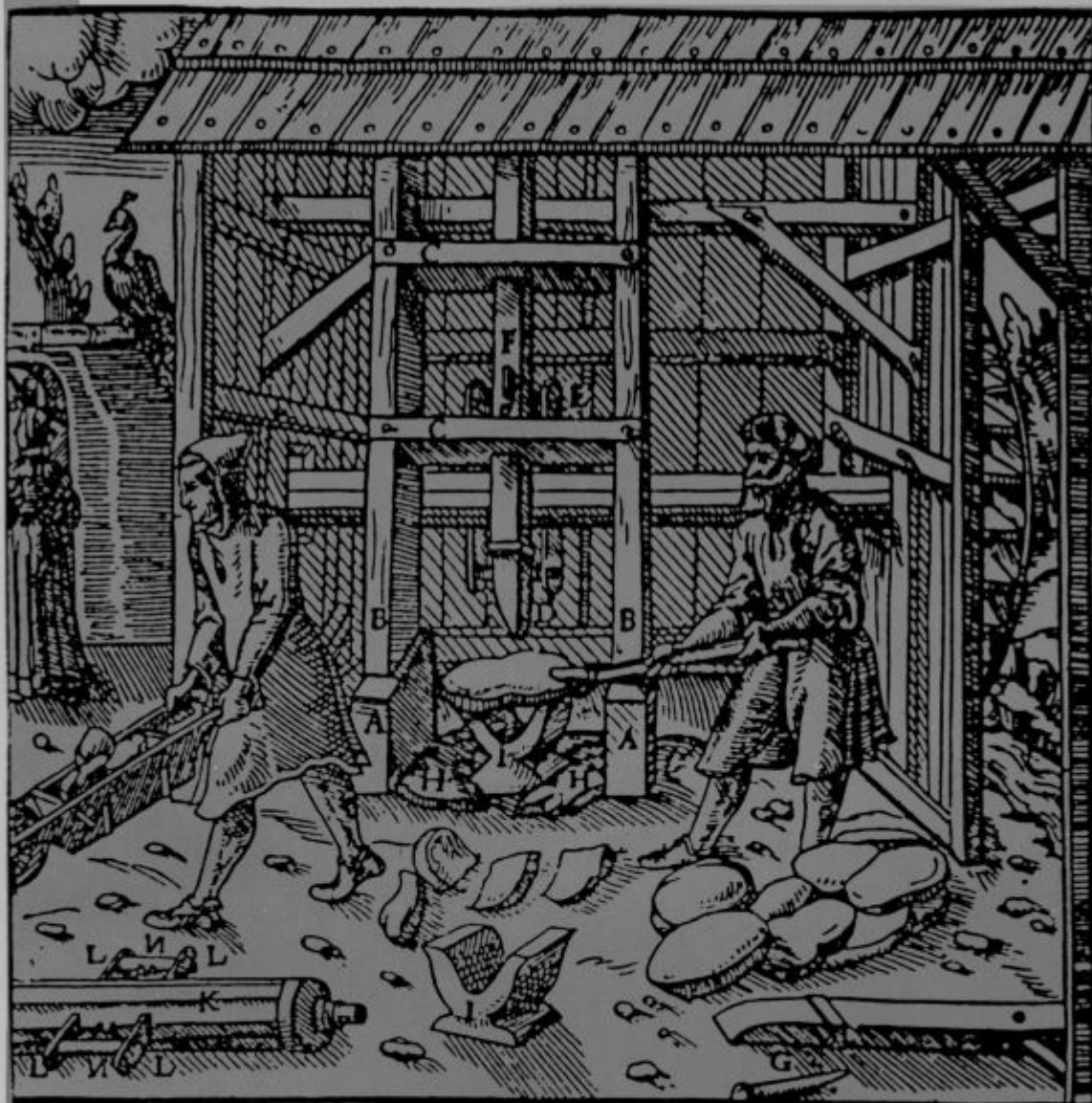


KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

LETO 27 št. 1-2 1993

Zbornik predavanj
43. POSVETOVANJE O METALURGIJI IN KOVINSKIH GRADIVIH
Portorož 7.—9. oktober 1992



IZDAJAJO ŽELEZARNA JESENICE, RAVNE, ŠTORE IN INŠTITUT ZA KOVINSKE
MATERIALE IN TEHNOLOGIJE LJUBLJANA
REVIJA JE PREJ IZHAJALA POD NASLOVOM ŽELEZARSKI ZBORNIK

ISSN 1318-0010

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

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

Za oblikovanje in pisanje člankov smo izbrali \TeX oziroma \LaTeX sistem, ki je za pisanje tehničnih člankov in knjig v svetu najbolj razširjen. \TeX oziroma \LaTeX oblikovalnik besedil je izdelan za skoraj vse vrste računalnikov, od IBM PC kompatibilnih računalnikov, Apple Macintosh računalnikov, Atarijev, pa do velikih računalnikov. Besedila, oblikovana v \LaTeX -u, so enostavno prenosljiva, saj imajo obliko ASCII zapisa. Kodiranje naših šumnikov je enotno rešeno, tako da lahko pošljete članek, napisan v \LaTeX -u, kamorkoli po svetu, pa z njimi ne bo težav. Zato naprošamo avtorje, če je le mogoče, da napišejo svoje članke z \LaTeX oblikovalnikom besedil, sicer pa naj nam poleg besedila na papirju pošljejo vsaj disketo z običajnim ASCII zapisom besedila brez kakršnih koli drugih ukazov za formatiranje.

Vsebina članka

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

- slovenski in angleški naslov članka,
- imena ter naslove avtorjev,
- povzetka v angleščini in slovenščini,
- reference, ki naj bodo v besedilu članka označene z zaporednimi številkami, primer¹⁻⁵. Način citiranja članka: avtor, inicialkam naj sledi priimek, naslov članka, ime revije, letnik, strani, leto. Način citiranja knjige: avtor, naslov, založnik in kraj izdaje, leto, po potrebi poglavje ali strani.

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

Slike

Vse slike naj bodo na posebnih listih papirja, z jasno označeno številko slike. Slike naj bodo označene z zaporednimi številkami povsod v članku. Originali za vse vrste slik naj bodo ostri in brez šuma. *Risbe* naj bodo narisane s črnim na belem ozadju. Vse oznake in besedila na risbah naj bodo v istem jeziku kot besedilo članka in dovolj velike, da omogočajo pomanjšanje slike na 8 cm. Le izjemoma lahko slika sega čez obe koloni besedila (16.5 cm). *Fotografije* so lahko katerekoli običajne dimenzije, na svetlečem papirju in

z dobrim kontrastom. Mikroskopska in makroskopska povečevanja označite v podpisu na sliki, še bolje pa z vrisanjem ustrezne skale na fotografiji.

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

Tabele

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

Pisanje besedil na računalniku

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

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

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

Pisanje v \LaTeX -u

Uporabljajte *article style*, sicer pa se držite vseh \LaTeX konvencij. Vse matematične izraze, imena spremenljivk in podobno (razen SI enot) pišite v matematičnem okolju. Uporabljajte že vgrajene fonte, med pripravo za tisk jih bomo zamenjali z ustreznimi PostScript fonti.

Krtačni odtis

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

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

II 229280

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

Izdajajo (Published by): Železarna Jesenice, Železarna Ravne, Železarna Štore in Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

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

UREDNIŠTVO (EDITORIAL STAFF)

Glavni in odgovorni urednik (Editor): Jožef Arh, dipl. ing.

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

Tehnični urednik (Production editor): Jana Jamar

Lektorji (Lectors): Cvetka Martinčič, Jana Jamar

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

NASLOV UREDNIŠTVA (EDITORIAL ADRESS): KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE,
SŽ — ŽJ ACRONI d.o.o., 64270 Jesenice, Slovenija

Telefon: (064) 81 441

Telex: 37 219

Telefax: (064) 83 397

Žiro račun: 51530-601-25734

Stack in prelom: Igor Erjavc, **Tisk:** Gorenjski tisk, Kranj, **Oblikovanje ovitka:** Ignac Kofol

IZDAJATELJSKI SVET (EDITORIAL ADVISORY BOARD):

Predsednik: prof. dr. Marin Gabrovšek, dipl. ing.; **člani:** dr. Božidar Brudar, dipl. ing., prof. dr. Vincenc Čizman, dipl. ing., prof. dr. D. Drobnjak, dipl. ing., prof. dr. Blaženko Koroušič, dipl. ing., prof. dr. Ladislav Kosec, dipl. ing., prof. dr. Josip Krajcar, dipl. ing., prof. dr. Alojz Križman, dipl. ing., dr. Karel Kuzman, dipl. ing., dr. Aleksander Kveder, dipl. ing., prof. dr. Andrej Paulin, dipl. ing., prof. dr. Z. Pašalić, dipl. ing., prof. dr. Ciril Pelhan, dipl. ing., prof. dr. Viktor Prosenc, dipl. ing., prof. dr. Boris Sicherl, dipl. ing., dr. Nijaz Smajić, dipl. ing., prof. dr. J. Sušnik, dr. Leopold Vehovar, dipl. ing., prof. dr. Franc Vodopivec, dipl. ing.

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



515307/171

Uvodna beseda

Gospodarska kriza in neodločnost izvoljene in izvršne oblasti nista ostala brez vpliva tudi na tradicionalno posvetovanje o metalurgiji in kovinskih gradivih. Ambicija tega posvetovanja je bila vedno, da predstavi poleg dosežkov raziskovalno-razvojnega dela v akademskih institucijah in v industriji tudi probleme tehnološke in tržne narave, s katerimi se spoprijemajo proizvajalci, primarni predelovalci in uporabniki kovinskih gradiv. Nenormalne gospodarske razmere so pripeljale predvsem proizvodnjo jekla pred zlom, proizvodnjo drugih kovinskih materialov pa v hudo krizo. Politika metalurški proizvodnji ni hotela priznati narodnogospodarskega pomena, ki ga ima. Spričevalo za ta pomen je dejstvo, da je bil ta sektor gospodarstva v letu 1990 drugi po skupnem izvozu in prvi po izvoznem suficitu Slovenije. Javnost zaradi večinoma pristranske obravnave v medijih ni bila objektivno obveščena o pomenu metalurgije kot industrijske panoge in ji je bila v glavnem nenaklonjena. Vlada se ni mogla odločiti, da država poseže v sanacijo jeklarstva s podobnimi ukrepi kot v razvitih državah Evrope. Zato je bila v 43. Posvetovanje o metalurgiji in kovinskih gradivih vključena tudi predstavitev načrtov prestrukturiranja metalurške industrije v Sloveniji, nanjo pa povabljeni predstavniki parlamentarnih strank, ki so se na okrogli mizi večino opredelili za sanacijo jeklarske proizvodnje. Predavanja o tematiki prestrukturiranja so izšla v posebni številki Nova proizvodnja, ki jo je izdala Zveza inženirjev in tehnikov Slovenije.

V znanstveno strokovnem delu posvetovanja je bila nadaljevana tradicija, da se predstavi najboljše dosežke raziskovalno-razvojnega dela na področjih proizvodnje, uporabe in lastnosti kovinskih materialov. V sekcijah Materiali in lastnosti, Tehnologija, Kakovost in ekonomika v jeklarstvu, Novi raziskovalci, Modeliranje in simulacija in Metodika je bilo predstavljeno 40 govornih in 45 posterskih prispevkov iz 33 akademskih raziskovalnih organizacij in industrijskih podjetij, od tega 2 iz tujine.

Posvetovanje je bilo uspešno po znanstveni in strokovni kakovosti, še posebej, če se upošteva težko gospodarsko krizo, ki skozi zmanjšanje materialne podpore neposredno zmanjšuje sredstva za raziskovalno delo, čeprav trezna presoja in upoštevanje primerov iz razvitih okolij pove, da bi bilo razumno prav nasprotno ravnanje, torej aktivna vprega raziskovanja in razvoja v prizadevanje za premagovanje gospodarske krize skozi zmanjšanje stroškov proizvodnje in povečanje dodane vrednosti z novimi izdelki. V družabnem delu posvetovanja je bila v medsebojnih pogovorih udeležencev, pa tudi v razpravah, močno prisotna skrb, kaj stroki in raziskovalnemu ter razvojnemu delu, ki sta po izkušnjah iz razvitih držav predpogoj za napredek, nudi negotova bodočnost zaradi poglobljanja gospodarske krize.

Na posvetovanju je bilo sklenjeno, naj se v večji meri pritegnejo vse organizacije, ki se ukvarjajo z raziskovanjem na področju kovinskih materialov, predvsem tiste, katerih težišče dela je obnašanje materiala pri uporabi. Sklenjeno je bilo tudi, naj se po možnosti na posvetovanje pritegnejo tudi drugi materiali, predvsem keramika in polimeri in se tako sledi dogajanju v razvitih državah. Kljub naraščajočim problemom pri organizaciji, se posvetovanje organizira še naprej in se vanj postopoma priteguje večji krog interesentov, tudi iz tujine. Končno je bilo sklenjeno, da se glede na tradicijo posvetovanja in število predstavljenih del, ter zaradi stimulacije k dvigu kakovosti predstavljenih del, na 44. posvetovanju nagradi najboljša predstavljena dela.



43. Posvetovanje o metalurgiji in kovinskih gradivih je otvoril prof. dr. Franc Vodopivec, predsednik znanstvenega sveta in direktor Inštituta za kovinske materiale in tehnologije

Vsebina

<i>H.J. Grabke:</i> Surface and Grain Boundary Segregation on and in Iron and Steels — Effects on Steel properties	9
<i>F. Grešovnik:</i> Paramagnetna jekla	21
<i>S. Ažman, J. Vojvodič-Gvardjančič, B. Ule:</i> Ocena nizkotemperaturne uporabnosti drobnozrnatih mikrolegiranih jekel kot izhodišče pri konstruiranju objektov	25
<i>B. Koroušič:</i> Dušik v tekočem jeklu	29
<i>A. Ivančan, J. Krajcar:</i> Simulacija djelovanja ljevnog praha pomoću krivulja taljenja	33
<i>J. Rodič, K. Habijan, A. Rodič:</i> Razvoj nove tehnologije "HKL" za litje drobnih palic nekonvencionalnih presekov	39
<i>F. Legat, A. Lagoja:</i> Osvajanje izdelave verig iz nerjavnih jekel	43
<i>S. Krivec, A. Rodič:</i> Nov postopek ogljičenja z dodajanjem amoniaka	51
<i>M. Tasevski:</i> Tankoplastne prevleke za zaščito orodij za tlačno litje plastike	57
<i>F. Zupanič, A. Križman:</i> Raziskave difuzijskega žarjenja pocinkanega jekla Č.5432	61
<i>B. Arzenšek, B. Šuštaršič, I. Kos, K. Zalesnik:</i> Tehnologija vlečenja orodnih jekel pri povišanih temperaturah	65
<i>D. Kmetič, V. Leskovšek, J. Žvokelj, J. Gnamuš:</i> Trdnostne lastnosti visokotemperaturno spajkanih spojev v vakuumu	69
<i>J. Šegel, B. Kaker, B. Urnaut:</i> Celovito obvladovanje kakovosti v metalurgiji	75
<i>S. Sirk, F. Vodopivec:</i> Duktilnost zlitine RAVNAL 2 z nazivno sestavo 22% Cr, 5% Al in do 0.1% C	83
<i>B. Saje, I.R. Harris, A.J. Villiams, S. Beseničar:</i> Magnetne lastnosti izotropnih Nd-Fe-B trajnih magnetov pripravljenih z rotacijskim stiskanjem	89
<i>I. Anžel, A. Križman, L. Kosec, S. Spaič:</i> Vpliv parametrov pri kontinuirnem litju na mikrostrukturo zlitine Cu-Cr-Zr	93
<i>M. Godec, P. Panjan, B. Navinšek, J. Gasperič, M. Remškar, V. Kraševac:</i> TEM analiza prerezov (XTEM) tankih plasti	97

<i>E. Bricelj:</i> Analiza vključkov z napravo za avtomatsko obdelavo slike	103
<i>S. Spruk, M. Jenko, L. Koller, D. Railič:</i> Vakuumsko tesni laserski zvari za hermetično inkapsulacijo elektronskih sestavnih delov	107
<i>B. Hertl, B. Breskvar, A. Osojnik:</i> Uporaba in izdelava primarnih referentnih materialov vrste AlSi12 in AlSi12Cu	111
<i>M. Bizjak, L. Kosec, A. Smolej:</i> Izdelava zlitine aluminija z veliko koncentracijo železa po postopku hitrega strjevanja	115
<i>T. Kolenko, F. Pavlin, B. Sicherl, B. Glogovac:</i> Razvoj programske opreme za procesno vodenje potisne peči z vidika energetskega optimiranja	119
<i>B. Šuštaršič, M. Torkar, M. Jenko, B. Breskvar, V. Leskovšek, F. Vodopivec, A. Rodič:</i> Procesi atomizacije kovinskih gradiv in konsolidacija kovinskih prahov — III. del	123
<i>B. Godec, L. Vehovar:</i> Določevanje korozijske odpornosti jekla NIOMOL 490K v medijih petrokemije	129
<i>V. Uršič, M. Tonkovič-Prijanovič, R. Jud:</i> Potrebno napajanje ulitkov iz nodularne litine	133
<i>J. Vojvodič-Gvardjančič, B. Ule, S. Ažman:</i> Vpliv staranja mikrolegiranih jekel na njihovo uporabnost pri nizkih temperaturah	137
<i>M. Kurbos:</i> Izbira livnih praškov pri kontinuiranem vlivanju jekel za debelo pločevino	141
<i>S. Kanalec:</i> Vpliv sistema VVS na procese v EOP	145
<i>S. Beseničar, J. Holc, G. Dražič, B. Saje:</i> Vpliv dodatka ZrO ₂ na korozijsko obstojnost Nd-Dy-Fe-B magnetov	149
<i>L. Koller, M. Jenko, S. Spruk, D. Railič:</i> Vpliv vlage in nečistoč na kontaktne materiale, vgrajene v hermetično inkapsulirane sestavne dele	153
<i>M. Mozetič, M. Kveder, F. Breclj, M. Drobnič:</i> Plazemsko čiščenje kovinskih površin	157
<i>M. Obal, S. Rozman, M. Kolenc, A. Osojnik:</i> Določevanje izoterme izmenjave v sistemu naravni zeolit — raztopine kovin	161
<i>H. Petač, M. Veber, S. Gomišček:</i> Nastanek in stabilnost kompleksa med bakrovimi in kadmijevimi ioni ter huminsko kislino v vodni raztopini	167
<i>I. Šalamun, A. Stritar, B. Šarler:</i> Spremljanje parametrov kontinuiranega ulivanja na osebni računalnik	171
<i>B. Štok, N. Mole:</i> Matematično modeliranje rotacijskega litja — analiza termomehanskega stanja v orodju	175

<i>F. Runovc, L. Kosec:</i> Computer Modeling of Ion Implantation in Modification of Material Surface Properties . . .	181
<i>J. Vižintin, F. Vodopivec:</i> Obraba jekla 100 Cr6 pri majhnih oscilacijah	185
<i>T. Špan, K. Kuzman:</i> Ugotavljanje preoblikovalnih lastnosti tanke pločevine za potrebe proizvodnje in simulacij	191
<i>V. Leskovšek, B. Ule, A. Rodič:</i> Razvoj modificirane metode za določevanje lomne žilavosti hitroreznega jekla, s cilindričnimi preizkušanci z zarezo po obodu	195
<i>M. Doberšek, I. Kosovinc:</i> Električne lastnosti zlitin v ternernem sistemu Pd-Cu-Zn	205
<i>J. Holc, S. Beseničar:</i> Optimizacija sintranja NdFeB magnetov	207
<i>A. Smolej, V. Dragojevič, A. Gorčenko, M. Jelen, T. Smolar, J. Kopač, M. Sokovič, S. Tršar:</i> Vpliv toplotne obdelave na lastnosti avtomatne zlitine AlMgSiPbBi	209
<i>R. Kežar:</i> Prednosti uporabe novih sintetičnih repromaterialov pri izdelavi dodajnih materialov za varjenje	213
Seznam avtorjev	217

Errata:

In the article: **Microalloying of steels** the first equation in **KZT 26, 1992, N.4, p.319** should be written in the following proper way

$$\frac{E_s}{D^3} = \frac{1}{D} + 1$$

Seznam avtorjev

- Anžel I., 93
Arzenšek B., 65
Ažman S., 25, 137
- Beseničar S., 89, 149, 207
Bizjak M., 115
Brecelj F., 157
Breskvar B., 111, 123
Bricelj E., 103
- Doberšek M., 205
Dragojevič V., 209
Dražič G., 149
Drobnič M., 157
- Gasperič J., 97
Glogovac B., 119
Gnamuš J., 69
Godec B., 129
Godec M., 97
Gomišček S., 167
Gorčenko A., 209
Grabke H.J., 9
Grešovnik F., 21
- Habijan K., 39
Harris I.R., 89
Hertl B., 111
Holc J., 149, 207
- Ivančan A., 33
- Jelen M., 209
Jenko M., 107, 123, 153
Jud R., 133
- Kaker B., 75
Kanalec S., 145
Kejžar R., 213
Kmetič D., 69
Kolenc M., 161
Kolenko T., 119
Koller L., 107, 153
Kopač J., 209
Koroušič B., 29
Kos I., 65
Kosec L., 93, 115, 181
Kosovinc I., 205
Krajcar J., 33
Kraševec V., 97
Krivec S., 51
Križman A., 61, 93
Kurbos M., 141
Kuzman K., 191
Kveder M., 157
- Lagoja A., 43
Legat F., 43
Leskovšek V., 69, 123, 195
- Mole N., 175
Mozetič M., 157
- Navinšek B., 97
- Obal M., 161
Osojnik A., 111, 161
- Panjan P., 97
Pavlin F., 119
Petač H., 167
- Railič D., 107, 153
Remškar M., 97
Rodič A., 39, 51, 123, 195
Rodič J., 39
Rozman S., 161
Runovc F., 181
- Saje B., 89, 149
Sicherl B., 119
Sirk S., 83
Smolar T., 209
Smolej A., 115, 209
Sokovič M., 209
Spaič S., 93
Spruk S., 107, 153
Stritar A., 171
- Šalamun I., 171
Šarler B., 171
Šegel J., 75
Špan T., 191
Štok B., 175
Šuštaršič B., 65, 123
- Tasevski M., 57
Tonkovič-Prijanovič M., 133
Torkar M., 123
Tršar S., 209
- Ule B., 25, 137, 195
Urnaut B., 75
Uršič V., 133
- Veber M., 167
Vehovar L., 129
Williams A.J., 89
Vižintin J., 185
Vodopivec F., 83, 123, 185
Vojvodič-Gvardjančič J., 25, 137
- Zalesnik K., 65
Zupanič F., 61
- Žvokelj J., 69

Surface and Grain Boundary Segregation on and in Iron and Steels — Effects on Steel properties

Segregacije na površini in na mejah zrn železa in jekla — vplivi na lastnosti jekel

H.J. Grabke, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf, Deutschland

The surface and grain boundary segregation was studied for binary alloys Fe-A using Auger-Electron Spectroscopy, Low Energy Electron Diffraction and Photoelectron-Spectroscopy. As examples the surface segregation of C, Si, Sn, O, and S on iron and the grain boundary segregation of P and Sn are described. The segregation studies are correlated to metallurgical phenomena: the effect of sulfur on carburization and nitrogenation, the effects of phosphorus at grain boundaries on embrittlement of a turbine steel and stress corrosion cracking of carbon steels and the effect of tin on the creep of a turbine steel.

Key words: surface segregation, grain boundary segregation, segregation thermodynamics, segregation structures, surface reactions, surface diffusion, intergranular fracture, embrittlement of steels, intergranular corrosion, Langmuir-McLean creep of heat resistant steels

Segregacije na površini in na mejah zrn binarnih zlitin Fe-A so bile raziskane z metodami AES (spektroskopija Augerjevih elektronov), LEED (nizkoenergijski elektronski uklon) in XPS (rentgenska fotoelektronska spektroskopija). Opisani so primeri segregacij C, Si, Sn, O in S na površini železa in P ter Sn na mejah zrn. Raziskave segregacij so povezane z metalurškimi procesi in pojavi: vpliv žvepla na naogljčenje in nitriranje, vpliv fosforja na mejah zrn na krhkost jekel za turbine in na napetostne korozijske razpoke ogljikovih jekel ter vpliv kositra na lezenje jekel za turbine.

Ključne besede: segregacije na površini, segregacije na mejah zrn, termodinamika segregacije, struktura segregacije, reakcije na površini, difuzija na površini, interkristalni prelom, krhkost jekel, lezenje pri visokotemperaturno odpornih jeklih

1 Introduction

In the metallurgy of iron and steels many phenomena and processes, such as carburization/decarburization, nitrogenation/denitrogenation, corrosion, surface diffusion, sintering, recrystallization, adhesion, friction, wear, etc. are determined decisively by the atomic composition of the surface. Also the atomic composition of the grain boundaries is very important in affecting the mechanical properties and the corrosion behavior of steels. These interfaces will normally be covered with impurity atoms from the gas phase or segregation of dissolved atoms from the bulk, and also the grain boundaries by segregation from the bulk.

The equilibrium segregation on iron surfaces and at grain boundaries

$$A(\text{dissolved}) = A(\text{segregated}) \quad (1)$$

where $A = \text{C, Si, Sn, N, P, O, S, ...}$ has been investigated for binary systems Fe-A by surface analytical methods. Concentrations of the extraneous elements on the surface were determined by Auger-Electron-Spectroscopy (AES) in dependence on the bulk concentration x_A and on the temperature of equilibration, and ordered structures on surfaces were determined by LEED¹⁻⁷ i.e. Low Energy Electron Diffraction. The binding modes were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)⁸⁻¹⁴.

Impurities in steels can have strong effects on the mechanical properties and on the corrosion behavior, especially if they tend to enrich at the grain boundaries. Sn, P, As, Sb, S, Se, and Te segregate at grain boundaries and embrittle steels. The study of this segregation, which is restricted to a few monolayers in the interface, was possible since the development of AES. By fracture of specimens inside an UHV chamber and by AES-analysis of the intergranular fracture faces, grain boundary concentrations of the embrittling elements could be determined. In our studies, grain boundary segregation of C, N, and B was also detected. These elements are not embrittling and, therefore, their detection is possible only if an embrittling element such as S or P is present which initiates intergranular fracture. In our AES-investigations on different steels mainly the impurity elements P and Sn were detected at grain boundaries. Obviously, other impurities such as As and Sb are present only in too small bulk concentrations, and sulfur is being scavenged by Mn so that the studies have been focused on the grain boundary segregation of P and Sn in iron, and on the effects of P and Sn on materials properties¹⁵⁻³⁰.

The equilibria were studied of grain boundary segregation of P and Sn in binary Fe-P and Fe-Sn, ternary, and quaternary alloys, by equilibrating specimens at different temperatures for sufficient time, afterwards analyzing intergranular fracture faces by AES.

The thermodynamics of segregation as well for surface segregation and for grain boundary segregation are described by the Langmuir-McLean equation:

$$\Theta_i / (1 - \Theta_i) = x_i \exp(-\Delta G_i^o / RT) \quad (2)$$

where

- Θ_i : the occupancy of the grain boundary sites with the segregating element i
- x_i : the mole fraction in the bulk.

The free energy of segregation is

$$\Delta G_i^o = \Delta H_i^o - T \Delta S_i^{xs} \quad (3)$$

where

- ΔH_i^o : the enthalpy of segregation
- ΔS_i^{xs} : the excess entropy of segregation.

According to thermodynamics the segregation increases with decreasing temperature and with increasing bulk concentration.

All investigations of the surface segregation have been performed in the temperature and concentration range of the α - or γ -solid solution, in order to avoid the formation of three-dimensional compounds. Also the equilibria of grain boundary segregation have been established at elevated temperature within this range of the phase diagram and were measured on rapidly quenched specimens.

In the following some examples are presented of studies on the surface segregation of C, Si, Sn, O and S which demonstrate the principles of segregation thermodynamics and structures. Studies on grain boundary segregation are described of P and Sn. The results of the segregation studies are correlated to metallurgical phenomena, such as the effect of S on surface reactions, the effect of Sn on creep of heat resistant steels and the effects of P by grain boundary embrittlement and in corrosion.

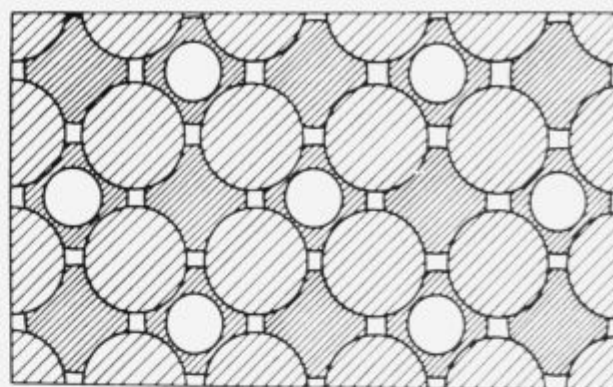
2 Surface Segregation

2.1 Carbon

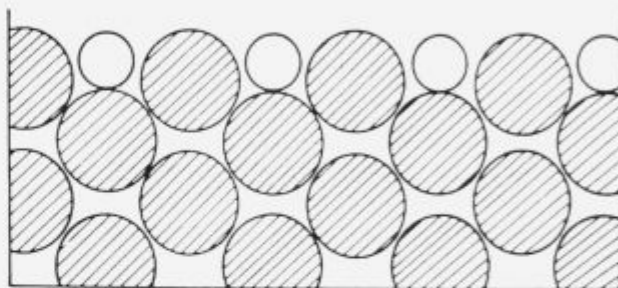
The surface segregation of carbon has been investigated in the temperature range 400–800°C on single crystals with carbon concentrations between 10 to 100 ppm C^{1-3} . On Fe(100) a $c(2 \times 2)$ structure (Fig. 1) with 50 at% C is approached for high concentrations and low temperatures, this is the saturation coverage ($\Theta = 1$). The degree of coverage Θ decreases with increasing temperature and decreasing bulk concentration, as expected from thermodynamics, see Fig. 2. These dependencies are described by the Langmuir-McLean equation (2). This equation can be rewritten according to

$$\ln \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = \frac{-\Delta H_i}{RT} + \frac{\Delta S_i^{xs}}{R} + \ln x_i \quad (4)$$

For the case of carbon on Fe(100) the segregation enthalpy is -85kJ/mol, as derived from the plot according to Eq. (4) shown in Fig. 3. Thus the segregation of carbon is strongly exothermic, which is caused by the elastic energy which is set free when the carbon atom can leave the too narrow interstitial sites in the lattice and pops up to the surface¹.



a)



b)

Figure 1. Model of the $c(2 \times 2)$ adsorption structure of carbon on the Fe(100) surface, derived from LEED studies a) top view b) cross section in (110) direction

Slika 1. Model $c(2 \times 2)$ adsorpcijske strukture ogljika na površini Fe(100), dobljen s pomočjo LEED raziskav a) pogled z vrha b) presek v smeri (110)

For carbon segregation on other orientations of iron, the results are not so simple and clear³.

The binding mode of carbon on Fe(100) has been characterized by photoelectron spectroscopy (XPS)¹². Spectra from single crystal surfaces with segregated C have been taken and have been compared with spectra of graphite and cementite $(Fe, Cr)_3C$. (In order to obtain a thermodynamically stable cementite a Fe-2%Cr alloy had been carburized in $CH_4 - H_2$). The photolines of the C 1s photoelectrons of carbon are shown in Fig. 4.

The sample with 20 ppm C only shows the peak for segregated carbon, on the sample with 40 ppm C besides segregated carbon there is graphite deposited by oversaturation (at 600°C). The energies of the C 1s electron levels are distinctly different from the energy level of C 1s in graphite and in the carbide. The segregated carbon is a special state of carbon. The shift of energy, about -2.0 eV in comparison to graphite, indicates that a certain electron transfer has taken place from iron to carbon. The bond Fe-C is similar as in cementite, prevailing homopolar, but it is somewhat stronger polarized than in the carbide.

2.2 Silicon

The surface segregation of Si has been studied on Fe-3%Si single crystals in the temperature range 450–900°C⁶. The dependence of surface concentration on temperature has been measured for the equilibrium of silicon segregation

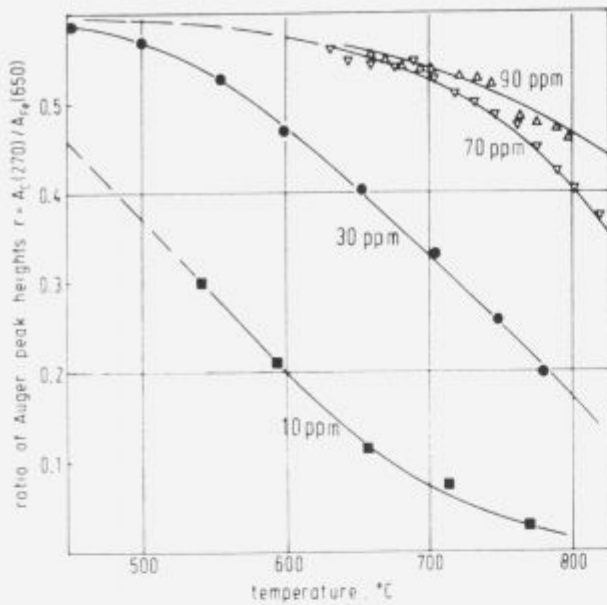


Figure 2. Equilibrium segregation of carbon on Fe(100), AES measurements of the surface concentration of carbon on samples with different bulk concentration in dependence on temperature
Slika 2. Ravnotežna segregacija ogljika na površini Fe(100), AES meritve koncentracije ogljika na površini vzorcev z različno koncentracijo v masivnem materialu, v odvisnosti od temperature

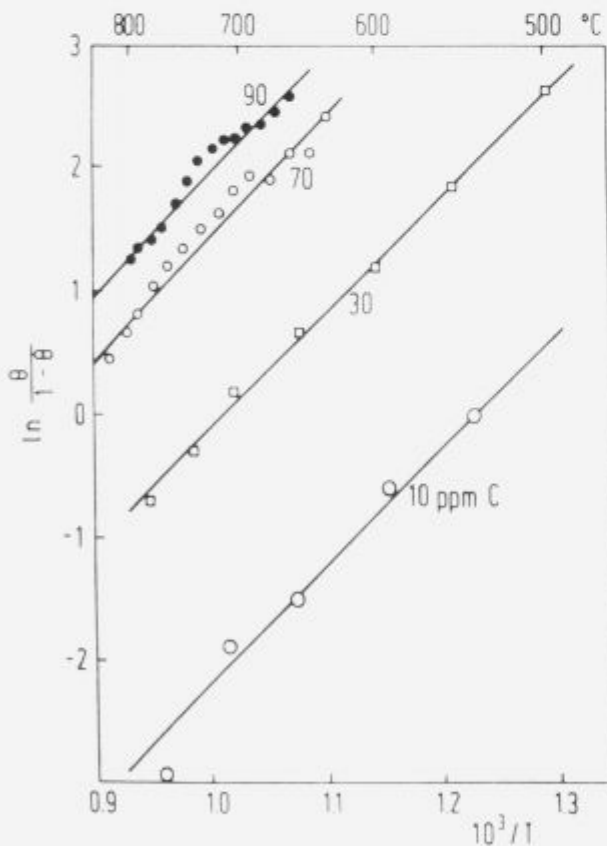


Figure 3. Plot of the data in Fig. 2 on equilibrium segregation of carbon on Fe(100) according to the Langmuir-McLean equation
Slika 3. Grafični prikaz podatkov s slike 2, ravnotežne koncentracije ogljika na površini Fe(100) v skladu z enačbo Langmuir-McLean

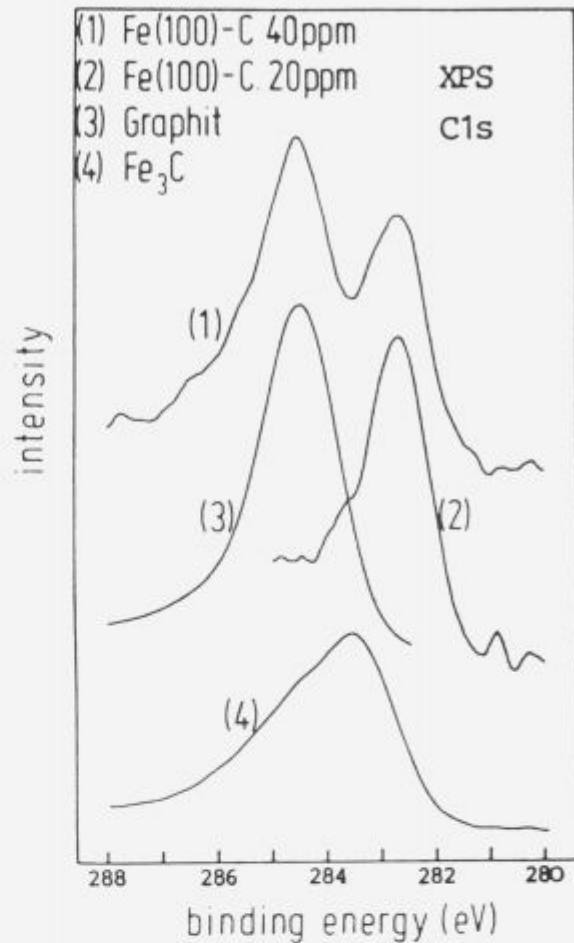


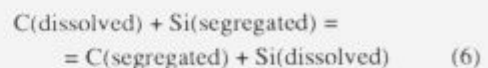
Figure 4. Investigations of the binding of carbon by photoelectron spectroscopy (XPS) (1) segregated carbon and graphite on Fe(100) (2) segregated carbon on Fe(100) (3) graphite (4) carbon in cementite (Fe, Cr)₃C

Slika 4. Raziskave vezave ogljika z metodo XPS (1) segregirani ogljik na površini Fe(100) (2) segregirani ogljik na površini Fe(100) (3) grafit (4) ogljik in cementit (Fe, Cr)₃C

on Fe(100). This dependence can be described by the Langmuir-McLean equation (2). The result for the Gibbs' free energy of segregation is

$$\Delta G^{\circ} = -48\,000 + 15T \text{ (J/mol)} \quad (5)$$

The value of the segregation enthalpy of silicon on iron $\Delta H_{Si}^{\circ} = -48 \text{ kJ/mol}$ is much lower than for carbon. Thus carbon can displace silicon from the surface on Fe-3%Si samples which contain small concentrations of carbon:



This equilibrium of mutual displacement has been measured in dependence on temperature, see Fig. 5.

According to the higher value for ΔH_C° the C-segregation prevails at lower temperatures, for higher temperatures the carbon segregation decreases and silicon is able to segregate to the surface. This equilibrium was described by equations which consider the site competition of both segregating elements:

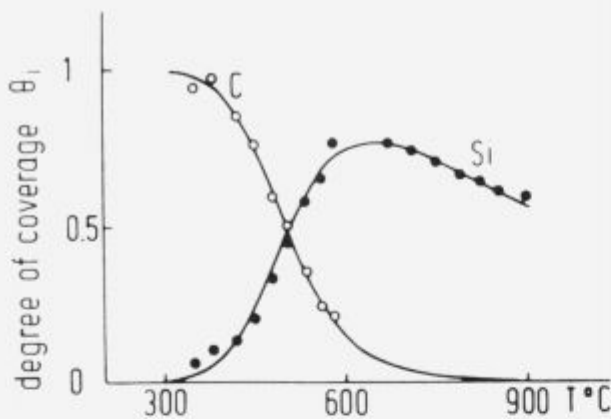


Figure 5. Surface segregation of silicon and carbon on Fe-3%Si(100) with 40 ppm carbon, mutual displacement of carbon and silicon in dependence on temperature

Slika 5. Segregacija silicija in ogljika na površini Fe-3%Si(100) z 40 ppm ogljika, vzajemna zamenjava ogljika in silicija v odvisnosti od temperature

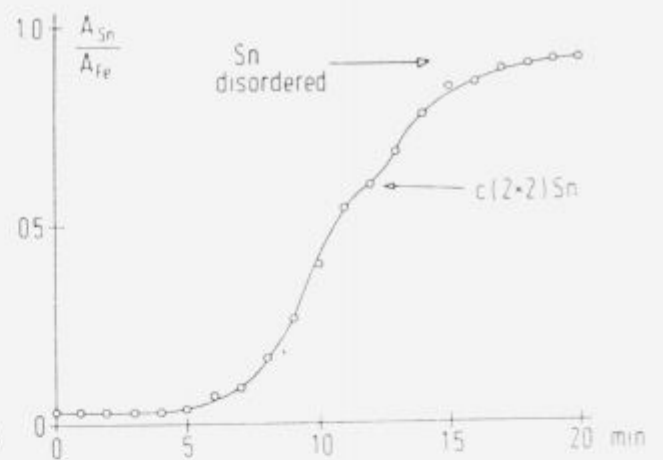
$$\Theta_{Si}(1 - \Theta_{Si} - \Theta_C) = x_{Si} \exp(-\Delta G_{Si}^0/RT) \quad (7)$$

$$\Theta_C(1 - \Theta_C - \Theta_{Si}) = x_C \exp(-\Delta G_C^0/RT) \quad (8)$$

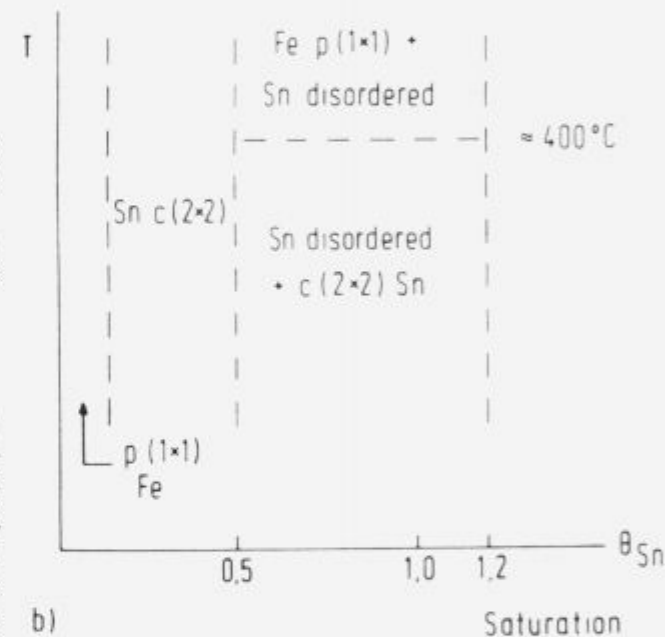
Here the thermodynamic values for the Si-segregation stay unchanged, while the value for ΔH_C^0 is increased by the presence of Si.

2.3 Tin

The surface segregation of tin was investigated on (100) faces of Fe-4%Sn samples in the temperature range 600–800°C⁷. During segregation of tin at 600°C by diffusion there is a step in the increase of concentration with time, see Fig. 6a which can be associated with the formation of the saturated c(2 × 2) structure. However, the surface concentration continues to increase till a coverage of about 1.2 tin atoms per iron atoms is obtained. During this process the LEED-diffraction pattern vanishes, obviously a change of the surface structure occurs from the ordered structure to disorder. In this transition the binding mode of the segregated tin changes, as can be seen from the photolines. The binding energies of the electrons in the Sn 3d and Fe 2p levels show distinct changes in the transition. The d-levels of the segregated tin shift in the direction to the values determined for pure tin. At the lower surface concentration of tin the binding energies of the electrons are lower, this may be interpreted similar as in the case of carbon by an electron transfer from iron to the tin atoms in the ordered c(2 × 2) structure. A tentative phase diagram is drawn in Fig. 6b, with saturated surface structures at $\Theta = 0.5$ and 1.2 and heterogeneous regions in between. A similar phase transition as on Fe(100) is observed also on Fe(111), while different complex ordered structures are observed on Fe(110) with increasing degree of coverage⁷. The tendency for surface segregation is very high for tin, trials with different small concentrations always led to high surface concentrations $\Theta > 1$, which means that no thermodynamic data could be obtained but the segregation enthalpy of tin must be a rather high negative value.



a)



b)

Figure 6. Surface segregation of tin on Fe-4%Sn(100) a) Kinetics of Sn segregation, measurement of the Auger peak ratio A_{Sn}/A_{Fe} after heating from room temperature to 600°C (in 6 min), after about 12 min c(2 × 2) structure with 50% coverage as demonstrated by LEED diffraction pattern b) "Phase diagram" of the system Sn on Fe(100), stability ranges of the surface phases in dependence on temperature and degree of coverage

Slika 6. Segregacija kositra na površini Fe-4%Sn(100) a) kinetika segregacije kositra, meritve razmerja Augerjevih vrhov A_{Sn}/A_{Fe} po žarjenju od sobne temperature do 600°C (v 6 minutah), po približno 12 minutah c(2 × 2) strukture s 50% prekritjem, prikazano z LEED difrakcijskim modelom b) "Fazni diagram" sistema Sn na Fe(100), stabilna območja površinskih faz v odvisnosti od temperature in stopnje prekritja

2.4 Oxygen

The surface segregation of oxygen on iron cannot be investigated with the segregation method described before, since the oxygen solubility in iron is very small. In spite of

that, segregation equilibria can be established, even at well-defined thermodynamic potential of the oxygen if a solid electrolyte cell is used: iron sample/oxygen-ion conducting solid electrolyte/reference electrode. Such cell, for example Fe/ThO₂ × Y₂O₃/Cr – Cr₂O₃, can be inserted into a UHV system, and by controlling the cell voltage the chemical potential of oxygen can be fixed in and on the sample. Thus, the oxygen segregation at a certain oxygen potential is established. With this set-up measurements are possible at oxygen potentials, which correspond to oxygen pressures in the range 10⁻⁴⁰–10⁻¹⁰ atm. Fig. 7 shows an example of a measurement of the oxygen segregation on an iron film, vapour deposited on the solid electrolyte. A two-step isotherm is observed, obviously there are two adsorption structures, at > 10⁻³⁵ bar O₂ with the ratio O/Fe = 0.25 and at > 10⁻²⁵ bar with the ratio O/Fe = 1. The oxygen adsorption at very low oxygen pressures < 10⁻³⁵ bar O₂ can be related to oxygen adsorbed on steps, kinks, and other active sites of the surface. LEED and AES studies with iron single crystals⁵, which had been sintered together with a mixture of Fe and the lowest oxide FeO, showed a p(1 × 1) structure at 800°C on Fe(100). This is in agreement with the degree of coverage O/Fe = 1 for oxygen pressures near the equilibrium Fe-FeO. Oxygen on Fe(100) is also embedded in central sites between four iron atoms¹³, however, in contrast to the other nonmetal atoms it reaches not only 50% coverage in a c(2 × 2) structure but 100% coverage in p(1 × 1). The oxygen adsorption and oxide nucleation can be depicted as shown in Fig. 8.

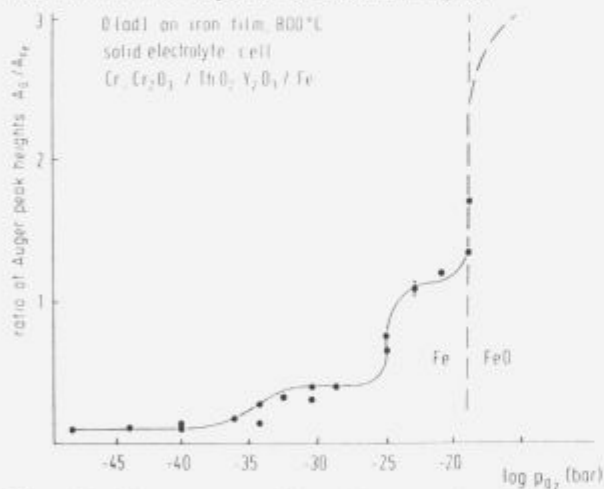


Figure 7. AES measurement of the surface segregation of oxygen on an iron film and of the oxidation to FeO, the oxygen potential is established by the solid electrolyte cell Cr, Cr₂O₃/ThO₂ – Y₂O₃/Fe
Slika 7. AES meritve segregacije kisika na površini tanke plasti železa in oksidacije do FeO, kisikov potencial je bil določen s pomočjo trdne elektrolitske celice Cr, Cr₂O₃/ThO₂ – Y₂O₃/Fe

2.5 Sulfur

Sulfur is extremely "surface active" on iron surfaces, even for very small bulk concentrations < 1 ppm in the stability range of the α-phase up to 900°C always saturation of the surface with sulfur was observed after equilibration². The presence of sulfur on the iron surface strongly affects surface reaction kinetics in the case of carburization and nitrogeneration of iron^{2,4} and also the surface diffusion is influenced by adsorbed sulfur, the surface self-diffusivity of iron is enhanced in the presence of adsorbed sulfur³².

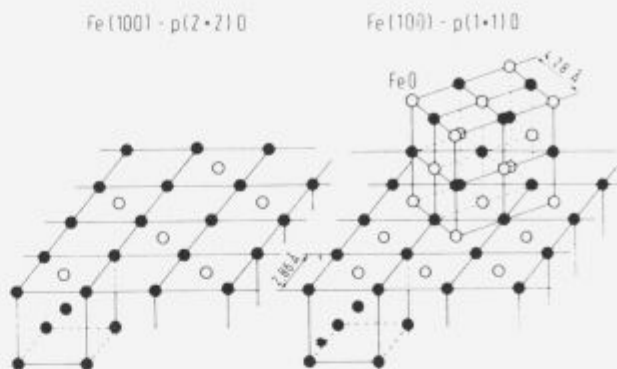


Figure 8. Model of oxygen adsorption and oxide nucleation on Fe(100) a) Adsorption structure p(2 × 2) b) Adsorption structure p(1 × 1) and FeO nucleation

Slika 8. Model adsorpcije kisika in nukleacija oksida na površini Fe(100) a) Adsorpcijska struktura p(2 × 2) b) Adsorpcijska struktura p(1 × 1) in nukleacija FeO

On Fe(100) the c(2 × 2) structure is obtained, up to high temperatures a very distinct LEED pattern of this structure can be observed. Fig. 9 shows this adsorption structure of segregated sulfur which was proved by measurements and theoretical calculations of the LEED intensity energy curves. In this schematic the diameter of sulfur is assumed to be equal to the diameter of S²⁻ ions. It is obvious that such dense coverage with sulfur ions will strongly retard any surface reactions, this is demonstrated in Fig. 10 for the carburization of iron in CH₄ – H₂ and the nitrogeneration in N₂. For these reactions the rate was determined in resistance relaxation measurements in flowing gas mixtures (at 1 bar), in many experiments, in which the sulfur activity was given by the H₂S – H₂ ratio in the atmosphere^{4,32}.

Determinations of the electron levels of segregated sulfur by photoelectron spectroscopy¹⁰ confirmed that these are very near to the electron levels of the doubly-ionized sulfur ion S²⁻. The binding energy of the S 2p and S 2s electrons is by some 10th of an eV higher than in the sulfides FeS and FeS₂.

In steels the surface segregation of sulfur is somewhat reduced by the presence of Mn, the sulfur is tied up in MnS, its solution concentration and therefore its surface concentration is decreased.

3 Grain Boundary Segregation

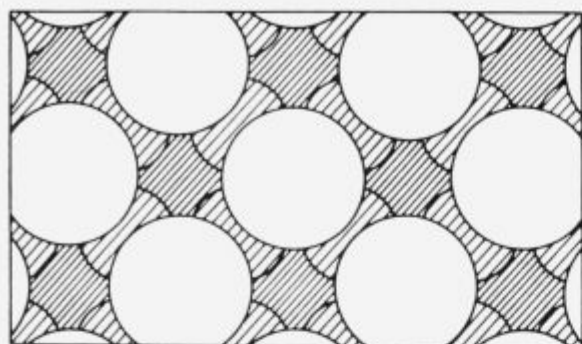
3.1 Grain Boundary Segregation of Phosphorus in Ferrite and Austenite

3.1.1 Ferrite

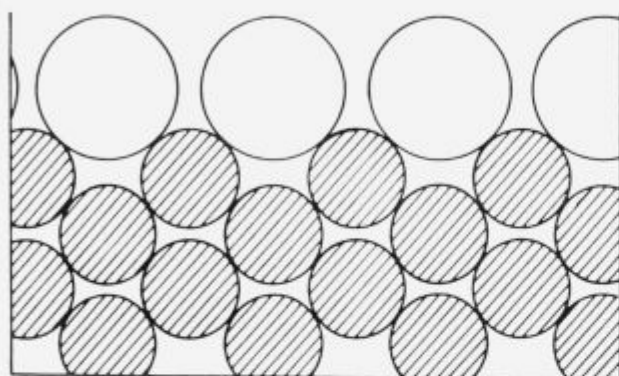
The equilibrium grain boundary segregation of P in ferrite was studied on 7 Fe-P melts with P contents in the range 0.003 to 0.33 wt% P¹⁷. As expected, according to thermodynamics, the grain boundary concentration decreases with increasing temperature and with decreasing bulk concentration, Fig. 11, and the data could be evaluated according to the Langmuir-McLean equation (4). The free enthalpy of grain boundary segregation of phosphorus in α-iron can be written:

$$\Delta G_p^g = -34\,300 - 21.5T \text{ (J/mol)} \quad (9)$$

The presence of phosphorus in the grain boundaries induces grain boundary embrittlement, with increasing grain



a)



b)

Figure 9. Model of the $c(2 \times 2)$ adsorption structure of sulfur on the Fe(100) surface, derived from LEED studies a) top view and b) cross section in (110) direction

Slika 9. Model adsorpcijske strukture $c(2 \times 2)$ žvepla na površini Fe(100), dobljen s pomočjo LEED raziskav a) pogled z vrha in b) presek v smeri (110)

boundary phosphorus concentration the fracture mode (at low temperatures) changes from transgranular to intergranular, see Fig. 12.

In a similar way the grain boundary segregation in Fe-C-P alloys was investigated¹⁷. Different concentrations in the range 10 to 100 ppm C were introduced to specimens with constant bulk concentrations of P by carburization in $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ mixtures. The specimens were annealed at different temperatures to establish the equilibrium grain boundary segregation of C and P, quenched and analyzed by AES. The results indicate displacement of phosphorus by carbon at the grain boundaries, according to

$$\frac{C(\text{dissolved}) + P(\text{segregated})}{C(\text{segregated}) + P(\text{dissolved})} = \quad (10)$$

With increasing carbon content the grain boundary concentration of phosphorus decreases and the grain boundary concentration of carbon increases, see Fig. 13. At 600°C the solubility limit of carbon is about 55 ppm, at higher concentrations cementite precipitates and no further changes of grain boundary concentrations are to be expected.

The increasing carbon concentration in the bulk and in the grain boundaries causes a decrease in the percentage of intergranular fracture, thus carbon acts as a de-embrittling

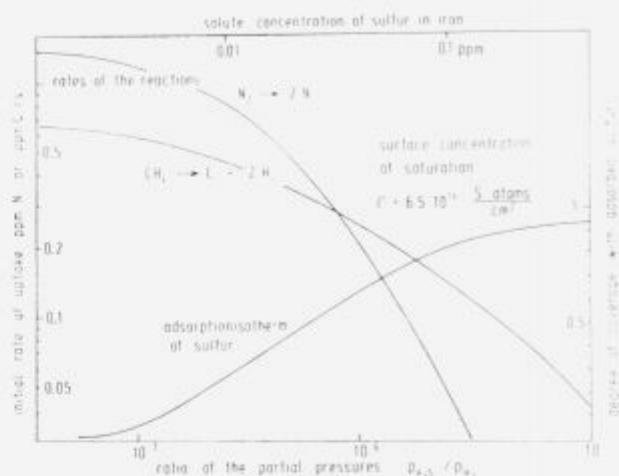


Figure 10. Effect of sulfur on the rate of carburization and rate of nitrogenation, initial rates measured using the resistance-relaxation method in flowing gas mixtures $\text{CH}_4 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$ or $\text{N}_2 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$ at 1 bar, in dependence on the sulfur activity given by the ratio $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ in the gas mixtures. The diagram also shows the adsorption isotherm of sulfur on iron at the reaction temperature 850°C derived from the kinetic measurements

Slika 10. Vpliv žvepla na stopnjo naogljčenja in stopnjo nitriranja, začetne stopnje so bile izmerjene ob uporabi uporavnorelaksacijske metode v toku plinske mešanice $\text{CH}_4 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$ ali $\text{N}_2 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$ pri 1 bar, v odvisnosti od aktivnosti žvepla, ki je podana z razmerjem $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ v plinski mešanici. Diagram prikazuje tudi adsorpcijsko izotermo žvepla na železu pri reakcijski temperaturi 850°C, dobljeno pri meritvah kinetike

element. The displacement of phosphorus and carbon according to Eq. (10) can be described by equations considering the site competition of both elements.

$$\Theta_P / (1 - \Theta_P - \Theta_C) = x_P \exp(-\Delta G_P^0 / RT) \quad (11)$$

$$\Theta_C / (1 - \Theta_P - \Theta_C) = x_C \exp(-\Delta G_C^0 / RT) \quad (12)$$

From more extensive investigations²⁹ in this system also the Gibbs' free energy could be determined for grain boundary segregation of carbon in ferrite which is -72 kJ/mol at 500°C compared to -49 kJ/mol for phosphorus. This description of the displacement equilibrium (11) at grain boundaries corresponds to the result for the displacement equilibrium of carbon and silicon on the iron surface, see Eqs. (6) to (8).

In carbon steels with carbon contents higher than the maximum solubility in ferrite (0.02% at 735°C) the carbon concentration is given by equilibrium with cementite and is relatively high in the critical temperature range concerning phosphorus segregation, thus grain boundary segregation in carbon steels generally will be low. However, the addition of carbide-forming elements, e.g. some percents of Cr or Mn, decreases the solubility of carbon, therefore the equilibrium (10) is shifted to higher grain boundary segregation of phosphorus, see Fig. 14. This effect is not caused by direct interaction of Cr or Mn with P, by some "synergistic cosegregation" as assumed by other authors,^{33,34} but by the reduction of carbon concentration in bulk and grain boundaries in the presence of $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$ respectively $(\text{Fe, Mn})_3\text{C}$, whereby phosphorus can segregate to the grain boundaries. Fig. 14 demonstrates these results, grain boundary segregation in carbon-free alloys Fe-P and Fe-Cr-P is the same and unaffected by the presence of Cr, grain boundary seg-

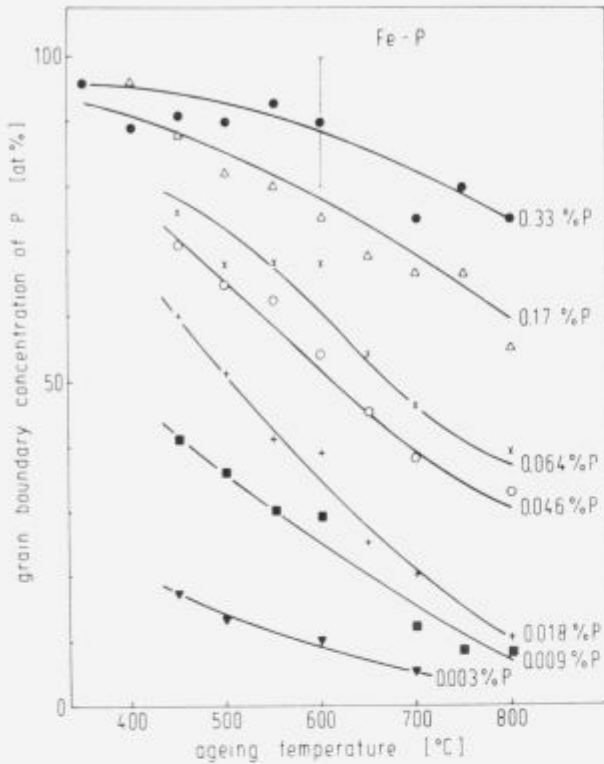


Figure 11. Grain boundary concentrations of phosphorus determined by AES in Fe-P alloys of different P contents, plotted vs the equilibration temperature

Slika 11. Koncentracija fosforja na mejah zrn, določena z metodo AES v Fe-P zlitinah z različno vsebnostjo fosforja, grafično prikazana v odvisnosti od ravnotežne temperature

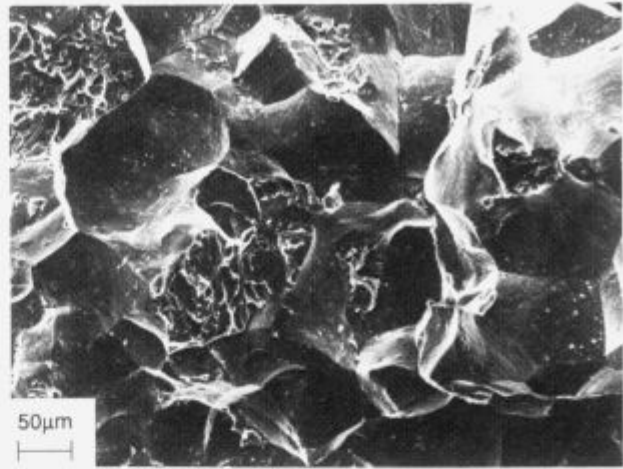
regation in Fe-Cr-C-P, however, is considerably increased compared to Fe-C-P^{17,35}.

