevanih lastnosti.

2 Teoretične osnove

2.1 Periodične deformacije v linearni viskoelastičnosti^{6,7}

Guma spada med viskoelastične snovi, pri katerih se del vložnega mehanskega dela, potrebnega za deformacijo, uskladišči v obliki prožnostne energije, drugi del pa pomeni disipacijsko ali izgubljeno energijo, ki se zaradi notranjega trenja sprosti v obliki toplote. V okviru linearne viskoelastičnosti, kjer so lastnosti neodvisne od velikosti deformacije (t.j. pri majhnih deformacijah), je reološko enačbo stanja gume možno postaviti na osnovi Boltzmannovega načela superpozicije. Ta pravi, da so ob linearnosti odgovori snovi na postopne obremenitve aditivni in neodvisni od mehanske (obremenitvene in deformacijske) preteklosti. Pri horizontalnem premiku tal se protipotresna ležišča strižno deformirajo. Če je strižna deformacija γ zvezna in njena začetna vrednost (pri času $t = 0$) enaka 0, ima reološka enačba stanja naslednjo obliko:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{d\gamma(t')}{dt'} G(t-t') dt', \quad (1)$$

kjer je $\sigma(t)$ časovno odvisna strižna napetost in $G(t)$ strižni relaksacijski modul. Pri večjih deformacijah postane relaksacijski modul odvisen od velikosti deformacije in enačba (1) v gornji obliki ne velja več. Takšne primere obravnavajo nelinearne teorije viskoelastičnosti, vendar za izpeljavo količin, potrebnih za izračun transmisivnosti ležišč, enačba (1) zadošča.

Pri periodičnem deformiranju viskoelastičnih snovi napetost in deformacija nista v fazi, ampak ju loči za dano snov značilen fazni kot δ . Tako pri preprosti sinusni strižni deformaciji velja

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta), \quad (3)$$

kjer sta γ_0 in σ_0 amplitudi strižne deformacije in strižne napetosti ter ω krožna frekvenca. Z vnosom enačbe (2) v enačbo (1) sledi:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)], \quad (4)$$

kjer je prvi člen na desni strani v fazi z deformacijo in drugi za $\pi/2$ zunaj faze. $G'(\omega)$ in $G''(\omega)$ sta snovni količini, dinamični strižni prožnostni modul in strižni modul izgub, ali dinamični funkciji, v okviru linearne

viskoelastičnosti odvisni le od frekvence in temperature, ter definirani kot:

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \sin(\omega s) ds \text{ in} \\ G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega s) ds, \quad (5)$$

kjer je $s = t - t'$. G' je pri tem mera za prožnostno energijo, G'' pa za energijske izgube. S primerjavo enačb (3) in (4) sledi:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ in } G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta. \quad (6)$$

Razmerje $G''/G' = \tan \delta$ se imenuje tangens izgub, ki je prav tako kot G' in G'' funkcija frekvence in temperature.

Pri deformaciji je opravljeno delo na volumsko enoto w enako vsoti gostot prožnostne energije w_p in disipacijske energije w_d

$$w = \int \sigma d\gamma = w_p + w_d. \quad (7)$$

S kombinacijo enačb (2), (4) in (7) sledita za w_p in w_d po četrtini nihaja izraza:

$$w_p = \frac{1}{2} \gamma_0^2 G' \text{ in } w_d = \frac{\pi}{4} \gamma_0^2 G'' \quad (8)$$

Njuno razmerje je sorazmerno s tangensom izgub: $w_d/w_p = (\pi/2) G''/G' = (\pi/2) \tan \delta$. Poleg odvisnosti od narave snovi in frekvence sta w_p in w_d v okviru linearne viskoelastičnosti odvisni le še od temperature.

2.2 Dušenje nihanj

Če stoji objekt z maso m na gumenem ležišču z višino h , ploščino osnovne ploskve S in dinamičnim strižnim prožnostnim modulom G' , je lastna frekvenca takšnega nedušenega sistema dana kot⁵:

$$\omega_0 = \left(\frac{G'S}{mh} \right)^{1/2}. \quad (9)$$

Recipročna vrednost izraza $G'S/h$ v gornji enačbi pomeni podajnost ležišča. Z dušenjem nihanj se lastna frekvenca sistema zniža in je v naslednji odvisnosti od lastne frekvence nedušenega sistema:

$$\omega_0 = \omega_0' \left(1 + \frac{tg^2 \delta}{4} \right)^{-1/2} \quad (10)$$

Lastna frekvenca dušenega sistema pojema z naraščajočim $tg \delta$. Znižanje lastne frekvence sistema objekta ležišča je torej možno doseči s povečevanjem podajnosti, t.j. količine $h/G'S$, kot narekuje enačba (9), in dodatno s povečevanjem $tg \delta$, kot narekuje enačba (10).

Najpomembnejša značilnost dušilnega elementa (ležišča) je transmisivnost T , definirana kot razmerje prenesene in vsiljene zunanje sile oz. ustreznih pospeškov ali razmerje amplitud premika objekta in tal, saj so pri nihanju te količine povezane kot $F = ma_0 = -\omega^2 x_0$,

če je F sila ter a_0 in x_0 amplitudi pospeška in premika. Transmisivnost kot funkcija frekvence je podana z naslednjo enačbo^{1,5}:

$$T(\omega) = \left\{ \frac{1 + \text{tg}^2 \delta(\omega)}{[1 - (\omega/\omega_0)^2 G'(\omega)/G'(\omega_0)]^2 + \text{tg}^2 \delta(\omega)} \right\}^{1/2}, \quad (11)$$

kjer je ω frekvenca vsiljenega nihanja in ω_0 lastna frekvenca sistema. Pri dušenju nihanj je v splošnem zaželeno čim nižja transmisivnost. Pri tem sta zanimiva zlasti dva primera in sicer, ko je vsiljena frekvenca blizu lastne (resonančne) frekvence, $\omega = \omega_0$, in ko je vsiljena frekvenca veliko višja od lastne frekvence, $\omega \gg \omega_0$.

V prvem primeru ($\omega = \omega_0$) preide enačba (11) v:

$$T(\omega) = [1 + \text{tg}^{-2} \delta(\omega)]^{1/2}. \quad (12)$$

Da bi bila transmisivnost pri resonanci čim nižja oz. čim bližje vrednosti 1, mora biti $\text{tg} \delta$ čim večji. Za nedušene sisteme ($\text{tg} \delta = 0$) gre T čez vse meje.

V drugem primeru ($\omega \gg \omega_0$) se enačba (11) poenostavi v:

$$T(\omega) = [(\omega_0/\omega)^2 G'(\omega_0)/G'(\omega)] [1 + \text{tg}^{-2} \delta(\omega)]^{1/2}. \quad (13)$$

$\text{Tg} \delta$ ima v tem primeru manjšo vlogo, saj transmisivnost pojema s kvadratom frekvence. Kljub temu je zaželen čim manjši $\text{tg} \delta$.

Za dušenje celotnega spektra potresnih nihanj bi bil pri izbiri gume za protipotresna ležišča potreben kompromis, pri čemer pa dušenje v resonanci ne bi bilo optimalno. Ker pa je ravno to dušenje najvažnejše, je za protipotresna ležišča pomemben predvsem prvi od zgoraj navedenih primerov. Cilj dela je torej poiskati gumo s čim višjim $\text{tg} \delta$ in z ostalimi fizikalnimi lastnostmi v mejah sprejemljivosti.

3 Eksperimentalni del

3.1 Materiali in priprava merjencev

Znano je, da aktivna polnila v kavčukih delujejo ojačevalno, t.j. povečujejo trdoto, ravnovesne in dinamične prožnostne module ter natezno trdnost, torej togost gume, obenem pa zaradi povečanega notranjega trenja in posledične disipacije deformacijske energije ali histereze zmanjšujejo prožnost gume, kar se kaže v povečanju modula izgub, $\text{tg} \delta$, zaostale in trajne tlačne deformacije ter v zmanjšanju raztezkov pri pretrgu in odbojne elastičnosti. Na vse te lastnosti pa vplivajo tudi mehčala, ki se kavčukom dodajajo za olajšanje predelave, in stopnja premreženja (vulkanizacije) oz. gostota medmolekulskih kovalentnih vezi, ki je določena z vrsto in količino vulkanizacijskih sredstev ter načinom vulkanizacije.

Osnovna kavčukova zmes, zmešana v laboratorijskem mešalniku vrste Bambury (Pomini-Farrell), je vsebovala naravni kavčuk (vrste SMR CV60), 80 phr (masnih delov na 100 masnih delov kavčuka) saj (vrste N-550), 1 phr stearinske kisline, 5 phr cinkovega oksida

in 1,5 phr antioksidacijskega sredstva (IPPD - N-izo-propil N-fenil-p-fenilendiamin). Z Box-Hunterjevo statistično eksperimentalno shemo⁸ so bile na laboratorijskem dvovaljčniku (Berstorff) pripravljene eksperimentalne zmesi z domešanjem aromatskega olja (vrste Solar3) kot mehčala, v količinskem območju 0 - 80 phr ter pospeševala (vrste TBBS - tert. butil-2-benzotiazol sulfenamid) v območju 0,5 - 2 phr in žvepla v območju 0,5 - 3,5 phr, kot vulkanizacijskih sredstev. Po predpisu Box-Hunterjeve sheme za tri spremenljivke je bilo narejenih 20 eksperimentalnih zmesi, od katerih je 6 enakih za določitev eksperimentalnih napak. Za določitev dinamičnih lastnosti gume so bile zmesi nato vulkanizirane kar v napravi za merjenje dinamičnih lastnosti (Rubber Process Analyser - RPA 2000, Monsanto), za določitev drugih lastnosti pa v laboratorijskih stiskalnicah pri 150°C do najvišje stopnje, pri čemer so bili vulkanizacijski časi predhodno določeni vulkometrično (Rheometer 100 - Monsanto).

3.2 Merjenja

Dinamične lastnosti vulkanizatov vseh 20 eksperimentalnih zmesi, podane z dinamičnimi funkcijami $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ in $\text{tg} \delta$, so bile izmerjene z napravo RPA 2000 v frekvenčnem območju od 0,5 do 7,5 Hz pri 2,8 in 42% amplitudi strižne deformacije in pri sobni temperaturi (25°C).

Druge fizikalne lastnosti: modul M 100 (napetost pri 100% natezni deformaciji), natezna trdnost, raztezek pri pretrgu, tlačna deformacija in histereza, so bile izmerjene po standardiziranih metodah s trgalnim strojem (Instron). Iz meritev histereze je bil ugotovljen odstotek disipirane energije. Trdota je bila merjena z merilnikom trdote Shore A (Zwick).

3.3 Obdelava rezultatov in optimizacija

Ker zveze med fizikalnimi lastnostmi gume in količinami sestavin večinoma niso natančno poznane, znano pa je, da so zvezne (bodisi monotono rastoče ali padajoče), jih je v optimizacijske namene možno opisati s preprostimi aproksimativnimi funkcijami. Pokazalo se je, da kot takšna namenska funkcija v neprevlekih količinskih območjih sestavin zadošča splošen polinom drugega reda⁸⁻¹⁰:

$$f(X_i, X_j) = a_0 + \sum_i a_i X_i + \sum_i \sum_j a_{ij} X_i X_j, \quad (14)$$

kjer je $f(X_i, X_j)$ fizikalna lastnost kot funkcija količin sestavin X_i , koeficienti a_i in a_{ij} pa določajo velikost vpliva posameznih sestavin, slednji tudi velikost medsebojnega vpliva.

Namenske funkcije oblike (14) so bile postavljene za vse merjene fizikalne količine v odvisnosti od količin treh sestavin ali spremenljivk X_i : mehčala, pospeševala in žvepla, pri čemer so bili koeficienti a_i in a_{ij} določeni z računalniško regresijsko analizo. S tako dobljenimi na-

menskimi funkcijami je možno v kratkem času računalniško izvesti poljubno število "eksperimentov" v tridimenzionalnem eksperimentalnem prostoru spreminjanih sestavin in določiti fizikalne lastnosti za poljubne kombinacije.

Za iskanje optimalne sestave gume, t.j. gume z največjim $tg\delta$ ob kompromisu sprejemljivih drugih fizikalnih lastnosti, je bila izbrana Harrington-Derringerjeva optimizacijska metoda⁸⁻¹⁰. Metoda najprej zahteva določitev sprejemljivih območij fizikalnih lastnosti, pri čemer naj bi optimalne vrednosti ležale v sredini. Za količine, ki so omejene le s spodnjo mejo - v tem primeru odstotek disipirane energije in $tg\delta$ - se za zgornjo mejo postavi visoka, teoretično komaj dosegljiva vrednost. Za gumo protipotresnih ležišč so bila določena naslednja omejitvena območja fizikalnih količin:

- odstotek disipirane energije (%) 45-65
- tangens izgub $tg\delta$ pri 3 Hz in 2,8% deformaciji 0,15-0,30
- tangens izgub $tg\delta$ pri 3 Hz in 42% deformaciji 0,20-0,45
- modul M 100 (MPa) 4-11
- natezna trdnost (MPa) 15-23
- raztezek pri pretrgu (%) 300-400
- tlačna deformacija (%) 30-40
- trdota (Shore A) 50-80

Naslednji korak v metodi je Harringtonova transformacija vseh lastnosti v t.i. d-skalo na osnovi gornjih sprejemljivih območij lastnosti. Pri tem se vrednosti vsake fizikalne količine f_k , dane z enačbo (14), priredi brezdimenzijsko število d_k , ki ima vrednost med 0 in 1. Število d ima vrednost 1, če fizikalna lastnost popolnoma ustreza zahtevam, vrednost 0 pa, če ne ustreza oz. če izpade iz sprejemljivega območja. S tako dobljenimi d -vrednostmi vseh relevantnih fizikalnih količin se nato tvori t.i. funkcija želja (angl. *desirability function*) D , ki pomeni geometrijsko sredino vseh d_k :

$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_n)^{1/n} \quad (15)$$

V funkciji želja D so zajete vse fizikalne lastnosti, ki so pomembne za kakovost ležišča. Takoj ko je ena lastnost slaba (nizek d_k), je avtomatično nizka tudi D in izdelek je slab. Po drugi strani pa je maksimum funkcije D najboljši kompromis lastnosti. Optimizacija sestave gume je tako iskanje maksimuma funkcije D v večdimenzionalnem eksperimentalnem prostoru spreminjanih sestavin (v tem primeru treh), ki predstavlja svet z vrhovi in dolinami. Pri tem pa vsi vrhovi niso dobri. Če so prestrmi, je rešitev nestabilna, saj že majhna sprememba pomeni padec v dolino. Stabilne optimalne rešitve so položni vrhovi. Računalniški programi so prirejeni za iskanje takšnih vrhov⁸.

4 Rezultati in razprava

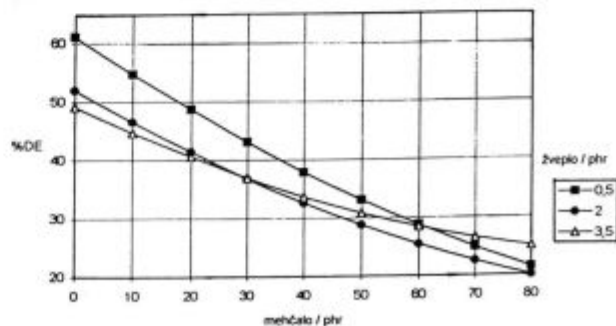
Optimalna sestava gume za protipotresna ležišča glede na količino mehčala, pospeševala in žvepla, dob-

ljena s Harrington-Derringerjevo optimizacijsko metodo oz. s funkcijo želja, je naslednja: 0 phr mehčala, 1,25 phr pospeševala in 0,5 phr žvepla. Guma s takšnim vulkanizacijskim sistemom je nizko premrežena, kar poleg optimalnega dušenja odločilno vpliva na podajnost, saj je dinamični prožnostni modul premo sorazmeren z gostoto premreževalnih kovalentnih vezi vrste C-S_x-C¹¹. Pri takšni sestavi ima guma z nespreminjanimi dodatki, navedenimi v 3.1, naslednje lastnosti:

- odstotek disipirane energije (%) 61
- tangens izgub $tg\delta$ pri 3 Hz in 2,8% deformaciji 0,23
- tangens izgub $tg\delta$ pri 3 Hz in 42% deformaciji 0,24
- modul M 100 (MPa) 6
- natezna trdnost (MPa) 19
- raztezek pri pretrgu (%) 340
- tlačna deformacija (%) 30
- trdota (Shore A) 67

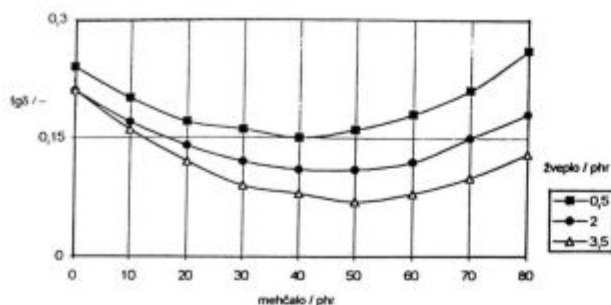
Vrednosti vseh količin se nahajajo blizu zelenih, optimalnih. Že pri meritvah se je po pričakovanju pokazalo, da mehčalo zmanjšuje disipacijo energije, kot prikazuje **slika 1**. S tem se manjša ojačevalni učinek saj in nižajo vrednosti večine fizikalnih količin, tako da padejo pod predpisano spodnjo mejo. Z naraščajočo vsebnostjo mehčala preide $tg\delta$ sicer skozi minimum in nato pri višjih vsebnostih mehčala doseže celo višje vrednosti kot pri nižjih (**slika 2**), vendar so pri tem prizadete druge fizikalne lastnosti do te mere, da takšna guma ni uporabna za protipotresna ležišča. Na **sliki 3** je prikazana funkcija D v odvisnosti od vsebnosti pospeševala in žvepla z maksimumom pri 0 phr mehčala, 1,25 phr pospeševala in 0,5 phr žvepla. Takšen maksimum je dovolj položen, da pomeni stabilno rešitev.

Na **slikah 4 in 5** je prikazana iz izmerjenih $G'(\omega)$ in $tg\delta(\omega)$ z enačbo (11) izračunana transmisivnost T kot funkcija frekvence in tangensa izgub, podanega kar s faznim kotom δ , saj pri teh vrednostih velja $tg\delta \approx \delta$. Izbrani lastni frekvenci sta 3 Hz (**na sliki 4**) in 0,5 Hz (**na sliki 5**). Pri frekvenci 0,5 Hz sta izmerjeni vrednosti $tg\delta$ gume z optimalno sestavo 0,24 pri 2,8% deformaciji in 0,25 pri 42% deformaciji, pri frekvenci 3 Hz pa sta ti



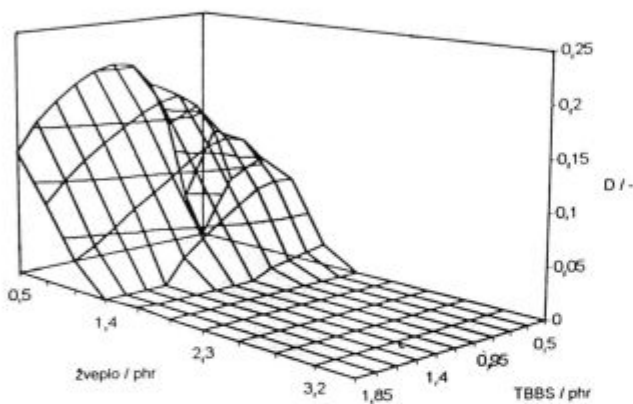
Slika 1: Delež disipacijske energije v odvisnosti od vsebnosti mehčala ob vsebnosti 1,25 phr pospeševala

Figure 1: Fraction of dissipated energy as a function of softener content at 1.25 phr content of accelerator



Slika 2: Odvisnost $tg\delta$ od vsebnosti mehčala ob vsebnosti 1,25 phr pospeševala pri frekvenci 3 Hz in 42% amplitudi strižne deformacije

Figure 2: $Tg\delta$ as a function of softener content at 1,25 phr content of accelerator and frequency of 3 Hz and 42% shear strain amplitude



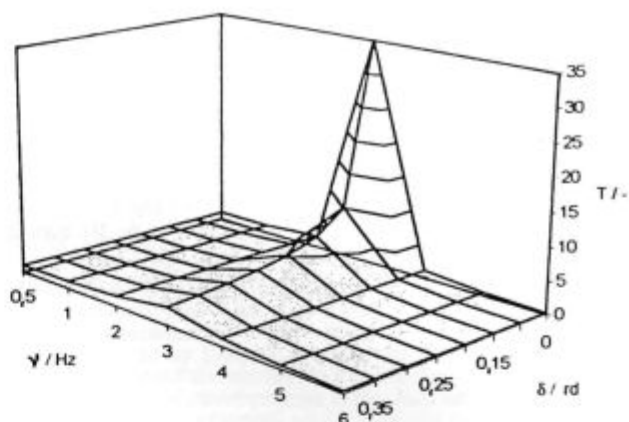
Slika 3: Optimizacija: funkcija želja D v odvisnosti od vsebnosti žvepla in pospeševala

Figure 3: Optimization: desirability function, D, as a function of sulphur and accelerator content

vrednosti 0,23 in 0,24, kot je navedeno zgoraj. S slik 4 in 5 je razvidno, da je dušenje v resonanci pri vrednostih $tg\delta$ (ali δ) v območju 0,23-0,25 znatno v obeh primerih. Z naraščajočo frekvenco dušenje močno narašča in transmisivnost pojema s kvadratom frekvence, $tg\delta$ pa se v tem frekvenčnem območju ne spreminja veliko. Slika 4 tudi prikazuje z enačbo (11) napovedano pojemanje transmisivnosti proti vrednosti 1 s pojemanjem frekvence proti 0, kar je logično, saj pri zelo nizkih frekvencah ni dušenja.

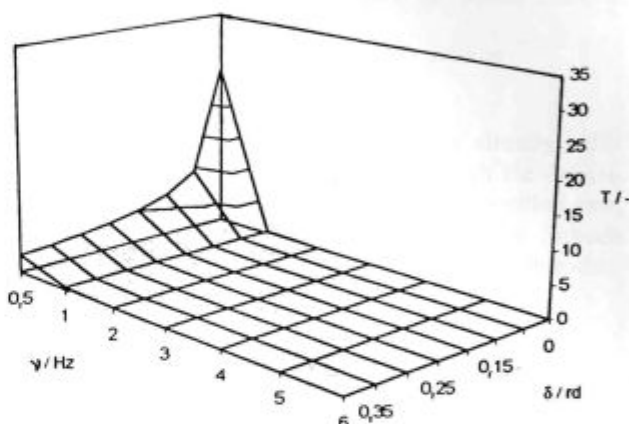
5 Sklep

Z meritvami in računalniško optimizacijo sestave gume na temelju naravnega kavčuka z večjo vsebnostjo saj je bilo ugotovljeno, da je optimalno dušenje potresnih nihanj v resonanci doseženo z gumo nizke premreženosti brez vsebnosti mehčala. Večje vsebnosti mehčala sicer ne zmanjšujejo dušenja, vendar tako spremenijo druge zah-



Slika 4: Transmisivnost T v odvisnosti od frekvence $\nu = \omega/2\pi$ in faznega kota δ ob lastni frekvenci sistema objekt-ležišče 3 Hz

Figure 4: Transmissibility, T, as a function of frequency $\nu = \omega/2\pi$ and phase angle δ at building-bearing resonance frequency of 3 Hz



Slika 5: Transmisivnost T v odvisnosti od frekvence $\nu = \omega/2\pi$ in faznega kota δ ob lastni frekvenci sistema objekt-ležišče 0,5 Hz

Figure 5: Transmissibility, T, as a function of frequency $\nu = \omega/2\pi$ and phase angle δ at building-bearing resonance frequency of 0.5 Hz

tevane fizikalne lastnosti gume, da je ta neuporabna za izdelavo protipotresnih ležišč. Poleg optimalnega dušenja, ob kompromisu drugih fizikalnih lastnosti, nizko premreženje gume odločilno vpliva na dinamični strižni prožnostni modul in s tem na njeno podajnost, ki je poleg dušenja najvažnejša karakteristika protipotresnih ležišč.

Guma za protipotresna ležišča, razvita v Savi, ima ob podobnih drugih fizikalnih lastnostih boljše dušilne sposobnosti od gum, razvitih drugje¹². Sava razpolaga tudi s tehnologijo za izdelavo protipotresnih ležišč, vendar je povpraševanje na tržišču visokih gradenj zaenkrat še premajhno.

6 Literatura

¹ J. M. Kelly: *Earthquake-Resistant Design with Rubber*, Springer Verlag, London, 1993, Chaps. 1-3

- ² F. G. Fan and G. Ahmadi: Seismic Responses of Secondary Systems in Base-Isolated Structures, *Eng. Struct.*, 14, 1992, 35-48
- ³ L. White: Seismic Bearings are in Demand, *Eur. Rub. J.*, 33, 1990, 51-55
- ⁴ P. Fajfar, J. Duhovnik in S. Sočan: Guma v protipotresni nizki in visoki gradnji, *Raziskovalno razvojni projekt, FAGG*, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1991
- ⁵ O. Kramer and J. D. Ferry: in *Science and Technology of Rubber*, (F. R. Eirich Ed.), Academic Press, New York, 1978, Chap. 5
- ⁶ I. M. Ward and D. W. Hadley: *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, New York, 1993, Chap. 4
- ⁷ J. D. Ferry: *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York, 1980, Chap. 1
- ⁸ Z. Konjar: Mešalni problem nelinearnega programiranja v DO Sava Kranj, *magistrsko delo*, Ekonomska fakulteta, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1978
- ⁹ Z. Šušterič and Z. Konjar: Compounding and Seeking the Best Rubber Compound by Computer, *Vestn. Slov. Kem. Druš.*, 26, 1979, 45-58
- ¹⁰ G. C. Derringer: Statistical Methods in Rubber Research and Development, *Rubber Chem. Technol.*, 61, 1988, 377-417
- ¹¹ J. E. Mark and B. Erman: *Rubberlike Elasticity A Molecular Primer*, Wiley, New York, 1988, Chap. 6
- ¹² V. A. Coveney and A. G. Thomas: The Role of Natural Rubber in Seismic Isolation - A Perspective, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 44, 1991, 861-865

Sputtering of Thin Films

Naprševanje tankih plasti

J. Musil¹, Institute of Physics, Prague

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

The sputtering and evaporation of solid materials are fundamental physical processes now currently used in the Physical Vapour Deposition (PVD) of thin films. Up to the mid 70 s, however, evaporation dominated over sputtering in PVD technologies. It was due mainly to a very low sputter deposition rate of the film and relatively high pressures (> 1 Pa) needed to sustain the sputtering discharge. The breakthrough arrived when the planar magnetron was discovered by Chaplin¹ in 1974. From this moment a very strong development of the sputtering method started. In this paper the main milestones reached in the development of sputtering discharges and deposition of thin films are given. Also, the present trends of the next developments in this field which will meet the requirements of new advanced technologies in the first years of the 21st century are outlined.

Key words: sputtering, evaporation, physical vapour deposition, thin films, magnetron, plasma

Naprševanje in izparevanje trdih snovi sta fizikalna procesa, ki sta osnova današnjih fizikalnih (vakuumskih) postopkov nanašanja (PVD) tankih plasti. Do sredine sedemdesetih let je naparevanje prevladovalo v PVD tehnologijah. To pa v glavnem zaradi majhne hitrosti nanašanja in relativno visokega tlaka (> 1 Pa), ki je bil potreben pri naprševanju za vzdževanje plazme. Do preloma je prišlo leta 1971, ko je Chaplin razvil magnetron. Od takrat naprej je bil razvoj postopkov naprševanja zelo intenziven. V tem prispevku so podani glavni mejniki pri razvoju le-teh. Osvetlili bomo tudi sedanje trende razvoja na tem področju v luči zahtev sodobnih tehnologij za 21. stoletje.

Ključne besede: naprševanje, naparevanje, fizikalni (vakuumski) postopki nanašanja, tanke plasti, magnetron, plazma

1 Milestones in sputtering

1.1 Diode sputtering

In diode sputtering the substrate is fully immersed into a plasma and the substrate is placed on an anode. Therefore, the substrate is exposed to a flux of electrons which are incident on it. The diode discharge is sustained at high pressures (> 1 Pa) at high discharge voltages ranging from about 1 kV to 5 kV. The ionization of the sputtering gas is low and so the deposition rate of the film is also very low ($\ll 0,1 \mu\text{m}/\text{min}$). The deposition rate of sputtered films is considerably lower than that of evaporated films. This was the main reason why diode sputtering was not utilized in industrial fabrication of thin films.

1.2 Magnetron sputtering

In magnetron sputtering a magnetic field is used to sustain the sputtering discharge in the close vicinity of a sputtered cathode (target). The magnetic circuit placed behind the sputtered cathode forms above it a tunnel of semitoroidal magnetic field B . In this closed B field tunnel the plasma is confined and due to the drift of electrons along the tunnel axis in crossed E and B fields the sputtering gas is very efficiently ionized. This system is called the conventional magnetron (CM). High plasma density near the target surface results in a decrease of plasma impedance and so in a decrease of the discharge voltage down to about 500 V and mainly in a dramatic increase of the deposition rate of the film up to about 1

$\mu\text{m}/\text{min}$. This sputter deposition rate is already sufficiently large enough to be competitive with the deposition rate of evaporated films. The high deposition rate, simple design and so very reliable magnetron cathode were the main reasons for the extremely rapid introduction of the magnetron technology into industry.

1.3 Unbalanced magnetron

Due to the efficient plasma confinement near the magnetron target the substrate lies in a weak plasma or even outside of it. From the plasma only small ion currents can be extracted and the substrate ion current densities i_s are small, below $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Low i_s are, however, insufficient to control the microstructure of the growing film and to produce dense, compact films. To produce such films i_s greater than $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ are required. This can be achieved in an unbalanced magnetron (UM) where an external magnet is added to the magnetic circuit of the CM². The polarity of the external magnet is reversed to that of the internal one. It improves the plasma confinement above the target surface, increases the plasma density and also ensures the transport of the plasma from the target to the substrate where $i_s > 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ can be easily achieved. Under these conditions the ratio of ion and coating material fluxes, incident on the substrate, is greater than 1. It means that the UM sputtering system is fully equivalent to ion plating systems based on evaporation.

1.4 Low pressure sputtering

The main problem in sputtering at low pressures is to eliminate losses of charged particles from the sputtering discharge. This can be achieved by improving the plasma

¹ Prof. Jindřich MUSIL,
Institute of Physics
Academy of Sciences of the Czech Republic
Na Slovance 2, 180 40 Prague 8, Czech Republic

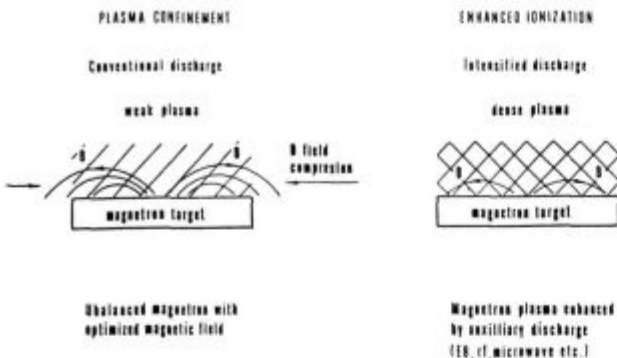


Figure 1: Basic principles of generation of low-pressure sputtering discharge

confinement and/or by additional ionization of the sputtering gas. Principles of both methods are schematically shown in Figure 1.

The plasma confinement can be controlled by the shape of the magnetic field in the sputter deposition device. Typical examples of such sputtering systems are the magnetron using a multipolar magnetic field plasma confinement³ and the two target magnetron sputtering with electric mirrors^{4,5}. The most efficient way to decrease the sputtering pressure is, however, to prevent the magnetic field lines to go beyond the edge of the target, see Figure 1a. This can be done by optimizing the magnetic field distribution above the magnetron target. Recently, it was achieved in new advanced UMs where the optimization of B-field distribution was performed by electromagnets and/or permanent magnets⁶. These low pressure UMs can operate down to 10^{-2} Pa with quite large discharge currents ranging from 0,1 A to several amperes. These magnetrons enable the realization of new technological processes where a collisionless, line-of-sight deposition is needed, for instance, for submicron integrated circuits metallization.

The plasma confinement in the magnetron sputtering discharge is controlled by the magnitude and shape of the magnetic field B above the sputtered target. It clearly demonstrate experiments results of which are given in Figure 2. The sputtering pressure of CM decreases with increasing B to a certain limit which can be overcome only by a new qualitative improvement in the plasma confinement. This is realized by UM's. The UM's have also a limit in the minimum sputtering pressure p_{min} given by an optimum B-field distribution above the sputtered target. A further decrease of p_{min} can be achieved by a prolongation of the magnetron racetrack, see Figure 2. It is, however, a result of improved sputtering gas ionization.

The additional gas ionization results in an intensified magnetron discharge. It can be achieved, for instance, using a hot cathode electron emission⁷, a hollow cathode electron source⁸, and inductively coupled rf plasma^{9,10} or a microwave plasma^{11,12}. It is necessary to note that the additional ionization not only increases the degree of sputtering gas ionization but also results in the ionization of

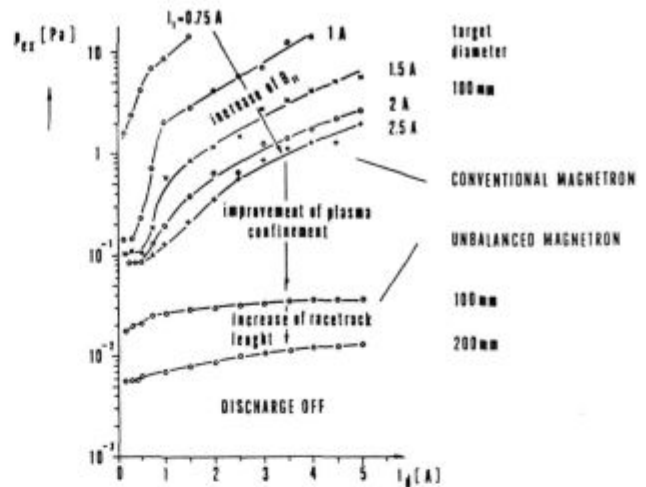


Figure 2: Effect of magnitude and shape of magnetic field and length of magnetron racetrack on pressure p_{ext} at which sputtering discharge extinguishes

sputtered particles. It means that the additional ionization can also be used for the efficient production of metal ions at higher pressures ranging from several 0,1 Pa to several Pa¹⁰.

1.5 Pulsed magnetron sputtering

Besides metal and alloy films also compound films, such as nitrides, oxides, borides, silicides etc, need to be deposited. The compound films can be prepared by reactive d.c. sputtering of metallic targets in a mixture of argon and reactive gas (O_2 , N_2 etc). In this case the reactive gas incorporates in both the film and the sputtered target and causes so called target poisoning. This poisoning results not only in a significant decrease of the deposition rate but also in a charge accumulation on the target surface in the case when a dielectric film (e.g. Al_2O_3) is created on it. Charges accumulated on the insulating layers result in many unipolar arcs (sometimes called microarcs) which burn between different sites on the cathode, causing undesirable defects in the film and in the instability of the process. Recently, it was shown that these very serious limitations of d.c. reactive sputtering can be overcome using a magnetron fed by pulsed power¹³. During the pulse-on time the material is sputtered from the target and the insulating layer is formed on its surface, during the pulse-off time a discharging of the insulating layers through the plasma takes place. This periodic polarity changing prevents the generation of arcs and ensures good process stability. The pulsed magnetron sputtering (PMS) makes it possible to deposit good-quality insulating films and poorly conducting films in a stable process free from arcing. Also, a combination of the PMS with pulsed bias sputtering opens new possibilities in the production of films with the required microstructure under extreme conditions, for instance at low deposition temperatures.

2 Sputter deposition of thin films

It is well known that the film properties are determined by its microstructure, phase and chemical composition. What is the microstructure of deposited film it depends on parameters of the deposition process under which the film is created. Therefore, inter-relationships between process parameters, the film microstructure and its properties are intensively studied in many laboratories.

An understanding of these inter-relationships is very important for:

1. the reproducible production of films with prescribed properties
2. the development of new materials and technological processes.

2.1 Film microstructure

The film microstructure can be described by a structural zone model (SZM). SZMs display the film microstructure (M) as a function of different deposition parameters, e.g. $M = f(T/T_m)$, $M = (T/T_m, p_{Ar})$, $M = f(T/T_m, U_s)$, $M = f(T/T_m, E_p)$, where T and T_m are the deposition and melting temperature, respectively, p_{Ar} is the pressure of argon, U_s is the substrate bias, E_p is the energy delivered to the growing film per deposited particle.

The microstructure of the film can be divided into four zones, see **Figure 3**.

- a) zone 1 - tapered crystallites separated by voids
- b) zone T - densely packed fibrous grains
- c) zone 2 - columnar densely packed grains
- d) zone 3 - recrystallized grain structure

Main parameters which decide about the film microstructure are mainly the ratio T/T_m and the energy E_p . It is necessary to note that the energy delivered to the growing film by conventional heating (T/T_m) and particle bombardment E_p (atomic scale heating) are not physically equivalent ($1 \text{ eV} = 11600 \text{ K}$). It is one of main reasons of creation of different film microstructures under particle bombardment. Very important is also the kind of bombarding particles and their energy distributions.

2.2 Sputter deposition process

The film microstructure, phase and chemical composition can be controlled by two fundamental processes:

1. Particle bombardment of growing film
2. "Mixing effect", i.e. an incorporation of additional elements into a base material.

The kind of particles which bombard the growing film varies with gas pressure and the energy E_p can be controlled either by the substrate bias U_s in the case of ion bombardment or by gas pressure p in the case of fast neutrals bombardment or by a combined action of both U_s and p . The particle bombardment can be classified as follows:

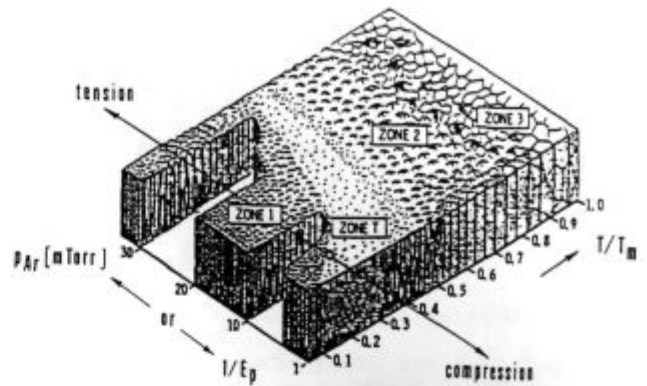


Figure 3: Structural zone model developed by J. A. Thornton for sputtered metallic films (after ref.¹⁴)

1. Inert gas ions Ar^+ at $p > 0,1 \text{ Pa}$, i.e. conventional sputtering when $\lambda < d_{s-t}$
2. Combined action of Ar^+ and fast neutrals at p ranging from 10^{-2} to 10^{-1} Pa , i.e. low pressure sputtering when $\lambda > d_{s-t}$
3. Ions of sputtered material M^+ at $p = 0$, i.e. self-sputtering when $\lambda \gg d_{s-t}$.

Here, λ is the mean free path of particles and d_{s-t} is the target-substrate distance.

2.3 Ion bombardment of growing film

The energy of ions E_i bombarding the growing film can vary in a very wide range from eV to MeV. According to the magnitude of E_i we distinguish two basic processes:

1. Magnetron Sputter Ion Plating (MSIP) process which is based on low-energy ion bombardment (E_i from eV to about 1000 eV)
2. Ion implantation which uses a high-energy bombardment ($E_i \gg 1 \text{ keV}$) for the film modification.

Because in a sputter deposition of thin films the low-energy bombardment is used we will further analyse the MSIP process only.

2.3.1 Effect of low-energy ion bombardment on film microstructure

The effect of ion bombardment is determined by the energy per deposited atom E_p defined, in the simplest case of nonreactive deposition, as¹⁵:

$$E_p = E_i v_i/v_m = e(U_p - U_s) v_i/v_m \propto eU_s i_s/a_D \quad (1)$$

where E_i is the energy of ions, v_i and v_m are fluxes of ions bombarding the growing film and coating particles, respectively, U_p is the plasma potential, U_s is the substrate bias, i_s is the substrate ion current density, a_D is the deposition rate and e is the elementary charge.

The same value of E_p , however, does not correspond to the same microstructure of the film. According to Eq. (1) the same value of E_p can be achieved at different combinations of E_i and v_i/v_m when different physical

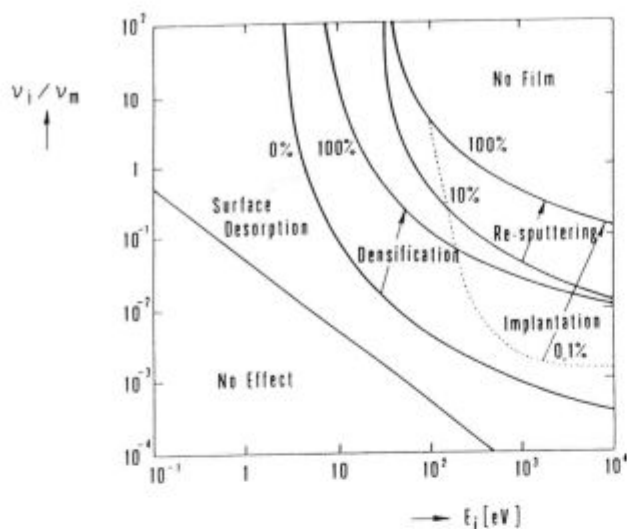


Figure 4: Schematic illustration of various ion bombardment processes as a function of E_i and v_i/v_m (after ref.¹⁶)

processes can dominate, see Figure 4. Therefore, it is necessary to note that the parameters E_i and v_i/v_m are not physically equivalent.

For TiN films it was found that there is a critical value of $E_p = E_c$ ¹⁷. The films produced at $E_p < E_c$ are porous, soft, have a matt appearance and are in tension. On the contrary, films produced at $E_p > E_c$ are compact, dense, have a smooth surface, exhibit high reflection and are in compression. Films produced at $E_p = E_c$ exhibit zero stress. Every sputtered material can be characterized by a certain critical value $E_p = E_c$.

2.4 Mixing effect and formation of alloy films

A very important role in magnetron sputtering of thin films is played by the so called "mixing" effect, i.e. the addition of one or several elements to a base one element film. The amount and type of the additional elements can be used to control the size of grains in the sputtered film and to form nanocrystalline and amorphous films and also to form high-temperature structures at temperatures below 100°C. For more details see ref.^{18,19}.

3 High-rate magnetron sputtering and self-sputtering

In the past few years, attention began to focus on high-rate sputtering due its new technological potential. There are three reasons why to develop this type of sputtering.

1. The possibility to shorten the film formation time, which makes an industrial coating production cheaper and to replace ecologically damaging galvanic coating processes
2. The ionization of sputter material

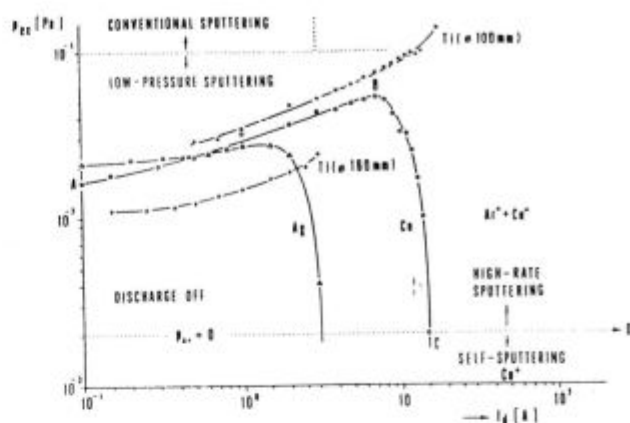


Figure 5: The extinction pressure p_{ex} of unbalanced magnetron discharge as a function of discharge current I_d for magnetron cathode of dia. 100 mm made of Cu, Ag and Ti²⁰

3. The elimination of inert sputtering gas from the deposition process.

High-rate sputtering in absence of the inert sputtering gas is called self-sputtering. The ionization of sputtered material and/or elimination of the inert gas strongly influences the mechanism of film growth and increases the chemical reactivity in the formation of alloy and compound films.

4 Classification of magnetron sputtering

According to the sputtering pressure and the target power density $W_t = P_d/S$, the magnetron sputtering can be divided into four groups, see Table 1. This classification is based on measurements of an extinction pressure p_{ex} of the magnetron discharge generated by unbalanced dc magnetron with Cu target of diameter 100 mm as a function of the discharge current I_d , see Figure 5.

5 Present trends in sputtering development

The present trends in sputtering are strongly dictated by the urgent need for the development of new advanced materials and technological processes for their fabrication, which will meet the high requirements for the further development of human being in the first years of the 21st century. Three main directions have to be considered:

1. submicron microelectronics

Table 1: Classification of magnetron sputtering

Type of sputtering	p (Pa)	W_t (Wcm ⁻²)
Conventional	> 0,1	< 30
Low-pressure	< 0,1	< 50
High-pressure	> p_0	> 50
Self-sputtering	0	> 50

p_0 is the base pressure

2. surface engineering
3. biomaterials with strongly enhanced surface properties.

To master high density submicron microelectronics (down to 0,1 μm) it is necessary to develop highly electrically conductive and highly insulating films, efficient barrier films, multilayered structures made of ferromagnetic materials and multilevel metallization including perfect trench coatings. For this purpose low pressure ($< 10^{-1}$ Pa) sputtering, self-sputtering ($p_{\text{Ar}} = 0$) and homogeneous large area (up to 400 mm diameter of Si wafer) deposition have to be developed.

The main task in surface engineering will be first of all to replace ecologically damaging wet galvanic processes, particularly hard chromium, by dry PVD processes. A very promising candidate to do this is the high-rate and self-sputtering processes. Considerable attention will be devoted to the formation of a diffused interface which ensures a good bonding of the coating to the substrate. The key role in the solution of this problem will be played by sputtered amorphous and/or nanocrystalline alloy films which will support the interdiffusion of the substrate and coating elements and enhance the surface functional properties of the coating.

Biomaterials will need more sophisticated coatings which will meet strong requirements of compatibility with the human tissues and blood. Also here the sputtering is expected to be an efficient method for the production of films with controlled microstructure, texture, permeability or films exhibiting strong barrier effects, for instance highly adhesive, wear resistant films on implants or polymer films filled by metal clusters.

Acknowledgement

This work was supported in part by the Grant Agency of the Czech Republic under Grant No. 106/96/K245.

6 References

- ¹ J. S. Chaplin, *US Patent Appl.*, 438 482, 1974
- ² B. Window, N. Savvides, *J. Vac. Sci. Technol.* A4, 1986, 3, 453
- ³ S. Kadlec, J. Musil, W. D. Münz, *J. Vac. Sci. Technol.* A8, 1990, 1318
- ⁴ M. Matsuoka, Y. Hoshi, M. Naoe, *J. Appl. Phys.*, 60, 1986, 2096
- ⁵ G. K. Muralidhar, J. Musil, S. Kadlec, *J. Vac. Sci. Technol.*, A14, 1996, 4 Jul/Aug., 2182
- ⁶ S. Kadlec, J. Musil, *J. Vac. Sci. Technol.*, A13, 1995, 2, 389
- ⁷ R. Adachi, K. Takeshita, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20, 1982, 98
- ⁸ J. J. Cuomo, S. M. Rossmagel, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4, 1986, 393
- ⁹ J. Musil, S. Miyake, K. Takagi, *Patent Pending*, 1992
- ¹⁰ S. M. Rossmagel, J. Hopwood, *J. Vac. Sci. Technol.*, B12, 1994, 1, 449
- ¹¹ Y. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.*, 61, 1992, 14, 1
- ¹² M. Mišina, J. Musil, *Surf. Coat. Technol.*, 74-75, 1995, 450
- ¹³ S. Schiller et al., *Surf. Coat. Technol.*, 61, 1993, 331
- ¹⁴ J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7, 1977, 239
- ¹⁵ J. Musil, *Proc. 1st Meeting on Ion Engineering Society Japan, IESJ-92*, Tokyo, 1992, 295-304
- ¹⁶ R. A. Roy, D. S. Lee, in *Handbook of Ion Beam Technology*, Eds., J. J. Cuomo, S. M. Rossmagel, H. R. Kaufman, Noyes Publ., New York, 1989, 194
- ¹⁷ S. Kadlec, J. Musil, W.-D. Münz, G. Hakansson, J. E. Sundgren, *Surf. Coat. Technol.*, 39/40, 1990, 487
- ¹⁸ J. Musil, J. Vlček, V. Ježek, M. Benda, M. Kolega, R. Boomsma, *Surf. Coat. Technol.*, 39/40, 1990, 487
- ¹⁹ J. Musil, A. J. Bell, J. Vlček, T. Hurkmans, *J. Vac. Sci. Technol.*, A14, 1996, 4 Jul/Aug., 2247
- ²⁰ J. Musil, A. Rajsky, A. J. Bell, J. Matouš, M. Čepera, J. Zeman, *J. Vac. Sci. Technol.*, A14, 1996, 4 Jul/Aug., 2187

Študij Ni-Cr tankih plasti z elektronsko mikroskopijo

Study of Ni-Cr Thin Films by Electron Microscopy

L. Irmančnik Belič¹, IEVT Ljubljana
M. Remškar, IJS Ljubljana
K. Požun, IEVT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Pri kapacitivnem senzorju vlage sta nekaj sto nanometrov debeli plasti Ni-Cr elektrodi kondenzatorja. Elektrodi morata biti električno prevodni, imeti morata majhne notranje napetosti in zadostno elastičnost, da pri nasičenju dielektrika z vodno paro ne pride do porušitve spoja Ni-Cr plasti in dielektrika. Zgornja elektroda mora biti prepustna za vodno paro. Prepustnost elektrode dosežemo z napajanjem pod kotom. Kot napajanja je definiran kot kot med normalama podlage in uporabne ladjice. V delu je podan študij plasti Ni-Cr z analizo TEM, AFM in AES. Tanki plast Ni-Cr je zaradi različnih parnih tlakov Ni in Cr med nanašanjem zelo nehomogena. Spreminja se sestava, prevodnost in morfologija. Plast, ki je nanašena pri kotu 0°, je razpokana, pri kotu 75° pa ima usmerjeno stebričasto strukturo, ki kompenzira napetosti.

Ključne besede: kapacitivni senzor relativne vlažnosti, tanke plasti Ni-Cr, morfologija tanke plasti Ni-Cr, analiza AES tanke plasti Ni-Cr

A few nm-thick Ni-Cr layer forms the capacitance humidity sensor electrodes. The electrodes must have the adequate electric resistance, low mechanical tensions and proper elasticity coefficient in order to prevent the corruption of the Ni-Cr - dielectric layer joint when the dielectric is saturated by the water vapour. The upper electrode must be permeable for the water vapour in order to permit the water vapour to diffuse into the dielectric. The sufficient permeability of the Ni-Cr film is obtained by an evaporation under the incidence angle of 75°. The deposition angle is defined as the angle between the normal of the substrate and the normal of the evaporating source. The obtained results of Ni-Cr layer analysis by the AES, AFM and TEM are presented. The thin Ni-Cr layer is nonhomogeneous due to the different vapour pressure of the Ni and Cr during the deposition process. The Ni-Cr thin film evaporated under 0° incidence angle is cracky, while the layer evaporated under 75° incidence angle has the columnar structure.

Key words: capacitance humidity sensor, Ni-Cr thin films, morphology of Ni-Cr thin film, AES analyses of Ni-Cr thin film

1 Uvod

Zadnjih deset let je študij tankih plasti Ni-Cr zelo intenziven. Raziskovalci preučujejo predvsem fizikalne in električne lastnosti teh plasti¹⁻⁵. Tanke plasti Ni-Cr so posebej pomembne v mikroelektroniki in se uporabljajo pri tankoplastnih uporih, potenciometrih, v varovalnih povezavah, za bralne pomnilnike v računalnikih (ROM) in drugje⁶⁻⁸.

Tanke plasti Ni-Cr, ki jih predstavljamo, tvorijo elektrodi kapacitivnega senzorja vlage. Kapacitivni senzor relativne vlage je nanosen na stekleni podlagi. Polimerna kapacitivna plast, ki pri interakciji z vodno paro spremeni dielektrično konstanto, je nanosen med elektrodi Ni-Cr. Kapacitivni senzor vlage mora imeti naslednje lastnosti: dobro električno prevodnost elektrod, dolgotrajno delovanje v parah pri visoki temperaturi ter čim bolj linearno odvisnost med kapacitivnostjo in relativno vlago pri konstantni temperaturi.

Bistveni lastnosti senzorja sta velika občutljivost na vlago in hitra odzivnost. Odzivnost senzorske strukture je odvisna predvsem od debeline in prepustnosti vrhnje elektrode za vodno paro. Prepustnost elektrode dosežemo z napajanjem elektrode pod določenim kotom. Elektrode smo napajali in preizkušali pri kotih $\theta = 0^\circ$ in 75° . Boljše lastnosti senzorja smo dobili pri napajanju plasti Ni-Cr pri $\theta = 75^\circ$.

2 Eksperimentalno delo

Relativni kapacitivni senzor vlage, ki ga predstavljamo, je narejen na stekleni podlagi. Polimerna plast polietier-sufona (PES) je nanosen med elektrodi Ni-Cr. Polimer raztopimo v ustreznem topilu in ga z metodo nanašanja z vrtenjem nanoseno na spodnjo elektrodo, ki je nanašena na stekleno podlago. Zgornja elektroda, ki je debela 250 nm, je nanašena na polimerno plast. Napajanje poteka v vakuumski komori pri 10^{-4} Pa. Plast Ni-Cr je nanašena iz vložka s sestavo: Ni 80 mas.%, Cr 20 mas.%, raztaljenega v volframovi ladjici. Debelino nanašene plasti merimo s kalibrirano kremenovo tehtnico. Za doseg enake debeline pri napajanju pod različnimi koti ($\theta = 0^\circ$ in pri $\theta = 75^\circ$) je čas nanosa različen. Pri napajanju pod kotom 75° je čas nanašanja približno trikrat daljši. Debelino plasti Ni-Cr smo merili z merilnikom debeline Tencor Alpha Step 100.

Za analizo kemijske sestave, kristalne zgradbe in velikosti zrn smo uporabili različne tehnike. Plasti smo nanosen na različne podlage: steklo, polimer in KCl pod različnimi koti; podlage med napajanjem niso bile ogrevane.

Površino in profil plasti Ni-Cr smo analizirali s spektroskopijo Augerjevih elektronov (Physical Electronics Industries, SAM 545A). Statični primarni elektronski curek je imel energijo 3 keV, tok 0,5 μ A in premer 40 μ m. Vpadni kot primarnega elektronskega curka je bil 30° . Vzorci so bili jedkani s sovpadajočima curkoma ionov Ar⁺, ki sta rastrirala po površini 10x10 mm pod kotom 47° . Hitrost jedkanja je bila 2 nm/min in je bila

¹ Dr. Lidija IRMANČNIK BELIČ
Inštitut za elektronsko in vakuumsko tehniko
1000 Ljubljana, Teslova 30

določena na standardnih vzorcih večplastne strukture NiCr⁹.

Strukturne lastnosti plasti smo preiskali s presevnim elektronskim mikroskopom in difraktometrom (Philips EM 300). Plasti debeline pod 30 nm, smo naparili na polimer in KCl. Morfologijo plasti NiCr smo ugotovili z ogljikove replike. 20 nm debelo ogljikovo plast smo nanесли na plast Ni-Cr, naparjeno na polimerno plast, nato smo polimer otopili v diklormetanu. Plasti, naparjene na KCl, smo od podlage ločili z raztapljanjem KCl.

Topografijo plasti nanešenih na stekleno podlago smo ugotovili z AFM (Atomic Force Microscopy) Nanoscope III - Digital Instruments, ki je deloval v kontaktnem načinu.

3 Rezultati in diskusija

3.1 AES

Globinske profile plasti Ni-Cr, dobljene s spektroskopijo Augerjevih elektronov ob istočasnem ionskem jedkanju, prikazujeta **sliki 1a in 1b**.

Analizirana plast Ni-Cr je bila naparjena na stekleno podlago in je nastala z naparivanjem vložka s sestavo Ni 80 mas.%, Cr 20 mas.%, raztaljenega v volframovi ladjici. Ugotovili smo naslednje elemente: Cr, Ni, O, C, in Si. Naparivanje je potekalo pri kotu 0° in 75°.

Koncentracija Cr je bila v obeh primerih višja kot v izviri. Lažje hlapni Cr hitreje izpareva, v ladjici se koncentrira Ni. Izparevanje prekinemo predno naparimo ves vložek z W ladjice.

Z globinskih profilov AES je razvidno, da je koncentracija Cr mnogo višja, kadar je bila plast naparjen pod kotom 0° (**slika 1a**). Pri naparivanju pod kotom 75° je bil čas naparivanja daljši. Po daljšem času naparivanja pa je izvir siromašnejši s Cr.

Koncentracijski profil in količina Ni pa je podobna pri naparivanju pod obema kotoma.

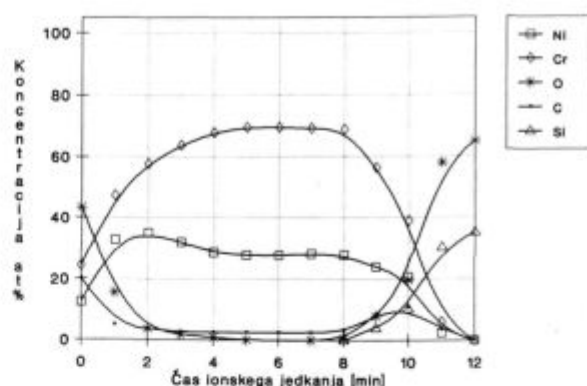
Razlika v koncentraciji med Ni in Cr je najbolj opazna na površini steklene podlage. Koncentracija obeh elementov proti površini plasti Ni-Cr zvezno pada in je na površini enaka 8 at.% (75°) in 10 at.% (0°).

Višja koncentracija kisika v vzorcu, naparjenem pod kotom 75°, je posledica oksidacije med procesom nanašanja. Že prej smo omenili, da je proces naparivanja pri 75° daljši kot pri naparivanju pri 0°. Možno, a manj verjetno je tudi, da oksidacija poteka na zraku v času po nanosu in pred analizo plasti.

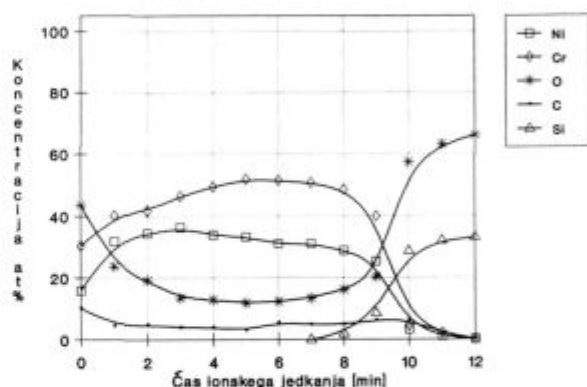
3.2 AFM

3D-posnetek vzorca, naparjenega pod kotom 0° na stekleno podlago (25 nm), je prikazan na **sliki 2**. Premer gručastih skupkov je med 5 in 50 nm. Posamezni kristaliti so zbrani v aglomeratih večjih od 0,5 μm.

Vzorec št.1: CrNi/Si
(kot 0 st.)

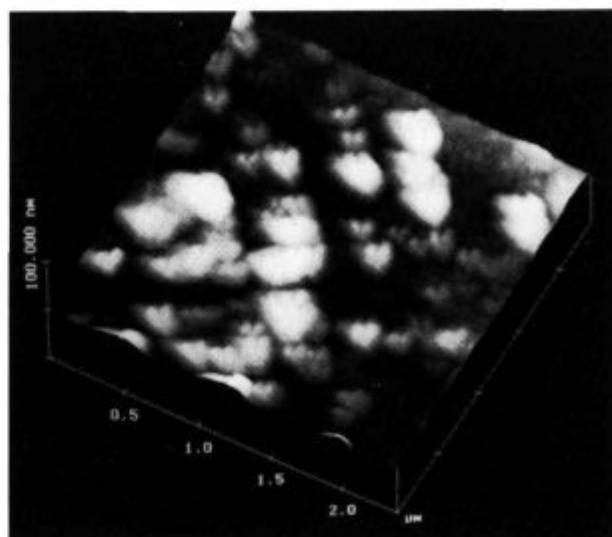


Vzorec št.2: CrNi/Si
(kot 75 st.)

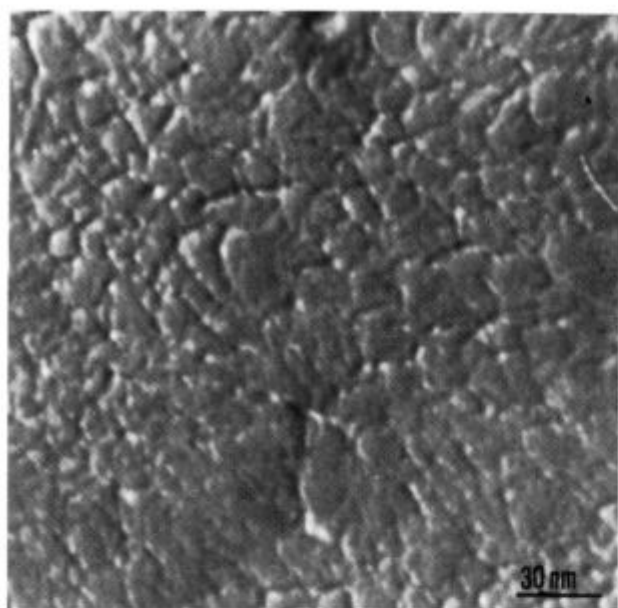


Slika 1: AES profila plasti Ni-Cr, naparjene pod kotom 0° (a); $\theta = 75^\circ$ (b), na stekleno podlago (izvor za naparivanje je imel sestavo 80 mas.% Ni in 20 mas.% Cr)

Figure 1: Auger depth profile of NiCr film evaporated at incidence angle $\theta = 0^\circ$ (a); $\theta = 75^\circ$ (b), on a glass substrate (source composition in weight percent 80% Ni - 20% Cr)



Slika 2: Posnetek AFM tanke plasti Ni-Cr, naparjene pri $\theta = 0^\circ$
Figure 2: AFM images of the Ni-Cr thin film evaporated at 0°



Slika 3: Posnetek TEM replike plasti Ni-Cr, naparjene pod kotom 75°, na polimerno plast

Figure 3: TEM image of the carbon replica of Ni-Cr layer evaporated at 75° on polymer film

3.3 TEM

Analizo plasti Ni-Cr s TEM prikazujejo slike 3, 4a in 4b. Na sliki 3 je prikazana replika zgornje elektrode, naparjene pod kotom 75°. Površina plasti je povsem gladka. Lepo je vidno, da plast Ni-Cr privzame obliko površine polimera, na katero je nanesena.

Mikrostruktura plasti Ni-Cr, naparjena pod kotom 75°, je prikazana na sliki 4a. S posnetka je razvidna stebričasta struktura. Premer stebričkov je manjši od 10 nm. Vsi stebrički so usmerjeni v isto smer. Pripadajoči difraktometrični posnetek podaja fazo NiCr in čisti Cr.

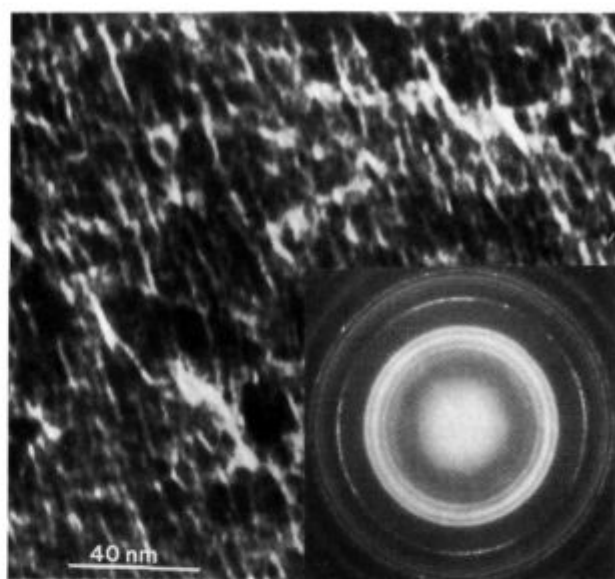
Slika 4b prikazuje plast Ni-Cr, naparjeno pod kotom 0°. Jasno so vidne razpoke, ki so večje od 100 nm. Njihov nastanek je verjetno posledica napetosti v plasti. Pri

Tabela 1: Primerjava medmrežnih razdalj

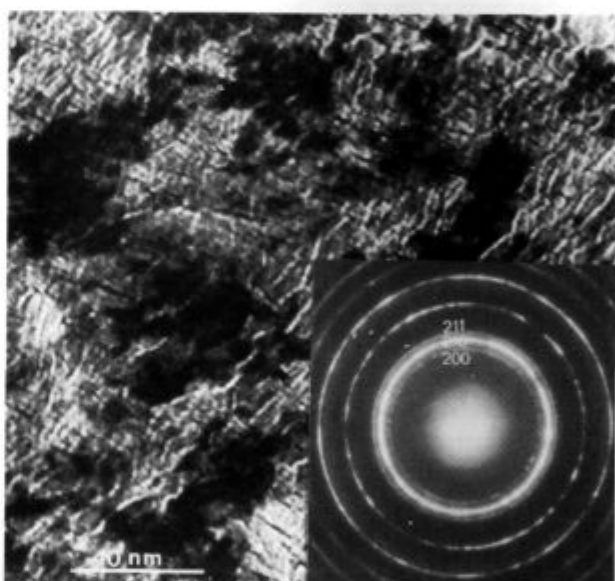
Table 1: A comparison between interlayer distances

merjen d	(CrNi)* (Å)	hkl	I/I ₁	d(Cr)** (Å)	hkl	I/I ₁
2,29	2,29	200	80	2,30	200	60
2,04	2,044	210	80	2,049	210	100
1,86	1,865	211	100	1,873	211	80
				1,611	220	10
1,44				1,441	310	50
				1,387	311	10
1,33	1,315	222	20	1,327	222	30
1,27	1,272		50	1,274	320	40
1,23	1,226		70	1,226	321	50

*10, **11



a



b

Slika 4: Posnetka TEM in pripadajoči uklonski obroči tankih plasti Ni-Cr naparjenih na stekleno podlago pri kotih: (a) 75°, (b) 0°

Figure 4: TEM images with corresponding diffraction patterns of Ni-Cr thin film evaporated on glass substrates at the incidence angle: (a) 0°, (b) 75°

naparivanju pod kotom 75° takih napetosti ni zaradi zdrsov v stebričasti strukturi.

Kljub veliki podobnosti medmrežnih razdalj v kristalnih NiCr in Cr je mogoče s primerjave relativnih intenzitet uklonskih obročev sklepati, da je v naših plasteh poleg faze NiCr tudi čisti Cr. Intenziteti prvih dveh uklonskih obročev sta v čisti fazi NiCr enaki (tabela 1), medtem ko sta uklonski sliki naših plasti bližje čistemu Cr.

To potrjujejo tudi meritve, dobljene z AES, ki dokazujejo, da je koncentracija Cr 70 at.%, Ni pa le 30 at.%.

4 Sklep

Tanke plasti Ni-Cr smo naparili pod kotom 0° in 75° na steklo, KCl in polimer. Kot naprevanja vpliva na kemijsko sestavo, morfologijo in topografijo plasti.

Analize AES so pokazale, da imajo naparjene tanke plasti Ni-Cr drugačno sestavo od izvira naprevanja. Zaradi visokega parnega tlaka se koncentracija Cr v izviru in v plasti med naprevanjem spreminja. Plast Ni-Cr, ki je bila naparjena pod kotom 75° je bolj oksidirana.

Posnetki AFM kažejo finostrukturno strukturo plasti Ni-Cr, naparjeno pod kotom 0° . Posamezna zrna so velika od 5 do 50 nm in se združujejo v večje aglomerate.

Posnetki TEM potrjujejo finostrukturno strukturo in prisotnost nanorazpok ter stebričasto strukturo v plasti

naparjeni pod kotom 75° . Difrakcijski posnetki plasti Ni-Cr dokazujejo prisotnost faze NiCr in prebitka Cr.

5 Literatura

- ¹ P. Gadenne, C. Sella, M. Gasgnier and A. Benhamou, *Thin Solid Films*, 165, 1988, 29-48
- ² M. B. Vollaro and D. I. Potter, *Thin Solid Films*, 239, 1994, 37-46
- ³ L. Toth, A. Barna, G. Safran, M. Menyhard and T. Koranyi, *Vacuum*, 33, 1983, 111-115
- ⁴ P. Mengucci, M. Costato and G. Majni, *Thin Solid Films*, 209, 1992, 67-72
- ⁵ A. S. Lim and A. Atrens, *Appl. Phys.*, A 54, 1992, 343-349
- ⁶ A. Banovec, A. Zalar, *Thin Solid Films*, 164, 1988, 129-133
- ⁷ A. Peled, J. Farhadyan, Y. Zloof and V. Baranauskas, *Vacuum*, 45, 1994, 5-10
- ⁸ S. Takeda, *Vacuum*, 41, 1990, 1769-1771
- ⁹ B. Praček and M. Kern, *Applied Surface Science*, 70/71, 1993, 169-171
- ¹⁰ Yukawa, Faculty of Eng., Nagoja University, Yapan, Private Communication; ASTM 26-0429
- ¹¹ Kimoto, Nishida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 22, 1967, 744, ASTM 19-0323

Primerjava vakuumsko razplinjenih in plazemsko čiščenih kontaktnih materialov za elektronske sestavne dele

Comparison of Vacuum Outgassed and Plasma Cleaned Contact Materials for Electronic Components

L. Koller¹, K. Požun, IEVT Ljubljana

M. Bizjak, Iskra - Stikala, Kranj

J. Leskovšek, D. Railič, IEVT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

S študijem in meritvami lastnosti treh srebrnih kontaktnih materialov (AgNi0.10, AgNi0.15, AgCdO) ter stanja kontaktne površine smo ugotovili, da potek R_k ne sledi izrazito relaciji $F_k^{-1/3}$, kjer je F_k kontaktna sila. Ta je odvisna od mehanskih lastnosti materiala, vendar je v območju kontaktnih sil od 3cN do približno 15cN odvisna tudi od tankih površinskih plasti nečistoč. Z merilnim sistemom za določanje mehanskih parametrov kontaktov se da te plasti zaznati še po klasičnem čiščenju s freonom CCl_2F_2 , po plazemskem čiščenju pa ne. Kontaktne sile v miniaturnih elektronskih sestavnih delih, npr. relejih, so pogosto v velikostnem razredu nad 15cN. V teh primerih zadostuje čiščenje kovinskih površin z vakuumskim razplinjevanjem. Le-to odkriva adsorbirane in nanese nečistoče na kontaktni površini. S tem lahko ugotavljamo tudi njihov izvor. Rezultati raziskave kažejo, da dosegamo pri relejih s kontaktnimi silami pod 15cN ugodnejše rezultate čiščenja s plazmo, nad 15cN pa zadostuje vakuumsko razplinjevanje kontaktnih materialov. Klasične postopke čiščenja kontaktnih materialov s freoni v svetu že opuščajo.

Ključne besede: kontaktni materiali, kontaktne sile, vakuumsko razplinjevanje, plazemsko čiščenje, elektronski sestavni deli

Analysis of the measurements of some contact material characteristics (AgNi0.10, AgNi0.15, AgCdO) and state of their contact surface showed that contact resistance (R_k) does not exactly obey the F relation. R_k is dependent on the mechanical characteristics of material though in the range of contact forces from 3cN up to approximately 15cN it is also dependent on the thin layer of impurities on the surface. With a measuring system for establishing the mechanical parameters of contacts these impurities can be detected also after cleaning with freon CCl_2F_2 but not after plasma cleaning. Contact forces in miniature electronic components (e.g. relays) are often above 15cN. In that case the cleaning of metal with vacuum outgassing is sufficient. Vacuum outgassing indicates the adsorbed and deposited impurities on the contact surface so their origin can be determined. It can be concluded that for the relays with the contact force below 15cN better results are achieved with the plasma cleaning while for those above 15cN vacuum outgassing of contact material is sufficient. However, cleaning methods with freon are being abandoned nowadays.

Key words: contact materials, contact forces, vacuum outgassing, plasma cleaning, electronic components

1 Uvod

Zanesljivost delovanja kontakta določa časovna stabilnost kontaktne upornosti R_k , ki je odvisna od mikro-razmer med dvema prevodnima površinama¹⁻⁴. Pod vplivom povečane sile F_k se zaradi lokalnih deformacij poveča velikost stične površine. Kontaktna upornost se zato zmanjšuje in za sile, manjše od 1N, sledi empirični relaciji, podani v enačbi (1):

$$R_k = \alpha F_k^{-1/3} \quad (1)$$

V koeficientu α so vsebovane lastnosti kontaktnega materiala, zato je njena vrednost za različne materiale lahko različna. Odvisna je tudi od stanja kontaktne površine (stopnja hrapavosti), predvsem pa od vrste in stopnje njenega onesnaženja. Z namenom določitve zveze med kontaktno upornostjo in silo je bil v Laboratoriju za elemente in tanke plasti na našem inštitutu razvit in operativno postavljen merilni sistem z računalniško nastavitvijo in nadzorom sile med dvema prečno postav-

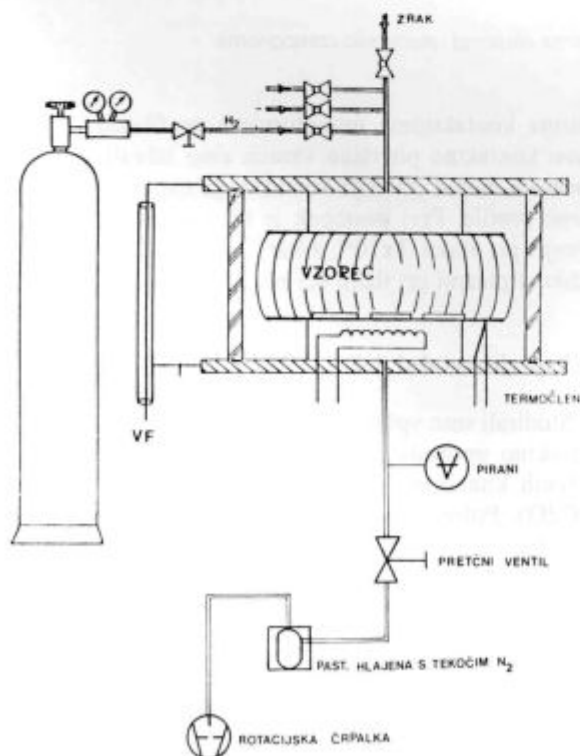
ljenima kontaktnima miniaturnim profiloma. Za pravo kontaktne površine vzorca smo izbrali dve vrsti modernih metod čiščenja kontaktnega materiala za miniaturne profile. Prvi postopek je bil vakuumsko razplinjevanje pri tlaku 1×10^{-6} mbar⁵⁻⁷, drugi pa čiščenje v vodikovi plazmi pri tlaku 0,5 mbar⁸⁻¹¹.

2 Eksperimentalni del

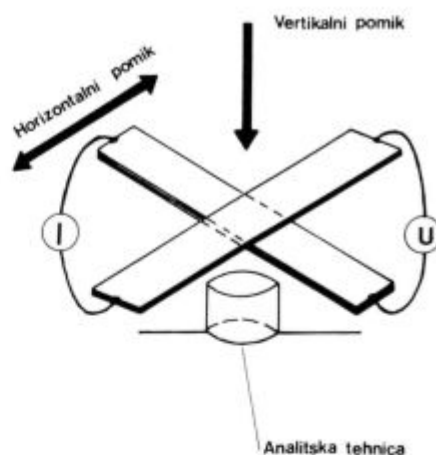
Študirali smo vpliv dveh metod čiščenja kontaktov na kontaktno upornost trakov, narejenih iz treh različnih srebrnih kontaktnih materialov (AgNi0.10, AgNi0.15, AgCdO). Polovico vzorcev smo očistili z vakuumskim razplinjevanjem, za drugo polovico pa smo uporabili način čiščenja z razelektrivijo v vodikovi plazmi. Postopek vakuumskega razplinjevanja je potekal v eksperimentalnem vakuumskem sistemu, opisanem v referenci 5. Vzorce miniaturnih profilov treh srebrnih kontaktnih materialov smo razplinjevali 24 ur v visokem vakuumu 1×10^{-6} mbar pri temperaturi 135°C. Plinsko mešanico sproščenih plinov pri razplinjevalnem postopku smo analizirali s kvadrupolnim masnim spektrometrom. Čiščenje druge polovice vzorcev v vodikovi plazmi smo izvedli v

¹ Lidija KOLLER, dipl.inž.kem.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
1000 Ljubljana, Teslova 30

laboratorijskem vakuumskem sistemu (slika 1), ki smo ga zgradili za študij procesov v plazmi. Napravo sestavljajo: steklena razelektritivna posoda, past s tekočim dušikom in dvostopenjska rotacijska vakuumška črpalka. Vodnikovo plazmo v razelektritivni posodi smo vzbujali z visokofrekvenčnim generatorjem s frekvenco 28 MHz in je imel največjo izhodno moč 700 W. Poskusi čiščenja z razelektritvijo so bili opravljeni pri tlaku 0,5 mbar. Vzorci so bili nameščeni v sredino razelektritivne posode, postopek čiščenja pa je trajal 10 minut. Na različna načina očiščenim vzorcem kontaktnega materiala smo merili spremembo kontaktne upornosti R_k v odvisnosti od sile F_k . Za določitev zveze med obema količinama smo razvili poseben merilni sistem (slika 2) z računalniško nastavitvijo in nadzorom sile med dvema prečno postavljenima kontaktnima profiloma. Za izvajanje sile smo uporabili analitsko tehniko z možnostjo računalniškega krmiljenja. Koordinatna mizica XY na pogon s koračnim motorjem je omogočila pomike med kontaktnimi mesti merjencev z ločljivostjo 0,4 μm . Kontaktno silo smo nastavljali s krmiljenjem vertikalne osi. Izvir enosmernega toka, ki se ga da voditi analogno s funkcijskim generatorjem ali računalnikom, je dal s časom sorazmerno naraščajočo vrednost toka skozi kontakte, ki so bili stisnjeni z določeno silo. Pri dvajsetih vrednostih toka smo izmerili in registrirali vrednost medkontaktna napetosti U_k . S tem smo dobili potek funkcije $U_k(I)$. Stanje površine kontaktov po različnih načinih čiščenja smo ugotavljali z meritvijo kontaktnih karakteristik $U_k(I)$ in $R_k(F_k)$.



Slika 1: Shema visokofrekvenčnega (VF) sistema za reakcije v plazmi
Figure 1: High frequency (VF) equipment for reactions in plasma

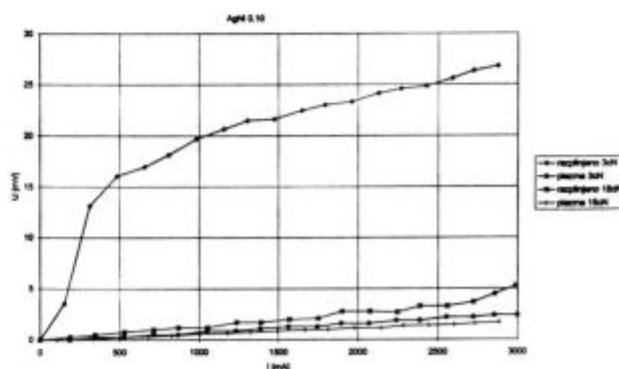


Slika 2: Shema merilnega sistema R_k
Figure 2: Measuring equipment of R_k

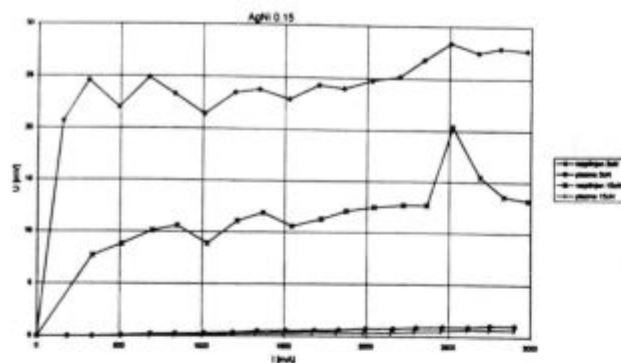
3 Rezultati in diskusija

Slike 3, 4 in 5 prikazujejo potek kontaktne napetosti v odvisnosti od toka za dve kontaktni sili (3 cN in 15 cN) in oba načina čiščenja. Vsaka točka na diagramih pomeni povprečje desetih meritev, opravljenih na istem vzorcu v točkah, ki so bile v medsebojni oddaljenosti 1 mm. V tabeli 1 so zapisane vrednosti kontaktne upornosti R_k , dobljene z linearno regresijo (kjer je bilo možno) iz diagramov na slikah 3, 4 in 5. Iz diagramov je razvidno, da je kontaktna upornost pri večjih kontaktnih silah bistveno manjša pri vzorcih, ki so bili očiščeni s plazmo, kot pa pri tistih, za katere smo uporabili metodo čiščenja z razplinjevanjem. Za majhne kontaktne sile je razlika nepomembna. Pri vzorcih, očiščenih s plazmo, je zveza med napetostjo in tokom skoraj linearna.

Sorazmernostni koeficient (R_k) je majhen (pod 1 m Ω), majhna standardna deviacija pa kaže na stabilno kontaktno upornost za področje kontaktnih sil, kjer so bile izvedene meritve. Ravno tako je iz rezultatov razvidna zelo majhna odvisnost od preiskuvanega materiala.



Slika 3: Potek napetosti v odvisnosti od toka za dani kontaktni sili in načina čiščenja AgNi 0.10 kontaktnega materiala
Figure 3: AgNi 0.10 contact material: $U_k(I)$ graph for the two contact forces and both cleaning procedures



Slika 4: Potek napetosti v odvisnosti od toka za dani kontaktni sili in načina čiščenja AgNi 0.15 kontaktnega materiala

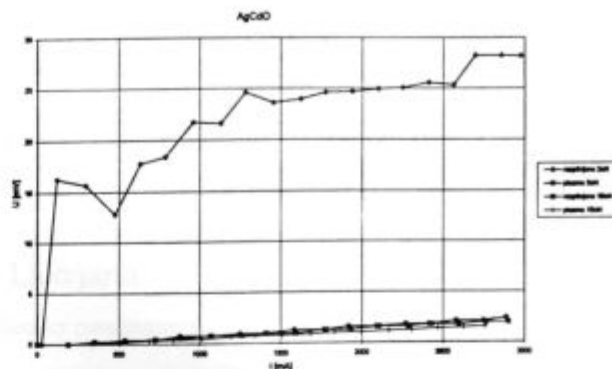
Figure 4: AgNi 0.15 contact material: $U_k(I)$ graph for the two contact forces and both cleaning procedures

Tabela 1: Kontaktna upornosti (R_k), dobljene z linearno regresijo iz grafov na slikah 3, 4 in 5

material	plazma		razplinjevanje	
	$R_k(m\Omega)/3cN$	$R_k(m\Omega)/15cN$	$R_k(m\Omega)/3cN$	$R_k(m\Omega)/15cN$
AgNi 0.10	0.9	0.6	7	1.5
AgNi 0.15	0.4	0.3	-	-
AgCdO	0.8	0.6	-	0.7

4 Sklep

- Raziskali smo primernost postopkov čiščenja treh srebrnih kontaktnih materialov (AgNi0.10, AgNi0.15, AgCdO) z metodo vakuumskega razplinjevanja (tlak 1×10^{-6} mbar) in plazemskega čiščenja (pri tlaku 0.5 mbar).
- Rezultati raziskave kažejo, da dosežemo pri čiščenju z razelektivitvijo v vodikovi plazmi ugodne rezultate ne glede na kontaktno silo. Pri kontaktnih silah nad 15 cN pa dobimo zadovoljive rezultate že po čiščenju z razplinjevanjem. Pokazali smo torej, da sta v zgoraj omenjenih mejah za kontaktno sile obe uporabljeni



Slika 5: Potek napetosti v odvisnosti od toka za dani kontaktni sili in načina čiščenja AgCdO kontaktnega materiala

Figure 5: AgCdO contact material: $U_k(I)$ graph for the two contact forces and both cleaning procedures

moderni metodi ustrezni za kontaktne elemente v profesionalni elektroniki, ker sta učinkoviti in ekološko neoporečni ter bosta lahko uspešno nadomestili zastarelo metodo čiščenja s freoni.

5 Literatura

- R. Holm, *Electric Contacts Handbook*, Springer, New York 1967
- A. Keil, *Werkstoffe für elektrische Kontakte*, Springer 1960
- VDE - Fachbericht 47, 13. Kontaktseminar, Karlsruhe, 4.-6. Okt. 1995
- Doduco Datenbuch, 2. Auflage, Pforzheim 1977
- L. Koller, R. Zavašnik, M. Jenko, *Vacuum*, 43, 1992, 741
- L. Koller, M. Jenko, S. Spruk, B. Praček, S. Vrhovec, *Vacuum*, 46, 1995, 827
- M. Wutz, H. Adam and W. Walcher, *Theory and Practice of Vacuum Technology*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1989
- A. Banovec, *DVTS - Bilten* 17, 1979, 273
- D. Frank Bazzare and F. W. Engle, *Plasma Processing: Cleaning, Etching and Deposition for Electronic Applications*, Tech. Report "Technics", Virginia, USA, 1996
- H. Suhr, *Application of Nonequilibrium Plasmas to Organic Chemistry Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, Ch. 2, John Wiley & Sons, 1974, 57
- A. Jacob, The Versatile Technique of RF - Plasma Etching, Part I. The Etch Profile, *Solid State Technology*, 70-73, Sept. 1976

Uporaba polietersulfona za kapacitivni tankoplastni senzor relativne vlažnosti zraka

Application of Polyetersulphone for Capacitive Thin Film Relative Humidity Sensor

K. Požun, L. Koller, L. Irmančnik-Belič, IEVT, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Kot aktivno komponento večplastne senzorske strukture smo uporabili organski polimer polietersulfon. Odlične fizikalne in električne lastnosti polimera so omogočile izdelavo senzorja vlage, ki je enostaven, zanesljiv in stabilen pri normalnih in višjih temperaturah delovanja. Senzor ima majhno histerezo, nizek temperaturni koeficient, kratek odzivni čas in dolgotrajno stabilno delovanje s toleranco 3% relativne vlažnosti (po 1000 urah pri temperaturi 40°C in 90% relativni vlažnosti zraka).

Ključne besede: kapacitivni tankoplastni senzor, polietersulfon, senzor relativne vlažnosti zraka

A capacitance type relative humidity sensor utilizing polyetersulphone sensing material has been fabricated to achieve reproducible relative measurements with long term stability even in hot and humidity conditions. The sensor showed a good performance with low hysteresis and low temperature coefficient of capacitance along with good stability with less than 3% (r. h.) shift after 1000 hours of exposure to 40°C, 90% r. h. conditions.

Key words: capacitive type sensor, polyetersulphon, relative humidity sensor

1 Uvod

V zadnjih letih se povečuje uporaba polimerov za kapacitivne senzorje relativne vlažnosti zraka. Najpomembnejša področja uporabe teh elementov so poleg klimatske tehnike, delovnih, bivalnih in skladiščnih prostorov, predvsem sodobne tehnologije, pri katerih sta pomembna predvsem čist in primerno vlažen zrak, ki ga spremljamo in ugotavljamo skozi celotni tehnološki proces. Uporabo in širitev na ta pomembna področja so omogočili njegova enostavna izvedba in uporaba ter stabilno, dolgotrajno in zanesljivo delovanje. Polimeri, ki so se do sedaj pokazali kot primerni za uporabo v senzorjih, so: celulozni aceto-butirat, polimetil metakrilat, poliamid in drugi. Senzorji, izdelani iz teh polimerov, imajo še vedno nekaj šibkih točk, vendar so kljub temu bolj uporabni od drugih, na tržišču dosegljivih senzorjev¹⁻⁵. V težjih delovnih razmerah se njihova merilna zanesljivost zmanjša, zato so tam manj uporabni.

V našem delu predstavljamo uporabo polietersulfona kot polimerno senzorsko strukturo, ki ima nekatere prednosti pred omenjenimi polimeri. Te so: boljše električne lastnosti, odpornost proti delovanju vlage pri višjih temperaturah in vplivu nekaterih topil, ki se nahajajo v tehnoloških procesih⁶⁻⁹.

2 Struktura in delovanje senzorja

Paralelni elektrodi kondenzatorja sta nanoseni na stekleno podlago z vmesno dielektrično plastjo, ki jo tvori polietersulfon. Spodnja elektroda kondenzatorja je iz zlitine NiCr, debeline 100 nm, zgornja je vodopre-

pusna tanka plast zlata. Shematski prikaz senzorske strukture je na **sliki 1**. Filter z majhnimi porami je prilepljen na odprtino v kovinskem ohišju, v katerega zapremo senzor. Tako oblikovano ohišje poskrbi za kratek odziv senzorja na spremembo relativne vlažnosti zraka in ga ščiti pred dimom in drugimi prašnimi delci.

Električni kontakt obeh elektrod je izveden z vtaljenima prevodoma v stekleno podlago senzorja. Kapacitivnost senzorja relativne vlažnosti zraka se spreminja s spremembo vlage v zraku, zaradi katere poteka absorpcija ali desorpcija. Pri teh procesih se spreminja dielektričnost polimernega materiala, kar povzroči spremembo kapacitivnosti senzorja:

$$\Delta C = \Delta \epsilon \epsilon_0 S/l, \quad (1)$$

kjer pomeni:

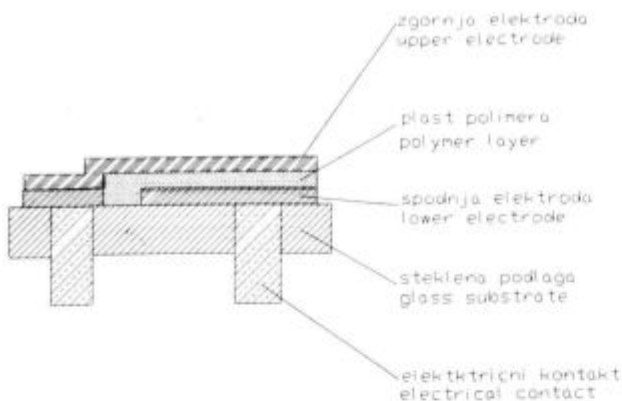
- ΔC - spremembo kapacitivnosti senzorja
- $\Delta \alpha$ - spremembo dielektričnosti polimera (relativna dielektrična konstanta)
- S - površino elektrod
- l - debelino polimera
- ϵ_0 - dielektrično konstanto

3 Materiali za senzor in njegova izdelava

Strukturna formula polimera je prikazana na **sliki 2**. Polimer je bil razvit pred tridesetimi leti, ima dobre električne lastnosti, visokofrekvenčno stabilnost in je zelo obstojen pri višjih temperaturah na vlagi. Stabilen je predvsem zaradi svoje strukture, ki vsebuje sulfonsko skupino.

Izdelava senzorja je naslednja: na stekleno podlago naporimo NiCr (spodnjo elektrodo) v vakuumu. Polimer polietersulfon raztopimo v naprej pripravljenem in

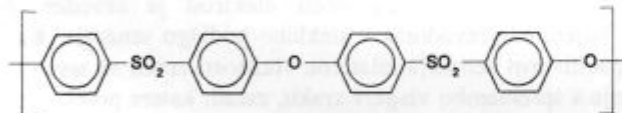
¹ Kani POŽUN, dipl.inž.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
1111 Ljubljana, Teslova 30



Slika 1: Shematski prikaz tankoplastnega kapacitivnega senzorja relativne vlažnosti zraka

Figure 1: Sensor structure

ogretem topilu, ki je sestavljeno iz kloroheksanola, N-dimetilformamida in metiletilketona. Tako pripravljen polimer nanese s centrifugo na steklene podlage, ki ga nato sušimo 2 uri pri 200°C. Na polimerno plast v vakuumu naporimo zgornjo elektrodo, ki je tanka porozna plast zlata. Le-to naparevamo pod kotom 75° do debeline 50 nm. Tako pripravljene senzorje lahko zaščitimo še s posebnim kovinskim ohišjem, ki jih varuje pred poškodbami. Ohišje točkovno privarimo na kovinski okvir steklene podlage.



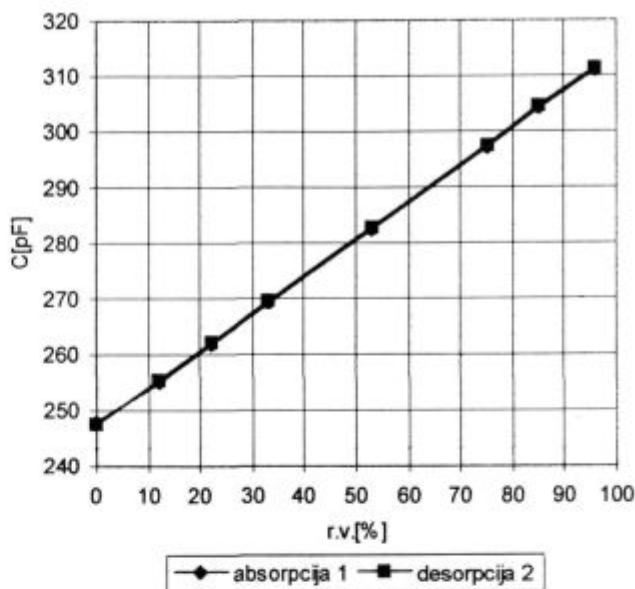
Slika 2: Strukturna formula polimera polietersulfona

Figure 2: Chemical structure of polyethersulphone

4 Eksperimentalni rezultati

Spremembo kapacitivnosti senzorja relativne vlažnosti zraka, izgubni kot, hitrost odziva in impedanco smo merili pri frekvenci 10 kHz z RCL merilnikom Pro-max MZ-705. Senzor smo merili v področju 10-90% relativne vlažnosti zraka in pri dveh izbranih temperaturah: 25°C in 40°C. Meritve električnih lastnosti senzorja relativne vlažnosti zraka pri temperaturi 25°C smo izvedli z uporabo nasičenih vodnih raztopin soli, ki so predpisane po standardu DIN 50 008¹⁰ za umerjanje senzorjev in merilnikov relativne vlažnosti zraka. Meritve pri temperaturi 40°C smo izvedli v klimatski komori firme Heraeus Voetsch 300. V nadaljevanju naših preskusov smo senzorje relativne vlažnosti zraka pustili določen čas v atmosferi z dodatki kvalitativno in kvantitativno izbranih topil ter merili njihovo stabilnost.