3.1.2 Austenite

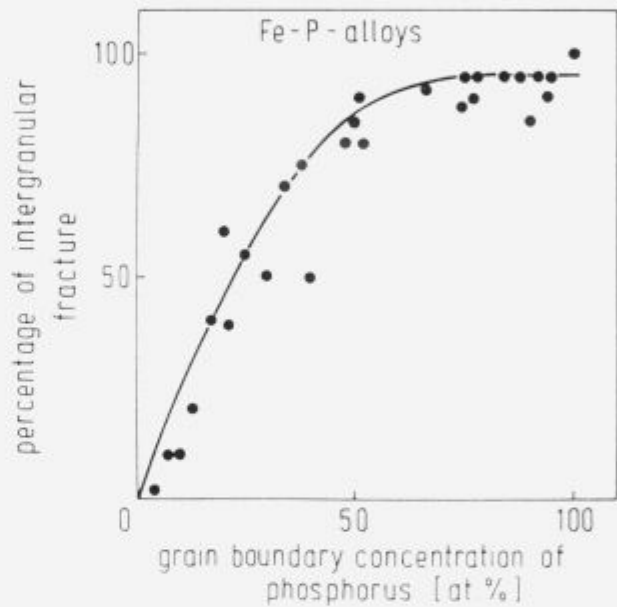
Grain boundary segregation of P in austenite was investigated after annealing of samples in the austenitic range and quenching in water^{25,30-32}. The evaluation of data obtained with binary alloys containing 0.09, 0.145, and 0.20% P yielded a value of $\Delta G_p^0 = -49 \pm 4$ kJ/mol at 1000°C, similar as for ferrite at 500°C. Thus, the grain boundary concentrations are considerable, between 15–30 at% of a monolayer for these alloys, see Fig. 15. As to be expected, the grain boundary concentration decreases with increasing temperature. Also in austenite the presence of carbon decreases grain boundary segregation of P and Eqs. (11) and (12) can be applied, the free energy of grain boundary segregation can be derived for carbon in austenite to be

$$\Delta G_C^0 = -30 \text{ kJ/mol.}$$

The effect of boron on phosphorus segregation in austenite is similar to the effect of carbon but much more pronounced. Even very small concentrations of boron in the range 5 to 30 ppm B strongly decrease the phosphorus segregation. Boron also was detected at the austenite grain boundaries³⁰, its free energy of grain boundary segregation is relatively high, $\Delta G_B^0 \approx -100$ kJ/mol.



a)



b)

Figure 12. Intergranular fracture caused by P grain boundary segregation a) Fracture face of sample with high grain boundary concentrations of phosphorus, fractured in the UHV system by impact at about -100°C b) the percentage of intergranular fracture is clearly related to the grain boundary concentration

Slika 12. Interkristalni prelom povzročen zaradi segregacije P po mejah zrn a) Prelomne ploskve vzorca z visoko vsebnostjo fosforja, ki je segregiral po mejah zrn; vzorec je bil prelomljen v UVV pri temperaturi okrog -100°C b) odstotek interkristalnega preloma je v vidni povezavi s koncentracijo na mejah zrn

3.2 Grain Boundary Segregation of Tin in Ferrite

For a study of the equilibrium grain boundary segregation of tin, 7 Fe-Sn melts were prepared with tin contents in the range 0.02 to 0.2 wt% Sn²⁶. The scatter of the measured values is very large, possibly due to a strong orientation dependence of tin grain boundary segregation, see Fig. 16. However, the average values could be fitted with the Langmuir-McLean equation (2), the values were obtained

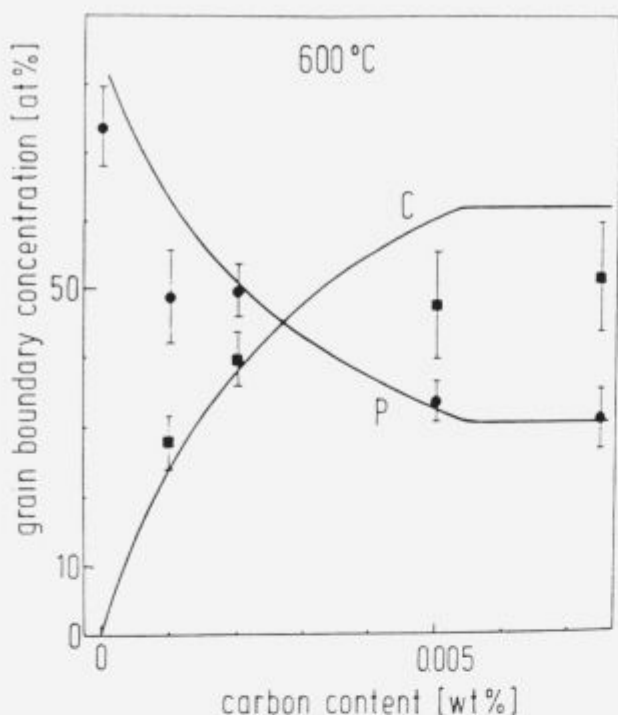


Figure 13. Grain boundary concentrations of phosphorus and of carbon in Fe-0.17%P at different carbon concentrations. Dependence of grain boundary concentrations on the bulk carbon concentration after equilibration at 600°C

Slika 13. Koncentracija fosforja in ogljika na mejah zrn v Fe-0.17% P pri različnih vsebnostih ogljika. Odvisnost koncentracije na mejah zrn od vsebnosti ogljika v masivnem materialu po doseženem ravnotežju pri 600°C

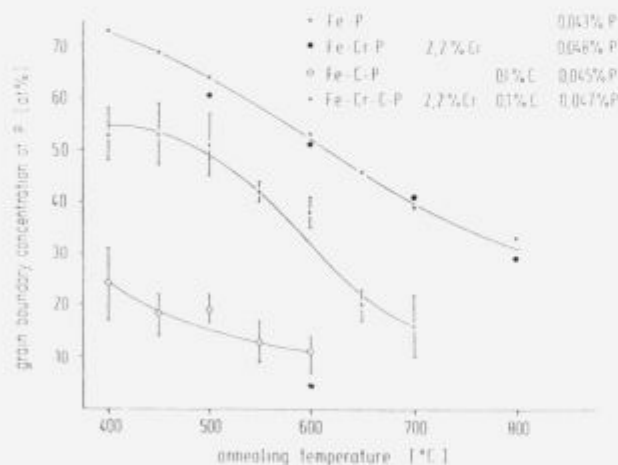


Figure 14. Effects of carbon and chromium on the grain boundary segregation of phosphorus in Fe-P, Fe-Cr-P, Fe-C-P, and Fe-Cr-C-P alloys with about the same P concentration in dependence on the equilibration temperature

Slika 14. Vpliv ogljika in kroma na segregacijo fosforja po mejah zrn v Fe-P, Fe-Cr-P, Fe-C-P in Fe-Cr-C-P zlitinah s približno enako vsebnostjo P v odvisnosti od ravnotežne temperature

for the free energy of segregation.

$$\Delta G_{Sn}^0 = -(22\,500 \pm 2\,800) - (26.1 \pm 0.9)T \text{ (J/mol)} \quad (13)$$

These data indicate a rather low tendency to grain boundary segregation of tin.

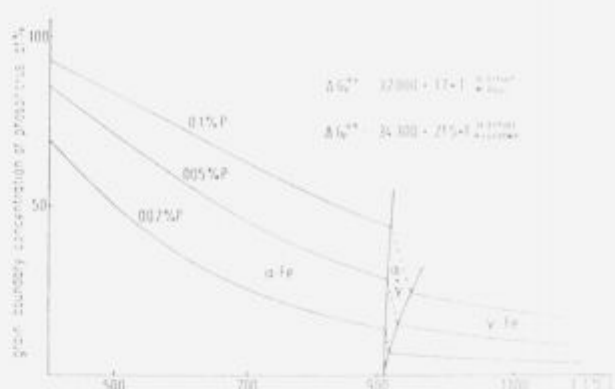


Figure 15. Grain boundary segregation in ferritic and austenitic Fe-P alloys calculated according to Ref. 17 and 30

Slika 15. Segregacija po mejah zrn v feritnih in avstenitnih Fe-P zlitinah, izračunanih v skladu z ref. 17 in 30

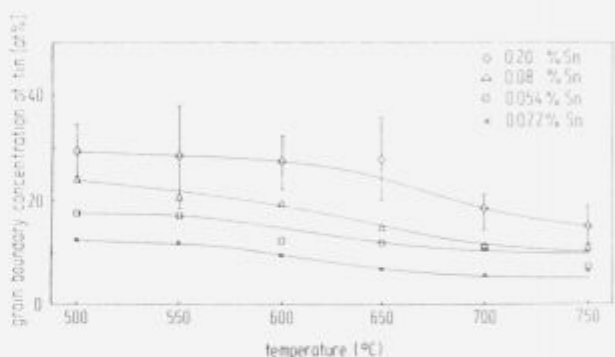


Figure 16. Grain boundary segregation of tin in Fe-Sn alloys of different Sn content in dependence on temperature

Slika 16. Segregacija kositra po mejah zrn v Fe-Sn zlitinah z različno vsebnostjo Sn, v odvisnosti od temperature

Furthermore, tin can be displaced by carbon from grain boundaries. With increasing carbon content in Fe-Sn-C alloys the tin concentration at the grain boundaries decreases and the carbon concentration at the grain boundaries increases, simultaneously the tendency to intergranular fracture is reduced.

According to these results there is no great danger of tin segregation to grain boundaries for most steels. According to thermodynamics in equilibrium with usual bulk concentrations ≤ 0.02 wt% Sn, the grain boundary concentration will be low, even small concentrations of dissolved and segregated carbon will keep the tin from the grain boundaries in carbon steels.

Furthermore, the diffusion of Sn in iron is slow, during usual processing and heat treatment of steels there will be no time for tin segregation to grain boundaries.

However, upon application of heat resistant steels at elevated temperatures $> 500^\circ\text{C}$ effects of tin are expected which result less from grain boundary segregation but more from surface segregation in cavities, since the tendency to surface segregation is very high⁷.

4 Effects on materials properties

4.1 Long-term embrittlement of a 3.5 NiCrMoV steel

For low pressure steam rotors NiCrMoV-steels are preferred since large rotors can be tempered and a good toughness is

achieved. However, these steels show a tendency to long-term embrittlement, therefore their use had to be restricted to temperatures about 350°C. A sufficient ductility must be retained during long-term application up to 250,000 h. The ductility is affected by the grain boundary segregation of phosphorus.

For prediction and control of embrittlement, the grain boundary segregation of phosphorus in the 3.5 NiCrMoV-steels was studied²⁴ and its effects on the ductility (transition temperature) of that steel. Two melts were prepared with 0.048% and 0.10% P, samples were annealed at temperatures between 400 to 500°C for different times and then the grain boundaries were analyzed by AES. The grain boundary concentration of phosphorus approaches equilibrium, as shown in Fig. 17. The curves can be fitted applying McLean's equation for diffusion-controlled segregation and the Langmuir-McLean equation for describing the equilibrium. The diffusivities of P are given by

$$D = 0.13 \cdot 10^{-3} \exp(-176 \text{ kJ/mol}^{-1} / RT)$$

and the Gibbs' free energy of equilibrium segregation

$$\Delta G^{\circ} = -46350 + 0.5T \text{ (J/mol)}$$

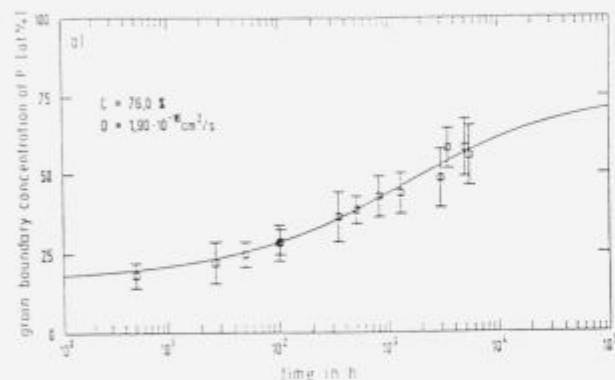


Figure 17. Kinetics of the grain boundary segregation of P in 3.5% NiCrMoV steel 0.048% P at 400°C. The curve is fitted using the values of equilibrium grain boundary concentration C and diffusion coefficient of phosphorus D , given in the diagram

Slika 17. Kinetika segregacije fosforja po mejah zrn v 3.5% NiCrMoV jeklu z 0.048% P pri temperaturi 400°C. Krivulja je dobljena z uporabo vrednosti ravnotežne koncentracije ogljika na mejah zrn in difuzijskega koeficienta fosforja D , danega v diagramu

With these data the grain boundary concentrations of P in the 3.5 NiCrMoC-steel were calculated for different bulk concentrations, in dependence on temperature and time, see Fig. 18. Values calculated for low temperatures and low bulk concentrations are well in agreement with AES-analyses of long-time annealed samples.

The transition temperature from the notch impact test is linearly correlated to the grain boundary concentration, for this steel the relation is $\Delta T / \Delta c = 6.3 \text{ (K/at\% P)}$. Using these data the change in transition temperature can be calculated for a steel of known phosphorus concentration which occurs during its application time and it can be decided if the application temperature may be raised.

For a steel with the bulk concentration 50 ppm P after 10^5 h at 400°C an increase of 19 at% in grain boundary concentration can be predicted which corresponds to an increase of transition temperature by about 120 K. At 350°C

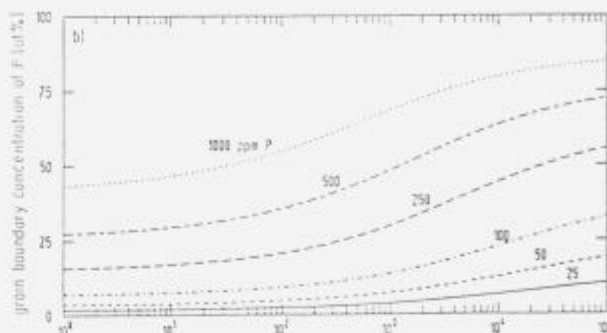


Figure 18. Curves calculated for different bulk concentrations of P, predicting the grain boundary segregation of P in 3.5% NiCrMoV steel during application at 400°C

Slika 18. Krivulje izračunane za različne koncentracije P v masivnem materialu za napovedovanje segregacije P v 3.5% NiCrMoV jeklu med uporabo pri temperaturi 400°C

the equilibrium concentration would be higher, but the diffusion is much slower, so the increase of grain boundary concentration is 13.5 at% P and $\Delta T \approx 85^\circ\text{C}$. Accordingly, such steel cannot be applied at 400°C, for that purpose the bulk concentration of P must be even lower ($< 30 \text{ ppm}$).

Nowadays, "clean steels" are produced with $\leq 25 \text{ ppm}$ of P which can be used at 400°C without risk of embrittlement for up to 10^5 h .

4.2 Effects of tin on the creep of a 1% CrMoNiV steel

The creep properties of heat resistant steels to some extent depend on purity. Fracture at low stress and after long creep life occurs by the formation and growth of cavities along grain boundaries, when these cavities coalesce they form an intergranular fracture path. The formation and growth of cavities are favored and accelerated by grain boundary and surface segregation. AES-analyses of creep samples after long-time creep tests at 550°C had shown P at grain boundaries and P and Sn in cavities³⁶. The effect of P on creep was tested for a 1% CrMoNiV steel, additions of 0.06, 0.045 and 0.1% P caused an increase of creep rate in the primary and secondary stage of creep³⁷.

For elucidating the effect of tin, melts of the 1% CrMoNiV steel were prepared with 0.044, 0.022, 0.061 or 0.12 wt% Sn. The creep specimens were annealed at 550°C for 2000 to 5000 h to establish the grain boundary segregation equilibria which were attained with relatively low grain boundary concentrations in the range 5 to 10% of a monolayer. The creep of these materials was measured at 550°C and loads of 200, 250, and 300 MPa ($= \text{Nmm}^{-2}$). In the experiments at 200 and 250 MPa during 1200 h of creep range, however, the tertiary creep starts earlier and leads to premature failure of the tin-doped steels, the earlier the higher the tin content, Fig. 19.

Investigation of the creep samples after the tests showed cavity formation at the grain boundaries and the AES spectra showed considerable Sn concentrations in the cavitated areas.

In many cavities also MnS particles were detected which play an important role in the nucleation of voids (Fig. 20).

Tin has a high tendency (very negative ΔG° for surface segregation⁷), but much less tendency for grain boundary segregation. This also leads to enhanced nucleation

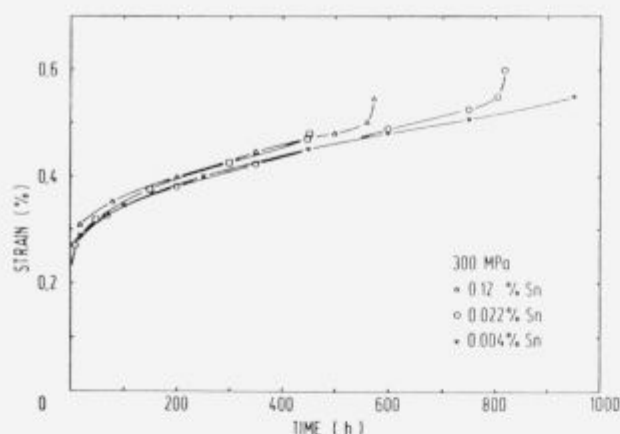


Figure 19. Effect of tin on the creep of 1% CrMoNiV steel at 550°C, creep curves at a load of 300 MPa for melts of different tin content
Slika 19. Vpliv kositra na lezenje 1% CrMoNiV jekla pri 550°C, krivulje lezenja pri obremenitvi 300 MPa za taline z različno vsebnostjo kositra

and growth rate of cavities. Thus, small concentrations of impurities such as Sn and S can strongly affect the creep properties and creep life of heat resistant steels.

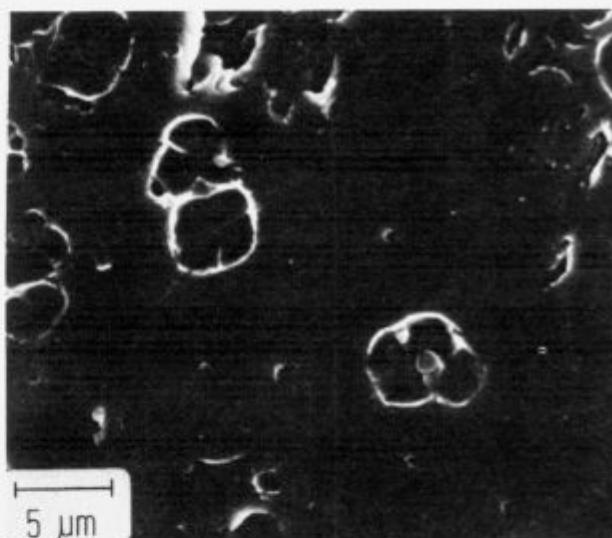
4.3 Effects of phosphorus in stress corrosion cracking and hydrogen induced cracking of carbon steels

Carbon steels show intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) in certain potential ranges upon corrosion in hot nitrate and hot hydroxide solutions. Cathodic polarization in sulphuric acid with and without arsenic causes hydrogen induced cracking (HIC). The resistance against IGSCC and HIC can be characterized by measuring the relative work of fracture in constant extension rate tests, i.e. the area below the stress-strain curves measured in the electrolyte related to the corresponding value measured in paraffin.

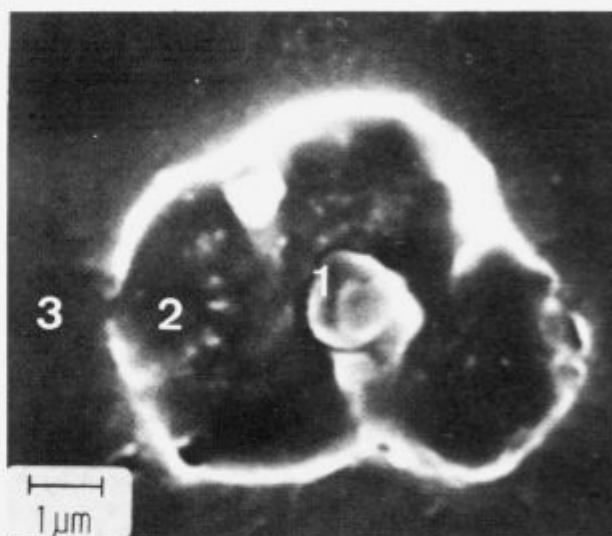
The effects of phosphorus on IGSCC and HIC were studied for steels with 0.15% and 0.4% or 2% Mn, the phosphorus contents were 0.003, 0.03 and 0.05% P^{38,39}. Constant strain rate tests were conducted at constant potentials in 55% Ca(NO₃)₂ at 75°C, in 5N NH₄NO₃ at 75°C and 33% NaOH at 120°C. The strain rate was 10⁻⁶/s. The grain boundary concentrations of phosphorus varied in dependence on bulk concentrations and heat treatment of the steel as determined by AES.

Tests in 5N NH₄NO₃ at 75°C at constant potential showed a decrease of resistance against IGSCC with increasing potential in the range -300 to 0 mV_H, in this range of potentials the work of fracture decreases with increasing P-content of the steels, Fig. 21a. At potentials 0 mV_H to 650 mV_H the resistance against IGSCC is very low for all steels, independent of P-content. In this range of potentials the grain boundaries are attacked already without load and the failure is by stress-assisted intergranular corrosion. At even higher potentials > 650 mV_H intergranular corrosion occurs without any load, iron in nitrate disintegrates into grains¹⁶.

The behavior in 55% Ca(NO₃)₂ solution at 75°C is similar as in NH₄NO₃, however, the steels are resistant against IGSCC up to -100 mV_H. The decrease of work of fracture is observed in the potential range from -100 to +100 mV_H, the values being lower for the high phosphorus steels, see Fig. 21b. At higher potentials the resistance against IGSCC is again very low and independent of P-content.



a)



b)

Figure 20. Cavity formation in the fracture surface of steel with 0.061% Sn after a creep test at 300 MPa for 498 h a) SEM-photo of a fracture face with several creep cavities b) SEM-photo of a cavity with an MnS particle in the middle, points are indicated where AES spectra have been taken

Slika 20. Tvorba por na prelomni površini jekla z 0.061% Sn po testu lezenja pri 300 MPa in po 498 urah a) SEM posnetek prelomne površine s številnimi porami, ki so nastale zaradi lezenja b) SEM posnetek pore z MnS vključkom v sredini, označena so mesta, kjer so bili posneti AES spektri

The effect of phosphorus on the IGSCC is caused by P-segregated at grain boundaries, with increasing grain boundary concentration of P the steels become less resistant. The grain boundary concentration is low for steels after normalizing and quenching, the grain boundary concentration increases upon holding the steels at 500°C.

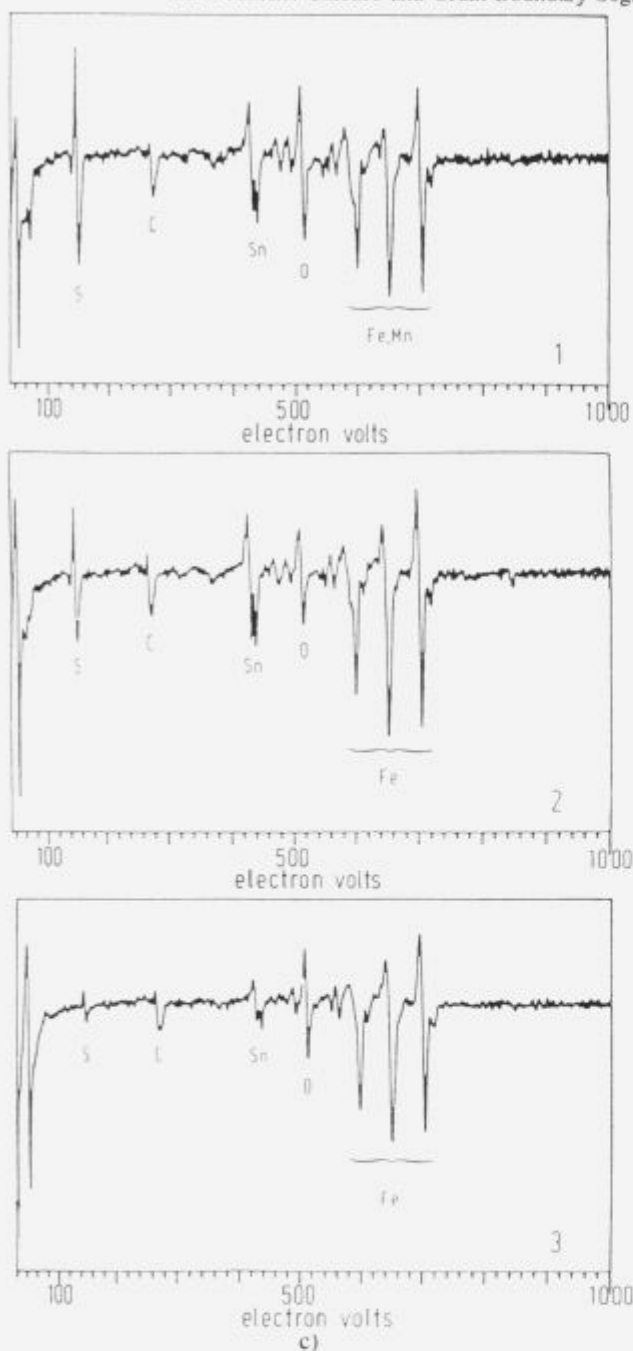
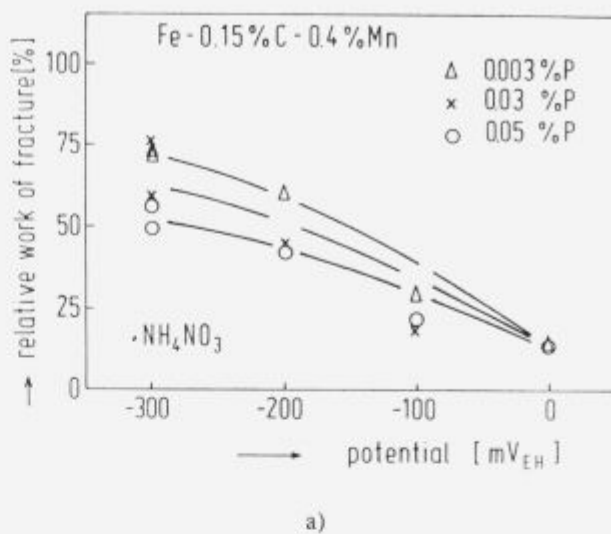


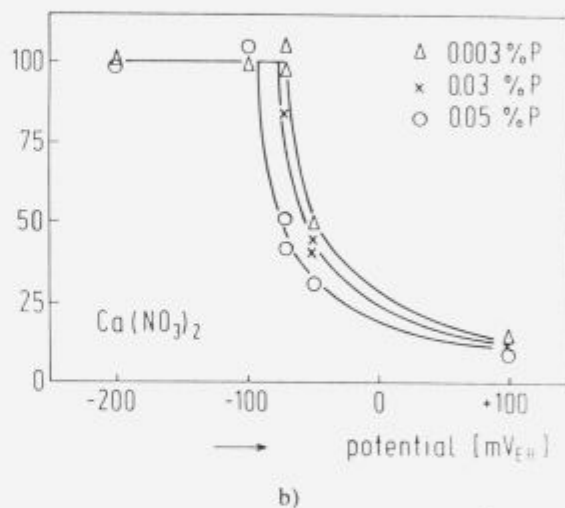
Figure 20. c) AES spectra from the points indicated in a), spectrum 1 MnS particle and cavity surface with Sn, 2 cavity surface with segregated Sn, 3 intergranular fracture face with less Sn
Slika 20. c) AES spektri točk, ki so označene v a), spekter 1 MnS vključek in površina pore z Sn, 2 površina pore s segregiranim Sn, 3 interkristalno prelomljena ploskev z manj Sn

In the production of carbon steels the times usually are short during which the steels are at temperatures in the critical temperature range 400 to 600°C for the grain boundary segregation of phosphorus. The grain boundary concentrations may be somewhat enhanced, for example, after coiling of hot rolled steel at relatively high temperature $\geq 500^\circ\text{C}$.

On the other hand, carbon steels are less susceptible to effects of P than low alloy steels, since carbon in solution displaces phosphorus from grain boundaries. In steels al-



a)



b)

Figure 21. Intergranular stress corrosion cracking of carbon steels, relative work of fracture of carbon steels with different P contents, tested after heat treatment (1 h, 940°C + 48 h, 500°C) in constant-extension-rate tests at $10^{-6}/\text{sec}$ a) in 5N NH_4NO_3 , b) in 55% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, both at 75°C

Slika 21. Intergranularna napetostna korozija ogljikovega jekla, relativno delo za prelom ogljikovega jekla z različno vsebnostjo P, določeno po toplotni obdelavi (1 h, 940°C + 48 h, 500°C) pri konstantni stopnji raztezanja $10^{-6}/\text{s}$ a) v 5N NH_4NO_3 , b) in 55% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, v obeh primerih pri 75°C

loyed with carbide forming elements such as Mn and Cr the concentration of dissolved carbon is decreased and thus the grain boundary concentration of phosphorus can be higher (see Chapter 3.1). The effect of Mn on the grain boundary segregation of P was demonstrated, comparing a series of steels with 0.04% Mn and a series of steels with 2% Mn. The phosphorus segregation is enhanced for the high Mn-steels after comparable heat treatment, however, the effect on the IGSCC in nitrates is less pronounced than expected.

In 33% NaOH at 120°C the corrosion potential is established at about -900 mV_H, the IGSCC is observed at higher potentials, -900 to -500 mV_H. The work of fracture

decreases in the range -900 to -700 mV_H to a minimum value of about 25% for all investigated steels, in this range the resistance against IGSCC is virtually independent of the phosphorus content of the steels. Above -700 mV_H to -500 mV_H the work of fracture increases with increasing potential. This increase is clearly faster for the steels with lower phosphorus content. Thus, in the range -700 mV_H to -500 mV_H the susceptibility against IGSCC in NaOH is enhanced by phosphorus^{38,39}.

In 1 m H₂SO₄ at cathodic polarization the investigated steels show hydrogen induced stress corrosion cracking. The susceptibility towards HSCC is increased with the phosphorus content and reduced for the higher manganese content. The mode of cracking is transgranular. The susceptibility to HSCC is not related to the grain boundary concentration but to the bulk content of phosphorus. HSCC is correlated to the hydrogen uptake of the steels which increases with the phosphorus content and decreases with the manganese content^{40,41}.

5 References

- ¹ H.J. Grabke, G. Tauber, H. Vieffhaus: *Scr. metall.* 9 (1975), 1181
- ² H.J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber, H. Vieffhaus: *Surf. Sci.* 63 (1977), 377
- ³ H.J. Grabke, H. Vieffhaus, G. Tauber: *Arch. Eisenhüttenwes.* 49 (1978), 391
- ⁴ H.J. Grabke: *Mat. Sci. Engg.* 42 (1980), 91
- ⁵ H. Vieffhaus, H.J. Grabke: *Surf. Sci.* 109 (1981), 1
- ⁶ H. de Rugy, H. Vieffhaus: *Surf. Sci.* 173 (1986), 418
- ⁷ M. Rösenberg, H. Vieffhaus: *Surf. Sci.* 159 (1985), 1
- ⁸ B. Egert, G. Panzner: *Surf. Sci.* 118 (1982), 345
- ⁹ B. Egert, G. Panzner: *Phys. Rev. B* 29 (1984), 2091
- ¹⁰ G. Panzner, B. Egert: *Surf. Sci.* 144 (1984), 651
- ¹¹ B. Egert, H.J. Grabke, Y. Sakisaka, T.N. Rhodin: *Surf. Sci.* 141 (1984), 397
- ¹² G. Panzner, W. Diekmann: *Surf. Sci.* 160 (1985), 253
- ¹³ G. Panzner, D. Mueller, T.N. Rhodin: *Phys. Rev. B* 32 (1985), 3472
- ¹⁴ W. Diekmann, G. Panzner, H.J. Grabke: *Surf. Sci.* 218 (1989), 507
- ¹⁵ G. Tauber, H.J. Grabke: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978), 298
- ¹⁶ J. Küpper, H. Erhart, H.J. Grabke: *Corros. Sci.* 21 (1981), 227
- ¹⁷ H. Erhart, H.J. Grabke: *Metal Sci.* 15 (1981), 401
- ¹⁸ H. Erhart, H.J. Grabke: *Scr. metall.* 15 (1981), 531
- ¹⁹ H. Erhart, H.J. Grabke, R. Möller: *Arch. Eisenhüttenwes.* 52 (1981), 451
- ²⁰ H. Vieffhaus, R. Möller, H. Erhart, H.J. Grabke: *Scr. metall.* 17 (1983), 165
- ²¹ H.J. Grabke, H. Erhart, R. Möller: *Microchimica Acta, Wien, Suppl.* 10 (1983), 119
- ²² H. Erhart, H.J. Grabke, R. Möller: *Arch. Eisenhüttenwes.* 54 (1983), 285
- ²³ R. Möller, H.J. Grabke: *Scr. metall.* 18 (1984), 527
- ²⁴ R. Möller, H. Erhart, H.J. Grabke: *Arch. Eisenhüttenwes.* 55 (1984), 543
- ²⁵ M. Paju, R. Möller: *Scr. metall.* 18 (1984), 813
- ²⁶ W. Jäger, H.J. Grabke, Jin Yu: *Proc. Int. Conf. on "Residuals and Trace Elements in iron and Steel"*, Portorož, Oct. 1985, ed. by F. Vodopivec, Inst. Metall., Ljubljana (1986), 587
- ²⁷ R. Möller, S.S. Brenner, H.J. Grabke: *Scr. metall.* 20 (1986), 587
- ²⁸ H.J. Grabke, R. Möller, H. Erhart, S.S. Brenner: *Surf. Interface Anal.* 10 (1987), 202
- ²⁹ H. Hänsel, H.J. Grabke: *Scr. metall.* 20 (1986), 1641
- ³⁰ M. Paju, H. Vieffhaus, H.J. Grabke: *Steel Res.* 59 (1988), 336
- ³¹ M. Paju, H.J. Grabke: *Mat. Sci. Techn.* 5 (1989), 148
- ³² M. Paju, H.J. Grabke: *steel research* 60 (1989), 41
- ³³ H.J. Grabke, E.M. Petersen, S.R. Scrivivasan: *Surf. Sci.* 67 (1977), 501
- ³⁴ M. Guttman: *Surf. Sci.* 53 (1975), 213 and *Mater. Sci. Engg.* 42 (1980), 227
- ³⁵ R.R. de Avillez, P.R. Rios: *Scr. metall.* 17 (1983), 677
- ³⁶ W.G. Hartweck, H.J. Grabke: *Scripta Met.* 15 (1981), 653
- ³⁷ Jin Yu, H.J. Grabke: *Met. Sci.* 17 (1983), 389
- ³⁸ H.J. Krautschick, H. Bohnenkamp, H.J. Grabke: *Werkstoffe u. Korrosion* 38 (1987), 103
- ³⁹ H.J. Krautschick, H.J. Grabke, W. Diekmann: *Corros. Sci.* 28 (1988), 251
- ⁴⁰ R.K. Dayal, H.J. Grabke: *Steel Res.* 58 (1987), No. 4, 179
- ⁴¹ R.K. Dayal, H.J. Grabke: *Werkstoffe u. Korrosion* 38 (1987), 409

Paramagnetna jekla

Paramagnetic Steels

F. Grešovnik, Železarna Ravne, Ravne na Koroškem

Opisane so značilnosti magnetizma pri paramagnetnih materialih. Glavna izmed njih je majhna permeabilnost; relativna permeabilnost je le malo nad 1. V elektromagnetnih strojih zato taki materiali preprečujejo vzporeden tok magnetnih silnic.

V nekaterih primerih uporabe paramagnetnih materialov se zahteva neka minimalna trdnost, kar izpolnjujejo paramagnetna jekla. Imajo austenitno strukturo. Kot primer je obravnavano jeklo z 19% Mn, 13% Cr in dodatkom N.

Kontrola takih jekel obvezno zajema merjenje permeabilnosti, ki je podrobno opisano — vključno z umerjanjem potrebne aparature.

Ključne besede: paramagnetna jekla, permeabilnost, mehanske lastnosti

Characteristics of magnetism in paramagnetic materials are described. The most important one is the low permeability; the relative permeability is only slightly above 1. Such materials prevent the parallel flow of magnetic force lines in electromagnetic appliances.

In some cases of applying the paramagnetic materials certain minimal strength is required; which is fulfilled in the case of paramagnetic steels. They have austenitic structure. As an example, steel with 19% Mn, 13%Cr, and addition of N is considered.

The control of such steels obviously includes the measurement of permeability which is described in details — together with the calibration of the equipment.

Key words: paramagnetic steels, permeability, mechanical properties

1 Uvod

Magnetno polje opišemo z dvema vektorjema: magnetno poljsko jakostjo \mathbf{H} in magnetno poljsko gostoto (indukcijo) \mathbf{B} . Prvi vektor je odvisen od razporeditve električnih tokov v prostoru. Magnetna poljska gostota je v praznem prostoru povezana z magnetno poljsko jakostjo preko induksijske konstante μ_0 :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (1)$$

Vpliv snovi na magnetno poljsko gostoto popišemo s faktorjem μ , ki se imenuje permeabilnost.

$$\mathbf{B} = \mu \mu_0 \mathbf{H} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2)$$

\mathbf{M} imenujemo magnetizacija, to je volumska gostota magnetnih momentov \mathbf{p} sestavnih delov snovi. $\mu_0 \mathbf{M}$ je prispevek snovi k magnetni poljski gostoti in je enak

$$\mu_0 \mathbf{M} = (\mu - 1) \mu_0 \mathbf{H} = \kappa \mu_0 \mathbf{H} \quad (3)$$

κ imenujemo susceptibilnost. V splošnem je to tenzorska količina, tako da \mathbf{M} in \mathbf{H} nista nujno kolinearna. Magnetni momenti \mathbf{p} so ob odsotnosti magnetnega polja pri večini snovi naključno orientirani in ne dajejo prispevka k magnetni poljski gostoti. Ob prisotnosti magnetnega polja pa med \mathbf{p} in \mathbf{H} vpeljemo zvezo s polarizabilnostjo α

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{H} \quad (4)$$

in velja

$$\mathbf{M} = n \alpha \mathbf{H} \quad (5)$$

n je številčna gostota delcev z magnetnim momentom. Iz (3) in (5) sledi

$$\mu = 1 + n \alpha \quad (6)$$

Glede na velikost susceptibilnosti razdelimo snovi na

- diamagnetne: $-1 \ll \kappa < 0$
- paramagnetne: $0 < \kappa \ll 1$
- feromagnetne: $\kappa \gg 0$

2 Značilnosti paramagnetnih kovin

Na magnetne lastnosti snovi vplivajo poleg značilnosti osnovnih gradnikov snovi še njihova medsebojna razporeditev; jekla, ki so zgrajena pretežno iz železovih atomov, so lahko pri sobni temperaturi glede na kristalno mrežo tako feromagnetna kot tudi paramagnetna. Elementarni magnetni momenti so tokovne zanke, te pa nastanejo bodisi zaradi tirnega gibanja nabitih delcev ali pa zaradi spinskega gibanja delcev. Proučevanje magnetizma snovi je skoncentrirano predvsem na raziskave orientacijske porazdelitve elementarnih magnetnih momentov.

Glavni pojavi, ki prispevajo k magnetizaciji paramagnetnih kovin, so:

- *Larmourjeva precesija*, ki nastane zaradi navora na magnetni moment tirno gibajočih se elektronov in predstavlja dodatno inducirani magnetni moment, ki je antiparalelen zunanjemu magnetnemu polju. V diamagnetnih snoveh je to bistven pojav, v paramagnetnih pa le majhen

negativen dodatek k ostalim prispevkom. Njegova vrednost je¹

$$\mathbf{M}_L = - \left(\frac{ne^2\mu_o}{6m} \sum_{i=1}^Z \overline{r_i^2} \right) \mathbf{H} \quad (7)$$

e je osnovni naboj elektrona, m njegova masa in $\overline{r_i^2}$ poprečni kvadrat polmera tira i -tega elektrona v atomu z vrstnim številom Z .

- *Konstantni magnetni momenti atomov (ionov) \mathbf{p}_a* , ki pa imajo zaradi termičnega gibanja izotropno porazdelitev orientacij, če ni zunanjšega magnetnega polja in zato v tem primeru ne dajejo rezultirajočega prispevka k magnetizaciji. Ko vključimo zunanje magnetno polje, dobimo

$$\mathbf{M} = n\mathbf{p}_a L(x) \quad (8)$$

kjer je

$$x = \frac{\mu_o p_a H}{kT}$$

k je Boltzmannova konstanta, T pa absolutna temperatura, $L(x)$ je Langevinova funkcija; pri majhnih argumentih je enaka $\frac{x}{3}$ in velja

$$\mathbf{M}_m = \frac{np_a^2\mu_o}{3kT} \mathbf{H} \quad (9)$$

- *V kovinah je pomemben še prispevek prostih elektronov.* Zaradi spina $\frac{1}{2}$ imajo v magnetnem polju dve stacionarni stanji z energijama

$$W(1/2) = -\mu_B\mu_o H$$

in

$$W(-1/2) = \mu_B\mu_o H$$

μ_B je magnetni moment elektrona (Bohrov magneton).

Prvotno simetrična porazdelitev elektronov po energiji postane nesimetrična (slika 1); del elektronov s projekcijo spina $-\frac{1}{2}$ se preorientira v projekcijo $\frac{1}{2}$, saj energije segajo le do Fermijevega nivoja E_F . K magnetizaciji prispeva razlika med številsko gostoto elektronov s projekcijo spina $\frac{1}{2}$ in $-\frac{1}{2}$, to je

$$n(1/2) - n(-1/2) = 2 \frac{dn}{dE}(E_F)\mu_B\mu_o H$$

Prispevek k magnetizaciji je

$$\mathbf{M}_e = \mu_B(n(1/2) - n(-1/2)) = 2 \frac{dn}{dE}(E_F)\mu_B^2\mu_o \mathbf{H} \quad (10)$$

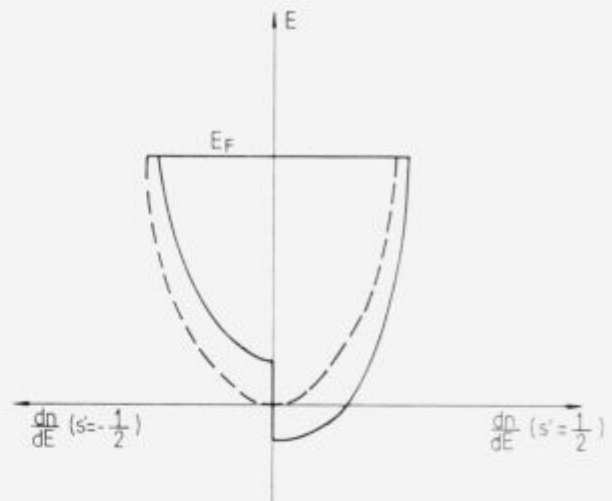
Vidimo, da so vsi trije prispevki k magnetizaciji sorazmerni z magnetno poljsko jakostjo. Magnetilna krivulja paramagnetnih snovi je torej premica. Tu ne srečamo pojava histerese.

Drugi prispevek je obratno sorazmeren z absolutno temperaturo, prvi in tretji pa sta neodvisna od temperature.

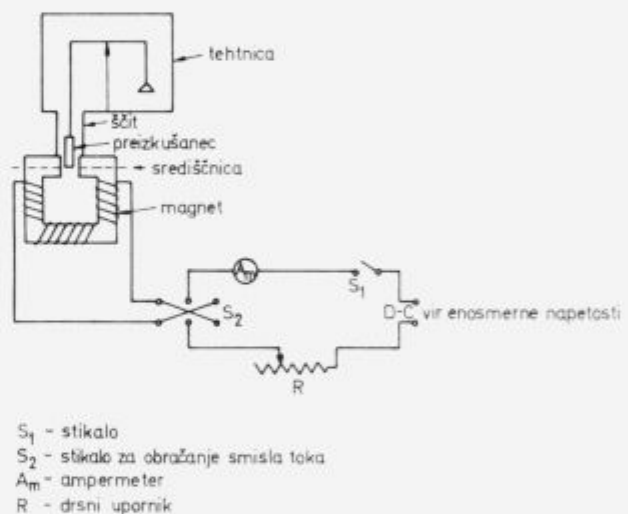
3 Merjenje permeabilnosti paramagnetnih kovin

Permeabilnost paramagnetnih materialov, ki imajo

$$1 < \mu < 1.05$$



Slika 1. Porazdelitev prostih elektronov po energiji pri izključenem magnetnem polju - - - - - vključenem magnetnem polju ———
Figure 1. Distribution of free electrons according to their energy, at the switched-on magnetic field - - - - - switched-off magnetic field ———



S_1 - stikalo
 S_2 - stikalo za obražanje smisla toka
 A_m - ampermeter
 R - drsni upornik

Slika 2. Skica merilnika permeabilnosti.

Figure 2. Scheme of the permeability measuring equipment.

določimo z merilno opremo, ki je shematsko prikazana na sliki 2. Metoda je standardizirana².

Dokler v reži elektromagneta ni vzorca z volumnom V , je energija magnetnega polja na tistem mestu

$$W'_m = \int_0^V \frac{1}{2} \mu_o H^2 dV \quad (11)$$

ker je permeabilnost zraka praktično 1. Ko vstavimo v magnetno polje vzorec s permeabilnostjo μ , je energija magnetnega polja na tistem mestu

$$W''_m = \int_0^V \frac{1}{2} \mu \mu_o H^2 dV \quad (12)$$

Energija se torej spremeni za

$$\Delta W_m = W_m'' - W_m' = \int_0^V \frac{1}{2}(\mu - 1)\mu_0 H^2 dV \quad (13)$$

Ta zapis velja, če prisotnost vzorca ne popači prvotnega magnetnega polja.

Gradient spremembe energije določa silo, s katero nehomogeno magnetno polje privlači vzorec. Ker je

$$dV = S dx$$

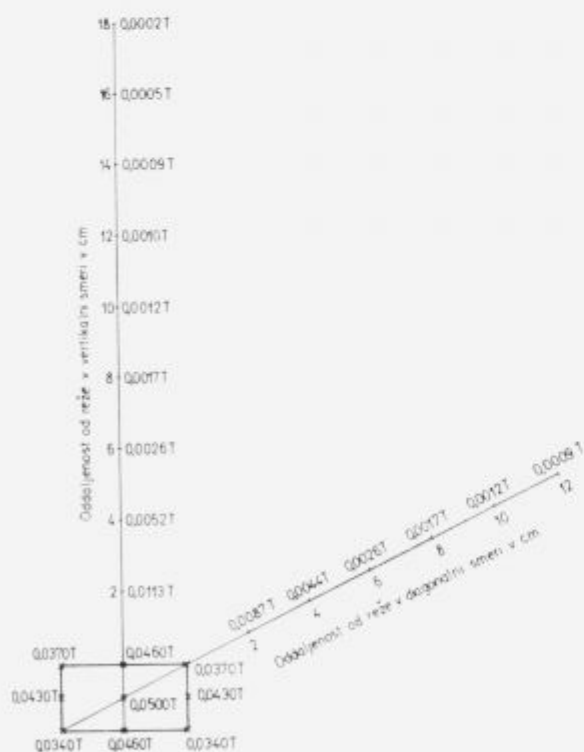
kjer je S konstanten prečni prerez vzorca, dx pa premik v smeri osi vzorca, dobimo

$$F = \text{grad } \Delta W_m = \frac{1}{2}(\mu - 1)\mu_0 H_o^2 S \quad (14)$$

H_o je magnetna poljska jakost na mestu spodnje osnovne ploskve vzorca, to je v centru simetrije reže elektromagneta. Vzorec mora biti dovolj dolg, da je njegova zgornja osnovna ploskev že praktično izven magnetnega polja (slika 3). Iz (14) neposredno sledi

$$\mu = 1 + \frac{2F}{\mu_0 H_o^2 S} \quad (15)$$

Silo F stehamo.



Slika 3. Porazdelitev magnetne poljske gostote v ravnini, ki gre skozi center simetrije reže in je pravokotna na centralno magnetno silnico; tok skozi navitje elektromagneta je 2.9 A.

Figure 3. Variation of magnetic flux density in the plane passing through the gap centre of the symmetry and being normal to the central magnetic forceline; current through the electromagnet coil is 2.9 A.

Magnetno poljsko jakost H_o izmerimo s pomočjo umeritvene tuljavnice brez jedra, ki jo priključimo na balistični galvanometer. Pri balističnem galvanometru deluje na vrtljivi del, ki je v bistvu tuljava, navor z absolutno vrednostjo

$$M = |\mathbf{p}_m \times \mathbf{B}_m| = IS_1 N_1 B_m \quad (16)$$

I je električni tok, ki teče po navitju tuljave, N_1 je število ovojev tuljave galvanometra, en ovoj pa ima ploščino S_1 . Zaradi posebej oblikovanega magneta je med magnetnim momentom \mathbf{p}_m in magnetnim poljem z gostoto \mathbf{B}_m vedno pravi kot.

Pri kratkotrajnem toku deluje sunek navora

$$\int_0^{\tau} M dt = S_1 N_1 B_m \int_0^{\tau} I dt = J \omega_{max} = J \varphi_o \Omega \quad (17)$$

J je vztrajnostni moment vrtljivega dela galvanometra, ω_{max} je kotna hitrost vrtljivega dela ob prenehanju delovanja navora, φ_o je kotna amplituda, za katero zaniha vrtljivi del galvanometra, katerega lastna krožna frekvenca je Ω .

$$\int_0^{\tau} I dt = \frac{J \Omega}{S_1 N_1 B_m} \varphi_o = D \varphi_o \quad (18)$$

Konstanto D je najlažje določiti tako, da skozi galvanometer pošljemo znani naboj e_C iz kondenzatorja z znano kapaciteto C , ki ga napolnimo z dano napetostjo U .

$$\int_0^{\tau} I dt = e_C = CU$$

$$D = \frac{\int_0^{\tau} I dt}{\varphi_o} = \frac{CU}{\varphi_o}$$

Inducirana napetost na umeritveni tuljavnici je

$$U_i = N_2 \frac{d\Phi}{dt} = N_2 \frac{d(BS_2)}{dt} = N_2 S_2 \frac{dB}{dt}$$

S separacijo spremenljivk in integracijo dobimo sunek napetosti

$$\int_0^{\tau} U_i dt = N_2 S_2 (B_k - B_z) = R_n \int_0^{\tau} I dt \quad (19)$$

Če vklopimo ali izklopimo tok skozi navitje elektromagneta, je

$$|B_k - B_z| = B_{e.m.}$$

Na ta način lahko izmerimo magnetno poljsko gostoto $B_{e.m.}$ v reži elektromagneta. N_2 je število ovojev umeritvene tuljavnice, pri kateri ima posamezna zanka ploščino S_2 . R_n je vsota uporov balističnega galvanometra in umeritvene tuljavnice. Med $B_{e.m.}$ in $H_{e.m.}$ velja zveza (1).

4 Paramagnetno jeklo 19Mn13Cr0,3N

Jeklo 19Mn13Cr0,3N je izboljšana modifikacija jekla X5CrMn 13 18 (W.Nr. 1.3949). Poskusno šaržo smo izdelali v 30-kilogramski indukcijski peči in je imela sledečo sestavo v mas. %:

C	S	Si	Cr	Ni	Al	Cu	Mn	Mo	P	N
0.03	0.008	0.40	13.58	1.02	0.013	0.06	18.7	0.50	0.008	0.30

Ingot, ki je imel presek kv. 100 mm, je bil v temperaturnem intervalu od 1100 do 900°C prekovan v palico Φ 30 mm. Površina je bila brez razpok, prav tako tudi na jedkalni plošči ni bilo opaziti nobenih napak. Za jedkanje je potrebno uporabiti zlatotopko, kar kaže na precejšnjo korozijsko odpornost. Mehanska obdelava tega jekla je nekoliko lažja kot pri Hadfieldsovih jeklih z 12% Mn.

Rentgenska strukturna analiza je pokazala, da ima jeklo 19Mn13Cr0,3N že v surovem stanju čisto austenitno strukturo. Trdota je od 245 HB na sredini palice do 295 HB na površini. Velikost zrna je od 7 do 8 po ASTM E112.

Po gašenju s temperature 1000°C (1 uro) trdota pade na 210 HB in postane enakomerna po preseku. Zrno zraste na 5 do 7. Gostota je 7.80 g/cm³. Mehanske lastnosti so sledeče: $R_{p0,2} = 410 \frac{N}{mm^2}$, $R_m = 720 \frac{N}{mm^2}$, $A_5 = 52\%$, $Z = 70\%$, žil. delo DVM = 160 J.

Permeabilnost smo izmerili pri dveh magnetnih poljskih jakostih:

$$\text{pri } H = 22500 A/m \text{ je } \mu = 1.0024$$

$$\text{pri } H = 40000 A/m \text{ je } \mu = 1.0025$$

Ujemanje je vsekakor v okviru natančnosti metode (8%) in kaže na to, da se jeklo 19Mn13Cr0,3N res obnaša kot paramagnetni material.

5 Uporaba paramagnetnih jekel

Paramagnetni materiali imajo v magnetnih napravah podobno vlogo kot izolacijski materiali pri tokovodnikih. Zavirajo magnetni pretok Φ_m

$$\Phi_m = \frac{\Theta_m}{R_m} \quad (20)$$

kjer je Θ_m magnetna napetost

$$\Theta_m = NI$$

R_m pa magnetni upor

$$R_m = \frac{l}{\mu\mu_0 S}$$

l je dolžina vodnika magnetnih silnic, S pa njegov presek.

Vidimo, da ima permeabilnost za magnetni pretok podobno vlogo kot električna prevodnost za električni tok.

Če mora imeti material, ki služi kot velik magnetni upor, hkrati še veliko mehansko trdnost, so paramagnetna jekla prava rešitev za konstrukterja magnetne naprave.

6 Literatura

- ¹ B.M. Javorskii, A.A. Detlaf: Spravočnik po fizike, Nauka, Moskva 1965
- ² ASTM A342-64: Standardne preizkusne metode za določanje permeabilnosti slabo magnetnih materialov

Ocena nizkotemperaturne uporabnosti drobnozrnatih mikrolegiranih jekel kot izhodišče pri konstruiranju objektov

Evaluation of the Low Temperature Application of HSLA Steels by the Criteria for Structures Designing

S. Ažman, SRR Železarna Jesenice, Jesenice

J. Vojvodič-Gvardjančič, IMK Ljubljana

B. Ule, IMT Ljubljana

Napredek metalurške tehnologije v izdelavi in proizvodnji konstrukcijskih mikrolegiranih drobnozrnatih jekel v zadnjih treh desetletjih je dal strojogradnji in gradbeništvu boljše gradbene materiale od prej uporabljenih C-Mn konstrukcijskih jekel. Istočasno pa sodobne metode lomne mehanike jasno kažejo, da stari kriteriji za konstruiranje, ki so bazirali na trdnostnih lastnostih materiala ne zadoščajo več, temveč mora konstruktor za varno projektiranje dodatno uporabiti kriterije lomne mehanike.

Ključne besede: drobnozrnata mikrolegirana jekla, konstruiranje, lomna mehanika, nizke temperature

The development of the metallurgical technology in steelmaking and production of HSLA Steels made in the last three decades has given new better materials than there were standard C-Mn engineering and structural steels. At the same time the methods of the modern fracture mechanics clearly show that the former criteria by structures designing basing on the strength and toughness of material are not sufficient anymore. In designing an engineer has to apply additional fracture mechanics criteria to design a safe structure.

Key words: HSLA steels, structures design, fracture mechanics, low temperatures

1 Uvod

Z razvojem mikrolegiranih drobnozrnatih jekel v zadnjih treh desetletjih sta strojogradnja in gradbeništvu dobila gradiva z boljšimi lastnostmi kot so jih imela C-Mn konstrukcijska jekla.

Mikrolegirana drobnozrnata jekla vsebujejo majhne vsebnosti niobija, vanadija, titana, molibdena in nekaterih drugih elementov, posamič ali v kombinacijah, ki tvorijo karbide in karbonitride. Na ta način se v teh jeklih formirajo drobnozrnate mikrostrukture, ki v kombinaciji z izločevalnim utrjevanjem matriksa povzročijo povečano napetost tečenja.

Istočasno se tem jeklom zelo zniža temperatura prehoda v krhko stanje. Zaradi istočasnega znižanja ogljika pa obdržimo dobro varivost. Vsebnost ogljika se namreč pri novejših vrstah mikrolegiranih jekel giblje v mejah med 0,03 in 0,12%.

Povišana meja tečenja, znižana temperatura prehoda v krhko stanje in dobra varivost so lastnosti, zaradi katerih so mikrolegirana fino-zrnata jekla prvovrstni konstrukcijski material.

2 Prikaz problema in predlagana rešitev

Z uvajanjem termomehanske predelave jekel se je zmanjševanje kristalnih zrn še stopnjevalo, tako da je bilo mogoče, zaradi izboljšane žilavosti in varivosti pri

sicer enakih trdnostnih lastnostih jekel, vsebnost ogljika še znižati.

Termomehanska predelava npr. z niobijem legiranih jekel, pri katerih zadnje stopnjo plastične deformacije opravimo v temperaturnem območju metastabilnega austenita (oziroma celo v austenitno-feritnem območju), povzroči zavrtje rekristalizacije med valjanjem tako, da rekristalizacija ne poteče v celoti do začetka premene. V deformiranih zrnih austenita se zato razvije mnogo feritnih kali na samih mejah zrn, kot tudi v deformacijskih pasovih znotraj zrn. Posledica tega je izredno fina sekundarna feritna mikrostruktura.

Pri kontroliranem valjanju, pri katerem je ohlajanje po valjanju pospešeno, imajo jekla običajno še finejšo mikrostrukturo, namreč substrukture acikularnega ferita, z velikostjo subzrn pod $1 \mu\text{m}$.

Pri maksimalni hitrosti ohlajanja po valjanju pa je mikrostruktura nekaterih tovrstnih jekel ekvivalentna mikrostrukтури kaljenih jekel s podobno sestavo.

Čeprav raziskave vpliva sestave, končne temperature valjanja ter hitrosti ohlajanja po valjanju v svetu še vedno intenzivno potekajo^{1,2}, v tem članku te problematike ne obravnavamo. Pozornost smo osredotočili na lastnosti in obnašanje tovrstnih jekel pri nizkih temperaturah ter na izbiro relevantnih kriterijev za določevanje uporabnosti drobnozrnatih mikrolegiranih jekel kot izhodišče pri konstruiranju objektov.

Znano je, da je mikrostruktura drobnozrnatih mikrolegiranih jekel pretežno feritna z drobnimi zrnji poligonalnega oziroma acikularnega ferita. Vsekakor je karakteristično velikost feritnih zrn mogoče definirati. Odvisnost spodnje napetosti tečenja σ_{ys} tovrstnih jekel od velikosti zrn d (intercept grain size), daje Hall-Petchova enačba^{3,4} v obliki:

$$\sigma_{ys} = \sigma_i + k_y d^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

kjer je σ_i napetost potrebna za premagovanje mrežnega trenja, odvisna v glavnem od temperature, hitrosti deformacije in stopnje izločevalnega utrjevanja, k_y pa je konstanta, povezana z oviranjem, ki jo za tečenje predstavljajo meje kristalnih zrn. Petch⁴ je ugotovil tudi, da je oblika enačbe (1) neodvisna od tega ali gre za duktilni lom ali pa za krhko cepljenje kovine. V slednjem primeru je v enačbi (1) potrebno namesto napetosti tečenja σ_{ys} pisati cepilno trdnost σ_F (cleavage fracture stress), torej napetost, potrebno za napredovanje nukleiranih mikro-rzopok. Novejše raziskave Okumure⁵ sicer kažejo, da cepilna trdnost res narašča z zmanjšanjem velikosti feritnih zrn (pri jeklih z velikostjo zrn $d = 3.5 \mu\text{m}$ so na primer namerili cepilno trdnost preko 2300 MPa), vendar pa odvisnost ni povsem linearna. Če merimo velikost zrn d v μm ter σ_{ys} v MPa, potem ima k_y v enačbi (1) vrednost približno 18.

Enostaven račun pokaže, da zmanjšanje velikosti kristalnih zrn od $20 \mu\text{m}$ (velikost zrn 8 po ASTM) na le $4 \mu\text{m}$ (velikost zrn 13 po ASTM) zviša napetost tečenja jekla za 155 MPa.

V širokem temperaturnem intervalu velja praktično linearna odvisnost med trenjsko napetostjo σ_i in obratno vrednostjo absolutne temperature T :

$$\sigma_i = c + \frac{e}{T} \quad (2)$$

e in c sta konstanti.

Raziskave kažejo, da za temperaturo prehoda v krhko stanje T_p velja:

$$\frac{1}{T_p} = A + B d^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Odvisnost (3) velja v širokem temperaturnem intervalu in prihaja do odstopanj od eksperimentalno izmerjenih vrednosti le pri zelo nizkih prehodnih temperaturah T_p , pri katerih tudi odvisnost (2) ni več povsem linearna.

V literaturi naletimo tudi na drugačne formule za izračunavanje prehodne temperature. J.H. Woodhead⁶ v svojem pregledu navaja za izračunavanje prehodne temperature izraz oblike:

$$T_p = T_0 - C d^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

T_0 in C v enačbi (4) sta konstanti, ki ju moramo eksperimentalno določiti. Vrednost člena T_0 je odvisna od istih parametrov, kot vrednost člena σ_i v enačbi (1). T_0 se torej povečuje zaradi vplivov, ki jeklo utrjujejo, z izjemo velikosti zrn d . Močno se na primer poveča zaradi prisotnosti velikih karbidov na mejah feritnih zrn, učinek teh karbidov pa je mogoče linearno povezati s kvadratnim korenem iz njihove debeline⁷.

V nasprotju s T_0 je parameter C skoraj neodvisen od naštetih vplivov.

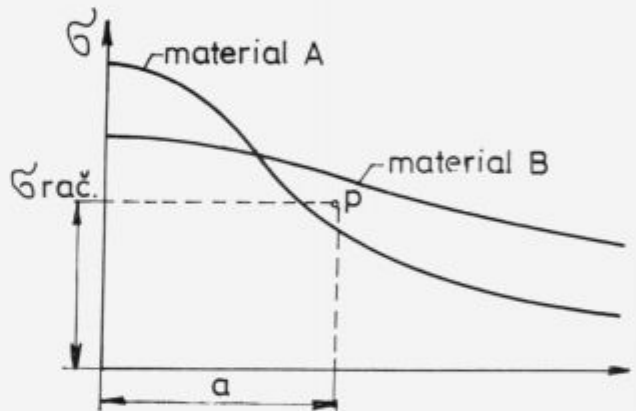
Ako merimo velikost feritnih zrn d v μm in prehodno temperaturo T_p pri Charpyjevem merjenju žilavosti (ISO-V ali pa DVM) v $^{\circ}\text{C}$, potem ima parameter C v enačbi

(4) vrednost približno 12. Enostaven račun pokaže, da zmanjšanje d -ja od $20 \mu\text{m}$ (velikost zrn 8 po ASTM) na le $4 \mu\text{m}$ (velikost zrn 13 po ASTM) zniža prehodno temperaturo za 104°C .

S prvimi dokumentiranimi mehanskimi preizkusi materialov, se je ukvarjal že Leonardo da Vinci. Pri preizkusu natezne trdnosti jeklenih žic različnih dolžin je prišel do rezultata, da je natezna trdnost odvisna tudi od dolžine. To spoznanje je v nasprotju s teorijo elastičnosti, ni pa napačno. Okrog leta 1920 je podoben preizkus opravil Griffith na steklenih palicah različnih dolžin in prišel do enakega zaključka. Od tod se je razvila ideja, da na nosilnost elementa vplivajo tudi napake v materialu ter da je možnost prisotnosti napak pri daljši palici večja.

Pri sodobnih konstrukcijah je zaradi novih tehnoloških postopkov, uporabe boljših materialov ter zlasti razvoja defektoskopskih metod kontrole kvalitete možnost napak sicer manjša, zato pa v pogojih ekonomičnega dimenzioniranja lahko usodna.

Shematski diagram na sliki 1 predstavlja porušitveno napetost dveh različnih materialov v odvisnosti od dolžine razpoke, ki je lahko prisotna.



Slika 1. Porušitvena napetost dveh različnih materialov v odvisnosti od dolžine razpoke.

Figure 1. Ultimate stress for two various materials depending on the crack length.

Krivulja A velja za material visoke trdnosti in slabe lomne žilavosti, krivulja B pa velja za material nizke trdnosti in dobre lomne žilavosti. Z vidika teorije elastičnosti je material A z višjo trdnostjo boljši od materiala B. To v resnici velja, če v materialu ni razpoke. Pri razpoki velikosti a^* in računski napetosti σ_{rac} je material B odporen proti porušitvi, ker leži točka P pod krivuljo B, medtem ko bi se konstrukcija iz materiala A z razpoko a^* porušila.

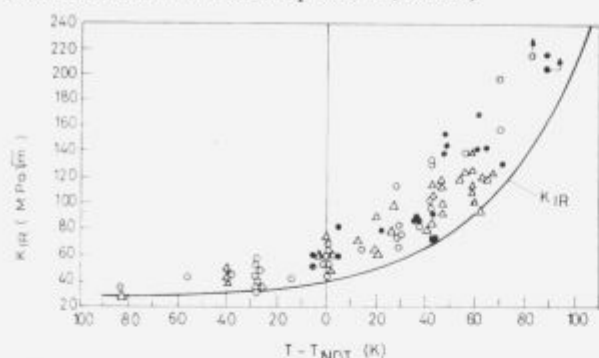
Iz diagrama na sliki 1 sledi, da so trši oziroma trdnjši materiali načeloma zarezno občutljivejši od mehkih materialov, ki so se sposobni ob zarezih plastično deformirati. O trdnosti materiala zato lahko govorimo le tedaj, če v njem ni večjih napak, na primer razpok. V nasprotnem primeru je s stališča trdnosti konstrukcije bolj primerno računati z lomno žilavostjo K_{IC} . Ta je povezana z velikostjo napake in z delujočo napetostjo z relacijo:

$$K_{IC} = \text{konst.} \cdot \sigma \sqrt{\pi a} \quad (5)$$

K_{IC} je dejanska slika krivulj v diagramu na sliki 1.

Medtem ko trdnost jekla ni odvisna veliko od temperature eksploatacije (meja plastičnosti pa se z zniževanjem

temperature celo zvišuje), pa je žilavost oz. lomna žilavost jekla močno odvisna od temperature (slika 2).



Slika 2. Odvisnost referenčnega faktorja intenzitete napetosti K_{IR} od referenčne temperature ničelne duktilnosti ($T - T_{NDT}$).
Figure 2. Relation between the reference stress intensity factor K_{IR} and the reference nil-ductility temperature ($T - T_{NDT}$).

Znižanje K_{IC} zaradi znižanja temperature pomeni skladno z enačbo (5), da se pri neki velikosti napake a močno poslabša nosilna napetost σ , torej tista veličina, ki jo imamo za osnovo trdnosti konstrukcijskega elementa.

Kaj pa lahko proizvajalec jekel stori, da izboljša varnost konstrukcije? Največ lahko jeklarska industrija stori s tem, da skuša izdelati materiale, ki imajo poleg zadostne trdnosti tudi dobre žilavostne lastnosti pri nizkih temperaturah in visoko sposobnost deformacije v hladnem, kar je tesno povezano z uspešno zaustavitvijo razpok, ki se običajno inicirajo na zavarjenih mestih.

Moderna jeklarska tehnologija je z uporabo vakuumske komore in ponovčne metalurgije omogočila izdelavo jekel, ki so mnogo čistejša, z modificiranimi vključki, z izjemno nizkim žveplom in fosforjem, nizko količino plinov in enakomernimi lastnostmi v vseh treh smereh.

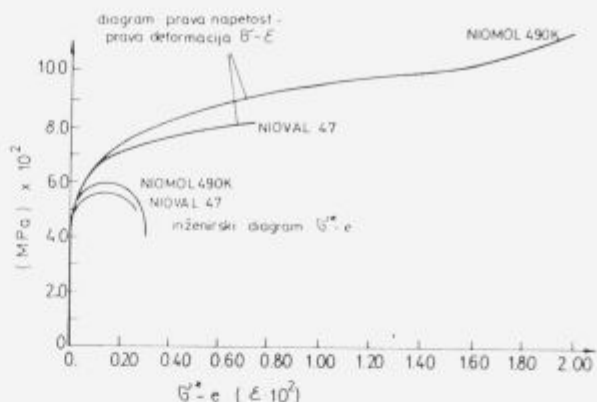
Na sliki 3 kot primer prikazujemo razlike med sposobnostjo plastične deformacije starejšega mikrolegiranega jekla NIOVAL 47 in novega mikrolegiranega jekla NIOMOL 490 K pri trgalnem preizkusu. Prikazana sta običajni inženirski in realni trgalni diagram (realna obremenitev na spreminjajoči se presek pri plastični deformaciji).

Kljub še rahlo večji trdnosti in napetosti tečenja ter le neznatno večjemu raztezku A_5 kaže jeklo NIOMOL 490 K praktično trikrat večjo plastično deformacijo pred porušitvijo kot jeklo NIOVAL 47.

To je pri pojavu nepredvidenih lokalnih prekoračitev dopustne napetosti ali pri zaustavitvi rasti razpoke v konstrukciji odločilnega pomena.

3 Zaključki

Dosedanje raziskovalno delo nas opozarja, da projektiranje na osnovi klasičnih kriterijev ni zadostno, zlasti pa ne v naslednjih primerih:



Slika 3. Inženirski diagram $\sigma^* - \epsilon$ in diagram prava napetost — prava deformacija $\sigma - \epsilon$ za jekli NV 47 in NM 490 K.

Figure 3. Stress-strain $\sigma^* - \epsilon$, and true stress/true strain $\sigma - \epsilon$ diagram for NV 47 and NM 490 K steels.

- pri uporabi zvarjenih konstrukcij z neznanimi lastnimi napetostmi
- pri nizkih temperaturah ali velikih hitrostih obremenitve, kar zmanjšuje žilavost materiala
- pri utrujanju konstrukcij ali pa pri napetostni koroziji, kar povzroča nastanek mikrorazpok
- pri elementih velikih presekov, kjer je prevladujoče ravninsko deformacijsko stanje z nizko porabo energije pri napredovanju razpok

Za varno projektiranje dodatno uporabimo kriterije lomne mehanike.

4 Literatura

- 1 Okamoto S., Toyama M., Inoue T.: Transaction ISIS, Vol. 27, (1987), 474-477.
- 2 MekKawy M.F., El-Fawahry K.A., Mishreky M.L., Eissa M.M., Scandinavian Journal of Metallurgy, 19, (1990), 246-256.
- 3 Hall E.O.; Proc. Paps. Soc. Series B, 64, (1951), 747.
- 4 Petch N.J.; J.Iron Steel In st., 174, (1953), 25.
- 5 Okumura N.; Metal Science, Vol.17, (1983), 581-589.
- 6 Woodhead J.H.; Review of principles of microalloyed bar and forging steels, University of Sheffield, (1984).
- 7 Morrison W.B.; Controlled Processing of High Strengh Low Alloy Steels, (1976), B.S.C. Conference, University of Feeds, Paper No.1.
- 8 Vojvodič-Gvardjančič J.; Magistrska naloga, Ljubljana FAGG (25.5.1990).
- 9 Vojvodič-Gvardjančič J., Šliber F.; Primerjava sodobnih metod preizkušanja jekla za oceno varivosti zvarjenih konstrukcij IV. del; Raziskovalna naloga IMK P-16140.

DRUŠTVO ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE SLOVENIAN SOCIETY FOR VACUUM TECHNIQUE

INŠTITUT ZA ELEKTRONIKO IN VAKUUMSKO TEHNIKO, Ljubljana, Teslova 30

IZOBRAŽEVALNI TEČAJI v letu 1993

Vse uporabnike vakuumske tehnike obveščamo, da so v letu 1993 predvideni naslednji strokovno izobraževalni tečaji:

VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV — 11. in 12. maj ter 13. in 14. oktober 1993

Obravnavana bo predvsem tematika, ki jo srečujemo v tehniki grobega vakuumu. To je: delovanje, vzdrževanje in popravila rotacijskih črpalk, pregled in uporaba različnih črpalk, ventilov in drugih elementov, meritve vakuum, hermetičnost in odkrivanje netesnosti v vakuumskih sistemih, materiali za popravila, tehnike čiščenja in spajanja, skupno 16 ur, od tega tretjina praktičnih prikazov in vaj. Cena tečaja je 15.000 SIT. Vsak tečajnik prejme tudi brošuro »Vzdrževanje vakuumskih naprav« in potrdilo o opravljenem tečaju.

OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE — 8., 9. in 10. junij ter 9., 10. in 11. november 1993

Ta tečaj je popolnejši od prvega, obravnava podrobneje vsa prej omenjena področja in poleg tega še: pomen in razvoj vakuumske tehnike, fizikalne osnove, črpalke za visoki vakuum, tankoplastne in druge vakuumske tehnologije, čiste postopke, analize površin ter doziranje, čiščenje in preiskave plinov – skupno 20 ur z vajami in ogledom Inštituta. Cena tečaja je 13.500 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj »Osnove vakuumske tehnike« in potrdilo o opravljenem tečaju.

Vsi tečaji se prične v torek ob 8. uri v knjižnici Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana. Prosimo interesente, da se informativno javijo čimprej, za dokončno potrdilo udeležbe pa velja kopija položnice o plačilu – najkasneje tri dni pred pričetkom tečaja na naslov: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 61111 Ljubljana (štev. ŽR: 50101-678-52240). Prijave sprejema organizacijski odbor (Koller, Spruk, Mozetič, Nemanič), ki daje tudi vse dodatne informacije (tel. 061 263-461).

Dušik v tekočem jeklu

Nitrogen in the Molten Steel

B. Koroušič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije

Namen tega kratkega pregleda je, da sumira današnje trende pri kontroli dušika v jeklarski tehnologiji.

V nekaterih primerih ima dušik, raztopljen v jeklu pozitiven vpliv (izboljšuje lastnosti) in v nekaterih drugih primerih nastopajo negativni učinki, znani kot napake pri litju, kar je posledica padca topnosti dušika v času strjevanja jekla (tvorba por, nitridov in podobno).

V zadnjem času narašča interes za jekla z povečano vsebnostjo dušika, kajti tovrstna jekla kažejo izredno ugodne mehanske in fizikalne lastnosti.

Ključne besede: topnost dušika v jeklu in žlindrah, nova jekla s povečano vsebnostjo dušika

The aim of this short review is to summarize the present-day trends in the nitrogen control in the steelmaking technology.

In the some cases has nitrogen in the steel a beneficial effect (improve properties) in the other cases may occur also negative effect causing severe defects during casting due to excessive drop in nitrogen salubility on solidification (gas pores or nitride precipitation).

Recently there has been an increased interest in steels with high nitrogen contents, as they can show extraordinary mechanical in physical properties.

Key words: nitrogen salubility in the molten steel and slags, new steel grades with high esertent of nitrogen.

1 Uvod

Dušik sodi v tki. skupino plinov skupaj z vodikom in kisikom. V jeklarski praksi je razširjeno mnenje, da prisotnost dušika v jeklu ni zaželjena in naj bo njegova vsebnost čim nižja. Z razvojem novih jekel in tehnologij velja danes ugotovitev, da je dušik v določenih jeklih zaželen in ga namenoma dodajamo v drugih primerih (zlasti pri masovnih kvalitetah) pa njegovo vsebino kontroliramo in skušamo držati v predpisanih mejah.

Namen tega predavanja je pregled sodobnega znanja o obnašanju in kontroli dušika v jeklarski tehnologiji.

Vsebina:

- Termodinamika topnosti dušika v trdnem in tekočem jeklu,
- Topnost dušika v jeklarskih žlindrah,
- Legiranje jekel s dušikom — razvoj novih jekel,
- Razdušičenje jekel v vakuumu,
- Uporaba dušika v jeklarskih procesih.

Zaradi omejenega prostora v tem prispevku žal lahko podamo le osnovne smernice brez poglobljanja v tematiko.

2 Termodinamične zakonitosti topnosti dušika v jeklu

Teoretične zakonitosti topnosti dušika v železovih zlitinah so dobro poznane. Izhodišče je znani Sieverts-ov zakon:

$$N_2(g) = 2[N] \quad (1)$$

s konstanto ravnotežja k_N :

$$k_N = \frac{a_N^2}{PN_2} = \frac{[N]^2 f_N^2}{PN_2} \quad (2)$$

Koeficient aktivnosti dušika je funkcija kemične sestave jekla in temperature:

$$\log f_N = e_N^x [x_1] + e_N^x [x_2] + \dots + e_N^x [x_n] \quad (3)$$

kjer je:

a_N	aktivnost dušika,
$[N]$	vsebnost dušika,
f_N	koeficient aktivnosti dušika.
$[x_n]$	koncentracija elementa x_n
e_N^x	koeficienti interakcije.

Legirni elementi različno vplivajo na topnost dušika v tekočem stanju, in jih lahko razdelimo v dve skupini:

1. Elementi, ki dvigajo topnost dušika:
Ti, Zr, V, Nb, Cr, Ta, Mn, Mo, W
2. Elementi ki, znižujejo topnost dušika:
Cu, Sn, Sb, As, Co, Ni, Al, Si, P, B, C, N

Za prikaz vpliva elementov na topnost dušika, zlasti pri visoko-legiranih jeklih je zanimiv prikaz preko ogljikovega $C_{[eq]}$ oziroma kromovega ekvivalenta $Cr_{[eq]}$. Ta način omogoča univerzalen prikaz vpliva sestave jekla na topnost dušika pri različnih temperaturah.

Tabela 1. Koeficienti aktivnosti dušika in faktorji equivalence za C in Cr

Skupina a).	Ti	Zr	V	Nb	Cr	Ta	Mn	Mo	W
e_N^x	-0.93	-0.63	-0.098	-0.05	-0.048	-0.033	-0.024	-0.013	-0.002
$C_{[eq]}$	19.40	13.13	2.05	1.05	1.00	0.69	0.50	0.27	0.04

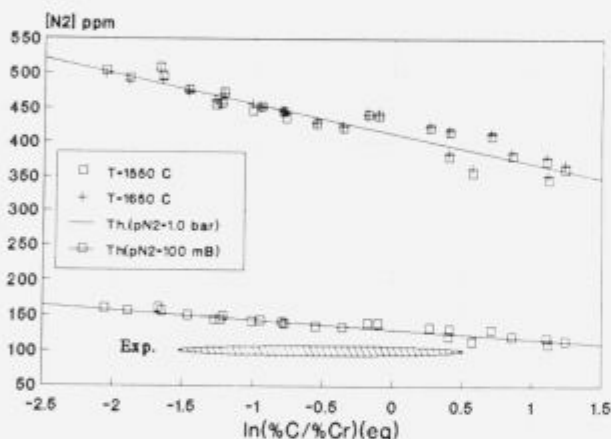
Skupina b).	Cu	Sn	Sb	As	Co	Ni
e_N^x	0.006	0.008	0.01	0.01	0.01	0.011
$C_{[eq]}$	0.051	0.068	0.085	0.085	0.085	0.093

Skupina b).	Al	Si	P	B	C	N
e_N^x	0.04	0.043	0.048	0.083	0.118	0.13
$C_{[eq]}$	0.339	0.364	0.407	0.703	1.0	1.102

Na **sliki 1** je prikazan primer izračuna topnosti dušika za 25 različnih vrst jekel iz proizvodnega programa Železarne Štore pri dveh različnih parcialnih tlakih dušika in dveh temperaturah 1550 in 1650°C.

Na levi strani slike 1 so razvrčena visoko legirana jekla s Cr, Mn in na desni strani nizko legirana in visoko-ogljivena jekla.

Max. topnost dušika



n02/n02

Slika 1. Odvisnost max. topnosti dušika od faktorja $C_{[eq]}/C_{[eq]}$ za 25 jekel iz proizvodnega programa Železarne Štore pri $p_{N_2} = 1$ oz. 0.1 bar in $T = 1550$ oz. 1650°C .

$C_{[eq]}$ in $C_{[eq]}$ sta izračunana na osnovi podatkov podanih v **tabeli 1**.

V realnih pogojih npr. pri izdelavi jekel v EOP je parcialni tlak v tki. *fazi oksidacije* p_{N_2} znatno nižji zato so tudi dejanske topnosti dušika v talini, kot je razvidno iz slike 3–4 krat nižje.

V trdnem stanju topnost dušika naglo pada in znaša v čistem železu:

- za δ -fazo:

$$\log\left(\frac{a_N^2}{p_{N_2}}\right) = -\frac{2660}{T} - 2.36 \quad (4)$$

$$a_{[N]} = 0.0112\% \text{ pri } T = 1539^\circ\text{C in } p_{N_2} = 1 \text{ bar}$$

- za γ -fazo:

$$\log\left(\frac{a_N^2}{p_{N_2}}\right) = -\frac{840}{T} - 3.864 \quad (5)$$

$$a_{[N]} = 0.0225\% \text{ pri } T = 1200^\circ\text{C in } p_{N_2} = 1 \text{ bar}$$

- za α -fazo:

$$\log\left(\frac{a_N^2}{p_{N_2}}\right) = -\frac{3160}{T} - 1.009 \quad (6)$$

$$a_{[N]} = 0.0140\% \text{ pri } T = 900^\circ\text{C in } p_{N_2} = 1 \text{ bar}$$

Seveda, dejanske vrednosti $[N]$ so odvisne od vsebnosti legiranih elementov in so v prisotnosti kroma (nad 15% Cr) lahko reda velikosti 1000 ppm celo v feritni osnovi.

3 Topnost dušika v jeklarskih žlindrah

V zadnjem času se velika pozornost posveča topnosti dušika v jeklarskih žlindrah, ker modelni izračuni kontrolnih algoritmov kažejo, da je poznavanje topnosti dušika v žlindrah izredno pomembno pri napovedi in kontroli dušika v talini.

Na tem mestu lahko le omenimo osnovno ugotovitev, da je poleg sestave žlindre in njene temperature odločilna za vsebnost dušika v talini stopnja dezoksidiranosti taline oziroma aktivnost kisika. Praktične ugotovitve so:

- čim bolj oksidativna je žlindra (tj. čim večja je vsebnost Fe-, Mn- oksidov) tem nižja je vsebnost dušika v žlindri (npr. LD-postopek),
- kapaciteta nitrída v žlindri:

$$C_{(N)}^* = \frac{(N)}{[N]} (a_{[O]})^{2/3}$$

- čim višja je temperatura in bazičnost žlindre, tem večja je vsebnost dušika v žlindri.

4 Legiranje jekel z dušikom

Jekla z namensko dodanim dušikom so relativno nova jekla, čeprav je postopek legiranja dušika s ferrolegurami, bogatih s dušikom že dalj časa poznan.

Gre predvsem za nove metode legiranja preko plinske faze pri tlakih nad 40 barov. Gre dejansko za HIGH-TECH materiale, ki imajo strogo določeno uporabo kot je naftna industrija, generatorji in naprave za ekologijo (odprava škodljivih primesi v termocentralah). Pri jeklih z visokim dušikom imamo opravka v glavnem z visoko legiranimi jekli, kajti prisotnost legiranih elementov po eni strani izboljšuje mehanske lastnosti po drugi strani pa povečuje topnost dušika.

Dve tehnologiji legiranja jekel s dušikom sta trenutno najbolj v ospredju:

1. Naduščenje preko plinske faze pri visokih tlakih,

2. Vpihovanje dušika v talino (gre predvsem za nerjavna jekla).

Zelo raziskano je področje in znane številne korelacije med vsebnostjo dušika in tlakom dušika ter kinetiko nadoščenja s plinskim dušikom za 30–100 tonske ponovce in nizko-legirana jekla.

5 Razdušičenje jekla v vakuumu

Pri nekaterih nerjavnih jeklih kot so superferitna jekla, prisotnost dušika povzroča krhkost, zato je zahteva, da bo vsebnost C+N pod kritično mejo. Številne raziskave o tehnologiji izdelave superferitnih jekel so pokazale, da ima na hitrost odprave dušika iz taline v vakuumu velik vpliv prisotnost kisika in žvepla, ki sta površinsko aktivna elementa.

Na splošno velja zakonitost, da je hitrost odprave dušika iz taline proporcionalna $[N]^2$:

$$-\frac{d[N]}{dt} = k_N \frac{A}{V} [N]^2 \quad (7)$$

pri čemer je: $k_N = f([O], [S])$

6 Zaključki

V kratkem prispevku so omenjene le osnovne značilnosti sodobnih trendov napovedih in kontrole dušika v jeklarski praksi. Dušik kot element nastopa v nekaterih primerih kot moteči element s številnimi tehnološkimi posledicami za kvaliteto jekla pogosto tudi storilnost konti-naprav in v drugih primerih pa je njegova prisotnost zaželena in nastopa kot legirni element.

Zlasti je pomembno na tem mestu poudariti nagli razvoj novih jekel s povečano vsebnostjo dušika.

7 Literatura

- ¹ Hutter U.: Electric Arc Furnace Bottom Bubbling, -Stirring, -Purging, Today's Exciting Challenge for Electric Arc Steelmakers, Radex-Rundschau, H.2/3 (1988) S. 551–565.
- ² Inoye R., H. Inoue, H. Suito: Partitions of Nitrogen and Sulfur between CaO – Al₂O₃ Melts and Liquid Iron, ISIJ International, Vol. 31 (1991), No. 12, pp. 1389–1395.
- ³ Harashima K., Sh. Mizoguchi, M. Matsuo, A. Kiyose: Rates of Nitrogen and Carbon Removal from Liquid Iron in Low Content Region under Reduced Pressures, ISIJ International, Vol. 32 (1992), No. 1, pp. 111–119.



IZDELUJE

- navadna konstrukcijska jekla
- drobnozrnata konstrukcijska jekla
- ogljična in legirana jekla
 - za poboljšanje
 - za cementacijo
- jekla za elektropločevino
- nerjavna jekla

**ELEKTRO PLOČEVINE
IN TRAKOVI**

**NERJAVNA
JEKLA**

**MIKROLEGIRANA
JEKLA**

**VISOKO OGLJIČNA
JEKLA za poboljšanje**

- toplo valjane pločevine, trakove ter lamele
- hladno valjane pločevine, široke in ozke trakove
- hladno oblikovane profile
- kovinske podboje za vrata
- izsekance

NUDIMO TUDI STORITVE:

- prevaljanje
- izsekevanje (štancanje)
- krojenje
- ravnanje
- toplotne obdelave pločevin



Simulacija djelovanja lijevno praša pomoću krivulja taljenja

Evaluation of Casting Powders by Means of Melting Curves

A. Ivančan, Poduzeće IRI Holding Željezara Sisak

J. Krajcar, Metalurški fakultet Sisak

Opisane su krivulje taljenja lijevno prašova za klasično i kontinuirano lijevanje u dostavljenom stanju i sa dodatkom do 20% korunda, šamota i njihove smjese. Razmatrane su mogućnosti simuliranja djelovanja praša pri lijevanju na temelju ponašanja pri taljenju. Prašovi za kontinuirano lijevanje se na taj način mogu pouzdano ocijeniti dok oni za klasično lijevanje, zbog reakcije čelika sa šamotom, samo približno.

Ključne besede: čelik, kontinuirano lijevanje, klasično lijevanje, lijevni praš, krivulje taljenja

The melting curves of casting powders for continuous and ingot casting in the as delivered state and with addition of alumina, fire clay and their mixture up to 20% are described. The possibility of the simulation of the powder action during casting on the base of the melting behavior is treated. The powders for continuous casting in this manner can be fully evaluated, but the ones for ingot casting, because of the reactions of molten steel with the refractories, only partially.

Key words: steel, continuous casting, ingot casting, casting powder, melting curves

1 Uvod

Ljevni praš tijekom lijevanja mijenja svoj sastav jer preuzima čestice suspendirane u čeliku različitog podrijetla. Pri klasičnom lijevanju zastupljene su čestice erodiranog vatrootalnog materijala i produkti dezoksidacije koji se prema primjenjenoj praksi dezoksidacije (Mn, Si, Al) sastoje pretežito od čestica korunda (Al_2O_3 uz različite udjele mulita ($3Al_2O_3 \times 2SiO_2$) i spesartina ($Al_2O_3 \times 3SiO_2 \times 3MnO$). Pri kontinuiranom lijevanju uz istu praksu dezoksidacije treba očekivati također produkte dezoksidacije (reoksidacije) iz Al_2O_3 uz udjele troske (iz lonca, razdjelnika i praša). Pri visokim dodacima aluminijske može se pretpostaviti da kao produkt dezoksidacije nastaje pretežno Al_2O_3 . Promjenom sastava mijenjaju se svojstva praša od kojih najvažniju ulogu glede njegova djelovanja između kokile i odljevka imaju interval taljenja i viskoznost. Budući da su ispitivanja u pogonu teško izvediva pokušalo se je dobiti neke korisne podatke simuliranjem procesa u laboratoriju, tako da su originalnom prašu davane različite količine šamota i korunda i uspoređivane krivulje taljenja. Dodatak šamota je trebao predstavljati erodirani šamotni odljevni materijal pri klasičnom lijevanju, a dodatak korunda produkte dezoksidacije aluminijske pri oba načina lijevanja. U ovom radu prikazani su dobiveni rezultati i diskutirana je njihova upotrebljivost u ocjeni djelovanja praša u pogonu.

2 Pokusi i rezultati

U planiranju pokusa najprije je trebalo odrediti udjele podataka, koji bi odgovarali količinama suspendiranih čestica u čeliku koje praš preuzima iz čelika tijekom lijevanja, a zatim usporediti krivulje taljenja i interpretirati razlike oblika krivulja bez podataka i sa dodacima.

2.1 Određivanje udjela podataka

Dodatak korunda je određivan iz ustanovljenih razlika u sadržaju aluminijske u uzorku uzetom pri lijevanju (kanalska proba) i u gotovim proizvodima (cijevima). Ustanovljeno je, naime, da je sadržaj aluminijske u cijevima manji nego u uzorku uzetom u početku lijevanja¹. Srednji sadržaj aluminijske u čeličnim cijevima iz niskougljičnih čelika je oko 0.035% a u početku lijevanja oko 0.040%. Tijekom lijevanja i skrućivanja u trosku iz praša prešlo je dakle 0.005% Al što preračunato na Al_2O_3 iznosi oko 0.01%. Potrošnja praša pri klasičnom lijevanju je oko 2 kg/t ili 0.2% ali tijekom lijevanja rastali se samo oko 30% i to predstavlja trosku koja na sebe preuzima nečistoće iz čelika. Udjel Al_2O_3 u troski je prema tome:

$$0.01/0.2 \cdot 0.3 = 0.16 \text{ odnosno } 16\%$$

Pri kontinuiranom lijevanju se troši također oko 0.06% praša (sve se rastali) pa se dobije isti udjel Al_2O_3 u prašu. Prema podacima iz literature za vrijeme lijevanja sadržaj Al_2O_3 poraste za 3 do 15%². To su orijentacijske vrijednosti koje se mogu znakovito mijenjati pa se u pokusima davalo 5, 10, 15, i 20% Al_2O_3 u prašove za kontinuirano i klasično lijevanje. Još složenije je procijeniti udjel šamota koji prelazi u rastaljeni praš pri klasičnom lijevanju, jer šamot reagira posebno sa manganom iz tekućeg čelika. Uspoređivanjem sastava naljepa praša na ingotima i originalnog praša ustanovljeno je, da je u naljepu sadržaj Al_2O_3 za 10 do 40% veći nego u prašu u dostavljenom stanju³. U svim pokusima davano je do 20% šamota ili mješavine šamota i korunda.

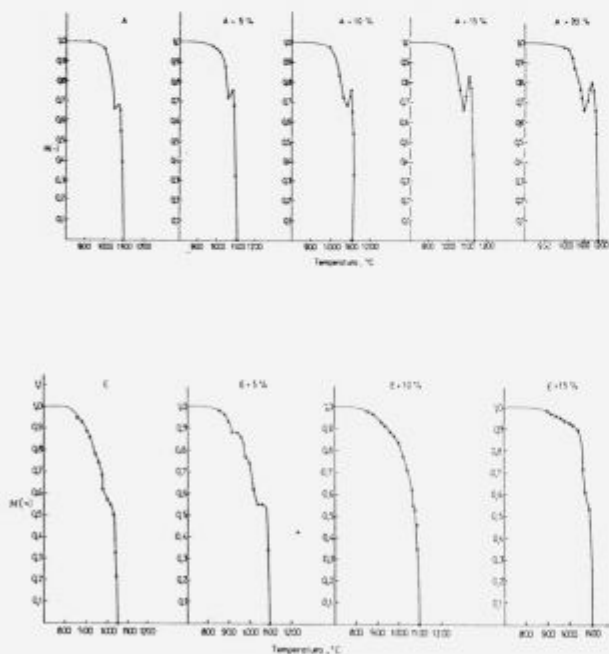
2.2 Rezultati

Za ispitivanje ponašanja ljevnih prahova pri taljenju korišten je mikroskop za taljenje Leitz i krivulje taljenja po metodi razvijenoj od T. Sakuyare i suradnika. Po toj metodi prati se smanjenje visine briketa u obliku valjčića, promjera i visine 6 mm prešanog iz ljevnog praha pri zagrijavanju do tališta. Ispitivana su dva praha za kontinuirano lijevanje (AiE) i tri praha za klasično lijevanje (a, b, c) i to bez dodataka i sa različitim udjelom korunda i šamota. Sastav ispitivanih ljevnih prahova prikazan je u **tablici 1**⁵.

Tabela 1. Kemijski sastav ispitivanih prahova (A, E za kontinuirano lijevanje; a, d, e za klasično lijevanje)

Kemijski sastav	Prah				
	A	E	a	d	e
	(%)				
C	6.65	16.00	24.75	21.24	20.49
SiO ₂	27.28	30.68	28.60	33.00	36.02
Al ₂ O ₃	9.65	7.35	20.90	23.60	17.48
CaO	26.35	19.23	4.76	2.19	5.39
MgO	0.76	3.97	1.40	2.37	1.16
Fe ₂ O ₃	3.18	2.38	4.79	6.38	8.78
K ₂ O	0.81	0.32	2.78	1.78	1.23
Na ₂ O	10.08	9.15	5.65	5.35	3.26
F	6.30	5.80	-	-	-
CaO/SiO ₂	0.96	0.63	0.16	0.06	0.15

Veličina zrna >90% ispod 0,125 mm



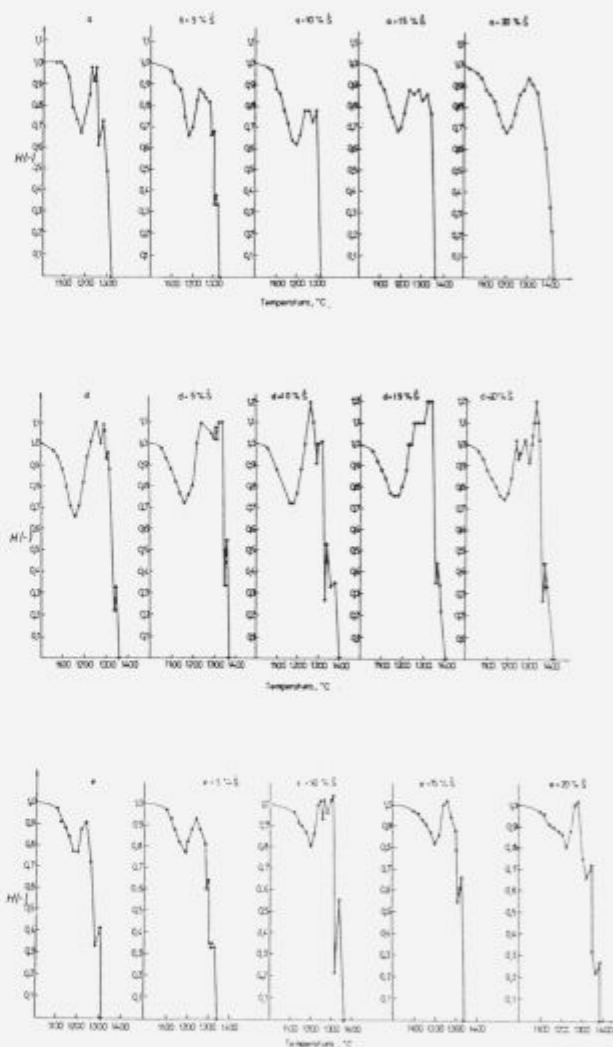
Slika 1. Krivulje taljenja ljevnih prahova A i E za kontinuirano lijevanje u dostavljenom stanju i sa dodatkom korunda.

Figure 1. Melting curves of the casting powder A and E for CC in the as delivered state and with addition of alumina.

Na **slici 1** prikazane su krivulje taljenja praha za kontinuirano lijevanje sa različitim dodatkom korunda. Iz slike se vidi da i sa većim dodatkom za oba praha raste talište

(temperatura na kojoj se uzorak rastali i razlije pa mu se visina približi nuli) i da je za prah A jače izražen vršak (pik) na krivulji prije rastaljenja. Sa 15% dodatka talište praha A povećava se za oko 30 K, a praha E oko 50 K također.

Utjecaj dodataka jače je izražen kod prahova za klasično lijevanje, kako se vidi na **slikama 2** (dodatak šamota) i **3** (dodatak smjese korunda i šamota). Dodatkom 15% šamota talište se povećava za 50 do 70 K, a znakovito se mijenja broj, oblik i visina vrškova u intervalu taljenja. Sa dodatkom smjese šamota i korunda promjene su manje izražene.

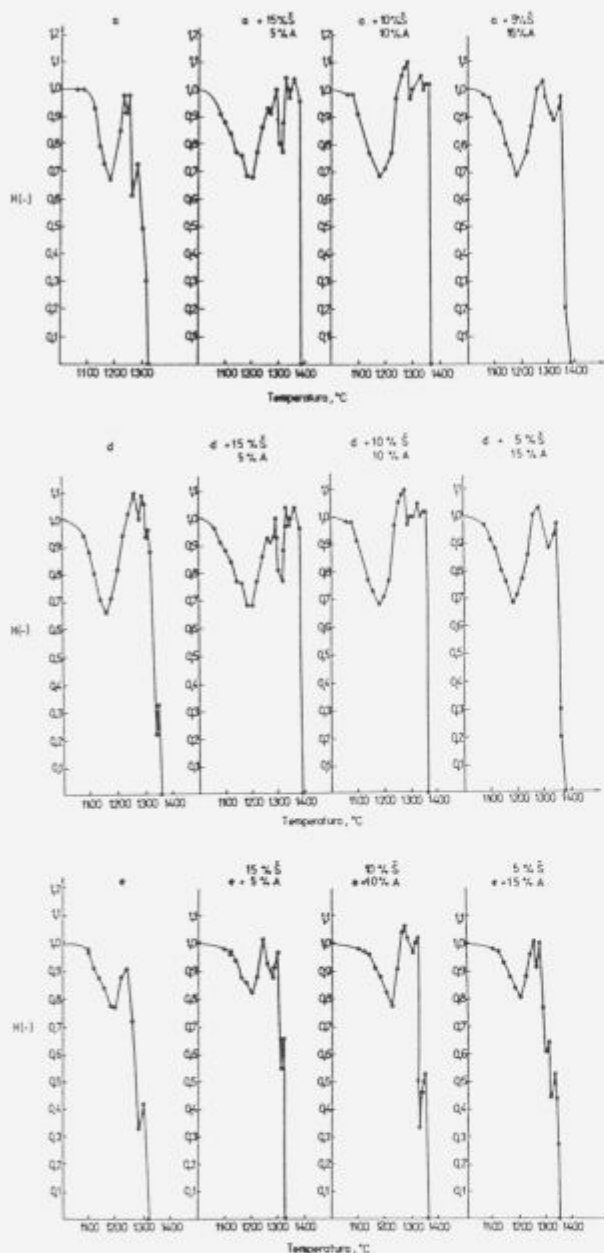


Slika 2. Krivulje taljenja ljevnih prahova a, d, e za kontinuirano lijevanje u dostavljenom stanju i sa dodatkom šamota.

Figure 2. Melting curves of the casting powders a, d, e for ingot casting in the as delivered state and with addition of fire clay.

Utjecaj dodataka na točke sinteriranja, mekšanja, taljenja i tečenja, određene na uobičajeni način na spomenutom mikroskopu, za tri spomenuta praha za klasično lijevanje prikazan je na **slici 4**, iz koje se još jasnije vidi da šamot i korund izazivaju manje promjene nego sam šamot.

Na EMA, napravljene su snimke rastaljenog briketa praha a, **slika 5**, bez dodataka (a) i sa dodatkom 20% šamota (b). Uspoređivanjem ovih dviju slika vidi se da rastaljeni



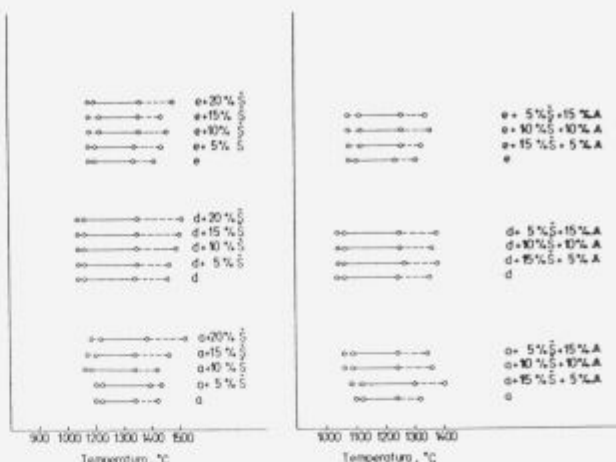
Slika 3. Krivulje taljenja lijevno prašova a, d, e za klasično lijevanje u dostavljenom stanju i sa dodatkom smjese šamota i korunda.

Figure 3. Melting curves of the casting powders a, d, e for ingot casting in the delivered state and with addition of a mixture of fire clay and alumina.

praš nije potpuno homogen, ali se ipak, prema očekivanju, vidi da je povišena koncentracija elemenata koji ulaze u sastav dodatka (Al, Si, O).

3 Analiza rezultata

U diskusiji postignutih rezultata obuhvatit će se dva osnovna problema: utjecaj promjene kemijskog sastava praša na svojstva taljenja i tečenja i mogućnost prenošenja postignutih rezultata na prilike u pogonu. *Najprije će se sažeti ono što je neprijeporno u svezi sa prvim pitanjem. Dodaci izazi-



Slika 4. Točke sinteriranja, mekšanja, taljenja i tečenja za tri praša za klasično lijevanje uz dodatak šamota (a) i smjese šamota i korunda (b).

Figure 4. The sintering, softening, melting and flow points for three powders for ingot casting with addition of fire clay (a) and a mixture of fire clay and alumina (b).

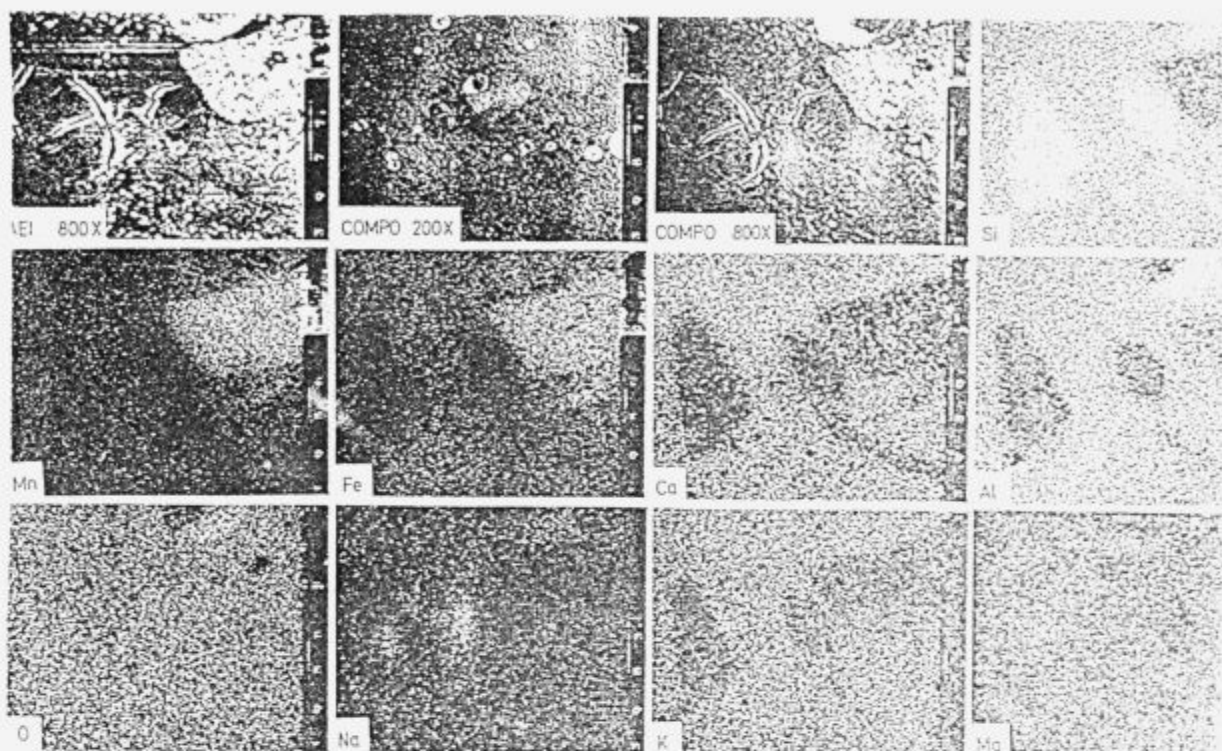
vaju manje promjene u ponašanju praškova za kontinuirano lijevanje nego onih za klasično lijevanje. Pojava vrškova (pikova) koji pokazuju ponovni porast visine uzorka na krivuljama taljenja označava nastajanje nove faze koje je pračeno sa povećanjem volumena⁶. To se može donekle tumačiti na osnovu ternarnih dijagrama CaO-Al₂O₃-SiO₂ u kojem se praškovi za kontinuirano lijevanje nalaze blizu stranice CaO-SiO₂ (niski sadržaj Al₂O₃) gdje nastaju faze sa niskim talištem, a praškovi za klasično lijevanje uz stranicu Al₂O₃-SiO₂, gdje se nalaze široka područja korunda i mulita sa visokim talištem. Na ternarnom dijagramu Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ se također vidi kako sa povišenjem Al₂O₃ uz stranicu Al₂O₃-SiO₂ talište se povećava. Manje promjene u ponašanju lijevno prašova za klasično lijevanje dobivene pri dodatku smjese šamota i korunda od onih pri dodatku samog šamota mogu se pojasniti također ternarnim dijagramom Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ iz kojeg se vidi da uz uobičajeni sadržaj Na₂O od 5 do 10% dodaci Al₂O₃ i SiO₂ djeluju suprotno.

Pouzdanija tumačenja promjene ponašanja prašova za kontinuirano lijevanje omogućuju novi pseudo ternarni dijagrami konstruirani posebno za te prašove: SiO₂(Al₂O₃, SiO₂ i slični), CaO' (CaO, MgO, MnO i slični) i NaF^{7,8}. U takvim su dijagramima unijete crte istog tališta i iste viskoznosti za veliki broj komercijalnih lijevno prašova koji se sada primjenjuju u Zapadnoj Europi.

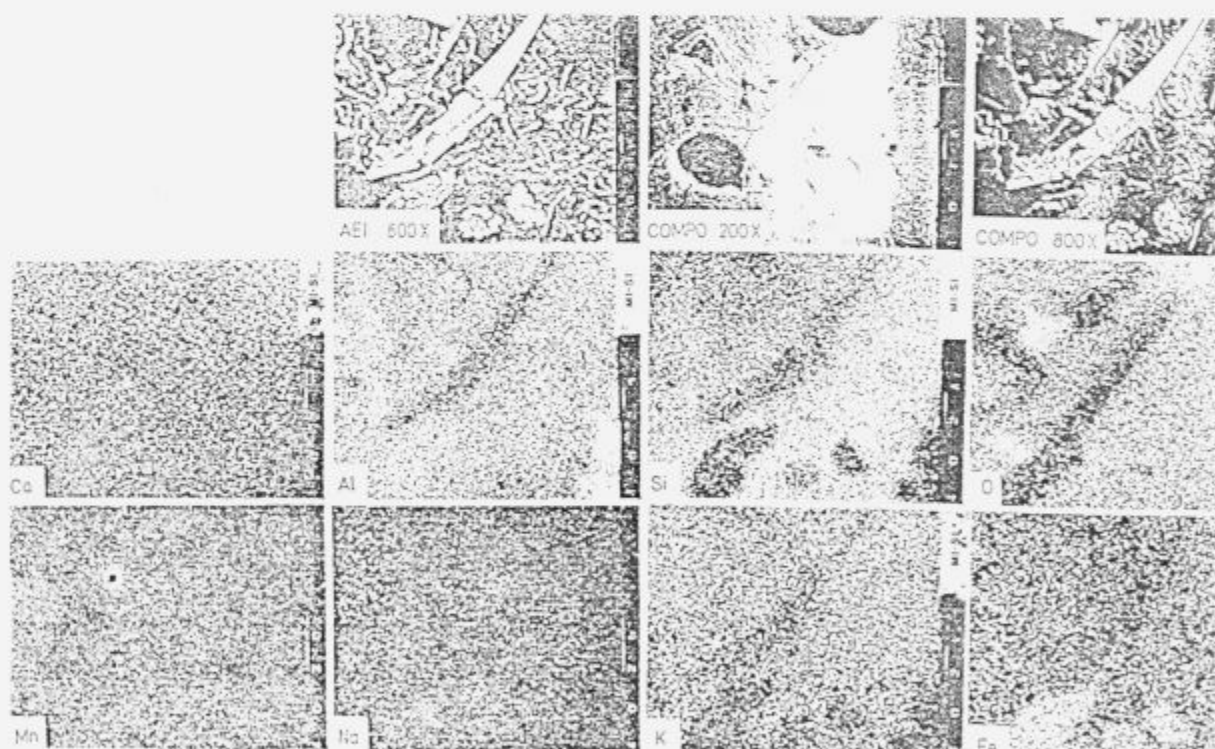
Makroskopska nehomogenost staljenog uzorka sa slike 5 proizlazi iz neravnomjernog taljenja i nepotpune asimilacije dodatka. To potvrđuju i podaci iz literature^{9,10} prema kojima do potpune asimilacije korunda ne dolazi bez obzira na interval taljenja. Ovdje treba istaći pojavu da karakteristične rendgenske snimke pokazuju više koncentracije kalija nego natrija suprotno očekivanju, što se nije uspjelo pojasniti.

Visok udjel kristalinskih faza očituje se, kako je poznato, naglim porastom viskoznosti na krivulji temperatura-viskoznost i u širim intervalima taljenja, te pojavom vrškova odnosno njihovog povećanja na krivuljama taljenja.

Sada će se pokušati odgovoriti na drugo pitanje tj. da li se pračenjem krivulja taljenja može predvidjeti ponašanje praša u pogonu. Da se može dati valjani odgovor na ovo



a)



b)

Slika 5. Površina uzorka rastaljenog praha a u slikama apsorbiranih (AEI) i odbijenih elektrona (COMPO) i karakteristični rendgenski snimci nekih elemenata iz sastava praha, slikana na EMA-JEOL-50A bez dodatka (a) i sa dodatkom 20% šamota (b).

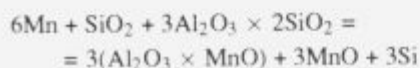
Figure 5. The surface of the molten sample of powder a in AEI and COMPO with characteristic X-ray images of some element composing the powder (scanning EMA-JEOL-50A) without addition (a) and with addition of 20% fire clay (b).

pitanje treba se najprije podsjetiti da se od ljevnih prahova pored ostalog zahtjeva podmazivanje i preuzimanje uključaka. Interpretacijom krivulja taljenja može se dobiti uvid u sposobnost praha za obavljanje tih funkcija koje su i međusobno povezane. Naime, sposobnost podmazivanja određena je viskoznošću, a viskoznost na određenoj temperaturi zavisi od kemijskog sastava i od strukture točke iz praha tj. da li je ona homogena ili ima neasimiliranih ili kristaliziranih čestica. Uviđena je zavisnost između bazičnosti i temperature taljenja i kristalizacije². Analogija tijekom krivulja viskoznosti i taljenja je primjećena, ali još nije objašnjena. U potpuno rastaljenom prahu viskoznost je, posebno za prahove za kontinuirano lijevanje praktički konstantna i ne mijenja se značajno sa temperaturom sve do početka skrućivanja (krivulje viskoznosti se obično određuju pri hlađenju praha) kad viskoznost počne rasti. Nagli porast, prema podacima iz literature, označava krućivanje uz nastajanje kristalnih faza, a blagi porast skrućivanje staklaste faze¹¹. Ispitivanja u pogonu su pokazala da obično bolje podmazuju staklaste troske i takve se traže za sprečavanje naljepa¹². Prahovi sa blagim porastom viskoznosti daju krivulju taljenja sa ravnomjernim tijekom, a prahovi sa strmim porastom krivulje daju krivulje taljenja sa vrškovima ili stepenicama. Tu porast Al_2O_3 može biti čak koristan. Međutim za lijevanje peritetskih čelika pokazali su se boljim prahovi visoke bazičnosti sa visokim indeksom kristalizacije jer je kod njih važnija toplinska izolacija nego sklonost k naljepljivanju². Tu, za sada još pretpostavku, uskoro će se pokušati dokazati. Polazeći od toga, može se predvidjeti da prah čija krivulja taljenja sa dodacima trpi značajnije promjene u neravnomjernosti tijekom, u porastu i pojavi novih vrškova, slabije će podmazivati i primati uključke nego prah sa ravnomjernom krivuljom taljenja koja se sa dodacima malo mijenja.

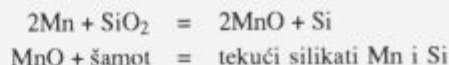
Tu mogu načelno nastupiti tri slučaja. Prvo, krivulja taljenja se uopće ne mijenja (što je vrlo rijetko), time se ne mijenja ni viskoznost ni sposobnost podmazivanja. Drugo, ako krivulja taljenja praha sa dodacima zadržava uglavnom onaj oblik koji ima za prah bez dodatka (bez vrškova i zastoja), a da se poveća samo točka tečenja, tada treba očekivati da će se viskoznost praha nekoliko povećati, ali samo na relativnoj niskoj temperaturi (praksa pokazuje da iznad $1150^\circ C$ svi komercijalni praškovi za kontinuirano lijevanje imaju praktički iste vrijednosti viskoznosti). Treće, ako se na krivulji taljenja sa dodacima mijenja ne samo točka tečenja već se pojave i nepravilnosti u njenom tijeku može se očekivati ograničenje sposobnosti podmazivanja, što mora rezultirati u većem broju površinskih grešaka. Čelici sa velikom kontrakcijom volumena predstavljaju izuzetak.

Iz svega izloženog proizlazi da se promatranjem krivulja taljenja može sa visokim stupnjem sigurnosti prognozirati koji će prah biti pogodniji za lijevanje. Zato bi trebalo uzimati u obzir ne samo promjene koje simuliraju produkte dezoksidacije i troske već i sredstva koja se primjenjuju u sekundarnoj rafinaciji (CaSi i dr.).

Složenija je svakako ocjena praha za klasično lijevanje, gdje značajni udjel egzogenih uključaka predstavljaju čestice šamota i troske. Dodatkom šamota u originalni prah, naime, ne može se simulirati razaranje šamota pri lijevanju jer ovdje sudjeluju i komponente i čelika. Poznato je naime da mangan reagira sa odljevnim šamotnim vatrostalnim materijalom prema³:



ali je moguće:



Prema tome ocjena ponašanja praha za klasično lijevanje dodavanjem šamota odnosno šamota i korunda je nesigurnija, ali ipak može dati uvid u promjenu ponašanja praha sa promjenom sastava. Neasimilirani uključci pojavljuju se na površini ingota kao dobro poznati "šamot" i "troska"¹⁵.

Lijevo prahovi za klasično lijevanje predstavljaju sve manji interes, pa umjesto njihovog ispitivanja bi trebalo više pažnje posvetiti granulatima¹³ i prahovima koji sprečavaju reoksidaciju¹⁴.

4 Zaključak

Pri lijevanju čelika dolazi do promjene sastava troske lijevnog praha, zbog preuzimanja produkata dezoksidacije i drugih suspendiranih čestica. Promjene u sastavu uzrokuju i promjene u fizikalnim svojstvima (tečenje, viskoznost), time i u djelovanju lijevnog praha. Uspoređivanje ponašanja pri taljenju praha bez dodataka i sa odgovarajućim dodacima pomoću krivulja taljenja može se predvidjeti njegovo djelovanje.

Prah čija se krivulja taljenja sa dodacima ne mijenja, ili se vrlo malo mijenja, zadržat će svoju funkciju tijekom lijevanja, dok prah sa velikim promjenama krivulje taljenja će se kvariti.