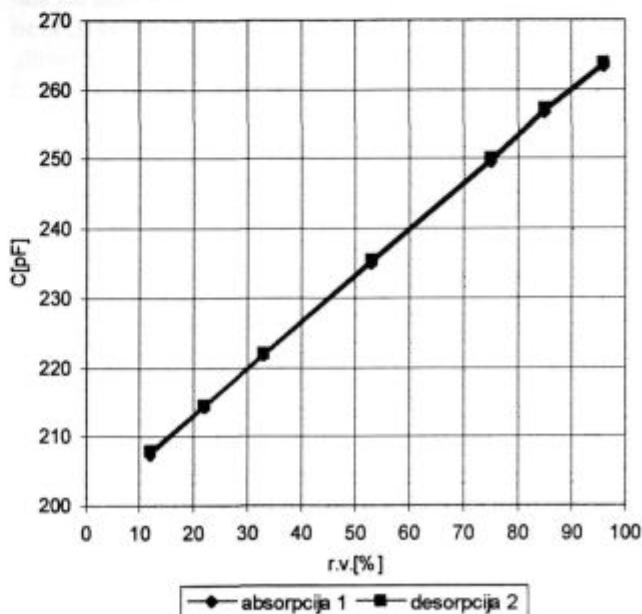
Na sliki 3 je v diagramu prikazana sprememba kapacitivnosti senzorja vlage v odvisnosti od relativne vlažnosti. Krivulja 1 je posneta med absorpcijo vodne pare, krivulja 2 pa med desorpcijo vodne pare pri tem-



Slika 3: Sprememba kapacitivnosti senzorja vlage v odvisnosti od relativne vlažnosti (10-90%) zraka pri konstantni temperaturi: T=25°C. Krivulja 1 je bila posneta med naraščanjem vlage, krivulja 2 med njenim padanjem

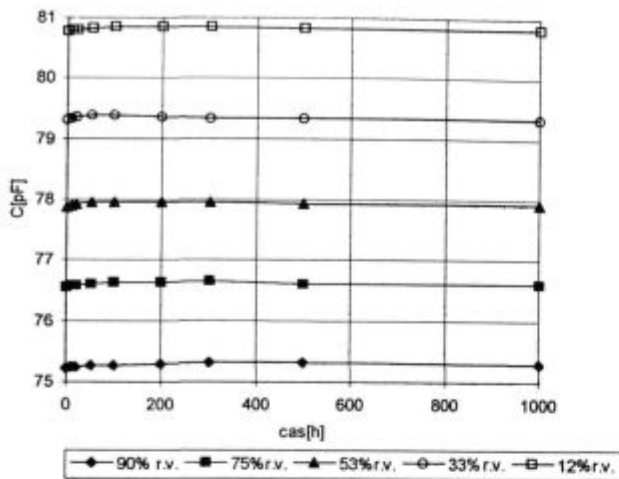
Figure 3: Humidity dependence of sensor capacitance at 25°C

peraturi 25°C. Na sliki 4 je v diagramu prikazana sprememba kapacitivnosti senzorja vlage v odvisnosti od relativne vlažnosti. Krivulja 1 je posneta med absorpcijo vodne pare in krivulja 2 med desorpcijo vodne pare pri temperaturi 40°C. Temperaturna odvisnost kapacitivnosti je majhna in je 0,1%/°C relativne vlažnosti zraka. Odzivni čas senzorja je 30 sekund pri 25°C pri absorpciji in



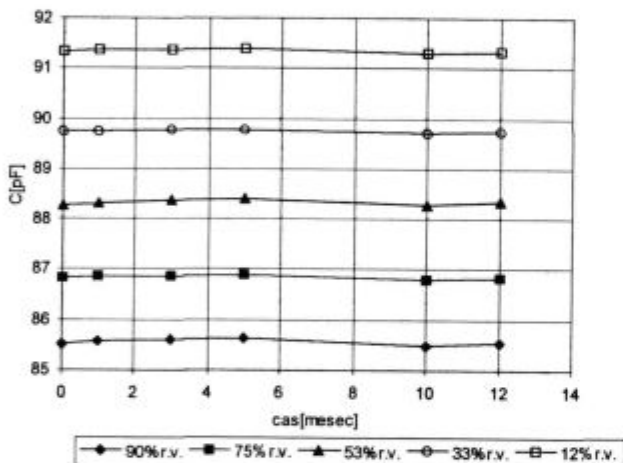
Slika 4: Sprememba kapacitivnosti senzorja vlage v odvisnosti od relativne vlažnosti (10-90%) zraka pri konstantni temperaturi: T=40°C. Krivulja 1 je bila posneta med naraščanjem vlage, krivulja 2 med njenim padanjem

Figure 4: Humidity dependence of sensor capacitance at 40°C



Slika 5: Sprememba kapacitivnosti v odvisnosti od časa 1000 ur zadrževanja na izbranih vrednostih relativne vlažnosti zraka in konstantni temperaturi 40°C

Figure 5: Sensor drift under 40°C



Slika 6: Sprememba kapacitivnosti v odvisnosti od časa enega leta zadrževanja na izbranih vrednostih relativne vlažnosti zraka in konstantni temperaturi 25°C

Figure 6: Sensor drift under room conditions

desorpciji vodne pare. Histereza pri obeh opravljenih preskusih pri 25° in 40°C v področju 10-90% relativne vlažnosti zraka je bila 0,5-1%.

Dolgotrajna stabilnost sensorja vlage je bila merjena pri različnih vlažnostih zraka in dodatkih izbranih topil. Sensorji so bili 24 ur izpostavljeni različnim koncen-

tracijam topil, kot so aceton, toluen, ksilen in butil acetat. Rezultati teh meritev so prikazani v tabeli 1. Izmerjene vrednosti spremembe relativne vlažnosti pa so v tolerančnem območju $\pm 2\%$ relativne vlage. V diagramu na sliki 5 je prikazana sprememba kapacitivnosti v odvisnosti od časa trajanja, izbrane relativne vlažnosti zraka in temperature (40°C). V diagramu na sliki 6 je prikazana sprememba kapacitivnosti pri izbranih relativnih vlažnostih zraka v časovnem obdobju enega leta. V obeh diagramih sprememba kapacitivnosti ustreza toleranci manj kot 12% relativne vlažnosti zraka.

Tabela 1: Rezultati meritev sensorjev

Št.	Razmere pri preskusu	Odstopanje relat. preskusa vlage v %
1	temperatura 60°C, 1000 h	± 2
2	temperatura 40°C, 1000 h, 90% r.v.	± 3
3	aceton 200 ppm, 24 h	± 2
4	toluen 100 ppm, 24 h	± 2
5	ksilen 100 ppm, 24 h	± 2
6	butil acetat 200 ppm, 24 h	± 2

5 Sklep

Razvili smo kapacitivni senzor relativne vlažnosti zraka. Uporabili smo polimer polietersulfon, ki omogoča linearno povezavo med kapacitivnostjo in relativno vlago. Uspelo nam je narediti porozno vrhno elektrodo, ki omogoča prehod zračne vlage in zato kratek odzivni čas sensorja. Dobljeni rezultati opravljenih preizkusov kažejo enostavno, zanesljivo in dolgotrajno delovanje kapacitivnega sensorja relativne vlažnosti zraka v normalnih in v težjih delovnih razmerah.

6 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, 1994, 1, 46
- ⁸ K. Požun, B. Paradiž, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 1994, 1-2, 431
- ⁹ K. Požun, B. Paradiž, J. Leskovšek, L. Irmančnik-Belič, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, 1996, 1-2, 45
- ¹⁰ *Standard DIN 50 008*, Konstantklimate ueber Waessrigen Loesungen Teil 1, Teil 2, Februar 1981

Čiščenje onesnaženih zemljin in voda s kolonsko flotacijo

Column Flotation in Soil Remediation and Waste Water Treatment Processing

A. Sešelj¹, J. Stražišar, NTF Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Glavni namen našega dela je bil raziskati osnovne parametre kolonske flotacije pri procesih čiščenja voda ali zemlje. Težke kovine so sestavni del zemlje. Presežene vrednosti težkih kovin v vodi in zemlji pa lahko vplivajo na rastline in seveda tudi ljudi. Velik problem so tudi stari rudniki - odlagališča, ki pogosto povzročajo veliko onesnaženost vode in zemlje.

Ključne besede: onesnaženost s težkimi kovinami, drgnjenje delcev, kolonska flotacija, koncentracija

The main purpose of this study was to research the characteristic main parameters of column flotation, should we want to include it in the waste-water treatment or soil remediation process. Heavy metals are natural constituents of soil. However, excessive levels of metals in water and soil can affect the biota and rise the risk to human consumers. Old mines - tailing dams - are also a big problem, and very often they cause considerable contamination of water and soil.

Key words: contamination with heavy metals, particle attrition, column flotation, concentration

1 Uvod

Urbanizacija, razvoj industrije in kmetijstva, hitro naraščanje prebivalstva so vzroki za vedno večjo potrebo po ohranitvi čistega okolja. Medtem ko je sanacija zraka in voda že napredovala, je saniranje onesnaženih zemljin še v začetkih, posebej v Sloveniji. Zemljina je najprej nosilec in posredovalec dejavnikov rasti za prisotno vegetacijo. Njene fizikalne in kemične lastnosti pa določajo še celo vrsto dodatnih funkcij v ekosistemu, namreč, sposobnost za pretvorbo, filtriranje in zadrževanje trdnih, tekočih in plinastih snovi. Škodljive snovi vplivajo na ravnotežje fizikalnih, kemičnih in bioloških procesov, na katerih temelji rodovitnost. Onesnaženje zemljin s težkimi kovinami, organskimi spojinami, derivati nafte itd. zmanjša število rastlinskih vrst, onesnaži rastline in povzroči sedimente in raztopine v podtalnici in površinskih vodah. Poseben problem so stara odlagališča in površine, na katerih so stali npr. metalurški predelovalni objekti, ki so potrebni očiščenja pred pozidavo (npr. problem radona v Idriji - vrtec zgrajen na deponiji pražilnice). Za saniranje zemljin imamo v principu naslednje možnosti:

- pustimo jih nedotaknjene in prepovemo aktivnosti
- prekrijemo jih z vodoprepustnim materialom
- izkopljemo zemljino in jo odložimo na posebno deponijo
- očistimo zemljino "in situ" ali v posebnih čistilnih napravah.

Zadnji primer je tesno povezan s postopki bogatjenja mineralnih surovin. Prednost postopka je v tem, da na eni strani dobimo uporabno zemljino in istočasno odstra-

nimo anorganske onesnaževalce. Če ta metoda ne zadošča, jo lahko dopolnimo z mikrobiološkimi metodami.

Proces čiščenja se prične z osvobajanjem delcev zemljin od adsorbiranih težkih kovin. To se izvaja ob dovajanju mehanske (atricija) ali tudi toplotne energije ob dovajanju različnih kemikalij. Sledi klasiranje, pri čemer je groba frakcija praviloma tako čista, da se lahko vrne ali uporabi. V fini frakciji in odpadni tehnološki vodi pa je zbrana večina onesnaževalcev in jo lahko obdelamo s flotacijo, pri čemer se je do sedaj večinoma uporabljala klasična pnevmatska flotacija¹. To pa je vsekakor tudi področje kolonske flotacije, ki dopušča natančno uravnavanje sistema tekoča faza / plinska faza.

2 Opis flotacije in flotacijske kolone

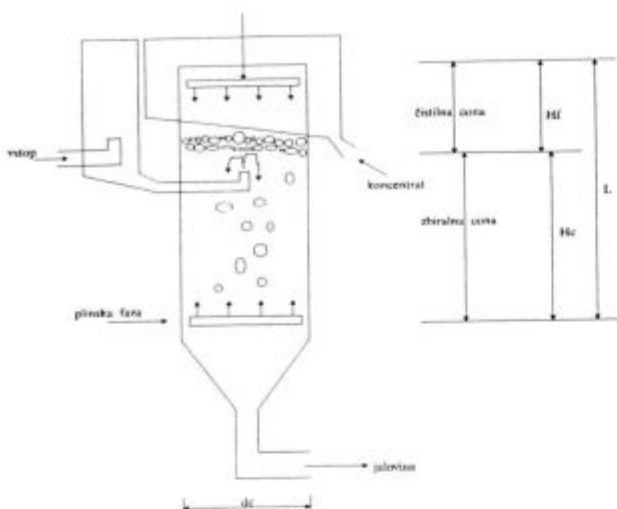
Flotacija je proces ločevanja in izločanja koristnih sestavin s selektivnim hidrofobiziranjem mineralnih zrn in njihovim vezanjem na zračne mehurčke. Flotiranje je odvisno od površinskih lastnosti (omočljivost, neomočljivost), ki jih lahko s procesi sorpcije flotacijskih reagentov spreminjamo.

V principu razlikujemo nekaj postopkov flotiranja:

- penilna flotacija
- aglomeracijska ali nosilna flotacija
- flotacija s filmom
- ionska flotacija (flotiranje ionskih raztopin - tudi odpadne vode, kjer ione vezemo na ionogene površinsko aktivne snovi).

Flotacijska kolona je operativna možnost, ki omogoči snovne prehode med plinsko in tekočo fazo oziroma transport trdne faze skupaj s plinsko fazo v obliki agregata zrno/mehurček na površino tekoče faze, kjer se oblikuje pena oziroma skorja.

¹ Mag. Andreja SEŠELJ, dipl.inž.rud.
FNT, Odd. za geotehnologijo in rudarstvo
1000 Ljubljana, Aškerčeva 12



Slika 1: Flotacijska kolona
Figure 1: Flotation column

Kolonska flotacijska celica je v osnovi cev, okrogle ali kvadratne oblike. Industrijske kolone so visoke od 5 do 15 metrov in premera do 2,5 metra - odvisno od materiala, ki ga flotiramo. Laboratorijske izvedbe imajo ponavadi isto višino, sestavljeno iz segmentov, premer pa je od 0,05 do 0,2 metra, torej lahko zanemarimo dejstvo, da se s povečanim premerom poveča aksialno premešanje. Skica flotacijske kolone je na **sliki 1**².

Proces flotiranja v flotacijski koloni se prične z uvajanjem flotacijske kali, ki teče navzdol proti odprtini za jalovino, nad katero se nahaja sistem za aeracijo. Od spodaj navzgor prihaja aerirana kal in v tej protitočni coni se izvrši kolizija med hidrofobiziranimi zrni in zračnimi mehurčki. Agregat zrno/mehurček se nato dviguje protitočno v čistilno cono, kjer s prho dovajamo vodo in v sloju pene ali skorje izvršimo dodatno čiščenje koncentrata. Ker se mehurčki z zrni dvigujejo protitočno, imamo veliko turbulenco, kar povzroči dodatno odstranjevanje ne dovolj hidrofobnih zrn, najfinejša hidrofilna zrna pa pridejo v peno le proporcionalno količini vode v peni².

3 Opis dela in rezultati

Poskusi flotiranja so potekali na laboratorijski koloni s frito (5-15 μm) kot aeratorjem plinske faze. Višina kolone je bila 700 mm in notranji premer 60 mm (volumen kolone je okoli 1600 ml).

V prvi fazi so bili narejeni poskusi flotiranja z umetno pripravljenimi vzorci odpadne vode, onesnaženimi z nekaterimi ioni težkih kovin (Pb, Zn, Cu, Fe).

Poskusi flotiranja so se izvajali pri različnih pogojih (pH, koncentracija zbirala, pretok, čas flotiranja). Kot zbiralo smo uporabili 0,1 M natrijev laurilsulfat (LAS). Za regulacijo pH pa smo uporabljali natrijev hidroksid (NaOH). Pretok zraka je bil bolj ali manj konstanten pri vseh poskusih, $Q=5-10$ l/h, ker smo že pri prvih poskusih

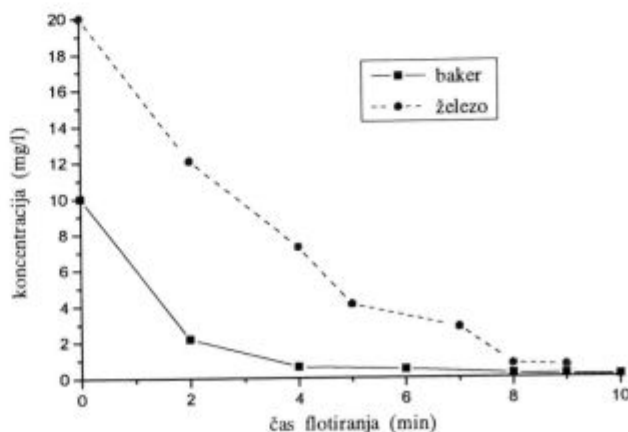
ugotovili, da spreminjanje pretoka ne vpliva bistveno na rezultate, seveda v normalnih mejah. Po končanem flotiranju smo določevali koncentracije kovin v preostali vodi v koloni z spektrofotometričnimi metodami, specifičnimi za posamezne kovine.

V naslednjih točkah podajamo nekaj rezultatov.

a) železo c_{Fe} (začetna koncentracija)	20 mg/l
MDK (za iztok v vodotoke) ³	2 mg/l
LAS	2 ml
pH	9
čas flotiranja	8-9 minut
koncentracija železa v "očiščeni vodi"	0,76 mg/l
b) baker c_{Cu} (začetna koncentracija)	10 mg/l
MDK (za iztok v vodotoke) ³	0,5 mg/l
LAS	1 ml
pH	10
čas flotiranja	10 minut
koncentracija bakra v "očiščeni vodi"	0,1 mg/l
c) svinec c_{Pb} (začetna koncentracija)	10 mg/l
MDK (za iztok v vodotoke) ³	0,5 mg/l
LAS	1 ml
pH	10
čas flotiranja	7-8 minut
koncentracija svineca v "očiščeni vodi"	0,1 mg/l
d) cink c_{Zn} (začetna koncentracija)	10 mg/l
MDK (za iztok v vodotoke) ³	2 mg/l
LAS	1 ml
pH	10
čas flotiranja	7-8 minut
koncentracija cinka v "očiščeni vodi"	0,14 mg/l

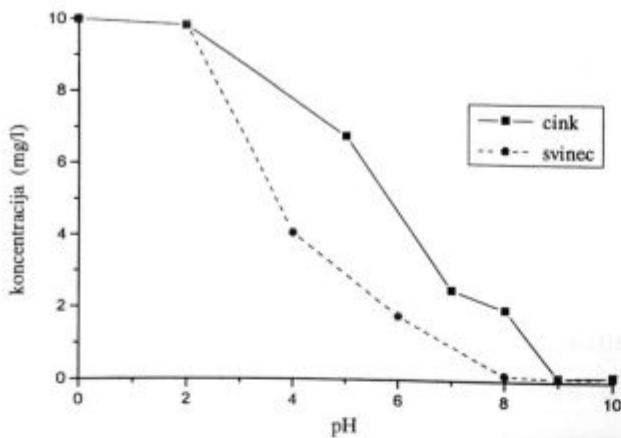
Rezultati kažejo, da nam je pri vseh štirih vzorcih uspelo znižati koncentracijo pod dovoljeno mejno koncentracijo (MDK) za iztok v vode.

Iz diagrama na **sliki 2** lahko ugotovimo, da se po 6 minutah izflotira 78,5% železa, po 8 minutah pa 96,2%. To pomeni, da je 8 minut flotiranja dovolj, da je koncentracija v očiščeni vodi (0,76 mg/l) pod dovoljeno koncentracijo. Pri bakru pa se po 4 minutah izflotira 94%



Slika 2: Odvisnost koncentracij železa in bakra v "očiščeni vodi" od časa flotiranja

Figure 2: Dependence of iron and copper concentration in clean water from flotation time



Slika 3: Odvisnost koncentracij svinca in cinka v "očiščeni vodi" od pH flotacijske kali

Figure 3: Dependence of lead and zinc concentration in clean water from pH

bakra, po 6 minutah pa 95,5% in koncentracija (0,45 mg/l) v očiščeni vodi je po 6 minutah flotiranja pod dovoljeno koncentracijo.

Diagram na **sliki 3** prikazuje, da je pri obeh elementih najbolj optimalen pH=8, saj pri tej vrednosti znižamo koncentracijo cinka in svinca ($c_{Zn}=1,94$ mg/l in $c_{Pb}=0,15$ mg/l) pod dovoljeno mejo.

Omenili smo že, da se prične proces čiščenja zemljin z drgnjenjem delcev - atricija, pri katerem dobimo očiščeno grobo frakcijo ter fino frakcijo - mulj, ki ga obdelamo s flotacijo. V fini frakciji imamo ponavadi večino onesnaževalcev, ki nastopajo v obliki finih trdnih delcev in tudi ionov težkih kovin, kar je posledica drgnjenja - desorpcije.

Za poskuse flotiranja smo izbrali kalcit z zgornjo mejo zrnatosti pri 100 μ m. Pripravili smo raztopine s točno določenimi koncentracijami ionov svinca in cinka. Vzorce kalcita smo namočili s pripravljenimi raztopinami (Pb, Zn, Pb+Zn) in spremljali adsorpcijo ionov težkih kovin v kalcit. Koncentracije so bile naslednje:

- svinec c_{Pb} 500 mg/kg (MDK 100 mg/kg)⁴
- cink c_{Zn} 1000 mg/kg (MDK 300 mg/kg)⁴

(MDK - maksimalna dopustna koncentracija v mg na kg suhe snovi)

Ugotovili smo, da se svinec adsorbira v 24 urah in cink v 7 dneh. Tako onesnažene vzorce kalcita smo uporabili za poskuse flotacije v laboratorijski koloni.

Narejene so bile tudi granulacijske analize (laserski analizator FRA) vstopnega materiala, izflotiranega materiala in tistega, ki je ostal v koloni po končanem flotiranju. Iz analiz smo ugotovili, da so se izflotirali najfinejši delci kalcita, medtem ko se grobi niso. Ob predpostavki, da so se ioni kovin adsorbirali ravno na najfinejše delce (velika specifična površina) pomeni, da smo flotirali ravno najbolj onesnažene delce.

4 Sklep

Glede na dosedaj opravljeno delo lahko rečemo, da so poskusi flotiranja onesnaženih vod dali precej dobre rezultate. Vsekakor bi bilo potrebno raziskati še primer neke dejanske (realne) onesnažene vode. Poskusi flotiranja z onesnaženim kalcitom kažejo na dobre rezultate, če upoštevamo teoretične predpostavke.

Omeniti moramo, da se bodo - glede na rezultate, dobljene na manjši laboratorijski koloni - nekateri poskusi flotiranja izvajali tudi na večji laboratorijski koloni, ki je postavljena v laboratoriju za mehansko procesno tehniko. Flotacijska kolona je sestavljena iz treh segmentov, ki ima skupno višino (L) 3 metre in notranji premer 0,155 m, ter z dotokom suspenzije na 2/3 skupne višine kolone. V kolono so vgrajene 4 frite z odprtiniami od 5 do 15 μ m. Izvajali bomo poskuse flotiranja z onesnaženim kalcitom in z dejanskim vzorcem zemljine, ki je bil vzet v bližini rudnika svinca in cinka v Mežici.

5 Literatura

- ¹ Hankel D.: Die Wirkung der Attrition im Lurgi-Decouterra Bodenaufbereitungsverfahren, *Aufbereitungs-Technik*, 33, 1992, 5, 257-266
- ² Finch J. A. & Dobby G. S.: *Column flotation*, Pergamon Press, 1989
- ³ *Uradni list Republike Slovenije*, št. 35, (5.VII.1996), str. 2961
- ⁴ *Uradni list SR Slovenije*, št. 6/90

Možnosti ugotavljanja velikosti napake in njene lege v materialu z ultrazvočno difrakcijo

Possibilities for Defect Dimension and Position Identification in Material with Ultrasonic Time-of-Flight Diffraction

B. Godec¹, A. Černe, M. Vončina, Č. Remec, IMT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Za oceno stanja materiala jeklenih konstrukcij uporabljamo neporušne preiskovalne metode, še posebno preiskave z ultrazvokom, ki v zadnjem času še pridobivajo na pomenu, saj novejša aparatura omogočajo izpis in s tem dokumentiranje rezultatov opravljenih preiskav. V prispevku je predstavljena metoda ultrazvočne difrakcije, ki izrablja difrakcijske valove, ki nastanejo na ostrem robu. Na osnovi časa prehoda ultrazvoka ob poznani hitrosti oddajnega in sprejemnega valovanja lahko izračunamo položaj konice razpoke. Laboratorijske preiskave so pokazale, da je z uporabo ultrazvočne difrakcijske metode možno določiti velikost in natančen položaj lege napake v materialu.

Ključne besede: neporušne preiskovalne metode, ultrazvočna preiskava, ultrazvočna difrakcija, razpoka

Nondestructive testing methods specially ultrasound examination are used to estimate the condition of material as steel construction. Today ultrasonic testing methods are becoming more important as testing equipment enables testing results to be copied out and documented. The ultrasound diffraction method which employs diffracter waves that appear on the sharp edge is presented in the paper. On the basis of the time of flight as well as known velocity of broadcasting and receiving of ultrasound the position of the top of the crack may be calculated. Laboratory examinations prove that it is possible to determine the precise dimension of cracks and the exact position of defects in material.

Key words: nondestructive testing methods, ultrasonic examination, time-of-flight diffraction, crack

1 Uvod

Do poškodb konstrukcij pogosto pride zaradi napak v materialu. Te lahko nastanejo že pri izdelavi jeklene konstrukcije, predvsem pa se pojavijo med eksploatacijo. Tako nastale razpoke v materialu povečujejo lokalne napetosti, ki privedejo do porušitve konstrukcije, in to pri obremenitvah, ki so brez razpok sprejemljive^{1,3}. Teoretična kritična velikost razpoke a_c je podana z enačbo³:

$$a_c = \frac{2WE}{\pi\sigma^2} \quad (1)$$

kjer je W lomno delo v J/m^2 , E elastični modul v N/mm^2 in σ uporabljena napetost v N/mm^2 . Spoznanja lomne mehanike in njeno upoštevanje pri oceni konstrukcij so pripeljala do razvoja kvantitativnih tehnik za določanje velikosti napak v materialu².

Pri neporušnih preiskavah stanja materiala največ uporabljamo konvencionalne ultrazvočne preiskave, predvsem impulzno ultrazvočno metodo. Ta temelji na amplitudi in vrsti signala, ki se vrne od defekta v ultrazvočno napravo. V praksi pa napake niso vedno orientirane točno pravokotno na ultrazvočni snop, ker pa so prisotni tudi drugi signali, ki nastanejo zaradi difuznega sipanja od površine razpoke, in zaradi difrakcije od robu

razpoke, lahko odkrijemo napake z neugodno orientacijo.

Cilj naše raziskave je bila osvojitve ultrazvočne difrakcijske metode, kjer se za natančno določitev razpoke direktno izrablja pojav difrakcijskih valov.

2 Ultrazvočno valovanje

Ultrazvočno valovanje je mehansko valovanje, ki ga tvorijo nihanja ali vibracije atomskih ali molekulskih delov substance okoli ravnotežnega položaja teh delcev^{1,4,5,11}.

Ultrazvočne preiskovalne metode so zelo razširjene za določanje in karakterizacijo notranjih in površinskih napak v konstrukcijskih materialih, kakor tudi za meritve debeline in stopnje korozije in tudi, vendar redkeje, za določanje fizikalnih lastnosti, strukture, velikosti zrn in elastičnih karakteristik^{1,2}.

Pri ultrazvočni preiskavi pošljemo v material snop visokofrekvenčnih zvočnih valov. Ti potujejo skozi material, pri tem izgubljajo energijo in se na vmesnih površinah odbijejo. Odbiti val se prikaže na zaslonu, tega analiziramo in določimo prisotnost in lokacijo razpok in drugih nepravilnosti v materialu^{1,11}.

Najbolj razširjena je ultrazvočna pulzna metoda, ki ima kot kvantitativna tehnika veliko omejitev, saj je podvržena odklonom zaradi faktorja spojitve, odboja in kota ali vrste defekta. Zato v zadnjem času veliko delajo pri uvajanju tehnik, ki temeljijo na času prehoda ultrazvočnega valovanja^{2,5}.

¹ Mag. Boštjan GODEC, dipl.inž.
Inštitut za metalne konstrukcije
1115 Ljubljana, Mencingerjeva 7

Za preiskave z ultrazvokom uporabljamo frekvence od 50kHz pa do 20MHz, kar je odvisno od vrste preiskave in od kvalitete in vrste preiskovanega materiala.

Poznamo več vrst ultrazvočnega valovanja: longitudinalno, transverzalno, površinsko "plazeče" in Rayleigh-ovo. Za razliko od zraka, kjer se lahko širijo samo longitudinalni valovi, pa v trdnih snoveh lahko nastopajo tudi transverzalni valovi, kar pomeni, da smer valovanja ni nujno enaka smeri nihanja delcev.

Pri longitudinalnem valovanju delci nihajo v smeri njegovega širjenja. Hitrost longitudinalnih valov je:

$$c_1 = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1-\mu}{1+\mu}[1-2\mu]} \quad (2)$$

kjer je μ - Poissonova konstanta, ρ - gostota materiala v kg/m^3 . C_1 je za jeklo 5.900 m/s.

Transverzalni valovi lahko nastanejo samo v tekočinah in trdnih telesih. Delci nihajo v pravokotni smeri glede na širjenje valovanja. Valovanje se širi s strižnimi silami med atomi. Hitrost transverzalnih valov je:

$$c_2 = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{2(1+\mu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3)$$

C_2 je za jeklo 3230 m/s.

Površinski valovi so kombinirano valovanje, podobno transverzalnemu, ki nastane na površini preiskovanega materiala in jih včasih imenujemo tudi plazeče valovanje. Rayleigh-ovo valovanje pa je omejeno na površino in ima amplitudo, ki je dušena eksponentialno glede na razdaljo od površine. Hitrost površinskih valov je:

$$c_3 = \frac{0,87+1,12\mu}{1-\mu} \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{2(1+\mu)}} \quad (4)$$

Rayleigh-ovi valovi potujejo po površini s hitrostjo, jasno ločeno od hitrosti valovanja v samem materialu. Ta hitrost je približno 92% hitrosti transverzalnega valovanja.

Pri prehodu ultrazvočnega valovanja iz enega materiala v drugega pod kotom, ki ni 90° , pride do loma oz. odklona od prvotne smeri širjenja valovanja. Za vse oblike valov so značilni: odboj, lom in difrakcija. Odbojni kot valovanja je enak vpadnemu. Valovanje se lomi na meji materialov, katerih zvočna hitrost je različna, po naslednji enačbi:

$$\frac{\sin \alpha_e}{\sin \alpha_d} = \frac{c_1}{c_2} \quad (5)$$

kjer je α_e - vpadni kot, α_d - lomni kot, c_1 - hitrost valovanja v prvem mediju in c_2 - hitrost valovanja v drugem mediju.

3 Ultrazvočna difrakcija

Ultrazvočna difrakcija je pojav, ki nastane, ko ultrazvočni valovi zadenejo na prekinitev lastnosti materiala in se na tej prekinitvi razpršijo. Na robovih te pre-

kinitve se bodo valovi uklonili. Seveda pa je tudi energija tako uklonjenih valov ustrezno manjša. Postopek primerjamo z nam dobro znanim primerom pri uklonu svetlobe. Če postavimo oviro v svetlobni tok točkastega izvira, se nekaj svetlobe ukloni tudi v senco te ovire zaradi difrakcije svetlobe. Efekt difrakcije svetlobe na tankih razpokah pa je slabo ločljiv prav zaradi kratke valovne dolžine svetlobe. Ker pa je valovna dolžina ultrazvoka reda velikosti milimetra, je tudi opazovanje tega efekta veliko lažje.

4 Eksperimentalno delo

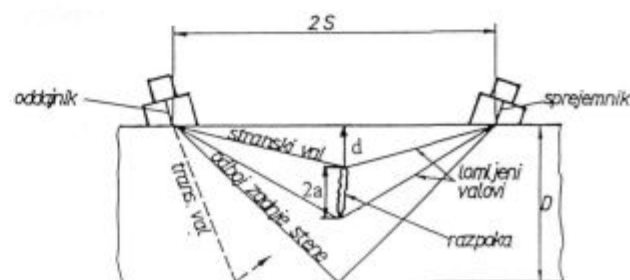
Uporabo difrakcijske ultrazvočne metode ("time-of-flight diffraction") smo preiskovali v laboratorijskih razmerah na preiskovalnih, v katere smo umetno vnesli razpoke.

Osnova je postavitve ultrazvočnih glav, kot je prikazano na **sliki 1**. Ena od glav rabi kot oddajnik, druga pa kot sprejemnik ultrazvočnih valov. Kot glave je tako izbran, da dobimo poševne longitudinalne valove v materialu. Seveda dobimo v materialu tudi transverzalne valove, vendar je hitrost širjenja skoraj dvakrat počasnejša kot pri longitudinalnih, tako da ne motijo. Iz registriranih časov izračunamo položaj razpoke. Potrebno je poznati debelino preiskovanega materiala. V splošnem velja, da pri večjem razmiku ultrazvočnih glav pregledujemo večje globine, medtem ko pri manjši razdalji med glavami kontroliramo manjše. Prednost te metode je, da je amplituda difraktiranih valov le malo odvisna od naklona razpoke.

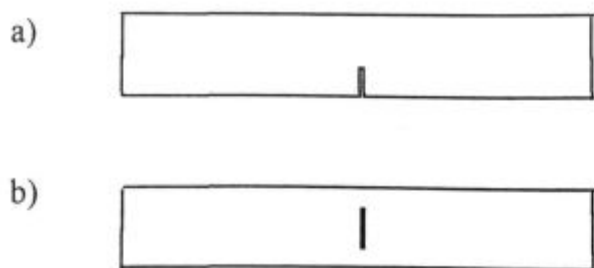
4.1 Izdelava preiskovalcev

Osnovni material, iz katerega smo izdelali preskusne etalone, je bilo drobnozrnato nizkoogljeno jeklo Č.0361. Zaradi odstranitve možnosti napak, ki bi se lahko pojavile v preiskovalnih etaloni, smo material najprej pregledali z radiografsko metodo. Prav tako pa smo ga preiskali na dvoplastnost. Pri tako majhnih energijah valovanja, kot je to pri difraktiranem ultrazvočnem valu, je zelo pomembno, da na poti difraktiranega vala od konice razpoke pa do sprejemne ultrazvočne glave ni večjih ovir.

Za preiskavo smo pripravili dve vrsti preskusnih etalonov. V prvo skupino spadajo tisti, kjer poteka razpoka globine 3 do 10 mm in širine 0,25 do 2 mm s površine v



Slika 1: Ultrazvočna difrakcijska metoda



Slika 2: a) skica preskušanca z zarezo v sredini in b) skica preskušanca z zarezo, ki izhaja iz površine

Figure 2: a) specimen sketch with the notch in the middle and b) specimen sketch with the notch coming out from the surface

notranjost. V drugo skupino pa spadajo etaloni, pri katerih smo simulirali razpoke v sredini materiala. Velikost razpoke smo pri tem variirali med 5 in 30 mm (slika 2).

4.2 Vpliv stanja površine

Akustični spoj ultrazvočne glave s površino preiskovanega materiala je eden važnejših faktorjev pri preiskavah z ultrazvokom. To je še posebno pomembno pri preiskavah z ultrazvočno difrakcijo, ker je energija difraktiranega vala zelo majhna glede na celoten energijski potencial ultrazvočnega snopa. V tabeli 1 so navedeni podatki s koliko ultrazvočne energije se lahko prenese iz vibratorja ultrazvočne glave v material, glede na stanje površine preiskovanega materiala, če pri tem ne upoštevamo izgub, nastalih s kontaktnim sredstvom.

Tabela 1: Prenos ultrazvočne energije v % glede na spoj

STANJE POVRŠINE	UČINKOVITOST SPOJA (%)
strojna obdelava (brušenje)	100
ročna brusilka	76
brušeno toda korodirano	70
korodirano z jamicami (pitting)	48

4.3 Izračun velikosti in globine razpoke

Za izračun geometrije napake (razpoke) v materialu moramo poznati debelino (H) materiala, hitrost potovanja ultrazvoka v tem materialu (C) in razdaljo med sprejemno in oddajno ultrazvočno glavo ($2S$). Ob predpostavki, da je razdalja med sprejemno in oddajno ultrazvočno glavo konstantna in da je razpoka na sredini med obema ultrazvočnima glavama, lahko zapišemo:

$$t_L = \frac{2S}{C} \quad (6)$$

$$t_1 = \frac{2\sqrt{s^2 + d^2}}{C} \quad (7)$$

$$t_2 = \frac{2\sqrt{s^2 + (d+2a)^2}}{C} \quad (8)$$

$$t_{zS} = \frac{2\sqrt{s^2 + H^2}}{C} \quad (9)$$

pri čemer je t_1 čas ultrazvočnega prehoda od vrha razpoke, bližje površini, in t_2 čas ultrazvočnega prehoda z nasprotnega vrha razpoke, t_{zS} je čas odboja od zadnje stene, t_L pa čas za plazeči val. Če zgornje enačbe nekoliko preuredimo, dobimo, da je vrh razpoke od zgornje preiskovane površine oddaljen:

$$d = \frac{1}{2} \sqrt{C^2 t_1^2 - 4S^2} \quad (10)$$

in da je razpoka dolga:

$$2a = \frac{1}{2} \sqrt{C^2 t_1^2 - 4S^2 - d} \quad (11)$$

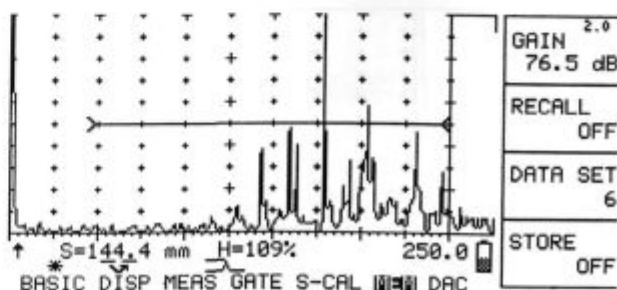
4.4 Preskusi z ultrazvočnimi glavami za longitudinalno valovanje

Parametre ultrazvočnih glav smo določili na osnovi literaturnih podatkov. Odločili smo se za uporabo serijskih ultrazvočnih glav z zelo majhnim časom iznihovanja (α -glave), da bi s tem na kar najmanjšo mero zmanjšali mrtvo cono in bližnje področje. Uporabili smo glave z delovno frekvenco 5 MHz. V literaturi se za najprimernejše delovne kote navajajo različni podatki. Mi smo izbrali dva izmed njih, in sicer 45° in 70° v jeklu.

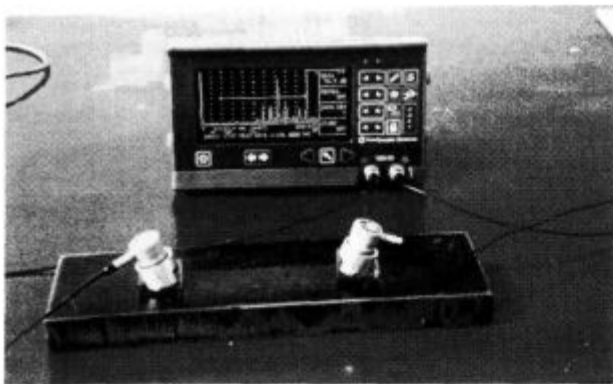
Da bi dobili ustrezen kot longitudinalnega valovanja v jeklu, smo izdelali kline iz pleksi stekla tako, da transverzno valovanje prehaja v jeklo pod željenim kotom in da sočasno nastalo transverzno valovanje povzroča čim manj motečih signalov.

Preiskave so pokazale, da pri taki izvedbi pleksi klina nastane veliko motečih signalov. Poleg longitudinalnega vala se pojavita še transverzalni in površinski val. Pri odboju od konice razpoke in od zadnje stene pa pride še do pretvorbe ene vrste valovanja v drugo, kar da kar nekaj motečih signalov na zaslonu ultrazvočnega aparata. Tako je težko iz množice signalov ločiti difraktirani val, ki nastane na konici razpoke, zaradi njegove veliko manjše zvočne energije (slika 3).

Da se izognemo vsem motečim vplivom, je potrebno izdelati tak pleksi klin, ki premakne moteča valovanja stran od longitudinalnega vala, ali pa jih duši v taki meri, da niso več moteča.



Slika 3: Prikaz motečih signalov na zaslonu ultrazvočnega aparata
Figure 3: Record of disturbed signals on the screen of ultrasound apparatuses



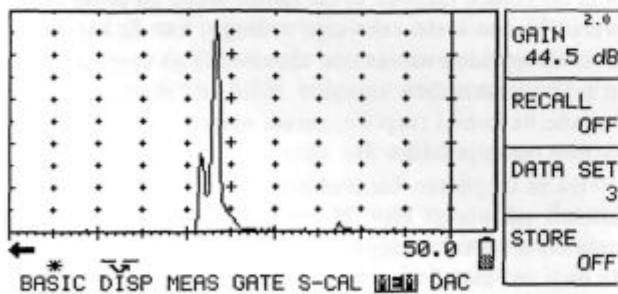
Slika 4: Fotografija postopka dela z glavami za longitudinalno valovanje

Figure 4: Photography of work method with longitudinal heads

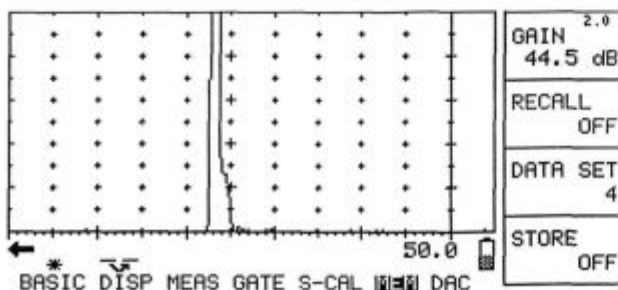
4.5 Preskusi z ultrazvočnimi glavami za transverzalno valovanje

Metodo ultrazvočne difrakcije smo preiskusili tudi s klasičnimi, serijskimi ultrazvočnimi glavami z delovnimi frekvencami 2 MHz in 4 MHz ter koti 45° in 70° v jeklu. Na **sliki 5** je prikazan izpis ultrazvočnega signala na mestu razpoke (a) in tam, kjer ni razpoke (b). Na mestu, kjer je v materialu razpoka, se difraktirani val jasno loči od večjega signala odboja od zadnje stene. Tam, kjer ni razpoke, smo dobili signal odboja od zadnje stene. Ta signal se je povečal, ker ni bilo izgub zaradi difrakcije.

Pri delu s transverzalnimi glavami smo ugotovili moteč element površinskega-plazečega valovanja, ki je velik, v kolikor je razpoka v materialu globoko pod površino. Če pa je razpoka blizu površine ali celo odprta



a) Na mestu razpoke



b) Na mestu brez razpoke

Slika 5: Izpis ultrazvočnega signala
Figure 5: Record of ultrasound signal

na površino, pa je moteči vpliv plazečega valovanja veliko manjši. Preiskave s to vrsto valovanja so dale boljše rezultate kot z longitudinalnimi glavami, ker ni toliko motečih valovanj in je difraktirani val lažje razločiti od drugih signalov.

Iskanje in določanje velikosti razpoke na etalonih z napako v sredini so dale pozitivne rezultate. Izkazuje se, da jo je možno detektirati, če sta začetek in konec razpoke več kot 5 mm pod površino. Točnost izmerjene velikosti pa je odvisna od:

- točnosti nastavitve razdalje med sprejemno in oddajno glavo
- kakovosti stika sprejemne in oddajne glave z delovno površino preskušanca
- delovnega kota uporabljenih ultrazvočnih glav
- delovne frekvence

5 Sklep

Raziskava je pokazala, da je možno z obstoječo ultrazvočno opremo in prirejenimi ultrazvočnimi glavami pri uporabi ultrazvočne difrakcijske metode zaznati napako v materialu in pri tem istočasno določiti njeno velikost in lego. Metoda je bila preskušena v laboratorijskih razmerah z ročno tehniko na simuliranih vzorcih, v katere so bile umetno vnesene napake.

Izkazalo se je, da razpok, ki so odprte proti površini in so globoke manj kot 12 mm, ni mogoče preiskati s kombinacijo glav s kotom 45° v jeklu. Prav tako ne moremo odkrivati globine napak enakega tipa s 70° glavami, če je globina napake manjša od 5 mm. Obe omejitvi nam narekuje konstrukcija ultrazvočnih glav. Preiskave, narejene z ultrazvočnimi glavami za longitudinalne valove, niso dale pričakovanih rezultatov zaradi težav pri izdelavi pleksi klinov za te glave. Preveliko in premočno moteče valovanje transverzalnega in površinskega valovanja zakriva relativno šibke signale difraktiranih valov. To se da odpraviti s posebnimi klini iz pleksi stekla, ki dajejo čisto longitudinalno valovanje.

Pri praktičnem delu s samo enim parom ultrazvočnih glav se je pokazalo, da je izredno težko doseči enakomeren nivo kontakta sprejemne in oddajne glave v meji 6dB. To pa nam ne zagotavlja zadosti natančnega določevanja velikosti razpoke. Doseči bi morali vsaj nivo 2dB, za kar pa bi bilo potrebno narediti poseben manipulator, ki bi zagotovil enake pogoje kontakta za obe ultrazvočni glavi.

Pri uporabi te metode v praksi bo nujno potrebno razviti manipulator, ki bo skrbel za ohranjanje točne razdalje med sprejemno in oddajno ultrazvočno glavo. Samo en par ultrazvočnih glav ne omogoča točne določitve velikosti napake (razpoke), za to bi potrebovali vsaj tri do štiri pare v kombinaciji 45° , 60° in 70° .

6 Literatura

¹ Metal Handbook - Vol. 17: Nondestructive testing, 9th Edition AMS, International, 1991

- ² K. Date, H. Shimada, N. Kenaga, Crack height measurement-an evaluation of the accuracy of ultrasonic timing methods, *NDT International*, 15, 1982, 315-319
- ³ J. P. Charlesworth, J. A. G. Temple, *Engineering Applications of Ultrasonic Time-of Flight Diffraction*, 1989
- ⁴ P. Carter, Experience with the time-of-flight diffraction technique and an accompanying portable and versatile ultrasonic digital recording system, *British Journal of NDT*, 1984, September, 354-361
- ⁵ G. J. Curtis, B. M. Hawker, Automated time of-flight studies of the defect detection trial plates 1 and 2, *British Journal of NDT*, 1983, September, 240-248
- ⁶ M. G. Silk, B. H. Lindigton, The potential of scattered or diffracted ultrasound in the determination of crack depth, *NON-destructive testing*, 1975, June, 340-342
- ⁷ A. Hess, C. Toma, Möglichkeiten der Risstiefenbestimmung mit Ultraschall nach dem Rissspitzenverfahren, *Materialprüf*, Nr. 10, 340-342
- ⁸ M. G. Silk, B. H. Lindigton, An evaluation of single probe bulk-wave time-delay techniques in sizing cracks in steel, *NDT International*, 1977, June, 129-134
- ⁹ A. Černe, M. Vončina, Meritve globine razpoke z metodo ultrazvočne difrakcije, 2. slovenski dnevi jeklenih konstrukcij, Zbornik, Ljubljana 1995, 277-285
- ¹⁰ M. Vončina, Uporaba sodobnih neporušnih preiskav na napravah termoenergetskih objektov, 1. slovenski dnevi jeklenih konstrukcij, Zbornik, Ljubljana 1994, 142-150
- ¹¹ J. Kraukrämer, *Ultrasonic testing*, 3rd Edition, Springer Verlag, Berlin, 1983

Vpliv toplotne obdelave na statično nosilnost kotalnega stika

The Influence of Heat Treatment on Static Load Carrying Capacity of Rolling Contact

K. Drobnič, MGA Nazarje
I. Prebil, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Utrjevanje tečine kotalnega ležaja vrtljive zveze zvišuje odpornost tečine proti obrabi in vtiskovanju kotalnih elementov vanjo. Glede na tehnološki postopek izdelave ležajnih obročev tečino primerno utrdimo z lokalno toplotno obdelavo. S tem dosežemo po preseku ležajnega obroča takšno mikrostrukturo materiala, ki zagotavlja na površini tečine visoko statično nosilnost kotalnega stika, hkrati pa se ohrani globalna elastičnost in lastnost dobre mehanske obdelovalnosti materiala vrtljive zveze. Na zakaljenih ležajnih obročih iz ogljikovega in krom-molibdenovega legiranega jekla sta bili hkrati analizirana mikrostruktura in preverjena nosilnost kotalnega stika. Rezultati analize materialov in meritev nosilnosti potrjujejo smiselnost uporabe tehnologije indukcijskega kaljenja pri utrjevanju tečine, kot tudi opozarjajo na možne napake, ki pri tem nastanejo. Kalilne razpoke, zgornji bainit, podhlajeni avstenit in pretanka kaljena plast zmanjšujejo nosilnost tečine. Končna porušitev tečine se izrazi s površinskimi razpokami in vsedom kaljene plasti v mehkejši osnovni material.