Ovdje su izučavane krivulje taljenja sa dodacima korunda i šamota, trebalo bi proširiti ispitivanje drugim dodacima koji mogu simulirati suspendirane čestice u čeliku i nakon sekundarne rafinacije.

Potrebno je također ustanoviti povezanost krivulja taljenja, skrućivanja (kristalizacije) i viskoznosti da bi se pouzdanije mogle prognozirati promjene djelovanja praha pri lijevanju.

5 Literatura

- 1 Podaci laboratorija za plinove istraživačkog razvojnog instituta Sisak (Odredili i sredili: N. Hrvatov i Š. Gregurić)
- 2 J. Sardemann, H. Schrewe: Einfluss des Giesspulvers auf die Rissbildung beim Stranggießen von Brammen; Stahl und Eisen 111 (1991) 11, 39–46
- 3 J. Krajcar, Ž. Kendi, A. Ivančan, D. Vuković, V. Ferketić: Uzroci površinskih grešaka i mogućnost poboljšanja površine ingota za bešavne cijevi; Metalurgija 31 (1992) 1, 35–41
- 4 T. Sakuyara, T. Emi, K. Emoto, T. Koshikawa: Influence of melting characteristic of mold powders on the surface quality of slabs continuous cast at high withdrawal rates; Mnesmann CC Conference, Düsseldorf 1980, Proceedings Workshop session 297–310
- 5 A. Ivančan: Ponašanje ljevnih prahova pri zagrijavanju i taljenju; magistarski rad, Metalurški fakultet u Sisku, Sveučilište u Zagrebu, 1990
- 6 S. Krauss: Wirkmechanismen und Bewertungsmöglichkeiten von Giesspulvern für das Stranggießen von Stahl, Dissertation B, Bergakademie Freiberg 1989
- 7 K. Mills: The physical properties of casting powders — Part 1 a Scheme to represent chemical compositions of powders; Ironmaking and Steelmaking 15 (1988) 4, 175–180
- 8 P. Grieveson, S. Bagha, N. Machingawuta, K. Lidell, K.C. Mills: Physical properties of casting powders — Part 2 The mineralogical constitution of slags formed by powders; Ironmaking and Steelmaking 15 (1988) 4, 181–186

- ⁹ T.D. Thoung, K.W. Lange: Aufschmelzende Wirkung handelsüblicher Giesspulver; Stahl und Eisen 106 (1986) 10, 589-590
- ¹⁰ P. Riboud, M. Larreq (IRSID): Lubrification et transferts de chaleur dans la lingotiere de coulée continue; Revue de Metallurgie-CIT, Janvier 1981, 29-44
- ¹¹ T. Yamamoto, M. Tokuda, H. Tomono, S. Tsujita, A. Koyama: A new oscillating-plate type viscosimeter for casting powder evaluation; The Sumitomo Search No. 37, nov. 1988, 105-112
- ¹² J. Mancini, J.N. Pontoire, P. Rambour, R.I. Roux: Suppression des percées par collage á la coulée continue d'Unimetal Rehon; Revue de metallurgie 83 (1986) 8-9, 623-627
- ¹³ H.I. Eitel: Entwicklung und Produktion von Giesspulvergranulat mittels Sprühtrocknungsverfahren; Stahl und Eisen 111 (1991) 6, 55-60
- ¹⁴ P. Hammerschmid, D. Janke: Untersuchungen zur Entwicklung reoxidationsfreier Giesspulver; Stahl und Eisen 111 (1991) 9, 97-100
- ¹⁵ J. Krajcar, R. Dmitrović, A. Iharoš, Vj. Novosel-Radović, A. Ivančan, V. Đuričić: Površinski uključci na ingotima i na cijevima; Metalurgija, 30 (1991) 1/2, 39-46

Razvoj nove tehnologije "HKL" za litje drobnih palic nekonvencionalnih presekov

Development of New "HCC" Technology for Casting Rods of Small Nonconventional Sections

J. Rodič, K. Habijan, MIL-PP d.o.o. Ljubljana, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

A. Rodič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

Formsteliti trapeznih, paralelogramskih in drugih posebnih presekov dopolnjujejo standardni asortiment stelitov za potrebe žagarstva v lesni industriji. Novost predstavlja razvoj HKL tehnologije za te proizvode, ki so bili doslej proizvajani samo po PM tehnologiji.

Stelitirane žage izpodrivajo tudi trdokovinske in stelitiranje predstavlja napredek, ki odloča o produktivnosti in kakovosti na področju žagarstva, uveljavlja pa se tudi pri drugih orodjih.

Raziskave za razvoj nove tehnologije kažejo, da je dosežena stopnja, ki omogoča proizvodnjo formstelitov z ustrezno zanesljivo kakovostjo.

Ključne besede: kobaltove zlitine, stelitiranje, žage, lesna industrija

Shaped stellites of trapezoid, parallelogram and other special sections complete the standard assortment of stellites for manufacturing the wood-cuttings saws. The novelty is the new developed HCC technology for such semiproducts which were manufactured only by PM technology till now. Stellite-tipped saws are ousting the hardmetal saws, and the stellite tipping represents a progress which determines the productivity and the quality in sawing and it becomes valued also for other tools.

Research and development of the new technology shows that the stage is achieved which enables the manufacturing of shaped stellites with a suitable reliable quality.

Key words: cobalt base alloys, stellite tipping, saws, wood cutting industry

1 Uvod

Razvoju horizontalnega kontinuirnega litja¹ drobnih palic nekonvencionalnih presekov pripisujemo obetajoče perspektive, čeprav je še na začetni stopnji oblikovanja idej in preizkušanja prototipnih izdelkov.

Realizacija naše nove ideje tehnološkega razvoja na specifičnem področju proizvodnje t.im. formstelitov za posebno tehniko stelitiranja žag v lesni industriji je že v fazi promocije prvih izdelkov na evropskem tržišču in naše ambicije niso skromne.

Razvojni cilji so jasno opredeljeni, proizvodi so po asortimentu in kakovosti natančno določeni in po količinah potrošnje dokaj dobro poznani.

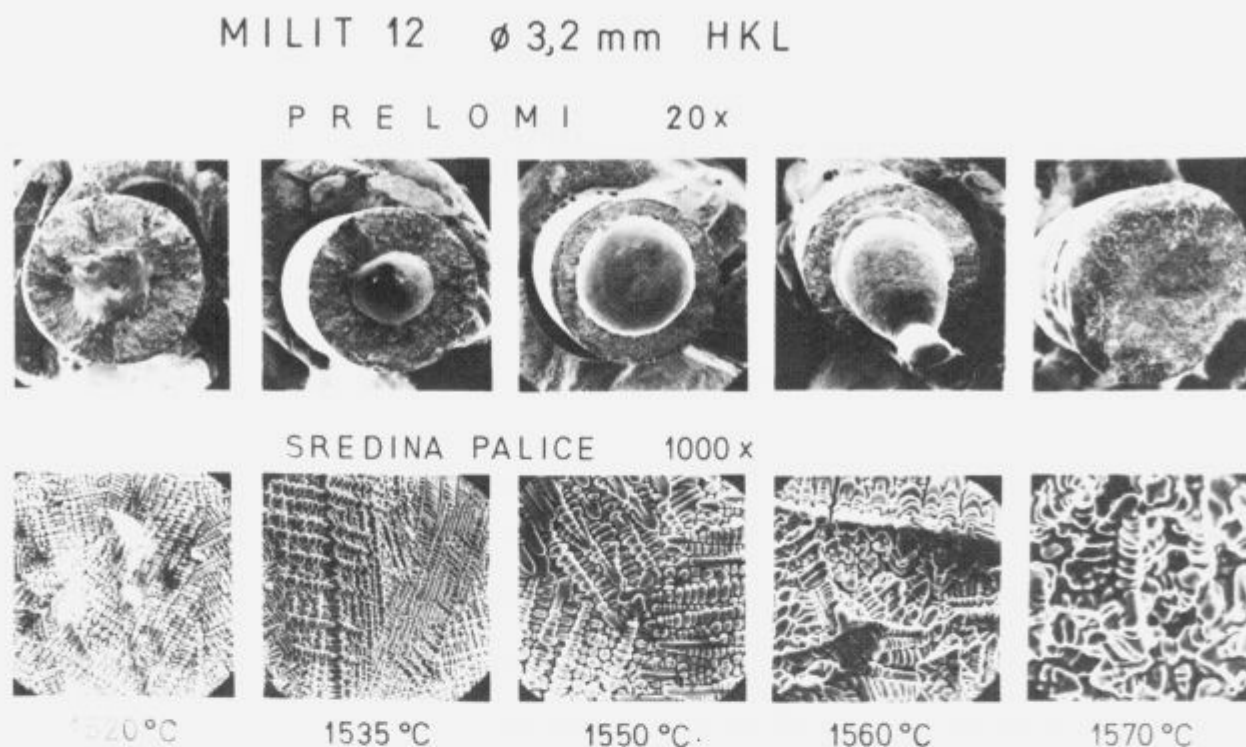
Doslej samo en proizvajalec oskrbuje celoten svetovni trg s formsteliti, izdelanimi po "PM"-tehnologiji sintranih prahov. Ti proizvodi so res vrhunske kakovosti, njihova izredno visoka cena pa že zaviralno vpliva na razširjanje sicer že močno uveljavljene ISEL-jeve tehnike stelitiranja žag². Nova, povsem drugačna tehnologija za proizvodnjo teh specialnih izdelkov predstavlja svežo idejo in ob situaciji na svetovnem trgu poseben izziv.

Ko smo prvič objavili vest o našem razvoju HKL-formstelitov¹, ki naj bi na tržišču dopolnili in delno nadomestili asortiment PM-formstelitov, je bila naša ideja kontinuirnega litja drobnih palic nekonvencionalnih presekov izvira in na svetovnem trgu še ni bilo nobenega ponudnika tovrstnih proizvodov. Na to objavljeno idejo ni bilo

posebnega odziva, ko pa smo v sredini leta 1992 razposlali že večje probne količine naših HKL-formstelitov z našo znamko "FORMMILIT" izbranim porabnikom v Franciji, Avstriji, Italiji in Švici na preizkušanje, smo videli, kako hitro se po svetu razširi vest o pojavu novega proizvoda in novega ponudnika ter kako hitro in agresivno reagirajo konkurenti. Znani proizvajalec stelitov je takoj ponudil svoje HKL-formstelite, čeprav ob ponudbah še ni predstavljal svojih proizvodov. Ne dvomimo v sposobnosti in izkušnje naših konkurentov in v kratkem se bodo pojavili tudi proizvodi. Začela se je trda tekma, v kateri imamo na startu rahlo prednost, ker so naši formsteliti že v uporabi, ker imamo litje že osvojeno do take stopnje, da se lahko hitro odzovemo povpraševanju tržišča in ker je naša HKL naprava modernejša od konkurentove. Predvsem pa si iz dosedanjih poslovnih stikov obetamo pomembne in trdne tržne povezave, kar zna biti celo odločilno.

Konkurenčna sposobnost, o kateri odloča čas, hitrost nadaljnjega razvoja, reagiranje na konkurenčne pritiske, taktika in trdnost tržnih povezav ter cenovna politika, bo za nas huda preizkušnja v tekmi konkurentov, ki smo jo sami, četudi nenamerno, tako ostro izžvali.

Odprto je vprašanje, kako se bomo, kot neizkušeni novinci znašli pri uveljavljanju novih proizvodov v odprti razvojni konkurenci na tržišču, ki sprejme nov proizvod le, če je bistveno cenejši ob vsaj enaki ali boljši in zanesljivejši kakovosti od obstoječega.



Slika 1. Primer strjevalne makro in mikrostrukture v odvisnosti od temperature litja pri določenih parametrih HKL.
Figure 1. Example of as solidified macro and microstructure depending on the casting temperature at determined HCC parameters.
MILIT 12 ϕ 3.2 mm HCC, Fracture surfaces 20 \times , Center of rod 1000 \times .

Z optimizmom nas navdajajo dosednji uspehi v zelo težkih okoliščinah in kar nekaj partnerskih odnosov s firmami, ki imajo na tržišču zelo pomemben vpliv.

Največ skrbi nam povzroča naša finančna nemoč pri investiranju v promocijo in hiter — učinkovit razvoj prav v tako odločilnem času.

To je predstavitev edinstvenega izziva samega, da pa bi lahko predstavili razvoj tehnologije in zahtevano kakovost novih proizvodov, se moramo seznaniti z razvojem stelitiranja žag in uporabe formstelitov.

2 Stelitiranje

Ročno navarjanje kobaltove zlitine na zobe žag — "stelitiranje" — je po svojih ugodnih učinkih že dolgo poznano, vendar se zaradi strokovno zahtevnega in zamudnega dela ob slabem izkoristku drage zlitine ter zahtevnem, zamudnem in dragem brušenju ni moglo uveljaviti¹.

Šele specializirani stroji (za stelitiranje, egaliziranje — stransko brušenje in ostrenje vseh vrst žag) so omogočili pravi razmah nove tehnike^{2,3,4}. Nastopajo področni servisni centri za vzdrževanje in obnovo žag, pa tudi vsi pomembni proizvajalci žag vse bolj ponujajo stelitirane žage kot nov perspektiven proizvod, ki zamenjuje tudi žage s trdokovinskimi zobmi^{1,5}. Samo trije proizvajalci teh strojev kontrolirajo svetovno tržišče (ISELI, Švica 60% — VOLLMER, Nemčija 30% — ALLIGATOR, Francija 10%)⁶. Ta razvoj je prinesel visoko produktivnost, zniževanje stroškov in vrhunsko kakovost žaganja, tako da uporaba te celovite tehnike postaja neizogiben pogoj za današnjo konkurenčnost žagarstva.

Za strojno stelitiranje sta se uveljavili dve bistveno različni tehniki¹:

- *Navarjanje zob s TIG ali s plazmo:* (ALLIGATOR in VOLLMER) Pri tem postopku avtomat stroja obda zob žage s sestavljivo bakreno kokilo. Kot dodajni material uporabljamo 4 m dolge palice stelita standardne dimenzije ϕ 3.2 mm. (Doslej smo se z izvozom stelitov za to tehniko že uveljavili v osmih evropskih državah). Prvič se stelitiran zob vsestransko brusi, nato pa se v toku uporabe večkrat (10–30 \times) prebrusi samo cepilni in eventualno popravi hrbtni prosti kot.
- *Uporovno navarjanje se izvaja v dveh variantah*
 - z vertikalnim avtomatskim podajanjem okroglih ali trapeznih palic (ISELI-patent) in
 - s horizontalnim ročnim podajanjem okroglih ali paralelogramskih palic (ISELI in VOLLMER).

Prednost uporabe formstelitov se izkaže pri brušenju, ker se čas brušenja skrajša do 60% in zmanjša poraba brusnih plošč. Manjša je tudi poraba stelita.

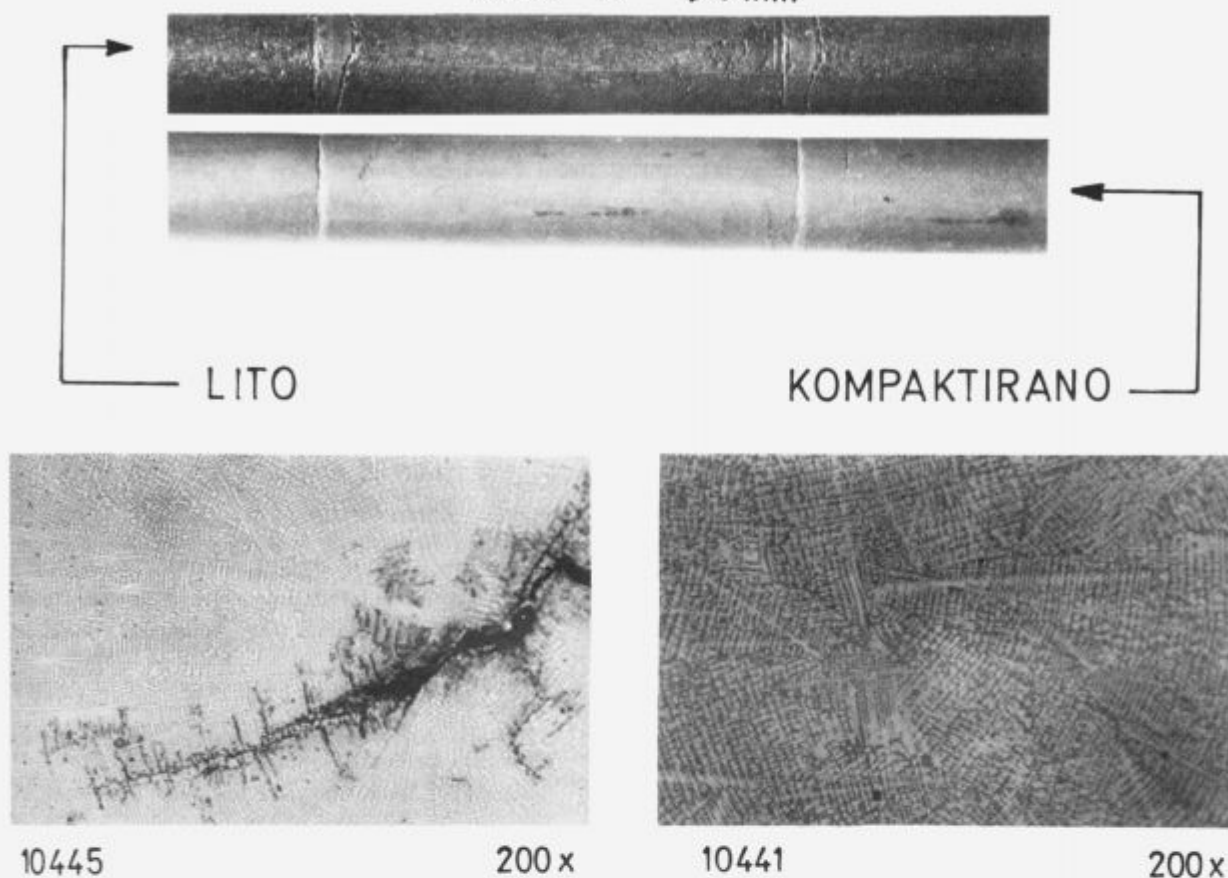
Nosilec tehnologije z uporabo formstelitov in lastnik patentov je švicarska firma ISELI, ki obvladuje tudi velik del prodaje formstelitov. S to firmo dobro sodelujemo, dogovarjamo se o dolgoročnih povezavah in načrtujemo nekatere nove oblike formstelitov.

Ni namen tega prispevka, da bi podrobneje utemeljevali pomen stelitiranja in že dokazane prednosti stelitiranih žag tudi v primerjavi s trdokovinskimi¹.

3 Raziskave in razvoj

Naš razvoj tehnologije kontinuirnega litja drobnih okroglih palic z optimiranjem parametrov litja (temperatura, hitrost litja, dolžina in frekvenca korakov, oblika ciklov itd.) smo

MILIT 12 \varnothing 5 mm



Slika 2. Primer učinkov zgoščevanja makrostrukture HKL palic.
Figure 2. Example of effective densification of macrostructure in HCC rods.

že publicirali s članki, predavanji in poročili raziskovalnih nalog.

Veliko pozornost smo usmerili k raziskavam procesov strjevanja oziroma optimiranju modelov kristalizacije, kar naj ilustrira primer na **sliki 1**.

Podobne raziskave nas še čakajo pri študiju in razvoju optimalnega strjevanja posameznih nekonvencionalnih — trapeznih, paralelogramskih, trikotnih ali posebnih segmentnih presekov.

Glavni dosežek, ki nam odpira posebne možnosti in omogoča učinkovito fleksibilnost v nadaljnjem razvoju je v tem, da smo našli rešitev domače izdelave specialnih kokil, pri čemer moramo poudariti, da izdelava kokile iz legiranega bakra z natančnim posebnim presekom in majhno koničnostjo ni lahka naloga.

Potrebne spremljajoče adaptacije na HKL-progi so tudi rešene in tehnologija litja je že uspešno preizkušena s količinami več sto kilogramov formstelitov štirih tipičnih dimenzij. Na zahteve po novih oblikah proizvodov se lahko zelo hitro odzovemo, kar je izredno pomembno!

Da bi razvili vsestransko konkurenčen in kakovostno zanesljiv proizvod, je treba zagotoviti

- optimalne lastnosti zlitine
- ustrezno površino palic in
- zdravo notranjost palic brez napak, poroznosti in lunkejev

Pri tem pa mora biti za uveljavitev na tržišču nov proizvod bistveno cenejši od sedanjega.

Ob dosedanji proizvodnji komercialnih okroglih stelitov za uporabo v lesni industriji smo ob sodelovanju z znanimi uporabniki in specializiranimi proizvajalci žag že optimirali *namensko kemijsko sestavo stelita 12*, ki zagotavlja določene pričakovane lastnosti. Razvoj optimiranja seveda ni nikoli končan.

Optimiranje *površine palic* s parametri HKL in zagotavljanjem globine sledov koračnega postopka pod 0.1 mm¹ ni zadostno zaradi estetskega kriterija konkurenčnosti izdelka. PM-formsteliti, ki so sedaj na tržišču, imajo lepo gladko površino in sledovi koračnega postopka litja bi HKL-formstelite potisnili z izgledom površine palic v podrejen položaj. Zato smo morali razviti brušenje, ki pa ob nemagnetnosti zlitine in zahtevani dolžini tankih palic posebnega preseka ni lahko rešljiv problem. V glavnem smo postopek brušenja s partnerji osvojili z namenom, da bi ga kasneje po ustrezni uveljavitvi HKL-formstelitov postopoma opustili, saj je tehnično povsem brez pomena in nepotreben strošek proizvodnje. Na eni ploskvi se površina pri uporovnem navarjanju natali, na vseh drugih ploskvah pa se po stelitiranju brus!

Odločilnega pomena pa je notranja kakovost palic, ki ne smejo imeti notranje poroznosti in ostankov lunkejev iz dveh razlogov:

- ker pri večkratnem (10–30 ×) ostrenju stelitiranih

zob napake pridejo na površino in lahko povzročajo luščenje in zato

- ker konkurenčni proizvod izdelan po PM-tehnologiji takih napak nima.

Brezpogojno mora biti po tržnih zakonih konkurenčnosti nov proizvod, tako kot obstoječi, absolutno brez notranjih napak poroznosti, pa če je to potrebno ali ne. Zagotavljanje zgoščevanja makrostrukture rešujemo z raziskavami v dveh smereh, s postopkom termomehanskega kompaktiranja in s postopkom vročega izostatskega stiskanja. Iz razumljivih razlogov obeh postopkov ne želimo podrobneje razlagati, zagotavljali pa bomo popolno zanesljivost brez notranjih napak, kar potrjuje primer na **sliki 2**.

Prepričani smo, da bomo s sistematičnimi in intenzivnimi raziskavami za optimiranje livnih parametrov dosegli takšno zanesljivost optimalnega strjevanja, da bomo lahko kasneje v pretežni meri kompaktiranje v tehnološkem procesu opustili, vendar šele po zadovoljivi uveljavitvi HKL formstelitov z zaupanjem in soglasjem uporabnikov. To pa nam bo takrat zelo dobrodošla možnost nadaljnje pocenitve proizvodov, ki bo za vzdrževanje konkurenčnosti prav gotovo potrebna.

4 Zaključek

Dobri poznavalci ocenjujejo današnjo svetovno potrošnjo formstelitov na nivoju 10 ton letno². Če nam bodo uspele zastavljene mednarodne kooperacije za uveljavitev novih proizvodov na tržišču, izgleda realno dosegljiv cilj, da bi pokrivali s plasmanom formstelitov iz naše proizvodnje približno eno četrtno svetovnih potreb. Pri tem pa računamo, da bi novi proizvodi po cenejši tehnološki poti

odprli povečanje potrošnje formstelitov, pri čemer naj bi se naš delež postopoma povečeval.

Priznavamo, da je za take specialne izdelke postavitev tega razvojnega cilja zelo smela, zavedamo pa se tudi, da brez smelega agresivnosti ni vstopa na svetovno tržišče.

Plasman formstelitov, kot vrhunskih specialnih proizvodov, bi močno utrdil tudi naš položaj na tržišču pri plasmanu konvencionalnih stelitov za lesno industrijo. Rezultati razvojnih raziskav kažejo, da smo za redno proizvodnjo na tem specializiranem področju povsem pripravljeni, konkurenčno sposobnost pa bomo gradili na zanesljivi kakovosti, ki jo bomo vzdrževali z nadaljevanjem programa usmerjenih raziskav.

Čas bo v kratkem pokazal stopnjo realnosti naših načrtov, če pa bi nas konkurenca iz kakršnega koli vzroka strla, se bomo morali preorientirati, bogatejši za dragoceno izkušnjo.

5 Literatura

- ¹ Rodič J.: Kobaltove zlitine v lesni inudstriji / Cobalt Base Alloys in Woodcutting Industry. Železarski zbornik 25 (1991) 4 str. 127-138
- ² ISEL — privatne informacije / Private communications
- ³ VOLLMER — prospekti: Das Stelitieren und Schärfen von Sägezahnspitzen
- ⁴ ALLIGATOR — privatne informacije / Private communications
- ⁵ STN — W. Niggel: Priporočila za stelitiranje žag / Recommendation for stellite tipping of saws
- ⁶ Schmaus H.: Stelitieren von Kreissägen, Bandsägen, Gattersägen, Winterseminar für die Sägeindustrie, Rosenheim 15.1.1992

Osvajanje izdelave verig iz nerjavnih jekel

Chain Production from Stainless Steel

F. Legat, Veriga Lesce, Lesce

A. Lagoja, Železarna Jesenice, Jesenice

Kvalitetne verige za dvigala in transporterje za kemično industrijo po DIN 5684 in DIN 5687 so izdelane iz nerjavnih jekel. Podane so lastnosti superferitnih avstenitnih in martenzitnih nerjavnih jekel in primerjava uporabnosti za te namene ob upoštevanju cene posameznih vrst jekel in proizvodnih stroškov zaradi različnih tehnologij oblikovanja in varjenja verig.

Ključne besede: verige, superferitna, avstenitna, martenzitna nerjavna jekla, umerjanje

For high tensile steel chains for hoists, conveyors after DIN 5684, DIN 5687 and other chains for chemical industry stainless steels are used. The price of steels and production costs are very important, therefore we have to know which basic material must be used: superferritic stainless steel or austenitic stainless steel.

Key words: chains, superferritic, austenitic, martenzitic stainless steels, welding

1 Uvod

Ker imajo verige kot končni proizvod v bistvu nosilne in prenosne funkcije, je potrebno pri zahtevah za jekla za verige navesti trdnostne lastnosti. Pri tem moramo upoštevati, da verig ne uporabljamo le pri sobni temperaturi, temveč tudi v mrazu in pri povišanih temperaturah ter da ni obremenitev le statična, temveč tudi udarna ali nihajoča. Zaradi tega pride do posebnih zahtev za trdnostne lastnosti jekel.

Višina zahtevanih lastnosti se ravna po vrsti verige. Verige brez posebnih kvalitetnih zahtev uporabljamo tam, kjer predvidevamo nizke obratovalne obremenitve in je ob zlomu pričakovati majhen riziko.

Kvalitetne verige se uporabljajo: v normalni kvaliteti, poboljšane, visoko-trdne ali obrabno-odporne verige kot tudi verige s posebnimi fizikalnimi in kemičnimi lastnostmi materialov.

Trdnostne lastnosti verig so po mnenju proizvajalcev verig določene z: nosilno silo, preizkusno napetostjo in s porušno napetostjo. Izkazalo se je, da je pri izdelavi verig iz jekla s feritno-perlitno strukturo ali s poboljšano strukturo potrebno upoštevati faktor verige okrog 0.7 kot smerno vrednost, to pomeni porušna sila verige znaša približno 70% računsko porušne sile, ki jo dobimo iz natezne trdnosti jekla in iz preseka palice.

Za varjene verige iz okroglega jekla s stabilizirano austenitno strukturo lahko uporabimo zaradi močnejšega utrjevanja materiala v primerjavi s feritnim jeklom smerno vrednost 0.8. Razlaga za razliko med porušno silo verige in porušno silo okroglega jekla temelji na razporeditvi napetosti v členu verige. Na določenih mestih nastopajo napetostne konice v velikosti večkratnih normalnih napetosti, kjer opažamo glede na obliko verige (delitev, širina, mostiček) znatne razlike v porazdelitvi in velikosti napetosti. Zato za doseganje trdnostnih lastnosti kvalitetne verige po varjenju glede na vrsto jekla normaliziramo ali poboljšamo.

Pri kvalitetnih verigah pa ni le obvezno spremljati trdnost, temveč je zaradi varnosti v uporabi, predvsem pa zaradi preprečevanja krhkih lomov velikega pomena odgovarjajoča preoblikovalnost, žilavost in neobčutljivost jekel proti staranju. Minimalna preoblikovalnost materiala verige, ki je v uporabi, naj bi na eni strani z določeno preoblikovalno rezervo zagotavljala prevzem prekomernih obremenitev, ki bi lahko povzročile nasilen lom; na drugi strani pa bi se prekomerno raztegnjeni verižni členi zaradi slabega ujemanja z verižnim kolesom krivili in bi lahko pri neprimernem jeklu in nestrokovni predelavi povzročilo krhke lome, predvsem v območju zvara. Zaradi tega pri motorno gnanih verigah preoblikovalnost jekla ne sme biti prevelika, da je zagotovljena enakomerna delitev in s tem miren tek preko verižnih koles. Pri preizkusih verig z dano preizkusno silo ne sme biti presežen določen skupni raztezek.

Jekla morajo imeti glede na namen uporabe verig, kot smo to obravnavali pri kvalitetnih verigah, določene fizikalne lastnosti ali korozijsko odpornost.

Od jekel zahtevamo preoblikovalnost s hladnim ali vročim upogibanjem in predvsem sposobnost varjenja. Sposobnost varjenja lahko omejimo predvsem zaradi pogojev izdelave verig na sposobnost za obžigalno varjenje in za topo varjenje s stiskanjem, predvsem za manjše dimenzije. Pri varjenju ne sme priti do takih sprememb v mikrostrukturi, ki bi kvarno vplivale na mehanske ali fizikalne (korozijska odpornost) lastnosti materiala. Morebitne škodljive mikro-strukturne spremembe moramo s poznejšo toplotno obdelavo popraviti.

2

Največji potrošnik nerjavnih jekel je kemična industrija v svojih številnih panogah in prehrabena industrija. Dobra korozijska odpornost ne pomeni daljše življenjske dobe samih verig, ampak zagotavlja tudi pravilno odvijanje proizvodnega procesa, ki bi ga korozijski produkti lahko bistveno motili.

Korozijska odpornost je pomembna tudi za estetski videz predmetov, pri čemer prav drobni detajli kot npr. verige, vijaki in maticice še posebno motijo, če so izdelani iz neustreznega korozijsko neodpornega materiala. Nerjavna jekla se vedno več uporabljajo za predmete široke potrošnje, zato proizvodnja nerjavnih izdelkov v zadnjih letih še posebno narašča.

Domača industrija je uporabljala za izdelavo nerjavnih verig in vijakov izključno uvožena jekla. V okviru slovenskih železarn so bili že izvršeni poizkusi izdelave raznih izdelkov iz nerjavnih jekel, ki jih izdelujejo naše železarne. Izkazalo se je, da so domače vrste nerjavnih jekel, čeprav podobnih kemičnih sestav kot inozemske, manj primerna za izdelavo kvalitetnejših nerjavnih izdelkov. To pa pomeni, da morajo imeti nerjavna jekla, ki so primerna za izdelavo verig, vendarle še nekatere specifične lastnosti.

Izbor nerjavnih jekel, ki so uporabna za izdelavo verig povzemamo iz literaturnih podatkov, ki se v glavnem nanašajo na DIN norme. To so Cr-Ni in Cr-Ni-Mo austenitna jekla (karakteristična oznaka A) ter Cr in Cr-Mo feritna in martenzitna jekla (karakteristična oznaka C) in celo austenitna in martenzitna jekla z izločevalnim utrjanjem. Vendar pa moramo pripomniti, da je največji del nerjavnih verig izdelan iz austenitnih jekel, zlasti iz vrste A 2 in A 4, to je jekel, ki sta podobni našim jeklom Č. 4580 (Acron 11 extra) in Č. 4573 (Acron 12).

Osnovno lastnost nerjavnih jekel, to je korozijsko odpornost pri vijakih, še zlasti odpornost proti napetostni koroziji — zagotavljata sestava in struktura jekla.

Pri verigah je hladno preoblikovanje manjše kot pri vijakih, vendar je varjenje odprto vprašanje za varilne avtomate drobnejših verig.

3 Preizkusi

Za verige smo za vse dimenzije uporabljali iste kvalitete kot za ostale izdelke, vendar so bile pri proizvodnji težave različne:

- jeklo je imelo pisane lastnosti, kar pomeni nesimetrično upogibanje,
- težave pri varjenju zaradi vzmetnih sil v hrbtnem delu, ki so bile tudi različne.

Ker nas je posebno zanimala sama tehnologija proizvodnje z vsemi posebnostmi, smo zasledovali izdelavo verige iz austenitnega jekla.

Kot vzorčni primer smo vzeli verigo DIN 766 ϕ 13 mm kalibrirano in preizkušeno po upogibanju na stroju KER 7 in varjeno na stroju KEH 7.

Jeklo po kvaliteti: Wnr. 1.4401, X5 CrNiMo 18 10, Č. 4573.

Žica je imela kemično sestavo, podano v tabeli 1.

Tabela 1.

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Ni%	Cr%	Mo%
0.04	0.92	2.0	0.014	0.012	11.9	17.9	2.3

Valjani kolobarji so imeli premer kot običajni kolobarji pri valjčnih progah, žica pa je imela premer ϕ 15 mm z običajnimi tolerancami na premer in obliko.

Priprava žice je bila naslednja:

- peskanje valjane žice ϕ 15 mm in takoj vlečenje na ϕ 13.6 mm,
- gašenje s temperature 1030–1050°C v vodi in
- ponovno vlečenje na ϕ 13.2 mm.

V praksi uporabljamo tudi drugo tehnološko pot, ki ima kot osnovno dimenzijo valjano žico ϕ 14 mm gašeno takoj in nato vlečeno na ϕ 13.2 mm. Ta postopek je praktično bolj nesiguren, zato je pri nas v uporabi dvakratno vlečenje in vmesno gašenje.

Po pripravi smo imeli mehanske lastnosti, podane v tabeli 2.

Tabela 2.

Jeklo	R_e N/mm ²	R_m N/mm ²	A_5 %
Č. 4573	210	700	48

Upogibanje je teklo v hladnem stanju na upogibalnem stroju tipa KER. To je stroj firme WAFIOS, ki ima sistem upogibanja izveden z valji tako, da se deformacija lepo porazdeli po celem radiusu člena. Priprava palice za člen je enaka kot za druge verige iz mikrolegiranega jekla. Zvarni spoj ima posebno "V" obliko, ki zagotavlja enakomeren in dober zvar.

Stroj je tekel s kapaciteto 33–35 členov/minuto in ni kazal povečane porabe upogibalnega orodja. Spojni deli so imeli ustrezen kot; vzmetnost pa se je gibala med 0.6–0.8 pri delitvi $t = 37\text{--}37.5$ mm.

Varjenje je potekalo na stroju KEH 7, to je stroj firme WAFIOS, ki ima že moderno izvedeno elektroniko in avtomatiko. Zvari so enakomerni, zvarni venec pa se lepo obreže z dveh strani: prečni odrez in nato še vzdolžni odrez po osi člena. Ta način nam daje popolnoma čist zvar in ga štejemo za 100% zvar. Vsi prelomi pri pravem postopku nastopijo v osnovnem materialu.

Razlika je, če primerjamo to jeklo z mikrolegiranimi, da morajo biti razdalje med elektrodami čim manjše. Čim ožji del segretega člena mora biti obsežen pri varjenju in stiskanju. V nasprotnem slučaju je žmula prevelika, pritisk se ne koncentrira na pravem mestu, pa tudi zvarni venec je toliko širok, da je problematično obrezovanje. Seveda pa so pri teh jeklih elektrode bolj izpostavljene, ker hitreje pride do lokalnega pregretja in do okvare elektrod. V našem primeru smo uporabljali elektrode zlitine CuCrZr z oznako CRM 16 ali VARMAT 3 po oznaki Mariborske livarne s trdoto 120–135 HB.

Varilni stroj je varil s hitrostjo 20 členov/minuto.

Zaradi zanimivih rezultatov navajamo nekaj vrednosti o trdnosti in ostalih lastnosti, ki so za verige te vrste pomembne.

Rezultati preizkusov:

Ploskev v diagramu je dokaj velika, kar pomeni, da ima veriga veliko energijsko sposobnost in s tem tudi žilavost.

Pri upogibnih probah preko zvara smo upoštevali upogibni faktor, ki je predpisan za visokoodporne verige. Veriga mora doseči poves "D" brez pojava razpok v zvaru. Ta poves znaša v našem primeru 13 mm in je bil dosežen v obeh stanjih verige.

Meritev trdot nam je dala vrednosti, prikazane v tabeli 3.

Če pogledamo delo in kvaliteto verige lahko rečemo, da so važnejše postavke pri tehnologiji naslednje:

Tabela 3.

Veriga, surovo stanje HV 10/10			
Hrbtina stran	Zvama stran	Notranji radius člena	Zunanji radius
HV 213–222	198–222	263–308	233–300
Veriga, gašeno stanje			
185–191	185–191	170–183	179–188

- nastavljanje in delovanje elektrod,
- oblika in kvaliteta zvarnega spoja,
- enakomernost upogibanja,
- lastnosti osnovnega materiala in tudi
- nekoliko povečana poraba orodja.

Jeklo se lepo preoblikuje, vendar so deformacijske sile večje, tako, da v praksi velikosti strojev za posamezne dimenzije po moči premaknemo navzgor za eno stopnjo.

Za samo jeklo velja, da moramo pri uporovnem varjenju upoštevati naslednje lastnosti:

- Slabo električno in toplotno prevodnost, visoko tališče, visoko trdnost pri povišanih temperaturah, velik razteznostni koeficient in veliko kontaktno upornost.
- Temperatura pri varjenju mora biti natančno kontrolirana, da preprečimo škodljivo izločanje karbidov na minimum, hkrati pa mora biti zadostna, da ob pravem tlaku dosežemo zahtevane lastnosti zvara.
- Slaba električna prevodnost povzroča hitrejšo ogrevanje. Zaradi tega pri varjenju nerjavnih jekel v primerjavi z varjenjem navadnih jekel istih dimenzij moramo uporabiti manjšo jakost toka in krajši čas.
- Zaradi slabše toplotne prevodnosti se zvar hladi počasneje kot pri navadnih jeklih.
- Tališče vpliva na potreben vnos toplote za proces taljenja (zlitja) pri varjenju. Tališče različnih austenitnih jekel je med 1370 in 1455°C; pri martenzitnih in feritnih jeklih pa med 1400 in 1535°C (navadna malo ogljična jekla imajo tališče med 1480 in 1537°C).
- Posledica visoke trdnosti pri navadni in povišanih temperaturah je, da je treba pri varjenju uporabiti večje sile, da stisnemo obe zvarni površini in ustvarimo zahtevani kontakt.
- Toplotni raztezek: Austenitna jekla se pri spreminjajoči temperaturi močneje raztezajo in krčijo (v primerjavi z navadnimi jekli), kar povzroča večje termične napetosti, ki lahko privedejo do zvijanja (toplotni razteznostni koeficient austenitnih jekel je za ca. 35% večji od raztezka navadnih jekel). Pri feritnih in martenzitnih jeklih je razteznostni koeficient manjši kot pri navadnih jeklih (za 6 do 20%).
- Kontaktna upornost nerjavnih jekel je večja kot pri C-jeklih, zato je potreben močnejši stisk elektrod.

več odstotkov kroma in pod 250 ppm ogljika in dušika. Korozijska obstojnost superferitnih jekel se povečuje z vsebnostjo kroma in dodatkom molibdena.

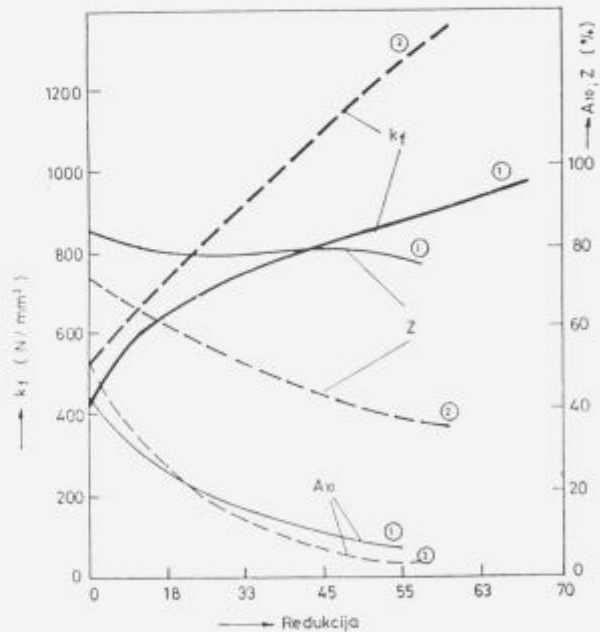
Ker superferitna jekla ne vsebujejo niklja, so cenejša od austenitnih. Tako superferitno jeklo ima zelo dobre preoblikovalne sposobnosti in podobno korozijsko odpornost kot austenitno.

Superferitno jeklo je v primerjavi z austenitnimi jekli manj odporno proti nastanku izjed (pitting) zlasti v korozijskih medijih, ki vsebujejo Cl ione, ima pa boljšo odpornost proti interkristalni koroziji, proti napetostni koroziji pa je praktično imuno.

Pri varjenju se odpornost proti interkristalni koroziji poslabša zaradi izločanja Cr karbidov ob mejah. Velika prednost je odpornost proti napetostni koroziji tako osnovnega materiala kot tudi vara in prehodne cone.

Raziskave so bile usmerjene predvsem v ugotavljanje njegovih vlečnih sposobnosti in tistih mehanskih lastnosti jekla, v katerih bi lahko sklepali na uporabnost jekla pri izdelavi vijakov in verig.

Preoblikovalne sposobnosti superferitnega jekla smo ugotavljali s preizkusi vlečenja, trgalnimi preizkusi, krivuljami tečenja, meritvami mikrotvrdot, izdelavo vijakov, verig in metalografskimi preiskavami. Ugotavljali smo tudi rekristalizacijske lastnosti jekla. Zaradi boljše predstavitve preoblikovalnih lastnosti superferitnega jekla ga nismo primerjali le z austenitnim nerjavim jeklom, ki se pri preoblikovanju bolj utrjuje, temveč tudi z jekli za masivno preoblikovanje, jekloma JMP 10 in JMP 15, ki ju preoblikujemo pri nižjih preoblikovalnih napetostih.



Slika 1. Krivulja tečenja, primerjava Acron 1 super in prokron 12.
Figure 1. Flow-curve, comparison between the mechanical properties. Acron 1 sup and Prokron 12.

Za proizvodnjo verig smo vzeli jeklo z naslednjo kemijsko sestavo:

Acron 1 — chg 111840
0.021% C; 0.59% Si; 0.56% Mn; 16.90% Cr; 0.0097% N
(C + N = 0.0307).

Žica je bila po valjanju žarjena pri temperaturi 880°C.

Superferitna nerjavna jekla spadajo med novejša jekla, ki predstavljajo zahtevnejše jeklarske izdelke. Po mehanskih in korozijskih lastnostih jih lahko primerjamo z austenitnimi nerjavimi jekli. Po kemijski sestavi se od austenitnih razlikujejo po tem, da ne vsebujejo niklja, da vsebujejo 16 in

Za pripravo naše žice za verige smo žico valjano seveda prevlekli na željeno dimenzijo.

Žico premera 6 mm smo pred vlečenjem žarili, jo zlužili ter nanjo nanесли nosilec maziva steelfor, ki ga uporabljamo za vlečenje nerjavnih jekel. Kot mazivo pri vlečenju smo uporabili stearatni prašek, ki ga prav tako uporabljamo za vlečenje nerjavnih jekel. Delne redukcije pri vlečenju so bile velike od 20 do 25%, podobne kot jih uporabljajo pri vlečenju austenitnih nerjavnih jekel; pri tanjših dimenzijah pa tudi manjše. Vlekli smo jo tudi do tistih željenih dimenzij, iz katerih lahko izdelujemo verige. Poudariti moramo, da žico med vlečenjem nismo vmesno žarili, kar dokazuje, da ima preizkušano superferitno jeklo izredne preoblikovalne sposobnosti.

Pri tem vlečenju smo dobili mehanske lastnosti, podane v tabeli 4.

Tabela 4. Mehanske lastnosti vlečene žice iz jekla Acron 1.

Premer žice v mm	R_e N/mm ²	R_m N/mm ²	A v %	Z v %	Trdota HV 4
6.0	315	476	30	84	167
5.10	582	631	6	74	220
4.6	678	710	5	71	237
4.0	714	768	4	70	255

Skupna deformacija pri vlečenju je 55%.

Verigo smo izdelali na industrijskem stroju KEH 3 iz premera vlečene žice 5.10 mm. S stališča preoblikovalnosti predstavlja veriga manj zahteven izdelek, zato smo vse preizkuse osredotočili v kvaliteto zvara. Zvare smo pregledali metalografsko in jih tudi mehansko preizkusili s trgalnimi preizkusi.

Pri mikrostrukturnem pregledu zvara smo ugotovili, da so bili zvari po celotnem preseku zapolnjeni brez poroznosti na sredini. V staljenem delu zvara smo opazili nekaj večje kristalno zmo. O kvaliteti zvarov pričajo tudi rezultati trgalnih preizkusov, pri katerih se členi verige niso trgali na zvarjenih mestih temveč na nezvarjenih.

Rezultati:

- s hitrostjo 70 členov/minuto upogibanja in varjenjem na varilnem stroju KEH 3 smo verige takoj preizkusili in kalibrirali. Mere na 11 t so bile v predpisanih tolerancah.
- rezultati trgalnih preizkusov so bili zadovoljivi.

Tabela 5.

Vzorec	Sila preloma KN	Mesto preloma
1	17.50 KN	Osnovni material
2	17.60 KN	na prehodu
3	17.70 KN	člena v
4	17.80 KN	radius pri
5	17.70 KN	vseh probah

- Pet upogibnih prob s trnom D = 4 mm, kot 180°; vsi rezultati dobri
- Zoženje prelomnega mesta na členu 5× preko 66%
- Nekaj značilnih struktur nam podajajo naslednje slike.

Po prvih izkušnjah pri proizvodnji in preizkusu verig lahko zaključimo:

- Superferitno jeklo ima zelo dobre preoblikovalne lastnosti in je za samo upogibanje potrebno cca. 35% manj energije kot pri austenitnem jeklu.
- Stroji tečejo z neznatno povečano porabo orodja, pri austenitnem jeklu pa je poraba nožev za obrez zvara 40% večja.
- Pri varjenju so pogoji isti kot pri mikrolegiranem jeklu, za austenitno jeklo je razdalja med elektrodami manjša. Sile stiskanja se morajo povečati tako, da se dimenzijska območja na strojih za jekla tipa 18/8 za eno stopnjo znižajo.
- Superferitno jeklo nima niklja, zato je tudi cca. 30% cenejše.
- Vlečenje pri pripravi žice ne predstavlja posebnih težav, če imamo pravo čiščenje in pravilna mazilna sredstva za vlečenje.
- Pomembna za nas je nevarnost interkristalne in napetostne korozije, ki pri superferitnem jeklu ne nastopa.
- Korozijska odpornost proti izjedam (pittingu) je pri austenitnem jeklu boljša, vendar se pri superferitnem (SF) jeklu z dodatkom MO tej odpornosti austenitnega približujemo.

Korozijski test v slanici: Pojavlja se pitting kar ponovno potrjuje, da SF jekla niso primerna za medije, ki vsebujejo Cl-ione.

Zaradi omenjenih prednosti pa jeklo dobiva na vrednosti in ima pri predelovalcih žice v prihodnosti pomembno mesto.

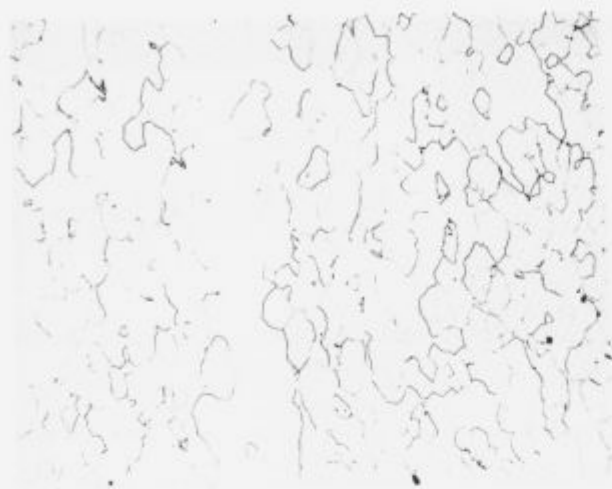
Mikrostrukture značilnih con v členu so podane na slikah 2–4.



Slika 2. Osnovni material Acron 1. Povečava 100×.
Figure 2. Basic material Acron 1. Magn. 100×.

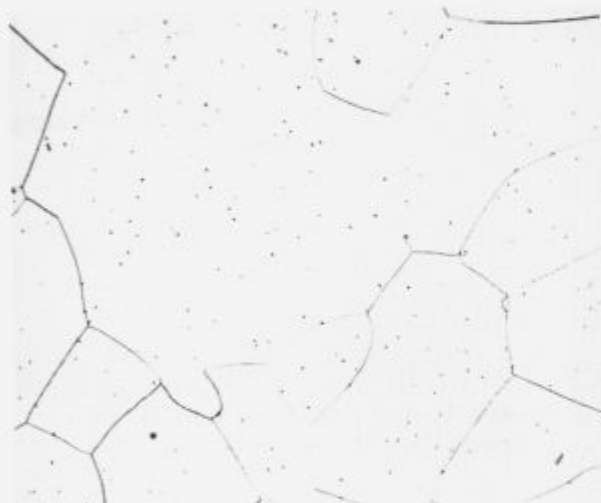
5

Visokotrdne verige razreda 8 spadajo v vrh izdelkov na področju verig. Vsaka tovarna verig strmi k proizvodnji kvalitetnejšega asortimana z več vložene delu in znanja, in zato tudi višjo vrednostjo. Najpomembnejše je, da so te



Slika 3. Zvar in prehodna cona po toplotni obdelavi Acron 1.
Povečava 100x.

Figure 3. Weld and heat affected zone after heat treatment, Acron 1.
Magn. 100x.



Slika 4. Posamezna mesta v zvaru — brez toplotne obdelave.
Povečava 200x.

Figure 4. Some zones in the weld, without heat treatment. Magn.
200x.



Slika 5. Vzorec verige po varjenju, ϕ 6 mm. Povečava 2.5x.

Figure 5. Chain ϕ 6 mm after welding. Magn. 2.5x.

verige cenjen izvozni artikel, vendar po kvaliteti tako zahteven, da inozemski kupci zahtevajo pred uvozom posebno homologacijo. Tehnologija je že veliko napredovala v razvoju proizvodnje teh verig, vendar so še problemi, ki zahtevajo posebno pri nerjavnih jeklih sistematično delo in

zanesljivost pri proizvodnji. Gre za pravilno izbiro jekla, primerno kvaliteto žice, varilno-tehnične razmere, toplotno obdelavo in drugo.

Kako kvaliteten proizvod so te verige, kaže primer, veljaven za verigo iz žice premera 7 mm, razreda 8:

- Veriga mora zdržati najmanj 60 kN, kar pomeni, da je njena trdnost, upoštevajoč 2 preseka, okoli 850 N/mm². Ker je napetost pri natezanju verige večosna, v veliki meri strižna, je potrebno verigo poboljšati na okoli 1250 do 1300 N/mm², kolikor bi moral zdržati material verige pri enosnem nateznem preizkusu. Pri tem mora biti jeklo žilavo in seveda varivo.
- Kalibrirano verigo te vrste uporabljajo za dvigala in elevatorje, torej teče preko ozobljenih koles. Dobra prilagojenost verige in kolesa je življenjskega pomena za naprave in tiste, ki z njimi upravljajo (nemški DIN standard je bil izdelan v sodelovanju s poklicnimi združenji in centralo za preprečevanje nesreč in medicino dela). Zaradi tega so tolerance teh verig izredno stroge — za enajstčlenski del te verige je pri dolžini 231 mm (delitev 11 . t) toleranca +0.72 in -0.36 mm. Dolžino v tej toleranci moramo doseči s takim predhodnim natezanjem, da se veriga do tako imenovane preizkusne sile, ki je za to verigo 40 kN, obnaša po Hookovem zakonu — sila in raztezek (elastični) sta proporcionalni. Pri verigi brez tega predhodnega natezanja ni te proporcionalnosti zaradi vtiskovanja na stičnih točkah členov in spreminjanja širine členov.

Primer kaže, da ta proizvod zahteva pravilno izbrano in zelo kvalitetno jeklo ter zelo natančno in zanesljivo tehnologijo izdelave: varjenja, toplotne obdelave in preizkušanja. Od razvojnega programa tovarne smo se v okviru te raziskave osredotočili na izbiro pravičnega jekla, toplotno obdelavo, preizkušanje in oblikovne spremembe pri natezanju.

DIN 5684 List 3: Zahteva jeklo varivo in sposobno za poboljšanje, pomirjeno in drobnozrnato (okoli 0.025% Al). Vsebovati mora vsaj dva legirna elementa, od teh vsaj enega od naslednjih:

- Ni min. 0.4%
- Cr min. 0.4%
- Mo min. 0.15%

Kot drugi element je dovoljen B, ne štejeta pa Si in Mn.

Prve probe smo naredili iz jekla Acron 4, kjer smo dobili za začetek solidne vrednosti. To pomeni, da smo presegle predpisane meje za trdnost verige, vendar pa so bili doseženi rezultati še premalo konstantni. Polovica trgalnih prob je bila pod mejo in lomi so nastajali na področju zvarov. Ker to jeklo ni imelo Ni, smo zaradi zahteve DIN norm prešli na jeklo jeseniške železarne Acron 2 spec (X20 CrNi 17.2 Wnr. 1.4057).

Jeklo je imelo naslednjo analizo, podano v tabeli 6.

Tabela 6.

C%	Cr%	Mo%	Ni%
0.20	16	0.35	1.8

Mehanske lastnosti v vlečenem stanju: (vlečenje ϕ 7 na ϕ 6 mm):

- trdnost: 900–940 N/mm²
- raztezek: 8–10%



Slika 6. Osnovni material in prehodna cona. Jeklo Acron 2 spec.
Povečava 500×.
Figure 6. Basic material and heat affected zone, steel: Acron 2 spec.
Magn. 500×.



Slika 7. Zvar. Povečava 500×.
Figure 7. Weld. Magn. 500×.

Proizvodnja verig je tekla na upogibalnem stroju KER 4 in varilnem stroju KEH 4. Hitrosti smo za 30% znižali in spreminjali tudi razdalje med elektrodami. Pri samem delu smo naleteli na nekaj težav:

- Žica po žarjenju nima najboljših lastnosti za upogibanje, ker ima previsoko trdnost ($860\text{--}920\text{ N/mm}^2$) zato so rezultati boljši, če se material predhodno poboljša: to pomeni: $690\text{--}730^\circ\text{C}$ žarjenje daje slabše vrednosti za hladno upogibanje kot $1000\text{--}1030^\circ\text{C}$ in ohlajanje na zraku, nato popuščenje $650\text{--}680^\circ\text{C}$, kar nam daje $R_m\ 720\text{--}860\text{ N/mm}^2$ in $A_5\ \text{min.} - 14\%$

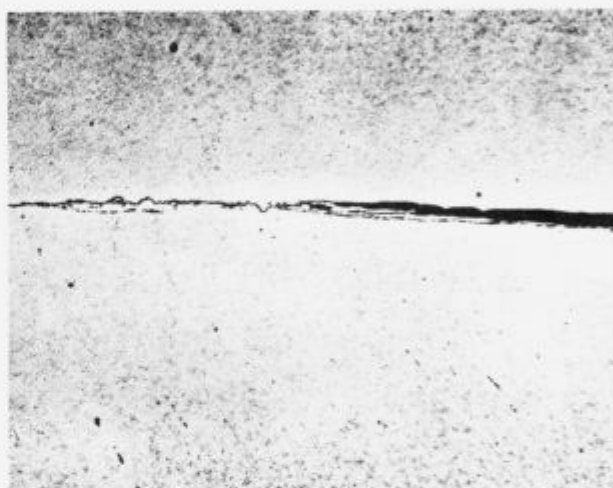
Zaradi visokih temperatur na zvaru in njegovi okolici dobimo martenzit in z njim v določenih primerih tudi razpoke.

Te razpoke so v zvaru (občasno) pa tudi pod elektrodami (rob elektrod). Napake so odvisne od hitrosti varjenja in od vnosa toplote v sam zvar.

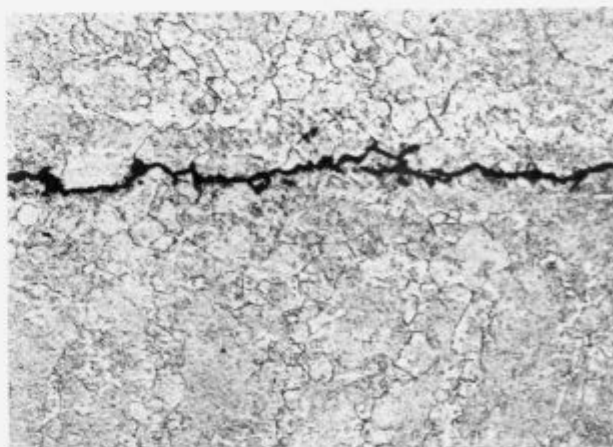
Slike 8–10 prikazujejo zvar in najpogostejše napake.



Slika 8. Obe vrsti napak: 1) v zvaru in 2) na robu toplotne cone.
Povečava 100×.
Figure 8. Two types of defects: 1) weld defect 2) edge from heat affected zone. Magn. 100×.



Slika 9. Izločki na mejni razpoki. Povečava 500×.
Figure 9. Excretions on the cracks. Magn. 100×.



Slika 10. Detajl razpoke na sredini zvara. Povečava 200×.
Figure 10. Particle of crack in the middle of the weld. Magn. 200×.

6 Zaključek

Za proizvodnjo nerjavnih verig "normalnih" trdnosti posebnih težav v praksi ni. Upoštevati moramo določene karakteristike in lastnosti posameznih jekel in tem prilagoditi

pogoje na strojih in toplotno obdelavo. Če pa vzamemo feritno martenzitno jeklo, ki nam edino lahko poleg korozijske odpornosti daje tudi zahtevane lastnosti stopnje 8, pa je slika nekoliko bolj nejasna.

Iz preiskav lahko zaključimo:

- Martenzitna jekla lahko uporovno varimo v žarjenem ali poboljšanem stanju.
- Ne glede na izhodno mikrostrukturo dobimo v zvaru vedno martenzitno cono.
- Trdota te cone je odvisna le od vsebnosti C. Z rastočo trdoto se povečuje tudi občutljivost na razpoke, istočasno pa se zmanjšuje žilavost.

- Zadovoljivo mikrostrukturo po varjenju, ki ne potrebuje dodatne toplotne obdelave dobimo le pri jeklih z maks. 0.15% C. Jekla z višjim deležem C je potrebno po varjenju toplotno obdelati.

Poseben problem predstavlja ohlajanje po varjenju. Hitrost ohlajanja je vedno prevelika, posledica je martenzit in nevarnost razpok. Pri obžigalnem načinu je segret cel člen in imamo z zadrževanjem ohlajanja možnost člen spraviti v področje, ki ni tako krhko. Pri našem sistemu varjenja okolica zvara pospešeno hladi vroče mesto. Z nadaljnimi preizkusi bomo usmerili delo v obe smeri:

- izbor jekla in možne analizne kombinacije,
- možnosti kontroliranega ohlajanja po varjenju.

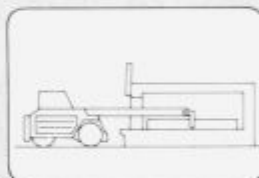
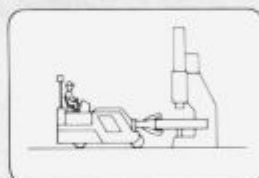
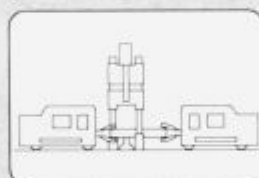
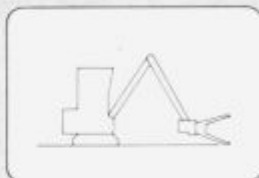
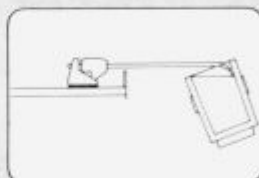
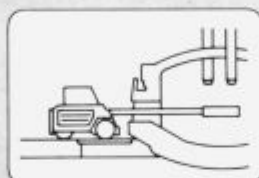
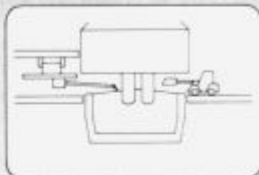
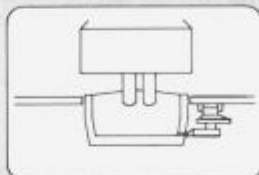
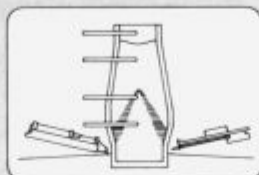
IHR PARTNER

für Metallgewinnung und Metallverarbeitung

● Projektierung ● Konstruktion ● Fertigung ● Kundendienst

Kompetenz und Erfahrung

DDS-Spezial-Maschinen
für Hochofenbetriebe,
Ferrolegierungswerke,
Stahlwerke, NE-Metall-
werke und Schmieden



DANGO & DIENENTHAL

Maschinenbau GmbH

D-5900 Siegen · Hagener Straße 103 · Postf. 10 02 03 · Tel. (02 71) 4 01-0 · Telex 8 72 830 · Teletex (17) 271320 · Telefax (02 71) 4 01-2 10

Nov postopek ogljičenja z dodajanjem amoniaka

A New Carbonising Process by Additions Ammonia

S. Krivec, Veriga Lesce

A. Rodič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

Na jeklih 20NiCrMo3 in 15CrNi6 smo preizkusili nov postopek kemotermične obdelave. Noviteta je uvajanje dušika po ogljičenju, v času zniževanja temperature od temperature ogljičenja na temperaturo direktnega kaljenja.

S tem postopkom smo želeli doseči ugodne vplive ogljika in dušika v difuzijski plasti.

Postopek je primeren tam, kjer želimo večje globine ogljičenja (At nad 0.8 mm).

V članku je podana primerjava trdot, upogibno udarne žilavosti, koeficientov trenja, obrabne obstojnosti med vzorci, ki so bili samo ogljičeni ter vzorci, ki so bili ogljičeni in dušičeni.

Ključne besede: kemotermična obdelava (ogljčenje, dušičenje — lastnosti

A new thermo-chemical treatment of 20NiCrMo3 and 15CrNi6 steels was investigated. The new treatment is characterized by the introduction of nitrogen (after carbonising) during the cooling from the carbonising to the direct quenching temperature.

The treatment had intention to achieve beneficial effects of carbon and nitrogen in the diffusion layer and it is especially applicable when carbonised layers (At) of more than 8 mm are required.

In this paper the hardness, the bending impact toughness, the friction coefficients and the wear resistance of specimens which were treated by the new process were compared with the specimens which were only carbonised.

Key words: thermo-chemical treatment, carbonising, carbonitriding — property

1 Uvod

Cilj raziskave je bil ugotavljanje smotnosti dodajanja amoniaka v določeni fazi termokemijskega postopka ogljičenja. Termokemijske postopke ogljičenja z različnimi načini kaljenja uporabljamo za doseganje kombiniranih mehanskih, fizikalnih in tehnoloških lastnosti na jeklenih izdelkih. Narava trdne snovi je taka, da nekatere lastnosti: trdnost, plastičnost med seboj niso sorazmerno odvisne, temveč obratno sorazmerno, kar v praksi pomeni, da moramo nanje vplivati selektivno. To nam omogočajo termokemijski postopki, pri katerih nastopa oplemenitenje površine z drugim elementom (ogljik, dušik), kar ima za posledico spremembo kemične analize in lastnosti na površini jekla.

Postopek ogljičenja lahko opišemo v dveh stopnjah:

1. masni tok ogljika iz plina na obdelovanec, ki se dogaja na mejni površini med plinom in obdelovancem in ga opisuje enačba (1)

$$m = \beta(C_p - C) \quad (1)$$

β prehodnostno število cm/s
 C_p potencial ogljika v plinu %
 C potencial ogljika na površini obdelovanca %

2. hitrost difuzije ogljika v obdelovancu, ki je opisana z enačbo (2) drugega Fickovega zakona

$$\frac{\delta c}{t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

D difuzijska konstanta cm^2/s
 x oddaljenost od površine obdelovanca mm
 C koncentracija elementa %
 t čas trajanja s

Najenostavnejša oblika rešitve diferencialne enačbe za globino ogljičenja ($At_{0.3\%C}$) je podal avtor Wyss¹ v enačbi (3)

$$At = k \cdot \sqrt{t} - s \quad (3)$$

k faktor
 t čas h
 S D/β

Faktor k je odvisen od temperature, ogljikovega potenciala in kemične sestave jekla. Prestopnostno število β je odvisno od izbire sredstva za ogljičenje in znaša 1.3×10^{-5} m/s za endoplin, ki je nastal iz zemeljskega plina, medtem ko je difuzijski koeficient D odvisen od temperature in koncentracije ogljika in je velikostnega reda $(0.09 - 5.12) \times 10^{-7}$ cm^2/s (2).

Ogljičenje lahko poteka v trdnem, tekočem ali plinastem sredstvu. Kaljenje, ki mu sledi, pa lahko izvajamo na več načinov in sicer direktno enojno ali dvojno kaljenje.

Plin za ogljičenje v plinastem mediju ima določeno sestavo in se sestoji iz komponent CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O . Te komponente plina med seboj reagirajo (Boudouard-ova reakcija, reakcija vodnega plina, reakcija metana) in prispevajo k doseganju ogljikovega potenciala plina za ogljičenje. Če v peč damo še določeno količino amoniaka, potem prične naraščati tudi dušikov potencial. Ta pa ni odvisen le od količine amoniaka, temveč tudi od skupne kemične sestave plina, velikosti reakcijskega prostora, katalitične učinkovitosti reakcijskega prostora itd. Z naraščanjem dušikovega potenciala se istočasno zmanjšuje ogljikov potencial (3). Tako je potrebno za doseganje 0,4% N na površini obdelovanca pri temperaturi 930°C dodati 10% amoniaka (4). Z namenom, da bi pospešili zniževanje ogljikovega potenciala smo v fazi difuzije pričeli dodajati amoniak.

Vpliv dušikovega potenciala večinoma ugodno deluje na zmanjšanje površinske oksidacije jekla. Površinska oksidacija jekla nastopa tudi pri tako imenovani direktni pripravi ogljične atmosfere, kjer se zemeljski plin-zrak mešata med seboj v razmerju 1 : 2,5 in direktno vstopata v peč. Le-ta lahko sega od 5 do $20\mu\text{m}$ v globino jekla. Če je dotok plina in mešanje pravilno izbrano, potem lahko govorimo o komaj zaznavni površinski oksidaciji pri navedenih ogljičnih atmosferah (5).

Pri jeklu, ki ima določeno globino ogljičenja, nas prvenstveno ne zanima ogljikov potencial, niti aktivnost ogljične atmosfere, temveč samo koncentracija ogljika v površinski plasti. Zato smo v naši raziskavi poizkusili dokazati kombiniran vpliv ogljika in dušika, ne samo na parametre atmosfere za ogljičenje, temveč tudi na mehanske, fizikalne in tehnološke lastnosti obeh jekel.

Tako na primer žilavost ni odvisna samo od trdote kaljene ogljične plasti, temveč tudi od skupnih lastnosti, tako jedra kot površine jekla. Velikostni razred žilavosti v kaljeni difuzijski coni je v večini primerov 5–15 J (9). Pri tem je potrebno poudariti, da imata globina ogljičenja (Δt) in površinska trdota zelo velik vpliv na žilavost. Pri enakih globinah kaljenja ogljičene plasti (E_{ht}) lahko vplivamo na žilavost samo s povečanjem duktilnosti površine. Žilavost z naraščanjem ogljika na površini do 1% kontinuirno pada. Za doseganje maksimalne trdote mora površina vsebovati od 0,6 do 0,7% C (6), oziroma za posamezne vrste jekel evtektoidno sestavo.

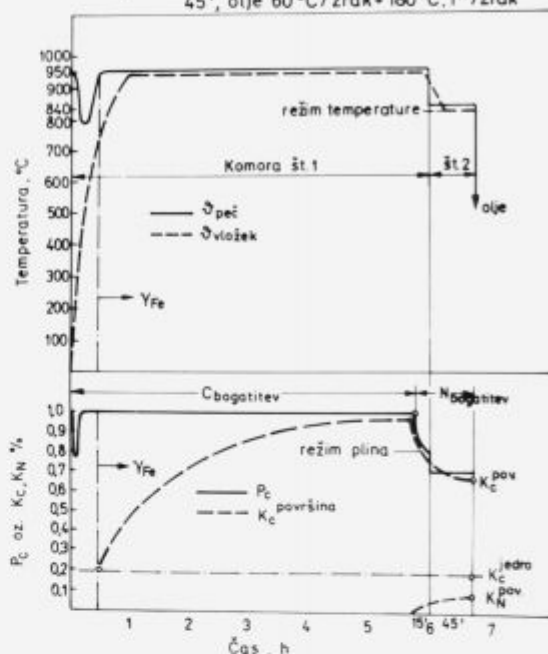
Odpornost proti obrabi je odvisna od parametrov termokemijskega procesa in sicer od vsebnosti ogljika, trdote, mikrostrukture in lastnih napetosti površine. Prav verige različnih kvalitete so proizvedli, pri katerih prihaja do obrabe v stičišču dveh enakih materialov, kar je s stališča trenja neugodno. Na področju suhega trenja je bilo ugotovljeno, da je trenje med enakimi materiali večje kot med različnimi (7). Struktura na površini dveh med seboj delujočih obdelovancev je odvisna od temperature, ki se pojavlja na kontaktnih mestih in ima neposreden vpliv na rezultirajoče lastne natezne napetosti (8). Odpornost proti obrabi je kompleksna, vendar lahko različne rezultate zanesljivo primerjamo z vplivom ogljika in dušika na preizkušancih.

2 Vrste jekel in toplotna obdelava

Za preizkušanje smo izbrali jeklo za poboljšanje 20NiCrMo3 in jeklo za cementacijo 15CrNi6, ki ju uporabljamo za proizvodnjo verig.

Parametri procesa termokemijskega postopka ogljičenja z direktnim kaljenjem za postopek I. in postopek II. ogljičenja + dodajanja NH_4 so podani na sliki 1.

Postopek I: ogljičenje 950°C , 5h / Retorta + 840°C , 45' olje 60°C / zrak + 180°C , 1h / zrak
 Postopek II: ogljičenje 950°C , 5h / Retorta NH_3 + 840°C , 45', olje 60°C / zrak + 180°C , 1h / zrak



Slika 1. Parametri termokemijskih procesov I. in II.

Figure 1. Thermo-chemical parameters for the treatments I. and II.

Toplotna obdelava prob je bila izvedena skupaj z industrijskim vložkom teže cca. 400 kg v dvokomorni peči IPSEN. Atmosfera za ogljičenje je bila proizvedena na direkten način. Poraba atmosfere za ogljičenje znaša $25\text{ m}^3/\text{h}$ in sicer $10\text{ m}^3/\text{h}$ v prvi komori in $15\text{ m}^3/\text{h}$ v drugi komori.

Postopek ogljičenja smo izvajali z dvema potencialoma ogljika. To sta potencial preogljčenja $P_c = 1.0$ in potencial difuzije $P_{c,dif} = 0.8$. V drugi komori je bil potencial ogljika $P_c = 0.7$.

Legiranost materiala smo upoštevali s tako imenovanim faktorjem legiranja, ki nam glede na kemično analizo materiala določi dejanski ogljikov potencial. Ta faktor je bil za jeklo 15CrNi6 1.08.

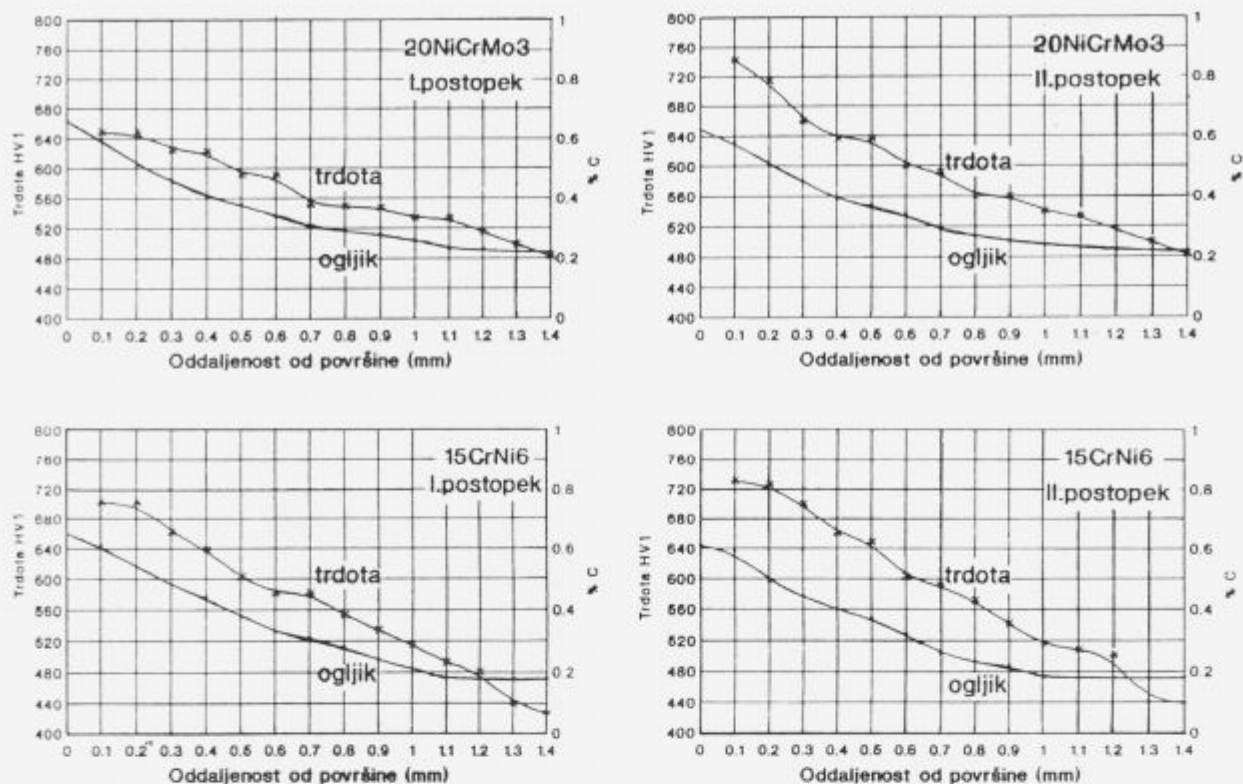
Vsi parametri procesa so bili pri obeh postopkih enaki, razen dodatka amoniaka. Pri postopku II. v prvo komoro vodimo $1\text{ m}^3/\text{h}$ (10%) amoniaka, v drugo komoro pa $1.2\text{ m}^3/\text{h}$ (8%) amoniaka, medtem ko je bil postopek I. izveden brez amoniaka. Večji odstotek amoniaka dodamo v prvo komoro zaradi krajših časov dodajanja in višje temperature komore. Vsebnost ogljika na površini je bila določena, glede na najboljšo kaljivost in je znašala 0,7%.

Popuščanje prob smo izvajali industrijsko v popuščnih pečeh IPSEN.

3 Razmere in načini preizkušanja vzorcev

Preizkus vzorcev je potekal paralelno za oba postopka I. in II. v laboratorijskem okolju. Izvedli smo sledeče analize in meritve:

- meritve trdote površine
- analizo ogljika
- merjenje udarno upogibnega dela



Slika 2. Potek ogljika in trdote v odvisnosti od oddaljenosti od površine za obe jekli in oba postopka.

Figure 2. Variations of carbon and hardness with the distance from the surface for both steels and both treatments.

Tabela 1. Kemična sestava preizkuševanih jekel v utežnih odstotkih

Jeklo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	ϕ mm	proizvajalec
20NiCrMo3	0.21	0.17	0.63	0.011	0.006	0.56	0.83	0.17	20	Ž.J.
15CrNi6	0.13	0.25	0.47	0.017	0.021	1.46	1.46	-	38	Ž.Š.

- metalografske preizkave z optičnim in rasterelektronskim mikroskopom
- analize lomnih ploskev
- merjenje trenja in obrabe

Trdote smo merili z merilnim instrumentom ZWICK max HV 30 na udarno upogibnih vzorcih in na vzorcih $\phi 13 \times 50$ mm. Uporabljali smo preizkusno silo $F = 9.807$ N (HV 1) in $F = 2.942$ N (HV 0.3).

Analizo ogljika smo izdelali na vzorcih paličastega jekla višine 20 mm z natančnostjo kvantometra $\pm 0.02\%$. Na vsakem vzorcu smo napravili 18 kemijskih analiz.

Vzorci za merjenje udarno upogibnega dela dimenzije $7 \times 10 \times 55$ mm so imeli zaobljene robove $r = 0.1$ mm. S tem smo preprečili tako imenovani robni efekt ogljičenja. Preizkus je potekal na Charpy-jevem kladivu. Izdelali smo pet paralelk za vsako jeklo in kemotermično obdelavo. Preizkus trenja in obrabe smo izvajali na visoko frekvenčnem merilniku tipa "Optimol SRV". Vzorci so bili sestavljeni iz ploščice dimenzije $58 \times 38 \times 5$ mm in valjčka $\phi 6 \times 16$ mm.

Preizkus je potekal tako, da je bil valjček togo vpert v napravo, ploščica pa je pritrjena na podlago. Valjček je z določeno obremenitvijo in hitrostjo drsal po ploščici.

Valjček in ploščica sta bila iz enakega jekla in enako kemotermično obdelana. Parametri preizkusa obrabne obstojnosti so bili sledeči:

- pritisna sila $F_N = 250$ N
- frekvenca $f = 5$ Hz
- temperatura $T = 20^\circ\text{C}$
- drсна pot $s = 4.75$ mm
- hitrost papirja $v = 5$ m/h
- čas preizkusa $t = 30$ min
- vrsta trenja: suho dršno trenje

4 Rezultati preizkušanja

4.1 Vsebnost ogljika in pripadajoče trdote

Vsebnost ogljika v difuzijski coni in potek trdot je prikazan na sliki 2 za obe jekli in postopka I. in II. Največja razlika v vsebnosti ogljika ($\Delta \% \text{C} = 0.04$) je nastala na površini vzorcev. Primerjava med postopkoma I. in II. nam pove, da vsebujejo vzorci, ki so bili obdelani po postopku I. na površini več ogljika. To si razlagamo z dejstvom, da je bil pri postopku II. prisoten poleg ogljikovega tudi dušikov potencial.

Trdote smo merili na cilindričnih in udarno upogibnih vzorcih. Med obema oblikama vzorcev ni bilo razlik v trdoti merjeni s HV 1, niti na površini niti po preseku vzorcev. Meritve trdot na površini HV 0.3 so malenkostno odstopale.

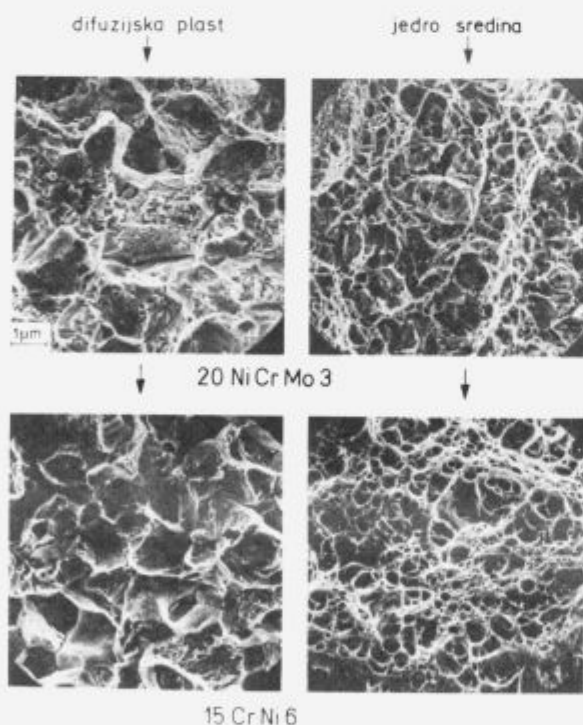
Primerjava trdot pri postopkih I. in II. kaže, da je bila kaljivost difuzijske cone boljša v II. postopku, kjer je bila vsebnost ogljika na površini nekoliko manjša. To potrjuje tudi globina kaljenja difuzijske cone (E_{ht}), ki so bile za postopek II. nekoliko večje, čeprav so bili vsi rezultati v mejah ($E_{ht} = \pm 0.1$ mm).

Pri obeh oblikah vzorcev je bila trdota površine merjena s HV 0.3 večja pri postopku II., kar utemeljujemo s prisotnostjo karbidov in nitridov.

4.2 Analiza lomnih ploskev udarno upogibnih vzorcev

Analizirane lomne ploskve so bile vzporedne s smerjo difuzije. Opazne so bile razlike v naravi loma med difuzijsko plastjo in jedrom. V difuzijskih plasteh postopka I. in II. je bil lom pretežno krhek — interkristalen le grebeni so bili žilavi — jamičasti. Jamice so bile plitke. Večji odstotek interkristalnega loma smo opazili v difuzijski plasti pri postopku II. in jeklu 15CrNi6 kot pri postopku I. in jeklu 20NiCrMo3.

Obe jekli sta imeli žilava jedra. Jamice so bile manjših premerov in globlje pri jeklu 15CrNi6, kar je znak večje žilavosti. Na sliki 3 so omenjene lomne ploskve.



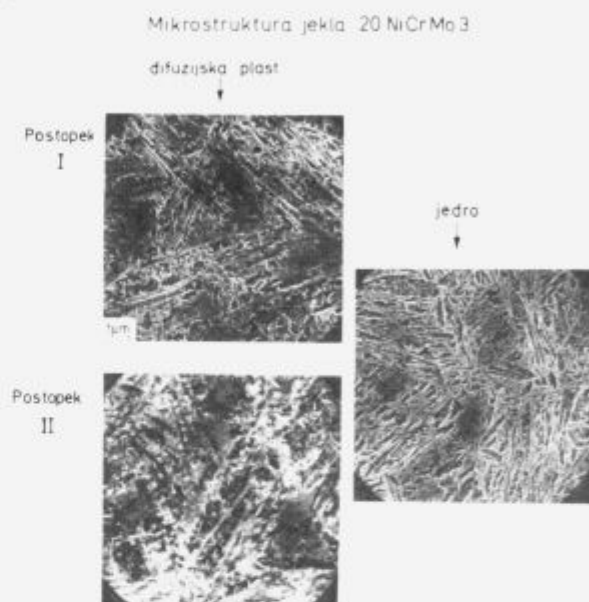
Slika 3. Lomne ploskve difuzijske plasti in jedra.

Figure 3. Fracture surfaces of the diffusion layer and of the core.

4.3 Mikrostruktura

Mikrostruktura v difuzijski plasti je bila martenzitna z deležem zaostalega avstenita. Največ zaostalega avstenita je imelo jeklo 15CrNi6 toplotno obdelano po postopku I., kar je bilo pričakovano. Jeklo 15CrNi6 vsebuje večji

odstotek niklja in kroma kot jeklo 20NiCrMo3. V difuzijski plasti vzorcev toplotno obdelanih po postopku II. so bili tudi nitridi in karbonitridi. Mikrostruktura jedra je bila po obeh postopkih enaka martenzitno bainitna z značilnostmi nizkega popuščenja. Mikrostruktura jekla 20NiCrMo3 je prikazana na sliki 4.



Slika 4. Mikrostrukture difuzijske plasti po postopku I. in II. ter jedra.

Figure 4. Microstructure of diffusion layers obtained by the treatments I. and II., and of the core.

4.4 Obrabna obstojnost

Obrabo smo izrazili z izgubo teže valjčka, ploščice in skupno ter je podana v tabeli 2.

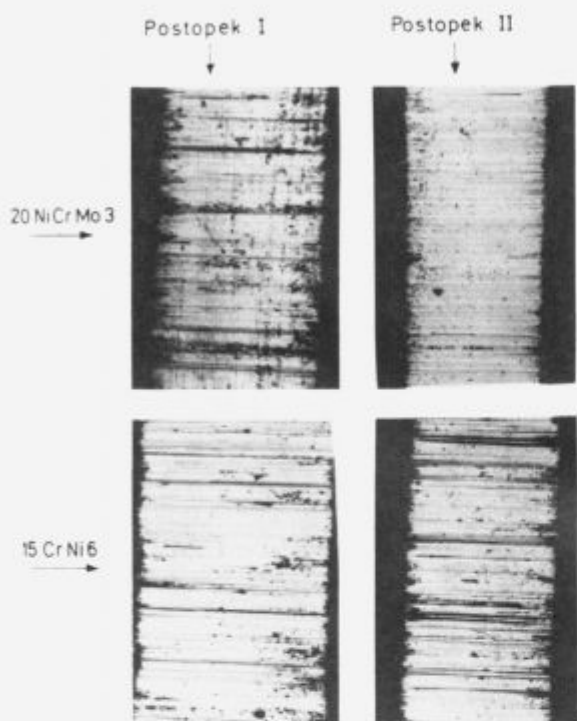
Tabela 2.

Jeklo	Kemotermična obdelava	Izguba teže v g		
		valjček	ploščica	skupno
20NiCrMo3	I.	0.00244	0.00346	0.00590
15CrNi	I.	0.00389	0.00479	0.00868
20NiCrMo3	II.	0.00109	0.00396	0.00505
15CrNi	II.	0.00164	0.00413	0.00529

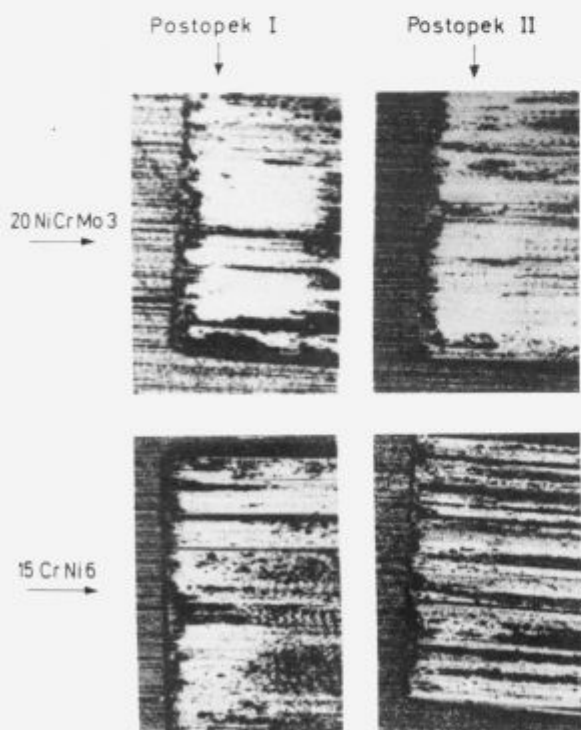
Pri mikroskopski analizi valjčka in ploščice smo opazili, da bi obrabo lahko podali tudi s širino obrabne ploskve valjčka. Izguba teže valjčka in širina obrabne ploskve se pri razvrstitvi obrabne obstojnosti popolnoma ujemata (slika 5 in tabela 2).

Pri preizkušanju obrabne obstojnosti je na ploščici prišlo do zaribavanja abrazijskih delcev v obrabno kotanjo (slika 6). Več zaribanih delcev je bilo na ploščici, ki je bila kemotermično obdelana po postopku I. in to v sredini ploščice in ob robu obrabne kotanje. Zaradi zaribavanja abrazijskih delcev, izguba teže ploščice ni popolnoma realen podatek za obrabno obstojnost. Obe metodi, izguba teže in mikroskopska analiza pa z zadovoljivo natančnostjo razvrstita obrabno obstojnost v sledečem vrstnem redu:

- 20NiCrMo3 postopek II.
- 15CrNi6 postopek II.
- 20NiCrMo3 postopek I.
- 15CrNi6 postopek I.



Slika 5. Obrabne ploskve valjčkov.
Figure 5. Wear surfaces of cylinders.

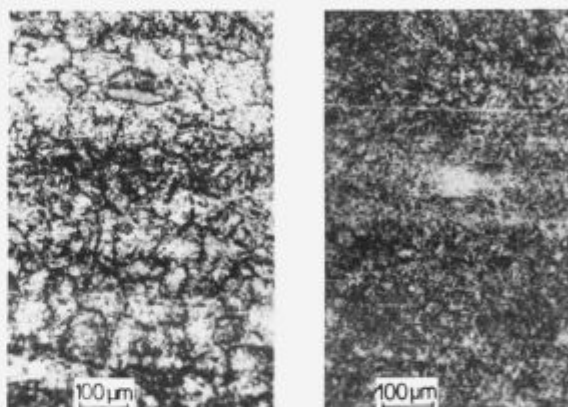


Slika 6. Obrabne ploskve ploščic.
Figure 6. Wear surfaces of plates.

Največjo obrabno obstojnost ima jeklo 20NiCrMo3 postopek II.

Pri mikroskopiranju in merjenju trdot jedkanih obrabnih ploskev valjčka, ploščice in mikrostrukture površine pred preizkusom smo ugotovili, da je temperatura pri preizkušanju obrabne obstojnosti narasla in je pripeljala do popuščnih efektov. Iz mikrostrukture sklepamo, da je bila temperatura na stični ploskvi ploščice višja kot na valjčku. Na ploščici smo opazili popuščne efekte, ki jih pripisujemo višji temperaturi, slika 7.

Ploščica Valjček



Slika 7. Mikrostruktura na obrabni ploskvi ploščice in valjčka jekla 20NiCrMo3, postopek I.

Figure 7. Microstructure of 20NiCrMo3 steel, treated by the process I., on the wear surfaces of both, cylinder and plate.

4.5 Koeficient trenja

Koeficient trenja počasneje narašča na vzorcih, ki so bili termokemijsko obdelani po postopku II., kar prikazuje diagram čas — trenje na sliki 8. Jeklo 20NiCrMo3 ima koeficient trenja nekoliko manjši, jeklo 15CrNi6 pa nekoliko večji od 0.5.

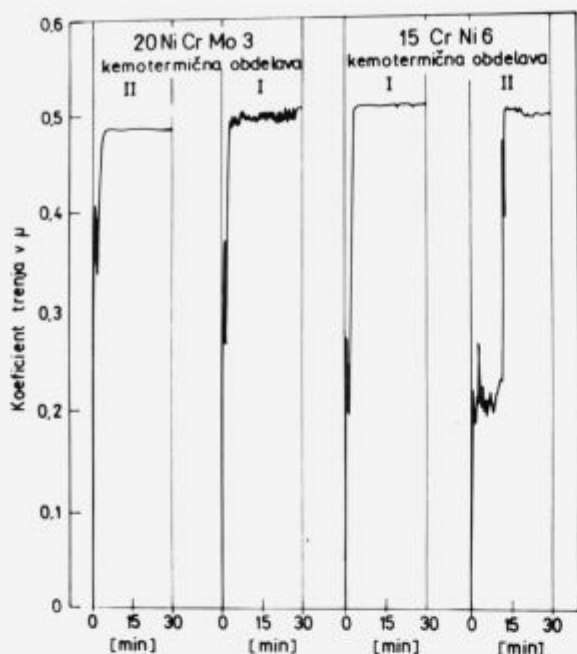
5 Zaključek

Ugotovili smo, da je pri postopku ogljičenja z direktnim kaljenjem v fazi difuzije in kaljenja smotno uvažati določene količine amoniaka. Z opisanim postopkom dosežemo na vzorcih:

- večje trdote površin
- večjo obrabno obstojnost
- manjši koeficient trenja, ki tudi počasneje narašča
- manjše udarno upogibno delo
- večjo verjetnost krhkega interkristalnega loma

Na življenjsko dobo verig ne vplivajo vse lastnosti v enaki meri, temveč obstoja določen vrstni red pomembnosti. Na nekatere lahko vplivamo preko kemotermičnega procesa. S postopkom II. je naš cilj dosežen, dobimo $E_{ht} \geq 0.8$ mm in izkoristimo lastnosti, ki jih dobimo z difuzijo ogljika in dušika.

V praksi že uporabljamo nov postopek ogljičenja II., predvsem pri izdelkih kolesnega programa večjih dimenzij, kjer z običajnim postopkom karbonitriranja oziroma



Slika 8. Naraščanje koeficienta trenja v odvisnosti od časa preizkušanja.

Figure 8. Friction coefficient as a function of testing time.

ogljichenja z direktnim kaljenjem nismo dosegli vseh željenih lastnosti izdelkov. Opisani postopek II. predstavlja kompromisno rešitev med karbonitriranjem in ogljičenjem.

6 Literatura

- ¹ Wyss: "Aufkohlen in": Wärmebehandlung der Bau- und Werkzeugstähle Herausgabe: H. Bennighoff BAZ Buchverlag Basel (1978).
- ² R. Chatterjee - Fischer - Brumen: Überblick über die Möglichkeiten zur Verkürzung der Aufkohlungsdauer HTM 40(1985) 1, 9-10.
- ³ Eckstein: Technologie der Wärmebehandlung von Stahl, 547.
- ⁴ R. Chatterjee - Fischer und O. Schaaber: Einige Betrachtungen zum Karbonitriren im Gas HTW (1969) 9, 74.
- ⁵ W. Geywitz und M. Paul: Kontinuierliche Gasaufkohlungsanlagen mit Direkteinspeisung von Erdgas - Luft - Gemischen HTM 46 (1991) 4, 251.
- ⁶ O. Schwarz, B. Thoden und J. Grosch: Giegefestigkeit ein-satzgearteter und verguteter Ni-Cr-Mn legierter Gefüge HTM 46 (1991) 5, 321.
- ⁷ J. Vižintin: Razvoj in pomen tribologije doma in v svetu, kovine, zlitine, tehnologije št. 1-2/92.
- ⁸ H.K. Tönshoff, Pu Xuefeng und B. Karpuschewski: Qualität über wachung beim Planschleifer des ein-satzgehärteten Stahls 16MnCr5 HTM 47 (1992) 1, 22.
- ⁹ Festigkeits- und Verformungsverhalten nickellegierter ein-satzgehärteter Gefüge bei Biegebeanspruchung HTM 45 (1990) 1, 11.

Tankoplastne prevleke za zaščito orodij za tlačno litje plastike

Thin film coatings protection of tools for die casting of plastics

M. Tasevski, *Saturnus-Avtooprema, Letališka 17, Ljubljana*

V članku so predstavljene tankoplastne prevleke za zaščito jekel s katerimi smo ojačili površino kalupov za tlačno litje plastike in s tem podaljšali njihovo življenjsko dobo, ter zmanjšali stroške vzdrževanja in proizvodnje. Raziskali smo prevleke trdega kroma, kemičnega in galvanskega niklja in titan nitrída. Ker morajo biti orodja zrcalno gladka zaradi optičnih refleksijskih zahtev smo posebno pozornost namenili poliranju tankih prevlek. V delu so podani rezultati meritev hrapavosti in trdote.

Ključne besede: trde prevleke, TiN galvanske Ni prevleke, netokovne Ni prevleke, orodja za tlačno litje plastike, meritve hrapavosti in trdote

The paper presents thin film coatings for steel protection. We wanted to reinforce the surface of moulds for injection moulding of plastics and to prolong their life time; this would reduce maintenance and production costs. Hard chrome-plating, chemical and galvanic nickel-plating and coatings of titanium nitride were investigated. As the tools must be mirror polished because of the optical reflection demands, special attention was paid to polishing of thin coatings. In this article are presented results of measurements of roughness and hardness.

Key words: TiN hard coatings, electroless Ni plating coatings, galvanic Ni plating coating, tools for die coating of plastic, measurements of roughness and hardness

1 Uvod

Obraba in korozija orodij za brizganje plastike povzročata visoke stroške v obratih, kjer se ta predeluje. Z obdelavo površine orodij lahko znatno zmanjšamo obrabo in korozijo.

Nadomeščanje konvencionalnih materialov s plastiko stalno poteka. Zahteve pri lastnostih v uporabi pa so vedno večje, posebno pri tehničnih izdelkih. Zadovoljive mehanske, termične in kemične lastnosti je možno doseči velikokrat le z modifikacijo plastičnih mas z dodatki. Vendar pa se zaradi tega poveča obraba orodij zaradi abrazivnih polnil (npr. steklena vlakna, pigmenti barv ali mineralne snovi) lahko pa pride tudi do tvorbe razcepnih produktov, kar je pogojeno z visokimi predelovalnimi temperaturami in hitrostmi brizgov.

Jeklo mora imeti dovolj veliko tlačno trdnost, da ne pride do vtiskavanja med delom. Z naknadno obdelavo orodij je možno selektivno vplivati na lastnosti orodij. Relativno mehko jeklo dovoljuje gospodarno proizvodnjo in tvori žilavo, trdno in elastično jedro orodja. Z dodatno površinsko obdelavo lahko izdelamo trde, na obrabo in korozijo odporne površine. Značilno za površinske plasti je, da morajo biti dobro oprijemljive in se kolikor je mogoče dopolnjujejo z osnovnim jeklom.

Pri tankoplastnih zaščitah nas je zanimala trdota in hrapavost, ki mora biti čim manjša, ker morajo biti refleksi žarometi optično gladki. Preučevali smo nanose trdega kroma, galvanskega in netokovnega niklja in TiN na treh različnih jeklih in sicer na dveh utopih Č.4742 (0.40% C, 0.40% Si, 1.90% Cr, 1.50% Mn, 0.20% Mo) in Č.4751 (0.39% C, 1.0% Si, 5.1% Cr, 0.35% V, 0.40% Mn, 1.20% Mo) in na uvoženem DIN 1.2767 (0.45% C, 0.20% Si, 0.30% Mn, 1.40% Cr, 0.25% Mo, 4.0% Ni). Glede trd-

nosti in zanesljivosti je površinska prevleka TiN gotovo najbolj ustrezna, vendar na orodja večjih dimenzij (od 30 cm naprej) v slovenskem prostoru ni moč nanesti tovrstnih plasti zaradi majhnih vakuumskih komor.

2 Trdo kromanje

Površinske prevleke iz trdega kroma so najbolj poznana zaščita orodij. Tovrstne prevleke so bile izdelane v Saturnusu, v Kemični tovarni Podnart in pri Renduliču.

S trdim kromanjem dosežemo odpornost na obrabo in dobro ločevanje izdelkov od orodja. Pomanjkljivost tega postopka pa je, da se dajo komplicirane oblike samo pogojno trdo kromati in da pride do zaoblitve robov orodja, ki morajo biti naknadno obdelani. Orodje je treba po kromanju polirati, da doseže željeno gladkost, kakršna je bila pred nanosom. To poliranje je zamudno in počasno, trdota Cr prevlek je od 800 do 1100 HV. Debeline trdega kroma so od 5 do 1000 μm . Ker so plasti trdega kroma porozne lahko pride do korozije v primeru, da pore segajo do osnovnega materiala. Bolj ko je debela plast, boljša je korozijska odpornost. Po drugi strani pa je nevarno, da pri večjih debelinah pride do odstopanja plasti. Zaradi tega so običajni nanosi debeli 30 do 50 μm .

V Saturnusu smo kromirali v kopeli Cromylite SK 7504, v Podnartu pa v kopeli Kromal SK 750400.

2.1 Meritve trdote

Trdoto smo merili na vzorcih nanosenih v Podnartu in v Saturnusu (tabela I).

Tabela 1. Meritve trdote trdega kroma nanesenega pri različnih tokovih na različna jekla

Jeklo	Podnart		Saturnus	
	Trdota osnovnega materiala (HV)	Trdota (HV) $j = 40 \text{ A dm}^{-2}$	$j \text{ (A dm}^{-2}\text{)}$	Končna trdota (HV)
Č.4742	355	1056	25	950
			60	1080
Č.4751	335	844	25	890
			60	1157
DIN 1.2767	506	1058	25	944
			60	1085

Poliranje vpliva na meritve trdote. Spodnja plast je trša kot zgornja hrapava (tabela 2). Pri mikroskopskem pregledu smo odkrili pri nepoliranem kromu razpoke.

Tabela 2. Meritve trdote na poliranih in nepoliranih vzorcih

Material	Trdota (HV)	Obdelava
DIN 1.2767	832	nepoliran
DIN 1.2767	887	poliran

2.2 Meritve hrapavosti

Poleg čim večje trdote naj bi imela prevleka trdega kroma čim manjšo hrapavost. Z elektrolitičnim nanosom se poveča hrapavost poliranih vzorcev, zato jih je treba nujno ponovno polirati. Če je vzorec slabše pokroman in nastane hrapava, bela površina, je treba polirati z brusnim papirjem gradacije 1200, in z diamantno pasto. Če pa je trdi krom dobro nanešen, kar se vidi kot zrcalno gladka, bleščeča površina, barva je kovinsko modra, se samo rahlo spolira z najfinejšo diamantno pasto. Hrapavost smo merili na Strojni fakulteti na merilniku Perthometer C5D. Najmanjša hrapavost na instrumentu je $0.001 \mu\text{m}$. Merili smo vzdolžno po vzorcu 3 krat, v redkejših primerih 5 meritev Ra (tabela 3).

Tabela 3. Meritve hrapavosti Ra za galvanske prevleke trdega kroma na različnih jeklih serije 90

Vrsta jekla	$I \text{ (A dm}^{-2}\text{)}$	Ra (μm) pred nanosom	Ra (μm) trdi Cr	poveč. (krat)	Ra (μm) poliran
Č.4742	25	0.006	0.021	3.5	0.029
Č.4742	60	0.006	0.019	3.2	0.001
Č.4751	25	0.006	0.022	3.7	0.029
Č.4751	60	0.006	0.015	2.5	0.016
DIN 1.2767	25	0.005	0.023	4.6	0.022
DIN 1.2767	60	0.005	0.025	5	0.016

Na jeklih, katerih kromirana plast je bila nanešena v Podnartu so bili rezultati hrapavosti podobni. Samo polirano jeklo je imelo srednjo hrapavost $Ra = 0.016 \mu\text{m}$. Jekli naknadno polirani v Saturnusu Č.4751 in Č.4742 sta imeli Ra 0.02 in $0.027 \mu\text{m}$. Jeklo polirano v Podnartu DIN 1.2767 pa je imelo $Ra = 0.01 \mu\text{m}$.

Na 1 serijo vzorcev smo nanesli trdi krom na 2 ploščici DIN 1.2767 pri $j = 40 \text{ A/dm}^2$. To je bil najboljši krom

doslej. Ob robu ima premajhen nanos kroma, ker so bile odvodne elektrode preblizu vzorcem. Debelina je bila $15 \mu\text{m}$, čas nanosa je bil 0.5 ure.

Izboljšave: sveže čiščenje, razmaščevanje, nova kopel, nove elektrode, zato je manj vodika v plasti.

Trdi Cr smo nanesli na jeklo DIN 1.2767, ki je imelo začetno hrapavost po poliranju 0.002 do $0.003 \mu\text{m}$. Po nanosu je bil krom videti zrcalno gladek, vendar je imel hrapavost $0.022 \mu\text{m}$, kar je 10-krat več od začetne hrapavosti. Potem smo vzorec rahlo spolirali 10 min in smo dobili hrapavost 0.003 do $0.005 \mu\text{m}$. To pomeni, da smo znižali hrapavost blizu tiste pred nanosom.

2.3 Nanos plasti trdega kroma na orodje

Orodje za traktorsko zadnjo svetilko 120×100 — rdeči del in 4 žarilce za traktorsko lečo je bilo pokromano pri Renduliču. Žarilci, ki so bili ravni, so bili kolikor toliko svetli, vendar so bili ob robu odebeljeni. Njihovo poliranje ni bilo težavno. Kalup za lečo je bil poglubljen in je imel veliko zrcalnih površin — (3/4) leče. Površina trdega kroma je bila bela, hrapava, neizrcalna. Zaradi velike površine in trdote je poliranje potekalo počasi in je trajalo približno 2 tedna.

3 Prevleke kemijskega niklja

Kemijsko nanešen nikelj je relativno nov postopek za zaščito orodij. Struktura prevleke kemijskega niklja je amorfná brez kristalnih vključkov. Te prevleke so kompaktne in brez prekinitev¹. Prevleke trdega kroma so kot večina elektrolitičnih nanosov izrazito kristalinične, poleg tega pa imajo lahko tudi razpoke in različne vključke².

Prevleke kemijsko nanešenega niklja vsebujejo okoli 10% fosforja, ki jim zagotavlja večjo trdoto, kot je pri elektrolitskem niklju. Če pa rabimo zelo trde prevleke, lahko z naknadno termično obdelavo (npr. 1 uro pri 400°C) dosežemo celo trdoto 1000 HV.

Kemijsko nanešena nikljeva plast je pri debelini $30 \mu\text{m}$ zelo dobra zaščita proti koroziji³. Ker se plast nanaša brez električnega toka se lahko nanese tudi v najbolj komplicirane oblike enakomerno.

Polirane ploščice smo v Podnartu najprej razmastili, dekapirali in aktivirali. Delovna temperatura v kopeli KT je bila 90°C . Ploščice smo vpeli v nosilec in nato so se stalno premikale v kopeli, da se zmanjša možnost sledov izhajajočega vodika (proge, žlebovi, luknjičavost) na površini predmetov, obenem pa se homogenizira raztopina. Pri kopeli je nujna filtracija, da preprečimo hrapave prevleke in nekontrolirano izrabljanje ali celo razpad kopeli. Filtrirna črpalka prečrpa celoten volumen kopeli 5–10 krat v eni uri, filter zadrži delce, večje od $10 \mu\text{m}$ ⁴. Po eni uri nanosa je bila debelina prevleke $20 \mu\text{m}$. Nato smo v Saturnusu zavili vzorce v oglje in jih grel 1 uro na 400°C . Pri tem se je površina rahlo oksidirala, vendar smo zgornji sloj odpolirali. Na ta način smo trdoto precej povečali.

Niklanje smo izvedli v dveh serijah.

Glede na meritve hrapavosti so te najbolj gladke prevleke, pa tudi zelo trde s 1100 HV (tabela 4).

Plast kemijskega niklja so nanesli na orodje za TAM-ovo zadnjo svetilko. To sta bila trn in skodela velikosti približno 30 cm. Orodja pred nanosom nismo spolirali, prav tako pa tudi ne po nanosu, ker je bila površina zrcalno gladka. Zaradi upada naročil orodje še ni bilo v uporabi.

Tabela 4. Trdota in hrapavost kemijsko nanešenih nikljevih prevlek

Serijska	Trdota (HV)	Povp.	Hrapavost Ra (μm)
1	1168; 1168; 1097	1144	0.002; 0.001; 0.001
1*	635; 657; 642	645	0.033; 0.032; 0.03
2	1064; 1132; 1027; 1132	1089	0.002; 0.001; 0.002
2	1027; 1097; 1132; 1064	1080	.001; 0.001; 0.003; 0.001

* vzorec ni bil pregret in ni bil poliran (DIN 1.2767); ostali vzorci so bili Č.4751

4 Galvanski nanos niklja

Galvanski nanos niklja od letos uporabljamo v Saturnusu za zaščito orodij, ki jih naredijo v orodjarni za firmo Haidlmair. Uporabljajo se za korozijsko zaščito, niso pa to trde prevleke.

Prva serija ni najbolj uspela. Vzorci so imeli majhne vdolbine — pike. Ponovno smo ponikljali 2 ploščici jekla DIN 1.2767 iz serije 1. Ni je bil dobro nanešen, videti je bil gladek, zrcalen. Debelina je bila 15–18 μm . Izboljšave: čiščenje pred nanosom, nove elektrode.

V tabeli 5 so poprečne hrapavosti 5 meritev Ra. Vzorce smo rahlo spolirali s diamantno pasto 1 μm . Drugi vzorec smo spolirali še z diam. pasto 0.25 μm , ki je najfinejša. Vendar je bilo prvo poliranje najboljše, nato pa smo vzorec v bistvu prepolirali. Z rahlim poliranjem smo uspeli hrapavost zmanjšati za faktor 10.

Tabela 5. Trdota in hrapavost Ra (μm) galvansko nanešenega niklja

Vzorec	Trdota (HV)	Ra v μm pred polir.	Ra v μm po polir.
1	696	0.03	0.003
2	698	0.01	0.005

5 Titan nitrid prevleke

Te prevleke so po splošnem mnenju najboljše. Prednosti so velika trdota — okrog 2300 HV in žilavost, majhen koeficient trenja, kemijska stabilnost, kompaktnost in izredna obrabna obstojnost. Tako na primer TiN trde prevleke povečajo obrabno obstojnost orodja in strojnih delov od 3 do 20-krat^{5,6}.

To trdo prevleko, smo začeli preučevati pred dvema leti. Že na začetku smo naleteli na težave zaradi hrapavosti. Naparili smo trn za Tomosov žaromet. Izdelan je bil iz jekla Č.4831. Trn smo pred naprevanjem nanovo fino spolirali, tako da je imel zrcalen odboj. Po nanosu TiN, ki ima zlato barvo, pa je odboj postal difuzen, površina je imela mat sijaj. Vendar se ta mat sijaj ne vidi toliko na samem trnu, kot bolj na plastičnem odlitku, oziroma po naprevanju Al na izdelanem žarometu. Žaromet je imel drobne pikice na površini, vendar je zaradi večje rezerve odgovarjal zahtevanim optičnim predpisom. Zaradi dodatne raze smo (zelo težko) spolirali TiN iz orodja. Leto dni kasneje smo na orodje ponovno nanesli TiN, spolirali in orodje od takrat uspešno deluje.

Zaradi problemov s hrapavostjo ni bilo smiselno nadaljevati poskuse na orodjih, ampak smo nadaljevali raziskave na manjših testnih ploščicah. Najprej smo ugotovili, da

se hrapavost ne poveča med čiščenjem v topilih in ultrazvoku. Možno bi bilo, da se polima pasta zapolira v osnovno podlogo⁶ in po čiščenju bi lahko ostala bolj hrpava površina. Ravno tako se je hrapavost le za malenkost povečala po pregrevanju v vakuumu na 500°C, kar je tudi sestavni del postopka nanašanja TiN.

V tabeli 6 so prikazane poprečne vrednosti Ra in sicer meritve hrapavosti pred nanosom TiN na 6 vzorcih po 3 meritve na vsakem v vzdolžni smeri. S TiN smo nanesli 4 vzorce vsakega jekla, polirali pa smo le po en vzorec. Rezultati poliranja so bili zelo vzpodbudni⁶. Po naprevanju se je hrapavost povečala za 4-krat. Po ponovnem poliranju pa je bila površina TiN skoraj tako gladka, kot je bila površina jekla pred naprevanjem. Statistično razmerje za vsa tri jekla s spoliranim TiN proti spoliranim jeklom je le 1.06, oziroma hrapavost se je povečala le za 6%.

Tabela 6. Meritve hrapavosti Ra titan nitridne prevleke

Jeklo	Pred nanosom	TiN	Hrapavost pred polir.	Hrapavost po polir.
Č.4742	0.0057	0.02	0.037	0.006
Č.4751	0.006	0.018	0.021	0.004
DIN 1.2767	0.0053	0.033	0.043	0.008

Trdoto smo pomerili na merilniku za mikrotldoto pri standardni obteži 0.25 N na Strojni fakulteti. Z naprevanjem TiN se trdota zelo poveča. Trdota je odvisna tudi od trdote podlage. Jeklo Č.4751 smo v Saturnusu poboljšali na 500°C in s tem povečali začetno in končno trdoto. Razmere prikazuje tabela 7, kjer so povprečni rezultati na več vzorcih, na vsakem pa je bilo več meritev.

Tabela 7. Mikrotldota (HV) TiN na različnih jeklih

Vrsta jeklo	HV osnovni material	HV naparjeni	HV trdota TiN
Č.4742	355.2	355.3	2334
Č.4751	334.9	355.3	2330
DIN 1.2767	506.3	410.7	2626
Č.4751*	561	560	2700

* poboljšani

Iz tabele 7 se še vidi, da se je jeklo DIN zaradi vakuumskega čiščenja-pregrevanja in naprevanja pri 500°C zmehčalo za 20%. Vendar se je potem bistveno utrdilo. Te meritve smo izvedli na zadnji strani ploščic, kjer TiN ni bil naparjen.



Slika 1. Orodje za traktorsko lečo neparjeno s TiN.

Poleg trna za Tomosov žaromet smo naparili še orodje — skodelo za traktorsko lečo — rumeni del, kjer je zrcalne površine 1/4 skodele (slika 1). Tudi tu smo spolirali orodje pred nanosom. Ker je bila skodela velika približno 30 cm so nanесли TiN v eksperimentalni napravi na IJS. Naknadno smo zrcalno površino še enkrat rahlo spolirali. Poleg orodja za plastiko smo nanесли TiN tudi na orodja za preoblikovanje pločevine, to je za delo v hladnem. Narejena so iz jekla Č.4150 (OCR12), ki ni najbolj primerno za nanos TiN, ker mu pade trdota po naših meritvah iz 62 na 54 Rc, vendar zaradi novo nastale plasti postane zopet trši in obstojnejši. Bolj ustrezno je jeklo Č.4850, ker ima višjo temperaturo popuščanja in večjo trdoto. Orodje izdelano iz tega jekla je bil centrini obroč za vlek pločevine s premerom 225 mm. Zaradi velikosti je bil neparjen v eksperimentalni napravi na IJS. Po naparevanju se je v kotu orodja v najbolj nedostopnem območju za poliranje odlučil TiN 2 mm široko po celem obodu obroča. Predvidevali smo, da je nastala tako imenovana mrtva plast zaradi prehitrega poliranja in s tem premočnega pregrevanja. Vzrok

take slabe adhezije je lahko tudi zapoliranje ostankov lepila in papirja v jeklo. TiN smo odbrusili in jeklo smo znova skrbno spolirali. Potem smo znova naparili TiN, vendar se je luščenje v kotu orodja v sicer malo manjši meri znova pojavilo. Potem smo to napako pustili, ker orodje preoblikuje pločevino predvsem na robovih. Orodje od takrat uspešno deluje.

6 Zaključek

Če primerjamo različne nanose glede hrapavosti glede na naše rezultate je najbolj gladek kemijsko nanešen nikelj z $Ra = 0.001 \mu\text{m}$, potem sledi galvanski nanešen nikelj z $Ra = 0.003 \mu\text{m}$, trdi krom z $Ra = 0.004 \mu\text{m}$ in TiN z $Ra = 0.006 \mu\text{m}$. Ker so bili poskusi z TiN narejeni najprej in osnovne ploščice še niso bile najbolj polirane, je možno da bi TiN imel manjšo hrapavost. Glede trdote je najboljši TiN z 2700 HV, potem sta enaka trdi krom in kemijski nikelj z 1100 HV in končno galvanski nikelj z 700 HV. Ker so skoraj vsa nova orodja nikotrirana, je bolj kot trdota pomembna korozijska zaščita. Ponovljivost rezultatov galvanskih nanosov je problematična.

Zahvala

Avtor se zahvaljuje Mitji Gvardjančiču in Ludviku Sevmniku, galvana Saturnus za izdelavo vzorcev trdega kroma in galvanskega niklja; dipl. ing. Silvu Vovku za nanos trdega kroma, dipl. ing. Janezu Šemetu za nanos kemičnega niklja, oba iz kemične tovarne Podnart; Janezu Rajglu in Kropu za nanos kemičnega niklja na orodje, dr. Borisu Navinšku in dipl. ing. Petru Panjanu iz IJS za vakuumsko nanašanje vzorcev s TiN, mag. Mariji Kesin za meritve mikrotrdote in mag. Jožetu Jurkoviču za meritve hrapavosti, oba s Strojne fakultete v Ljubljani, in sodelavcem orodjarne Saturnus za pripravo, popuščanje in poliranje vzorcev.

7 Literatura

- 1 J. Šeme: Hemijsko niklovanje i tvrdo hromiranje kao dopunski ili alternativni postupci. Površinska zaštita 1987. zbornik strokovnih referatov. Bled 13–14 maj 1987. str. 55–63.
- 2 S. Jerič, M. Kocmur: Netokovno nanašanje prevlek Ni-P na Al in zlitine. Vakuunist 27 (1992) 2. str. 20–22.
- 3 P. Thienel, R. Saß, Ludenscheid: Oberflächenbehandlungen von Spritzgießwerkzeugen. Kunststoffe 81 (1991) 7, str. 591–602.
- 4 Kemična tovarna Podnart: Navodilo za uporabo, kemični nikelj KT-739800.
- 5 Institut Jožef Stefan: Zakaj Jostin? prospekt.
- 6 R. Wild: PVD hard coating prerequisites and use in plastics processing. Plastverarbeiter nr. 4/1988.

Raziskave difuzijskega žarjenja pocinkanega jekla Č.5432

Investigations of Diffusion Annealing of Galvanized Steel

F. Zupanič, A. Križman, Tehniška fakulteta, Maribor

V raziskavi smo ugotavljali optimalne pogoje difuzijskega žarjenja vroče cinkanega jekla Č.5432. Želeli smo doseči maksimalno debelino žilave in korozijsko odporne faze δ , minimalne količine krhkih faz ζ in Γ ter se izogniti površinski oksidaciji.

Pri temperaturah pod tališčem faze η je difuzijska hitrost majhna in časi za doseganje popolnega legiranja prevleke so zelo dolgi (več ur). Pri temperaturah nad 500°C poteče popolno legiranje prevleke že po nekaj sekundah, toda pojavijo se težave, ker se poveča krhkost prevleke zaradi zelo hitre rasti neugodne faze Γ ter oksidacije prevleke. Najboljše rezultate smo dosegli s kratkotrajnim žarjenjem v temperaturnem območju 450–500°C.

Ključne besede: cinkove prevleke, vroče cinkanje, difuzijsko žarjenje, Fe-Zn

The optimum conditions for diffusion annealing of hot dip galvanized steel Č.5432 (ISO R 683/VIII-70) have been investigated. Our intention was to achieve the greatest width of ductile and corrosion resistant δ phase, minimum amounts of detrimental ζ and Γ phase and to avoid oxidation of the coating.