Ključne besede: vrtljiva zveza, kotalni stik, kotalni element, površinsko utrjena tečina, statična nosilnost kotalnega stika, kaljenje, martenzitna mikrostruktura, trdota kaljene plasti, globina kaljene plasti

Hardening of the rotational connection bearing raceway increases the resistance of the bearing against wear and impression of the rolling elements. The raceway is hardened using heat treatment locally, considering the technological process of the bearing ring manufacture. In this way the ring surface has a microstructure providing a high static carrying capacity of the rolling contact, and in the same time retaining the global elasticity and good machining properties of the rotational connection material. The microstructure analysis and carrying capacity of the rolling contact have been carried out on hardened bearing rings made of carbon and chrome-molybdenum alloyed steel. The results of the material analysis and carrying capacity measurements confirm the suitability of the use of induction hardening for the raceway hardening, and also show the possible errors that can emerge in the process. Hardening cracks, upper bainite, supercooled austenite, and excessively thin hardened layer decrease the carrying capacity of the raceway. The final breakdown of the raceway shows as surface cracks, and deep impressions of the hardened layer in the softer base material.

Key words: rotational connection, rolling contact, rolling element, surface hardened raceway, static carrying capacity of the rolling contact, hardening, martensitic microstructure, hardness of the hardened layer, depth of the hardened layer

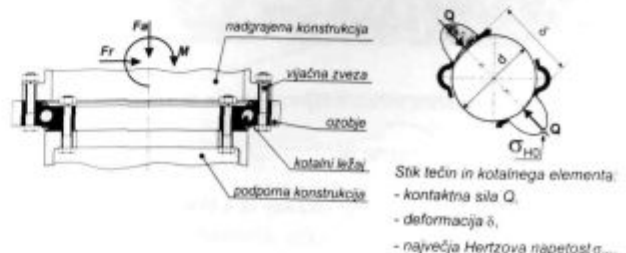
1 Uvod

Vrtljiva zveza je strojni sestav, ki omogoča relativno vrtenje dveh konstrukcijskih sklopov in prenaša rezultirajočo kombinacijo zunanjih obremenitev (aksialne in radialne sile ter prevrtni moment). Osnovni elementi sestava (slika 1) so: kotalni ležaj, vijajna zveza in pogosto ozobje, ki je integrirano na zunanjem ali notranjem obroču kotalnega ležaja.

Material za izdelavo vrtljive zveze mora imeti zato takšno mikrostrukturo in mehanske lastnosti, ki omogočajo krivljenje in varjenje gredic v obroč, mehansko obdelavo tečine, ozobja in pritrtilnih izvrtin in ki z ustrezno lokalno toplotno obdelavo tečine daje zadostno nosilnost in odpornost materiala proti vtiskovanju kotalnih elementov v tečino. Lastnosti primernih materialov odstopajo od lastnosti standardnih ležajnih jekel^{1,2}, za katere so bili v preteklosti določeni in standardizirani parametri nosilnosti kotalnih stikov^{3,4}. Zaradi tega so določitev teh parametrov in preverjanje meril za nosilnost možni le na osnovi preizkušanja.

2 Priprava in analiza preizkušancev

Na temelju zahtev po tehnoloških in mehanskih lastnostih sta bili za izdelavo preizkušancev izbrani podevtektoidni jekli za poboljšanje: ogljikovo C45 ter s kromom in molibdenom legirano jeklo 42CrMo4. Iz gredic sta bila s krivljenjem in varjenjem izdelana ležajna obroča. Polkrožna ležajna tečina je bila po obodu obroča odsekoma indukcijsko zakaljena⁵ s spremenljivimi parametri kaljenja (frekvenca generatorja, gostota moči, čas segrevanja, oddaljenost induktorja od površine kaljenja, vrsta hladilnega sredstva, hitrost ohlajanja,...). Vzrok za enakomerno kaljenje po odsekih je bil v iskanju vpliva

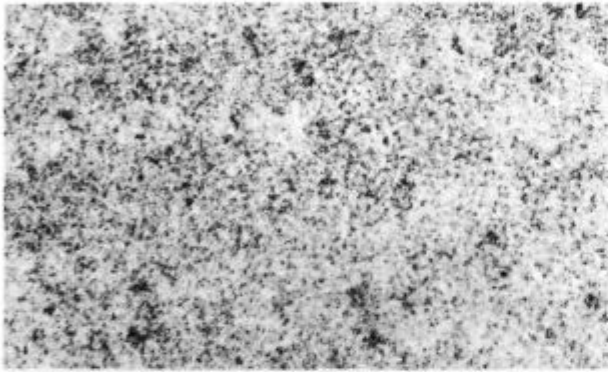


Slika 1: Elementi vrtljive zveze in kotalni stik
Figure 1: Elements of the rotational connection and rolling contact

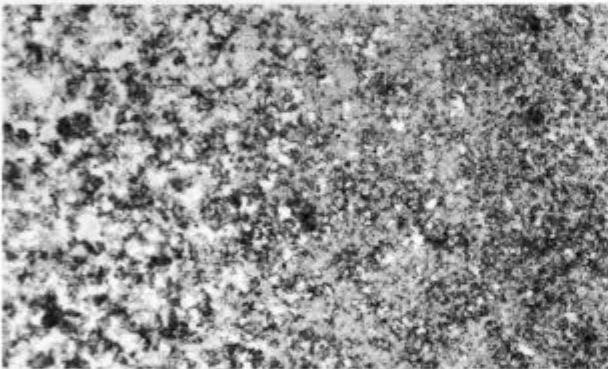
¹ Mag. Katarina DROBNIČ, dipl.inž.
Mali gospodinjstvi aparati d.o.o.
3331 Nazarje, Savinjska c. 30

posameznih parametrov kaljenja pri danem materialu na debelino in trdoto kaljene plasti tečine ter od tega odvisno nosilnost statične točkovne obremenitve tečine in kotalnega elementa kroglice. Analiza mikrostrukture tečine obeh obročev po indukcijskem kaljenju je dala pričakovane rezultate (slika 2): na površini martenzit, ki z globino prehaja v bainit in v osnovno žarjeno mikrostrukturo jekla.

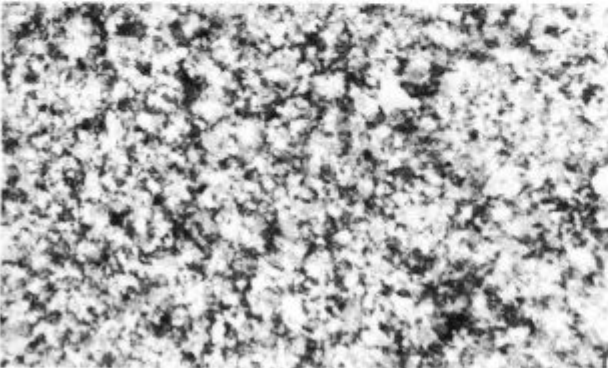
Pri analizi mikrostrukture so bile na posameznih mestih opažene značilne in najpogostejše napake kalje-



a



b



c

Slika 2: Mikrostruktura tečine ležajnega obroča iz 42CrMo4

- a) martenzit
- b) prehod iz bainita v osnovo in
- c) osnovno žarjeno jeklo

Figure 2: Microstructure of the raceway of a bearing ring made from 42CrMo4

- a) martensite
- b) transition from bainite to basic steel
- c) basic heat treated steel

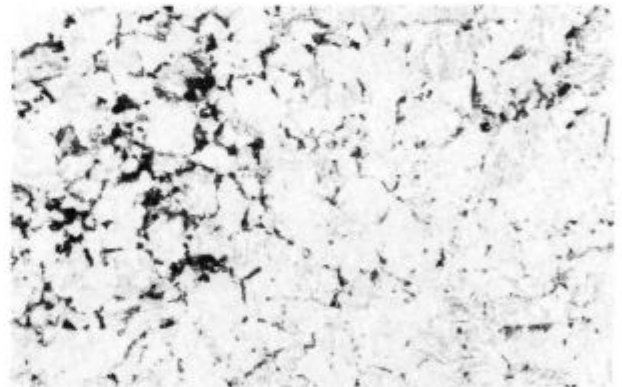
nja, ki so posledica prehitrega ohlajanja (slika 3). Zgornji bainit, ki se izloča na kristalnih mejah martenzita, povečuje krhkost materiala. Kalilna razpoka, ki poteka s površine tečine v jedro ležajnega obroča po mejah kristalov, pomeni začetno razpoko v materialu⁶.

3 Preizkušanje statične nosilnosti kotalnega stika

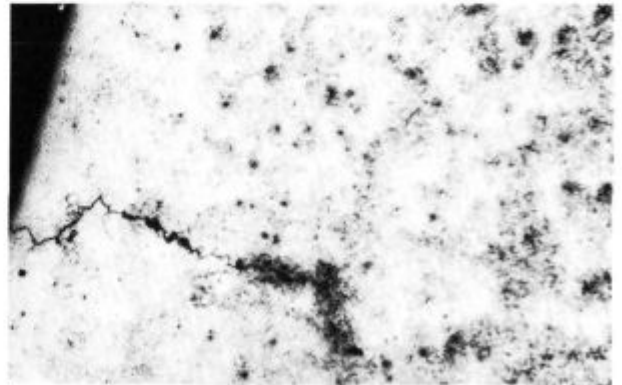
Vzrok za nastanek poškodb na ležajnih tečinah pri vrtljivih zvezah so v večini primerov prevelike statične obremenitve in utrujanje materiala^{7,8}. Prevelike statične obremenitve v mirovanju povzročajo plastične deformacije teles v stiku, zlasti tečine, kar pa ne zagotavlja več enakomernega gibanja kotalnega elementa po njej. Poškodbe, ki so posledica preplitvo in premeško kaljenih ležajnih tečin, se kažejo s podpovršinskimi razpokami v osnovnem materialu pod utrjeno plastjo in pri obratovanju vrtljive zveze rastejo proti površini tečine. Na osnovi spremljanja oblik poškodb sta bili postavljeni glavni merili za določanje statične nosilnosti kotalnega stika.

3.1 Merilo dopustne plastične deformacije

Merilo dopustne plastične deformacije^{4,9} določa dopustno velikost statične obremenitve na mirujočem leža-



a



b

Slika 3: Napake kaljenja zaradi nepravilnega hlajenja

- a) nastanek zgornjega bainita pri C45
- b) kalilna razpoka na tečini

Figure 3: Hardening faults caused by incorrect cooling

- a) emergence of upper bainite in C45
- b) hardening crack on the raceway

ju, to je na njegovem najbolj obremenjenem kotalnem elementu, z obremenitvijo, pri kateri se v stiku pojavi plastična deformacija velikosti 0,01% premera kotalnega elementa (1). Merilo velja predvsem za prekaljene ležajne obročje iz standardnega ležajnega jekla z visoko površinsko trdoto tečine (nad 63,5 HRC) in upošteva plastično utrjanje materiala.

$$\delta_{\text{all}} = 10^{-4}d \quad (1)$$

δ_{all} - skupna deformacija kontakta (mm)
 d - premer kotalnega elementa (mm)

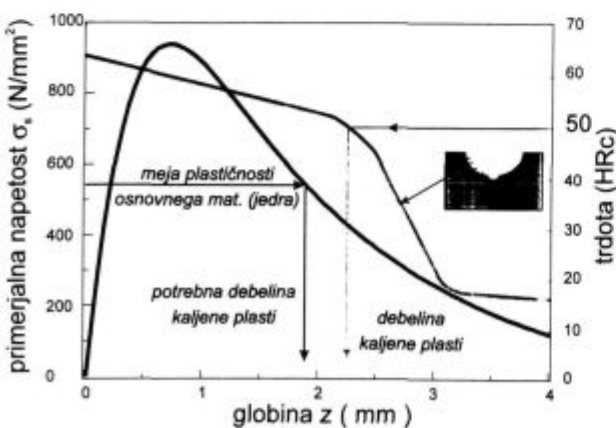
3.2 Merilo dopustne podpovršinske napetosti na meji kaljene plasti

Merilo dopustne podpovršinske napetosti na meji kaljene plasti³ zahteva, da primerjalna podpovršinska napetost po hipotezi največjih strižnih napetosti na meji kaljene plasti ne preseže meje plastičnosti osnovnega materiala - jedra, da se torej poškodbe ne bodo pojavile (slika 4). Meja kaljene plasti je določena z razdaljo od površine tečine, na kateri se trdota kaljene plasti ne zmanjša pod 50 HRC. To pomeni, da mora biti kaljena plast za zahtevano obremenitev ustrezno debela in trda. Pomanjkljivost tega merila je v omejitvi izračuna po Hertz v elastičnem območju homogenega in izotropnega materiala in neupoštevanju plastičnega utrjevanja materiala^{10,11,12}.

3.3 Preizkušanje in analiza rezultatov

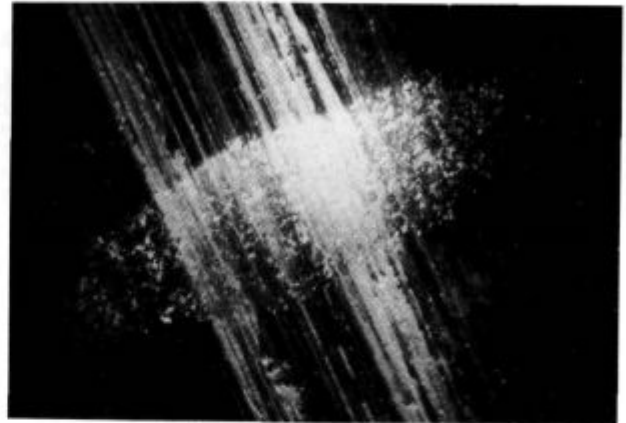
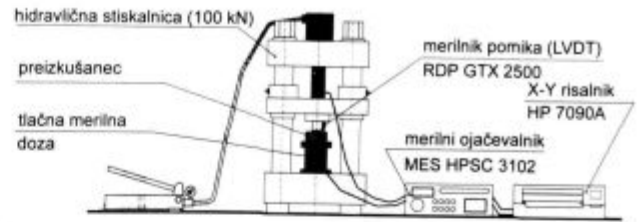
Na osnovi teh spoznanj so bile pri znanih lastnostih kaljene plasti na preizkuševališču (slika 5), ki je omogočalo osnosimetrično obremenjevanje in sočasno spremljanje deformacije stika, izvedene meritve odvisnosti deformacije stika od obremenitve preizkušanja.

Po opravljenih meritvah na odseku enakomerno zakaljene tečine z zaporednimi, stopenjsko rastočimi obremenitvami je bil narisana diagram spreminjanja velikosti deformacije od obremenitve. Na sliki 6 sta pred-



Slika 4: Padec trdote v kaljeni plasti in primerjalna podpovršinska napetost pri Hertzovem stiku

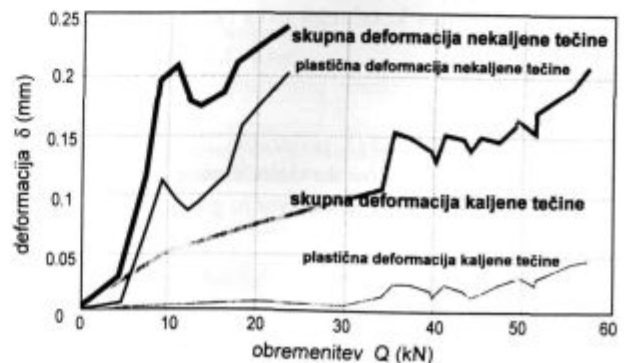
Figure 4: Decrease of hardness in the hardened layer and comparative sub-surface stress in the Hertz contact



Slika 5: Preizkuševališče za določanje nosilnosti kotalnega stika in fotografija naležne površine

Figure 5: Test stand for the determination of the rolling contact carrying capacity and a photograph of the contact surface

stavljena skrajna primera: obremenjevanje nekaljene, surove tečine in toplotno obdelane, kaljene tečine. Diagrama sta v obeh primerih podobna: pri manjših obremenitvah skupna deformacija stika s silo raste in se po razbremenitvi v celoti povrne v začetno stanje. Preseganje elastične meje materiala se kaže z naraščanjem plastične deformacije stika. V območju utrjevanja materiala rast plastične deformacije nekoliko zastane, nato pa začne progresivno rasti. Glede na takšno obliko rasti trajne deformacije je bila na mestu, kjer krivulja prehaja iz elastičnega območja deformacije v plastično utrjevanje materiala, določena kritična sila statičnega obremen-



Slika 6: Diagram deformacije stika v odvisnosti od obremenitve in lastnosti kaljene plasti pri 42CrMo4

Figure 6: Contact deformation as a function of load and hardened layer properties in 42CrMo4

jevanja za posamezno kvaliteto kaljene plasti. Primerjava krivulj velikosti trajne deformacije pri posamezni obremenitvi, pri kateri nastopi plastično utrjevanje materiala, kaže vpliv kaljene plasti na dopustno obremenitev. Dopustna meja obremenjevanja pri enakih trajnih deformacijah je višja, če je tečina površinsko globlje toplotno utrjena.

Na osnovi meritev odvisnosti deformacije stika in velikosti stične površine¹³ od obremenitve sta bila z numeričnim programom GoldHorn¹⁴ izpeljana preleminarna izkustvena izraza za velikost stične površine (2) in kritično statično obremenitev kotalnega stika (3), ki upoštevata lastnosti osnovnega materiala (E , ν in $\sigma_{0.2}$), lastnosti kaljene plasti tečine (h in HV) in geometrijo kotalnega stika (d , S , k):

$$a = e^{-4.504} \left(\frac{E}{E_n}\right)^{-0.168} \left(\frac{\nu}{\nu_n}\right)^{-1.7 \cdot 10^{-13}} \left(\frac{\sigma_{0.2}}{\sigma_{0.2n}}\right)^{20.359} \left(\frac{HV}{HV_n}\right)^{0.018} h^{-0.039} \left(\frac{d}{d_n}\right)^{13.045} S^{-11.181} k^{0.573} Q^{0.286} \quad (2)$$

in

$$Q_{kr} = e^{1.549} \left(\frac{E}{E_n}\right)^{0.058} \left(\frac{\nu}{\nu_n}\right)^{-9.7 \cdot 10^{-13}} \left(\frac{\sigma_{0.2}}{\sigma_{0.2n}}\right)^{-3.645} \left(\frac{HV}{HV_n}\right)^{-0.029} h^{-0.141} \left(\frac{d}{d_n}\right)^{-18.702} S^{14.091} k^{1.7} \quad (3)$$

Spremenljivke in njihove normirne vrednosti so:

- a - velikost polosi kontaktne elipse (mm)
- e - osnova naravnega logaritma
- E - elastični modul materiala; $E_n = 2,1 \cdot 10^5$ (N/mm²)
- ν - Poissonov koeficient materiala; $\nu_n = 0.3$ (f)
- $\sigma_{0.2}$ - elastična meja materiala; $\sigma_{0.2n} = 300$ (N/mm²)
- HV - trdota tečine po Vickersu; $HV_n = 517$
- h - debelina kaljene plasti (mm)
- d - velikost kotalnega elementa; $d_n = 20$ (mm)
- S - razmerje velikosti kotalnega elementa in tečine (f)
- k - razmerje polosi kontaktne elipse (f)
- Q - obremenitev kotalnega stika (kN)

4 Sklep

Namen zastavljenega programa meritev je iskanje enostavnejših postopkov za določevanje statične nosilnosti kotalnega stika ob upoštevanju geometrije in dejan-

skih lastnosti materiala površinsko kaljene tečine ležaja vrtljive zveze.

Obe uveljavljeni merili za določitev statične nosilnosti kotalnega stika veljata pri določenih pogojih, ki v našem primeru niso bili izpolnjeni v celoti. V prispevku opisani postopek določevanja dopustne statične sile stika, ki je podobno kot merilo dopustne plastične deformacije določeno s preizkusi, ni omejen le na elastično območje materiala, saj je meja dopustnega obremenjevanja določena z rastjo plastične deformacije. Poleg tega upošteva nehomogenost in anizotropnost materiala tečine z globino zaradi površinsko kaljene plasti, ki ima drugačne mehanske lastnosti kot osnovni material.

Analize kaljenja obeh ležajnih obročev so pokazale na pomembnost pravilno izbranih tehnoloških parametrov kaljenja. Prevelika oddaljenost induktorja od tečine in prenizka temperatura segrevanja se kažeta z nepopolno zakalitvijo oboda tečine, prehitro ohlajanje pa s pojavom zgornjega bainita v martenzitu in kalilnimi razpokami. Slednje že pomenijo mehansko poškodbo materiala - porušitev.

5 Literatura

- ¹ Otto, W., in Schaening, K., *Internationaler Vergleich von Standard Werkstoffe*, 3. Auflage, Beuth Verlag GmbH Berlin, Koeln, 1985
- ² ISO 683/1, *Direct-hardening Unalloyed and Low-alloyed Wrought Steel in Form of Black Products*, 1978
- ³ Pallini, R. A., in Sague, J. E., Computing Core-Yield Limits for Case-Hardened Rolling Bearings, *ASLE Trans.*, 28, 1985, 1, 91-96
- ⁴ Yhland, E., Static load carrying capacity, *Ball Bearing Journal*, 211, 1982
- ⁵ Atkins, M., *Atlas of Continuous Cooling Transformation Diagrams for Engineering Steels*, American Society for Metals, Reised U.S. edition, 1980
- ⁶ Buxbaum, O., *Betriebsfestigkeit*, Verlag Stahleisen GmbH, Duesseldorf, 1996
- ⁷ Palmgren, A., *Ball and Rolling Bearing Engineering*, 3rd Edition, Burbank, Philadelphia, 1959
- ⁸ Harris, T. A., *Rolling Bearing Analysis* - 3rd edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1991
- ⁹ ISO 76, *Rolling bearings - Static load ratings*, 1987
- ¹⁰ Hertz, H., Über die Berührung fester elastischer Körper, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, Leipzig, 92, 1881, 2, 156-171
- ¹¹ Lundberg, G., in Sjoval, H., *Stresses and Deformation in Elastic Contacts*, Chalmers University of Technology, Gothenburg, 1958
- ¹² Gupta, P. K., in Walowit, J. A., Contact Stresses Between an Elastic Cylinder and a Layered Elastic Solid, Transactions of ASME, *Journal of Lubrication Technology*, Series F, 96, 1974, 2, 250-257
- ¹³ Grabec, I., in Prebil, I., Postopek ugotavljanja naleganja stičnih površin, *Patent No. 9200323*, Ljubljana, 1994
- ¹⁴ Križman, V., Obravnavanje šumnih podatkov pri avtomatskem modeliranju dinamičnih sistemov, *magistrska naloga*, Fakulteta za elektrotehniko in računalništvo, Ljubljana, 1993

Ročno obločno varjenje s hlajenjem oplaščene elektrode

Manual Arc Welding with Cooling of Covered Electrode

J. Tušek¹, Institut za varilstvo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

V članku je prikazano obločno varjenje z oplaščeno elektrodo z novo varilno pištolo, ki je prisilno zračno hlajena in ki omogoča tudi zračno hlajenje oplaščene elektrode med varjenjem. Plašč prisilno zračno hlajene elektrode se med varjenjem segreje do nižje temperature kot pri klasičnem varjenju, kar omogoča varjenje z višjimi varilnimi tokovi. V članku je prikazano, da je možno jakost toka povečati od 30 do 50% nad maksimalno vrednostjo, ki jo priporoča proizvajalec elektrod. Poleg višje produktivnosti ima varjenje z zračno hlajeno pištolo prednost tudi v boljših delovnih razmerah, ker se med varjenjem razvije manj dima in manj plinov v primerjavi s klasičnim ročnim obločnim varjenjem z oplaščeno elektrodo.

Ključne besede: zračno hlajena varilna pištola, oplaščena elektroda, ročno obločno varjenje, produktivnost varjenja

The article treats covered-electrode arc welding with a new, blower-cooled welding gun which permits air-cooling of the covered electrode during welding. The covering of the air-cooled covered electrode heats up less during welding than in classical welding, which permits welding at higher welding current intensities. The article shows that current intensity may be increased by 30 to 50% above the value recommended by the electrode manufacturer. Beside a higher productivity, welding with an air-cooled gun has also the advantage of more favourable working conditions because a smaller quantity of fumes and gases generates than in classical manual arc welding with covered electrode.

Key words: air-cooled welding gun, covered electrode, manual arc welding, welding productivity

1 Uvod

Ročno obločno varjenje z oplaščeno elektrodo je kljub razvoju avtomatskih in polavtomatskih postopkov še vedno zelo uporabljen varilni postopek. Izdelava in poraba oplaščenih elektrod, ki se uporabljajo za ročno obločno varjenje, zavzema tudi v industrijsko najbolj razvitih državah od 30 do 45% celotne količine vseh dodajnih materialov. Razlogi za tako razširjeno uporabo ročnega obločnega varjenja so predvsem v zelo kvalitetni izdelavi zvarov, veliki fleksibilnosti postopka in možnosti varjenja na prostem ter v prisilnih legah. Med pomanjkljivosti postopka štejemo varilčeve težke delovne razmere in nizko produktivnost. Omenjeni pomanjkljivosti je možno odpraviti ali vsaj omiliti z novo varilno pištolo, ki prisilno zračno hladi držalo elektrode in oplaščeno elektrodo med varjenjem. S hlajenjem elektrode je možno tudi do 40% povečati jakost varilnega toka, dosežati večji talilni učinek ter globlji uvar. Med varjenjem se zaradi hlajenja plašča elektrode razvije manj dima, plinov ter kovinskih par, kar ugodno vpliva na delovno okolje in na počutje varilca.

2 Opis naprave

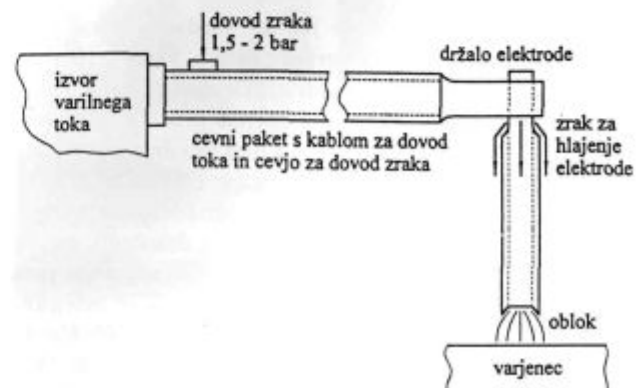
Naprava za varjenje z zračno hlajeno oplaščeno elektrodo je skoraj v celoti podobna klasičnim napravam za ročno obločno varjenje. Tudi tu uporabljamo izvor toka s padajočo statično karakteristiko, varimo z izmeničnim ali enosmernim tokom obeh polaritet in uporabljamo opla-

ščene elektrode različnih tipov, premerov in dolžin. Od klasične naprave se razlikuje le po varilni pištoli, ki je shematsko prikazana na **sliki 1**. Sestavljena je iz cevne paketa in držala za varilčev roko ter vpetje elektrode. V cevnem paketu so kabel za dovod električnega toka za varjenje in cevi za dovod zraka za hlajenje pištole in oplaščene elektrode.

Celotna naprava za varjenje z zračno hlajeno varilno pištolo in oplaščeno elektrodo je z merilnimi instrumenti za eksperimentalno delo prikazana na **sliki 2**.

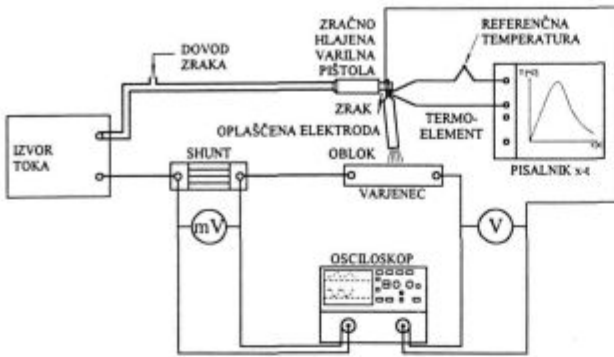
Poleg ročnega obločnega varjenja z elektrodami dolžine do 450 mm je možno napravo uporabiti tudi za gravitacijsko varjenje z oplaščeno elektrodo dolžine do 700 mm.

Naprava je bila razvita in izdelana pred nekaj leti na Švedskem in je patentirana v večini evropskih držav.



Slika 1: Shematski prikaz varilne pištole, ki je zračno hlajena
Figure 1: Schematic representation of air-cooled welding gun

¹ Doc.Dr. Janez TUŠEK
Institut za varilstvo
1000 Ljubljana, Ptujška 19



Slika 2: Shematski prikaz eksperimentalne naprave za ročno obločno in gravitacijsko varjenje z oplaščeno elektrodo

Figure 2: Schematic representation of experimental device for manual arc welding and gravity welding with covered electrode

Za študij vpliva zračnega hlajenja elektrode na njeno ogrevanje smo analogno merili temperaturo s termoelementom, kot je prikazano na **sliki 2**. Termoelement (Pt - PtRh) smo namestili v vratu oplaščene elektrode, kot je razvidno s **slike 3**.

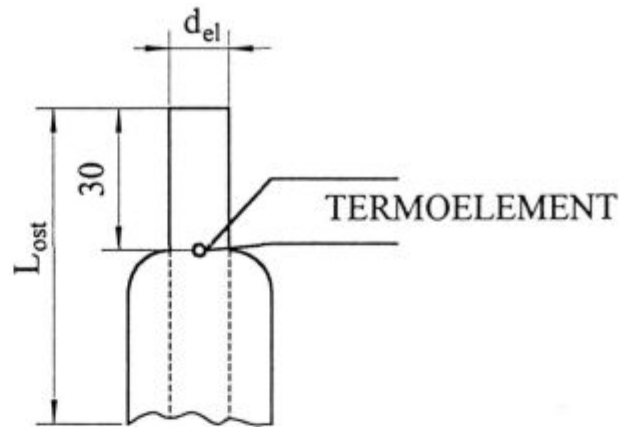
3 Eksperimentalno delo

Za eksperimentalno delo je bila uporabljena naprava, ki je prikazana na **sliki 2**. Varili smo z dvema vrstama oplaščenih elektrod in iz vsake vrste smo vzeli dve različni dimenziji elektrod. Izbrali smo bazične in rutilne elektrode premera 3,25 mm x 300 mm in 4 mm x 450 mm. Za vsak tip elektrod smo izbrali tri jakosti tokov. Pregled izbranih varilnih parametrov je podan v **tabeli 1**.

Tabela 1: Pred eksperimentalnim delom izbrani varilni parametri

		BAZIČNA					
		φ 3,25 x 350 mm			φ 4 x 450 mm		
I (A)		125	140	182	160	180	234
		RUTILNA					
		φ 3,25 x 350 mm			φ 4 x 450 mm		
I (A)		122	135	175	155	170	221

Izbrali smo tri različne jakosti varilnega toka. Najnižja je srednja vrednost varilnega toka, ki ga priporoča proizvajalec oplaščenih elektrod. Druga je maksimalna vrednost jakosti toka, ki jo priporoča proizvajalec elektrod, tretja pa pomeni 30% nad maksimalno vrednostjo dopustnega varilnega toka za izbrane elektrode. Na osnovi praktičnih izkušenj je bila določena hitrost varjenja, ki je bila 0,23 m/min. Prav tako je bilo določeno, da naj bo dolžina ostanka elektrode od 50 do 60 mm. Poskusna varjenja so bila opravljena na ravni plošči iz nelegirane konstrukcijskega jekla debeline 10 mm. Plošče so bile pred varjenjem temeljito pobrušene in očiščene. Varilna pištola je bila pritrjena na voziček, ki se je med varjenjem premikal s konstantno hitrostjo. Tudi elektroda se je med oddaljevanjem pomikala avtomatsko oziroma v



Slika 3: Namestitve termoelementa na vratu oplaščene elektrode

Figure 3: Setting of thermocouple on covered-electrode neck

skladu z zunanjo oziroma napetostno regulacijo dolžine obloka. Uporabljeni izvor toka ima padajočo statično karakteristiko in je namenjen za ročno obločno varjenje in za varjenje pod praškom. Pretok zraka za hlajenje je bil 15 do 20 l/min.

Z izbranimi elektrodami in parametri so bila varjenja izvedena brez prisilnega hlajenja elektrode z zrakom in z njim.

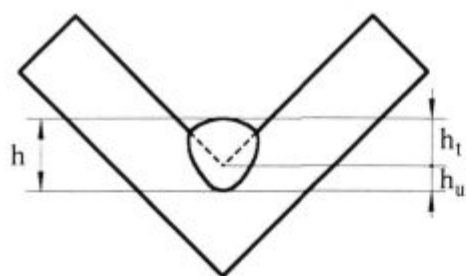
Poleg omenjenih raziskav so bila uvodoma opravljena poskusna varjenja z elektrodo rutilnega tipa, premera 5 mm. Na **sliki 4** so prikazani dobljeni rezultati. Varjen je bil kotni var v vodoravni legi. Proizvajalec elektrod priporoča za uporabljeno elektrodo maksimalno jakost toka 235 A.

Narejen je bil kotni var, debelina pločevine 8 mm. Prvi var je bil narejen z jakostjo toka 235 A s klasično napravo za ročno obločno varjenje, drugi pa z jakostjo toka 340 A z zračno hlajeno varilno pištolo in pri nespremenjenih razmerah.

Jakosti toka od 235 A do 340 A je bilo mogoče povečati, ker je bil plašč elektrode prisilno hlajen z zrakom. Če bi varili s 340 A z elektrodo premera 5 mm brez hlajenja, bi se plašč elektrode tako močno segrel, da bi odpadel od elektrode, preden bi se le-ta v celoti pretalila. To pomeni, da bi se drugi del elektrode oddaljeval brez zadostne zaščite, kar v varilstvu ni dopustno.

4 Rezultati in diskusija

Namen raziskav je bil ugotoviti vpliv zračnega hlajenja elektrode na proces varjenja in predvsem raziskati možnosti povečanja maksimalnega toka, ki ga priporoča proizvajalec elektrod. Iz **tabele 1** je razvidno, da smo določili 30% večjo jakost toka nad dopustno maksimalno vrednostjo. Med eksperimentalnim varjenjem smo merili varilne parametre, temperaturo v vratu elektrode in še nekatere druge veličine. V diagramu na **sliki 5** je prikazana izmerjena temperatura v vratu elektrode v odvisnosti od jakosti toka pri varjenju z zračno hlajeno elektrodo in pri varjenju brez hlajenja. V diagram je vnesena



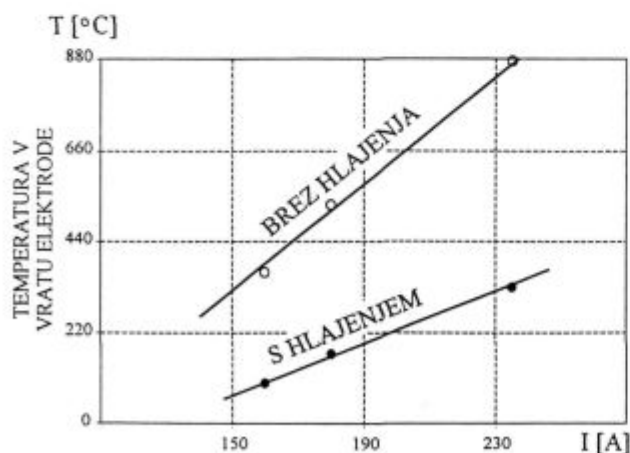
	BREZ HLAJENJA I = 235 A	S HLAJENJEM I = 340 A
h_u [mm]	6,5	6,5
h_t [mm]	0,5	1,5
h [mm]	7	8

Slika 4: Varjenje kotnega vara z zračno hlajeno elektrodo premera 5 mm z jakostjo toka 340 A in z enako elektrodo brez hlajenja in z jakostjo toka 235 A

Figure 4: Welding of fillet weld with air-cooled electrode with a diameter of 5 mm and current intensity of 340 A and without cooling with current intensity of 235 A

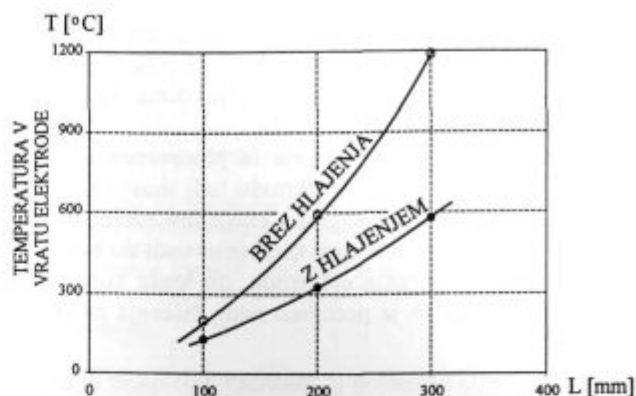
temperatura v vratu elektrode tik ob prekinitvi varjenja, ko je bila elektroda že skoraj v celoti pretaljena. Dolžina ostanka elektrode je bila 60 mm. Meritve so bile opravljene z elektrodo premera 4 mm x 450 mm bazičnega tipa.

Podobni rezultati so razvidni iz diagrama na sliki 6. Prikazan je porast temperature v vratu elektrode med njenim odtaljevanjem. Pri varjenju brez hlajenja elektrode temperatura v vratu elektrode narašča nelinearno. Ogrevanje elektrode je posledica prevajanja toka skozi njeno jedro oziroma zaradi jouskega ogrevanja v jedru elektrode. Pri varjenju s hlajeno elektrodo temperatura v vratu elektrode narašča mnogo počasneje in skoraj linearno.



Slika 5: Vpliv temperature v vratu oplaščene elektrode v odvisnosti od jakosti toka pri varjenju z zračnim hlajenjem in brez njega (bazična elektroda premera 4 mm x 450 mm, $l_{ost} = 60$ mm)

Figure 5: Influence of temperature of covered electrode depending on current intensity in welding with air-cooling and without it (basic electrode with a diameter of 4 mm x 450 mm, $l_{ost} = 60$ mm)

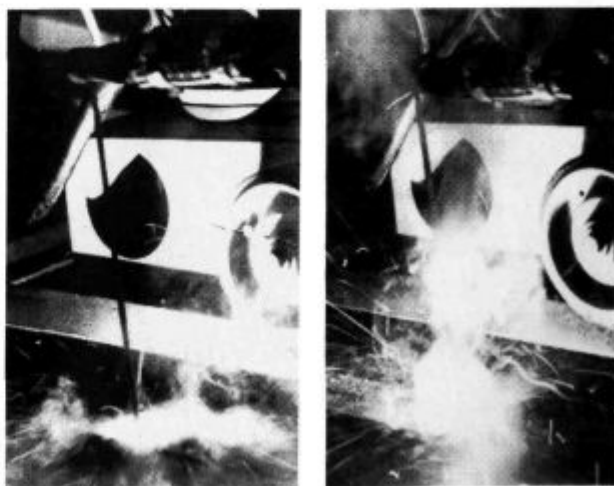


Slika 6: Porast temperature v vratu elektrode med njenim odtaljevanjem med varjenjem z zračno hlajeno pištolo in brez zračnega hlajenja (elektrode bazičnega tipa, premera 3,25 mm x 350 mm, I = 175 A)

Figure 6: Temperature increase in electrode neck during its melting in welding with air-cooled gun and without air cooling respectively (basic electrode, diameter of 3,25 mm x 350 mm, I = 175 A)

Poizkusi in meritve so bili opravljene z elektrodo bazičnega tipa premera 3,25 mm in dolžine 350 mm. Dolžina ostanka elektrode je bila 50 mm, jakost toka med varjenjem pa 175 A, kar je skoraj 30% več od maksimalne vrednosti toka, ki ga priporoča proizvajalec elektrod.

Iz slike je razvidno, da se vrat elektrode, ki ni hlajena, segreje do 1200°C, kar vodi do razpada plašča in do njenega odpadanja. Če pa je elektroda hlajena, naraste temperatura le do 580°C, kar je maksimalna dopustna vrednost.



Slika 7: Proces obločnega varjenja z zračno hlajeno varilno pištolo in elektrodo (levo) ter brez hlajenja, to je po klasičnem postopku ročnega obločnega varjenja (desno)

Figure 7: Arc welding process with air-cooled welding gun and electrode (left) and without cooling, i.e. classical manual arc welding (right)

Najbolj imponanten dokaz o prednosti varjenja z zračno hlajeno varilno pištolo pa je razviden s **slike 7**. Fotografiji prikazujeta obločno varjenje z oplaščeno elektrodo brez zračnega hlajenja (desno) in varjenje z zračno hlajeno varilno pištolo in elektrodo (levo). Ker je plašč elektrode zračno hlajen, se razvije mnogo manj dima, plinov in kovinskih par. Zrak, ki piha ob plašču elektrode, tudi preprečuje dviganje dima in s tem izboljša razmere za varilčevo delo.

Poleg manjše količine dima in plinov opazimo pri varjenju z zračno hlajeno elektrodo tudi manj brizganja kovinskih delcev v primerjavi s klasičnim načinom varjenja. Manjše brizganje med varjenjem vodi do boljšega izkoristka pretaljevanja elektrode, do lepše zunanosti vara, po varjenju pa je potrebno manj čiščenja zvarnega spoja.

5 Sklepi

Na osnovi prikazanih rezultatov lahko zapišemo, da ima varjenje z zračno hlajeno varilno pištolo, ki med varjenjem hladi tudi plašč elektrode, številne prednosti v primerjavi s klasičnim načinom ročnega obločnega varjenja. Prednosti sta v glavnem dve: večja produktivnost in boljše razmere za varilčevo delo. Večjo produktivnost dosežemo z varjenjem z večjo jakostjo varilnega toka. Pri nekaterih elektrodah je možno jakost toka povečati do 30%, pri drugih pa celo do 50% nad maksimalno jakost toka, ki jo priporoča proizvajalec elektrod. Z večjo jakostjo toka pa dosežemo poleg večje produktivnosti tudi večjo globino uvara in boljšo prevaritev, kar lahko tudi olajša pripravo zvarnega robu. S **slike 7** pa je razvidno, da so razmere pri varjenju z novo varilno pištolo mnogo boljše in da je tudi namestitev odsesovalnih naprav mnogo lažja in učinkovitejša v primerjavi s klasičnim načinom varjenja.

Računalniško podprt merilni sistem pri preizkusih lezenja

Computer Aided Creep Test Measuring System

A. Jaklič¹, B. Breskvar, B. Ule, IMT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

V prispevku je opisan računalniško podprt merilni sistem, integriran v naprave za preizkuse lezenja, ki smo ga zgradili na IMT. Sistem sestavljata strojna in programska oprema. Elementi sistema med seboj komunicirajo preko asinhronskih serijskih vmesnikov RS-232. V ta namen smo zgradili računalniško krmiljeno komunikacijsko kretnico, ki omogoča posamezno priključitev več vmesnikov tipa RS-232 na računalnik. Programska oprema omogoča zajemanje merilnih vrednosti iz posameznih merilnikov in obdelavo merilnih vrednosti v realnem času. Opisani so tudi nekateri varnostni ukrepi, ki povečujejo zanesljivost delovanja sistema.

Ključne besede: preizkusi lezenja, serijska komunikacija, komunikacijska kretnica

In the paper a computer aided measuring system, which is integrated in creep test machines, is presented. The system was developed at the Institute of Metals and Technology. It consists of hardware and software. Communication between elements of the system flows through asynchronous serial interfaces RS-232. Therefore, a communication switch, which allows computer controlled individual connections of measuring devices to the computer's RS-232 interface, was developed. Software is able to read measured values from each measuring device separately and is able to make calculations in real time. At the end some precautions for improving reliability of the measuring system are presented.

Key words: creep test, serial communication, communication switch

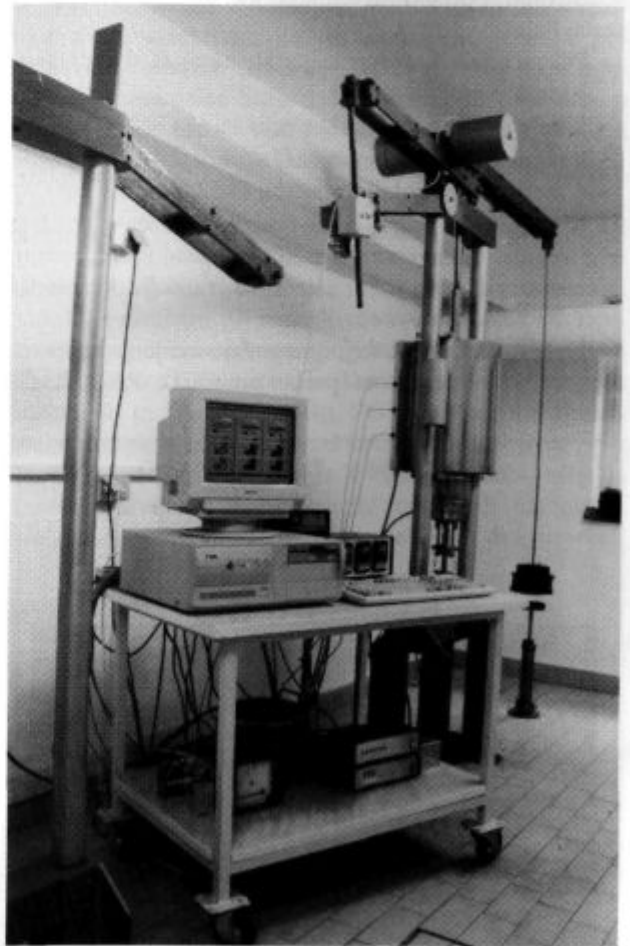
1 Uvod

V zadnjem času se vse bolj uveljavlja metoda določanja življenjske dobe kovinskih materialov za uporabo v termoenergetiki s pomočjo rezultatov kratkotrajnih preizkusov lezenja. V ta namen smo na IMT zgradili tri naprave za preizkuse lezenja. Ti preizkusi so zelo dolgotrajni in lahko trajajo tudi po več tisoč ur, ob tem pa je zahtevana visoka stopnja zanesljivosti in natančnosti merjenja. Spremljanje tako dolgotrajnih preizkusov je za osebo obremenjujoče, hkrati pa želimo v čim večji meri izločiti vpliv človeškega faktorja pri odčitavanju merilnih vrednosti.

Zato smo začeli razvijati in izdelovati tak računalniško podprt merilni sistem, ki bi omogočal avtomatske meritve in zapis le-teh v podatkovnice. Sistem sestavljata strojna in programska oprema, integrirana v naprave za lezenje, kot je prikazano na **sliki 1**. Zaradi dolgotrajnosti preizkusov je potrebno posebno skrb nameniti zanesljivosti, hkrati pa mora sistem zadostiti tudi merilom natančnosti meritev. V ta namen smo posebno skrb posvetili izbiri posameznih sestavnih delov sistema in programski opremi.