The diffusion rate below the melting point of the η phase is very slow and several hours are needed for complete alloying of the zinc coating with iron. The growth of undesired Γ phase above 500°C is rapid and there are big problems due to oxidation and brittleness of the coating. The best results are achieved by short annealing in the temperature range between 450 and 500°C.

Key words: zinc coatings, hot dip galvanizing, diffusion annealing, Fe-Zn

1 Uvod

V svetu pocinkajo kar 6% svetovne proizvodnje jekla. Za pocinkanje jekla se uporabljajo številni postopki^{1,2} (vroče cinkanje, šerardiziranje, plamensko naprševanje, galvan-sko pocinkanje...). Izbira postopka cinkanja je odvisna od raznih parametrov, kot so cena, velikost in oblika proizvodov, kakovost oprijetja prevleke z osnovo, produktivnost, itd. Odločili smo se za vroče pocinkanje.

Običajno vroče cinkana prevleka dobro ščiti jeklo pred korozijo, toda nekatere raziskave so pokazale, da imajo v določenih pogojih legirane prevleke iz zlitin Fe-Zn boljše korozijsko obstojnost kot čisti cink²⁻⁴.

Z difuzijskim žarjenjem pocinkanega jekla dosežemo, da tudi na površini prevleke ni več čistega cinka. Prevleka je tem primeru v celoti sestavljena iz intermetalnih faz iz sistema Fe-Zn. Intermetalne faze imajo za razliko od čistega cinka precej visoko trdoto in zato boljše obrabno obstojnost.

Najboljše je, če v prevleki prevladuje faza δ , ki ima tudi dobro žilavost ter najboljšo korozijsko obstojnost med intermetalnimi fazami v sistemu Fe-Zn. Torej je potrebno difuzijsko žarjenje izvajati pri pogojih, pri katerih prevladuje v prevleki faza δ in kjer je čim manj krhkih faz ζ in Γ ².

2 Eksperimentalno delo

Pri raziskavi smo uporabljali jeklo za poboljšanje Č.5432. Kemijska sestava jekla je bila: 0,33% C, 1,49% Cr, 1,68% Ni, 0,28% Mo, 0,49% Mn, 0,23% Si, 0,015% P, 0,006% S.

Jeklo je bilo najprej poboljšano — segretje na 850°C, kaljenje v vodi in popuščanje 2,5 ure pri 650°C. Nato smo vzorce vroče cinkali (15 minut pri 445°C) v cinkovi kopeli, ki je vsebovala poleg cinka še 0,04% Al in 0,02% Fe.

Difuzijsko žarjenje smo izvajali v električno uporabni peči pri 400, 450, 500 in 550°C, časi žarjenja pa so znašali 2, 5, 10, 20, 30, 60 in 120 minut.

Sledila je običajna metalografska priprava — mehansko brušenje na brusnih papirjih od številke 80 do 1200, poliranje z glinico številka 1 ter zaključno poliranje z diamantno pasto. Kot jedkalo smo uporabljali 3% Nital.

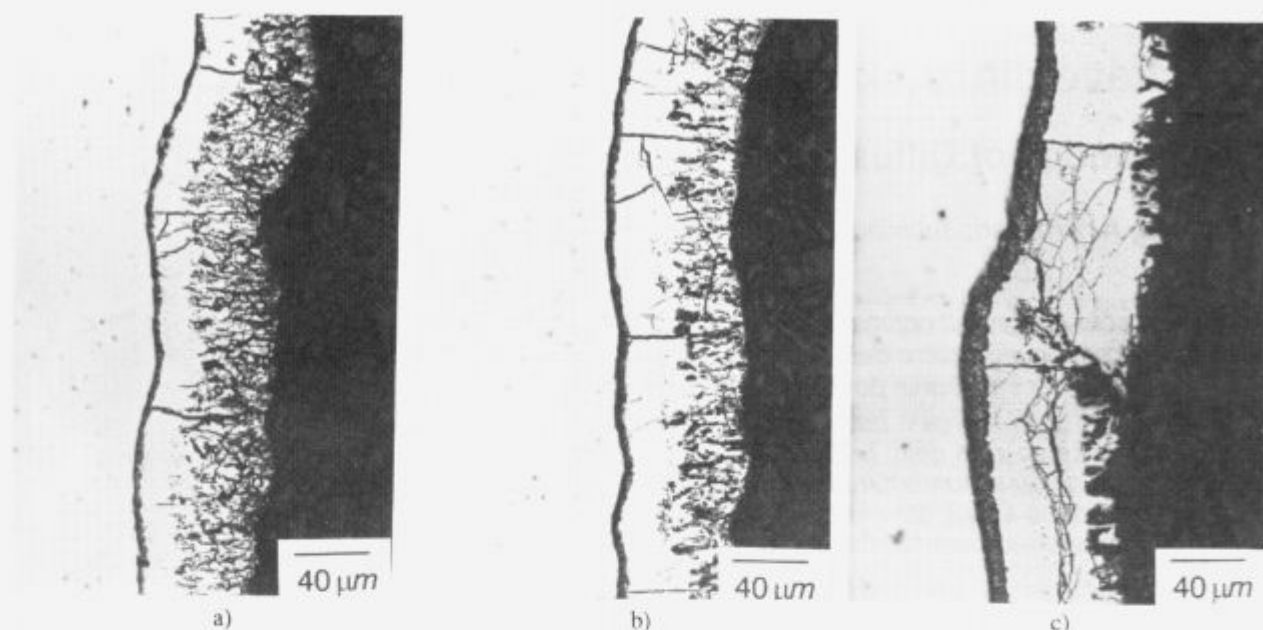
Mikrotrdoto jekla in faz v prevleki smo merili na merilniku mikrotrdote ZWICK 3212.

3 Rezultati in diskusija

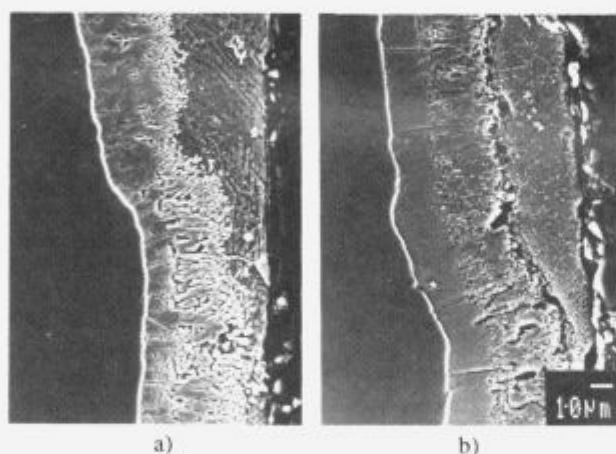
3.1 Vroče cinkanje

Intermetalne faze, ki se pojavljajo v cinkovi prevleki vroče cinkanega in/ali difuzijsko žarjenega jekla Č.5432, so enake kot faze v sistemu Fe-Zn⁵.

Mikrostruktura prevleke po vročem cinkanju je prikazana na sliki 1a. Debelina prevleke znaša od 65 do 100 μm . Zaporedje nastopajočih faz se sklada z zaporedjem faz v ravnotežnem faznem diagramu Fe-Zn⁵. Pri 445°C topi α -železo približno 4% Zn. Ta plast na mikroskopskem posnetku ni vidna, ker je uporabljeno jedkalo ne odkrije. Tik ob jekleni osnovi je faza Γ (18 do 31% Fe), ki je precej krhka in zato ni zaželen. Pri 445°C je njena debelina zelo majhna, tako da jo zelo težko opazimo. Faza Γ_1 (19–



Slika 2. Mikrostruktura cinkove prevleke po 10 minutnem difuzijskem žarjenju pri a) 450°C, b) 500°C in c) 550°C.
Figure 2. Microstructure of zinc coating after 10 minute diffusion annealing at (a) 450°C, (b) 500°C, and (c) 550°C.



Slika 1. Mikrostruktura prevleke a) po vročem cinkanju, b) po dodatnem difuzijskem žarjenju (2 h, 400°C). REM.
Figure 1. Microstructure of the coating after a) hot dip galvanization, b) additional diffusion annealing (2 hours, 400°C). SEM.

25% Fe) je po vročem cinkanju težko opazna, pojavi se pa med difuzijskim žarjenjem vroče cinkanih prevlek. Faza δ (8–14% Fe) ima med vsemi intermetalnimi fazami sistema Fe-Zn najboljše lastnosti. Debelina faze δ po vročem cinkanju je od 6 do 11 μm . Velik del prevleke predstavljajo stebreasti kristali krhke faze ζ (~7% Fe). Zunanjo plast prevleke predstavlja η faza, ki je skoraj čist cink.

3.2 Difuzijsko žarjenje

Največji vpliv na difuzijsko žarjenje ima temperatura. Še posebej pomembna je temperatura tališča faze η , pri kateri se difuzijska hitrost močno poveča in s tem se časi za doseganje popolnega legiranja prevleke zelo skrajšajo.

Pri žarjenju pri temperaturah pod tališčem cinka (faze η) ostanejo tudi po daljših časih žarjenja v prevleki enake faze kot po vročem cinkanju (slika 1b). Po dveh urah pri 400° se

debelina intermetalnih faz poveča – faze Γ na 1 μm , faze δ na 10–15 μm in faze ζ na 40 μm . Opazno je tudi razraščanje zrn faze δ . Po vročem cinkanju je razdalja med mejami $\delta/\delta \sim 10 \mu\text{m}$, po dveh urah žarjenja pri 400°C pa 40–60 μm . Faza η postaja med žarjenjem vedno bolj porozna zaradi Kirkendallovega efekta – atomi cinka difundirajo hitreje iz faze η kot atomi železa v njo, del presežnih praznin pa tvori pore.

Pri temperaturah difuzijskega žarjenja nad tališčem cinka izhoda, vroče cinkana mikrostruktura prevleke že po nekaj sekundah oziroma minutah. Pri teh temperaturah ni več problemov s poroznostjo faze η , temveč se pojavi poroznost najprej v fazi ζ , nato pa še v fazi δ .

Pri temperaturi 450°C je po petih minutah žarjenja prevleka sestavljena iz faze Γ ob površini jekla, ki je sledi ~ 17 μm faze δ_k (kompaktne faze δ , kar je ena od morfologij faze δ). Preostali del do površine je sestavljen iz zrn ζ in δ faze. Po desetih minutah žarjenja (slika 2a) je debelina faze Γ 3–4 μm , δ_k pa ~ 25 μm . Do površine sega faza δ_k – stebreasti kristali faze δ . Med kristali δ_p so često prisotne pore. Najugodnejše je, če v prevleki prevladuje δ_k faza, ki ima trdoto 260–320 HV 0.01, medtem ko je mikrotrdota faze δ_p ~ 200 HV 0.01. Pri 450°C dosežemo največjo debelino δ_k faze po 10–20 minutah. Z nadaljnjim žarjenjem se močno povečuje debelina neugodne faze Γ (7–8 μm po 1 uri žarjenja), poleg tega pa se pojavlja problem z oksidacijo. Dodatno težavo predstavljajo odprte pore v δ_p plasti, ki omogočijo nastanek oksidov tik ob δ_k plasti.

Pri žarjenju pri 500°C smo ugotovili, da sta že po segretju na temperaturo žarjenja v plasti prisotni le fazi Γ in δ . Debelina δ_k plasti je ~ 20 μm , stebreasti kristali faze δ_p pa segajo do površine. Faza δ_k doseže največjo debelino 30 μm po 5–10 minutah žarjenja (slika 2b). Pri nadaljnjem žarjenju raste hitro faza Γ (14 μm po 1 uri), na površini in med kristali δ_p pa se pojavlja vedno več oksidov.

Tudi po segretju na 550°C sta v prevleki prisotni le Γ in δ faza. Glede na binarni sistem Fe-Zn⁵ faza ζ nad 530°C ni

več obstojna ter razpade v fazi η in δ . Za žarjenje pri 550°C je značilna zelo hitra rast Γ faze, saj je že po 10 minutah žarjenja njena debelina večja kot 10 μm (slika 2c). Faza Γ ni prisotna le na jekleni osnovi, temveč se nahaja na mejah zm δ/δ , kar je neugodno. Tudi faza δ_k raste zelo hitro, tako da po 10 minutah žarjenja zavzema večino prevleke (40–50 μm). Oksidna plast je po 10 minutah prisotna le na površini prevleke, z nadaljnjim žarjenjem pa prodira vse bolj v notranjost.

Rezultati difuzijskega žarjenja so pokazali, da žarjenje pod tališčem cinka ni primerno, ker so potrebni zelo dolgi časi za popolno legiranje prevleke. Pri temperaturah nad 500°C so časi za doseganje popolnoma legirane prevleke zelo kratki, kar otežkoča vodenje procesov in doseganje optimalnih lastnosti zlasti pri večjih proizvodih. Že po kratkih časih žarjenja se plast faze Γ zelo poveča, kar močno zmanjša žilavost prevleke. Najboljši rezultati se dosežejo z žarjenjem 10–20 minut pri 450°C in do ~ 5 minut pri 500°C. Pri takih pogojih je debelina faze Γ do 4 μm , debelina najbolj ugodne faze δ_k pa 25–30 μm . Preostanek predstavlja faza δ_p . Pri teh pogojih tudi oksidacija prevleke ne dela večjih težav.

4 Zaključki

V raziskavi smo ugotavljali optimalne pogoje difuzijskega žarjenja vroče cinkanega jekla za poboljšanje Č.5432.

Ugotovili smo, da so faze, ki nastopajo v prevleki po vročem cinkanju in po difuzijskih žarjenjih, enake kot v binarnem sistemu Fe-Zn.

Optimalni pogoji difuzijskega žarjenja so med 450°C in 500°C, v trajanju 10–20 minut pri spodnji temperaturi ter 5 minut pri zgornji temperaturi. Pri teh pogojih nastane 25–30 μm debela plast najbolj ugodne faze δ_k , debelina nezaželene faze Γ je manjša kot 4 μm , prav tako pa ni problemov z oksidacijo.

Pri nižjih temperaturah (pod tališčem cinka) potekajo difuzijski procesi prepočasi, pri višjih temperaturah pa je rast neugodne faze Γ prehitra, težave z oksidacijo pa so večje.

Z uporabo nevtralne ali redukcijske atmosfere bi se lahko ognili težavam z oksidacijo in z daljšim žarjenjem v optimalnem temperaturnem območju dosegli tudi večje debeline faze δ_k .

5 Literatura

- 1 K.N. Straford, P.K. Datta, J.S. Gray (eds.): Surface Engineering Practice, Ellis Horwood Ltd., 1990, 306–314.
- 2 E.V. Proskurkin, N.S. Gorbunov: Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings, Stonehouse Technology Ltd., 1975.
- 3 K.N. Straford, P.K. Datta, J.S. Gray (eds.): Surface Engineering Practice, Ellis Horwood Ltd., 1990, 543–552.
- 4 W.J. van Ooij, A. Sabata: Under-Vehicle Corrosion Testing of Primed Zinc and Zinc Alloy-Coated Steel, Corrosion Science, 46, 1990, 162–171.
- 5 Binary alloy phase diagrams, second edition, ASM International, 1990, 1795–1797.

Tehnologija vlečenja orodnih jekel pri povišanih temperaturah

Tool Steel Wire Drawing Technology at Elevated Temperatures

B. Arzenšek, B. Šuštaršič, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani*,
I. Kos, K. Zalesnik, *Železarna Ravne*

Orodna jekla prenesejo pri hladnem vlečenju majhne deformacije, zato smo razvili tehnologijo vlečenja jekel pri povišanih temperaturah. Omenjeno tehnologijo smo v delu podrobno opisali.

Ključne besede: orodna jekla, preoblikovanje, vlečenje pri povišanih temperaturah

Tool steels have very poor cold workability, therefore drawing technology at elevated temperatures was developed at our Institute. This technology was particularly described in the paper.

Key words: tool steels, formability, drawing at elevated temperatures

1 Uvod

Za orodna jekla je značilno, da so v hladnem stanju zelo slabo preoblikovalna, zato jih lahko izdelujemo v tankih dimenzijah, premerih pod 8 mm, s hladnim vlečenjem tako, da jih po vsakem vleku rekristalizacijsko žarimo. Tako bi morali npr. žico iz jekla BRM2 med vlečenjem iz premera 8 do 2 mm več kot desetkrat (pri 15% redukciji celo sedemnajstkrat) vmesno rekristalizacijsko žariti. Taka proizvodnja žice je precej draga in dolgotrajna. Žico iz jekla OCR12 bi na tak način lahko vlekli le do premera 5.5 mm. Podobni problemi se pojavijo tudi pri vlečenju ventilskih jekel in ostalih orodnih jekel, pa tudi pri zelo dragih superzlitinah na osnovi niklja in kroma.

Vlečne sposobnosti orodnih jekel se precej izboljšajo pri povišanih temperaturah, pri katerih lahko žico brez vmesnih rekristalizacijskih žarjenj vlečemo tudi do tankih premerov. Iz preizkusov vlečenja kratkih vzorcev žice smo ugotovili, da lahko žico iz jekla BRM2 v hladnem stanju vlečemo iz premera 8 največ do premera 5.5 mm, pri temperaturi 500°C do 4.5 mm, pri 700°C pa celo do premera 2.8 mm. Podobno smo ugotovili tudi pri preizkusih vlečenja žice iz jekla OCR12, ki jo v hladnem stanju brez vmesnega rekristalizacijskega žarjenja lahko vlečemo največ iz premera 8 do 7 mm. Na osnovi opisanih rezultatov preizkusov vlečenja orodnih jekel smo v sodelovanju s sodelavci iz Železarne Ravne razvili tehnologijo za vlečenje žice pri povišanih temperaturah (toplega vlečenja) iz kolobarja v kolobar, ki že stoji in obratuje na našem inštitutu.

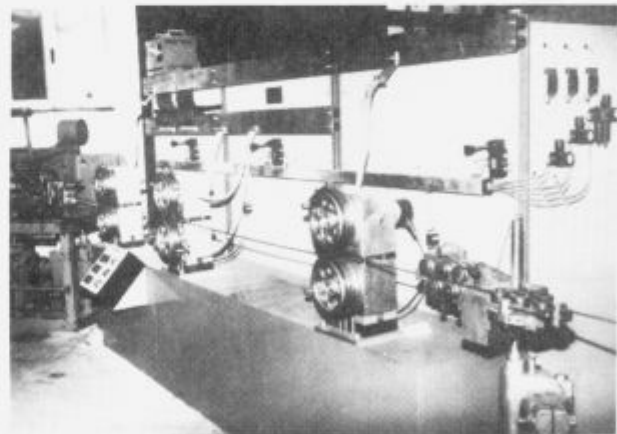
2 Tehnologija toplega vlečenja žice

Osnovno vodilo pri razvoju tehnologije toplega vlečenja žic je bilo uporabiti čim več že obstoječih naprav, ki jih uporabljajo pri hladnem vlečenju žice. To po eni strani zmanjšuje ceno razvoja tehnologije, po drugi pa omogoča cenejši in preprostejši prenos tehnologije v industrijo. Shemo omenjene linije smo prikazali na **sliki 1**, na **sliki 2** pa tudi njen naravni izgled. Linija je sestavljena iz treh osnovnih sklopov: iz naprave za konduktivno ogrevanje žice, sistema za merjenje temperature žice pred vlečenjem in vlečnega stroja. Pred ogrevno napravo smo



Slika 1. Shema linije za toplo vlečenje žice.

Figure 1. Scheme of the wire-drawing line for drawing at elevated temperatures.



Slika 2. Izgled linije za toplo vlečenje žice, ki je postavljena na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani.

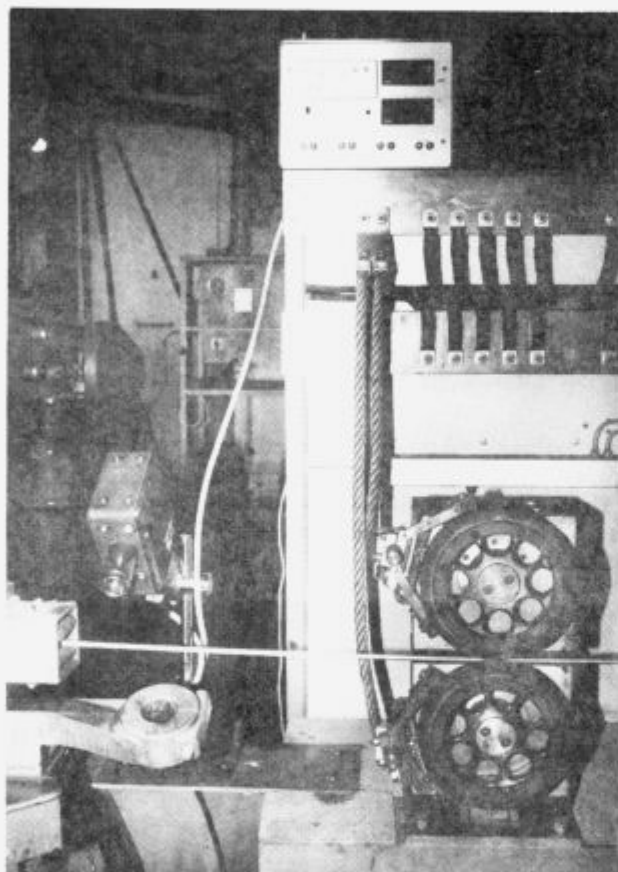
Figure 2. Picture of wire-drawing line for drawing at elevated temperatures at the Institute of Metals and Technologies in Ljubljana.

postavili tudi stojalo za odvijanje žice in ravnalne valjčke. V celotnem vlečnem sistemu je nova le naprava za konduktivno ogrevanje žice. Glavne značilnosti teh treh glavnih sklopov so naslednje:

S konduktivno ogrevno napravo ogrevamo žico preko treh parov kontaktnih valjev. Kupili smo jo pri firmi Mon-

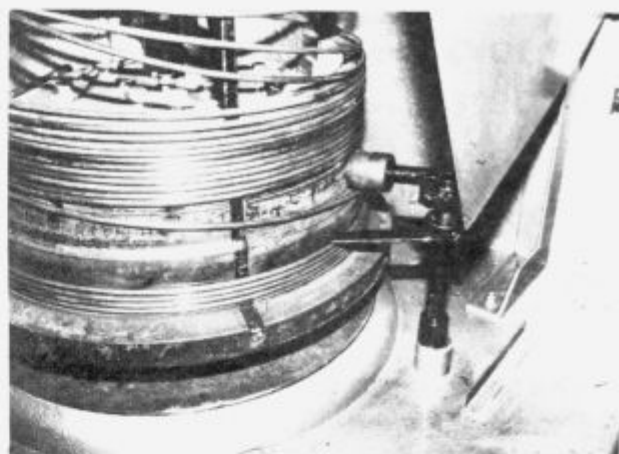
tanstahl iz Švice. Moč naprave je 90 KVA, izbrali pa smo jo glede na največji željeni premer ogrevane žice 8 mm, najvišjo željeno temperaturo ogrevanja žice 800°C in hitrost vlečenja 0.28 m/s. Ogrevanje žice poteka v dveh stopnjah. Med prvim in drugim parom valjev žico ogrejemo največ do temperature 500°C, med drugim in tretjim parom pa naprej do temperature 800°C. Moč ogrevanja nastavljamo ročno, naprava pa je opremljena tudi s t.i. driver-jem, s katerim preprečimo pregretje žice v primeru zastojev med vlečenjem.

Sistem za merjenje temperature ni povezan z ogrevnim sistemom. Prikazali smo ga na sliki 3. Temperaturo žice merimo z optičnim pirometrom, moč ogrevanja pa nastavljamo ročno, glede na odčitek izmerjene temperature.



Slika 3. Sistem za merjenje temperature žice.
Figure 3. Wire-temperature measuring system.

Vlečni stroj je namenjen za hladno vlečenje žic premerov pod 8 mm, zato je vlečni boben skonstruiran tako, da vlečena žica pri hladnem vlečenju enakomerno drsi po bobnu navzgor. Pogoji vlečenja so med hladnim vlečenjem precej nespremenljivi, pri toplem pa se močno spreminjajo v odvisnosti od temperature toplega vlečenja, premera vlečene žice in mazanja. Pri prvih preizkusih toplega vlečenja na opisani napravi je pri večjih premerih žice prišlo do spodrsavanja žice po vlečnem bobnu navzgor, pri manjših premerih pa do prekrivanja ovojev žice, kar vse je onemogočalo vlečenje. Opisane težave smo rešili z izdelavo posebnih vodil za vlečeno žico, ki smo jih pritrdili okoli vlečnega bobna (slika 4). Omenjena vodila lahko po toplem vlečenju odstranimo iz vlečnega stroja tako, da lahko isti vlečni stroj uporabljamo tudi za hladno vlečenje žice.



Slika 4. Vodila za nastavevitev števila ovojev žice na vlečnem bobnu.
Figure 4. Guides to employ the wire slings on the drawing drum.



Slika 5. Naprava za žarjenje koncev vlečene žice.
Figure 5. Equipment for conduction annealing of cold drawn wire ends.

Pri toplem vlečenju moramo začetek in konec kolarja žice vleči v hladnem stanju. Ker žica iz jekla BRM2 prenese pri hladnem vlečenju največ dva vleka, bi morali hladno vlečene konce odrezati. S tem bi zmanjšali izkoristek vlečene žice, zato smo rezanje koncev preprečili z žarjenjem. Za ta namen smo izdelali posebno konduktivno napravo za žarjenje koncev žice, s katero lahko žarimo žico dolžin do 5 m in tako izkoristek žice BRM2 pri toplem

vlečenju povečali skoraj na 100%. Omenjeno napravo za žarjenje koncev žice smo prikazali na **sliki 5**. Izdelali so jo v Železarni Ravne.

Uspešnost toplega vlečenja žice je odvisna precej od priprave površine žice pred vlečenjem in mazanja. Ugotovili smo, da je za toplo vlečenje najprimernejša peskana površina, ki jo pred vlečenjem še pobakrimo. Peskana površina je bolj hrapava kot lužena, zato se nanjo oprime več maziva, prevleka bakra pa preprečuje rjavenje žice po vlečenju. Največ težav pri toplen vlečenju je povezanih z mazanjem, ki še ni najbolje rešeno predvsem pri temperaturah nad 600°C. Iz preizkusov vlečenja smo ugotovili, da je glede na mazivne sposobnosti in ceno najprimernejše mazivo grafit, ki smo ga uporabljali v obliki paste.

Vse preizkuse vlečenja smo izvedli s trdokovinskimi votlicami, ki jih uporabljamo za hladno vlečenje žice. Ker se obrabna obstojnost trdokovinskih votlic pri temperaturah nad 450°C precej poslabša, smo preizkušali tudi keramične votlice, izdelane iz SiC. Omenjena keramika je dobro obrabno odporna do temperature 1000°C, ima pa slabšo žilavost in slabo odpornost proti temperaturnim šokom. Omenjene votlice so prenesle krajše preizkuse vlečenja v hladnem stanju in pri povišanih temperaturah, zato bomo s preizkušanjem nadaljevali.

3 Zaključek

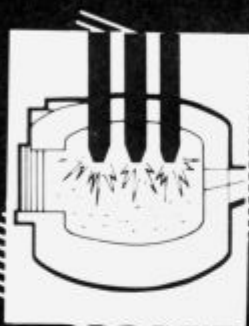
Vlečenje žice pri povišanih temperaturah se precej razlikuje od hladnega vlečenja, zato se je pri razvoju tehnologije vlečenja pri povišanih temperaturah pojavilo precej problemov, ki smo jih bolj ali manj uspešno rešili. Na liniji že lahko vlečemo industrijske kolobarje žice teže do 130 kg, prevlekli pa smo že preko 1500 kg žice iz jekla

BRM2 iz premera 8 mm do različnih manjših premerov. Najmanjši premer vlečene žice je znašal 3,2 mm. Linija je tako izpopolnjena, da se s proizvajalcem orodnih jekel Železarno Ravne že dogovarjamo o prenosu tehnologije v proizvodnjo. Zaradi uporabe naprav, ki jih lahko uporabljamo tudi pri hladnem vlečenju žice, je razvita tehnologija precej cenejša od podobnih tehnologij za izdelavo žice pri povišanih temperaturah. Pri tej tehnologiji žice med vlečenjem ni potrebno rekristalizacijsko žariti in površinsko obdelati, zato so stroški za izdelavo žice pri omenjeni tehnologiji za več kot 30% manjši kot pri hladnem vlečenju.

4 Literatura

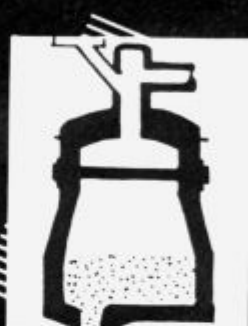
- ¹ B. Arzenšek, B. Šuštaršič, I. Kos, K. Zalesnik, F. Marolt, G. Velikajne: Tehnologija vlečenja jekla BRM2 pri povišanih temperaturah. Poročila inštituta za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani, nal. št. 91-035, Ljubljana, 1992
- ² K.D. Maraité: Ein Beitrag zur Optimierung des Halbwarmziehens, Stahl und Eisen, Umformtechnische Schriften — Band 13, 1988, Verlag Stahleisen, Düsseldorf
- ³ H. Tzscheuschler: Untersuchungen der Einsatzmöglichkeiten des Halbwarmziehens, Doktor Dissertation, Aachen, 1982
- ⁴ B. Arzenšek, I. Kos, A. Godec: Vlečenje žice iz orodnega jekla Č.7680 — II. del, Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, nal. št. 85-063, Ljubljana, 1985
- ⁵ B. Arzenšek, I. Kos, A. Godec: Vlečenje jekla Č.7680 pri povišanih temperaturah, Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, nal. št. 86-037, Ljubljana, 1986
- ⁶ I. Kos, B. Šuštaršič, B. Arzenšek, V. Leskovšek: Razvoj tehnologije vlečenja pri povišanih temperaturah — II. del, Ljubljana, 1990

From Melt to Finish, C/G Steelmaking Products Help Increase Productivity And Performance



... *In Arc, Ladle and
Submerged Arc
Furnaces*

**GRAPHITE
ELECTRODES**
Full range of
sizes, 3-24 inch
SLAG FOAMERS
**SODERBERG
PASTE**



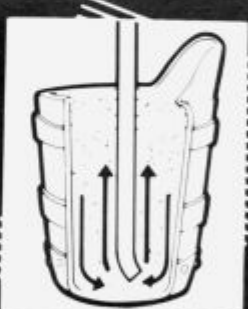
... *In Holding
Furnaces*

**GRAPHITE
HEATING RODS,
HOLDERS AND
CONTACTS**
Complete range
of sizes



... *In Heat Chemistry*

CARBON RAISERS
Low sulfur granular
graphites sized
to customer
requirements



... *In Hot Metal
Desulfurization
and Sulfide
Shape Control*

**CALCIUM
CARBIDE
BASED
DESULFURI-
ZATION
INJECTION
BLENDS**

INJECTABLE CALCIUM CARBIDE
(CaSi Substitute)



The Carbide/Graphite Group, Inc.

One Gateway Center - 19th Floor • Pittsburgh, PA 15222
Phone (412) 562-3700 • FAX (412) 562-3701

Trdnostne lastnosti visokotemperaturno spajkanih spojev v vakuumu

The Strength Properties of High Temperature Vacuum Brazed Joints

D. Kmetič, V. Leskovšek, J. Žvokelj, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

J. Gnamuš, *Železarna Ravne, Ravne na Koroškem*

V vakuumski peči smo visokotemperaturno spajkali hitrorezno jeklo na konstrukcijsko jeklo. Kot dodajni material smo uporabili spajki izdelani na bazi Ni, Cr in Si in Cu. Vzorce smo istočasno toplotno obdelali. Določili smo strižno trdnost prekrivnega spoja in natezno trdnost čelnega spoja.

Ključne besede: Orodna jekla, visokotemperaturno spajkanje, mehanske lastnosti

High temperature brazed joints between HSS and structural carbon steel with simultaneous heat treatment were analyzed. Two brazing alloys based on Ni-Cr-Si and Cu were applied as filler metals. Shear strength of an overlap joint and the tensile strength of a butt joint were determined.

Key words: Tool steels, high temperatures vacuum brazing, mechanical properties

1 Uvod

Visokotemperaturno spajkanje poteka pri temperaturah nad 900°C. To je že področje austenitizacije orodnih jekel, zato lahko v istem ciklusu orodno jeklo spajkamo na konstrukcijsko jeklo in orodje istočasno toplotno obdelamo. Z izdelavo orodij po tej tehnologiji lahko nadomestimo do 70% dragega orodnega jekla s cenejšim konstrukcijskim jeklom. Postopek ima še druge prednosti, prihranek energije, deformacije orodij so po toplotni obdelavi zelo majhne, orodje je izdelano do končne faze in je potrebno le še brušenje, vrtnanje izvrtin za pritrditev orodja je v konstrukcijsko jeklo enostavno in tudi z ekološkega stališča je tehnologija neoporečna.

2 Eksperimentalni del

Lastnosti spajkanega spoja in orodnega jekla so odvisne od temperaturnih in časovnih pogojev spajkanja in toplotne obdelave. Značilno za visokotemperaturno spajkanje je, da zelo hitro potekajo difuzijski procesi na meji med tekočo in trdno fazo (spajka/jeklo), ki vplivajo na izoblikovanje mikrostrukture vezne plasti. Trdnostne lastnosti visoko temperaturno, v vakuumu spajkanih spojev, so v veliki meri odvisne od mikrostrukturnih značilnosti vezne plasti.

Pri preiskavah smo uporabili hitrorezni orodni jekli BRM 2 (Č.7680) in OSV 1 (Č.9880) in konstrukcijsko jeklo Ck 15 (Č.1221). Za dodajni material smo uporabili dve spajki, ki jih izdeluje firma Microbraz Wall Colmonoy, z oznakama LM in 30, in sta izdelani na bazi Ni, Cr in Si in čisti Cu. Kemijska sestava jekel in spajk je podana v tabeli 1.

Največjo trdnost spajkanega spoja dosežemo s prekrivnim spojem, zato se ta vrsta spoja tudi največ uporablja. Prekritje je funkcija natezne trdnosti šibkejšega materiala in strižne trdnosti spajkanega spoja. Prekritje je

tako definirano z enačbo:

$$l = \frac{R_m d}{\tau}$$

kjer pomenijo:

l	dolžina prekritja v mm,
R_m	natezna trdnost šibkejšega materiala v N/mm^2 ,
τ	strižna trdnost spajkanega spoja v N/mm^2 in
d	debelina spajkanih lamel v mm.

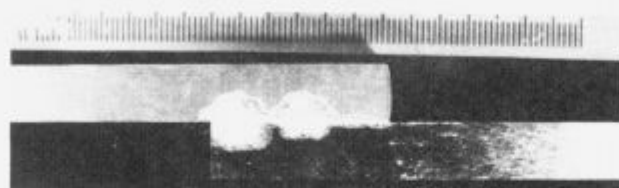
Oslabitev spoja zaradi napak pri spajkanju upoštevamo z varnostnim faktorjem. Tako dobimo za kovinske materiale z nizko natezno trdnostjo dolžino prekritja enako trikratni debelini, za materiale z visoko natezno trdnostjo pa šestkratni debelini spajkanih lamel. Za naše preiskave smo izdelali vzorce z enkratnim in štirikratnim prekritjem (slika 1). Tako obliko preizkušancev za določitev strižne trdnosti smo izbrali zato, da so bili preizkušanci v trgalnem stroju INSTRON dejansko le natezno obremenjeni.

Pri mehkem in trdem spajkanju čelnega spoja praviloma ne uporabljamo. Trdnosti visokotemperaturnih vakuumskih spojev so višje, tako, da to vrsto spoja v praksi lahko uporabimo. Trdnost spoja je odvisna od vrste spajke, mikrostrukturnih značilnosti vezne plasti in natezne trdnosti konstrukcijskega jekla. Preizkušane za natezni preizkus je prikazan na sliki 2.

Na vzorcih, spajkanih s prekrivnim spojem, z enkratnim prekritjem in dolžino prekritja enako trikratni debelini spajkanih lamel, smo naredili tudi upogibne preizkuse. Na spajkanem spoju robov na lamelah nismo posneli, zato so bili pogoji preizkušanja zelo ostri. Na uporabnih spojih morajo biti robovi, zaradi boljših trdnostnih lastnosti, posneti. Preizkušance smo obremenjevali na sredini spajkanega spoja s trnom premera 30 mm.

Tabela 1. Kemijska sestava jekel in spajk v odstotkih

	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V	Co
BRM 2	0.89	0.35	0.29	0.018	0.018	4.2	6.3	4.9	1.8	-
OSV 1	1.42	0.31	0.38	0.012	0.017	4.4	6.5	3.4	4.8	4.9
Ck 15	0.14	0.27	0.32	0.007	0.012	0.1	-	-	-	-
LM	7% Cr, 4.5% Si, 3.0% Fe, 2.1% B, maks. 0.06% C, Ni ost.									
30	19% Cr, 10.2% Si, maks. 0.10% C, Ni ost.									
Cu	99.8% Cu									



Slika 1. Strižna preizkušanca z enkratnim in štirikratnim prekritjem.

Figure 1. Shear specimens with single and fourfold overlap.



Slika 2. Natezni preizkušaneč.

Figure 2. Tensile specimen.

Vzorci spajkane z dodatnim materialom LM in Cu smo spajkali pri temperaturi 1120°C, vzorce spajkane s spajko 30 pa pri temperaturi 1160°C. Vakuum med spajkanjem je bil 10⁻³ mbar. Po kaljenju v toku dušika z absolutnim tlakom 5 bar smo vzorce dvakrat popuščali pri 550°C. Tako toplotno obdelano hitrorežno jeklo ima mikrostrukturo iz popuščenega martenzita in drobnih karbidov in trdoto od 63 do 64 HRC, trdota konstrukcijskega jekla s feritno perlitno bainitno mikrostrukturo pa je 145 HV in natezna trdnost od 490 do 510 N/mm².

3 Rezultati preiskav

Podatki o vzorcih in strižne trdnosti nateznih preizkušanj so podani v tabeli 2. Iz rezultatov vidimo, da se je pri večini preiskušancev porušilo konstrukcijsko jeklo (slika 3). Strižna trdnost je odvisna od prekritja, enkratno ali štirikratno, in dolžine prekritja. Največja je pri enkratnem prekritju in dolžini prekritja enaki dvakratni debelini

Tabela 2. Strižne trdnosti prekrvnih spojev

Vzorec	Spajka	Prekritje	Dolžina prekritja	τ (N/mm ²)
A/1	LM	4 kratno	3 × d	> 30
A/2*	LM	4 kratno	3 × d	27
A/3	LM	4 kratno	6 × d	> 30
A/4*	LM	4 kratno	6 × d	18
A/5	LM	1 kratno	3 × d	> 71
A/6	LM	1 kratno	2 × d	> 210
B/1	30	4 kratno	3 × d	> 30
B/2*	30	4 kratno	3 × d	27
B/3	30	4 kratno	6 × d	> 20
B/4	30	1 kratno	3 × d	> 60
C/1	Cu	4 kratno	3 × d	> 32
C/2	Cu	4 kratno	6 × d	> 62
C/3	Cu	1 kratno	3 × d	> 66
C/4	Cu	1 kratno	2 × d	> 205

* vzorci so se porušili po spajkanem spoju



Slika 3. Strižna preizkušanca s štirikratnim prekritjem po nateznem preizkušanju.

Figure 3. Shear specimens with fourfold overlap after the tensile test.

spajkanih lamel. Nekoliko višje trdnosti smo dobili pri vzorcih spajkanih s spajko LM.

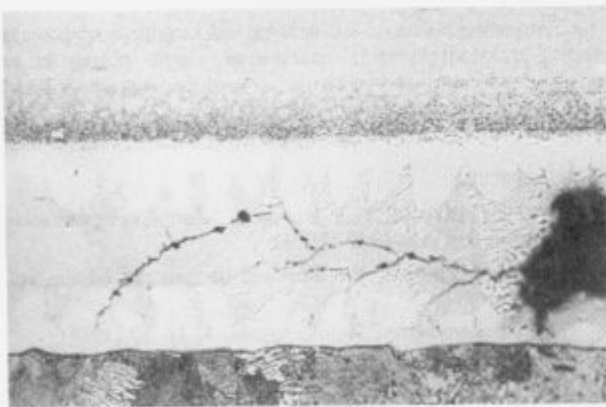
Trdnosti čelnih spojev so visoke in so le malo nižje od natezne trdnosti, ki jo ima konstrukcijsko jeklo pri tej toplotni obdelavi, ki ustreza kaljenju in popuščanju hitroreznega jekla (tabela 3). Preiskušanci nimajo praktično nobenega raztezka in kontrakcije.

Tabela 3. Natezne trdnosti čelno spajkanih preizkušancev

Vzorec	Spajka	R_e (N/mm ²)	R_m (N/mm ²)
A/8	LM	330	445
C/7	Cu	340	475
C/8	Cu	325	345 (napaka v vezni plasti)

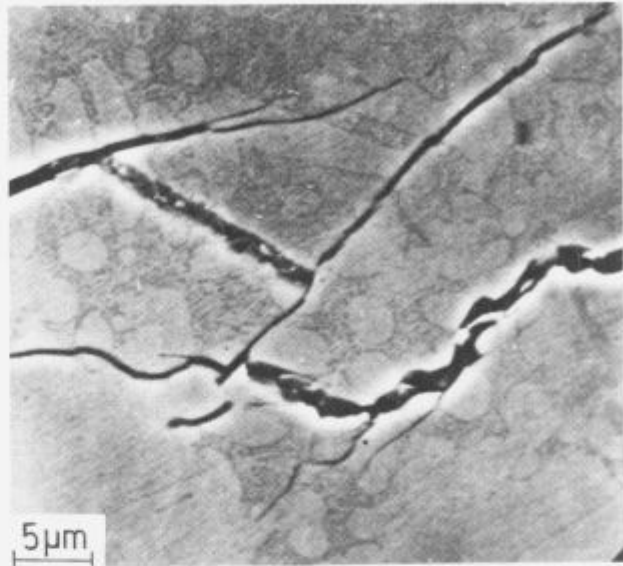
Trdnostne lastnosti upogibnih preizkušancev so odvisne od debeline lamel spajkanega vzorca in načina obremenjevanja. Vzorci izdelani iz lamel debeline 10 mm so se porušili po spajkanem spoju, ne da bi se lamele deformirale. Pri vzorcih iz lamel debeline 5 mm pa je pomembno kako vzorec obremenjujemo. V primeru, ko smo s trnom obremenjevali lamelo iz konstrukcijskega jekla, se je ta sprva upogibala, pri določeni obremenitvi pa je prišlo do porušitve v vezni plasti spajke. Pri obremenjevanju lamele hitroreznega jekla, se lamela iz konstrukcijskega jekla upogne za 90°, v vezni plasti pa nismo opazili nobenih znakov porušitve.

Spajkane spoje mehanskih preizkušancev smo metalografsko pregledali. Na vzorcih s prekrovnim spojem, ki so se porušili po konstrukcijskem jeklu, smo v vezni plasti opazili le posamezne mikrorazpoke. Na vzorcih, ki so se porušili po vezni plasti, smo v vseh primerih opazili mikroporozna področja, ki so iniciali za nastanek mikrorazpok. Mikrorazpoke in razpoke, po katerih je prišlo do porušitve, potekajo na vzorcih spajkanih s spajkama LM in 30, po euteklični fazi, ki je na sredini vezne plasti (sliki 4 in 5). Na vzorcih, spajkanih s tema dodajnim materialoma, je ogljik iz orodnega jekla difundiral v konstrukcijsko jeklo v taki meri, da je mikrostruktura konstrukcijskega jekla ob meji s spajko perlitno bainitna. Ogljik se v bakru ne topi, zato difuzija ogljika preko bakra ni mogoča in konstrukcijsko jeklo ima v področju ob vezni plasti feritno perlitno bainitno mikrostrukturo.

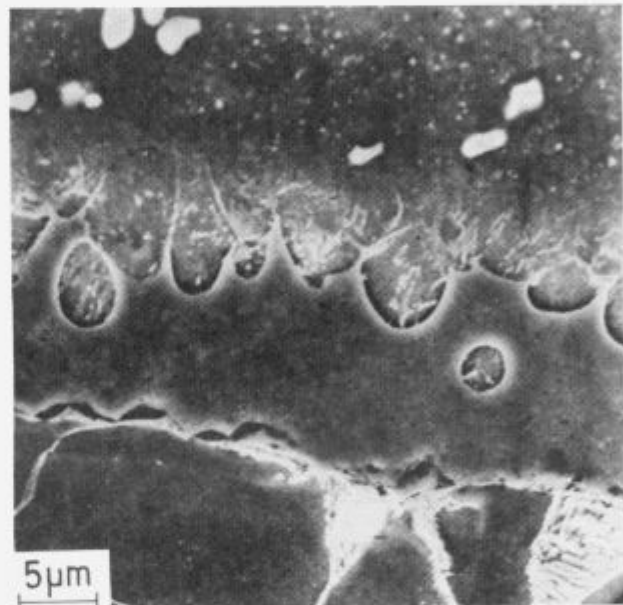


Slika 4. Inicial za nastanek mikrorazpok, ki potekajo po euteklični fazi, so mikroporozna mesta — spajka LM (pov. 200×).
Figure 4. Initiation spot of microcracks progressing through the eutectic phase are the microporous regions — LM brazing alloy (magn. 200 times).

Na vzorcih, spajkanih s Cu, so med preizkušanjem nastajale razpoke v vezni plasti na meji med dodajnim materialom in konstrukcijskim jeklom (slika 6). V temu področju so se porušili tudi natezni preizkušanci. Zanimivo pa je, da smo pri natezih preizkušancih opazili, da lahko poteka prelom deloma tudi po konstrukcijskem ali orodnem jeklu.

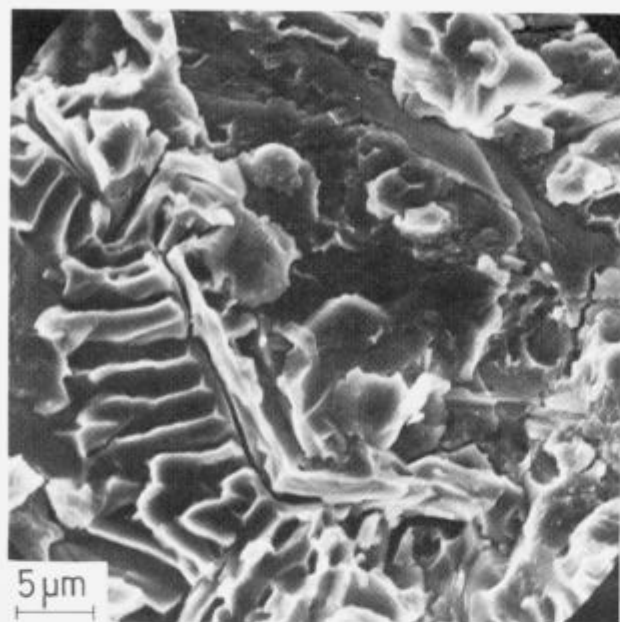


Slika 5. Mikrorazpoke potekajo po euteklični fazi — spajka LM.
Figure 5. Microcracks progressing through the eutectic phase — LM brazing alloy.

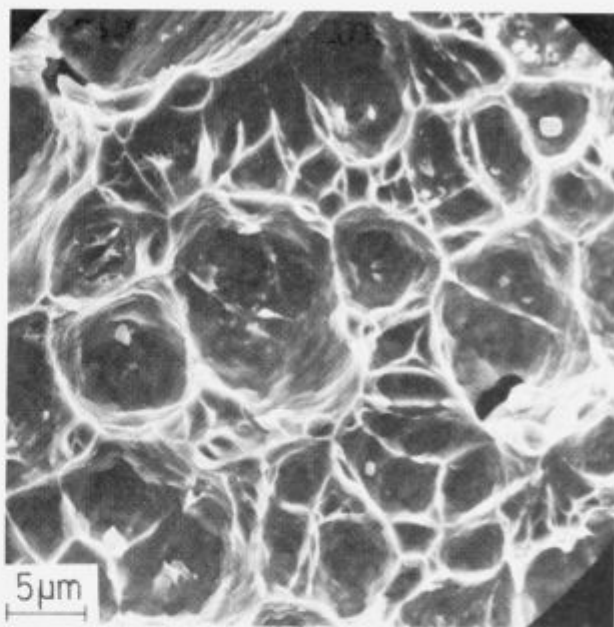


Slika 6. Mikrostruktura vezne plasti na preizkušancu BRM 2-Cu-Ck 15.
Figure 6. Microstructure of bonding layer in BRM 2-Cu-Ck 15 specimen.

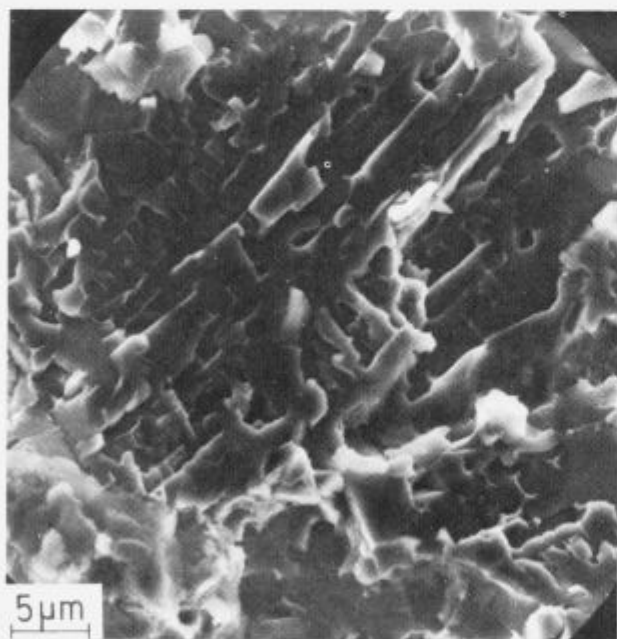
Morfološke značilnosti prelomnih površin so zelo različne. Na vzorcih spajkanih s spajko LM se dobro ločijo prelomne površine, ki potekajo preko dendritnih kristalov, od tistih, ki potekajo preko eutektika in γ faze (slika 7). Krhke cepilne prelomne površine, ki potekajo preko eutektika in γ faze, so značilne tudi za preizkušance spajkane s spajko 30. Izrazitih dendritov na teh preizkušancih nismo opazili, opazi pa se neka usmerjenost prelomnih površin (slika 8). Prelomne površine vzorcev spajkanih s Cu potekajo večinoma po dodajnem materialu in so žilave. V jamicah se opazijo drobni vključki bakrovega oksida (slika 9).



Slika 7. Prelom preko eutektika in γ faze — spajka LM.
Figure 7. Fracture through the eutectic and γ phase — LM brazing alloy.



Slika 9. Prelomna površina vzorca spajkanega s Cu — v jamicah so vključki bakrovega oksida.
Figure 9. Fracture surface of the specimen brazed with Cu — inclusions of copper oxide are visible in dimples.



Slika 8. Prelomna površina preizkušanca spajkanega s spajko 30.
Figure 8. Fracture surface of the specimen brazed with brazing alloy 30.

4 Zaključek

Trdnostne lastnosti visokotemperaturno vakuumsko spajkanih spojev smo določili na prekravno in čelno spajkanih preizkušancih. Preizkušance smo izdelali iz hitroreznih jekel BRM 2 in OSV 1 in konstrukcijskega jekla Ck 15. Spajkali smo jih z dodajnim materialoma, izdelanimi na bazi Ni, Cr in Si in s Cu.

Strižna trdnost prekravnega spoja je pri dolžini prekritja enaki 3 do 6 kratni debelini spajkanih lamel tako visoka, da se pri ustrezno izdelanih spojih, poruši konstrukcijsko jeklo.

Trdnosti čelno spajkanih preizkušancev so za to vrsto spoja zelo visoke. Do porušitve pride po spajkanem spoju, natezne trdnosti pa so le malo nižje od trdnosti konstrukcijskega jekla, toplotno obdelanega pri pogojih, ki ustrezajo hitroreznim jeklom.

Trdnostne lastnosti so odvisne od kvalitete spajkanega spoja, mikrostrukturnih značilnosti vezne plasti, ki so odvisne od pogojev spajkanja in toplotne obdelave in od mehanskih lastnosti šibkejšega materiala.

5 Literatura

- ¹ E.P. Gradiševskij, L.K. Borusevič, Žurnal neograničeskoj himiji, 8, 1915–1920 (1963)
- ² Metals Handbook, Welding and Brazing, 8th edition, vol. 6
- ³ R. Blickensderfer, Metal Progres, 4, 47–50 (1988)
- ⁴ Z.H. Guo, N. Ridley, Science and Technology, 3, 945–953 (1987)
- ⁵ H. Mizuhura, Metal Progres, 2, 53–55 (1987)
- ⁶ G. Aggen, R.A. Long, E.E. Reynolds, Welding research supplement, 7, 366–372 (1957)
- ⁷ M.D. Bellware, The welding journal, 7, 683–691 (1958)
- ⁸ N.F. Kazakov: Diffusion Bonding of Materials, Mir Publishers, Moscow, 1985
- ⁹ D. Kmetič, J. Gnamuš, F. Vodopivec, B. Ralič, Zbornik XXXIX. posveta o metalurgiji in kovinskih gradivih, 157–168, Portorož 1988
- ¹⁰ D. Kmetič, V. Leskovšek, F. Vodopivec, J. Gnamuš, Zbornik XL. posveta o metalurgiji in kovinskih gradivih, 175–182, Portorož 1989

- ¹¹ D. Kmetič, V. Leskovšek, J. Gnamuš, F. Vodopivec, G. Rihar, Spajanje orodnih jekel na konstrukcijska jekla v vakuumski žarilni peči, poročilo MI, Ljubljana 1989
- ¹² V. Leskovšek, D. Kmetič, J. Gnamuš, G. Rihar: Visoko temperaturno vakuumsko spajkanje orodnih jekel na konstrukcijska jekla z istočasno toplotno obdelavo v vakuumski peči, poročilo MI, 1988
- ¹³ E. Ludscheider, T. Cosack, *Welding research*, 10, 215–221 (1988)
- ¹⁴ J.J. Ramon, S.F. Dirnfeld, *Welding journal*, 10, 19–21 (1988)
- ¹⁵ V. Leskovšek, D. Kmetič, J. Gnamuš, G. Rihar, *Vuoto*, 2, 515–518 (1990)

Celovito obvladovanje kakovosti v metalurgiji

Total Quality Management in the Metallurgy

J. Šegel, B. Kaker, B. Urnaut, Metal Ravne, Ravne na Koroškem

Dobro izhodišče za strategijo celovitega obvladovanja kakovosti so tudi za metalurgijo standardi ISO 9000. Za izboljšanje stanja kakovosti je poleg poznavanja in razumevanja sistema zagotavljanja kakovosti pomemben odnos vodstva podjetja do kakovosti in poznavanje metod ter tehnik za izboljšanje kakovosti. Primeren je projektni pristop, vendar vsklajen z izhodiščem, da je vsak vodja pristojen in odgovoren za izboljšanje kakovosti delovnega okolja, ki ga vodi.

V praksi izboljšanja kakovosti izdelkov in sposobnosti procesa so v metalurgiji zelo uporabne matematično statistične analize. Koristna je tudi uporaba posebnih standardov za procesno področje ISO 9004-3.2.

Predstavljene so značilnosti celovitega obvladovanja kakovosti, pristop in izkušnje projekta celovitega izboljšanja kakovosti v Metal Ravne, kjer je bil uspešno opravljen avdit Bureau Veritas Quality International za certifikat po standardu ISO 9001 in opravljeni številni avditi vidnejših podjetij avtomobilske in kovinske industrije.

Ključne besede: metalurgija, jeklarstvo, sistem zagotavljanja kakovosti, celovito obvladovanje kakovosti (TQM)

ISO 9000 Standards are a good starting point for the strategy of total quality management in metallurgy too. In order to improve the state of quality, the relation of company management to the quality and the knowledge of methods and techniques for the quality improvement are important beside the knowledge and understanding of the system of the quality assurance. The project access to the improvement of the quality is a suitable one, but it must be harmonized with the fact that each single manager is competent and responsible for the improvement of quality in his own managing area.

For practical application in the improvement of products quality and the ability of process in metallurgy the mathematical statistical analyses are very useful. The application of special ISO 9004-3.2. standards for the process region is also very useful.

The characteristics of the total quality management, the access and the experiences of the project of total quality improvement in the Metallurgy Section of Ravne Iron and Steelworks where the audit of Bureau Veritas Quality International was successfully made in order to issue the certificate according to the ISO 9001 standard, beside the numerous audits of prominent companies from car and metalworking industries are presented.

Key words: metallurgy, steelwork, total quality management (TQM)

1 Namen celovitega obvladovanja kakovosti

Med prvimi pogoji za izboljšanje poslovne uspešnosti in rešitev iz poslovne krize je izboljšanje kakovosti. Z boljšo kakovostjo povečamo konkurenčnost in s tem prodajo na zahtevna mednarodna tržišča. Kakovost ne pomeni le kakovosti izdelkov in storitev, temveč tudi *konkurenčnost stroškov in izpolnjevanje rokov*. Izboljšanje kakovosti je eden od pogojev za preživetje in obstoj metalurgije in kovinske predelave v Sloveniji. Izdelki in storitve morajo zadovoljevati potrebam in pričakovanju kupcev. Težiti moramo k vse višjemu nivoju kakovosti izdelkov, storitev in poslovni konkurenčnosti.

Kakovost je izraz, ki ima vse večji pomen, vendar pa njegovo uveljavljanje ne poteka tako, kot bi si želeli. Ljudje so prepričani, da je problem v tehnikah dela, zato največ poudarka dajemo ravno tem razsežnostim kakovosti. To je

tudi razlog, da je večina dejavnosti za izboljšanje kakovosti usmerjena k raznim hitrim, celo nedorečenim metodam, ki pa na koncu pogosto vodijo k razočaranju. Pričakovanja žal običajno niso uresničena, saj je veliko težje postati dober, kot ostajajo posamezniki. Spremeniti bo treba torej miselnost.

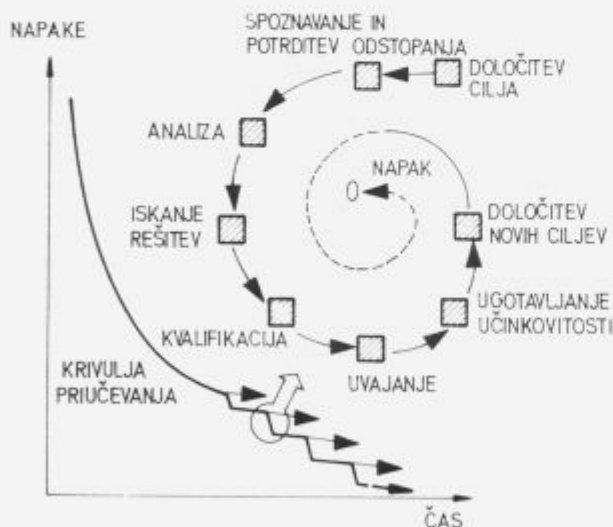
V razvitem svetu so s prehodom na strategijo celovito obvladovanje kakovosti (TQM — Total Quality Management) v kombinaciji z Just in Time dosegli presenetljivo ugodne rezultate, ki so se odražali v več deset odstotnem zmanjšanju stroškov proizvodnje, zmanjšanju zalog, skrajšanju cikla razvoja, zmanjšanju števila napak in zastankov. S tem so povečali dobiček, ki je osnovni cilj strategije celovitega obvladovanja kakovosti (TQM). **Slika 1** prikazuje cilj TQM in soodvisnosti atributov za dosego tega cilja. Cilj je povečanje dobička, ki je odvisen od kakovosti dela, izdelkov, storitev in vodenja. Uspešnost pri vodenju je odvisna od produkta motivacije, znanja in

spretnosti. Pričeti se mora uporabljati Demingov krog in spirala izboljšanja kakovosti, kot je prikazana na sliki 2. Z izboljšanjem kakovosti izdelkov in storitev se izboljša produktivnost, zmanjšajo stroški in to izboljša konkurenčnost. Tako je zagotovljen stabilen tržni delež in omogočeno je odpiranje novih delovnih mest ter večje zadovoljstvo zaposlenih.