2 Strojna oprema merilnega sistema

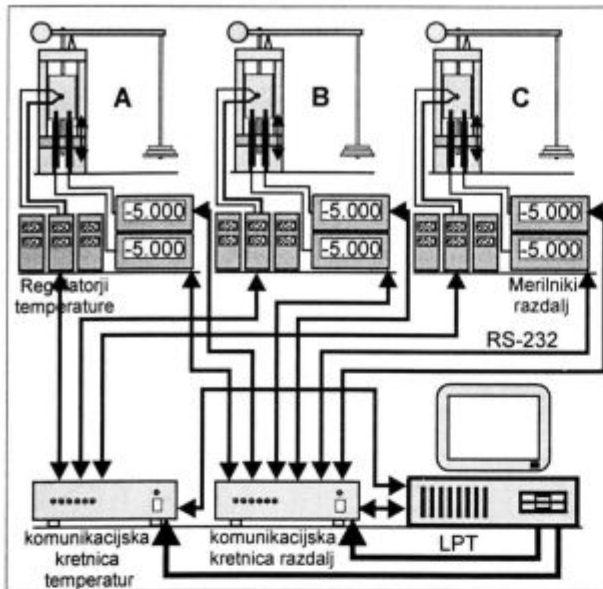
Pri načrtovanju strojne opreme smo se odločili za koncept s centralnim računalnikom, ki hkrati nadzoruje vse tri naprave za preizkuse lezenja, saj operacije, ki jih računalnik izvaja, niso časovno kritične.



Slika 1: Računalniško podprt merilni sistem z napravo za merjenje lezenja

Figure 1: Computer aided measuring system with creep testing machine

¹ Anton JAKLIČ, dipl.inž.el.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
1000 Ljubljana, Lepi pot 11



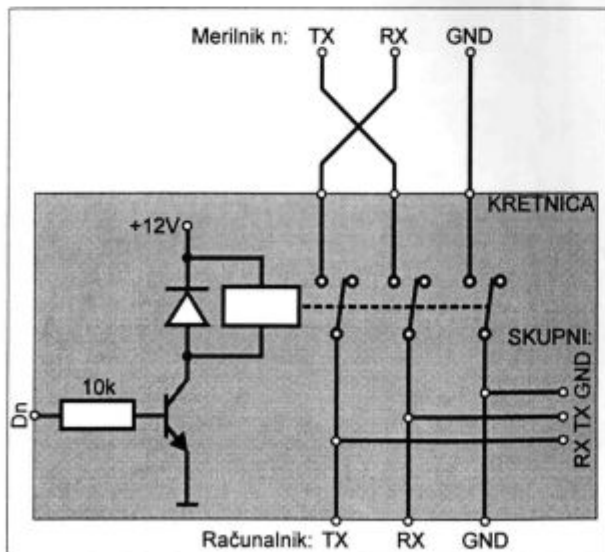
Slika 2: Komunikacijske povezave med elementi sistema
 Figure 2: Communications between elements of the system

Strojno opremo avtomatskega merilnega sistema sestavljajo:

- PC računalnik z dvema paralelnima in dvema serijskima vmesnikoma
- 2 računalniško vodeni komunikacijski kretnici
- 9 regulatorjev temperature Omron E5EJ
- 6 merilnikov razdalj Solartron C-52.

K posamezni napravi za preizkuse lezenja spadajo trije regulatorji temperature, ki uravnavajo temperaturo triconske peči, in dva merilnika razdalj, ki merita raztezke med preizkusom.

Uporabljeni regulatorji omogočajo merjenje temperature s termoelementom preko vmesnika RS-232. Če



Slika 3: Shema n-tega kanala komunikacijske kretnice
 Figure 3: Scheme of the n-th channel of the communication switch

regulacijski termoelement v srednji coni peči namestimo tako, da je v stiku z merjencem, lahko na ta način z računalnikom merimo temperaturo merjenca. Prav tako tudi uporabljeni merilniki razdalje omogočajo zajem merilnih vrednosti preko vmesnika RS-232. Shemo povezav strojne opreme prikazuje **slika 2**.

Računalniško vodena komunikacijska kretnica

Zaradi narave vmesnika RS-232 ni mogoča vzporedna priključitev večjega števila naprav s tem vmesnikom na računalnikov vmesnik. Zato smo začeli izdelovati komunikacijsko kretnico, ki omogoča preklap posameznega vmesnika na računalnikov vmesnik, krmiljena pa je z računalnikom preko paralelnega vmesnika. Električno shemo za preklap n-tega komunikacijskega kanala prikazuje **slika 3**.

Kretnico krmilimo preko paralelnega vmesnika PC računalnika. Za krmiljenje je uporabljenih osem podatkovnih linij D0D7. Vsaka ustreza priklopu enega merilnika na računalnikov serijski vmesnik (Dn na **sliki 3**). Samo krmiljenje izvršimo tako, da osem bitno število zapišemo v podatkovni register paralelnega vmesnika. Če želimo, da bo z računalnikom komuniciral merilnik 1, mora biti tedaj aktivna podatkovna linija D0. V register vpišemo 00000001. Pri tem moramo paziti, da je vedno aktivna le ena podatkovna linija (največ ena enica v osem bitnem številu), sicer bi imeli hkrati več naprav vzporedno priključenih na serijski vmesnik računalnika, kar pa ni dovoljeno!

3 Programska oprema merilnega sistema

Programsko opremo predstavlja program »MERKO - preizkusi lezenja«, ki teče v realnem času. Gre za uporabniško prijazen program, saj je do vseh funkcij programa možen dostop preko menuejev. Napisan je v Turbo pascalu.

Program ima specifično programsko zgradbo, ki omogoča ob vsakokratnem prehodu skozi zanko testiranje časa. To smo izvedli tako, da se program vseskozi odvija le v eni zanki, brez uporabe funkcij za čakanje. Glede na izbrane funkcije programa se izvajajo razvejitve, ki se združijo na koncu v glavno vejo, tu pa se izvrši testiranje časa in glede na to razbiranje merilnih vrednosti.

Program omogoča na prvem nivoju izbiro želene naprave A, B ali C in izhod iz programa. Na drugem nivoju lahko za vsako napravo izbiramo med naslednjimi funkcijami:

- *Zgodovina preizkusa* - omogoča tabelarni pogled na zadnjih 15 meritev zapisanih na disk.
- *Ime preizkusa* - vpis imena preizkusa
- *Začetna dolžina* - vpis dolžine preizkušanca pred začetkom preizkusa
- *Min čas med odčitki* - vpis časa med dvema meritvama

- *Max čas med zapisoma* - vpis časa, ki mora preteči med dvema zapisoma meritev na disk
- *Razlika med zapisoma* - vpis dolžine, za katero se mora preizkušane podaljšati od zadnje meritve, da se sproži zapis meritve na disk
- *Ničlenje tipala 1* - ko prvo tipalo med merjenjem preide iz merilnega območja, ta opcija omogoča nastavitvev tipala na začetno vrednost in tako nadaljnje merjenje
- *Ničlenje tipala 2* - ko drugo tipalo med merjenjem preide iz merilnega območja, ta opcija omogoča nastavitvev tipala na začetno vrednost in tako nadaljnje merjenje
- *Na disketo* - shranjevanje merilnih vrednosti med preizkusom na disketo
- *Začetek preizkusa* - zagon preizkusa
- *Konec preizkusa* - končanje preizkusa.

Zaradi dolgotrajnosti preizkusov je povečana verjetnost, da med njimi pride do izpada električne napetosti. Tedaj se po ponovni vrnitvi napetosti program ob zagonu računalnika samodejno zažene in vzpostavi se prejšnje stanje. To omogoča zapis vseh nastavitvev programa v podatkovnico. Hkrati se ob zagonu programa prišteje času trajanja preizkusa čas izpada napetosti. To omogoča zapis trenutnega časa v podatkovnico, ki se izvrši ob vsaki meritvi, podatkovnica z zapisi trenutnega časa pa se samodejno zbrše enkrat dnevno.

Ob daljšem izpadu električne napetosti bi lahko ob ponovnem vklopu naprav prišlo do temperaturnega prehajanja, medtem ko je preizkušane obremenjen, kar bi vplivalo na veljavnost preizkusa. Zato smo razvili električno vezje, ki pri izpadih električne napetosti, daljših od npr. 20s, ko je motnja zaradi izpada napetosti že zaznavna, prepreči ponoven vklop grelnikov. Za ponoven zagon naprave je potrebna razbremenitev preizkušane, vzpostavitev stacionarnega temperaturnega stanja na želeni temperaturi ter ponovna obremenitev preizkušane.

4 Merjenje s sistemom

Sistem razbira merilne vrednosti iz merilnikov na interval, določen v meniju *Min čas med odčitki*, ki ga lahko določimo za vsako napravo posebej. Krivulja lezenja je v začetnem delu strma, zato mora biti čas med odčitki dovolj kratek, npr. 1 min, da zajamemo zadostno število točk. Takšna gostota meritev pa bi bila pri preizkusu, ki traja lahko tudi več tisoč ur, potratna, imeli bi velike podatkovnice, ki bi jih težko obdelovali. Zato smo uvedli t.i. selektivni zapis. Pri selektivnem zapisu merilne vred-

nosti še vedno razbiramo vsako minuto, zapis v podatkovnico na disku pa se izvrši glede na spremembo dolžine preizkušane. Za zapis v podatkovnico se mora od prejšnjega zapisa preizkušane raztegniti za npr. 5 μm , ali pa mora od zapisa na disk preteči čas, ki je zapisan v meniju *Max čas med zapisoma*, npr. 60 min.

Po vsakem razbiranju merilnih vrednosti program v realnem času izvede trenutno deformacijo in njeno hitrost. Po enačbi (1) izračunamo novo dolžino preizkušane l_k iz začetne dolžine l_{zac} , začetnega odčitka merilnika raztezka o_{zac} in trenutnega odčitka o_k .

$$l_k = l_{zac} + (o_{zac} - o_k) \quad (1)$$

Nato po enačbi (2) določimo deformacijo ϵ_k :

$$\epsilon_k = \ln\left(\frac{l_k}{l_{zac}}\right) \quad (2)$$

Hitrost deformacije $\dot{\epsilon}$ določimo po enačbi (3), kjer je ϵ_k trenutna deformacija, ϵ_{k-1} je deformacija ob zadnjem zapisu v podatkovnico, Δt pa je čas od zadnjega zapisa.

$$\dot{\epsilon} = \frac{\epsilon_k - \epsilon_{k-1}}{\Delta t} \quad (3)$$

Vse izračunane veličine izpisujemo na zaslon v realnem času, selektivno pa jih zapisujemo tudi v podatkovnico meritev. Omenjeni izračuni omogočajo ugotavljanje minimalne hitrosti deformacije že med samim preizkusom, s tem pa tudi možnost predčasne prekinitve testiranja, kar preizkuse lahko zelo poceni.

5 Sklep

Predstavljeni računalniško podprt merilni sistem zadošča potrebam po zanesljivosti in natančnosti zajemanja merilnih vrednosti pri dolgotrajnih preizkusih lezenja, hkrati pa uporabniška prijaznost omogoča enostavno in pregledno delo. Pri do sedaj opravljenih preizkusih se je sistem izkazal kot zelo zanesljiv.

Trenutno sistem že deluje v končni podobi, tako da zajema parametre vseh treh že zgrajenih naprav za preizkuse lezenja in neprekinjeno deluje že dva meseca.

6 Viri

- ¹ G. E. Dieter, *Mechanical metallurgy*, p.358. McGraw-Hill, Singapore, 1986
- ² H. Rohlfing, H. Schmidt, *Priročnik za elektrotehniko in elektroniko*, Tehniška založba Slovenije, 1995
- ³ *Solartron metrology - operator and setup handbook*, Solartron Metrology Ltd., 1994
- ⁴ *Turbo Pascal Reference guide Version 5.0*, Borland International Inc., 1989

Segregiranje posameznih elementov v konti odlitkih visokoogljirnega jekla

Segregation of Some Elements in Continious Casting High Carbon Steels

D. Pihura¹, Metalurški fakultet Zenica
M. Jotanović, Željezara Zenica

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Z začetno proizvodnjo visokoogljirnih, kontinuirano odlitih konvertorskih jekli za žico se zvišala produktivnost jeklarne. Kvaliteta takega jekla je zadovoljavajoče dobra. Nije bilo izmečka zaradi zunanjih ali pa notranjih napak. Segregiranje posameznih elementov je v dovoljenih mejah, kjub dokaj velikemu preseku slitka.

Ključne besede: kontinuirano litje, segregiranje elementov

A development of new high carbon converter continuously cast steel grades for wire rods enlarge available products. A quality characteristics of such steel is rather good. There is no rejected material because of surface or inner defects. Segregation of elements is in a lowable limits in spite of rather large section of mould.

Key words: continuous casting, segregation of elements

1 Uvod

Osvajanje proizvodnje visokouglijernog konvertorskog čelika za žice, livenog na kontilivu, proširilo je proizvodni program. To je zahtijevalo i utvrđivanje kvalitetskih karakteristika. Provjera kvaliteta proizvedenog čelika je pokazala da je srazmjerno uslovima dobar i nema povećanja procenta odbačenog čelika zbog površinskih ili unutrašnjih grešaka. Segregiranje elemenata je, usprkos velikom presjeku kristalizatora kontiliva u dozvoljenim granicama.

2 Karakteristike procesa proizvodnje

Tečni čelik za kontiliv se dobija iz konvertora kapaciteta 130 tona. Prosječna težina taline je 120 t sa sadržajima ugljika 0,30-0,80%, koji se postiže naugljčavanjem taline sa prosječno 0.10%, do propisanog sadržaja dodatkom potrebne količine sredstva za naugljčavanje u kazan. Prije ljevanja sve taline su propuhane plinom. Kontinuirano ljevanje je realizovano na kontilivu vertikalnog tipa sa četiri žile sa presjekom kristalizatora 270*340 mm i ravnim stranama. Prosječna brzina ljevanja je 0,65 m/min. Prosječne temperature tečnog čelika, po fazama, su slijedeće: u livnom kazanu je 1570°C, a u medjukazanu 1530°C. U medjukazanu kapaciteta 12 t su instalirani izljevnicima sa priječnikom izljevnog otvora od 35 mm.

Prvi put primjenjena navedena tehnologija u tako integralnom procesu proizvodnje čelika zahtjeva i provjeru kvaliteta^{1,2}. Zato je u ovom radu prikazano segregiranje pojedinih elemenata. Kvalitet kontinuirano livenih blumova je prilično dobar sa minimalnim pojavama površin-

skih grješaka, tako da je manje od 5% svih kontrolisanih kontiblumova čišćeno.

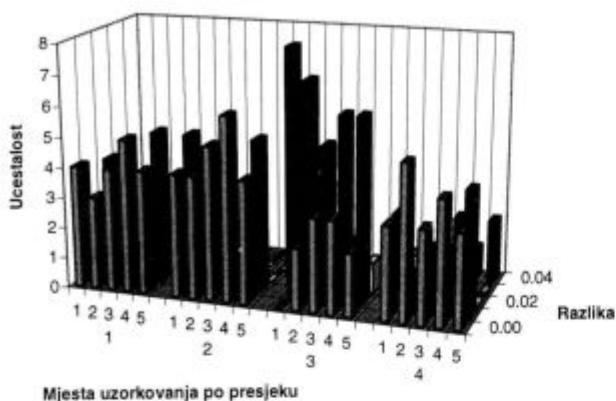
Sve taline su klasificirane u grupe sa sadržajima ugljika: 0,39-0,39, 0,40-0,49, 0,50-0,59 i 0,60-0,69% ugljika. Sadržaj mangana je u granicama 0,40-0,60%, a sumpora ispod 0,028%. Hemijska analiza je kontrolisana uzimanjem uzoraka za hemijsku analizu-kanalskih proba tri puta u toku livenja na kontilivu i to nakon odlivanja 25, 50 i 75% od ukupne količine taline. Rezultati hemijskih analiza uzoraka u pogledu sadržaja ugljika i mangana su prikazani na slikama 1 i 2. Izračunate vrijednosti devijacije ukazuju da najveći broj odstupanja i najveće odstupanje odnosno neravnomjernost u sadržaju pojedinih elemenata se uočava u odnosu na sadržaj u srednjoj kanalskoj analizi kod ugljika, a zatim kod sumpora, mangana, aluminija i fosfora, a najmanje kod silicija. Zbog toga je i najveća pažnja posvećena neravnomjernosti sadržaja ugljika.

3 Segregiranje

Visokouglijerni čelik za žicu za patentiranje ima specifičan hemijski sastav, te pored visokog sadržaja ugljika sadrži i mangan u količini 0,30-0,80%. Usprkos tome se uspijeva naugljčavanjem dobiti propisani i dosta ujednačen sadržaj ugljika u čeliku u kazanu, posebno poslije propuhivanja tečnog čelika u kazanu. Isti rezultati su dobijeni i za različite količine sredstva za naugljčavanje, čijim dodatkom je postignuto povećanje sadržaja ugljika u granicama od 0,30 do 0,75% za kontiblumove dužine do 10 m. Prosječno u talini ima oko 20 kontiodlivaka ili kontiblumova, po pet na svakoj od četiri žile. Segregiranje pojedinih elemenata, posebno ugljika je ispitivano s jedne strane uzduž svake pojedine žile, a s druge strane na popriječnim presjecima kako pojedine žile na tri mjesta, tj. na vrhu, u sredini i na peti, tako i na

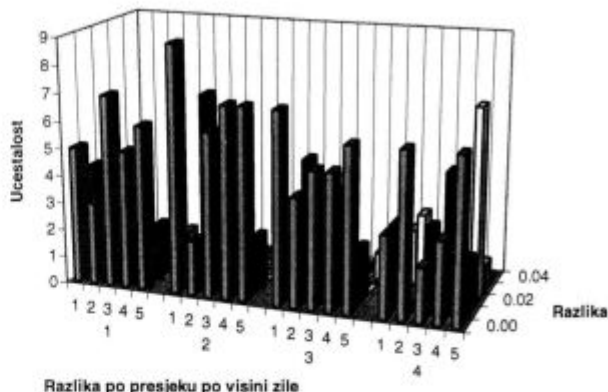
¹ Derviš PIHURA
Metalurški fakultet Zenica
72000 Zenica, Bosna i Hercegovina

Učestalost razlike sadržaja ugljika presjeka i po žili



Slika 1: Pogostost razlik v vsebnosti ogljika na povprečnem presjeku kontiodlivka (številke 1-5) in po višini posamezne veje (1-4)
Figure 1: Frequency of differences of carbon concentration on the section of CC blooms (1-5) as well as along each strand (1-4)

Učestalost razlike sadržaja mangana po visini žile



Slika 2: Pogostost razlik v vsebnosti mangana na povprečnem presjeku kontiodlivka (številke 1-5) in po visini posamezne veje (1-4)
Figure 1: Frequency of differences of manganese concentration on the section of CC blooms (1-5) as well as along each strand (1-4)

presjecima pojedinih kontiblumova pri glavi, peti i povremeno i sredini. Na svakom presjeku je uzduž obje dijagonale uzimano po pet ili više uzoraka za analizu elemenata. Analizirani presjeci su pokazali da je prosječan sadržaj ugljika za pojedine reprezentativne vrste visokougleničnih čelika sa sadržajem ugljika od 0,50-0,59 i 0,60-0,69% u vrlo uskim granicama u svakom od pet kontiblumova uzduž žile pri glavi, sredini i peti svakog kontiblumova uz niske vrijednosti standardne devijacije.

Tabela 2: Pregled segregiranja ugljika po presjeku kontiodlivka za sve kontiodlivke

Kretanje sadržaja ugljika u srednjoj kanalskoj probi (%)	Odstupanje u sadržaju ugljika u uzorku prema sadržaju u srednjoj kanalskoj probi (%)					Ukupan broj uzoraka
	±0.00	±0.01	±0.02	±0.03	±0.04	
0.33 - 0.76	380	556	443	227	85	1691

Sadržaj ugljika za pojedine reprezentativne grupe čelika, kao što su one sa sadržajima 0,50-0,59 i 0,60-0,69% ugljika, su u vrlo uskim granicama uzduž svake dijagonale presjeka kao što se vidi iz **tabele 3**.

Raspodjela ugljika u analiziranim presjecima kontiblumova žila često pokazuje da je sadržaj ugljika niži u sredini ili na jednom ili oba ruba, a postiže najviše vrijednosti između ruba i sredine, tj. na polovini rastojanja. Usprkos visokom sadržaju ugljika, ne uočava se znatnije segregiranje ugljika, na što posebno može da utječe i nizak sadržaj mangana. Istovremeno i znatan pad temperature tečnog čelika u kazanu, tokom obrade, reda veličine 2,8°C/min., a kod dodatnog uvođenja žice punjene sa CaSi i 5,7°C/min., prouzročivao je da se visokouglenični čelik lije sa minimalnim pregrijanjem. Zbog toga, uspjeh u kontroli temperature tečnog čelika očigledno predstavlja uspjeh i u svodjenju segregiranja ugljika na minimum.

Tabela 3: Pregled segregiranja ugljika po presjeku kontiodlivka za različite sadržaje u čeliku

Odstupanje u sadržaju ugljika u odnosu na sadržaj u srednjoj kanalskoj probi (%)	Odstupanje u sadržaju ugljika u uzorku prema sadržaju u srednjoj kanalskoj probi (%)				
	±0.00	±0.01	±0.02	±0.03	±0.04
Sredina popriječnog presjeka	11	13	13	8	8
Trećina dužine između sredine i kraja presjeka	28	48	74	50	28
Dvije trećine dužine između sredine i kraja presjeka	46	67	55	48	18
Ukupno:	85	128	142	106	54

4 Rezultati

Rezultati ukupnog broja analiza iz kontiodlivaka posmatrani po vrstama čelika su prezentirani u **tabeli 1**.

Ispitivanja su vršena za navedene vrste čelika i po istom postupku čiji su zbirni rezultati prikazani u **tabeli 2**.

Uzorkovanje i analiza popriječnih presjeka pojedinih žila na sadržaje pojedinih elemenata u glavi žile, sredini i peti, uzoraka uzetih uzduž dijagonale obuhvataju oko pedeset tačaka. Površina uzorkovanja u svakoj tački je 0,2% ukupne površine presjeka. Na isti način su uzeti uzorci iz kontiblumova dvadeset opitnih talina i analiziran je sadržaj ugljika. Također, je analiziran i sadržaj ugljika u koturu žice (na početku i kraju kotura). Sadržaj ugljika u uzetim uzorcima iz kontiblumova i žice je pokazivao malo odstupanje u odnosu na sadržaj u srednjoj kanalskoj probi (**tabela 2**).

Tabela 1: Pregled segregiranja ugljika po presjeku kontiodlivka za različite sadržaje u čeliku

Vrsta čelika	Sadržaj ugljika u srednjoj kanalskoj probi (%)	Odstupanje u sadržaju ugljika u uzorku prema sadržaju u srednjoj kanalskoj probi (%)					Ukupan broj uzoraka
		±0.00 ±0.01 ±0.02 ±0.03 ±0.04					
		±0.00	±0.01	±0.02	±0.03	±0.04	
1	0.33	10	19	33	16	8	86
2	0.55	55	35	45	1	-	137
3	0.65	19	22	21	16	6	84
4	0.75	15	24	1	-	-	40

Prosječan sadržaj ugljika pri glavi, sredini i peti žile u poredjenju sa prosječnim sadržajem ugljika u tečnom čeliku u kazanu, kada se uzorci čelika uzimaju za analizu, pošto se odlije 25, 50 i 75% mase taline, pokazuje male razlike, koje se kreću u granicama grješke hemijske analize elemenata (tabela 4).

Istovremeno je po sredini uzdužnog i poprijječnog presijeka kontiblumova od ruba prema sredini analiziran sadržaj ugljika i mangana. Uzorkovanje je vršeno na po četiri mjesta, a na svakom mjestu je uzimano po pet proba. I u ovom slučaju se uočavaju mala i neznatna odstupanja sadržaja oba elementa u odnosu na prosječan sadržaj od ruba do sredine presjeka kontibluma.

Tabela 4: Pregled sadržaja ugljika u talini tokom ljevanja iz kazana

Etapla procesa	Sadržaj ugljika (%)	Sadržaj ugljika (%) poslije odljevanja iz kazana određene količine taline (%)		
		25	50	75
kazan	0.50 - 0.59	0.53	0.53	0.53
žila		0.54	0.55	0.54
kazan	0.60 - 0.69	0.67	0.68	0.67
žila		0.66	0.66	0.66

Postojanost srednjeg sastava čelika po presjeku kontiblumova odražava se kao rezultat preraspodjele relativnih zapremina ispunjenih osama dendrita i međuosnim djelovima. Sadržaj mangana je analiziran u pravcu livenja žile i to pri glavi, sredini i peti žile, kao i po uzdužnim unutarnjim presjecima između ruba i sredine kontibluma u šest nivoa (tabela 5 i 6). Raspodjela mangana pokazuje ujednačenost prosječnog sadržaja od 0,50% pri glavi, sredini i peti žile, sa niskom vrijednošću standardne devijacije ispod 0,01%. Ova raspodjela je dobijena za prosječne sadržaje mangana od 0,51% (tabela 7). Isti red veličine raspodjele je dobijen i za više sadržaje ugljika između 0,60-0,69% i za niže sadržaje ugljika između 0,40-0,49%, te sadržaje 30-0,39%.

Tabela 5: Uporedni pregled sadržaja ugljika u kontiodljevu i žici

Mjesto uzorkovanja	Razlika sadržaja ugljika (%)						Ispod	Udio (%)	
	±0.00	±0.01	±0.02	±0.03	±0.04	±0.05			
kontiodlivci	360	556	449	117	85	117	1711	1509	88.19
žica	236	374	207	207	24	111	955	820	85.86

Tabela 6: Pregled sadržaja ugljika po dijagonali presjeka kontiblumova

Sadržaj ugljika (%)	Smijer ljevanja	Dijagonalna	Sadržaj ugljika u probama uzoraka uzetih s mjesta od ruba prema sredini oznaka probe						
			1	2	3	4	5	6	7
			rub	sredina					rub
0.5-0.59	glava	1	0.53	0.53	0.54	0.53	0.54	0.54	0.53
		2	0.54	0.55	0.53	0.53	0.55	0.55	0.54
	sredina	1	0.52	0.53	0.54	0.53	0.53	0.53	0.53
		2	0.53	0.53	0.54	0.54	0.53	0.54	0.53
	peta	1	0.52	0.53	0.54	0.52	0.55	0.53	0.53
		2	0.52	0.53	0.53	0.52	0.53	0.53	0.52
0.6-0.69	glava	1	0.67	0.68	0.68	0.67	0.67	0.65	0.67
		2	0.68	0.69	0.67	0.67	0.68	0.68	0.67
	sredina	1	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.65	0.66
		2	0.66	0.67	0.67	0.67	0.67	0.69	0.68
	peta	1	0.66	0.66	0.66	0.64	0.67	0.67	0.66
		2	0.69	0.69	0.69	0.64	0.67	0.68	0.67

Tabela 7: Pregled sadržaja mangana u poprijječnim i uzdužnim uzorcima

Smijer uzorkovanja žile	Mjesto uzorkovanja	Sadržaj mangana u uzorcima uzetim na različitim dužinama odljevaka (%) od nivoa ljevanja pojedine žile					
		1	2	3	4	5	6
Vrh	rub - 1	0.50	0.51	0.51	0.51	0.52	0.49
	2	0.50	0.51	0.49	0.51	0.50	0.50
	3	0.51	0.50	0.50	0.53	0.49	0.50
	sredina	0.50	0.51	0.50	0.51	0.50	0.51
Sredina	rub - 1	0.51	0.50	0.49	0.51	0.50	0.50
	2	0.50	0.50	0.50	0.51	0.50	0.49
	3	0.51	0.50	0.51	0.50	0.51	0.52
	sredina	0.49	0.51	0.50	0.50	0.51	0.50
Kraj	rub - 1	0.50	0.50	0.50	0.51	0.50	0.50
	2	0.50	0.50	0.51	0.51	0.51	0.51
	3	0.48	0.50	0.50	0.51	0.51	0.53
	sredina	0.50	0.51	0.50	0.49	0.51	0.49

5 Zaključak

Dobijena raspodjela ugljika i mangana pokazuje da je moguće dobiti zadovoljavajući nivo segregiranja u u smijeru livenja, kao i u poprijječnom presjeku u postojećim uslovima proizvodnje i livenja^{3,4,5}. Dobijeni rezultati u se podudaraju sa rezultatima drugih istraživača i daju rezultate koje su ovi postigli kod jednostavljanja istog tehnološkog procesa¹.

Rezultati nadalje pokazuju da je ujednačen raspored ugljika u kazanu garancija i ujednačenosti rasporeda ugljika u kontiblumu.

Postojeći uslovi kontiliva sa postojećim režimom livenja u procesu livenja osiguravaju postizanje odgovarajuće homogenosti, a to je optimalna homogenost koja se može postići, posebno u nedostatku primjene postupka elektromagnetnog miješanja. Poboljšavanjem postojećih uslova obrade tečnog čelika u kazanu mogla bi se obezbijediti i optimalna homogenizacija tečnog čelika u hemijskom pogledu u odnosu na postojeće stanje. Potrebno je vršiti i dalje osavremenjavanje procesa homogenizacije, odnosno obrade čelika u kazanu zbog poboljšanja izvotka i cjelokupne homogenosti čelika.

6 Literatura

- ¹Huttenem, T. et al.: *Scand. J. Metallurgy*, 15, 1988, 288-291
- ²Wolf, M.: Continuous casting of high carbon steel, 10. *Medzinarodni hutnicke konference - Plynule, Trinec*, 1989
- ³Pihura D.: Continuous casting of high carbon converter steel for wire rods, 10. *Medzinarodni hutnicke konference - Plynule, Trinec*, 1989
- ⁴Pihura D. et al.: *Osvajanje proizvodnje visokouglenične žice PŽ kvaliteta u kisikovom konvertoru uz ljevanje na uređju za kontinuirani ljevanje (do PŽ 60)*, Monografija Metalurški institut, Zenica, 1991
- ⁵Pihura D. et al.: *Unaprijedjenje proizvodnje žice za patentiranje*, Monografija, Metalurški institut, Zenica, 1992

Lastnosti aluminija Al 99,7 za izdelavo tub z udarnim brizganjem

Characteristics of Aluminium Al 99,7 for Tube Production with the Impact Extrusion

T. Vasevska¹, IMPOL, Slovenska Bistrica

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Proizvajalci embalaže predelujejo aluminij v obliko znotraj zaščitene stisljive tube. Ti izdelki zahtevajo od materiala določene lastnosti pri proizvodnji, polnjenju in praznjenju embalaže. Rezultati skupne raziskave kažejo, da lahko z ustreznimi tehnološkimi spremembami odpravimo nekatere težave.

Ključne besede: rondica, udarno brizganje, znotraj zaščitene stisljive tube, odbojna trdota, stopnja odžarjenosti, natezna trdnost, meja plastičnosti, raztezek

The producers of packaging transform aluminium to internally varnished collapsible tubes. The material for these products must have required characteristics during the production, the filling and discharging of packaging. The results of the investigation show how to eliminate some difficulties by means of adequate technological changes.

Key words: slug, impact extrusion, internally varnished collapsible tubes, repulsive hardness, annealing level, tensile strength, yield strength, elongation

1 Uvod

V Impolu izdelujejo rondice, namenjene za predelavo z udarnim brizganjem, iz aluminija in njegovih zlitin s sekanjem pločevine ali žaganjem palic. Princip te obdelave je, da se pod vplivom velikega dinamičnega pritiska pri temperaturi okolja z enim delovnim hodom vlečnega trna izvrši plastično tečenje materiala^{1,2}. Izbira materiala in oblika rondic sta različni za prehrabno, kozmetično, farmacevtsko, kemično, elektro in vojaško industrijo ter odvisni od oblike končnega izdelka. Težave, s katerimi so se srečali strojniki pri izdelavi in polnjenju stisljivih znotraj zaščitene tub iz aluminija Al99,7, so vzpodbudile skupne raziskave.

2 Potek raziskave

Rondice, namenjene za izdelavo tub, lahko pripravimo iz litega ali toplo valjanega traku. Za to raziskavo smo pripravili vzorce iz toplo valjanega traku, ki so bili izdelani po različnih tehnoloških poteh. Material smo spremljali od litja do polnjenja tub v vseh fazah predelave in obdelave s kemijsko, mehansko in metalografsko metodo. V tem delu bodo prikazani rezultati preizkusne izdelave tub.

Zahteve kupca: sekane rondice z luknjo³ po DIN 59604; zunanji ϕ (mm) x debelina rondice (mm) x notranji ϕ luknje (mm); aluminij Al99,7; HB približno 21; vibrirana površina.

Izdelane so bile valjaste tube¹⁰ ϕ 28/145 mm s prostornino 62 ml. Pri tem je bila potrebna 97% deformacija

Tabela 1: Kemična sestava aluminija Al99,7

Table 1: Chemical composition of aluminium Al99,7

Standard	Kemijski elementi (mas.%)							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	neč.
Din 1712 Al99,7	0,2	0,25	0,03	0,03	0,03	0,07	0,03	0,03
	skupno največ 0,3							

materiala. Napetosti, nastale pri hladni obdelavi, so bile popuščene z žarjenjem. Stopnja odžarjenosti in odbojna trdota plašča tub smo merili po metodi "giljotine" z gibljivo padalno ploščo, predpisano s standardom⁴ BS 2006: 1984* (slika 2).

Na sliki 3 so prikazane mehanske lastnosti materiala za različno stopnjo odžarjenosti hladno brizganih tub za obe tehnologiji predelanih rondic.

V nadaljnji izdelavi so bile te tube še znotraj zaščitene in lakirane ter potiskane.

Rezultati mehanskih lastnosti odžarjenih, znotraj zaščitene tub so prikazani na sliki 4, ter nadaljnjo zunanje lakiranih in potiskanih tub na sliki 5 za različno odbojno trdoto plašča.

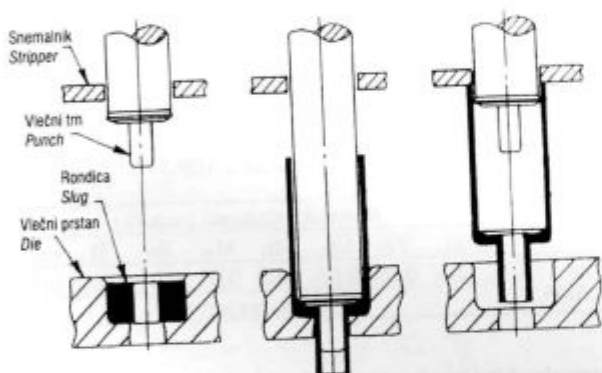
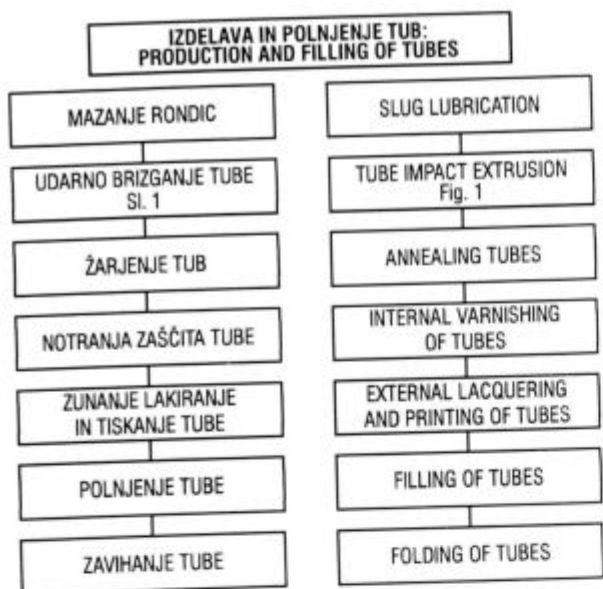
3 Diskusija

Rezultati (slika 3) so pokazali, da tehnologija izdelave rondic vpliva na končne mehanske in tehnološke lastnosti odžarjenih tub, izdelanih z udarnim brizganjem.

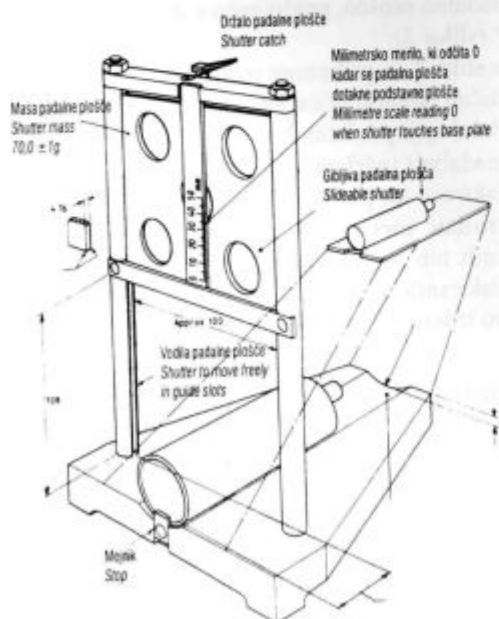
Analize so pokazale, da je največ težav tam, kjer $R_{p0,2}$ žarjenih tub pade pod 35 N/mm², ne glede na velikost R_m . Pomembnost materiala se je pokazala tudi pri tem, da so imele vse tube debelino plašča od 90 - 100 μ m, vendar niso bile "mehke", kar ima zelo velik vpliv

¹ Trajanka VASEVSKA, dipl.inž.
Impol, Partizanska ul. 39
2310 Slovenska Bistrica

* Z majhnim odstopanjem je ta problematika obravnavana tudi v DIN-u^{5,6,7}

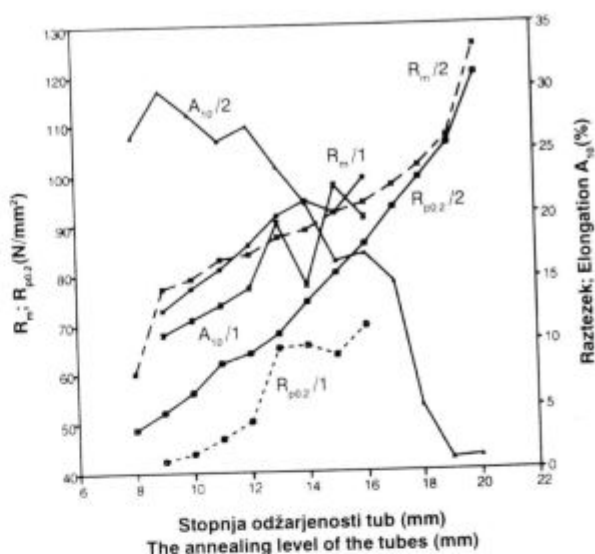


Slika 1: Orodje in tečenje kovine pri udarnem brizganju tube
Figure 1: Tools and the metal flow of the impact extrusion tube



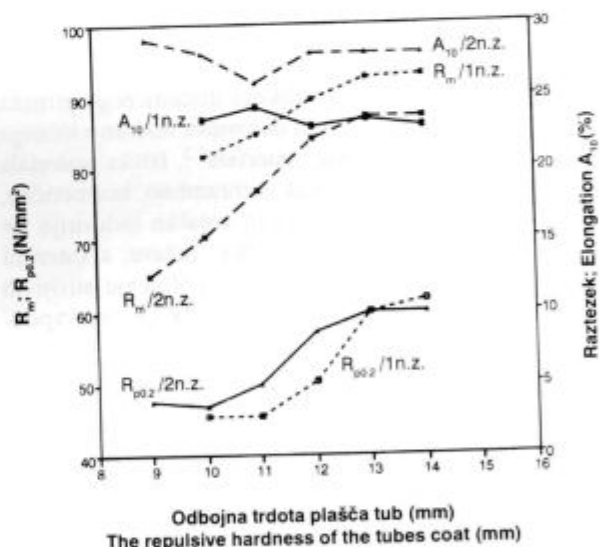
Slika 2: Naprave za preskus stopnje odžarjenosti in odbojno trdoto plašča tube po BS 2006, 1984

Figure 2: Apparatus for testing the annealing level and the repulsive hardness of the tube coat - BS 2006, 1984



Slika 3: Sprememba natezne trdnosti R_m , meje plastičnosti $R_{p0.2}$ in raztezka A_{10} v odvisnosti od stopnje odžarjenosti hladno brizganih aluminijskih tub, izdelanih iz žarjenih rondic Al99,7 po dveh različnih tehnologijah (/1/2)

Figure 3: Change of tensile strength R_m , yield strength $R_{p0.2}$ and elongation A_{10} , dependence of the annealing level of cold impact extruded aluminium tubes, manufactured from annealed slugs processed by two different technologies (/1/2)

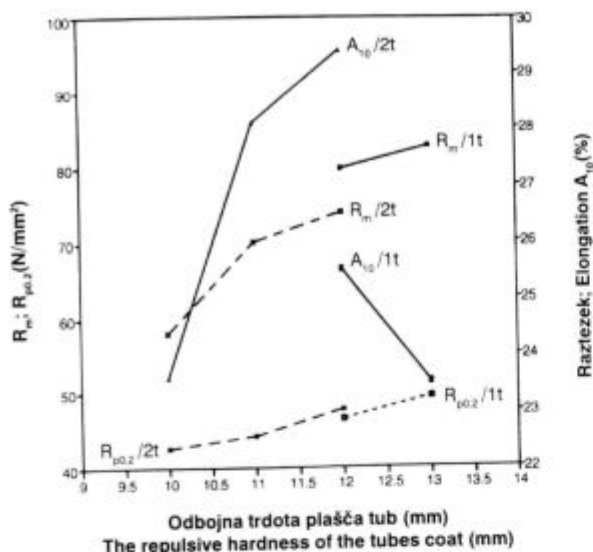


Slika 4: Vpliv notranjega zaščitnega plašča na natezno trdnost R_m , mejo plastičnosti $R_{p0.2}$, raztezek A_{10} in odbojno trdoto plašča tub pri nadaljnji predelavi odžarjenih aluminijskih tub, izdelanih iz rondic Al99,7 po dveh različnih tehnologijah (/1n.z./2n.z.)

Figure 4: Influence of the internal varnishing coat on tensile strength R_m , yield strength $R_{p0.2}$, elongation A_{10} and the repulsive hardness of the tube coat at the further treatment of the annealed aluminium tubes, manufactured from annealed slugs Al99,7 processed by two different technologies (/1n.z./2n.z.)

na odbojno trdoto plašča. Velikost raztezka vpliva na "iztisljivost" tub, ki se izkazuje kot dobro ali slabo praznjenje njihove vsebine.

Velikost meje plastičnosti $R_{p0.2}$ ima najpomembnejšo vlogo pri pojavu "mehko-trde" tube. "Efekt vzmetnosti"



Slika 5: Vpliv zunanega laka in tiska na natezno trdnost R_m , mejo plastičnosti $R_{p0.2}$, raztezek A_{10} in odbojno trdoto plašča tub pri nadaljnji predelavi odžarjenih, znotraj zaščiteneh aluminijevskih tub, izdelanih iz žarjenih rondic Al99,7, po dveh različnih tehnologijah (1t/2t)

Figure 5: Influence of the external lacquer and print on tensile strength R_m , yield strength $R_{p0.2}$, elongation A_{10} and the repulsive hardness of the tube coat at the further treatment of the annealed, internally varnished aluminium tubes, manufactured from annealed slugs Al99,7 processed by two different technologies (1t/2t)

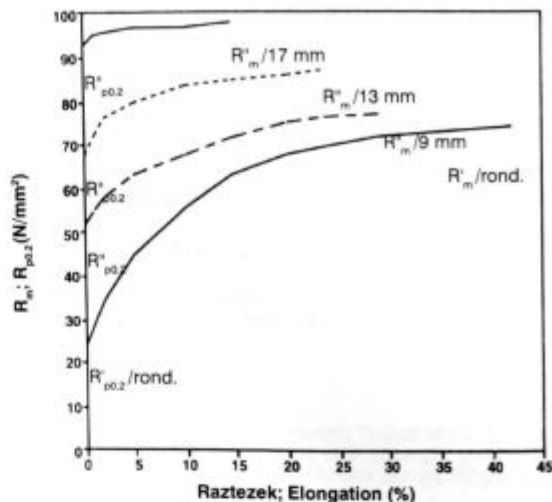
se pojavlja, kadar je $R_{p0.2} > 80$ N/mm² in kadar je majhna razlika $R_m - R_{p0.2}$ N/mm².

Na sliki 6 je prikazano, kako se z žarjenjem do določene odbojne trdote plašča tub spremenijo $R_{p0.2}$, R_m in A_{10} v odvisnosti od hitrosti popuščanja napetosti, ki so nastale pri hladni predelavi. Kot posledica hladne predelave po žarjenju je zvišanje meje plastičnosti in natezne trdnosti ter zmanjšanje duktilnosti materiala v primerjavi z vhodnim mehkožarjenim materialom.

Zvišanje meje elastične deformacije in natezne trdnosti, ter zmanjšanje duktilnosti⁸ ogljikovega jekla v odvisnosti od načina izvajanja hladne predelave je opisal Bauschinger⁹.

Iz slik 4 in 5 je razvidno, da notranja in zunanja zaščita "zameglita" rezultate mehanskih in tehnoloških lastnosti tube. S tem se izgubi resnična slika sprememb v materialu. Izdelava tub se odvija z najmanjšo hitrostjo od 85 tub/minuto in je zato zelo pomembno, da se čim hitreje nastavijo proizvodni parametri. V polnilnicah se odstopanje v odbojni trdoti tub in "efekt vzmetnosti" pokažejo v obliki zmečkanih ali slabo zavihanih tub.

Iz obeh vrst rondic so bile izdelane odžarjene, znotraj zaščitene in zunanje lakirane potiskane tube, ki so imele odbojno trdoto plašča od 12 do 13 mm za tehnologijo 1 in od 10,5 do 11,5 mm za tehnologijo 2. Tube obeh kakovosti so se brez težav polnile in zavihale v polnilnicah.



Slika 6: Vpliv hitrosti popuščanja napetosti v tubah, izdelanih iz rondic po tehnologiji 2, izražene kot stopnja odžarjenosti tub (/mm), na spremembo meje plastičnosti $R_{p0.2}$ in natezne trdnosti R_m ter zmanjšanje duktilnosti A_{10} na 97% deformirani aluminij Al99,7

Figure 6: Influence of the strain speed relieve in the tempering of tubes after cold impact extruding expressed as annealing level tubes (/mm) on the change of the yield strength $R_{p0.2}$ and tensile strength R_m and elongation A_{10} of 97% deformed aluminium Al99,7 manufactured by the process 2

4 Sklep

Za opredelitev vpliva tehnologije metalurške predelave rondic iz aluminija Al99,7 na potek proizvodnje in na kakovost izdelkov pri udarnem brizganju, so bile izdelane tube, namenjene za embalaranje vsebine, ki ne sme priti v stik z aluminijem. Težave se pojavljajo najbolj pogosto pri njihovi izdelavi in polnjenju.

Analize so pokazale, da se mora material, ki je namenjen za obdelavo z udarnim brizganjem posebej tehnološko predelati, če želimo doseči nemoteno proizvodnjo zahtevnejših izdelkov.

Osvojena tehnologija predelave rondic zadošča za izdelavo kakovostno manj zahtevnih tub, kjer se lahko težave pri njihovi izdelavi omilijo ali v celoti odstranijo s spremembo nekaterih proizvodnih parametrov.

Začetne tehnološke predpostavke pri raziskavi so dale pozitivne rezultate. S tem so se odprle možnosti za bolj natančne nadaljnje raziskave metalurških predelav rondic iz aluminija in njegovih zlitin.

5 Literatura

- ¹ Kent R. Van Horn, *Aluminium*; Vol. III Fabrication and Finishing; ASM International Metals Park, Ohio, USA 1967, 113-132
- ² B. Musafija, *Obrada metala plastičnom deformacijom*; 4. izdanje; Svetlost, Sarajevo, 1979, 526-548
- ³ *DIN-Taschenbuch*; Nichteisenmetalle 2, Aluminium, Aluminiumlegierungen; 5. Auflage, Beuth Verlag GmbH Berlin-Köln, 1987
DIN 59 604, Butzen aus Aluminium und Aluminium-Knetlegierungen zum Fließpressen
DIN 1712 (Teil 3), Aluminium, Halbzeug
- ⁴ BS 2006, 1984, British Standard Specification for Aluminium collapsible tubes

T. Vasevska: Lastnosti aluminija Al99,7, ki je namenjen ...

⁵ *DIN 55 436 - Aluminiumtuben*; Teil 1 Bestimmung der Materialdicke des Tubenmantels, august 1983; Teil 2 Bestimmung der Verformbarkeit des Tubenmantels, juli 1990; Teil 5 Bestimmung der Dicke der Innenschutzlackierung, august 1983; Teil 6 Bestimmung der Haftfestigkeit von Innen- und Außenschutzlackierungen, april 1985

⁶ *DIN 55 542. Bestimmungen des Volumens für Packmittel*; Teil 2 zylindrische Tuben, juli 1985; Teil 4 konische Tuben, juni 1990

⁷ *DIN 55 435, Aluminium- und Kunststofftuben*; Teil 1 Luftdichtheit des Verschlusses der Tubenhalsöffnung, august 1983

⁸ B. Božić, *Fizička metalurgija*; Naučna knjiga, Beograd, 1964, 270

⁹ Č. Petrovič, *Tehnologija elektrotehničkog materijala*; Deo 1, Strukturne i mehaničke osobine; Naučna knjiga, Beograd, 1970, 178-190

¹⁰ *Proizvodni program*, TUBA embalaža, d.d., Ljubljana

Sinergija v varilstvu

Synergy in Welding

J. Tušek¹, M. Suban, J. Tomc, Institut za varilstvo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

V članku je podanih nekaj splošnih značilnosti sinergij v varilstvu. Opisani so klasificirani prehodi materiala pri varjenju s taljivo elektrodo v zaščitnih plinih in možnosti za programiranje prehoda materiala s sinergijskim izvorom toka za obločno talilno varjenje v različnih zaščitah.

Ključne besede: prehod materiala, pulzno MIG/MAG varjenje, sinergija, sinergijski varilni izvor

The article states some general characteristics of synergy in welding. Classified material transfer modes in gas-shielded welding with consumable electrode are described and chances of a programmed material transfer by means of a synergic power source are stated. In the second part of the article the principle of operation of the synergic power source for fusion arc welding in various shielding media is shown schematically.

Key words: metal transfer, pulsed MIG/MAG welding, synergy, synergic welding source

1 Uvod

Pod imenom sinergetika razumemo predvsem načine regulacije in krmiljenja celotnega procesa varjenja od izvora toka pa vse do nastajanja vara. Najprej bomo s sinergetskega vidika pregledali prehod materiala pri varjenju s taljivo elektrodo, nato bomo podrobneje obdelali pulzni prehod materiala pri MIG/MAG varjenju in na koncu predstavili še sinergijske varilne izvore oziroma sinergetske kontrole varilnih parametrov. Sinergijski varilni izvori toka so veliko boljši zaradi istočasnega krmiljenja več varilnih parametrov. Najnovejši sinergijski varilni izvori toka imajo za nastavljanje parametrov le en gumb, kar bistveno poenostavi način dela in uporabnost v praksi.

2 Mehanizmi prehoda materiala pri varjenju

Pri običajnih postopkih (elektro obločno, MIG, MAG, TIG, EPP varjenje) poznamo osem načinov prehoda materiala, ki pa jih lahko v grobem združimo v tri skupine¹:

- prehod s prostim preletom kapljic
- kratkostični prehod
- ob steni žlindre.

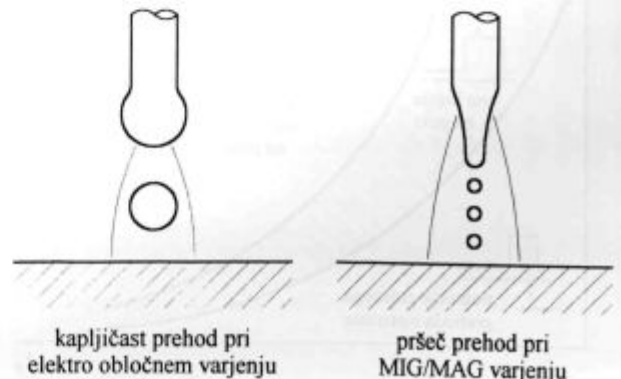
Pri prostem preletu s stalnim oblokom prehaja material kapljičasto ali pršeče. Pri povečevanju varilnega toka se velikost kapljic zmanjšuje. Grobo kapljičast prehod je nezaželen, ker imamo precej velike kapljice taline, ki "kapljajo" od vrha elektrode do varilne kopeli. Tak način prehoda je pri električnem obločnem varjenju. Pri MIG/MAG varjenju tak način prehoda ni tako pogost. Tu je značilen pršeč prehod z majhnimi kapljicami, varilni tok pa je večji kot pri elektro obločnem varjenju. Prav pršeč prehod lahko na neki način reguliramo. V bistvu

lahko s sinergijskimi varilnimi izvori zelo natančno določamo prehod kapljic, posebej pri pulznem MIG/MAG varjenju. Na **sliki 1** je prikazan prehod materiala s preletom kapljic.

Če pa zelo povečamo podajanje varilne žice ob nizki nastavitvi toka na izvoru, se premosti reža med vrhom elektrode in varilno kopeljo ter nastane pravzaprav kratek stik med elektrodo in varjencem. Skozi žico steče visoka jakost toka, ki jo stali in kapljica zaradi sinergijskega delovanja sil preide v talino vara. V naslednji fazi zopet nastane reža in vzpostavi se zopet oblok. Celoten proces se nato periodično ponavlja, kot je prikazano na **sliki 2**.

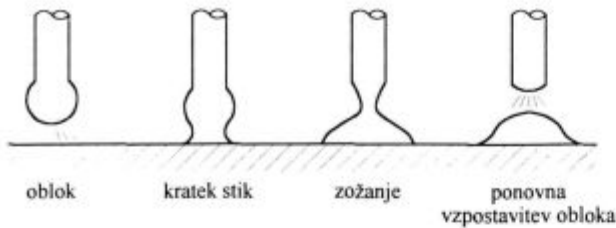
3 Kontroliran prehod materiala

Kontroliran prehod materiala je omogočen s sinergijskim varilnim izvorom². Beseda "synergion" je grškega izvora in pomeni "skupno učinkovati, delovati". Sinergijski izvor je torej izvor, kjer skupno učinkujejo vsi pomembni parametri varilnega procesa. V izvoru shranjeni programi omogočajo optimalno izbiro varilnih parametrov. Takšen koncept postaja nujen pri pulznem



Slika 1: Prehod materiala s prostim preletom kapljic
Figure 1: Free-flight metal transfer

¹ Doc.Dr. Janez TUŠEK
Institut za varilstvo
1000 Ljubljana, Pujska 19



Slika 2: Faze pri kratkostičnem prehodu materiala
Figure 2: Sequence of events in dip transfer

MIG/MAG varjenju³, saj številni parametri ne dopuščajo optimiranja varilnega procesa med samim varjenjem. Pogledimo si zato dogajanje pri prehodu materiala pri pulznem MIG/MAG varjenju, kjer je mogoča sinergetska kontrola parametrov. Hitrost odtaljevanja žice je odvisna predvsem od vrste materiala, varilnega toka, dolžine prostega konca žice ter zaščitnega plina. Prehod kapljice lahko dosežemo s kratkim pulzom varilnega toka velike amplitude I_p ali pa z daljšim časom trajanja pulza t_p . Drobno kapljičast prehod dosežemo, če je čas trajanja pulza izbran tako, da se nahaja v področju pršečega prehoda materiala, kot prikazuje **slika 3**.

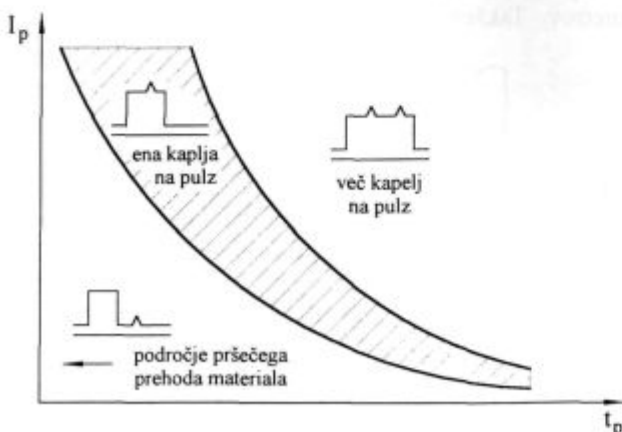
Optimalne pogoje dosežemo pri prehodu ene kapljice na pulz. Pri večjem številu prehodov je kontrola vnosa materiala omejena, pogosto prihaja tudi do močnega brizganja. Pri pulznem MIG/MAG varjenju imamo kar pet parametrov, ki jih moramo nastavljati. Ti so:

- I_p - pulzni tok
- I_b - bazni tok
- t_p - čas trajanja pulza
- t_b - čas trajanja baznega toka
- f - frekvenca pulziranja

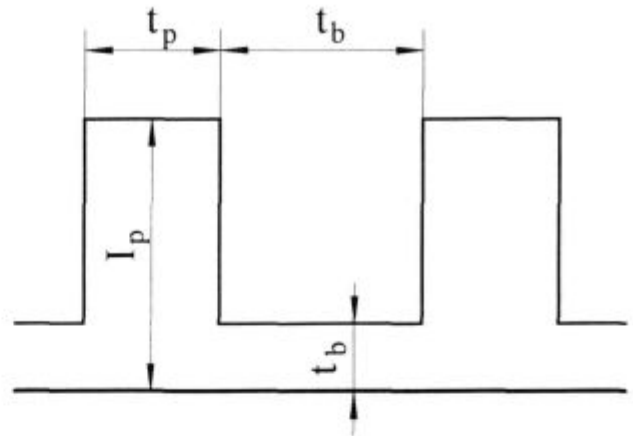
Idealno obliko pulznega varilnega toka prikazuje **slika 4**.

Po najnovejših raziskavah⁴ je relacija med pulznim tokom in časom trajanja pulza naslednja:

$$I_p^{1,5-2,3} \cdot t_p = \text{const} \quad (1)$$



Slika 3: Območje pršečega prehoda materiala
Figure 3: Region of streaming transfer



Slika 4: Idealna oblika pulznega varilnega toka
Figure 4: Ideal shape of pulsed welding current

Ta izraz je konstanten za posamezne vrste dodatnega materiala in uporabljenega zaščitnega plina.

4 Sinergijski varilni izvor

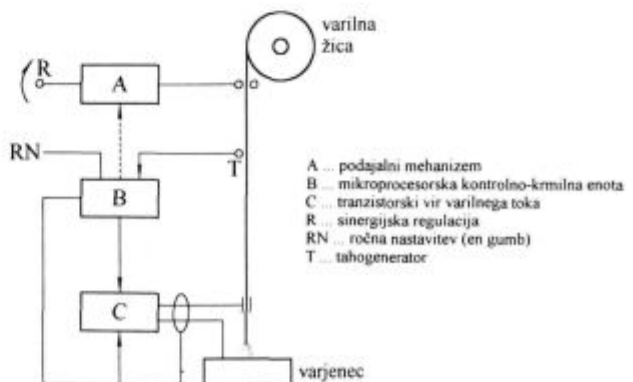
Nastavitev varilnih parametrov je relativno težka in zahtevna naloga. Zato je prehod na "enogumbno" nastavitev zelo zaželen. Pri sinergijskih izvori, kjer imamo nastavljanje le z enim gumbom, sta varilni izvor in podajalni mehanizem med seboj direktno povezana⁵. Na **sliki 5** je shematsko prikazan sinergijski varilni izvor.

Enote, ki sestavljajo celoten mehanizem:

- podajalni mehanizem, pri katerem je izhod iz tahogeneratorja povezan z izvorom varilnega toka
- mikroprocesorska kontrolno-krmilna enota, kjer je shranjena baza podatkov (varilni tok, dodatni material, hitrost podajanja žice, zaščitni plin)
- tranzistorski izvor varilnega toka.

5 Sklep

V članku smo pojasnili vlogo sinergetske kontrole procesa pulznega MIG/MAG varjenja. Najprej smo predstavili načine prehoda materiala pri običajnih načinih varjenja in iz tega zahteve za natančno kontroliranje var-



Slika 5: Sinergijski varilni izvor
Figure 5: Synergic welding source

jenja. Sinergetska kontrola tako predstavlja korak naprej pri kakovosti varilnega procesa. Seveda pa zahteva gradnja sinergijskega varilnega izvora znanje iz močnostne elektronike, krmiljenja in merilne tehnike. Predvsem pa je pomembna velika baza podatkov varilnih parametrov ter materialov.

6 Literatura

¹J. Norrish, I. F. Richardson: Metal Transfer Mechanisms: *Welding & Metal Fabrication*, 56, 1988, 1, 17-22

²C. J. Allum: Understanding Synergic MIG; Using Synergic MIG Successfully. *Symposium 9.12.1987*, The Welding Institute Abington, 14-36

³A. Köveš: Pulzno varjenje in sinergijski varilni izvori. *Varilna tehnika*, 1988, 4, 99-102

⁴K. Grubić: Izvori struje za impulsno MIG/MAG zavarivanje i izbor parametara zavarivanja. *Mednarodno posvetovanje "Oprema za zavarivanje i srodne tehnologije te njena primjena"*, Pula, 21-13.9.1995. Zbornik del, Pula, 1995, 47-57

⁵A. Köveš: Inverterski sinergijski varilni izvor. *Poročilo o delu za leto 1988*, Institut za varilstvo, Ljubljana, 1-17

Visokovredni betoni na osnovi domačih materialov

High Performance Concrete Based on Local Raw Materials

J. Šelih¹, Gradbeni inštitut ZRMK, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Trajnost in trdnost betona sta ključna parametra, ki vplivata na obnašanje betonskega elementa oziroma zgradbe med celotno dobo uporabe. Če želimo določiti raven trajnosti za posamezen primer, moramo poznati okolje, ki mu bo beton izpostavljen med uporabo. Prav tako je pomembno, da identificiramo tiste lastnosti konvencionalnega betona, ki negativno vplivajo na nivo trajnosti materiala. Da te nezaželene pojave odstranimo, moramo uporabiti visokovredne (specialne) betone, ki se od konvencionalnih razlikujejo po tem, da pri njihovi pripravi dodajamo dodatke in uvajamo posebne postopke ter s tem dosežemo izboljšanje trajnosti. V članku so na kratko opisane lastnosti betona z ekspanzivnim dodatkom, s polimerami ter mikroarmiranega in visokotrdnega betona.

Ključne besede: doba uporabnosti, trajnost gradbenega materiala, visokovredni betoni, visokotrdni betoni

Durability and strength are the key parameters influencing the development of the concrete element behaviour over its entire service life. If the durability level for a particular case of the concrete application is to be known, the environment to which concrete has to be subjected has to be defined. It is also important to identify the conventional concrete properties that have an adverse effect upon the material durability. To improve these properties, high performance concrete (HPC) has to be employed. In the production of HPC concrete, special procedures are introduced in the technology of concrete, and certain additives are added in order to improve concrete durability. In this paper, expansive concrete, polymer concrete, fibre-reinforced concrete and high strength concrete are discussed.

Key words: service life, durability of building materials, high performance concrete, high strength concrete

1 Uvod

Z razvojem graditeljstva se pojavljajo potrebe po novih materialih, ki morajo zadoščati zahtevam, ki jih konvencionalni betoni in malte ne dosežajo. Gre predvsem za zahteve po visoki trdnosti, zaradi rastoče agresivnosti okolja, ki je posledica onesnaževanja, pa tudi po visoki odpornosti proti propadanju. Hkrati zahtevajo nove tehnologije gradnje spremenjene, strožje pogoje za vgradljivost betona. Z uporabo visokovrednih (specialnih) betonov lahko dosežemo bistveno večjo ekonomičnost grajenja, saj se lahko zmanjša poraba potrebnega materiala (vhodnih surovin), čas gradnje pa se lahko občutno zmanjša.

Obnašanje poljubne betonske konstrukcije oziroma posameznega elementa med dobo uporabnosti (angleško service life) ocenjujemo na podlagi več meril¹, in sicer:

- trajnost
- uporabnost in
- videz.

Mero za zadovoljivost obnašanja, ki jo postavimo na temelju navedenih meril, imenujemo "performanca" (angleško *performance*). Zadovoljivost obnašanja lahko zvišamo, če izboljšamo lastnosti uporabljenih materialov, elemente arhitektonske in konstrukcijske zasnove, izvedbene in nadzorne postopke, postopke vzdrževanja ali preventivno vzdrževanje. Čas med koncem gradnje in trenutkom, ko zdrsnе "performanca" betonske konstrukcije oz. elementa pod zahtevan minimalni nivo, in merilom za uporabo ni več zadoščeno, imenujemo *doba uporabnosti*

objekta. Koncept dobe uporabnosti je shematsko prikazan na **sliki 1**.

Na vse bolj konkurenčnem tržišču postaja vedno bolj pomembno, da zmoremo napovedati uporabnostno dobo betonskega elementa na podlagi danih oziroma izbranih materialov in postopkov že v fazi projektiranja; ali pa, v obratni smeri, da smo sposobni izbrati materiale in postopke izdelave tako, da zagotovimo željeno dolžino uporabnostne dobe. Pri tem moramo poznati namembnost elementa ter okolje, ki mu bo izpostavljen².

V primeru, da se agresivnost okolja spremeni, ali da so izbrani materiali podvrženi hitrejšemu propadanju, se hitrost upadanja "performanca" s časom, ki je prikazana na **sliki 1** z naklonom krivulje, poveča, kar vodi k dejanski uporabnostni dobi, krajši od načrtovane. Da bi



Slika 1: Shematski prikaz koncepta dobe uporabnosti: načrtovano in dejansko spreminjanje "performanca"

Figure 1: Schematic presentation of the service life concept: actual and designed performance changes

¹ Doc. dr. Jana ŠELIH, dipl.inž.gradb.
Gradbeni inštitut ZRMK
1000 Ljubljana, Dimičeva 12

dosegli načrtovano, moramo izvesti ustrezna popravila, ki dvignejo nivo "performance" na višjo raven (slika 1). Takšni posegi seveda vplivajo na višino stroškov vzdrževanja objekta med njegovo dobo uporabnosti. Z višjim začetnim nivojem zagotovimo, da je nivo "performance" na koncu projektirane dobe uporabnosti višji od njegove zahtevane minimalne ravni tudi v primeru, ko je padec "performance" hitrejši od načrtovanega.

Trajnost je merilo, ki izmed treh zgoraj navedenih najbolj vpliva na nivo "performance". Povečana trajnost konstrukcije oz. posameznega elementa, ki je posledica večje odpornosti izbranega gradbenega materiala, lahko zato odločilno vpliva tako na podaljšanje dobe uporabnosti objekta, kot tudi na znižanje stroškov vzdrževanja med tem časom. Da bi lahko zagotovili zadosten nivo trajnosti, moramo poznati vzroke za njeno zmanjšanje.

Procesi propadanja materiala - betona se lahko razvijajo le ob interakciji materiala, vgrajenega v element, in okolja. Tip, jakost in nastanek takšnih interakcij so odvisni od lastnosti materiala, še zlasti njegove prepustnosti, izbrane oblike elementa, lege ojačitev ter tipa in intenzitete agresivnosti okolja. Trajnost betona lahko tako presojamo le za znano okolje z znano stopnjo agresivnosti. Po svetu je v uporabi več klasifikacij agresivnosti okolja^{3,4}, ki pa vse temeljijo na podobnih osnovah. Agresivnost okolja določajo v grobem trije parametri: prisotnost vlage, prisotnost agresivne substance v vlagi in temperatura.

2 Nezaželene lastnosti konvencionalnih betonov in njihovo izboljšanje

Na konvencionalnih betonih, ki se navadno uporabljajo v gradbeni praksi, pogosto opažamo znake propadanja mnogo pred koncem projektirane uporabnosti dobe objekta. Za to obstaja več vzrokov. Ti betoni so močno podvrženi krčenju tako v svežem kot v otrdelem stanju, kar vodi k pojavu razpok. Material postane zato mnogo bolj prepusten, kar omogoči lažje prodiranje agresivnih substanc iz okolja skozi pore betona v njegovo notranjost. Odpornost betona proti različnim procesom propadanja se zato zmanjša.

Večja prepustnost betona omogoči tudi dostop vode ter kisika, ki sta potrebna za nastop korozije, do armature v betonu. Pospešena korozija armature, ki se lahko tako pojavi tudi ob zmerni agresivnosti okolja, vodi k zmanjšanju konstrukcijske varnosti objekta, saj se armaturni preseki zmanjšujejo, končni produkti korozije pa povzročijo zaradi svojega povečanega specifičnega volumna dodatne razpoke betonske matrice okrog armature. Poleg konstrukcijske varnosti se zmanjša torej tudi funkcionalnost konstrukcije. K prezgodnjemu pojavu razpok v konstrukciji in s tem povezani zmanjšani odpornosti betona vodi tudi njegova *krhkost*. *Zmanjšana odpornost proti propadu (degradaciji)* se pojavlja tudi zaradi kemijske in fizikalne sestave betona kot kompozitnega materiala in njegovih komponent.

Če so zahteve na določenem objektu drugačne od standardnih, moramo pri gradnji uporabiti *visokovredne (specialne) betone*, kjer posamezne nezaželene lastnosti konvencionalnega betona izboljšamo oz. odpravimo z različnimi dodatki.

Zaradi razmerja med ceno materiala in stroški prevoza se za beton navadno uporablja lokalni kamni agregat, z izjemo redkih primerov, ko je lokalni agregat petrografsko in granulometrijsko popolnoma neprimeren za uporabo v betonu. Rezultate tujih raziskav in izkušnje, pridobljene drugod, lahko zato pri razvoju visokovrednih betonov uporabimo le kot smernice, ne moremo pa izvesti direktnega prenosa tujega znanja v naše razmere.

Neskrčljivost betona dosežemo z zamenjavo navadnega z ekspanzivnim cementom oziroma z dodajanjem *ekspanzivnega dodatka* navadnemu betonu. Hidratacijski produkti ekspanzivnega cementa rahlo povečujejo svoj volumen med strjevanjem betona in s tem preprečujejo nastajanje notranjih napetosti ter z njimi povezanih razpok, ki nastajajo zaradi krčenja pri sušenju. S tem dosežemo občutno povečanje neprepustnosti betona, kar je še posebej pomembno v primerih, ko je objekt izpostavljen izjemno agresivnemu okolju (npr. industrijski bazeni), in je neprepustnost eden od pogojev za zaščito okolja.

Dodatek polimerov izboljša več lastnosti betona. Polimerna plast, ki se ustvari na površini por v betonu ob primerni negi, tvori kontinuirno mrežo, zato se poveča odpornost betona proti več procesom propadanja, kot so sulfatna in kislinska odpornost. Prav tako se poveča vodotesnost materiala, ki ponovno poveča njegovo odpornost, in natezna, upogibna ter strižna trdnost. Polimere lahko dodajamo betonu v različnih oblikah. V polimernih betonih je edino vezivo izbrani polimer, ki tako v celoti nadomesti cement. V betonih, modificiranih s polimeri, nadomestimo s polimeri le del veziva, značilno 5 do 25%. Če že otdeli beton polimeriziramo z monomerom, ki na mestu polimerizira, govorimo o polimerno impregniranih betonih⁵. Polimere oz. monomere lahko dodajamo betonski mešanici v obliki disperzije, vodotopnih polimerov, tekočih smol in monomerov.

Če želimo betonu povečati upogibno trdnost, odpornost proti udarcem, žilavost, odpornost proti utrujanju, obrabo in razpokanje, dodamo betonu vlakna, ki so lahko jeklena, plastična, steklena ali celulozna. Poleg naštetih izboljšanih lastnosti vpliva dodatek vlaken tudi na zmanjšanje krčenja betona, kar zmanjša možnost pojava razpok. Če želimo doseči kakovosten mikroarmirani betonski kompozit, moramo uporabiti kakovosten cementni kamen, saj lahko le tako zagotovimo dobro sprijemljivost vlaken s cementnim kamnom. Pozornost je potrebno posvetiti tudi porazdeljevanju vlaken v sveži betonski mešanici. Če se vlakna sprimejo v kepe, se mehanizem, ki izboljšuje lastnosti mikroarmiranega betona, ne vzpostavi. Med vmešavanjem vlaken v svež beton je zato potrebno paziti, da so vlakna čim bolj enakomerno porazdeljena, morebitne kepe vlaken pa moramo razbiti pred vmešavanjem. Tipična količina jeklenih vlaken, ki

jo dodajamo betonskim mešanici, je med 0,25 in 0,75%, za polipropilenska vlakna pa je to območje med 0,1 in 0,4% celotnega volumna betona⁶.

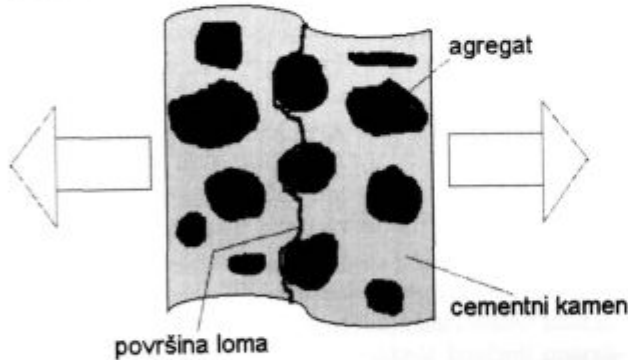
Če je potrebno zmanjšati lastno težo objekta, uporabimo beton z visoko trdnostjo. Dodatno razbremenitev konstrukcije dosežemo z zamenjavo naravnega kamnega agregata z lahkim agregatom iz ekspanzirane gline ali sljude.

2.1 Visokotrni betoni

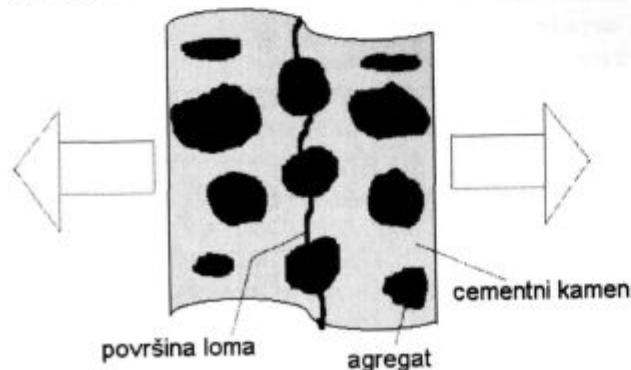
V današnjem svetu se zaradi ekonomike gradnje vse bolj pogosto pojavljajo zahteve po zvišani trdnosti betona, saj vodi le-ta po eni strani k zmanjšani porabi vhodnih materialov, tako tistih, potrebnih za pripravo betona (agregat, cement, voda), kot tudi železa, ki ga vgrajujemo v konstrukcije. Na drugi strani nam lahko le beton z visoko trdnostjo omogoči gradnjo višjih zgradb, kar ima zlasti smisel tam, kjer je cena zemljišča visoka.

Obnašanje betona kot kompozitnega materiala, ki je sestavljen iz cementnega kamna ter agregata, je odvisno od obeh navedenih komponent. Na lastnosti betona, še zlasti na njegovo trdnost in trajnost, pa vpliva tudi stično območje med cementnim kamnom in agregatnim delcem, kjer je lokalni vodocementni faktor zaradi notranjega izcejanja vode mnogo višji kot v cementni matrici⁷,

a) konvencionalni beton



b) visokotrni beton



Slika 2: Primerjava obnašanja konvencionalnega in visokotrnega betona v nategu: potek površine loma

Figure 2: A comparison of conventional and high strength concrete behaviour subjected to tension: development of the splitting plane

kar pomeni, da ima to območje nižjo trdnost in večjo prepustnost kot cementna matrica sama.

Za konvencionalne betone in malte velja, da je njihova trdnost odvisna zlasti od kakovosti cementnega kamna in omenjenega stičnega območja. Povečevanje trdnosti kompozita je možno le, če se ob hkratni uporabi kvalitetnega agregata poveča tudi trdnost cementnega kamna, nastanek stičnih območij pa poskuša preprečiti. O trdnosti in trajnosti betona odločajo tedaj vse komponente betona, tako cementni kamen, kameni agregat, kot tudi eventualno stično območje. Obnašanje ter površina loma konvencionalnega in visokotrnega betona v nategu sta shematsko prikazana na **sliki 2**. Ugotavljamo, da je za proizvodnjo visokotrnega betona potrebno uporabiti visokokakovosten agregat, izdelati kvaliteten cementni kamen in uvesti med vgrajevanjem visok nivo kontrole in zagotavljanja kakovosti.

3 Sklepne pripombe

V članku opisujemo koncept dobe uporabnosti betonske konstrukcije ter vpliv trajnosti na obnašanje materiala med dobo uporabnosti objekta. Predstavljamo tudi pregled lastnosti betona, ki negativno vplivajo na trajnost materiala, in postopke oz. dodatke, s katerimi te lastnosti izboljšamo. V ta namen podajamo kratek pregled naslednjih vrst visokovrednih (specialnih) betonov: beton z ekspanzivnim dodatkom, beton z dodatkom polimerov, mikroarmiran beton in visokotrden beton.

Pri izbiri ustreznih dodatkov pri konkretni aplikaciji je potrebno poudariti, da moramo vsak posamezen dodatek oz. kombinacijo več različnih preskusiti za vsak primer posebej, saj se lahko beton, pripravljen z dodatki v kombinaciji z različnimi lokalnimi agregati, obnaša zelo raznoliko.

4 Zahvala

Članek predstavlja uvodni del aplikativnega projekta, ki ga sofinancira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije v okviru nacionalnega raziskovalnega programa 1996. Za sofinanciranje se avtorica zahvaljuje.

5 Literatura

- ¹ Durable concrete structures, Design Guide, Comite Euro-International du Beton (CEB), Thomas Telford Services, London, 1992
- ² Clifton, J.R., Predicting the service life of concrete, *ACI Materials Journal*, 90, 1993, 6, 611-617
- ³ Comite Eurointernational du Beton, *CEB-FIP model code for concrete structures*, CEB, Paris, 1978, Bulletin d'Information 124/125
- ⁴ Comite Europeen de Normalisation, *Concrete - performance, production, placing and compliance criteria*, CEN, 1984, Draft document prEN 206
- ⁵ D. Feldman, *Polymeric building materials*, Elsevier Applied Science, London, UK, 1989
- ⁶ S. H. Kosmatka, W. C. Panarese, G. E. Allen, S. Cumming, *Design and control of concrete mixtures*, CPCA, Ottawa, Kanada, 1991
- ⁷ P. K. Mehta, *Concrete: structure, properties and materials*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, ZDA, 1986

Priprava bromobutilne gume za farmacevtske namene

Preparation Bromo-Isobutylene-Isoprene Rubber for Pharmaceutical Applications

M. Matijašević¹, M. Mekuč, Sava d.d. Kranj

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Razvijali smo zmes na osnovi bromobutilnega kavčuka (BIIR) za farmacevtske namene in ugotavljali vpliv različnih polnil (kalciniran kaolin, CaCO₃ obdelan s Ca-stearatom) na lastnosti zmesi in vulkanizata. Izbirali smo med naslednjimi nežvepljenimi vulkanizacijskimi sistemi: smolnim, peroksidnim, amskim in dienofilnim.

Ključne besede: bromobutilni kavčuk, vulkanizacijski sistem, polnilo

We were developing compound based on bromobutyl (BIIR) for pharmaceutical applications. Different fillers (calcined clay, CaCO₃ covered by Ca-stearat) and their effect on compounds properties and vulcanizate were investigated. We have selected between following unconventional curing systems: resin, peroxide, amine and dieneophile cure.

Key words: bromobutyl, rubber, curing system, filler

1 Uvod

Vse večje zahteve po kvalitetnejših kavčukovih zmesih in gumenih izdelkih, ki se uporabljajo v farmacevtske in medicinske namene, so nas prisilile, da pričnemo intenzivno razvijati nove zmesi na osnovi bromobutilnega kavčuka (BIIR) z nežvepljenim zamreženjem. Farmacevtski izdelki pridejo v stik s krvjo ali farmacevtskimi preparati, zato moramo upoštevati standarde in predpise za surovine, ki se uporabljajo za farmacevtske zamaške. Standarde in predpise lahko razvrstimo v dve glavni skupini:

- predpisi za ustreznost surovin in
- predpisi za lastnosti končnih farmacevtskih izdelkov.

Prvo skupino izdelkov opredelita ameriški standard FDA (Food and Drug Administration) in nemški standard BGA (Bundesgesundheitsamt). Oba predpisujeta dovoljene surovine in jih količinsko omejujeta.

Druga skupina predpisov vsebuje nacionalno farmakopejo, standarde in specifične zahteve končnih uporabnikov.

Za farmacevtske izdelke je primeren bromobutilni kavčuk z lastnostmi, kot so: dobra elastičnost, nizka prepustnost za pline in vodo, dobre fizikalne in kemijske lastnosti in kompatibilnost s farmacevtskimi izdelki.

V vulkanizacijskih sistemih je zahtevan sistem brez žvepla ali njegovih donorjev in brez ali z zelo malo ZnO.

Nezaželene lastnosti, ki se jih moramo izogibati v vulkanizacijskih sistemih za farmacevtsko uporabo so: strupenost, počasna vulkanizacija, vonj in reaktivnost s farmacevtskimi preparati, zato smo izbirali med štirimi različnimi vulkanizacijskimi sistemi (smolnim, peroksidnim, amskim in dienofilnim)^{1,2,3,4}.

V halobutilnih zmesih za farmacevtsko uporabo so anorganska polnila pogostejša kot saje. Preskušeno je bilo več polnil, njihov vpliv na proces mešanja in predelovalne lastnosti in tudi fizikalne in kemijske lastnosti končnega izdelka⁵. Za farmacevtske izdelke priporočajo kalciniran kaolin, ki ima pH 4,5 - 5,5. pH polnila vpliva na hitrost zamreženja, in sicer nižji kot je pH, hitreje je zamreženje. Bazična polnila, kot so kalcijev silikat, kalcijev karbonat, površinsko obdelan s kalcijevim stearatom, in smukec v zmesi zavirajo zamreževanje, zato zmesi z bazičnimi polnili potrebujejo večje količine vulkanizacijskih sredstev. Silikatov navadno ne uporabljamo v zmesih za farmacevtske namene, saj so bazična in zaradi svoje razmeroma velike aktivne površine (150 - 200 m²/g) adsorbirajo vulkanizacijska sredstva, kar ni zaželeno.

Da bi dosegli želene lastnosti zmesi bromobutilnega kavčuka za določene farmacevtske izdelke, pogosto uporabljamo kombinacijo polnil.

2 Eksperimentalni del

2.1 Priprava zmesi

Z mešanjem surovin smo pripravili homogeno surovo zmes, ki je primerna za nadaljno predelavo.

Zmešali smo petnajst zmesi, ki se razlikujejo po sestavi.

Predzmes sestavljajo bromobutilni kavčuk, polnila, ki smo jih spreminjali, in mehčalo (polietilenski vosek). Med komercialno dostopnimi polnili smo izbrali dve različni mineralni polnili, in sicer kalciniran kaolin in kalcijev karbonat, obdelan s Ca-stearatom, ter njuno mešanico. Polnili sta neaktivni in sta v različnem območju pH.

Zaradi boljše predelave zmesi količina mineralnih polnil v bromobutilnih zmesih ne sme presegati 100 phr (masni deli polnila na sto masnih delov kavčuka). V

¹ M. MATIJAŠEVIČ
Razvojno-tehnološki inštitut
Sava d.d.
4502 Kranj

Tabela 1: Sestava zmesi za različne vulkanizacijske sisteme
Table 1: Compounds composition for different curing systems

KOMPONENTE	SMOLNI SISTEM			AMINSKI/ANTIOK. SISTEM			PEROKSIDNI SISTEM			AMINSKI SISTEM			DIENOFILNI SISTEM		
	ZMES1	ZMES2	ZMES3	ZMES4	ZMES5	ZMES6	ZMES7	ZMES8	ZMES9	ZMES10	ZMES11	ZMES12	ZMES13	ZMES14	ZMES15
kavčuk(BIIR)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
polnilo(kaolin)	80		40	80		40	80		40	80		40	80		40
polnilo(CaCO ₃)		80	40		80	40		80	40		80	40		80	40
mehčalo	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ZnO-aktivni	•	•	•	•	•	•							•	•	•
smola	•	•	•												
DPTT	•	•	•												
antioksidant				•	•	•									
peroksid							•	•	•						
koagent							•	•	•				•	•	•
HMDAC										•	•	•			
MgO										•	•	•			

našem primeru smo uporabili 80 phr polnila. Predzmesi smo nato dodali še vulkanizacijski sistem. Sestava zmesi za različne vulkanizacijske sisteme je označena od 1 do 15 in podana v **tabeli 1**. Količine so podane v phr.

2.2 Mešanje zmesi

Vse zmesi smo mešali v dveh stopnjah. Prva je potekala v laboratorijskem mešalniku Banbury pri temperaturi 50°C in številom vrtljajev rotorja 75 min⁻¹, kjer smo najprej predgrela kavčuk, nato smo dodali polnilo in mehčalo. Celokupno mešanje je trajalo 7 minut. Predzmes smo pustili stati 24 ur.

V drugi stopnji smo domešali vulkanizacijske sisteme na laboratorijskem dvovaljčniku. Pogoji so bili naslednji:

- temperatura valjev 50°C
- strižno razmerje 1 : 1,2
- čas mešanja 5 minut.

Na koncu smo povlekli ploščo zahtevane debeline za nadaljne preizkuse in vulkanizacijo.

2.3 Vulkanizacija

Vulkanizacija je potekala pri temperaturi 170°C. Čase vulkanizacije za posamezne zmesi pa smo določili iz vulkanizacijskih krivulj⁶.

Tlak je bil konstanten (100 bar).

Vulkanizacija je potekala v hidravlični stiskalnici z vakuumiranjem, kalup je bil narejen za 25 zamaškov tipa ATB.

2.4 Metode preizkušanja⁷

Potek zamreževanja smo spremljali z vuklametrom (Rheometer 100 S, Monsanto).

Temperatura komore je enaka kot pri kasnejši vulkanizaciji v stiskalnici, 170°C.

Vulkanizatom smo določili gostoto (po standardu ASTM D 1817), natezne lastnosti (po standardu ASTM

D 412): module 100, 200, 300, natezno trdnost in raztezek ob pretrgu, trdoto (po standardu ASTM D 2240), odbojno elastičnost (po standardu ASTM D 1054) in tlačno deformacijo (po standardu ASTM D 395).

Ugotavljali smo naslednje kemijske lastnosti vodnega ekstrakta vzorca:

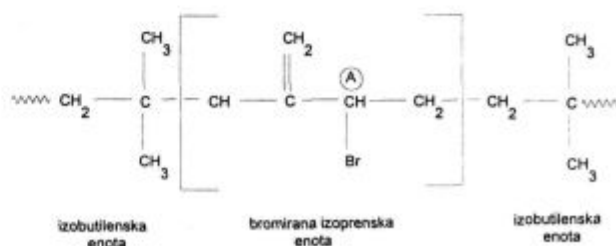
- izgled
- kislost oziroma bazičnost
- vsebnost redukcijskih snovi
- vsebnost amonijevih ionov
- vsebnost svinčevih ionov
- vsebnost cinkovih ionov
- vsebnost kloridnih ionov
- suhi ostanek
- vsebnost hlapnih sulfidov.

3 Rezultati in razprava

3.1 Vulkanizacijski sistemi

Začetek zamreževanja t_{s2} in čas potreben za optimalno zamreženje t_{90} za različne vulkanizacijske sisteme prikazuje **tabela 2**.

Zamreževanje bromobutilnega kavčuka pri vseh vulkanizacijskih sistemih gre preko alilnega Br na C atomu, označen s črko A (**slika 1**).



Slika 1: Shema zamreževanja bromobutilnega kavčuka
Figure 1: Crosslinking of bromobutyl rubber

Tabela 2: Rezultati merenj z vulkometrom pri 170°C/30 minut
Table 2: Results of measurement on vulcameter at 170°C/30 min.

oznaka zmesi	smolni sistem			aminski/antiok. sistem			peroksidni sistem			aminski sistem			dienofilni sistem		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
t ₅₂ (min)	2,9	6,2	5,3	3,3	18,0	8,9	2,8	2,9	3,1	2,6	2,4	2,4	3,2	9,3	7,5
t ₉₀ (min)	11,0	24,0	16,0	8,0	29,0	16,0	10,0	7,0	7,0	9,0	13,0	9,0	10,0	27,0	17,0
ΔM (dNm)	12,3	10,8	10,5	10,2	5,2	7,9	8,9	6,5	6,7	6,5	8,6	7,4	14,8	9,8	12,0
M _H (dNm)	21,7	19,3	19,3	18,8	13,0	15,7	17,9	14,8	16,4	17,6	18,8	17,2	24,7	19,2	21,5

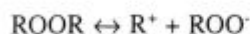
1. Pri smolnem, amskem z antioksidantom in dienofilnem sistemu³, kjer poteka zamreženje po ionskem mehanizmu, ugotovimo iz **tabele 2**, da so zmesi s kalciniranim kaolinom imele krajše t₅₂ in t₉₀ kot zmesi s CaCO₃, obdelanim s Ca-stearatom, kjer so bili t₅₂ en- do šest- krat daljši. Pri zmesih z mešanico polnil so vrednosti t₅₂ vmes med zmesmi s kalciniranim kaolinom in CaCO₃, obdelanim s Ca-stearatom.

Iz dobljenih rezultatov sklepamo, da je do razlike pri t₅₂ in t₉₀ prišlo zaradi uporabe polnila z različnim pH. Kislo polnilo (kalciniran kaolin) pospeši zamreženje, ker verjetno omogoča hitro odcepitev broma na izoprenskem delu kavčuka in nadaljne zamreženje, medtem ko bazično polnilo (CaCO₃, obdelan s Ca-stearatom) verjetno ovira odcepitev alilnega broma in zavira zamreženje.

ZnO, ki smo ga dodali pri omenjenih treh sistemih zamreževanja, deluje kot kislinski katalizator in stabilizira nastanek karbokationa na alilnem položaju izoprenskega dela kavčuka.

2. Pri amskem sistemu³, kjer zamreženje poteka tudi po ionskem mehanizmu, so bili t₅₂ in t₉₀ za vse tri zmesi podobni. Uporabili smo MgO, ki deluje kot akceptor kisline in zavira t₅₂ in t₉₀ ter močno vpliva na hitrost vulkanizacije. Z njim smo verjetno zmanjšali vpliv interakcij kavčuk - polnilo. Mehanizem delovanja MgO v zmesi še ni natančno raziskan.

3. Pri peroksidnem sistemu³, kjer poteka zamreženje po radikalskem mehanizmu, so t₅₂ in t₉₀ za vse tri zmesi približno enaki. Kislo polnilo (kalciniran kaolin) zmanjša učinkovitost peroksida, ker povzroča ionski razpad peroksidne molekule po naslednji shemi⁸:



Tako ne nastanejo radikali, ki so potrebni za začetek zamreženja.

Razlika navorov ΔM (ΔM = M_L - M_H, kjer je M_H najvišja dosežena vrednost navora v času meritve, in M_L minimalni navor, ki ju odčitamo iz vulkanizacijske krivulje) je merilo za stopnjo zamreženja kavčukove zmesi. Čim večja je njegova vrednost, bolj je kavčuk zamrežen. Odvisnost ΔM od sestave zmesi je prikazana v **tabeli 2**. Razlike v stopnji zamreženja med posameznimi zmesmi so majhne. Stopnja zamreženja je namreč odvisna od količine zamreževala v zmesi, ki je za vse zmesi približno enaka. Spremembe vulkanizacijskega sistema minimalno vplivajo na gostoto zamreženja.

Kavčukova zmes na osnovi bromobutilnega kavčuka mora imeti ustrezno hiter začetek zamreževanja. Če je začetek prehiter, vulkanizacija steče že med vlečenjem zmesi na kalandru ali med skladiščenjem. Iskali smo zmes z ustrezno varnostjo predelave in s čim krajšim časom zamreženja. Našim zahtevam je najbolj ustrezala zmes s peroksidnim in dienofilnim zamreženjem, kjer smo kot ponilo uporabili kalciniran kaolin.

3.2 Fizikalne lastnosti vulkanizatov

Fizikalne lastnosti vulkanizatov so primerljive med seboj. Večje vrednosti trdote, modulov, natezne trdnosti, odbojne elastičnosti in tlačne deformacije so pri zmesih s kalciniranim kaolinom (zmesi 1, 4, 7, 10 in 13), kjer je gostota zamreženja večja. Raztezki padajo z naraščajočo gostoto zamreženj. Izbira vulkanizacijskega sistema ne vpliva veliko na fizikalne lastnosti vulkanizatov.

3.3 Kemijske lastnosti vulkanizatov

Kemijska analiza vulkanizatov se uporablja za ugotavljanje kemijskih lastnosti vodnih ekstraktov zamaškov, ki se uporabljajo kot primarna embalaža. To je embalaža, ki pride v stik s krvjo ali s farmacevtskimi preparati. Iz vseh zmesi smo izdelali zamaške in preverili ustreznost vodnega ekstrakta zamaška po standardu DIN. Vse analize so bile v zahtevanih mejah, ki jih določa standard in so navedene v **tabeli 3**.

Izbira polnila ni vplivala na kemijske lastnosti vodnih ekstraktov vulkanizatov, ki so navedene v **tabeli 3**, razen na kislost oziroma bazičnost ekstrakta.

Uporaba različnega vulkanizacijskega sistema vpliva na kislost oziroma bazičnost vodnega ekstrakta vulkanizata, ker nekatere surovine, ki jih vsebuje gumena zmes, vsebujejo funkcionalne skupine, ki delujejo kislo ali bazično.

Do razlik pri vsebnosti redukcijskih snovi pride zaradi uporabe različnega vulkanizacijskega sistema (surovine, ki vsebujejo žveplo, tiurame, tiazole, ditiokarbamate, organske amine, fenolne smole in/ali organske peroksidge).

4 Sklep

Rezultati so pokazali, da je za zmesi na osnovi bromobutilnega kavčuka primeren peroksidni in dienofilni vulkanizacijski sistem, kjer smo kot polnilo uporabili kalciniran kaolin.