Slika 1. Cilji in soodvisnosti pri celovitem zagotavljanju kakovosti.

Figure 1. Aims and correlations in Total Quality Management.



Slika 2. Uporaba Demingovega kroga v strategiji "nič napak".

Figure 2. Application of Deming circle in the "no defects" strategy.

Na sliki 3 so prikazana področja, vključena v celovito obvladovanje kakovosti.

Kakovost je strateška in temeljna funkcija podjetja, obrata, oddelka in posameznika. Vključena mora biti v vse funkcije podjetja.

2 Vloga standardov ISO 9000 v strategiji TQM

V kolikor si postavi posamezno podjetje kot cilj celovito obvladovanje kakovosti (TQM), pomeni to dolgoročno viz-



Slika 3. Področje celovitega obvladovanja kakovosti.

Figure 3. Region of Total Quality Management.

ijo in strategijo. Skupina standardov sistema zagotavljanja kakovosti ISO 9000 vsebuje številne elemente strategije TQM in lahko predstavlja mejnik na razvojni poti, kot to kaže slika 4. S pridobitvijo certifikata za enega od standardov iz skupine ISO 9000 se preveri:

- stanje in razumevanje sistema kakovosti v posameznem okolju in podjetja kot celote
- usposobljenost proizvajalca izdelkov za dolgoročno sodelovanje s kupci
- organizacija in dokumentacija
- vsi ostali elementi standarda ISO 9000.

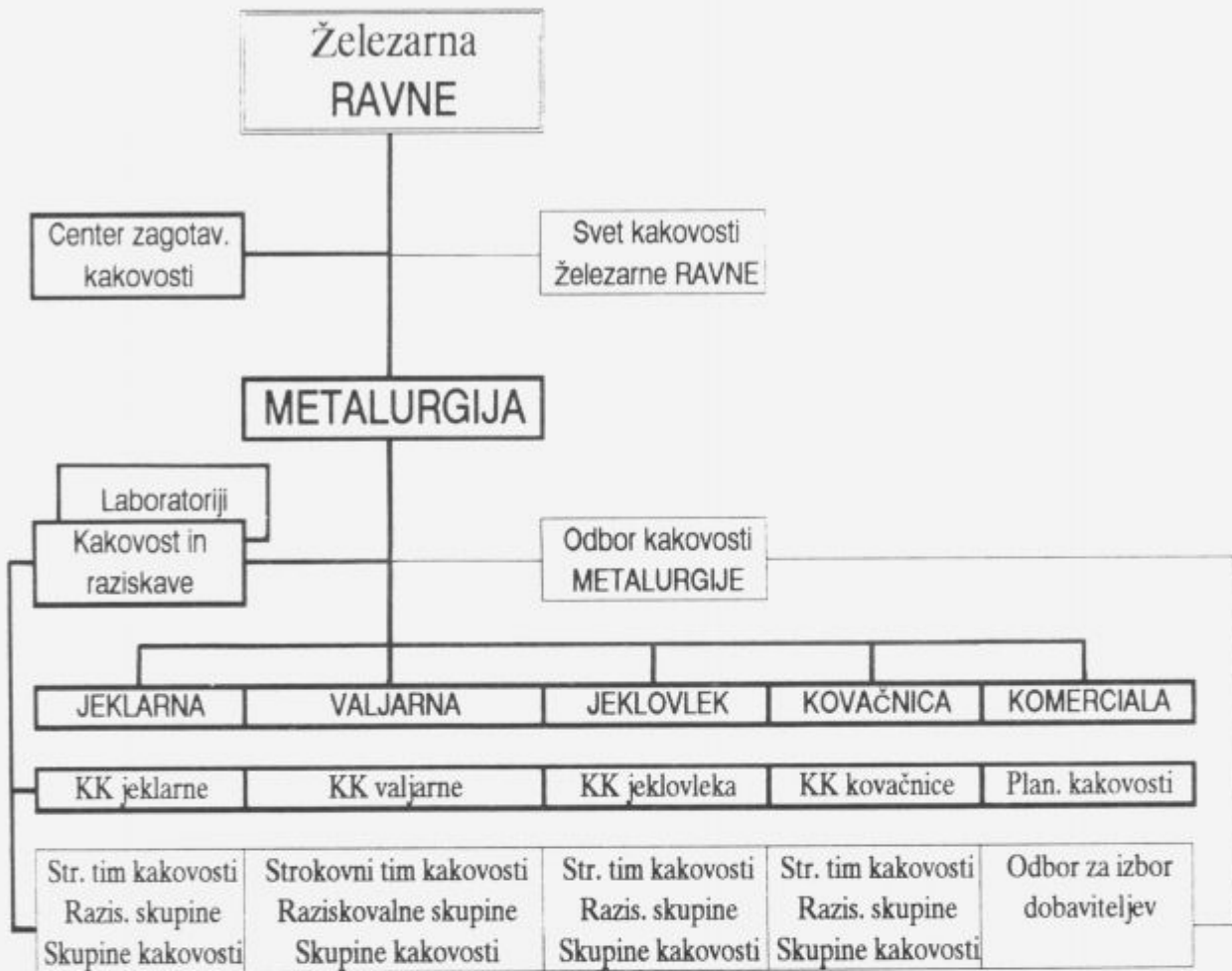


Slika 4. Razvoj na področju kakovosti.

Figure 4. Developments in the field of quality.

Takšno preverjanje stanja je koristno, saj različni vodstveni in strokovni kadri še posebej na začetku razvojne poti zelo različno gledajo na kakovost.

Posamezna podjetja se lahko zadovoljijo in vzdržujejo sistem kakovosti na nivoju enega od standardov ISO 9000, vendar zahtevnejši kupci, kot je avtomobilska industrija, pričakujejo več, to je TQM ali strategijo "nič napak". Pri razvoju kakovosti se uporabi princip "korak za korakom".



Slika 5. Primer organizacijske sheme funkcij kakovosti.

Figure 5. Sample of organization flowsheet for quality assurance.

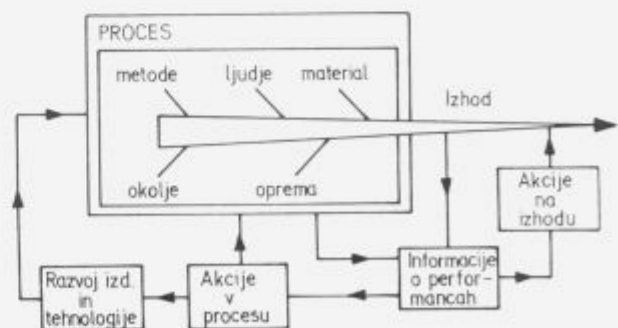
3 Značilnost organizacije in pomembnost dokumentacije

Strokovno področje oddelkov kakovosti mora biti zaradi nepristranskosti neposredno podrejeno direktorju podjetja. Nosilec odgovornosti za kakovost v podjetju je direktor podjetja, ki postavlja strateške cilje in politiko kakovosti ter zahteva presojo sistema kakovosti. Vodje obratov, sektorjev in oddelkov so odgovorni za kakovost izdelkov ter storitev okolja, ki ga vodijo. Seveda je vsak zaposlen v podjetju odgovoren za kakovost svojega dela. Pripomoček za jasno opredelitev odgovornosti je matrika, v kateri so podana npr. vsa področja kakovosti iz ISO 9001 standarda in odgovorne osebe.

Poleg linijske organizacije je za celovito obvladovanje kakovosti koristna tudi funkcionalna matrična organizacija in projektna organizacija za reševanje zahtevnejših kakovostnih problemov. Na sliki 5 je prikazana ena od možnih rešitev organizacije funkcij kakovosti. Poleg linijske organizacije je matrična podpora funkcijam kakovosti v obliki:

- sveta kakovosti na nivoju podjetja
- odborov kakovosti na nivoju profitnega centra
- strokovnih in raziskovalnih timov na nivoju obratov
- skupin za kakovost v smislu krožkov kakovosti.

Takšna organizacijska struktura omogoča celovito, enotno in interdisciplinarno reševanje nalog kakovosti. Delovati mora predvsem preventivno, kot to kaže slika 6⁵.



Slika 6. Preventivni sistem delovanja kakovosti⁵.

Figure 6. System of preventive activity in the quality management⁵.

Osnovni dokument kakovosti in vodenja podjetja je POSLOVNIK KAKOVOSTI. Nanj se navezuje, tako kot je to prikazano na sliki 7, ostala dokumentacija, ki je potrebna za izvajanje elementov kakovosti in procesov poslovanja ter

produktivne. Vse vrste dokumentacije vključno z notranjimi in zunanjimi standardi morajo biti vključene v hierarhični sistem dokumentacije. Zagotovljena mora biti sledljivost dokumentov.



Slika 7. Hierarhična razvrstitev dokumentov sistema kakovosti.
Figure 7. Hierarchy of documents in the quality system.

Vsaka akcija ali pomemben dogodek mora imeti pisno sled, saj brez podatkov ni izboljšanja kakovosti⁷.

4 Vloga vodstva, izobraževanja in motivacije

V strategiji celovitega obvladovanja kakovosti ima osrednje mesto vodstvo podjetja.

Direktorji morajo, ko se zavedejo svoje vloge, določiti cilje in politiko kakovosti. To morajo jasno razložiti vsem podrejenim. Za doseganje uspeha je nujno, da vsi razumejo cilje in zahteve, se z njimi strinjajo in z delom to uresničujejo.

Če vodstvo ne more doseči, da bi vsi zaposleni razumeli kakovost na enak način in si iskreno prizadevali zanj, potem ni uspeha. To je realnost — ne program, ne navdušenje, ne nekaj, kar bomo storili, ker se dobro počutimo. To je nujnost, ki ne pride sama od sebe, to je proces, ki nima svojega konca.

Vodstvo mora razumeti, kaj je sistem zagotavljanja kakovosti, spoznati mora svojo vlogo v njem in videti, kakšne so prednosti ter dobiček. Sodelovati mora pri njem, ni dovolj, da ga verbalno podpira, da postane živ del podjetja.

Torej uspeh izboljšanja kakovosti ni odvisen od posebnih sposobnosti, ki jih imajo eksperti za kakovost. Odvisen je od izobrazbe in kulturne ravni posameznikov in celote. Organizacija nam nudi udeležbo pri pouku in svetovanju, kar nam je samo v pomoč, *kakovostno pa moramo delati sami*.

Ključ do kakovosti v podjetju je torej v tem, da se direktor zave, da je on sam ključna oseba za kakovost. V kakovosti mora videti priložnost za lastno uspešnost in uspešnost podjetja, obrata ali sektorja³.

Direktorju se pripisuje tolikšno pomembnost, zato ker³:

- vodi in je odgovoren za vse, kar se dogaja v podjetju, obratu ali sektorju. Dejstvo je, da podjetje ali obrat ne more biti boljše od svojega vodstva.

- Zaradi obsežnosti dejavnosti lahko vodi koordinacijo samo direktor.
- Ljudje načelno nočejo sami spreminjati utečenih postopkov. Samo direktor lahko z različnimi ukrepi vpliva na spremembe.
- Celotno izvajanje planov lahko nadzoruje preko linijske organizacije samo direktor.
- Kakovost se lahko uvaja na vseh ravneh v podjetju hkrati, vendar ne po principu konvoja, to je čakanja na počasnejše.
- Direktor mora *biti aktiven in s svojim ravnanjem dajati zgled*.

Da bi miselnost začeli sploh spreminjati, je potrebno izobraževanje. Brezupno je poskušati prepričevati ljudi, naj izboljšajo kakovost svojega dela, če tega ne razumejo ali ne znajo. Zgodovinsko pogojeno miselnost je treba spreminjati na resen in metodičen način. Znebiti se moramo dvojnih meril, enega za lastno delo in drugega, po katerem sodimo druge.

Z okrepljeno motivacijo pospešujemo človekovo ustvarjalnost in tudi ustvarjalnost na področju zagotavljanja kakovosti. Ustvarjalnost je človekova lastnost, ko človek ni zadovoljen z obstoječim, ampak vedno teži k iskanju novih rešitev, poti, sredstev, ciljev itd. Pot k večji ustvarjalnosti vodi neposredno preko izboljševanja pogojev, kot so:

- izobraževanje,
- kadrovanje in napredovanje,
- informiranje,
- stil vodenja,
- delovne razmere,
- medsebojni odnosi ...

Informacije so bistvenega pomena za vodenje ljudi. Pravica in dolžnost sprejeti informacijo omogočata pravico in možnost izražanja lastnih mnenj in predlogov za izboljšanje.

V Metal Ravne smo za različne nivoje zaposlenih pripravili različne načine informiranja o kakovosti:

- Informiranje in izobraževanje o novostih s področja kakovosti redno objavljam v internih glasilih Informativni fužinar in Novice.
- Vodstva in strokovne sodelavce iz obratov, kakovosti ter razvoja neposredno seznanjamo s problematiko kakovosti na strokovnih timih za kakovost v posameznih obratih, odboru kakovosti Metalurgije ter na poslovnih konferencah na temo kakovosti.
- Preko oglasnih desk za kakovost, ki so v vsakem obratu, informiramo vse nivoje zaposlenih o politiki kakovosti, akcijah za izboljšanje kakovosti, rezultatih statističnega spremljanja proizvodnje, neuspeli proizvodnji (delež neuspele proizvodnje v realizaciji, najpogostejše napake, vzroki za napake), reklamacijah...

Vsak posameznik je lahko odgovoren za kakovost svojega dela le, če:

- so zahteve za njegovo delo dobro definirane
- je za izpolnjevanje zahtev kakovosti pri svojem delu dobro usposobljen
- so dokumentirane tako zahteve za njegovo delo kot tudi izpolnjevanje le-teh
- je za dobro delo motiviran tudi tako, da je dobro informiran.

5 Pomembnejše metode in tehnike za izboljšanje kakovosti v metalurgiji

Kakovost proizvodov ali storitev je določena z zadovoljstvom kupcev — potrošnikov in to s pomočjo procesa dela, ki nam pomaga, da ta cilj dosežemo.

Izboljšanje kakovosti je stalna aktivnost, s pomočjo katere želimo doseči vedno višje cilje v pogledu vedno bolj učinkovitega in celovitega procesa. Rezultat je vedno višji nivo kakovosti proizvodov in storitev.

Izboljšanje kakovosti mora biti stalno usmerjeno na aktivno odkrivanje možnosti za izboljšavo — ne smemo pasivno čakati, da se problem pojavi.

S pomočjo korektivnih akcij moramo rešiti problem, ki se je pojavil. Preventivne aktivnosti odstranjujejo ali zmanjšujejo verjetnost vzrokov in s tem možnost, da se problem pojavi. Preventivne aktivnosti izboljšujejo proces v organizaciji, kar je za izboljšanje kakovosti bistveno.

IZBOLJŠANJE KAKOVOSTI = IZBOLJŠANJE PROCESA S POMOČJO METOD DELA.

Pogoji za izboljšanje kakovosti:

a) Odgovornost posloводства in prevzem iniciative na najvišjem nivoju je osnova vsakega izboljševanja.

To pomeni postavljanje primernih ciljev, lasten dober primer ali vzor, pospeševanje timskega dela, izboljšanje pogojev itd.

b) Ustvarjanje novih vrednot, navad in obnašanja.

c) Postavljanje ciljev za izboljšanje kvalitete, ki morajo biti v povezavi z ostalimi cilji jasni, razumljivi in prepoznavni.

d) Usposabljanje in izpolnjevanje na osnovi programa dela v podjetju je zelo pomembno in ga moramo STALNO izvajati.

Osrednje metode izboljšanja kakovosti:

- Demingov krog in spirala izboljšanja kakovosti
- uporaba različnih tehnik za izboljšanje kakovosti
- metode dela v skupinah
- avtokontrola
- statistično obvladovanje procesa (SPC)
- presoja kakovosti in korektivni ukrepi
- metode raziskav
 - Taguchi metode planiranja raziskav in reševanja problemov
 - matematično statistične analize
 - matematične simulacije in modeliranje
- metoda odkrivanja in preprečitve možnih napak FMEA (AMDEC)
- metoda izogibanja nenamernemu POKA-YOKE
- računalniška podpora informacijskemu sistemu (IS) kakovosti.

V tem prispevku ni mogoče obravnavati vseh metod in tehnik za izboljšanje kakovosti. Omejimo se le na tiste, ki so še posebej uporabne v metalurgiji.

Demingov krog izboljšanja kakovosti, kot ga prikazuje slika 8, je elementarna metoda za izboljšanje kakovosti in osrednji del strategije “nič napak”. To je metoda korak za korakom in postopek PDCA, ki pomeni zaporedje aktivnosti pri izboljšanju kakovosti v naslednjem zaporedju: postavljanje realnega prepoznavnega cilja, izbira in določitev metode ter načina izvedbe, izobraževanje in usposabljanje izvajalcev, izvedba, preverjanje rezultatov in ukrepanje glede na dobljene rezultate.



Slika 8. Demingov krog za izboljšanje kakovosti⁷.

Figure 8. Deming circle for quality improvement⁷.

Statistično obvladovanje procesa (SPC) in uporaba matematične statistike ter Taguchi metod v raziskavah je za metalurgijo zelo pomembno. Koristi uporabe SPC kaže sliki 9 in 10. Kakovost procesa se kaže v vrednosti koeficienta sposobnosti procesa C_p in C_{pk} , ki mora biti za zahtevnejše kupce večji od 1.3. Kot kaže slika 10, dobimo z izločitvijo posebnih primerov iz nestabilnega stabilen proces. Z reduciranjem skupnih primerov variacije dobimo izboljšan proces.



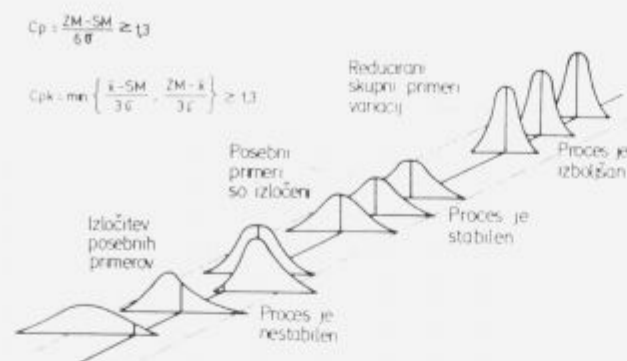
Slika 9. Koristi od uporabe metod statističnega obvladovanja kakovosti — SPC⁵.

Figure 9. Usefulness of applying the methods of statistic process control — SPC⁵.

Analize korelacije, variance in nelinearne regresije imajo v Železarni Ravne že tradicionalno vlogo. Pričeli smo jih uporabljati že v šestdesetih letih. Med raziskovalci so to utečene metode dela.

Pri izboljšanju kakovosti je dobrodošla tudi računalniška podpora kontroli in zagotavljanju kakovosti.

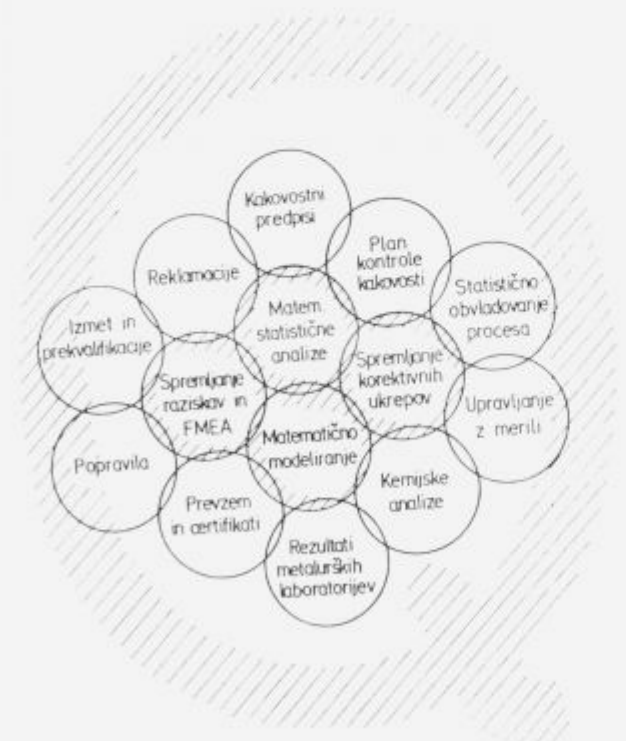
V kakršnemkoli procesu (poslovnem, proizvodnem, razvojnem...) so za odločanje potrebne informacije, ki se oblikujejo na podlagi podatkov. Informacijski sistem (IS) kakovosti mora zbirati in obdelovati podatke o kakovosti v informacije. Te informacije morajo biti pravočasne, jedrnatne in prirejene ravni odločanja; take torej, da vzpodbujajo prejemnika informacije k pravih odločitvam za



Slika 10. Nestabilen, stabilen in izboljšan proces⁵.
Figure 10. Unstable, stable and improved process⁵.

izboljšanje stanja, saj kot pravi Ishikawa⁷:
 "Zbiranje podatkov v sistemu zagotavljanja kakovosti, ki ga ne spremlja akcija, je zgolj razvedrilo".

Informacijski sistem kakovosti je lahko povsem samostojen, ali pa je sestavni del nekega drugega informacijskega sistema (poslovnega, proizvodnega ...). V Metal Ravne imamo informacijski sistem kakovosti (slika 11), ki združuje samostojne programe (npr. evidenca meril, reklamacij ...) ter programe tesno povezane z nekim drugim informacijskim sistemom (npr. IS kemijske analitike, napovedovanje lastnosti jekel ...). Računalniške rešitve, ki podpirajo sistem kakovosti, so izdelane na enem ali več vrst računalnikov, ki jih imamo (poslovnem, procesnem ali osebnem računalniku). Namenjeni so različnim nivojem uporabnikov, kot je to prikazano v tabeli 1.



Slika 11. Informacijski sistem kakovosti v metalurgiji.
Figure 11. Information system of the quality in metallurgy.

Tabela 1. Uporabniki posameznih delov računalniško podprtega informacijskega sistema kakovosti

Programski paket	Uporabnik
1. Kakovostni predpisi in jeklo selektor	ponudbeni oddelki, sodelavci razvoja in kontrole, tehnologi v obratih
2. Plan kontrole kakovosti	tehnologi v obratih, ponudbeni oddelki, sodelavci laboratorijev, razvoja in kontrole
3. Statistično obvladovanje procesa	delavci in delovodje, tehnologi in kontrolorji v obratih, sodelavci razvoja in zagotavljanja kakovosti
4. Upravljanje z merili	merilni laboratoriji, sodelavci zagotavljanja kakovosti
5. Informacijski sistem kemijske analitike	kvantometri, topilci, delovodje, strokovni in vodstveni delavci v topilnici, sodelavci v kontroli
6. Informacijski sistem metalurških laboratorijev	strokovni sodelavci v metalurških lab., priprave proiz.v obratih, metalurške raziskave in kontrola
7. Prezjem in certifikati	vodstvo in sodelavci zagotavljanja kakovosti, oddelek za certifikate in prevzem
8. Popravila	vodstva obratov in kontrole, kontrolorji, tehnologi v obratih
9. Izmet in prekalifikacije	vodstva obratov in kontrole, kontrolorji in tehnologi v obratih, računovodstva, kontroling
10. Spremljanje reklamacij	vodstva obratov in kontrole, kontrolorji in tehnologi v obratih, prodaja
11. Matematično statistične analize	sodelavci v razvoju in zagotavljanju kakovosti, tehnologi v obratih
12. Matematično modeliranje	sodelavci v razvoju, laboratorijih in zagotavljanju kakovosti, tehnologi v obratih
13. Spremljanje raziskav in metode FMEA	vodstvo in sodelavci razvoja, zagotavljanja kakovosti, tehnologi
14. Spremljanje korektivnih ukrepov	vodstva obratov, razvoja, zagotavljanja kakovosti

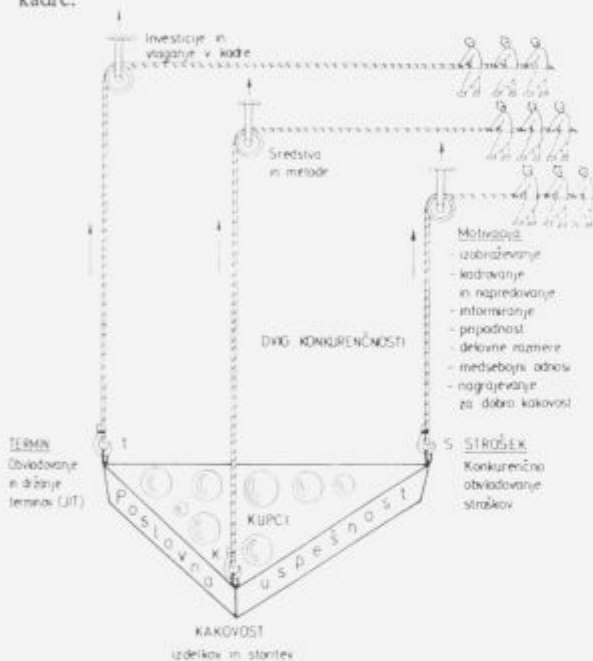
S programi paketi IS kakovosti želimo računalniško podpreti zagotavljanje kakovosti po standardu ISO 9001 ter z izboljšavami doseči še višjo kakovost. Za izboljšanje kakovosti so torej potrebne nenehne akcije, kajti:
 "Če informacijam o kakovosti ne sledijo akcije za izboljšanje, informacijski sistem za kakovost služi samo za stalno ugotavljanje slabe kakovosti"

6 Stalna prizadevanja za dvig kakovosti in poslovne uspešnosti

Pri dvigu nivoja kakovosti imamo opravka z obvladovanjem kakovosti:

- izdelkov in storitev
- držanje terminov
- stroškov.

To je temelj poslovne uspešnosti, ki je predstavljena kot ploščad, na kateri so kupci (slika 12). Kupce bomo izgubili na tisti strani ploščadi, ki bo najnižja. Vprašati se moramo, kje je kritično stanje: kakovost izdelkov, terminov ali stroškov? Posamezna področja kakovosti dvigajo s pomočjo različnih sredstev in metod na višji nivo ljudje z ustreznim znanjem, spretnostmi in motivacijo. Pri tem pridemo do nivoja, ko je treba vlagati v nova sredstva in kadre.



Slika 12. Dvig poslovne uspešnosti pomeni usklajevanje, prizadevanje in vlaganje v kakovost.

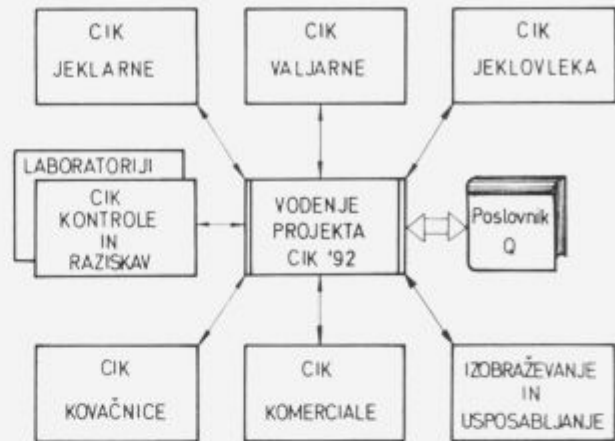
Figure 12. Improvement of business efficiency means adjustment, endeavour, and investment into quality.

Vse to je **DINAMIČEN proces** in svet nenehnega spreminjanja ter prilagajanja na okolje, zahteve in odzive kupcev ter konkurence.

7 Projekt Celovito izboljšanje kakovosti v Metalurgiji

Po uspešno opravljenem avditu Revoz — Renault oktobra 1991 smo v metalurgiji na Ravnah pristopili k nadaljevanju

prizadevanj za izboljšanje kakovosti. Postavili smo si nove cilje in organizirali projekt Celovito izboljšanje kakovosti v Metalurgiji (CIK '92), kot je prikazan na sliki 13.



Slika 13. Projekt celovitega izboljšanja kakovosti v metalurgiji na Ravnah.

Figure 13. Project of overall improvement of quality in the metallurgy of Ravne.

Postavljeni so bili prepoznavni cilji znižanja stroškov neskladnosti (izmeta), stroškov vhodne kontrole, zanesljivosti procesa in pridobitve dveh certifikatov. Celoten projekt je bil razdeljen na podprojekte. Vse spremembe in izboljšave so dokumentirane v Poslovníku kakovosti ali referenčnih dokumentih. Skupaj je bilo v okviru tega projekta opravljenih preko 250 nalog in korektivnih ukrepov. Ob pisanju tega prispevka projekt še ni zaključen, večino ciljev je doseženih, ne pa še vsi.

Pri tem je jasno, da izboljšanje kakovosti ni le stvar posameznega projekta ali letnega programa, temveč **neprekinjen proces**.

8 Literatura

- 1 J. Šegel: Gradivo seminarja Celovito obvladovanje kakovosti, Železama Ravne, 1992
- 2 J. Šegel: Prehod na nov nivo kakovosti, Informativni fužinar, št. 1/1991
- 3 J. Žnidaršič: Problem kakovosti ni v tehniki, marveč v ljudeh, DELO, april 1992
- 4 L. Kozina: Izboljšanje kakovosti, 5. šola kakovosti, Škofja Loka, 1992
- 5 M. Owen: SPC and Continuous Improvement, IFS Publications, UK 1989
- 6 I. Bakija: Osiguranje kvalitete po ISO 9000, Privredni vjestnik, Zagreb, 1991
- 7 K. Ishicawa: Celovito obvladovanje kakovosti, Tehniška založba Slovenije, Ljubljana, 1989

Duktilnost zlitine RAVNAL 2 z nazivno sestavo 22% Cr, 5% Al in do 0.1% C

Ductility of the RAVNAL 2 Alloy with the Nominal Composition 22% Cr, 5% Al and up to 0.1% C

S. Sirk, SŽ – Metal Ravne, Ravne na Koroškem

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

Zlitina RAVNAL 2 je namenjena za elektro uporovno žico, zato jo je potrebno z vlečenjem izdelati do debeline tudi pod 1 mm. Izkušnje kažejo, da ima zlitina po prvi rekristalizaciji hladno deformiranega materiala dobro plastičnost in se da z zadovoljivim izplenom izdelati tudi do najmanjših dimenzij. Eden problemov tehnologije izdelave žice iz zlitine RAVNAL 2 je izredno slaba duktilnost žice po vročem valjanju. Zato so bile izvršene različne preiskave in analize s ciljem, da ugotovimo vzrok za krhkost zlitine pri sobni temperaturi po vročem valjanju in način, kako bi to krhkost obvladali.

Ključne besede: zlitina Fe22Cr5Al, krhkost in deformabilnost z vlečenjem, temperatura rekristalizacije, velikost zrn po rekristalizaciji, tvorba σ faze

The RAVNAL 2 alloy is intended for electrical resistance wire. Thus it has to be drawn also to the thickness below 1 mm. As far as our experience shows, the alloy has a good ductility after cold working and subsequent recrystallization and allows to produce even the smallest dimensions with a favorable yield. One of the problems regarding the technology of RAVNAL 2 wire making is very poor ductility of material after the hot rolling. Therefore various tests were made with intention to find the explanation for the brittleness of the hot rolled alloy at ambient temperature and to find a way how to overcome the brittleness.

Key words: alloy Fe22Cr5Al, brittleness and deformability by wire drawing, recrystallisation temperature and grain size, σ phase formation

1 Uvod

Zlitina RAVNAL 2 ima v celotnem področju vročega valjanja feritno mikrostrukturo in se verjetno pri tem valjanju obnaša podobno kot drugi materiali z enako osnovo¹⁻⁶. Ne moremo pričakovati, da bo prišlo med procesom vroče predelave do zmanjšanja zrn s premeno, zato bo mikrostruktura taka, kot jo da proces vroče predelave.

Cilj raziskave pa ni bil spoznavanje procesov med vročim valjanjem, temveč spoznavanje narave krhkosti vroče valjane žice v hladnem in način obvladovanja te krhkosti, da bi bilo mogoče iz vroče valjane žice z zadovoljivim izplenom izdelati željeno tanko hladno vlečeno žico.

Raziskave so bile izvršene na treh talinah zlitine RAVNAL 2 — dvema izdelanima eksperimentalno in eni industrijsko izdelani. Eksperimentalno sta bili talini izdelani iz primarnih surovin v laboratorijski indukcijski peči, uliti v bloke s presekom 60 × 60 mm in na IMT prevaljani v lamele debeline 14 mm. Iz lamel so bili v smeri valjanja izrezani trakovi, iz katerih so bile s struženjem in brušenjem izdelane palice. Industrijsko je bila talina izdelana v elektroobločni peči, obdelana po postopku VOD in lita v ingote mase 2040 kg. Ingoti so bili prevaljani v končno dimenzijo ϕ 8 mm.

Vse toplotne obdelave vzorcev so bile izvedene v laboratorijski kalilnici.

2 Rezultati

2.1 Mikrostruktura in lastnosti eksperimentalno valjane zlitine

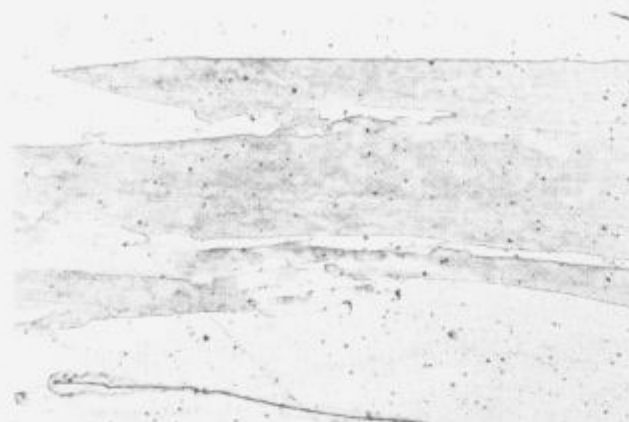
Pri eksperimentalnem valjanju zlitine RAVNAL 2 je bila končna temperatura valjanja okoli 900°C. Zlitina je dobila pri tem valjanju mikrostrukturo iz podolgovatih zrn α faze (slika 1), kar pove, da med valjanjem ni rekristalizirala. Taka mikrostruktura je zelo krhka in pri temperaturi okolja nepredelovalna. Čeprav poprava med valjanjem praktično eliminira deformacijsko utrditev, je mogoče doseči rekristalizacijo zaradi anormalne oblike sploščenih zrn.

Raziskave so pokazale, da pride do popolne rekristalizacije šele pri žarjenju zlitine pri temperaturi 1200°C, kjer zlitina rekristalizira v mikrostrukturo iz poligonalnih zrn α faze. Ker so zrna na tej temperaturi že velika, sklepamo, da poteče rekristalizacija že na nekoliko nižji temperaturi — med 1100 in 1200°C.

Vročje valjana zlitina z mikrostrukturo iz podolgovatih zrn α faze nima pri sobni temperaturi nobene duktilnosti. Pri temperaturi okoli 400°C (slika 2) pa dobi zadostno duktilnost, da jo je mogoče pri tej temperaturi nadalje plastično preoblikovati, tudi do deformacije okoli 80%.

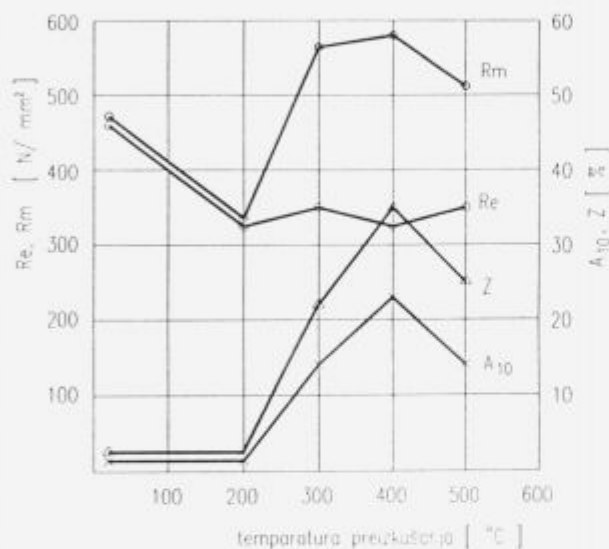
2.2 Mikrostruktura in lastnosti industrijsko valjane zlitine

Pri industrijskem valjanju so bile končne temperature valjanja med 835 in 870°C. Zlitina je dobila pri valjanju



Slika 1. Mikrostruktura eksperimentalno valjane zlitine, pov. 50 x.

Figure 1. Microstructure of test-rolled alloy. Magn. 50 x.



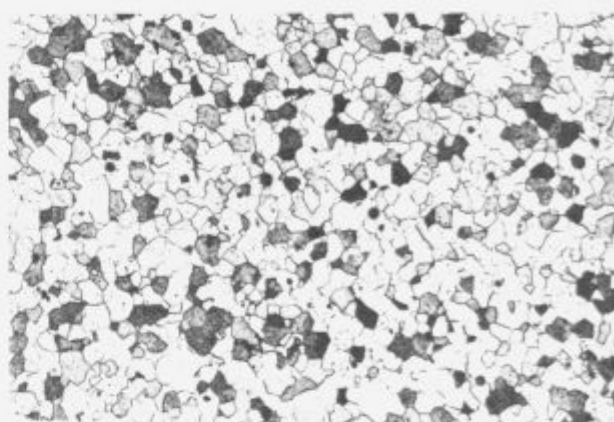
Slika 2. Mehanske lastnosti valjanih vzorcev zlitine z mikrostrukturo iz podolgovatih zrn α faze, pri sobni in povišanih temperaturah.

Figure 2. Mechanical properties of the as rolled alloy with the microstructure in Fig. 1 at temperatures up to 600°C.

mikrostrukturo iz poligonalnih — rekristaliziranih zrn α faze (slika 3), kar kaže na to, da je zlitina rekristalizirala. Preiskave mehanskih lastnosti so pokazale, da je zlitina kljub rekristalizirani mikrostrukturi pri sobni temperaturi popolnoma nedeformabilna.

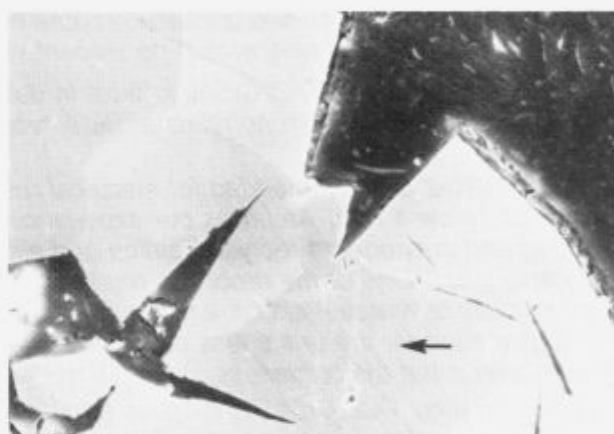
Preiskave prelomov preizkušancev za natezni preizkus vroče valjanih vzorcev, deformiranih pri sobni temperaturi, so pokazale, da so prelomi razkolno krhki s svetlečo prelomno površino. Na prelomni površini so prisotni številni dvojčki, kar kaže na to, da je pri deformaciji vzorcev prišlo do deformacije z dvojčenjem (slika 4) in ne z drsenjem. Pri temperaturi 300°C pa dobi zlitina zadostno duktilnost, da jo je mogoče pri tej temperaturi deformirati z vlečenjem (slika 5). To pa pomeni, da leži temperatura 300°C nad mejo, pri kateri se zlitina začne deformirati z drsenjem.

Preiskave so tudi pokazale, da dobi zlitina po žarjenju pri 600°C veliko duktilnost pri sobni temperaturi in da duktilnost znova izgubi, ko dvignemo temperaturo žarjenja na 900°C. Kontrola mikrostrukture na teh vzorcih je pokazala, da se velikost zrn po žarjenjih do 700°C še ne spremeni, da pa zrna zrastejo pri žarjenjih nad 800°C in višje (slika 6).



Slika 3. Mikrostruktura industrijsko valjanega vzorca zlitine RAVNAL 2, pov. 100 x.

Figure 3. Microstructure of the industrially rolled alloy.



Slika 4. Mikrostruktura valjanega vzorca po nateznem preizkusu ob prelomu, z označenim mestom dvojčenja, pov. 440 x.

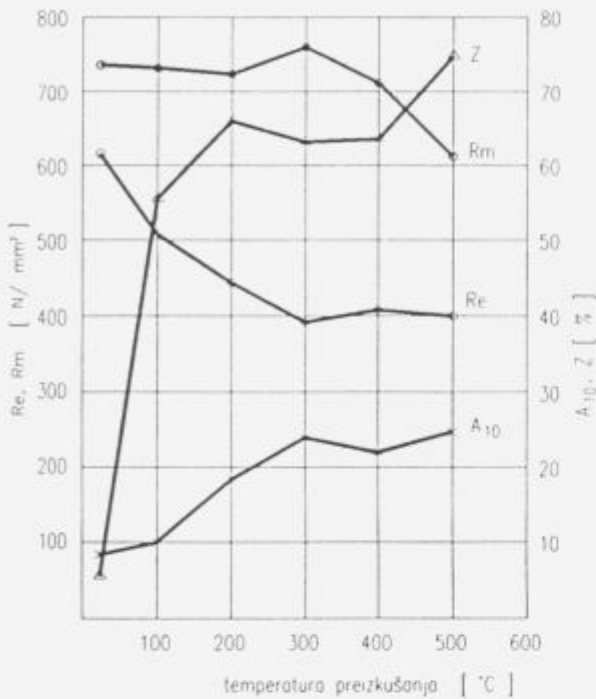
Figure 4. Microstructure of rolled tensile tested specimen at fracture, twinning is marked. Magn. 440 x.

To kaže, da je krhkost odvisna od dveh parametrov, eden ki je povezan s sestavo in drugi, ki je odvisen od velikosti zrn. Edina logična razlaga za pridobitev duktilnosti pri žarjenju pri nizki temperaturi je vezava intersticijsko raztopljenih ogljika in dušika v karbidne oz. nitridne precipitate. Poiskus z dvojnimi žarjenjem — pri 900°C za rast zrn in pri 600°C za vezavo raztopljenih intersticijev — je pokazal, da je bila zlitina znova krhka. To pove, da je vezava intersticijev učinkovita le pod določeno velikostjo zrn. Po naših izkušnjah je to razred 8 po ASTM.

2.3 Vpliv temperature na velikost rekristaliziranih zrn

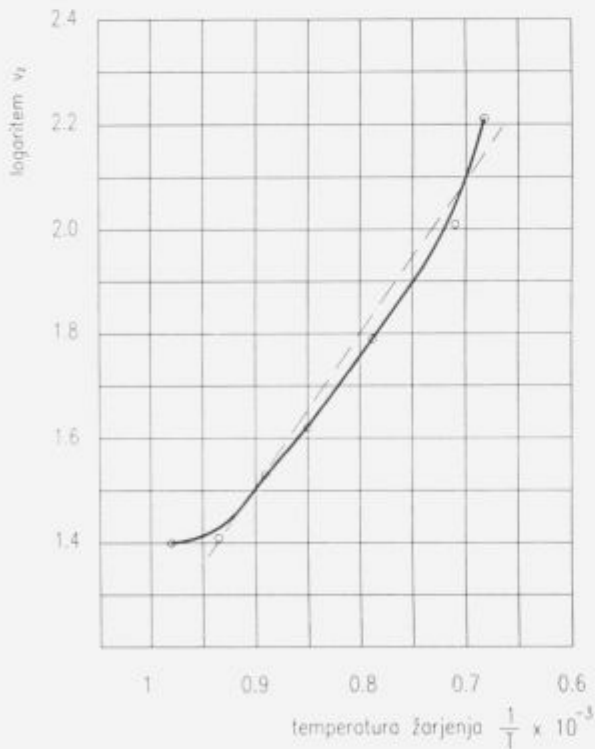
Vzorci zlitine RAVNAL 2 z valjano mikrostrukturo iz podolgovatih zrn α faze smo pri 400°C deformirali z vlečenjem z 33.9% redukcijo in na njih določili temperaturo rekristalizacije. Vzorci smo žarili pri temperaturah med 500 in 1000°C in jih ohlajali v vodi.

Pri žarjenju na temperaturah do 700°C ne opazimo nikakršnih mikrostrukturnih sprememb. Pri žarjenju nad 700°C se prične v deformiranih zrnih nukleacija novih zrn, kar je znak, da se je rekristalizacija že začela. Na 800°C novo nastala zrna popolnoma izrinejo deformirano mikrostrukturo in rekristalizacija je končana. Od tu naprej zrna s temperaturo le še rastejo. Slika 7 prikazuje odvis-



Slika 5. Mehanske lastnosti industrijsko valjanih vzorcev pri sobni in povišanih temperaturah.

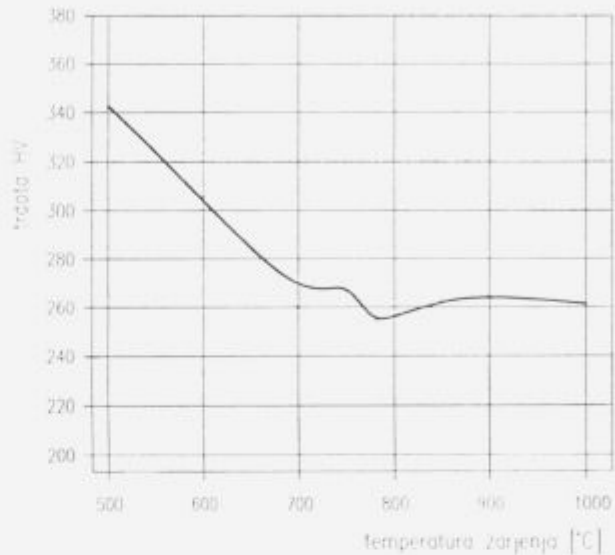
Figure 5. Mechanical properties of the industrially rolled alloy up to 600°C.



Slika 6. Velikost rekristaliziranih zrn v odvisnosti od temperature žarjenja, v intervalu med 750 in 1200°C.

Figure 6. Size of recrystallized grains depending on the annealing temperature in the interval 750 to 1200°C.

nost med trdoto in temperaturo rekristalizacijskega žarjenja. Trdota hladno deformirane zlitine se do temperature nekoliko nad 700°C s temperaturo hitro zmanjšuje, kar je znak poprave, pri 750°C je rahlo povečanje, ki ga razlagamo z izločilno utrditvijo zaradi ogljika in dušika, naprej pa ostaja konstantna, kar je znak, da je zlitina dosegla naravno trdoto.



Slika 7. Sprememba trdote med rekristalizacijskim žarjenjem vzorcev prehodno deformiranih z vlečenjem pri 400°C s 33,9% redukcijo.

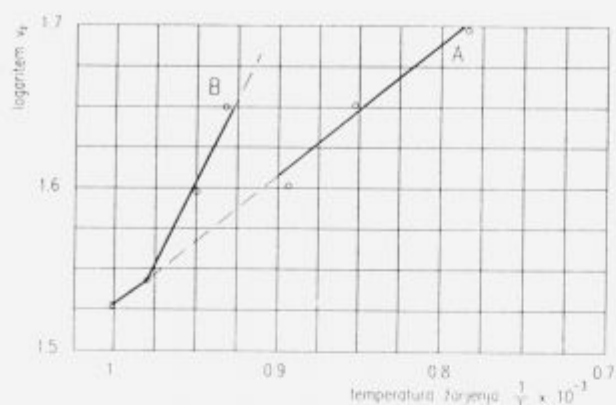
Figure 7. Variation of hardness during the recrystallization annealing of specimens after previous deformation of 33,9% by wire drawing at 400°C.

Z višanjem rekristalizacijske temperature se poveča tudi velikost rekristaliziranih zrn. Slika 8 prikazuje odvisnost velikosti rekristaliziranih zrn od temperature žarjenja. Raziskave so pokazale, da je anormalnost pri odvisnosti temperatura-velikost rekristaliziranih zrn povezana z dvema dejavnikoma: eden je velikost in število precipitativ, ki nastanejo med valjanjem ali med ohlajanjem, drugi pa je raztapljanje teh precipitativ in nastanek izločkov nove karbidne ali nitridne faze z manjšim topnostnim produktom. Po rezultatih sodeč nastane nova faza z raztapljanjem in ponovnim izločanjem, ne pa z neposredno modifikacijo že obstoječih precipitativ.

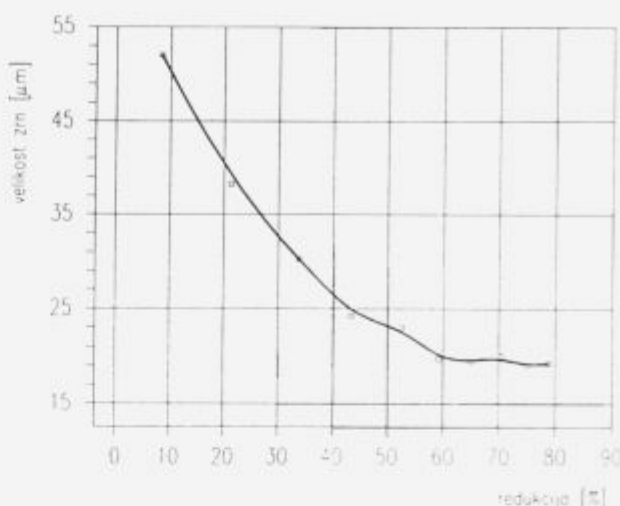
2.4 Vpliv stopnje deformacije na velikost rekristaliziranih zrn

Z deformiranjem zlitine RAVNAL 2 z vlečenjem pri 400°C z različnimi redukcijami se je zlitina utrdila, zato smo jo rekristalizacijsko žarili pri temperaturi 900°C. Z večanjem stopnje deformacije se je zlitina utrjevala, kar se kaže v povečanju trdote. Slika 9 prikazuje odvisnost med stopnjo deformacije in trdoto zlitine. Deformacijsko utrjevanje zlitine RAVNAL 2 je sorazmerno majhno, vendar moramo poudariti, da je bila plastična deformacija izvedena pri 400°C, zato je bilo verjetno že med deformacijo ali tudi neposredno po njej nekoliko poprave.

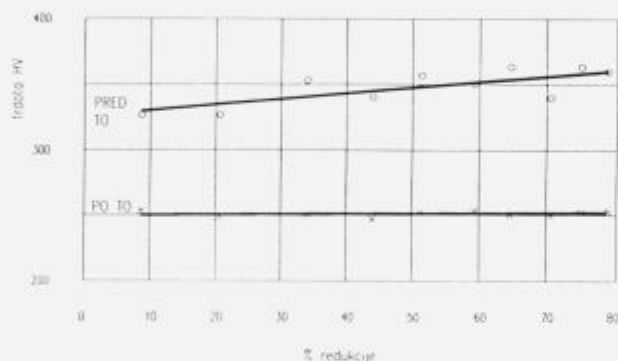
Po rekristalizacijskem žarjenju je trdota neodvisna od predhodne stopnje plastične deformacije. Z večanjem stopnje plastične deformacije (slika 10) se velikost rekristaliziranih zrn zmanjšuje, deformacija nad 60% pa ne vpliva več na velikost rekristaliziranih zrn.



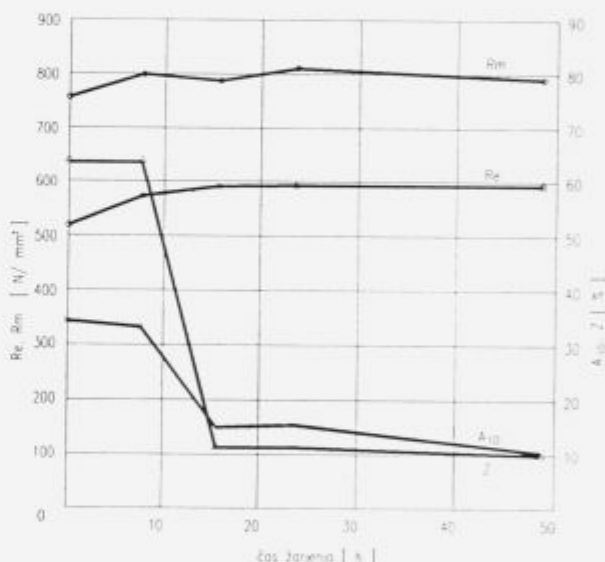
Slika 8. Velikost rekristaliziranih zrn v odvisnosti od temperature žarjenja za rekristalizacijo med 900 in 1300°C (vzorci so bili pred žarjenjem vlečeni pri 400°C s 33,9% redukcijo).
Figure 8. Size of recrystallized grains depending on the annealing temperature in the range from 900 to 1300°C (the specimens were reduced for 33.9% by wire drawing at 400°C).



Slika 10. Vpliv stopnje redukcije na velikost rekristaliziranih zrn. Vzorci so bili žarjeni pol ure pri 900°C in gašeni v vodi.
Figure 10. Influence of the deformation degree on the size of recrystallized grains, after annealing for 30 min. at 900°C, and water quenching.



Slika 9. Vpliv stopnje deformacije na trdoto po vlečenju pri 400°C in rekristalizacijskem žarjenju pri 900°C.
Figure 9. Influence of the deformation degree on the hardness after drawing at 400°C, and recrystallisation annealing at 900°C.



Slika 11. Vpliv časa žarjenja pri 475°C na mehanske lastnosti.
Figure 11. Influence of annealing time at 475°C on the mechanical properties.

2.5 Krhkost pri 475°C in krhkost zaradi σ faze

Pojav krhkosti pri 475°C je bil preiskovan na valjanih in gašenih vzorcih ϕ 8 mm, ki so bili pri tej temperaturi žarjeni različne čase. Slika 11 prikazuje vpliv časa žarjenja na mehanske lastnosti vzorcev. Vidimo, da se z daljšanjem časa žarjenja nad 8 ur raztezek in kontrakcija močno zmanjšata. To pomeni, da se krhkost pri 475°C razvije šele pri relativno dolgem izotermnem žarjenju, iz česar sklepamo, da ni možnosti za krhkost valjane žice razen, če se kolobarji zaradi nepazljivosti ne ohlajajo zelo počasi.

Iz literature je znano², da se v zlitinah, ki vsebujejo manj kot 20% Cr σ faza večinoma ne pojavlja. Zlitina RAVNAL 2 vsebuje 22% Cr, kar je malo nad to mejo, zato smo želeli preveriti, ali pride do nastanka σ faze ali ne. S preiskavami z dilatometrom je bilo ugotovljeno, da pri zlitini RAVNAL 2 pri časih segrevanja in ohlajanja na teh temperaturah, ki se pojavljajo v tehnologiji izdelave, ne pride do pojava σ faze.

3 Zaključki

Razržni preizkusi so pokazali, da dobi zlitina po valjanju, ne glede na to ali je mikrostruktura iz nerekrystaliziranih

velikih ali pa iz rekristaliziranih majhnih zrn, duktilnost šele pri povišani temperaturi.

Z vlečenjem pri 400°C je bila dosežena 80% deformacija. Na teh vzorcih sta bili določeni temperatura rekristalizacije in kinetika rasti rekristaliziranih zrn.

Zlitina ni občutljiva na nastanek σ faze, krhkost pri 475°C pa se pojavi šele pri dolgem izotermnem žarjenju.

Duktilnost industrijsko izvaljene žice iz zlitine RAVNAL 2 z mikrostrukturo iz rekristaliziranih zrn je pri sobni temperaturi mogoče doseči s staranjem pri temperaturah 600–800°C. Najverjetnejša razlaga je, da se pri tem vežeta v karbidno in nitridno fazo ogljik in dušik, ki sta bila prej v intersticijski raztopini. Krhkost pri sobni temperaturi si razlagamo s tremi značilnostmi: utrditvijo s trdno raztopino zaradi kroma in aluminija, zaradi česar postane

meja plastičnosti višja od napetosti dvojčenja, prisotnostjo intersticijev dušika in ogljika v trdni raztopini in velikostjo zm.

4 Literatura

¹ F. Vodopivec in sodelavci: Železarski zbornik 24, 1990, str. 91-97.

² Peckner, Bernstein: Handbook of Stainless Steel, Chapter 5, 1977, str. 1-39.

³ Pfeifer, Thomas: Zunderfeste Legierungen (Zweite Auflage), Springer Verlag, 1963.

⁴ D. Kmetič in sodelavci: Poročilo MI, Ljubljana 1983.

⁵ K. Watanabe: Transaction ISIJ, vol. 21, 1981, str. 6-15.

⁶ J. Gordon: An Introduction to Stainless Steel, 1966, American Society of Metals, str. 46-52.

Magnetne lastnosti izotropnih Nd-Fe-B trajnih magnetov pripravljenih z rotacijskim stiskanjem

Magnetic Properties of Rotary Forged Isotropic Nd-Fe-B Permanent Magnets

B. Saje, *Iskra Magneti, Stegne 37, Ljubljana*

I.R. Harris, A.J. Williams, *School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham, B15 2TT, UK*

S. Beseničar, *Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, Ljubljana*

Za pripravo izotropnih rotacijsko stisnjenih Nd-Fe-B trajnih magnetov je bila uporabljena obločno pretaljena Nd16-Fe76-B8 osnovna zlitina, procesirana s HD postopkom in različnimi načini agitacije. Dobljen prah je bil hladno rotacijsko stisnjen pri tlaku od 40 do 70 barov, sintran v območju od 1000 do 1060°C in namagnetan v pulznem magnetnem polju jakosti okoli 4 T.

Magnetne lastnosti sintranih vzorcev so v območju izotropnih kvalit, vendar so meritve z vibracijskim magnetometrom in X-žarkovno difraktometrijo pokazale, da vzorci kažejo preferenčno smer magnetizacije vzporedno smeri stiskanja, kar kaže na možnost priprave anizotropnih trajnih magnetov.

Ključne besede: trajni magneti, Nd-Fe-B, rotacijsko stiskanje

Arc melted Nd16-Fe76-B8 basic alloy decrepitated with the HD process and treated with different agitation techniques was used for the making rotary forged isotropic Nd-Fe-B permanent magnets. Decrepitated powder was cold rotary forged with the forging pressure from 40 to 70 bars, subsequent sintered in the range from 1000 to 1060°C and magnetically aligned with the pulse magnetic field of about 4 T.

Magnetic properties of the sintered samples were in the range of isotropic properties, however VSM and XRD measurements revealed some preferential magnetic alignment parallel to the forging direction which shows the possibility for preparation of anisotropic permanent magnets.

Key words: permanent magnets, Nd-Fe-B, rotary forging

1 Uvod

Od odkritja trajnih magnetnih materialov na osnovi zlitine Nd-Fe-B¹ sta se osnovna tehnološka postopka za njihovo izdelavo t.j. prašnometalurški postopek¹ in postopek z ultrahitrim ohlajevanjem zlitine², zaradi ekonomskih razlogov, zahtev uporabnikov in patentnih zaščit, modificirala v več variant. V procesu pridobivanja prahov se je med ostalimi uveljavil tako imenovani HD (angl. hydrogenation-decrepitation) postopek³ procesiranja zlitine v vodik, s katerim se izognemo procesom drobljenja in mletja zlitine na grobih stopnjah. Osnova postopka je v tem, da faze v Nd-Fe-B zlitini tvorijo z vodikom krhke hidride s pozitivno spremembo volumna. Zlitina zaradi tega med hidriranjem razpoka, dobljeni hidrirani prah pa je krhek in ga je v nadaljnjem postopku potrebno samo domleti, kar v primerjavi s konvencionalnimi tehnikami drobljenja in mletja, skrajša celoten čas pridobivanja prahu za faktor 3 in zmanjša oksidacijo prahu za faktor 2.