Tabela 3: Vpliv različnega polnila in vulkanizacijskih sistemov na kemijske lastnosti vulkanizatov
Table 3: Influence of different fillers and curing systems on chemical properties of vulcanizates

TEST	ENOTA	SMOLNI SISTEM			AMINSKI/ANTI-OK. SISTEM			PEROKSIDNI SISTEM			AMINSKI SISTEM			DIENOFILNI SISTEM			SPECIFIKACIJA
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
kislost/bazičnost reduktivne snovi	ΔpH	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,5	0,5	0	0,3	0,4	0,5	0,1	0,2	0,2	≤ 1,5
	ml/10ml	0,14	0,11	0,14	0,61	0,99	0,72	0,08	0,10	0,02	0,05	0,08	0,07	0,2	0,02	0,07	≤ 1,5
amonijev ion(NH ₄ ⁺)	mg/10ml	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	≤ 15
težke kovine(Pb ²⁺)	mg/10ml	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	≤ 10
cink (Zn ²⁺)	mg/10ml	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	≤ 25
kloridi (Cl ⁻)	mg/10ml	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	≤ 7,1
suhi ostanek	mg/100ml	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	≤ 5
hlapni sulfidi(S ²⁻)	mg/20cm ²	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	≤ 20,5
barva		brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brezbarven
vonj		brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez vonja
mastenje na površini		brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez	brez mastenja
fragmentacija	delci	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	≤0/30
penjenost		se ne peni			se ne peni			se ne peni			se ne peni			se ne peni			
lepljivost		se ne lepijo			se ne lepijo			se ne lepijo			se ne lepijo			se ne lepijo			

5 Literatura

¹ N. Harmsworth: *Kauts. Gummi Kunstst.*, 48, 1995, 40

² N. K. Dutta, D. K. Tripathy: *Kauts. Gummi Kunstst.*, 43, 1990, 880

³ D. C. Edwards: *Elastomerics*, 22, 1990, 20

⁴ J. A. Brydson: *Rubber Chemistry*, Applied Science Publishers, London, 1978, 247-251

⁵ Rubber Business Group: *Butyl and Halobutyl Compounding Guide for Non-tyre Applications*, Bayer Polysar, Leverkusen, 1992, Section 2

⁶ A. Y. Coran: *Science and Technology of Rubber*, F. R. Eirich Ed. Academic Press, New York 1978, Chap. 7

⁷ *Interni predpisi Save*, Razvojno-tehnološki inštitut Sava, Kranj

⁸ Yay B. Class: *Rubber & Plastics News*, 1995, October 9, 91-92

Akrilni sintani - nova generacija usnjarskih mastilnih sredstev

Acrylic Syntans - New Generation of Leather Fatliquoring Agents

V. Črnilogar, IUUV Vrhnika
I. Anžur, Kemijski inštitut Ljubljana
S. Orešnik, A. Gantar, IUUV, Vrhnika

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Akrilni sintani z mastilnimi učinki so nova generacija polimernih mastilnih sredstev, ki pomembno prispevajo k razvoju usnjarskih tehnologij. Po sestavi so hibridni polimeri, ki v eni sami stopnji mokre dodelave usnja združujejo učinke postrojenja, maščenja in hidrofobiranja. Različne sestave akrilnih sintanov za maščenje in praktično neomejene možnosti kombiniranja s klasičnimi dodelavnimi sredstvi omogočajo izdelovanje raznovrstnih tipov usnja. S štirimi izbranimi komercialnimi polimernimi mastilnimi sredstvi smo opredelili osnovne lastnosti in sestavo ter z njimi dodelali svinjski obutveni velur. S standardnimi metodami smo določili nekatere lastnosti dodelanega usnja in preučevali učinkovitost uporabljenih polimernih mastilnih sredstev, primerjalno na učinke enega od klasičnih mastilnih sredstev, ter analizirali odpadne mastilne kopeli. Študirali smo odvisnost učinkovitosti posameznega mastilnega sredstva od njegove kemijske sestave.

Ključne besede: usnjarstvo, polimerna mastilna sredstva, maščenje, lastnosti usnja

Lubricating Acrylic Syntans (LAS) are a new generation of polymer fatliquoring agents that seems to be a breakthrough in leather technology. They are defined as a new class of hybrid polymer which are able to retan and lubricate leather in one single step of wet-finishing operation. Different chemical composition and nearly unlimited possibilities of combining them with traditional finishing agents enable the production of a wide range of leather types. Four commercially available samples of LAS were characterised and applied as a fatliquoring agent in wet-finishing of pig skin suede for shoes. Some important properties of finished leather were determined by standard methods and the influence of LAS on leather quality were studied and compared to the effects of one of the traditional fatliquoring agents, which is often used in leather production. The fatliquoring rest floats were analysed as well. The correlations between chemical composition of the individual LAS and its effects on leather properties were studied.

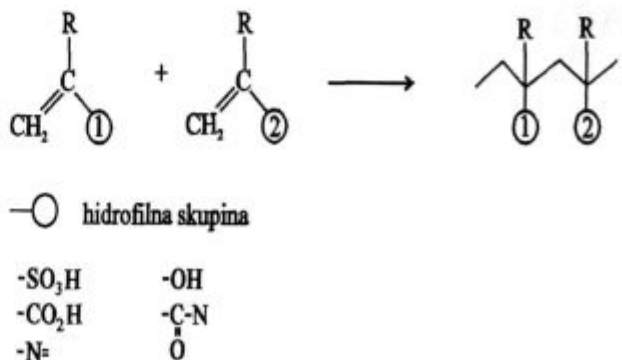
Key words: leather, polymer fatliquoring agents, fatliquoring, leather properties

1 Uvod

Predelavo surovih kož v usnje sestavlja cela vrsta med seboj povezanih mehanskih in kemijskih postopkov, od katerih vsak bolj ali manj vpliva na lastnosti gotovega usnja. Maščenje je eden od pomembnih kemijskih postopkov v usnjarski praksi; mastilna sredstva na usnjenih vlaknih formirajo tanko plast, ki vlakna ločuje in zmanjšuje trenje med njimi, kar izboljšuje organoleptične in druge, za uporabo pomembne lastnosti usnja. Razvili so vrsto mastilnih sredstev, ki so osnovana na modificiranih oljih oz. maščobah¹, ter mastilna sredstva na drugih osnovah^{2,3}. Najnovejši dosežek na tem področju pa so polimerna mastilna sredstva (PMS), ki v eni sami stopnji mokre dodelave zagotovijo usnju celo vrsto pomembnih estetskih in fizikalnih lastnosti, ki jih sicer dosežemo z več operacijami klasične dodelave^{2,4,5,6}. Akrilni sintani z mastilnimi učinki so t.i. hibridni oz. amfifilni polimeri, sintetizirani iz prevladujočega dela najmanj enega hidrofobnega monomera in manjšega dela najmanj enega hidrofilnega monomera, ki sta sposobna kopolimerizacije^{4,5,6}. Najpomembnejši hidrofilni monomer te vrste je akrilna kislina, najpogosteje uporabljeni hidrofobni monomeri pa so dolgoverni (C₁₆ - C₂₀) alkil(met)ak-

rilati, npr. CEMA (cetil-eikosil metakrilat). Splošna formula akrilnega sintana z mastilnimi učinki in različne hidrofilne funkcionalne skupine so prikazane na **sliki 1**.

Z izbiro monomerov in razmerja med njimi, s stopnjo polimerizacije in z raznimi dodatki spreminjamo karakteristike PMS in njihovo učinkovitost, za katero je zelo pomemben pH pri postopku obdelave usnja^{2,6}. Na ta način je možno kreirati dodelavna sredstva za usnje s specifičnimi lastnostmi, kot je npr. vodoodbojnost in pralnost. Možnosti kombiniranja s klasičnimi dode-



Slika 1: Splošna formula značilnega akrilnega sintana za maščenje
Figure 1: General chemical formula for a typical lubricating acrylic synton (LAS)

¹ Vesna ČRNILOGAR, dipl.inž.kem.tehn.
Industrija usnja Vrhnika - Raziskovalna enota
1360 Vrhnika, Tržaška cesta 31

lavnimi sredstvi pa še dodatno omogočajo razvoj različnih tipov usnja za posebne namene. Značilno za novo generacijo mastilnih sredstev je sposobnost vezanja na mineralno strojeno usnje; mehanizem vezanja je podoben kot pri akrilnih sintanih, pri katerih se karboksilne in karboksilatne skupine vežejo predvsem v kromove komplekse in tvorijo stabilne kelate⁷⁻¹¹. Da so mastilna sredstva primerno učinkovita, morajo prodrati v preplet usnjenih vlaken in se enakomerno porazdeliti; če se na usnjeno snov tudi vežejo, so njihovi učinki trajni. Prodiranje in stopnja vezanja PMS je odvisna od tipa usnja, ki ga dodelujemo, od razmer pri postopku dodelave in od njihove kemijske sestave; pomembna je vrsta in količina hidrofilnih funkcionalnih skupin in hidrofobnih stranskih verig, povprečna molska masa in njena porazdelitev. Masno povprečje molske mase uporabnih amfifilnih polimerov te vrste je med 2000 in 10000, njena porazdelitev je široka^{4,5}.

Raziskovali smo korelacijo med sestavo mastilnih sredstev in kvaliteto usnja. Preučevali smo učinke mašččenja svinjskega obutvenega velurja s štirimi komercialnimi polimernimi mastilnimi sredstvi, primerjalno na eno od klasičnih, ki se uporablja v redni proizvodnji. Mastilnim sredstvom smo določili kemijsko sestavo in osnovne lastnosti. Kvaliteto dodelanega usnja smo ugotavljali z ocenjevanjem organoleptičnih lastnosti (mehkoba, polnost, kvaliteta vlaken, enakomernost obarvanja), z določitvijo svetlobne obstojnosti, vpijanja vode, mehanskih lastnosti, razlike v debelini in barvi. Mašččenje smo kvantitativno opredelili še z določitvijo vsebnosti vezane in nevezane maščobe in z analizo odpadne mastilne kopeli.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Mastilna sredstva^{12,13}:

PMS-1; polimerno mastilno in hidrofobirno sredstvo, 36% aktivne snovi, pH = 5,5, (Rohm and Haas)

PMS-2; polimerno mastilno sredstvo, 35% aktivne snovi, pH = 5,5, (Rohm and Haas)

PMS-3; polimerno mastilno sredstvo, 35% aktivne snovi, pH = 5,5, (Rohm and Haas)

PMS-4; polimerno mastilno in hidrofobirno sredstvo, 36% aktivne snovi, pH = 7,5, (Rohm and Haas)

KMS-1; sulfirano mastilno sredstvo (mešanica sulfoestrov, ogljikovodikov, neionskih emulgatorjev in izobutana), 80% aktivne snovi, pH = 7,5, (Henkel).

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.

2.2 Metode in postopki

2.2.1 Opredelitev mastilnih sredstev

Mastilnim sredstvom smo določili suho snov in žarilni ostanek, preizkusili topnost sušine¹⁴ in določili kislinško število¹⁵. Povprečno molsko maso smo določili z gelsko izključitveno kromatografijo (SEC) (črpalka: Waters 510, kolona: Mixed D, topilo: THF, pretok: 1 ml/min, detektor: RID, Waters 401). Vzorce smo zaradi slabe topnosti v THF predhodno obdelali s koncentrirano HCl. Izločene soli smo sprali z vodo.

Kemijsko sestavo vzorcev smo ugotavljali z infrardečo spektralno analizo (IR) in jedrsko magnetno resonanco (NMR). Z IR (Perkin Elmer FTIR 1725 X) smo analizirali sušine vzorcev, ekstrakte v toplih različnih polarnosti, žarilne ostanke, produkte termične razgradnje v inertni atmosferi in ostanke po pirolizi¹⁶⁻¹⁸.

¹H in ¹³C (deloma tudi v APT tehniki) spektre NMR smo posneli na instrumentu Varian VXR-300 in signale asignirali z uporabo tabel¹⁶ in druge literature¹⁹⁻²².

Priprava vzorcev je bila zaradi slabe topnosti problematična; uporabili smo različna topila in pogoje snemanja prilagodili topnosti vzorcev.

2.2.2 Postopek mašččenja

Vzorčne kože smo vzdolžno prerezali in jih mastili v polindustrijskem usnjarskem sodčku STENI; eno polovico s klasičnim, drugo pa z enim od polimernih mastilnih sredstev²³. V vseh primerih smo izvedli postrojenje z 2% bazičnega krom sulfata.

2.2.3 Opredelitve mašččenega usnja in izčrpanja mastilne kopeli

Usnje

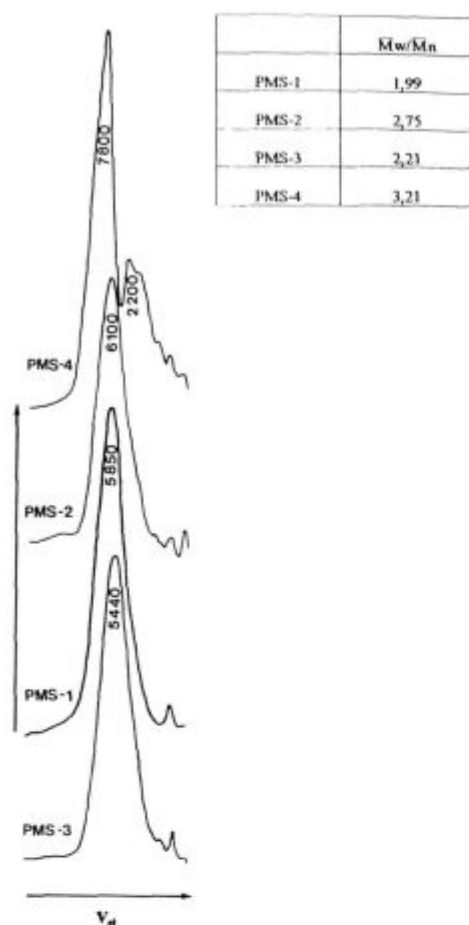
Mašččenemu usnju smo komisijsko ocenili videz, polnost, mehko in izbarvanje, izmerili smo debelino, raztržnost, raztezke, nadaljnje trganje in trganje šivov, razliko v barvi, svetlobno obstojnost in vpijanje vode²³. Nevezane maščobe smo določali po JUS G.014, to je z ekstrakcijo z dietiletom, ki je primerna za klasična mastilna sredstva, pa tudi z drugimi topili, ki smo jih izbrali glede na topnost uporabljenih polimernih mastilnih sredstev. To so: diklormetan (DIN 53306), tetraklor-eten in 1,1,1-trikloretan. Vezane maščobe smo določili po standardni metodi z razklopom²³.

Analiza mastilne kopeli

Po standardnih metodah²³ smo določili vsebnost maščob, suho snov, žarilni ostanek, kemijsko potrebo po kisiku (KPK) in izčrpanje barve.

3 Rezultati in diskusija

V tabeli 1 so navedeni rezultati za suho snov, topnost, žarilni ostanek, povprečno molsko maso ter kislinško število. Kromatogrami SEC, ki nazorno prikazujejo razlike med vzorci, predvsem v porazdelitvi molskih mas, so podani na sliki 2. Topnost smo določali v tetra-



Slika 2: SEC kromatogrami obdelanih vzorcev PMS-1, 2, 3 in 4
Figure 2: SEC chromatograms of treated samples PMS-1, 2, 3 and 4

hidrofuranu, metiletilketonu, kloroformu, diklormetanu, tetrakloretilenu, klorbenzenu in vodi; pri rezultatih navajamo le tista topila, kjer se je vzorec raztopil v celoti. Kislinsko število, ki je merilo za vsebnost karboksilnih skupin, smo določali originalnemu vzorcu; po obdelavi vzorcev s HCl pa se je kislinsko število povečalo za delež, ki ustreza v originalnem vzorcu prisotnim karboksilatnim skupinam.

Rezultati kažejo, da se suhe snovi in meritve SEC ujemajo z navedbami v literaturi^{4,5,12,13}. Iz krivulj SEC (slika 2) je razvidno tudi, da ima vzorec PMS-4 najširšo

Tabela 1: Topnost, suha snov, žarilni ostanek, molska masa in kislinsko število PMS
Table 1: Solubility, dry matter, ash, molecular weight and acid value of LAS

vzorec	topnost	suha snov (%)	žarilni ostanek (%)	Mp* (g/mol)	Mw* (g/mol)	Mn* (g/mol)	Mw/Mn*	kislinsko število originalnega vzorca (mg KOH/g vzorca)	kislinsko število po obdelavi s HCl (mg KOH/g vzorca)
PMS-1	klorbenzen	35,70	2,73	5851	6934	3927	1,76	0,195	0,199
PMS-2	kloroform klorbenzen	34,90	1,39	6098	8497	3461	2,45	0,133	0,193
PMS-3	klorbenzen	35,75	1,32	5443	6087	3121	1,95	0,055	0,090
PMS-4	tetrakloretilen	29,28	5,43	7815	11314	8443	1,34	0,004	0,174

* podatki za glavno komponento

porazdelitev molskih mas, kar je pomemben faktor za prodiranje v usnjeno snov.

Primerjava kislinkega števila originalnih vzorcev in tistih po prevedbi karboksilatnih skupin v karboksilne, spremembo smo kvalitativno in kvantitativno ovrednotili tudi z IR analizo, pokaže, da je v vzorcu PMS-1 največji delež karboksilnih in le malo karboksilatnih skupin, za vzorec PMS-4 pa velja ravno obratno. Najnižji delež obeh funkcionalnih skupin pa je v vzorcu PMS-3.

Analiza IR

Prvo oceno sestave posameznih polimernih mastilnih sredstev na osnovi analize IR sušnin in žarilnih ostankov smo že navedli¹⁴, podatke o sestavi pa smo dopolnili še z rezultati analize IR ekstraktov z različnimi topili, pirolizatom in ostankov po pirolizi ter vzorcev po nakisanju s HCl¹⁶⁻¹⁸.

PMS-1: kopolimer akrilne kisline in 2-etilheksilakrilata; 2-5% kisline je v nevtralizirani obliki (slika 3).

PMS-2: kopolimer akrilne kisline in butilakrilata; 10-20% kisline je v nevtralizirani obliki.

PMS-3: kopolimer akrilne kisline in 2-etilheksilakrilata; delež kisline je manjši kot pri PMS-1 in 2; do 30% pa je v nevtralizirani obliki.

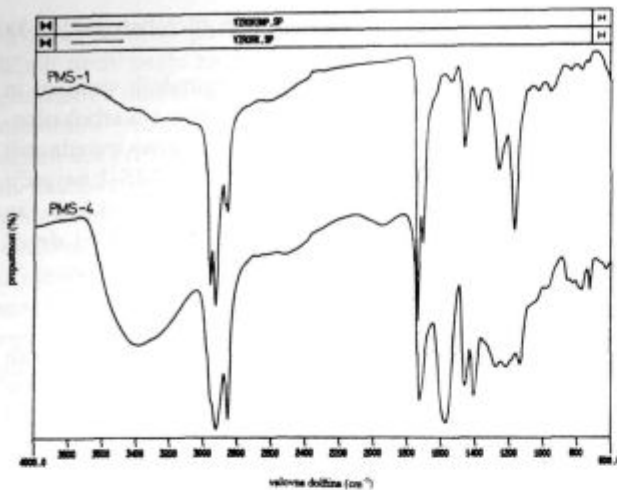
PMS-4: kopolimer akrilne kisline in akrilnega estra z dolgo verigo; kislina je praktično v celoti nevtralizirana (slika 3). Eterni ekstrakt kaže prisotnost glikola, spekter IR ostanka po pirolizi pa spekter soli akrilne kisline (slika 4).

Analiza NMR

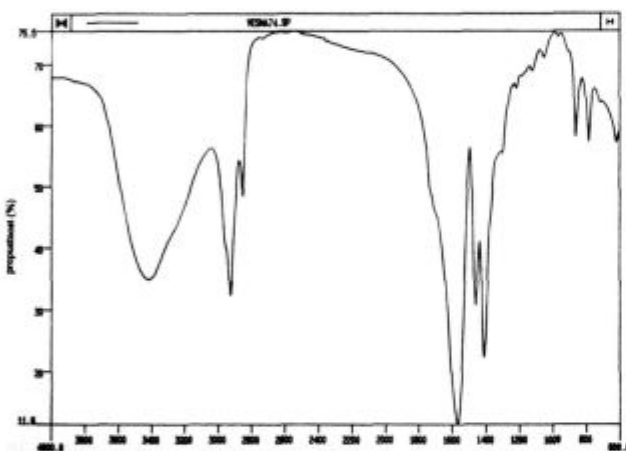
Zaradi slabe topnosti in kompleksne sestave preiskovanih polimernih mastilnih sredstev smo spektre ¹H in ¹³C NMR posneli v različnih topilih. Pri asignaciji spektrov^{16,19-22} smo si pomagali tudi s patentno literaturo^{4,5} in na tej osnovi sklepali na sestavo amfifilnega polimera, ki je glavna komponenta preiskovanih polimernih mastilnih sredstev (PMS).

- PMS-1 je kopolimer 2-etilheksilakrilata, CEMA, katerega estrski ostanek vključuje 16 - 20 atomov C, in akrilne kisline. V spektru ¹H NMR smo ocenili delež akrilne kisline na 30%, 2-etilheksilakrilata pa na 60%¹⁴.

- PMS-2 je v osnovi kopolimer butilakrilata in akrilne kisline. Signali spektra ¹³C NMR pri 73,0, 70,7 in 61,5 ppm kažejo tudi na prisotnost manjše količine



Slika 3: Spektra IR sušin vzorcev PMS-1 in PMS-4
Figure 3: IR spectra of dry residue PMS-1 and PMS-4



Slika 4: Spektar IR ostanka po pirolizi vzorca PMS-4
Figure 4: IR spectra of PMS-4 residue after pyrolysis

polietilenglikola, šibki signali v območju kemijskih premikov, značilnih za aromate, pa nakazujejo ali ostanek iniciatorja (npr. benzoilperoksid) ali pa akrilat aromatskega tipa (npr. nonilfenoksiakrilat). Prevladujoča komponenta je butilakrilat, sledi akrilna kislina, manjši del pa je polietilenglikola in aromatske spojine.

- PMS-3 je v osnovi kopolimer 2-etilheksilakrilata in akrilne kisline; delež kisline je manjši kot pri ostalih. Kot pri PMS-2 so nakazani tudi šibki signali polietilenglikola in aromatske spojine, npr. nonilfenoksiakrilata. Prevladujoča komponenta je akrilni ester.
- PMS-4 je kopolimer CEMA in akrilne kisline. V spektrih ¹³C NMR (perkloretilen) pomeni najintenzivnejši signal pri 29,9 ppm dolgo nasičeno verigo estrskega ostanka akrilata; CEMA je prevladujoča komponenta. Sestava PMS-4 je zelo kompleksna; zaradi težke priprave vzorca za analizo NMR

in prekrivanja signalov, nam ni uspelo identificirati drugih komponent.

3.2 Opredelitev lastnosti maščene usnja

Lastnosti usnja, maščene s štirimi polimernimi mastilnimi sredstvi in enim klasičnim, so navedene v tabelah²⁴; povzemamo le najpomembnejše primerjave učinkov posameznih polimernih mastilnih sredstev.

- organoleptična ocena usnja, maščene s PMS, primerjalno na KMS-1

Mehkoba usnja, maščene s PMS-4, je primerljiva, slabša je pri PMS-2 in 3, usnje, maščeno s PMS-1, pa je trdo in polno.

Enakomernost obarvanja je primerljiva pri PMS-2, 3 in 4, usnje, maščeno s PMS-1, je bistveno temnejše in po prerezu povsem neprebarvano.

Usnje, maščeno s polimernimi mastilnimi sredstvi, ima krajša vlakna, poudarjeno poravost in suh otip.

- debelina usnja pred maščenjem in po valjkanju

PMS-1 deluje izrazito polnilno, debelina se poveča tudi za 40%. Tudi druga polimerna mastilna sredstva delujejo v primerjavi s KMS-1 polnilno, kar so poleg izmerjenih razlik v debelini pokazale tudi mikrofografije SEM prerezov usnja.

- mehanske lastnosti

Razlike pri vseh izmerjenih mehanskih lastnostih se pokažejo predvsem v odvisnosti od predela povzročene kože, manj pa od tipa uporabljenega mastilnega sredstva.

- razlika v barvi

Usnje, maščeno s polimernimi mastilnimi sredstvi, je praviloma v repnem delu temnejše. V vratnem in trebušnem delu je največje odstopanje v barvi pri usnju, maščeno s PMS-1; usnje je temnejše, spremenjen je barvni ton. Najmanjše je odstopanje pri usnju, maščeno s PMS-4.

- svetlobna obstojnost

Svetlobna obstojnost usnja, maščene s KMS-1 oz. PMS-1, 2, 3 in 4, je v vseh primerih dobra.

- prepustnost in vpijanje vode

Vsa uporabljena polimerna mastilna sredstva otežujejo prestop in zmanjšujejo količino navzete vode. Hidrofobni učinek je največji pri uporabi PMS-4.

- vezane, nevezane in celokupne maščobe

Delež maščob je v vratnem delu večji kot v repnem, ne glede na tip uporabljenega mastilnega sredstva. Deli usnja z gostejšim prepletom kolagenskih vlaken namreč navzemajo manj maščob.

Največ maščob v celoti je sprejelo usnje, maščeno s KMS-1 in PMS-4, usnje, maščeno s PMS-2, pa polovico manj. Delež vezane maščobe je največji pri maščenju s PMS-4 (83%), pri PMS-1, 2 in 3 pa manj kot 20%. Pri uporabi KMS-1 je vezanih maščob preko 30%.

Za določanje nevezanih maščob smo uporabili različna topila; ugotovili smo, da je, ne glede na kemijsko

sestavo uporabljenega mastilnega sredstva, delež nevzanih maščob, ekstrahiranih z različnimi topili, enak.

3.3 Ocena učinkovitosti polimernih mastilnih sredstev

PMS-1

Učinkuje izrazito kot polnilno sredstvo, manj kot mastilno, delno pa usnje tudi hidrofobira; veže se v manjši meri.

PMS-2 in 3

Mastilni in polnilni učinki niso zelo izraziti, delno hidrofobirata; delež vezave je manjši kot 20%.

PMS-4

Mastilni in polnilni učinki so primerni, deluje izrazito hidrofobirno; stopnja vezave je visoka.

3.4 Analiza odpadne mastilne kopeli

Izčrpanje kopeli je dobro; največ maščob ostane pri uporabi KMS-1 in pri PMS-3.

KPK je pri uporabi PMS-1, 2 in 3 nižja kot pri KMS-1; to je pod 6000 mg O₂/l.

Pri PMS-4, ki je sicer zelo učinkovito mastilno sredstvo in se v celoti izčrpa iz kopeli ter se skoraj v celoti tudi veže v usnjeno snov, pa je KPK odpadne mastilne kopeli zelo visok (16000 mgO₂/l), kar pripisujemo kemijski sestavi mastilnega sredstva (prisotnost glikolov).

Izčrpanje barvila je dobro.

4 Ugotovitve

Svinjski obutveni velur smo mastili s štirimi polimernimi mastilnimi sredstvi različne sestave; po enakem postopku smo mastili enako surovino. Na osnovi ugotovljenih razlik v sestavi PMS in opredeljene kvalitete dodelanega velurja, primerjalno na velur, maščen s klasičnimi mastilnim sredstvom, smo ugotovili razlike posameznih komponent PMS na stopnjo vezanja in na nekatere lastnosti dodelanega usnja.

PMS-1 je terpolimer 2-etilheksilakrilata, cetil-eikosil metakrilata in akrilne kisline, ki tvori trdo in krhko tanko plast. Prevladujoča komponenta je 2-etilheksilakrilat, ki ima razmeroma kratko in razvejeno verigo, delež CEMA je majhen, akrilne kisline je približno 30%, le manjši del je nevtraliziran; porazdelitev molskih mas je ozka.

Maščeno usnje je trdo, čvrsto, odebeljeno, temneje obarvano na površini, vendar po prerezu neprebarvano. Delež vezanih maščob je okoli 20%, prestop vode je zmanjšan. Mastilni učinki so neizraziti zaradi relativno kratke verige akrilata, ki v sestavi PMS-1 prevladuje. Prodiranje v preplet usnjenih vlaken je oteženo, ker porazdelitev molskih mas ni široka, zato je PMS-1 vezan pretežno na površino in preprečuje prodiranje barvila ter podaljša čas prehoda vode, odlaganje med usnjena vlakna pa povečuje debelino.

PMS-2 je v osnovi kopolimer butilakrilata in akrilne kisline, 30% karboksilnih skupin je nevtraliziranih; prisotne so tudi manjše količine polietilenglikola in neke

aromske spojine. Povprečna molska masa je relativno visoka.

Maščeno usnje ni dovolj mehko, nekoliko je odebeljeno, temnejše in manj prepustno za vodo, navzeti maščob je manj, vezanih pa le okoli 15%. Mastilni in hidrofobirni učinki so slabi zaradi kratke verige akrilnega estra, prodiranje je oteženo zaradi relativno visoke molske mase, zato se veže bolj na površini.

PMS-3 je terpolimer 2-etilheksilakrilata, nonilfenoksi akrilata in akrilne kisline, katere delež je majhen in je približno 60% nevtralizirana; prisoten je tudi polietilenglikol. Povprečna molska masa je relativno nizka, porazdelitev je ozka.

Mastilni in hidrofobirni učinki niso izraziti, vendar so boljši kot pri PMS-1 in 2, kar pripisujemo visokemu deležu 2-etilheksilakrilata, prisotnosti nonilfenoksiakrilata in polietilenglikola. Usnje je navzelo velik del maščob, kar kaže, da je bilo prodiranje mastilnega sredstva boljše, verjetno zaradi relativno nizke molske mase. Zaradi nizke koncentracije funkcionalnih skupin je vezanih maščob malo.

PMS-4 je kopolimer CEMA in akrilne kisline, ki je praktično v celoti nevtralizirana; dodan je glikol, ki po našem mnenju deluje kot penetrator in mastilno sredstvo. Izmerjena povprečna molske mase so relativno visoka, porazdelitev je široka.

Maščeno usnje je mehko, polno, enakomerno obarvano in v veliki meri neprepustno za vodo. Iz kopeli je navzelo pretežen del maščob, ki se praktično v celoti vežejo na usnjeno snov. PMS-4 ima dobre mastilne in hidrofobirne učinke; zaradi primerno široke porazdelitve molskih mas in delovanja sredstva za penetracijo uspešno prodira v usnje, zaradi visoke koncentracije funkcionalnih skupin se v veliki meri veže, zaradi prevladujočega deleža CEMA, ki ima dolgo hidrofobno verigo pa deluje izrazito vodoodbojno. Pomanjkljivost tega sredstva je obremenjevanje odplak (visoka KPK) zaradi preostalega glikola.

5 Sklep

Za uporabne mastilne in hidrofobirne učinke polimernih mastilnih sredstev je pomemben visok delež (met)akrilnega estra z dolgo hidrofobno stransko verigo in dovolj visok delež hidrofilnih funkcionalnih skupin, ki omogočijo vezavo polimernega mastilnega sredstva na usnjeno snov. Enako pomembna pa je tudi sposobnost prodiranja v usnje. Če si predstavljamo gostoto prepleta strojenih kolagenskih vlaken, je razumljivo, da lažje in hitreje prodirajo manjše molekule, molekule z višjo molsko maso pa se vežejo bolj na površini. Ker je mineralno strojeno usnje kationsko, so COOH in COO⁻ primerne funkcionalne skupine. Amfifilni kopolimer s prevladujočim deležem CEMA in približno 30% akrilne kisline z \bar{M}_n pod 8000 in porazdelitvijo \bar{M}_w/\bar{M}_n nad 3 je učinkovit, vendar ni univerzalen. Za razliko od klasičnih mastilnih sredstev daje izrazito vodoodbojno usnje, ki

tudi po čiščenju s kemijskimi sredstvi ohrani svoje lastnosti.

Zahvala

Raziskava je del projekta Polimeri in polimerne mreže v usnjarskih tehnologijah, ki ga je financiralo Ministrstvo za znanost in tehnologijo. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

6 Literatura

¹ Francke H., Neumeier G., *JSLTC*, 78, 1994, 129
² Ward G., *Leather*, August 1995, 30
³ Kung C. E., Dudley R. L., Kronick P. L., *JALCA*, 88, 1993, 12
⁴ European Patent Application, EP 0 372 746 A2, 21.11.1989
⁵ European Patent Application, EP 0 498 634 A2, 5.2.1992
⁶ El A'mma A., Hodder J., Lesko P., *JALCA*, 88, 1993, 330
⁷ Ward G. J., *Leather*, 191, October 1989, 39
⁸ Sheng L., Deqing W., Zonghni Z., Shenjing Z., Xinning Z., *JALCA*, 84, 1989, 79
⁹ Knaflič F., *XIX. Congress IULTCS*, Melbourne, 1987 (referat)
¹⁰ El A'mma A., Hodder J., Lesko P., *JALCA*, 86, 1991, 1

¹¹ Magerkurth B., *Das Leder*, 38, 1987, 183
¹² Technical Data and Preliminary Application Notes, Rohm and Haas Company, 1992
¹³ Henkel Ledertechnik, Fettungsmittel, 1993
¹⁴ Makovec-Črnilogar V., Anžur I., Orešnik S., Gantar A., *Kovine zlitine tehnologije*, 30, 1996, 1-2, 163
¹⁵ Kline G. M., *Analytical Chemistry of Polymers, Part I*, Interscience Publishers, 1963
¹⁶ Pretsch C., Siebl S., *Tables of spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1989
¹⁷ Hummel O., Scholl F., *Atlas der Polymer und Kunststoffe Analyse*, Band 1, Verlag Chemie, 1984
¹⁸ Hummel O., Scholl F., *Atlas der Polymer und Kunststoffe Analyse*, Band 2, Verlag Chemie, 1984
¹⁹ Malavašič T., Vizovišek I., Žigon M., *Kinetika kopolimerizacije vinilnih monomerov*, KIBK, Ljubljana, 1980
²⁰ Pham Q. T., Petiaud R., Waton H., *Proton and carbon NMR Spectra of Polymers*, Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester, 1983
²¹ Pham Q. T., Petiaud R., *Spectres RMN Des Polymers ¹H - ¹³C*, Vol. I, SCM, Chichester, 1983
²² Adam G., *Magistrsko delo*, Cepljenje granulata gume iz polibutadienskega kavčuka, Ljubljana, 1988
²³ Makovec-Črnilogar V., Anžur I., Orešnik S., Gantar A., *Kovine zlitine tehnologije*, 30, 1996, 1-2, 95
²⁴ Črnilogar V., *Magistrsko delo v pripravi*

Alkalno-silikatna reakcija v betonu

Alkali-Silica Reaction in Concrete

A. Mladenovič¹, N. Vižintin, ZRMK, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Alkalno-silikatna reakcija (ASR) je kemična reakcija med alkalijami, ki se sproščajo ob hidrataciji cementa, in reaktivnimi minerali oziroma kamninami v zrnih agregata. Pri reakciji nastaja nabrekli gel, ki povzroča poškodbe betona. Reaktivne komponente so zlasti kamnine in minerali, ki vsebujejo aktivni silicijev dioksid. V članku povzemamo rezultate preiskav metamorfnih silikatnih kamnin v prodnatih nanosih Mure in Drave, ki so jih spodbudila nova spoznanja o mehanizmih in vzrokih ASR v svetu.

Ključne besede: agregat, reaktivni minerali in kamnine, cement, alkalno-silikatna reakcija

Alkali silica reaction (ASR) is a chemical reaction between alkalies in cement and certain responsive minerals and rocks types in the aggregate. The reaction produces an expansive gel which can cause expansion and cracking of concrete. Reactive components are rocks and minerals containing metastable silica. Some more detailed data are provided about possible reactive components in the sand and gravel of the rivers Mura and Drava, based on new knowledge about ASR.

Key words: aggregate, reactive minerals and rocks, cement, alkali-silica reaction

1 Uvod

Beton je nedvomno eden od najpomembnejših gradbenih materialov. Njegova kakovost je odvisna od kakovosti sestavin (agregat, cement, voda, dodatki) ter tehnologije izdelave in vgradnje. Pri poškodbah betona je zato vpliv posameznega dejavnika pogosto težko razmejiti. Pri betonih, ki so izpostavljeni atmosferskim vplivom, je kot možen vzrok potrebno obravnavati tudi alkalno-silikatno reaktivnost (ASR). Natančno poznavanje zakonitosti reakcije in sestavin betona sta pogoja za oblikovanje preventivnih smernic, na podlagi katerih bi bilo možno omenjeno reakcijo v betonu preprečiti ali omiliti.

Z namenom, da bi ugotovili, ali lahko steče ASR v betonih tudi pri nas, so bile že pred časom opravljene sistematične raziskave^{5,6,7}. Tedaj smo ugotovili, da je, ob spremljanju sestave prodnatih in drobljenih agregatov ter kontroli cementov, verjetnost poškodb betonov zaradi ASR razmeroma majhna.

Naraščanje vsebnosti alkalij v cementu, uporaba betonov z več cementa, uporaba kakovostno mejnih agregatov in zlasti vedno nova poročila o poškodbah betonov, izdelanih iz agregatov, ki so še do nedavno veljali za razmeroma stabilne, so bili povod za ponovno presojo nevarnosti ASR v Sloveniji. V članku podajamo preliminarnе rezultate preiskav.

2 Teoretične osnove

Alkalno-silikatna reakcija (ASR) je kemična reakcija med zrnimi kamenega agregata, ki vsebuje reaktivne komponente in alkalnimi hidroksoidi^{1,2}.

Potencialno reaktivne komponente so vse silikatne sestavine v agregatu. Izjemno hitro in močno reagirajo z

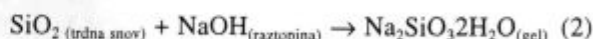
alkalijami predvsem minerali, ki jih gradi metastabilna kremenica (opal, tridimit, kristobalit) in vulkansko steklo. Nekoliko manj reaktivni so kalcedon in kriptokristalni do mikrokristalni različni kremena (reaktivnost je sorazmerna številu mej med zrnji na površinsko enoto³) ter kremen z deformirano kristalno mrežo ali sekundarnimi vključki. Po analogiji so potencialno nevarne za beton tako tudi vse kamnine, v katerih nastopajo omenjeni minerali ali vulkanska stekla (kisle predornine in njihovi tufi, roženec, metamorfozirane kamnine s kremenom, zeoliti itd.).

Alkalna raztopina se v porni prostor cementne paste sprošča ob hidrataciji portland cementa. Vsebnost alkalij v cementu kvantitativno izražamo kot Na₂O ekvivalent v % m/m in jo določimo na osnovi enačbe:

$$(\text{Na}_2\text{O})_e = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \times (\text{K}_2\text{O}) \quad (1)$$

Alkalije se lahko izlužujejo tudi iz dodatkov betonu, iz zrn agregata, ali pa so v beton vnesene kasneje, ko je izpostavljen delovanju različnih soli.

Po Frenchu³ je poenostavljena razlaga mehanizma alkalno-silikatne reakcije v betonu izražena z enačbo:



Aktivni SiO₂ reagira z alkalnimi hidroksoidi, pri čemer nastaja alkalno-silikatni gel, ki ima sicer nekoliko variabilno sestavo. Ta je odvisna od količine alkalij v cementu in od aktivne kremenice, ki je na razpolago. Vlaga in temperatura sta katalizatorja reakcije. Gel ima neomejeno sposobnost sprejemanja vode. Povečanje prostornine gela in s tem prostornine betona spremlja pojav notranjih pritiskov, ki vodijo do tvorbe karakterističnih mrežastih razpok, iz katerih se izloča gel v obliki belega prahu. Poškodbe, nastale zaradi alkalno-silikatne reakcije, znižajo trdnostne in elastične lastnosti in pospešujejo druge škodljive procese v betonu. Skozi nastale razpoke je omogočen dostop vodi z različnimi škodljivimi reaktanti, ki pospešujejo propadanje objekta.

¹ Ana MLADENVIČ, dipl.inž.geol.
Zavod za gradbeništvo - ZRMK
1000 Ljubljana, Dimičeva 12

3 Eksperimentalni del z rezultati

Pri oceni potencialne nevarnosti ASR v betonu so podatki o cementu in agregatu najpomembnejši parametri.

V **tabeli 1** podajamo vsebnost alkalij (kot Na₂O ekvivalent) v naših cementih:

Tabela 1: Vsebnost alkalij v slovenskih portland cementih

TIP CEMENTA	(Na ₂ O) _e % m/m	
	min.	max.
PC 45	0,83	0,90
PC 15z45T	0,88	0,94
PC 30dz45T	0,85	1,02
PC 15z45A	0,82	0,94
PC 30dz45A	0,94	1,00

Vsebnost alkalij v cementih pri nas ni omejena s standardi ali pravilniki. Na mednarodni ravni je na podlagi eksperimentalnih raziskav¹ in terenskih opazovanj oblikovan kriterij oziroma smernica, po kateri je pri cementih, ki vsebujejo manj kot 0,6% m/m (Na₂O)_e, nevarnost reakcije s silikatnim agregatom zanemarljiva. Količina alkalij v naših portland cementih presega omenjeno vrednost in jih moramo zato obravnavati kot potencialno reaktivno komponento betona.

Za pripravo betonskih agregatov uporabljamo v Sloveniji drobljene karbonatne kamnine iz kamnolomov tehničnega kamna in prodnat material iz gramoznic. Z mineraloško-petrografskimi analizami po JUS B.B8.004⁸, ki jih opravljamo v okviru certificiranja frak-

cij kamenega agregata za beton in asfalt, ugotavljamo, da je prod porečij Save, Soče in Savinje pretežno karbonaten z zelo malo silikatnih primesi. V dravskemrodu količina silikatnih sestavin niha med 40 in 60% m/m. Murski prod je v celoti sestavljen iz silikatnih sestavin. V **tabeli 2** je predstavljena mineraloško-petrografska sestava prodnatih materialov s porečij Save, Drave in Mure.

Sestavine, sumljive za ASR, so vsi magmatski različki, med sedimentnimi kamninami roženec in tuf, od metamorfni kamnin pa predvsem tiste, ki vsebujejo kremen (gnajs, kvarcit, blestnik).

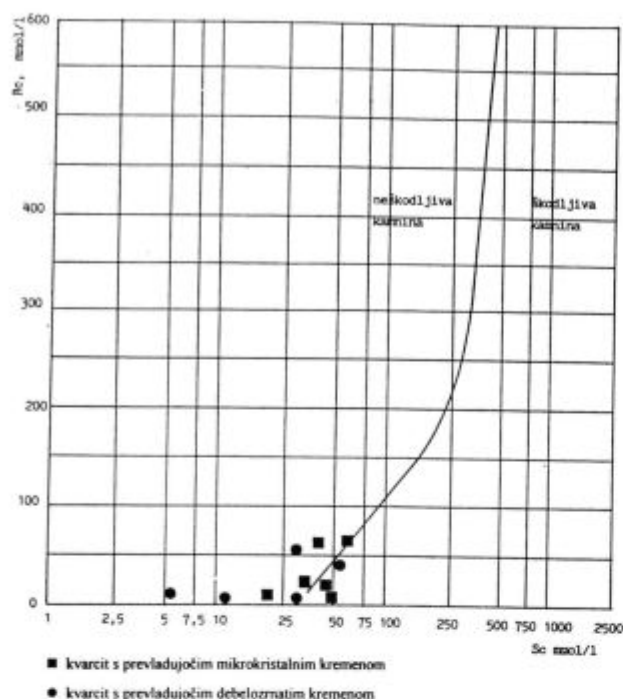
Odločitev, da smo težišče raziskav ASR usmerili na metamorfne sestavine v dravskem in murskemrodu, izhaja iz treh dejstev:

- pri betonih, v katerih je kot agregat uporabljen dravski ali murski prod, se občasno pojavljajo poškodbe, in v splošnem veljajo za manj obstojne v primerjavi z betoni, v katerih je uporabljena druga vrsta agregata
- vsebnost metamorfni komponent sicer niha, občasno pa doseže tudi 40% m/m
- preveriti želimo, ali ugotovitve, da procesi metamorfoze deformirajo kristalno mrežo kremen v kamninah, kar povečuje topnost kremen v alkalijah², in ugotovitve, da se topnost kremen povečuje z zmanjševanjem velikosti zrn⁴, veljajo tudi za metamorfne različke v naših prodih.

V prvi fazi smo ugotavljali, kako hitro in v kakšnem obsegu reagirajo z alkalijami zrna kvarcita. Z optičnim

Tabela 2: Petrografska sestava prodov in peskov v Sloveniji

Reka Sestavine (%)	SAVA				DRAVA				MURA			
	prod		pesek		prod		pesek		prod		pesek	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.
MAGMATSKÉ KAMNINE												
keratofir, porfir	0,0	1,0	0,0	0,4	0,0	1,3	0,0	0,4				
andezit			0,0	1,1	0,1	0,8						
SEDIMENTNE KAMNINE												
apnenec, dolomit	80,4	91,9	71,2	84,7	15,0	37,7						
peščenjak	4,8	11,4	4,1	7,9	4,1	19,9	5,5	10,7	3,5	9,7	1,4	5,3
meljevec	0,8	3,8	1,7	4,3	0,2	3,7	1,5	4,6	0,0	6,5	0,0	3,5
skrilavec	0,0	1,1	0,0	1,8								
lapor	0,0	1,5	0,4	2,2	0,0	1,7	0,4	1,0				
roženec	0,0	1,4	0,3	2,5	0,1	2,4	0,8	2,5				
konglomerat					0,0	3,4						
tuf	0,5	3,5	0,6	3,1								
METAMORFNE KAMNINE												
kvarcit	0,0	0,4	0,0	0,9	3,0	10,5	2,0	6,3	1,3	12,5	1,5	3,6
gnajs					4,9	10,3	1,3	4,4	13,7	26,6	6,6	19,7
amfibolit					1,0	6,8	0,8	3,5	0,0	2,5	0,0	2,4
filit					0,0	1,1	0,0	1,0	0,0	0,5	0,0	0,0
blestnik					0,0	2,9	0,1	1,7	0,1	2,9	0,0	1,6
serpentin					0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,5	0,0	0,5
MINERALI												
kremen	0,3	3,2	3,2	7,8	29,3	51,7	53,6	61,8	56,0	75,1	71,5	82,4
sljuda			0,0	0,9	0,2	0,8	0,6	4,8	0,1	0,4	0,7	3,0



Slika 1: Rezultati kemične analize
Figure 1: Results of chemical test

mikroskopom smo ločili zrna kvarcита z ozirom na velikost zrn kremenа.

S kemijsko metodo po standardu JUS B.B8.056⁹ smo nato ločeno analizirali debelozrnate in mikrokristalne različke. Rezultate podajamo na diagramu (slika 1), kjer je Sc količina raztopljenega SiO₂, Rc pa zmanjšanje alkalnosti raztopine NaOH. Kriterij v obliki krivulje je določen eksperimentalno in je podan v standardu.

4 Diskusija rezultatov

Iz dobljenih rezultatov (slika 1) ugotavljamo, da kvarcit v prodnatih nanosih Mure in Drave ni alkalno inertna kamnina. Izražena je rahla tendenca povečane topnosti v alkalijah pri mikrokristalnih različkih. Na podlagi

veljavnih kriterijev smo ga uvrstili med mejne kamnine, ki zahtevajo nadaljnjo presojo uporabnosti po metodi JUS B.B8.057¹⁰, s katero skozi daljše obdobje spremljamo raztezke cementnih prizem in zaznamo tudi morebitne zakasnele reakcije.

5 Sklep

V prodnatih agregatih s porečij Drave in Mure so prisotne kamnine in minerali, ki v betonu v optimalnih okoliščinah reagirajo z alkalijami. To so predvsem metamorfozirani petrografski različki z visoko vsebnostjo kremenа. Preiskave smo razširili tudi na druge kamnine in kremenov pesek, istočasno pa simuliramo obnašanje reaktivnih komponent v cementnih prizmicah v daljšem časovnem obdobju.

6 Literatura

- ¹ D. W. Hobbs, *Alkali-silica reaction in concrete*. Thomas Telford, London, 1988, 183 str.
- ² L. Dolan-Mantuani, *Handbook of Concrete Aggregates*. Noyes Publications, New Jersey, 1983, 345 str.
- ³ P. E. Grattan-Bellew, Microcrystalline quartz, undulatory extinction the alkali-silica reaction. *The 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*. London, 1992, 383-394
- ⁴ W. J. French, Reactions between aggregates and cement paste - an interpretation of the pessimum. *Q. J. eng. Geol. London*, 13, 1980, 213-247
- ⁵ B. Zatlner, V. Očepek, *Uporaba mineralnih agregatov z ozirom na namembnost in tehnološko tehnično vrednotenje za betone, malte, asfalte in tampone*. ZRMK, Ljubljana, 1980, 89 str.
- ⁶ B. Zatlner, V. Očepek, N. Vižintin, Ispitivanje alkalno silikatne reaktivnosti agregata u betonu. *Savetovanje Alkalna reaktivnost agregata u betonu*, Beograd 1984, 61-69
- ⁷ B. Zatlner-Zupančič, A. Mladenovič, Alkali reactive components in the sand and gravel of the river Danube and its tributaries. *The 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*. London, 1992, 1121-1128
- ⁸ JUS B.B8.004, Kamni agregat, Ispitivanje mineraloško-petrografskog sastava. Savezni zavod za standardizaciju, Beograd 1986, 4 str.
- ⁹ JUS B.B8.056, Kamen i kamni agregat, Određivanje alkalno-silikatne reaktivnosti, Hemijska metoda, Savezni zavod za standardizaciju, Beograd 1986, 7 str.
- ¹⁰ JUS B.B8.057, Kamni agregat, Ispitivanje alkalno-silikatne reaktivnosti metodom sa malter prizmicama. Savezni zavod za standardizaciju, Beograd 1986, 6 str.

Some General Considerations about an "Ideal" Ceramic Reinforcement for Structural Discontinuously Reinforced AIMC Composites Prepared by Liquid Metal Routes

O lastnostih "idealne" keramične ojačitve za kompozite na osnovi aluminija, pridobljene z livarskimi postopki

V. M. Kevorkijan¹, Maribor

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

In this paper an overview of the current understanding of mechanical properties of discontinuously reinforced metal matrix composites (DR MMCs) is presented and the 'ideal' ceramic reinforcement for light metal composites based on Al alloys is identified. Three main problems which must be solved to facilitate the expanding application of DR MMCs with light alloys matrix metals are: (i) superior cost performances - in Al based DR MMCs the quality/cost ratio should be above one, (ii) Active implementation of environmental concerns- DR MMCs should be easy recyclable, and (iii) the improved ductility - the ductility of the composite should follow the ductility of unreinforced matrix. It is almost postulated that market competitive DR MMCs should be defect free castable and re-castable. It seems that only in this way the most inexpensive processes for production of final components could be developed. Referring to this, the cost effective preparation of molten metal dispersion with at least 20 vol% of fine (less than 10 µm) ceramic particles produced in situ or directly introduced into a melt becomes the key technological request. In this paper, several new preparation routes for DR MMCs based on chemically improved wetting behaviour of ceramic dispersoids in molten aluminium alloys and chemically activated stabilisation of dispersoids in melt have been discussed. The intrinsic economy of these methods and some new market opportunities for DR MMCs have been also presented. Finally, a further selling of the concept of MMCs based on the improvement of the price/quality ratio and the important automotive market pull for the improved properties of DR MMCs were introduced.

Key words: ceramic reinforcement, reinforced Al composites, mechanical properties, interfacial reactions, quality and cost consideration

Delo obravnava novejši razvoj postopkov diskontinuirne ojačitve lahkih kovin s keramičnimi delci. Skušali smo odgovoriti na vprašanje, katere lastnosti diskontinuirne ojačitve odločilno vplivajo na večjo konkurenčnost teh materialov in njihovo tržno zastopanost zlasti v avtomobilski industriji. Ugotovljeno je, da nadaljnje trženje teh materialov zavirajo trije ključni problemi: (i) neugodno razmerje med ceno in kvaliteto, (ii) nerešeni problemi recikliranja in (iii) poslabšanje obdelovalnosti kompozita. Opisane so nadaljnje smeri razvoja, ki bodo, po avtorjevem mnenju, zagotovile proizvodnjo diskontinuirno ojačanih kompozitov z večjim deležem dodane vrednosti in omogočile njihovo večjo uporabo v avtomobilski industriji.

Ključne besede: keramična ojačitev, diskontinuirano ojačani Al kompoziti, mehanske lastnosti, razmerje med ceno in kvaliteto kompozita

1 Introduction

In recent years, a considerable development has taken place in the synthesis of discontinuously reinforced cast composite materials (DR MMCs) with tailored properties. Because of potential improvements in mechanical properties such as modulus, 0,2% proof stress, hardness and tensile strength. A notable property of the new DR MMCs foundry alloys is also their extraordinary high-temperature yield strength. Such improvements are, however, usually accompanied by reduction in both tensile ductility and fracture toughness. Moreover, other technical problems arise when one intends to produce a castable DR MMCs for structural application: the matrix-reinforcement reactivity, the increased viscosity of a melt, the machinability of the cast ingot to the final shape at a reasonable price, problems of successful and cost effective recycling, etc.

In order to illustrate the complexity of an intrinsic economy of DR MMCs, cost factors for an extruded wrought automotive component are listed in **Table 1**.

Table 1: Cost factors for an extruded wrought automotive component

Finished component cost	100%
Extrusion billet cost	18%
Material	15%
Sawing	3%
Extrusion cost	30%
Extrusion speed	7%
Die cost	10%
Die wear	8%
Recoveries	5%
Cutting	8%
Machining	15%
Bending and forming	5%
Welding	4%
Surface finishing - anodising or painting	1%
Transportation	9%
Recycling	10%

Source: Alpha and Omega in Composites, 1996

¹ Dr. Vanušan M. KEVORKIJAN
Alpha and Omega in Composites
Borova vas 4, 2000 Maribor

The key solution for improving the quality and the economy of castable DR MMCs simultaneously is the creating of new casting techniques to reduce casting defects and to disperse fine ceramic particles in a melt, or the development of new ceramic reinforcements with superior characteristics such as: (i) spontaneous wetting and (ii) chemical stability in the melt.

The objective of this paper is to discuss both proposed routes and to recommend a general R&D strategy for further cost effective production of castable DR MMCs.

2 Theoretical background

2.1 Mechanical properties of DR MMCs

While many of the mechanical properties of DR MMCs are dependent on the type of reinforcement, matrix and processing route, they all display two main characteristics: an enhanced modulus and a decreased fracture ductility.

The modulus is essentially independent on particles size and particles distribution and is only dependent on the extent of reinforcement and the reinforcement aspect ratio¹. On the contrary, the fracture ductility is a more complex property and it is potentially susceptible to many factors, some of which can be easily controlled, such as the particular combination of reinforcement and matrix i.e. the composite and volume fraction, while others such as particle distribution are very sensitive to the processing route. In melt processed composites, the distribution is controlled by the mixing conditions, the solidification rate and the final fabrication conditions.

The dominant factor controlling the elastic modulus is the volume fraction of the reinforcement, and it is relatively insensitive to particle distribution, while variations in the type and shape of the reinforcement play some but not the dominant role.

According to professor Rohatgy², even by addition of waste by-products, such as fly ash as a filler material in light metals and alloys, like aluminium a slight increase in tensile elastic modulus has been observed. On the other hand, higher elastic modulus and greater stiffness, mean that in casting applications, where stiffness is the principal or the major design criterion, components of equivalent stiffness with smaller cross section can be economically substituted. This means diminished component weight and reduced energy consumption.

The strengthening mechanisms which may operate in DR MMCs have been considered in several recent publications, and the behaviour has also been extensively modelled mathematically³.

The yield strength of DR MMCs can be predicted by the modified shear lag theory as follows⁴:

$$\sigma_{cy} = \sigma_{my} [V_r(S+2)/2 + V_m] \quad (4)$$

The predicted increase in yield strength of a composite is expressed in the modified shear lag theory by:

$$\Delta\sigma/\sigma_{my} = (\sigma_{cy} - \sigma_{my})/\sigma_{my} = 1/2 V_r S \quad (5)$$

Here σ_{cv} and σ_{my} are the yield strengths of the composite and matrix respectively, V_p and V_m denote the particle and matrix volume fraction respectively and S is the mean aspect ratio. For the most of the DR MMCs, S is smaller than two.

It is evident therefore that the shape, aspect ratio and the volume fraction of the reinforcement have significant effects on the strength of DR MMCs. However, Eq.(4) does not express the influence of particle distribution in matrix on the yield strength of composites. Based on experimental results³, the strength increase appears to be reduced by very high volume fraction of reinforcement. This probably reflects the difficulties in obtaining an uniform particle distribution at high volume fraction.

Some data indicate that the strength of DR MMCs can be increased more effectively by reducing the reinforcement particle size than by increasing its volume fraction⁵. However, it's necessary to point out that these data were obtained using vacuum hot pressed and hot extruded ingots prepared by powder metallurgy route.

The major limitation in the mechanical properties of DR MMCs is the rather limited ductility. The fracture elongation decreases rapidly with the share of reinforcing particles. According to several recent works¹, the composite failure is associates with particle cracking and void formation in the matrix within clusters of particles. The particle fracture is prevalent in coarser particles, and this would be expected. First, the larger the particle the conventional fibre loading and end loading mechanisms become more operative. In addition, the coarser ceramic particles will have a higher probability of containing fracture initiation defects.

Considering all these different factors it is clear that the fracture process in DR MMCs is quite complex, and a quantitative understanding is lacking. Lloyd¹ proposed that in order to maximise the ductility for a particular volume fraction, the composite should have: (1) an uniform particle distribution, (2) a fine (< 10 μm), uniform particle size distribution, (3) a high interfacial strength, (4) the control of particle shape, and (5) a ductile matrix.

The recent experiments in DURALCAN DR MMCs composites performed by Lloyd et al.⁵, have confirmed the importance of the reinforcement volume fraction, of the ductility of the matrix and the distribution of the reinforcement. Based on this, optimisation of composite ductility is primarily controlled by the matrix alloy, the reinforcement level and the reinforcement distribution.

The fracture toughness of DR MMCs is reviewed in several references (see ¹). Recently, various aspects of fracture toughness testing of DR MMC's have been also considered by Roebuck and Lord⁶. The extent of agreement between theoretical and experimental fracture toughness values does suggest that the control of particle volume fraction and distribution is important for an optimal fracture toughness.

For many high temperature applications the creep properties are important and several recent creep studies have been reported also on DR MMCs, (see ¹). Most of this theories describe the creep of metals with a constant substructure deforming by the lattice diffusion controlled creep.

Experiments confirm that a high volume fraction of fine particle reinforcement can provide a significant improvement in creep resistance up to about 350°C. At higher temperature the creep behaviour will approach that of the matrix.

2.2 Matrix-reinforcement reactivity

A common problem with DR MMCs is a fast reaction rate between the matrix and reinforcement. The chemical reactivity between the matrix and the reinforcement can have a significant effect on the interfacial strength and hence the deformation and fracture of the composite. However, some interfacial reaction is required to achieve the wetting of the reinforcement by the melt which, in turn, is necessary to disperse the ceramic particles uniformly in the melt.

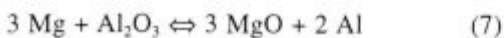
The thermodynamic stability in aluminium alloys and some other light metals of most of the reinforcement of interest has recently been reviewed.⁷

It is well known ¹ that SiC is thermodynamically unstable in molten aluminium and reacts to form Al₄C₃ and Si. The formation of Al₄C₃ generally leads to the degradation of the mechanical properties of the reinforcement and the composite. Al₄C₃ dissolves in water, degrading the corrosion behaviour of the composite, and since its formation involves the release of Si, modifying the matrix composition. Further, the formation of Al₄C₃ on SiC particle surface area may be rapidly increase of the melt viscosity⁸.

The aluminium carbide reaction can be avoided using high silicon alloys for the matrix or a thick surface layer of SiO₂ on SiC particles, which is usually prepared by heating in air.⁹ In that case, the SiO₂ layer is the barrier for the undesirable reaction between SiC and Al.

The SiO₂ layer can also improve the wetting between SiC particles and the Al-Mg melt because of the spinel formation. This chemically activated wetting is the key point in some commercially processes for DR MMCs production. However, the irreversibility of interface reactions makes the recycling life of these composites questionable.

Aluminium oxide, Al₂O₃, is stable in pure aluminium, but reacts with magnesium in Al-Mg alloys¹. At high magnesium levels, and lower temperatures, MgO may form:



while the spinel will form at low magnesium level:



Hence, for Al₂O₃ reinforcement, the spinel reaction can be effectively controlled by the Mg - content in the Al alloy. However, the recycling of these composites is also affected by the irreversibility of interface reactions.

Very recently, several US companies have announced the use of AlN powder as a filler for DR MMCs. According to the technical report from Advanced Refractory Technologies, Inc.¹⁰, aluminium nitride can be used to modify the properties of light metals and obtain a metal matrix composite with a higher elastic modulus, lower thermal expansion and/or a higher strength than the unmodified base metal. A range of mixtures can be prepared with varying properties, enabling the design engineer to tailor physical properties to match the required application requirements. AlN is completely stable in contact with Al and will not be affected during various metallurgical treatments such as mixing, casting, annealing or even recycling, it has been suggested as a desirable alternative to SiC and Al₂O₃. However, it's important to note that AlN doesn't wet Al alloys spontaneously. No data concerning the surface modification of AlN particles which favour the immersion of AlN particulate in an Al alloy melt were found in dispoible references.

On the contrary, the utilisation of waste by-products such as fly ash as a filler material in light metals and alloys, like aluminium has been also explored for potential applications in engineering components². According to Rohatgi and co-workers², cast aluminium-fly ash composites represent the lowest cost DR MMCs synthesised to date and probably are the first DR MMC which is cheaper than the unreinforced matrix.

As mentioned earlier, a carefully controlled chemical reaction between the reinforcement (or its precursor) and matrix can be used to improve the wetting behaviour of ceramic dispersoids in contact with the melt. On the other side, the same chemical procedure can be also used to produce the reinforcement in situ into a melt. Generally, there are two methods for in situ reinforcement of molten Al alloys: (i) the direct chemical reaction (e.g. oxidation or nitriding) between an Al melt and a gaseous reactant^{11,12} and (ii) the chemical transformation of previously dispersed particulate precursor (e.g. some displacement reactions between oxides or nitrides and molten Al alloys)¹³.

Lanxide Corporation, Newark, Delaware, USA, has an exceptionally broad technology portfolio in metal matrix composites prepared by the DIMOXTM direct metal oxidation process in which a molten metal reacts with an oxidant to form a ceramic matrix which grows into ceramic preforms¹⁴. For example, in the reaction of molten aluminium alloy with oxygen in ambient air alumina forms and grows into the spaces between individual particles in porous ceramic preform producing the dense ceramic matrix composite - CMC with continuous interconnected ceramic and metal phases. Similar procedure named PRIMEX CASTTM could be used to produce with stirring of the melt a castable alloy composition contain-

ing up to 40 vol% particles formed in situ. In some cases, selected displacement reactions were used to obtain ceramic particles directly in a melt. For example, fine Si_3N_4 particles, previously dispersed in the melt, react with Al-10Si-5Mg alloy in nitrogen atmosphere at 1200°C and convert to AlN. In principles, the nitrides of other metals, which are more electronegative as aluminium, could be also used if they are stable in Al melt at processing temperatures. However, to date, the economy of Si_3N_4 is better. The process was fully described for AlN matrix composites fabricated via an infiltration and reaction approach (PRIMEXTM Process) of porous Si_3N_4 preform converted to continuous interconnected AlN phase penetrated with Al metal¹³. Note that colloidal SiO_2 can be also used in an Al alloy melt as an oxidant - in this process fine SiO_2 particles are transformed in Al_2O_3 particles according to the chemical reaction:



An other approach is the direct nitriding of molten binary aluminium alloys in a nitrogen containing atmosphere with stirring to an AlN/Al DR MMC. Simkovich et al.¹² observed that the addition of alkaline earth elements, such as Mg, Ca, Sr and Ba, can significantly promote the nitriding reaction of Al binary alloys. In this study, the Al-3Ca alloy exhibited the highest growth rate and the lowest activation energy at elevated temperatures.

The XDTM process, developed by the Corporation Martin Marietta around 1983, is a mean for the elaboration of materials for conventional metalworking technologies: casting, forging, extrusion, rolling, etc. In the XDTM process the elemental components of various reinforcing phases are mixed with or incorporated into the metallic or intermetallic matrix. When this mixture is heated to high temperature, typically above the melting point of the metal, or to a point where a self-propagating reaction takes place, the elemental constituents react exothermically to form a dispersion of submicroscopic reinforcing particles in the matrix¹⁵.

A new class of co-continuous ceramic-metal composites was prepared by a novel reaction-based processing¹⁶. Specimens were prepared either by reaction sintering compacts of intensively milled powder mixtures or by reaction infiltration of porous oxide precursor bodies in vacuum. Note that, upon stirring, DR MMCs can be manufactured also using this processing route. By metal or intermetallic volume fractions > 20 vol%, both phases are continuous and exhibit an interpenetrating network similar to that of products of direct molten metal oxidation or reactive metal penetration processes of porous or even dense ceramic preforms¹⁶.

2.3 Viscosity of the composite melt

As mentioned earlier, if extensive interface reaction occurs the viscosity can increase to infinity, and the melt will not flow. For Al-7Si alloy this will happen at 800°C ,

when the amount of aluminium carbide will increase rapidly with time resulted in a catastrophic decrease in fluidity. As a result, after 250 min of holding time, the composite will not flow into the mould.

According to Lloyd¹ a few general statements can be made:

1. The viscosity increases with increasing volume fraction of particles,
2. The viscosity increases with decreasing particle size,
3. The viscosity increases with increasing interface reaction,
4. The ability to cast and fill a mould cavity is also strongly influenced by the history of the melt, in terms of temperature, time, and shear rate.

The castability defines the upper level of reinforcement into a melt which could be successfully processed into a final part and it's an extremely important technological parameter.

3 Discussion

Let now try to answer the main question: Which is or which will be the "perfect" ceramic reinforcement for castable DR MMCs? The following criteria should be considered: (i) the application of the composite, (ii) the matrix alloy composition, (iii) the cost of reinforcement, and (iv) the ratio between the extra cost and the achieved improvements in commercial properties of composite. Commercial properties of composite are a very complex term consisting of mechanical properties, corrosion resistance, tribological behaviour, formability of final parts, and the ability to recycle the scrap and/or the final components when their useful life is over.

3.1 Application of the composite

For a structural application, the modulus, strength, and density of the composite become important. Usually, a high modulus and low density are required. Particle shape may also play an important role, since angular particles can act as local stress raisers reducing ductility. In order to improve the basic mechanical properties such as modulus of elasticity, strength and ductility, it seems the most important to find a way of introducing large amounts (20-30 vol%) of fine ceramic particles (less than $10 \mu\text{m}$) directly into an Al alloy melt without rejection of the reinforcement and without excessive unwanted chemical reactions. However, as reported, finer particles increase the viscosity of the melt, making processing difficult. The introduction of fine ceramic particles into an Al alloy melt was studied by several authors¹⁷. Based on these investigations, it was postulated that a large amount of fine particulate reinforcement is generally difficult to incorporate using classical foundry processes. Several new chemically activated foundry methods have been suggested in order to overcome the major problem: the extreme difficulty of simultaneously obtaining sufficient wetting of the reinforce-

ment by the molten matrix metal without incurring excessive or disastrous reactivity between the components,¹⁸⁻²⁰. However, all of these methods are based on improved wetting between ceramic dispersoids and melt caused by interface chemical reaction. Thus, the challenge is to control the interfacial reaction to the correct level to obtain MMCs with high(er) level of fine ceramic particles in matrix and to prevent, in the same time, a larger degradation of, at least, key properties of the composite material. As different research groups have reported, this is no an easy task,²¹. The main problem involves the natural dichotomy between the wettability of the reinforcement and the excessive reactivity with it. On this way, the choice of ceramic reinforcement for DR MMCs involves compromises between cost, wettability, excessive reactivity, and effects of interfacial reactions on the properties and heat treatment responses of the matrix itself.

The major contribution to the wetting of solids by molten metals and their alloys has been provided by the work of Naidich and co-workers,²². More recent data, concerning the same subject, have also been reviewed²³. Some general conclusions are:

(i) In metal melt - substance or compound with preferably covalent character interatomic bonding (diamond, graphite, carbide, nitride phases), solid bodies are characterised by a closed stable electronic configuration of atoms, and strong saturated interatomic bonding. Interaction of most solid bodies of these types with metals is possible only with partial or complete dissociation of the interatomic bonding at the surface of solid bodies.

(ii) In metal melt - ionic compounds (high-melting metal oxides, salts), the surface is formed by anions, and their interaction with metal melts is determined mainly by the interaction with the solid body anions.

However, the surface chemistry of solid particles is usually very complex and depends on the previous particle treatment. For example, very often, the production of Al-SiC composites involves a double Al-SiO₂-SiC interface, since the silicon carbide reinforcement employed is oxidised naturally or on purpose. As a result, a sharp transition from non-wetting to wetting is observed at a certain threshold temperature²⁴. This transition temperature is determined by the kinetics of the diffusion of the metal through the oxide layer. Similar oxide layers are usually present at the surface of other non-oxide particles, such as nitrides and borides.

An other difficulty is caused by the non-equilibrium conditions. As known, under chemical non-equilibrium conditions, the effect of chemical reactions on the interfacial tensions must be considered. This resulted in time dependable properties of DR MMCs and, hence, their reproducibility become worst.

To date, there is no cost effective foundry method able to introduce 20-30 vol% of fine (less than 10 μm ceramic particles) into Al alloy melt. Some very recent foundry improvements have been suggested in Al-SiC

system based on simultaneous changing of the composition of the Al alloy during the introduction of SiC particles incorporated in an alloy consisting of 60% Si and 35% Al and 5% Mg to the final matrix composition with 7-12% Si, 1-3% Mg and 85-92 Al. In spite of some reported improvements²⁵, this technique seems no flexible enough for other important systems. However, further understanding of the phenomenon of the wetting and the stabilisation of ceramic dispersoids in Al alloy melt²⁵, combined with tremendous improvements in fluidity of the dispersion, which may be caused by the introduction of selected alloying additives into a melt, could result in requested cost effective and castable DR MMCs.

The PRIMEX CAST™ of the Lanxide Corp. and the XD™ of the Martin Marietta Corp. and other *in situ* methods could be an alternative. As reported, by varying the process parameters, the reinforcement size can be varied from 0,2 to 10 μm¹⁴. However, in open literature there are no data concerning the cost of these materials and, this could be more critical, their ability to cast and fill a mould cavity.

If the composite to be used in thermal management applications, the coefficient of thermal expansion and thermal conductivity are dominant. The coefficient of thermal expansion is generally important because it influences the composite strength. The ability to tailor properties, such as thermal conductivity and coefficient of thermal expansion, for example, provides the basis for applications demanding dimensional tolerance and stability. The thermal conductivity is reduced by the presence of ceramic elements. In the same way, the thermal expansion coefficients of aluminium alloys can be partly adjusted by addition of ceramic elements. However, the thermal properties such as thermal conductivity and coefficient of thermal expansion are not so easily predictable. In these cases, the rule of mixture predictions can usually provide an initial "ball-park" estimate. For example, the addition of 30 vol% SiC whiskers in unalloyed aluminium results in decreasing of thermal conductivity to the half of that of unreinforced aluminium²⁶. On the contrary, the thermal expansion coefficient of an 7075 aluminium alloy is halved by incorporating 30 vol% of SiC whiskers and is 50% greater than of an 7075/25 vol% Al₂O₃ short fibres²⁶. The predicted changes in thermal expansion for an Al-AlN composite are obtained by using modelled data for A 500 AlN powder produced by Advanced Refractory Technologies, Inc., Buffalo, USA,¹⁰. It was found that the decreasing of thermal expansion of Al-AlN composite could be in general described by the rule of mixture. However, an extensive amount of work should be performed in the field of further much more sophisticated prediction of thermal properties of DR MMCs.

The first applications for which DR MMCs have been investigated are related to wear resistance. As reported earlier, in the case of DR MMCS, the mechanical properties are not significantly altered (as in continuous-fibres composites), but the tribological properties (wear,

friction, galling) show marked improvements. It was found that soft, solid lubricant particles, such as graphite and mica, and probably fly ash, improve the seizure resistance of aluminium alloys, while hard particles such as SiC, Al₂O₃, WC, TiC, ZrO₂, SiO₂, B₄C, TiB₂ greatly improve the resistance to abrasion of aluminium alloys,²⁷. DR MMCs depends more on the microstructure than on the composition of the alloy and reinforcing particles,²⁸.

It is generally recognised that larger particles are more effective against abrasive wear than smaller ones,²⁶. However, as reported by Naslain et al.²⁶, only 3 vol% of small alumina particles (less than 3 µm) diminish the wear rate by about 60% although the coefficient of friction slightly increases.

An extensive international work in this field is still in progress (see for example an overview prepared by Rohatgi et al.²⁹). Because of that, it seems to early to recommend optimal microstructures and reinforcements for different wear applications of DR MMCs.

According to ref.²⁹, the ideal solution would involve the analysis of stress distribution in a tribocomponent followed by selective reinforcement of the regions of maximum stress concentration. This reinforcement would be accomplished through the addition of high-strength and high-modulus whiskers or short fibres with a sufficiently high aspect ratio. Finally, dispersed graphite or other solid lubricant particles would be added to regions subjected to sliding contact.

In many applications the corrosion behaviour of DR MMCs is important. On the other hand, there is very little published work on the corrosion behaviour of DR MMCs. In spite of the lack of published data, all performed studies have stated that DR MMCs suffer more severe attack than the respective non-reinforced metals. Several reasons have been given for the degradation including galvanic corrosion between reinforcement and matrix, galvanic corrosion between intermetallic compounds and matrix, preferential attack because of carbon diffusion from the reinforcement into the matrix, and an increase in the number of anodic sites on the interfaces³⁰. In general, the corrosion resistance of the metallic phase in DR MMCs is due to a passive film created on a less noble metal. Hence, the corrosion resistance of DR MMCs can be influenced by the ceramic reinforcement in several ways. The presence of a particles in the surface introduce a break in the passive film, and the break could be an initiation point for corrosion attack. As mentioned, an electrical conducting particle can act as a cathode, creating local galvanic micro elements, which increase the metal solution. Since many ceramic particles, such as Al₂O₃, are insulators, they would not be expected to affect corrosion behaviour directly. SiC, however, is a conductor and changes in corrosion behaviour need to be assessed³¹. Silicon carbide particles, if not covered by an insulating surface layer, operate as local cathodes. The locally produced hydroxy ions give rise to an increase in the pH-value of the environment near the particles. This change in pH is a destabilizing factor for the passive film

on the aluminium. However, even in the case of insulating reinforcing particles, the composite microstructure is different of that of the matrix as a result of interface reactions and other processing, and this can modify the corrosion response.

3.2 The matrix alloy composition

The matrix alloy should be chosen only after giving a careful consideration to its chemical compatibility with the reinforcement, to its ability to wet the reinforcement, to its own characteristic properties (the most critical is ductility), and the processing behaviour (the key requirement is sufficient fluidity).

In past, commercial DR MMCs producers have decided to use commercial wrought or casting alloy compositions as matrix material. To day, the matrix is selected following the above mentioned criteria.

On this way, it is necessary to answer on the following fundamental question: Is it a better approach to select the ceramic reinforcement and after that to look for a compatible matrix, or to select the matrix and than to define the adequate ceramic reinforcement? It seems that both approaches are reasonable. To date, the final selection of one of the variables - the matrix or the reinforcement, introduces very serious limitations in the selection of the second. Moreover, note that by selecting the matrix and the reinforcement, the technological ability for the production of a requested composite are also defined, almost in all.

To illustrate the complexity of this selection, the most important examples concerning alloy additions to aluminium matrix relative to Al-SiC DR MMCs and some additional factors which consider the interaction of metal matrix with the reinforcement are itemised in ref. 21.

3.3 Cost of reinforcement

It is well known that the main reason for using particles as the reinforcement in MMCs is to reduce the cost of the composite. Referring to the cost, one can recognise three categories of ceramic reinforcement:

(i) Fillers which are more expensive as the matrix. To date, in this class are all commercially available synthetic ceramic powders with well defined morphology and chemical composition. The two reinforcements receiving the most attention are SiC and Al₂O₃. However, very recently, AlN has also introduced as cost effective performance material for a broad array of filled light metal¹⁰. Other to costly reinforcements like zircon, alumina, silica, titanium carbide, silicon nitride, boron nitride and other, are still used in lab scale.

(ii) Fillers which cost is comparable with the matrix cost. The representatives of this class are coarser powders usually prepared by milling and some purification of natural products like graphite (carbon), shell char, clay, mica, talc etc. - for more informations see reference¹⁷.

(iii) Fillers which are less expensive as the matrix. Some waste by-products like fly ash², slag³², sludge waste from high speed steels³³, etc. Note that the introduction of these fillers results in composites which are cheaper as an unreinforced matrix.

Of course, the above listed status is subject to rapid changes. Large efforts are invested and also planning to be applied in further improvement of economy of ceramic powders preparation routes. Nevertheless, it is unrealistic to expect that in next one or two decades the synthetic ceramic fillers will become cheaper as the light metal matrix. Hence, the further selling of the concept of MMCs will be strictly on the value added basis i.e. on the improvement of the price/quality ratio. However, there must be a market pull for the improved properties before anyone will agree to pay for them. If the final users dwell on the price first, there will be little incentive for developing innovative solutions.

3.3 Price for the increasing performances

The whole DR MMCs business philosophy is build up on the value added basis. In other words, the introduction of carefully selected ceramic reinforcement into a light alloy matrix should result in a profitable material. The possible target prices for the increasing performances of DR MMCs concerning different market segments are indicated in **Figure 1**. Note that automotive - the largest potential market for DR MMCs is traditionally interested in very low value of improved performance. The problem is that none of the available DR MMC's production technologies can meet these requirements. The present competition of various DR MMCs production methods is demonstrated in **Table 2**. As evident, all potential production methods are still operated in no added value region. However, it is also important to note that, according to the very low production cost, foundry methods have the largest potential shear of added value. The problem is how to meet the market specifications at the same target price or, on the other words, how to improve the quality of castable DR MMCs inside the same cost segment?

Value of Performance vs. Cost

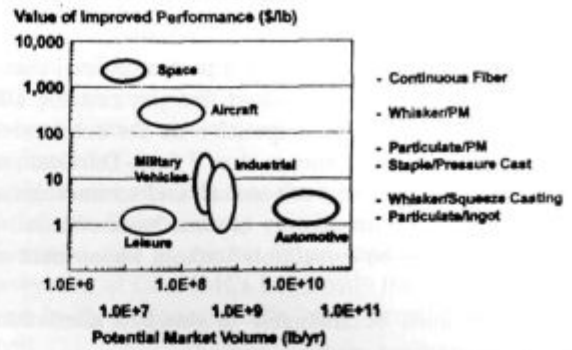


Figure 1: The target prices and the potential market for the increasing performances of DR MMCs (source: Advanced Refractory Technologies, Inc., USA)

Slika 1: Cene in trg za različno ojačane kompozite s kovinsko matriko (vir: Advanced Refractory Technologies, Inc., USA)

Unfortunately, there is no single, well defined type of market specification. Market requirements are sprayed up on better structural and thermal performances, cost effective machining, ability to recycle or reclaim the individual components of the composite, etc. The situation is somewhat complicated by the fact that many of these requirements are opposite and exclude each other.

It is evident that the introduction of discontinuous reinforcement into a light metal matrix can improve the mechanical properties of matrix very modestly in comparison with continuous reinforcement. However, very often in some composite applications, the mechanical properties are not critical. Addition of SiC particles to aluminium alloy can reduce the coefficient of thermal expansion of the alloy, still maintaining the thermal conductivity equivalent of the matrix alloy. As recognised many times in practice, low coefficient of thermal expansion and high thermal conductivity is an attractive combination for applications requiring dimensional stability.

In many cases, the wear resistance is the most critical composite specification. Because of their excellent wear resistance, DR MMCs are candidates for bearings, bushings, cylinder liners, and break rotors. Frequently, high

Table 2: Current quality and cost level for DR MMCs produced by different liquid metal routes and by powder metallurgy

	Classical foundry methods	Squeeze casting	Melt reinforcement in situ	Infiltration	Powder metallurgy
Target Quality (for structural application in automotive industry)	100	100	100	100	100
Target Price (for structural application For special in automotive industry) application	3-4	3-4	4-6	6-8	20-40
Current Quality Level	60-80	70-80	40-90	80-90	>100
Current Price Level (\$/kg) (for non-shaped ingot)	6	5-6	10	10-15	>30
Current Cost of Production (\$/kg) (for non-shaped ingot)	4-5	3,5-5	5-7	10-15	>20

Source: Alpha and Omega in Composites, 1996

wear resistance is required only at the surface of the component, and the ability to prepare a composite with some gradient of hardness and wear resistance could be the most competitive solution for a particular final user.

To date, it is well established that the castable DR MMCs will be the most competitive on the automotive market. As defined by Schuster et al.³⁴ from Duralcan, to be castable in both the economical and technological sense, DR MMCs must comply to three basic criteria:

1. The ingot must be remeltable without impairment of properties
2. The melt must be amenable to standard aluminium foundry practices, and
3. The casting must be substantially defect-free, having mechanical properties that are both consistent and superior.

The real castable systems are, unfortunately, faraway from these expectations. Very recent investigation of the influence of silicon carbide particle size, aspect ratio and volume fraction on room temperature tensile properties of DR MMC showed that, according to the strengthening mechanism, higher volume fraction and smaller particle size are beneficial³⁵. On the other hand, because silicon carbide particles were introduced and dispersed into molten aluminium alloy by a mechanical stirring method, adding particles resulted in casting defects which deteriorate the properties of the composite. In this way, the damage accumulation processes caused by cast and extrusion defects, limit further improvement of the mechanical properties of cast MMCs based on a high reinforcement aspect ratio. Because of that, the use of costly reinforcement like SiC platelets or whiskers in cast MMCs seems unreasonable. However, the same study has shown that the introduction of fine (less than 10 μm) rounded-off SiC particles combined with significant reduction in cast and extrusion defects could result in much better mechanical properties of Al-SiC composites. It was also recommended that the key factor which needs to be controlled is the fluidity of the melt and not the shape and type of reinforcement.

Of course, the immersion of fine ceramic particles directly into a melt by mechanical stirring is not the only possible way for production of castable DR MMCs. Moreover, it seems that the potential of direct mechanical or even chemically activated immersion of ceramic particles in molten metal has already been explored. Most of these procedures are operated by ceramic particles in the 10-20 μm size range. On the contrary, it was shown³⁶ that finer particles can be successfully produced in situ into a melt and this might be a new effective direction for the preparation of castable DR MMCs with superior mechanical properties.

Two types of in situ methods are currently the subject of intensive investigations:

1. In situ preparation of continuous interconnected ceramic and metal phases in ceramic-metal composites. These composites are not discontinuously reinforced

and are usually prepared by direct nitriding or oxidation of molten binary aluminium alloys, as discussed previously or in combination of the pressureless infiltration of porous ceramic preforms and the chemical conversion of the metal phase to the ceramic reinforcement. It's also important to stress that this technology allows the economical production of finished components over a wide range of size, from very small to very large in complex configurations and to net or near-net shape. However, from economical point of view, the process is down to be competitive with the conventional casting. The near-net shaping of final components by preform infiltration could be much more competitive in comparison with the rather expensive machining such as sawing, milling, drilling, reaming, and tapping of final parts.

2. In situ preparation of discontinuous reinforcement into a melt via the use selected chemical reactions and the following stirring of the dispersion. There are only few very recent articles in open literature concerning these methods^{12,14} as an alternative for the production of castable DR MMCs and it is difficult to assess the final cost of these materials, hence, also the real level of added value. However, there is no doubt that these research programs are all focused on the production of castable DR MMCs with finer ceramic dispersoids and with improved mechanical properties.

4 Some general comments

Following different criteria and accumulated data one can conclude that DR MMCs will become an engineering material of general use. At the end of 1970s, the automobile and transport industries all around the world had a very strong interest in and high hopes for DR MMCs, due to their superior specific strength and rigidity over conventional aluminium alloys. After two decades of development, the first DR MMCs application, an engine connecting-rod is ready to market. Also, major applications in the automobile industry, such as brake rotors and drive shafts, are now in the late stages of development, and other engineering applications are already well advanced. DR MMCs technology is now recognised in the world-wide industry and research groups in this field are also able to introduce remarkable applications of these materials to the market.

Three main problems must be solved in order to facilitate the expanding application of DR MMCs with light alloys matrix metals. These are:

1. Superior cost performances - in Al based DR MMCs the quality/cost ratio should be more than one (the values between 1,3 - 1,5 are strongly requested). That means DR MMCs should be a class of high profitable materials with, at least, 30-50% of added value.
2. Active implementation of environmental concerns - DR MMCs should be the easy recyclable or, at least, reclaimable materials.

3. The improved ductility - the ductility of the composite should be near to the ductility of the unreinforced matrix.

In this moment, the solving of these problems is impossible. However, many researchers and managers firmly believe that solutions will be found if the same amount of energy is devoted to solving these problems as that which was expended during the last two decades of DR MMCs research and development.

It is also necessary to point out that the long history of steel could learn us how difficult is to optimise the microstructure of advanced materials especially if their consist from several phases. There are some estimations that the final optimisation of the DR MMCs will take next 20-30 years³⁷ and, it will be a very dramatic episode of material of science - i.e. much more as the story of advanced monolithic materials.

To date, it's too early to predict what the "perfect" solution will be. It seems that DR MMCs should be defect free castable and re-castable - on this way the most inexpensive processes for production of final components could be established. Referring to this, the cost effective preparation of dispersion with at least 20 vol% of fine (less than 10 μm) ceramic particles produced in situ or introduced directly into a melt becomes as, probably, the key technological request. Three main questions - big 3Q's - are:

1. How to improve the wetting behaviour between ceramic particles and molten alloy in order to make their immersion much more easier and cost effective?
2. How to stabilise fine ceramic dispersoids into dispersion and to prevent their agglomeration, settling and rejection after a successful immersion?
3. How to improve the fluidity of dispersion of small ceramic particles? As reported, a sufficient fluidity is required to enable ingot casting directly from the composite processing reactor and, also, the casting fluidity after remelting of composite billets, is necessary for the secondary shape casting of composite parts.

The "Big 3Q's" are fundamental questions and the answers will be found through the opening of the new frontiers in the knowledge of wetting, surface engineering and the interfacial chemistry. It is speculated in ref. 38 that the wetting of ceramic particles by the molten metal could be improved by introducing very exothermic interface reactions which provide sufficient energy for the wetting activation. The same authors suggested that, in principle, the stabilisation of ceramic particles previously dispersed in molten metal could be promoted by some endothermic interfacial reactions which binds a part of intrinsic energy of ceramic dispersoids. The authors demonstrated some progress made on this way in the Al-SiC system³⁹. However, the effectiveness of the offered solution is still very close to the existing commercial foundry procedures which operate with particles in size 10 to 20 μm .

The improvements in fluidity could be, probably, achieved using new alloying elements or additives or, even, increasing the melt temperature (the rising of working temperature could also enhance the wetting tendency between particles and melt, but, unfortunately, in the same time, also the reactivity between particles and molten alloy).

However, it seems that the type and the shape (aspect ratio) of discontinuous reinforcement don't play the dominant role in further improvements of mechanical properties of DR MMCs but mostly the size and the volume fraction of successfully incorporated particles into a melt.

5 Conclusions

The further commercialisation of DR MMCs will be strictly on the value added basis. To be successful on market, DR MMCs should become a class of high profitable materials. With only modest improvements in most mechanical properties and even by a worse ductility as in unreinforced matrix, the producers of DR MMCs now offer to final users preferably superior wear resistance and some flexibility in tailoring of thermal properties of DR MMCs and still not profitable concept for their future structural applications.

In order to achieve this end, castable, defect free DR MMCs with at least 20 vol% of fine (less than 10 μm) ceramic particles in matrix should be prepared in cost effective way.

In the present paper, some general recommendations concerning this aim have been suggested. It was estimated that the type and the shape (aspect ratio) of ceramic reinforcement will not play the dominant role in further improvement of mechanical properties of castable DR MMCs but their size, homogeneous distribution and volume fraction.

On the contrary, the immersion of fine particles into a melt or their in situ formation as well as their stability into dispersion will be mostly governed by the surface chemistry of ceramic dispersoids and interfacial chemical reactions between particles and melt.

However, prior to take all advantages of discontinuous reinforcement of light metals on high profitable way, further, very fundamental knowledge, concerning the wetting of ceramic particles by the molten metal and the fluidity of dispersions, should be developed.

6 References

- ¹ D. J. Lloyd, *Intern. Materials Reviews*, 39, 1994, 1-23
- ² P. K. Rohatgi, *Foundry: Management & Technology*, 10, 1995, 32-37
- ³ H. Sekine and R. Chen, *Composites*, 26, 1995, 183-188
- ⁴ A. L. Geiger and J. A. Walker, *JOM*, 1991, august, 8-15
- ⁵ D. J. Lloyd, *Intrinsic and Extrinsic Fracture Mechanisms in Inorganic Composite Systems, Proceedings of a Symposium held during the TMS Annual Meeting in Las Vegas, Nevada, February, 12-16, 1995*, Eds. J. J. Lewandowski and W. H. Hunt, Jr.
- ⁶ B. Roebuck and J. D. Lord, *Mater. Sci. Technol.*, 1990, 6, 1199-1209

- ⁷ D. J. Lloyd, H. P. Lagace and A. D. McLeod: in "Controlled Interphases in Composite Materials-ICCM-III", (ed. H. Ishida), 1990, 359-376, London, Elsevier Applied Science
- ⁸ M. K. Surappa and P. K. Rohatgi, *Metall. Trans.*, 12B, 1981, 372-332
- ⁹ T. Sritharan, K. Xia, J. Heatcock and J. Mihelich, *Metal & Ceramic Matrix Composites: Processing, Modeling & Mechanical Behaviour*, Eds. R. B. Bhagat, A. H. Clauer, P. Kumar and A. M. Ritter, The Minerals, Metals & Materials Society, 1990, 13-22
- ¹⁰ Advanced Refractory Technologies, Inc. Company Paper-AIN-9606
- ¹¹ M. K. Aghajanian, N. H. Macmillan, C. R. Kennedy, S. J. Luszcz and R. Roy, *J. Mat. Sci.*, 24, 1989, 658-670
- ¹² D. W. Yuan, V. S. Chengn, R. F. Yan and G. Simkovich, *Cer. Eng. Sci. Proc.*, 15, 1994, 4, 85-89
- ¹³ M. K. Aghajanian, J. P. Biel and R. G. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1994, 7, 1917-20
- ¹⁴ G. H. Schiroky, D. V. Miller, M. K. Aghajanian and A. S. Fareed, will be published in *Proc. of CMMC 96*, September 9-12, 1996, San Sebastian, Spain
- ¹⁵ U.S. Pat. 4 710 348, 1987
- ¹⁶ R. E. Loehman, K. G. Ewsuk, W. F. Fahrenholtz, B. B. Lakshman and A. P. Tomsia, will be published in *Proc. of CMMC 96*, September 9-12, 1996, San Sebastian, Spain
- ¹⁷ P. K. Rohatgi, R. Asthana and S. Das, *Intern. Metals Reviews*, 31, 1986, 3, 115-139
- ¹⁸ U.S. Pat. 4 759 995, 1988
- ¹⁹ U.S. Pat. 4 786 467, 1988
- ²⁰ U.S. Pat. 4 865 806, 1989
- ²¹ M. G. McKimpson and T. E. Scott, *Mater. Sci. Eng.*, A107, 1989, 93-106
- ²² J. V. Naidich, *Prog. Surf. Membr. Sci.*, 14, 1981, 353-483
- ²³ F. Delannay, L. Froyen and A. Deruytere, *J. Mater. Sci.*, 22, 1987, 1-16
- ²⁴ R. Warren and C. H. Andersson, *Composites*, 15, 1984, 101-111
- ²⁵ V. M. Kevorkijan and B. Šuštaršič, *Composite Materials, Mechanics and Processing, Proc. of the 10th Technical Conference on Composite Materials*, Santa Monica, October 18-20, Lancaster, Technomic Publishing Company, ISBN 1-56676-376-2, 1995, 569-581
- ²⁶ F. A. Giroi, J. M. Quenisset and R. Naslain, *Composites Science and Technology*, 30, 1987, 155-184
- ²⁷ S. V. Prasad and P. K. Rohatgi, *Journal of Metals*, 1987, 22-26
- ²⁸ S. Turenne, S. Caron, O. Weiss and J. Masounave, *Fabrication of Particulates Reinforced Composites, Proc. of International Conference on Fabrication of Particulate Reinforced Metal Composites*, Montreal, 17-19 September, 1990, ASM International, Materials Park, Ohio 44073, 1990, 271-276
- ²⁹ P. K. Rohatgi, in *Metals Handbook*, 9th Edition, Vol.15, Casting, ASM International, Metals Park, Ohio 44073, 1988, 840-854
- ³⁰ T. Otani, B. McEnaney and V. D. Scott, *Cast Reinforced Metal Composites, Proc. of the International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites*, Chicago, 24-30 September 1988, ASM International, 1988, 383-389
- ³¹ E. Maahn and S. Roepstorff, *Metal Matrix Composites-Processing, Microstructure and Properties, Proc. of the 12th Riso International Symposium on Material Science*, Roskilde, Denmark, 2-6 September 1991, 497-502
- ³² V. Kevorkijan, investigation report on the project J2-6184-0795, Slovene Ministry of Science and Technology
- ³³ K. U. Kainer and M. Opoku-Adusei, will be published in *Proc. of CMMC 96*, September 9-12, 1996, San Sebastian, Spain
- ³⁴ D. M. Schuster, M. D. Skibo and W. R. Hoover, *Light Metal Age*, 1989, 15-19
- ³⁵ V. M. Kevorkijan and B. Šuštaršič, will be published in *Proc. of CMMC 96*, September 9-12, 1996, San Sebastian, Spain
- ³⁶ R. M. Aikin, Contract Report 4276, NASA, 1990
- ³⁷ J. LLorca and C. Gonzalez, will be published in *Proc. of CMMC 96*, September 9-12, 1996, San Sebastian, Spain
- ³⁸ V. Kevorkijan, will be published in *Ceramic Transactions*, 1996
- ³⁹ V. Kevorkijan, will be published in *Proc. of the 11th Technical Conference on Composite Materials in Atlanta*, October 7-9, 1996

Gruppenbild *ohne Dame*



Männer, deren Pioniergeist unser Weltbild in vieler Hinsicht verändert hat.

Wir von Veitsch-Radex haben größte Hochachtung vor jenen, die der Welt neue Impulse verleihen.

Es ist jener Pioniergeist, der uns zum Weltmarktführer bei Feuerfestlösungen gemacht hat. Zu einer Position, die durch die Treue unserer Kunden Tag für Tag bestätigt wird. In über 150 Ländern werden Qualität und Verlässlichkeit unserer Produkte und Dienstleistungen geschätzt. Unsere höchsten Qualitätsmaßstäbe werden durch die Zertifizierung nach ISO 9001 unterstrichen.

*Starke Ideen,
starke Produkte,
starke Partner.*



Veitsch-Radex Aktiengesellschaft
für feuerfeste Erzeugnisse
Wien 4., Mörmsengasse 35, A-1011 Wien, Postfach 143,
Tel.: ++43/1/502 13-0, Fax: ++43/1/50213-213
Telex: 111 766 Vrag



Veitsch-Radex