Med variantami hladnega kompaktiranja prahov je bil razvit postopek rotacijskega stiskanja (angl. rotary forging) v zaščitni atmosferi⁴, ki je bil do sedaj uporabljen predvsem na področju izdelave kovinsko vezanih Nd-Fe-B magnetov iz prahov dobljenih iz ultra hitro ohlajenih amorfnih

ali nano/mikro kristaliničnih trakov⁵. Raziskave na tem področju so pokazale, da postopek rotacijskega stiskanja omogoča pripravo zelenih vzorcev z določeno orientacijo glede na smer stiskanja⁵.

Namen tega dela je bil pripraviti rotacijsko stisnjene in naknadno sintrane izotropne Nd-Fe-B magnetne iz prahu procesiranega s HD postopkom in z različnimi načini agitacije, ter proučiti možnosti priprave anizotropnih magnetov z ekvivalentnim ali modificiranim postopkom.

2 Eksperimentalno delo

Za pripravo prahov smo uporabili zlitino s sestavo Nd16-Fe76-B8 (Rare Earth Products, Widness, UK). Med procesom hidriranja smo uporabili različne metode agitacije zlitine:

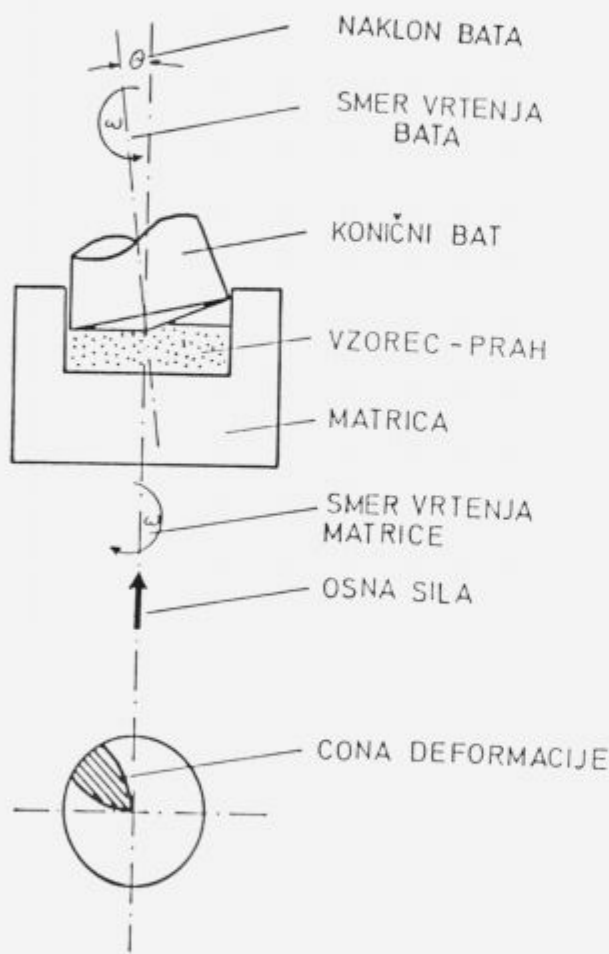
- hidriranje pri konstantnem tlaku vodika (5 barov), brez agitacije
- hidriranje pri konstantnem tlaku vodika (5 barov), zlitina agitirana s frekvenco 1 kHz z uporabo Terfenol-D aparature.
- hidriranje pri konstantnem tlaku vodika (5 barov), zlitina agitirana v laboratorijskem homogenizerju prahov

z dodatkom korundnih krogel v masnem razmerju zlitina/krogle 1:1.

- hidriranje pri konstantnem tlaku vodika (5 barov), zlitina agitirana v laboratorijskem homogenizerju prahov z dodatkom korundnih krogel v masnem razmerju zlitina/krogle 1:5.

Pri vseh prahovih smo odsejali grobo frakcijo na laboratorijskem situ (Mesh 10). Ker je bil ostanek na situ pri različnih postopkih agitacije različen: a) 19.5 m%, b) 17.1 m%, c) 9.8 m% in d) 5.1 m%, smo za nadaljne preiskave uporabili prah pripravljen po postopku d.

Prah smo hladno rotacijsko stiskali na aparaturi, ki je shematično prikazana na **sliki 1**, v zaščitni atmosferi dušika. Vsebnost kisika med stiskanjem se je gibala med 0,5 in 3 vol.%. Parametri stiskanja so bili: tlak (40 do 70 barov), kotna hitrost pestiča in matrice 1500 /min, hitrost podajanja 5 mm/s, kot rotiranja 3°.



Slika 1. Shema naprave za rotacijsko stiskanje.

Figure 1. Scheme of rotary forging machine.

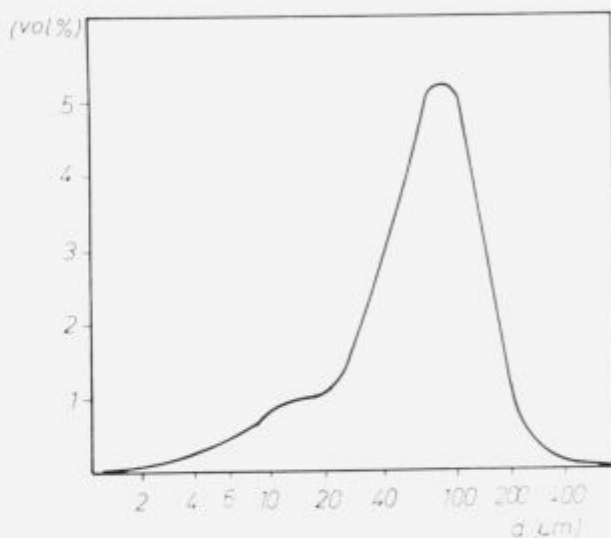
Rotacijsko stisnjene vzorce smo sintrali v vakuumu (10^{-3} Pa) v temperaturnem območju od 1000 do 1060°C. Vzorcev po sintranju nismo dodatno toplotno obdelovali.

Prah smo analizirali z laserskim analizatorjem velikosti in porazdelitve velikosti delcev, rotacijsko stisnjene in sintrane vzorce pa smo karakterizirali z meritvami gostote s piknometrično metodo, meritvami magnetnih lastnosti na permeamtru in vibracijskem magnetometru, preferenčno mag-

netno usmerjenost pa smo določili s pomočjo X-žarkovne difrakcije.

3 Rezultati in diskusija

Meritve velikosti in porazdelitve velikosti delcev je pokazala bimodalno porazdelitev kot je prikazano na **sliki 2**, s pikoma pri približno 10 in 100 μm. Glede na to, da je bil prah pripravljen s postopkom hidriranja, katerega mehanizem je bil predhodno opisan⁶, predpostavljamo da prvi pik ustreza povprečni velikosti intergranularne z Nd bogate faze in drugi pik povprečni velikosti matrične Nd₂Fe₁₄B trdomagnetne faze. Glede na to, da je pri standardnem prašno-metalurškem postopku optimalna povprečna velikost zrn za pripravo sintranih magnetov okoli 5 μm, je prah uporabljen v tej raziskavi še pregrob za doseganje optimalnih magnetnih lastnosti.

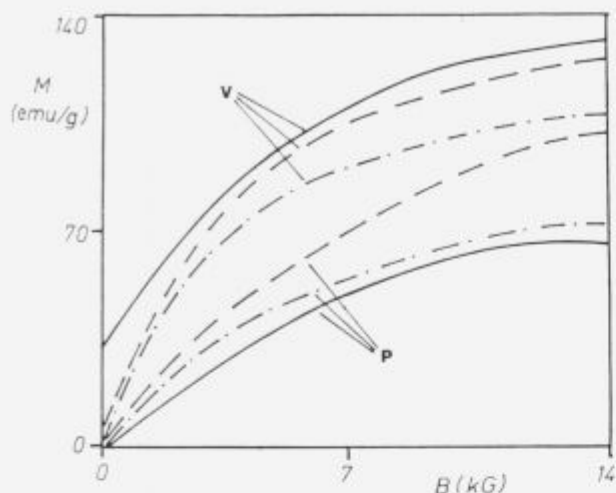


Slika 2. Diagram porazdelitve velikosti delcev (d = velikost delcev).

Figure 2. Particle size distribution diagram (d = particle size).

Meritve magnetizacije rotacijsko stisnjenih (RF), rotacijsko stisnjenih ter sintranih (RF/S) in rotacijsko stisnjenih, sintranih ter termično razmagnetenih vzorcev (RF/S/D) (**slika 3**), vzporedno in pravokotno na smer stiskanja, so pokazale, da so tudi rotacijsko stisnjeni (RF) vzorci preferenčno magnetno usmerjeni vzdolž osi stiskanja.

To je potrdila tudi analiza z rentgensko difrakcijo. Odkloni so bili posneti na prerezu vzorcev pravokotno in vzporedno na os stiskanja (**slika 4**). Difraktogrami posneti na prerezu pravokotno na smer stiskanja kažejo več odklonov z bazalnih ravnin ali ravnin nagnjenih za majhen kot proti bazalnim ravninam. Odkloni z ravnin (214), (105), (224) in (006) na difraktogramu posnetem na preseku vzorca pravokotno na smer stiskanja (**slika 4a**) imajo močnejšo intenziteto kot na difraktogramu posnetem na preseku vzorca vzporedno na smer stiskanja (**slika 4b**), na katerem lahko opazimo tudi močnejšo intenziteto odklonov z ravnin (311), (410) in (411), ki so nagnjene za majhen kot proti normalni na bazalno ravnino. Difraktogrami pulzno usmerjenih (**slika 4a/b**) in termično razmagnetenih vzorcev (**slika 4c/d**) so skoraj identični, kar kaže na to, da preferenčna orientacija zrn ni samo posledica pulznega magnetnega usmerjanja, ampak izvira že iz samega stiskanja in se je med postopkom sintranja ohranila.



Slika 3. Magnetilne krivulje merjene pravokotno (p) in vzporedno (v) na smer stiskanja za rotacijsko stisnjene (RF = - - -), rotacijsko stisnjene in sintrane (RF/S = —) ter rotacijsko stisnjene, sintrane in termično razmagnetene (RF/S/D = - · - · -) vzorce.

Figure 3. Magnetization curves measured perpendicular (p) and parallel (v) to the forging direction for rotary forged (RF = - - -), rotary forged and sintered (RF/S = —) and rotary forged, sintered and thermally demagnetized (RF/S/D = - · - · -) samples.

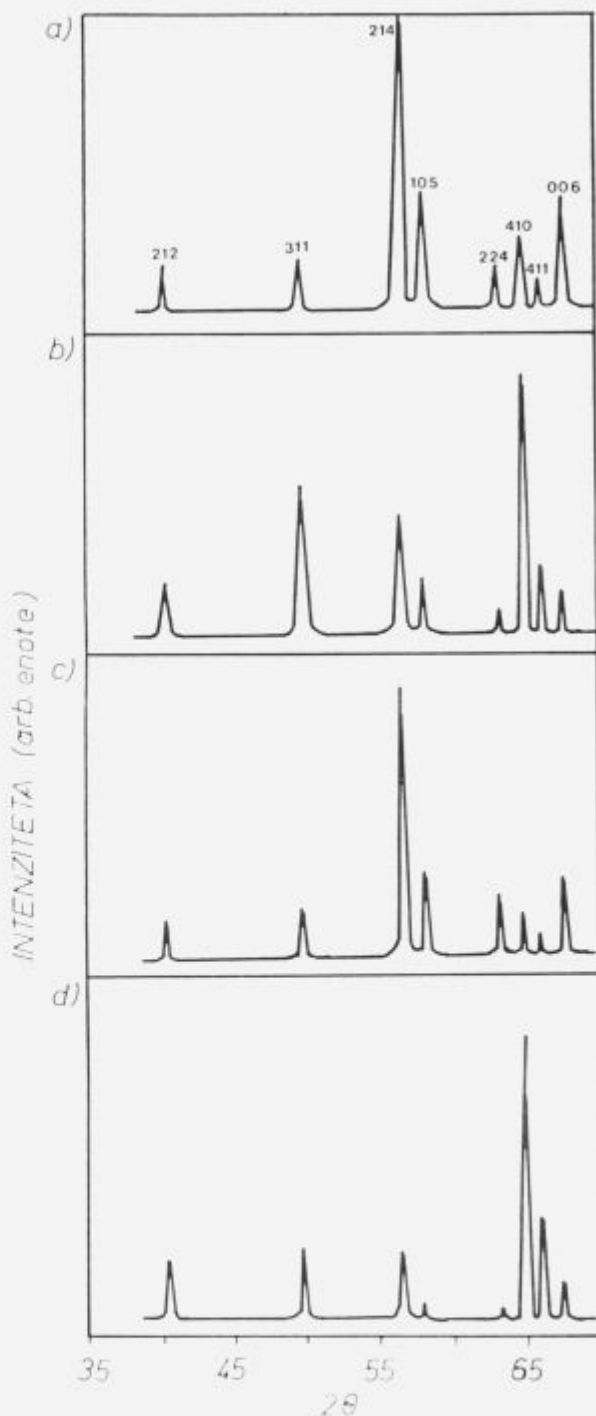
Posnetki mikrostruktur so bili izvedeni na prerezih vzporedno in pravokotno na smer stiskanja. Na posnetku poliranega vzorca (slika 5), opazimo več NdFe_4B_4 in z Nd bogate faze, kot bi jo glede na sestavo in fazna ravnotežja pričakovali. Po vsej verjetnosti je bil del trdomagnetne $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ faze, glede na ostanek na situ, odsejan pri grobem sejanju, tako da sestava ni optimalna, kar seveda vpliva negativno na magnetne lastnosti.

Pri primerjavi mikrostrukturnih posnetkov izvedenih s polarizirano svetlobo (Kerr-ova tehnika), lahko na posnetku posnetem na prerezu vzorca, ki je vzporeden na smer stiskanja (slika 6) opazimo več zrn $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ faze s paličasto domensko strukturo kot na posnetku, posnetem na prerezu vzorca pravokotno na smer stiskanja (slika 7), kjer je več zrn z rozetno domensko strukturo, kar je v skladu z meritvami magnetizacije in in rezultati X-žarkovne analize.

Tabela 1. Magnetne lastnosti (B_r , I_Hc , $(BH)_{max}$) in gostota (g) sintranih vzorcev v odvisnosti od temperature sintranja (T_s) in tlaka stiskanja (p)

T_s (°C)	p (bar)	g (% TG)	B_r (mT)	I_Hc (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)
1020	40	88	400	270	18
1040	40	94	538	301	29
1050	40	98	557	330	35
1060	40	98	536	270	30
1050	50	98	531	306	30
1050	60	97	522	276	28
1050	70	94	508	300	27

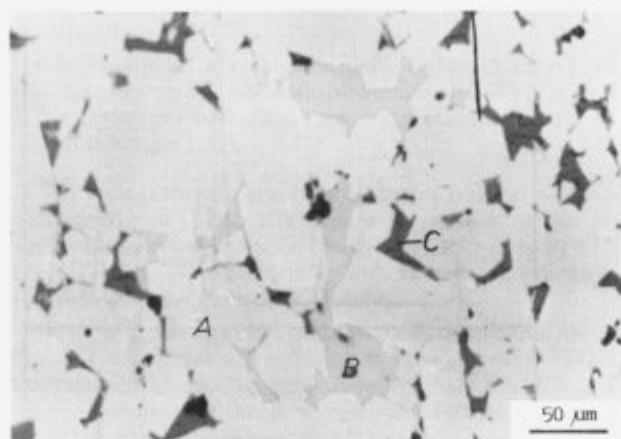
Vendar pa povprečna magnetna usmeritev ostaja v izotropnih mejah kot je razvidno iz tabele 1, in ne dosega anizotropnih kvalitiet, kjer je preferenčna magnetna usmerjenost reda 95–98%.



Slika 4. Difraktogrami za rotacijsko stisnjene in sintrane (RF/S) vzorce a) pravokotno, b) paralelno na smer stiskanja) ter rotacijsko stisnjene, sintrane in termično razmagnetene (RF/S/D) vzorce c) pravokotno in d) paralelno na smer stiskanja).

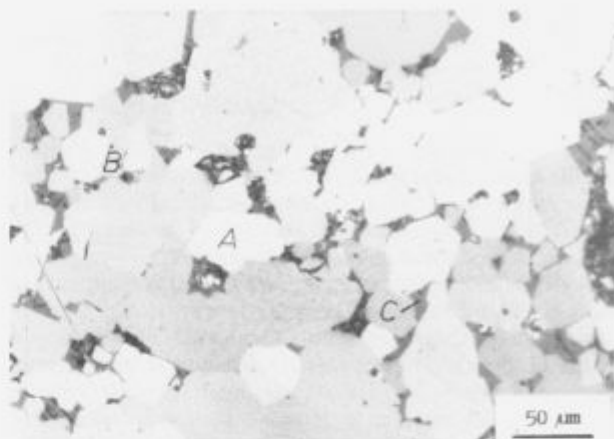
Figure 4. XRD patterns for rotary forged and sintered (RF/S) samples: a) perpendicular, and b) parallel to the forging direction); and for rotary forged, sintered and thermally demagnetized (RF/S/D) samples: c) perpendicular, and d) parallel to the forging direction).

Magnetne lastnosti vzorcev stisnjenih z različnimi pritiski in sintranih pri različnih temperaturah so zbrane v tabeli 1.



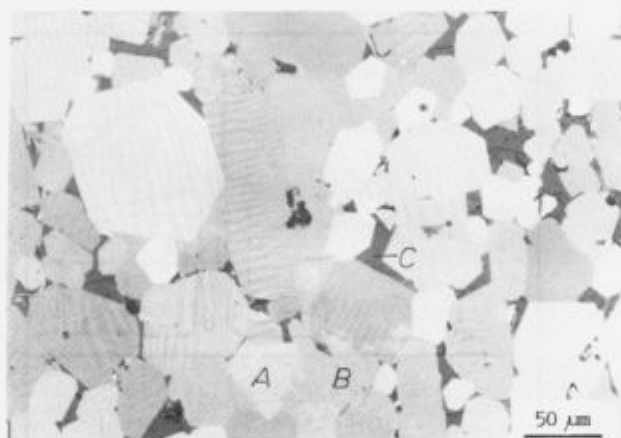
Slika 5. Mikrostruktura sintranega vzorca (A = $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, B = NdFe_4B_4 , C = Nd faza).

Figure 5. Microstructure of the sintered sample (A = $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, B = NdFe_4B_4 , C = Nd rich phase).



Slika 7. Domenska struktura sintranega vzorca pravokotno na smer stiskanja (A = $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, B = NdFe_4B_4 , C = Nd faza).

Figure 7. Domain structure of the sintered sample perpendicular to the forging direction (A = $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, B = NdFe_4B_4 , C = Nd rich phase).



Slika 6. Domenska struktura sintranega vzorca vzporedno smeri stiskanja (A = $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, B = NdFe_4B_4 , C = Nd faza).

Figure 6. Domain structure of the sintered sample parallel to the forging direction (A = $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, B = NdFe_4B_4 , C = Nd rich phase).

Glede na podatke v tabeli 1 lahko sklepamo, da je optimalno območje temperature sintranja med 1040 in 1060°C in tlaka stiskanja med 40 in 60 bari. Pri nižjih temperaturah ne dosežemo dovolj visoke gostote, pri višjih tlakih, pa zaradi tako imenovanega "Pennyvega striga" pride do razpok v vzorcu.

4 Sklepi

S HD postopkom, hladnim rotacijskim stiskanjem in sintranjem so bili pripravljene Nd-Fe-B magneti z magnetnimi lastnostmi, ki so v območju izotropnih kvalitet. Vendar

pa so meritve magnetizacije hladno rotacijsko stisnjenih, sintranih in termično razmagnetenih vzorcev in analiza z X-žarkovno difrakcijo pokazale, da se pri postopku hladnega rotacijskega stiskanja, prašni delci deloma orientirajo s c-osjo vzporedno smeri stiskanja, kar rezultira v preferenčni magnetni usmerjenosti zelenih vzorcev. To kaže na možnost priprave vzorcev anizotropnih kvalitet. Pogoj za to je seveda optimiranje postopka agitacije, ki bi zagotovil uniformno porazdelitev velikosti zrn s povprečno velikostjo okoli $5 \mu\text{m}$ in modificiranje aparature za hladno rotacijsko stiskanje, tako da bi bilo stiskanje možno v magnetnem polju vzporednem smeri stiskanja.

5 Literatura

- M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura: "Permanent magnet materials based on the Rare Earth — Iron — Boron tetragonal compound", IEEE Trans. Mag. MAG 20, 1584–1589, 1984.
- J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, F.E. Pinkerton: "Pr-Fe and Nd-Fe based materials: A new class of high performance permanent magnets", J. Appl. Phys., 55(6), 2078–2082, 1984.
- I.R. Harris: "The hydrogen-decrepitation of an $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ magnetic alloy", J. Less Comm. Met., 106, L1–L4, 1985.
- N. Rowlinson, M.M. Ashraf, I.R. Harris: "New developments in bonded Nd-Fe-B magnets", J. Mag. Mag. Mat., 80, 93–96, 1989.
- N. Rowlinson, M.M. Ashraf, I.R. Harris: "Anisotropy induced by the rotary forging of rapidly quenched Nd-Fe-B ribbons", 87, 93–96, 1990.
- B. Saje, J. Holc, S. Beseničar: "Hydrogenation process of Nd-Dy-Fe-B alloy", J. Mat. Sci., 27, 2682–2686, 1992.
- N. Rowlinson, Ph. D. Thesis, School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham, 1989.

Vpliv parametrov pri kontinuirnem litju na mikrostrukturo zlitine Cu-Cr-Zr

Influence of Continuous Casting Parameters on Microstructure of Cu-Cr-Zr Alloy

I. Anžel, A. Križman, Tehniška fakulteta, Maribor

L. Kosec, S. Spaić, FNT Montanistika, Ljubljana,

Lastnosti zlitine Cu-Cr-Zr so pri sedanjem načinu izdelave odvisne predvsem od kemične sestave in termomehanske obdelave. Raziskave izdelave te zlitine s postopkom vakuumskega taljenja in kontinuirnega litja so nakazale možnost doseganja gašenega stanja že po strjevanju. Tako odpade raztopno žarjenje, močno pa naraste vpliv mikrostrukture izhodnega litega stanja na dosežene končne lastnosti zlitine. Na osnovi znanih parametrov za celično strjevanje zlitine Cu-Cr-Zr smo raziskali možnost doseganja drobne celične mikrostrukture pri kontinuirnem litju.

Ključne besede: baker-krom-cirkonij zlitina, strjevanje, celična mikrostruktura, kontinuirano litje

In the present manufacturing process the properties of Cu-Cr-Zr alloy depend mainly on chemical composition and thermomechanical treatment. Research work on the manufacturing of this alloy using vacuum melting and continuous casting processes indicated a possibility of attaining the quenching state immediately after the solidification. The solution treatment becomes unnecessary and the influence of the as cast microstructure is largely increased. Based on the known parameters for cellular solidification of Cu-Cr-Zr alloy the possibilities of attaining fine cellular microstructure in continuous casting were investigated.

Key words: Copper-Chromium-Zirconium Alloy, solidification, cellular microstructure, continuous casting

1 Uvod

Elektrode za uporovno varjenje morajo pri svojem delu pri povišani temperaturi prenašati velike tlačne obremenitve, prevajati velike gostote električnega toka in odvajati toploto. Takšne lastnosti lahko dosežemo pri malolegiranah izločevalno utrjevalnih bakrovih zlitinah, med katere prištevamo tudi zlitino Cu-Cr-Zr. Dosežene mehanske lastnosti so pri izdelavi te zlitine odvisne predvsem od izbire kemijske sestave, pogojev pri strjevanju ter nastale mikrostrukture in od nadaljne termomehanske obdelave¹⁻³.

Mikrostruktura v litem stanju je odvisna od pogojev kristalizacije, oziroma od hitrosti rasti strjevalne fronte — V_{sf} in od velikosti temperaturnega gradienta na strjevalni fronti — G . V litem stanju želimo doseči drobno celično mikrostrukturo z velikim prenasitjenjem matice α_{Cu} , ter majhnim deležem medceličnega evtektičnega zloga ($\alpha_{Cu} + \beta_{Cr}$). Takšna mikrostruktura litega stanja omogoča popolnejšo homogenizacijo, oziroma daje možnost, ob zadostnem prenasitjenju matice α_{Cu} , direktnega staranja izhodne lite mikrostrukture.

Zaradi velikega vpliva procesa strjevanja na lastnosti zlitine Cu-Cr-Zr, se kot alternativa pri izdelavi izdelkov pojavljajo tehnologije litja, ki omogočajo kontroliran oziroma voden proces strjevanja.

Na osnovi ugotovljenih pogojev za celično strjevanje te zlitine⁴ smo na laboratorijski napravi za kontinuirno litje raziskali možnosti doseganja usmerjene celične mikrostrukture ter zasledovali vpliv spremembe parametrov kontinuirnega litja na mikrostrukturo zlitine Cu-Cr-Zr.

2 Eksperimentalno delo

Doseganje ugodne celične mikrostrukture pri kontinuirnem litju zlitine Cu-Cr-Zr, smo raziskali na laboratorijski napravi za vakuumsko taljenje firme Leybold Heraeus IS 1,5 in vertikalno kontinuirno litje firme Technica Guss. Naprava je sestavljena iz vakuumske indukcijske peči in minikontilivnega sistema.

Za poskuse smo uporabili že izdelano zlitino Cu-Cr-Zr z 1.11% Cr in 0.12% Zr. 15 kilogramske šarže smo talili v elektrografitnem loncu, ki je imel na dnu izdelano odprtino za sprejem grafitne kokile z livno odprtino $\phi = 16$ mm. Tlak je v fazi taljenja znašal od 10^{-1} do 10^0 mbar. Pred začetkom kontinuirnega litja smo v vakuumsko posodo uvedli argon, tako da je absolutni tlak argona v posodi znašal 1150 do 1200 mbar, kar pomeni da smo vli-vali z relativnim nadtlakom argona 150 do 200 mbar. Na ta način smo preprečili vdor zraka v vakuumsko posodo med kontinuirnim litjem.

Mikrostrukturne raziskave smo opravili s svetlobno in elektronsko mikroskopijo ter EDX mikroanalizo. Z meritvami trdote in električne prevodnosti smo zasledovali lastnosti zlitine.

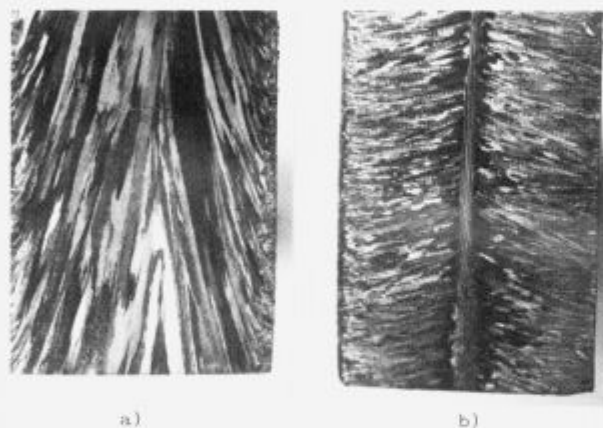
3 Rezultati in diskusija

Pri kontinuirnem litju palic smo uporabili način dela s ciklusom: poteg-mirovanje-poteg. Pregled pogojev pri preizkusih je podan v tabeli 1.

Tabela 1. Pogoji preizkusov kontinuirnega litja zlitine Cu-Cr-Zr

Parameter litja	Preizkus			
	C_1	C_2	C_3	C_4
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	1250	1250	1250	1250
Poteg (mm)	2	2	2	3
Čas mirovanja (s)	0.3	0.2	0.3	0.2
Hitrost potega (mm/s)	6.6	6.6	20	20
Kol. hlad. vode (l/min.)	20	20	26	26
Aksialna hitrost (mm/s)	3	4	5	8.5

Pri preizkusih C_1 in C_2 , kjer smo kontinuirno lili z osno hitrostjo 3 oziroma 4 mm/s, smo dosegli osno usmerjeno rast kristalnih zrn po celotnem preseku (slika 1a). Zadostno ohlajanje v primarnem hladilnem sistemu je povzročilo prevladovanje osne komponente odvoda toplote in s tem omogočilo osno kristalno rast. Zaradi prednostne osne rasti kristalnih zrn lahko rečemo, da je bila hitrost rasti strjevalne fronte enaka osni hitrosti kontinuirnega litja.



Slika 1. Makrostruktura kontinuirno litih palic; Makro 3:1; Vzdolžni prerez a) Osno usmerjena rast kristalnih zrn (preizkusa C_1 in C_2); b) Prečna rast kristalnih zrn (preizkusa C_3 in C_4).

Figure 1. Macrostructure of continuously cast rods; magn. 3 times; Longitudinal cross section a) Axially oriented growth of crystal grains (Tests C_1 and C_2); b) Lateral growth of crystal grains (Tests C_3 and C_4).

Pri preizkusu C_1 , kjer smo lili z hitrostjo 3 mm/s, je nastala osno usmerjena dendritna struktura, z eutektsko strjeno preostalo talino v meddendritnem prostoru (slika 2a). S povečanjem hitrosti rasti strjevalne fronte na 4 mm/s smo dosegli pogoje za celično strjevanje ($V_{sf} > 3.5$ mm/s), kar potrjuje tudi nastala mikrostruktura (slika 2b). Pri preizkusu C_2 je nastala drobna osno usmerjena celična struktura z veliko prenasajenostjo kroma v primarni α_{Cu} fazi (tabela 2) in z majhnim deležem medceličnega eutektika. Celice primarne faze α_{Cu} , ki rastejo vzporedno odvodu toplote, potiskajo raztopljene elemente krom in cirkonij ($K < 1$) v talino pred seboj, ter bočno na meje celic, kjer se s topljencem obogatena talina strjuje kot eutektik $\alpha_{Cu} + \alpha_{Cr}$. Cirkonij se nahaja raztopljen v alfa zmesnem kristalu, razen tega pa ga zasledimo še v obliki izločenih kompleksnih primarnih cirkonidov v medceličnem prostoru. Z naraščanjem hitrosti strjevanja se je povečala tudi prenasajenost kroma

v α_{Cu} matici in je pri celičnem strjevanju dosegla vrednost 0,9%.

Z večanjem hitrosti strjevanja se difuzijska razdalja pred strjevalno fronto ($\delta = D/V_{sf}$) krajša, mikrostruktura postane finejša, s tem pa se povečuje vpliv kapilarnosti na morfologijo strjevalne fronte. Pri takšnih pogojih je dendritna mikrostruktura za difuzijske procese pregraba in strjevanje preide v celično.

Tabela 2. Primerjalni pregled mikrostrukturnih značilnosti, porazdelitve kroma in lastnosti kontinuirno ulitih palic

Vzorec	Trdota HB 2.5/62.5	El. prevodnost ($\text{m}/\Omega\text{mm}^2$)	C_{Cr} (mas. %)	λ (μm)
C_1	90	22	0.7	25
C_2	100	18	0.9	10
C_3	82	30	0.8 - rob 0.5 - not.	18 - rob 31 - not.
C_4	78	30	0.8 - rob 0.4 - not.	19 - rob 40 - not.

Z namenom, da bi povečali hitrost rasti strjevalne fronte, ter tako dosegli še finejšo celično strukturo, smo nadaljne preizkuse kontinuirnega litja izvedli pri večjih osnih hitrostih litja z intenzivnejšim hlajenjem primarnega hladilnega sistema (preizkusa C_3 in C_4). Pri tem je zaradi nezadostnega hlajenja v trdnem prevladovala radialna komponenta odvoda toplote, kar je povzročilo prevladujočo prečno rast kristalnih zrn (slika 1b). Pri prečni rasti pa povzroči nastanek zračne reže v primarni kokili velike razlike v mikrostrukturi med robnim delom in notranjostjo kontinuirno lite palice. V robnem delu palice je zaradi hitrega strjevanja nastala drobna celična struktura ($\lambda = 10 \mu\text{m}$) z veliko prenasajenostjo kroma v primarni fazi α_{Cu} (tabela 2).

Z nastankom zračne reže se je hitrost odvajanja toplote in s tem hitrost strjevanja močno zmanjšala, kar je povzročilo prehod v izrazito dendritno strjevanje z močno razraščanimi sekundarnimi dendritnimi vejami in majhno prenasajenostjo kroma v primarni fazi α_{Cu} (tabela 2).

4 Zaključki

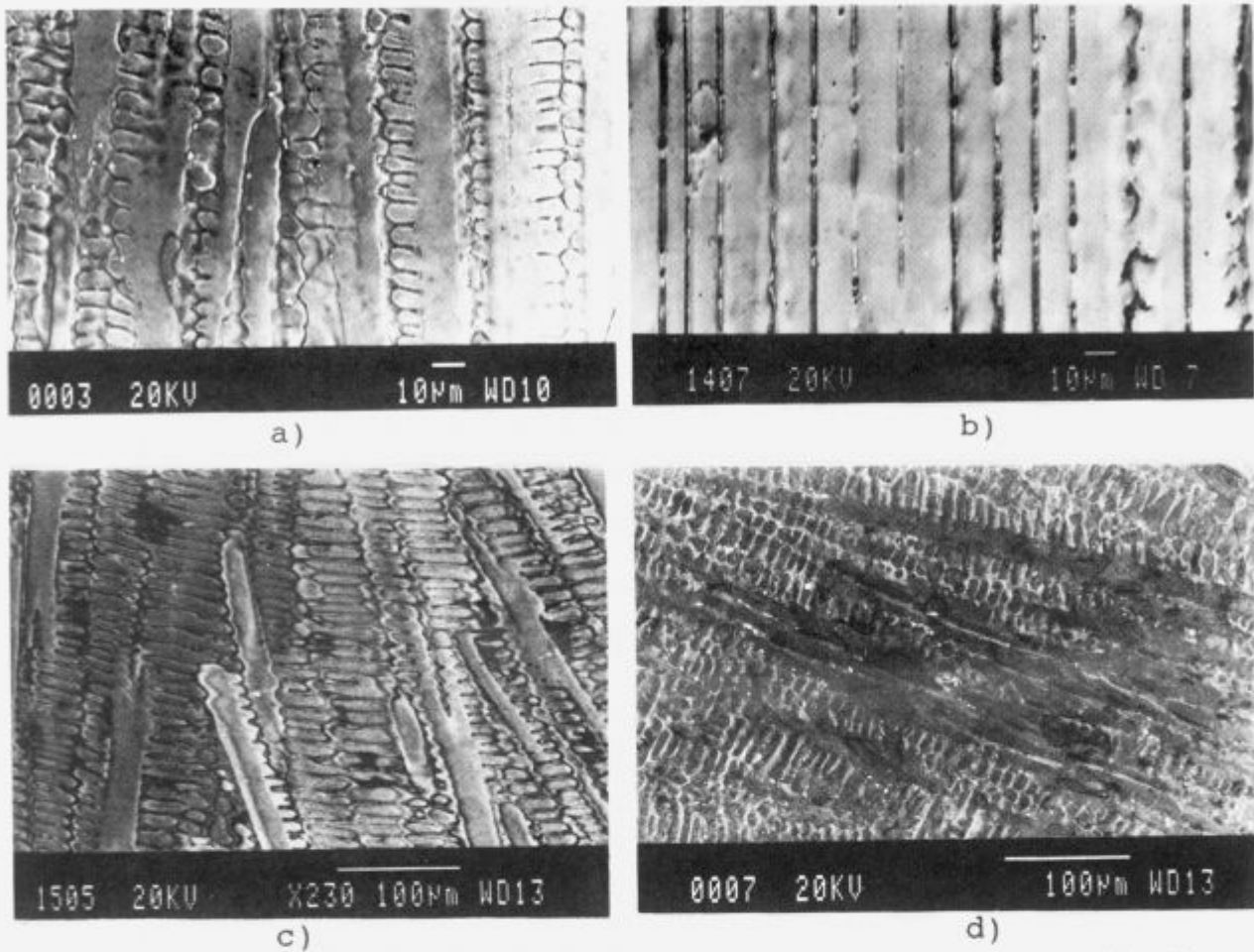
Na laboratorijski napravi za kontinuirno litje smo raziskali možnosti doseganja usmerjene celične mikrostrukture.

Pri osni hitrosti litja 4 mm/s lahko z zadostnim hlajenjem dobimo osno usmerjeno rast kristalnih zrn, kar omogoča približevanje dejanske hitrosti rasti strjevalne fronte osni hitrosti kontinuirnega litja in nastanek drobne celične mikrostrukture.

Pri tako nastalih celicah smo dosegli prenasajenost kroma v α_{Cu} matici večjo od maksimalne topnosti, kar omogoča direktno staranje izhodne lite mikrostrukture.

Pri preizkusih z večjo osno hitrostjo litja prevladuje zaradi nezadostnega hlajenja prečna komponenta odvoda toplote, oziroma prečna rast kristalnih zrn. Ta pa povzroči nastanek zračne reže v primarni kokili in s tem velike razlike v mikrostrukturi med robom in notranjostjo strjene palice.

Pri dobljeni drobni celični mikrostrukturi z zadostno prenasajenostjo α_{Cu} matic lahko pričakujemo, da bi že z razmeroma kratkimi časi staranja dobili mikrostrukturo z uporabnimi lastnostmi.



Slika 2. Mikrostruktura kontinuirno litih palic; Vzdolžni prerez; REM; a) Vzorec C_1 ; b) Vzorec C_2 ; c) Vzorec C_3 ; d) Vzorec C_4 .
 Figure 2. Microstructure of continuously cast rods; Longitudinal cross section, SEM; a) Sample C_1 ; b) Sample C_2 ; c) Sample C_3 ; d) Sample C_4 .

5 Literatura

- ¹ S. Spaić, A. Križman, M. Pristavec: Makro- in mikrostruktura zlitine Cu-Cr-Zr v izhodnem litem stanju; 31. Livarsko strokovno posvetovanje; Portorož; 1989;
- ² S. Spaić, V. Marinkovič, A. Klemenčič: Vpliv različnih dodatkov na strukturo in lastnosti zlitine Cu-Cr-Zr; Rudarsko metalurški zbornik; Ljubljana 30, 1983, s. 259-267
- ³ S. Spaić, A. Križman: Litje posebnih bakrovih zlitin; 6. Kongres livaca; Budva; 1982;
- ⁴ I. Anžel, A. Križman: Vpliv ohlajevalnih pogojev na mikrostrukturo litega stanja zlitine Cu-Cr-Zr; 33. Livarsko strokovno posvetovanje; Portorož; 1992;

TEM analiza prerezov (XTEM) tankih plasti

TEM cross-section (XTEM) analysis of thin films

M. Godec, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana*

P. Panjan, B. Navinšek, J. Gasperič, M. Remškar, V. Kraševac, *"Jožef Stefan" Institut, Ljubljana*

Priprava vzorcev za XTEM analizo. S to tehniko, ki jo uporabljamo za opazovanje mikrostrukture tankih plasti v prerezu, je možno tudi zasledovati rast posameznih faz na meji podlaga-tanki plast. Uporaba XTEM analize je prikazana na primeru študija rasti silicidne plasti pri pregrevanju Ti na monokristalni Si podlagi orientacije (100). Predstavljenih je tudi nekaj drugih rezultatov dobljenih s to metodo (Cr/Ni in Cr₂O₃=NiO večplastni strukturi).

Ključne besede: transmisijnska elektronska mikroskopija prerezov, mikroelektronika, tanke plasti, ionsko jedkanje, titan silicid

Sample preparation for XTEM analysis has been presented. Beside microstructure observation of thin films this technique can be used for detection of some phases growth at the substrate-thin films interface. XTEM method application has been presented in the case of silicide growth by thermal annealing of Ti on monocrystalline Si (100). Some other results obtained with XTEM method (Cr/Ni and Cr₂O₃=NiO multilayer structures) have been shown too.

Key words: transmission electron microscopy of cross-section, microelectronics, thin films, ion etching, titanium silicide

1 Uvod

V mikroelektroniki, metalurgiji in optiki analiziramo mejo dveh materialov (npr. tanka plast-podlaga, mejo dveh tankih plasti) z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Kadar pa nas zanimajo strukturne posebnosti na mejah, pa moramo uporabiti transmisijnsko elektronsko mikroskopijo prereza (cross-section TEM)^{1,2}. Epitaksijsko rast plasti pa analiziramo s HREM³ (high resolution electron microscopy). V Odseku za tanke plasti in površine na Institutu Jožef Stefan, smo že pred leti osvojili metodo priprave vzorcev za XTEM analizo. S to metodo dobimo informacije o velikosti kristalnih zrn, morfologiji, gostoti defektov, mrežni konstanti, stopnji preferenčne orientacije, sestavi, o homogenosti meje, o nastanku posameznih faz na meji, kot tudi o nečistočah, ki so pogosto prisotne na meji. Kontrast različnih strukturnih posebnosti lahko izboljšamo tako, da naredimo sliko v svetlem (iz neuklonjenega elektronskega curka) ali temnem polju (iz izbranega uklonjenega elektronskega curka). Na ta način lahko izberemo zrna z različno orientacijo.

Uporabo te preiskovalne metode bomo v tem prispevku prikazali za primer študija rasti titanovega silicida, za analizo večplastne strukture Cr/Ni in Cr₂O₃/NiO.

2 Priprava vzorcev za XTEM analizo

Priprava vzorcev za XTEM je zahtevna, saj morajo biti vzorci presewni za elektrone. Debelina vzorca je odvisna od vrste materiala in energije elektronskega curka, ter je običajno med 50 in 300 nm. Zelo zahtevna je priprava trdih plasti, še zlasti, če imajo velike notranje napetosti. Vzorce za XTEM mikroskopijo smo pripravili tako, da smo podlage na katere smo nanесли plasti, razrezali na kvadrate 1 × 1 cm in jih zlepili z epoxy lepilom (Mbond 601 Measurement

Group). Tako zlepljene silicijeve rezine smo za nadaljno obdelavo zalili v umetno smolo (Technovit). Z diamantno žago smo izrezali iz sendvičev tanke rezine, ki smo jih nato zbrusili in spolirali z obeh strani. V 300 μm debele ploščice smo z svedrom za vrtnje z ultra zvokom (premer 3 mm) zarezali 100–150 μm globoke zareze. Ploščice smo obrnili in jih ponovno brusili do debeline 10–50 μm. Vzorce smo tako s srebrno pasto Epo-Tek HSS 20 prilepili na bakrene nosilce. Zadnjo fazo tanjšanja vzorca smo izvedli z ionskim jedkanjem.

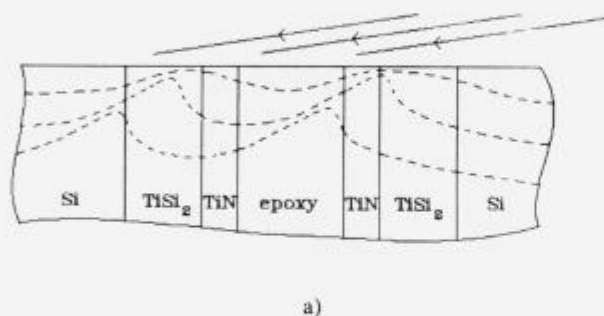
2.1 Ionsko jedkanje

Za ionsko jedkanje smo uporabili napravo, ki so jo razvili na Inštitutu za tehnično fiziko v Budimpešti. Naprava je posebno primerna za tanjšanje vzorcev iz trdih materialov s heterogeno strukturo in omogoča izdelavo popolnoma gladke površine (optično polirana) z zelo veliko hitrostjo jedkanja. Napravo odlikujeta dva ionska izvira "TELETWIN". Divergenca curka je 1° in premer 0,4 nm. Energija ionskega curka je do 10 keV. Velika gostota in majhna divergenca ionskega curka omogočata jedkanje pri zelo majhnih kotih glede na podlago, pri tem pa ohranimo še vedno zadovoljivo hitrost jedkanja. Delni tlak argona je 2×10^{-3} Pa.

Hitrost jedkanja in kvaliteta površine sta odvisni od vpadnega kota ionskega curka. Največjo hitrost jedkanja dosežemo pri kotu 20–30° (merjeno od podlage). Vendar pa se med jedkanjem pri takih kotih pojavi hrapava površina. Če pa je vpadni kot 3–5° je površina vzorca gladka. Z jedkanjem pri majhnem vpadnem kotu ionskega curka glede na podlago se hkrati izognemo radiacijskim poškodbam v plasteh. Vzorec je osciliriral tako, da je bila meja (plast) pravokotna na ionski snop. S tem smo preprečili bočno

jedkanje plasti. Kot jedkanja je bil manjši od 7° , v zadnji fazi pa le okrog 4° . Jedkali smo le z eno puško in to izmenično iz ene in druge strani.

V primeru priprave Si/TiSi₂ vzorca je bila hitrost jedkanja Si približno $20 \mu\text{m/uro}$ (pri napetosti 10 kV, toku $50 \mu\text{A}$ in kotu 15°), medtem ko je pri enakih pogojih jedkalna hitrost TiSi₂ plasti $5 \mu\text{m/uro}$. Silicij in epoxy se razpršujeta hitreje kot TiSi₂ oziroma TiN zaradi različnih razpršitvenih koeficientov ($Y_{\text{Si}} \approx Y_{\text{epoxy}} \gg Y_{\text{TiSi}_2} \approx Y_{\text{TiN}}$). Zaradi zasenčenja se na meji pojavi greben (slika 1a). Na začetku ni bilo jedkanja v smeri ionskega curka. Vzorec se je jedkal samo v smeri pravokotno na podlago. Ko pa se je pojavil greben, so se razmere spremenile. Pojavi se komponenta jedkanja TiSi₂ v smeri ionskega curka. Ker je bila druga stran grebena zastrta pred ionskim curkom (jedkanje pri nizkih kotih glede na podlago), je prišlo tu do redepozicije materiala in do potovanja grebena po površini (slika 1b). Do podobnega pojava je prihajalo pri jedkanju Ni/Cr plasti. V primeru jonskega jedkanja GaAs/AlAs/Al/AlAs sendvič struktur pa tega pojava nismo opazili, zaradi približno enakih hitrostih jedkanja posameznih plasti.



a)



b)

Slika 1. a) Shematičen prerez Si/TiSi₂ vzorca, ki prikazuje geometrijske spremembe med ionskim jedkanjem. b) Slika vzorca po tanjšanju.

Figure 1. a) Schematic cross section of Si/TiSi₂/TiN sample shows geometry changes during ion milling. b) Picture of a sample after the thinning procedure was finished.

3 Študij rasti silicidne plasti

Silicidi kovin z visokim tališčem ("refractory silicides") so že nekaj let v središču pozornosti raziskovalcev zaradi visoke temperaturne obstojnosti, nizke specifične električne upornosti, velike odpornosti proti elektromigraciji, nizke kontaktne upornosti, odpornosti na korozijo in pa kompat-

ibilnosti s procesom izdelave ("self aligned silicidation"). V mikroelektroniki so zanimivi za izdelavo Schottky-jevih diod in Ohmskih kontaktov ter za izdelavo krmilnih elektrod in povezav.

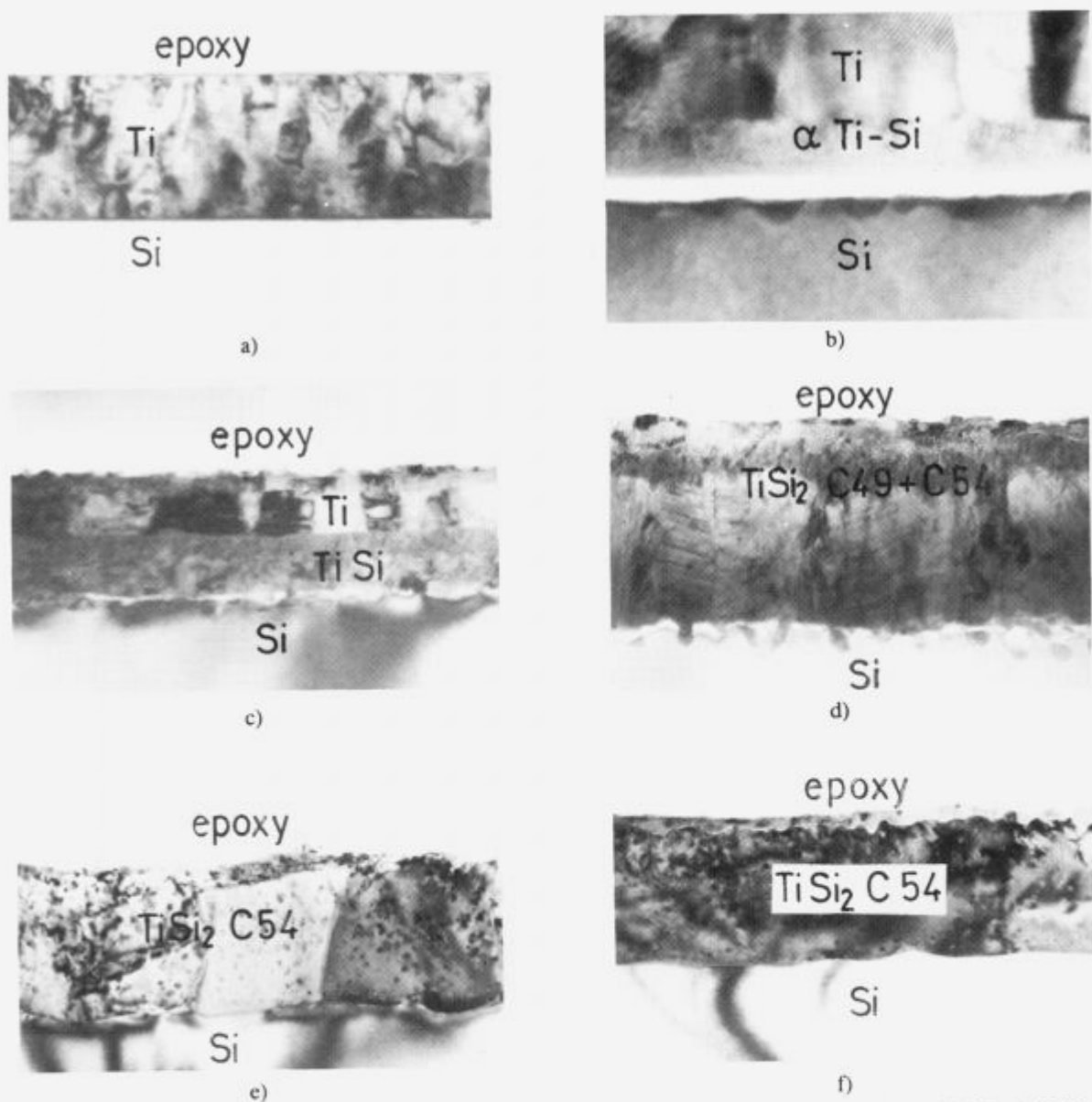
Tanka plast titana na silicijevi podlagi pri dovolj visoki temperaturi pregrevanja reagira s silicijevo podlago in pride do nastanka silicidne plasti TiSi₂. Veliko število raziskav je posvečeno tej reakciji, vendar še ni jasno zaporedje nastajanja različnih faz⁴. Iz termodinamike lahko predvidimo, da zaradi velike negativne energije mešanja ΔH_m med elementoma Ti in Si pride do nastanka α Ti-Si (amorfne zlitine). Vendar pa je amorfna faza α Ti-Si metastabilna, ker imajo posamezne silicidne faze še nižjo prosto energijo, le da morajo preiti preko energijske bariere. Nukleacija TiSi faze ima večjo aktivacijsko energijo kot TiSi₂ ali Ti₅Si₃. Ker je na sami meji v začetku reakcije razmerje med številom titanovih atomov in številom silicijevih 1 : 1, je možno, da nastane najprej TiSi faza. Znano je, da po pregrevanju na dovolj visoki temperaturi (nad 700°C) v vakuumu ali v inertni atmosferi, nastane najprej metastabilna faza TiSi₂ in zatem stabilna silicidna faza TiSi₂ C54⁴. TiSi₂ faza ima v primerjavi s fazo C54 manjšo površinsko energijo, zaradi česar je velikost kritičnega jedra dosežena preje in na ta način je manjša aktivacijska energija za nukleacijo.

Z XTEM smo zasledovali dogajanje na meji Si/Ti pri različnih temperaturah pregrevanja. Narejeno je bilo zaporedje TEM prerezov plasti Ti na Si podlagi, pregreth pri 400, 500, 600, 650, 700 in 750°C (slika 2). Debelina Ti plasti na sliki 2a je 180 nm, kolikor je bila tudi debelina takoj po naprščevanju. Povprečna velikost kristalnih zrn je bila 50 nm. Pri temperaturi 500°C pa je na meji že prišlo do difuzije in nastanka amorfne plasti α Ti-Si (slika 2b). Debelina te vmesne plasti je 12 nm. Pri temperaturi pregrevanja 600°C je zrasla silicidna plast TiSi debeline 150 nm (slika 2c). Silicidna plast je imela zelo majhna kristalna zrna, katerih velikosti nismo mogli določiti. Pri temperaturi pregrevanja 650°C se TiSi plast spremeni v TiSi₂ fazo (slika 2d). Z rentgensko uklonsko analizo smo ugotovili prisotnost obeh faz, tako metastabilne C49 kot stabilne C54. Pri še višji temperaturi pregrevanja ($T = 700^\circ\text{C}$, $t = 25$ minut) je nastala 520 nm debela silicidna plast (TiSi₂ C54), ki je imela povprečno velikost kristalnih zrn 500 nm (slika 2e). Pregrevanje pri še višjih temperaturah vpliva le na velikost kristalnih zrn. Povprečna velikost kristalnih zrn silicidne plasti pregrete na temperaturi 750°C je bila tudi štirikrat večja od debeline plasti (slika 2f).

Na sliki 3a je shematsko predstavljena rast titan silicidne plasti v odvisnosti od temperature pregrevanja. Na sliki 3b pa so zbrani odgovarjajoči XTEM posnetki. Diagram na sliki 4 prikazuje celo debelino plasti in tudi debelino silicidne plasti v odvisnosti od temperature pregrevanja. Debelina TiSi₂ plasti je za faktor 2.7 ± 0.2 večja od debeline titanove plasti, iz katere je nastala po pregrevanju na temperaturi večji od 700°C . V diagramu je prikazana tudi relativna sprememba plastne upornosti.

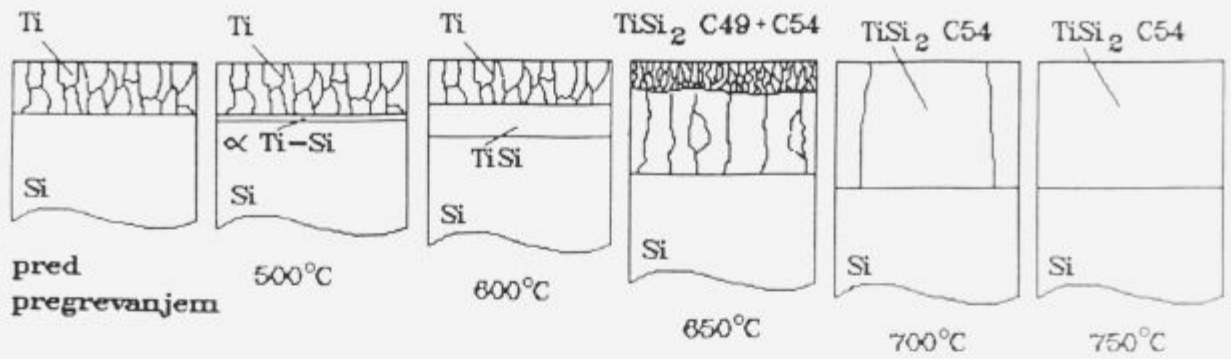
4 Cr/Ni in Cr₂O₃/NiO večplastni strukturi

XTEM metoda se je pokazala za izredno koristno pri študiju različnih večplastnih struktur. S to metodo smo analizirali večplastne strukture s Cr, Ni, Si, Cr₂O₃, NiO, GaAs in AlAs plastmi različnih debelin. Z XTEM metodo smo določili mikrostrukturo plasti, preiskali uniformnost plasti, zasledovali nastanek novih faz in študirali difuzijo na mejah. Na sliki 5 vidimo Ni/Cr/Si/Ni/Cr večplastno strukturo.

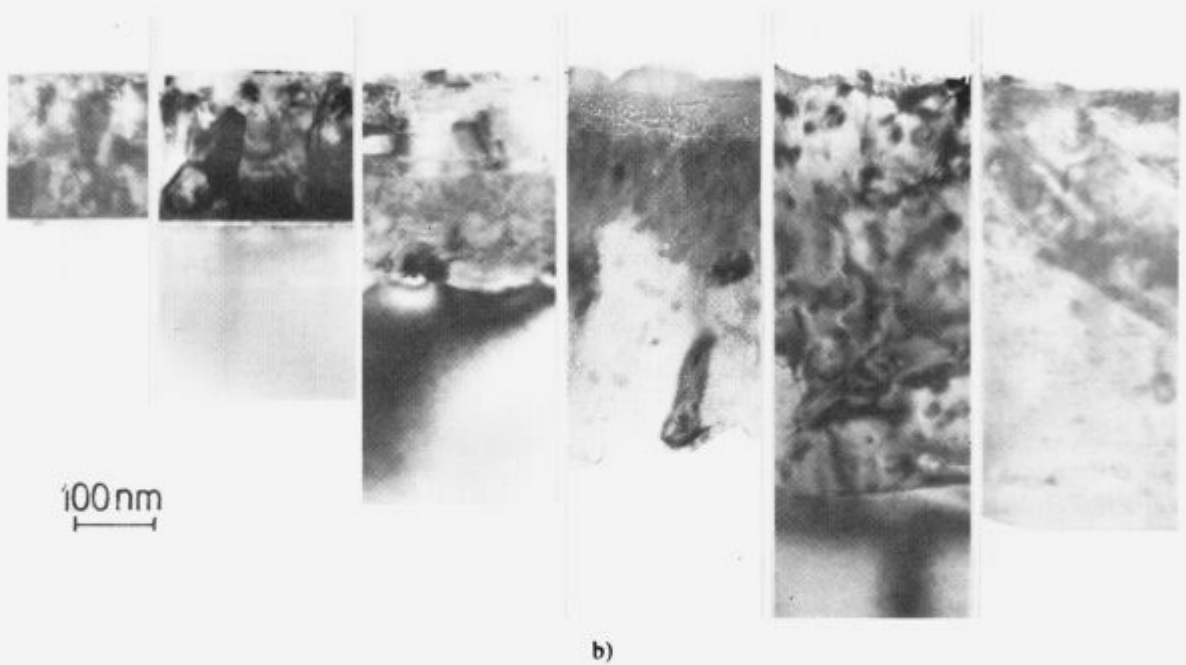


Slika 2. XTEM posnetki plasti Ti na Si podlagi, ki so bili žarjeni v vakuumu pri različnih temperaturah a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 650°C, e) 700°C, f) 750°C in času 25 minut.

Figure 2. XTEM micrographs of Ti layer on silicon substrate annealed at a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 650°C, e) 700°C, f) 750°C for 25 minutes.

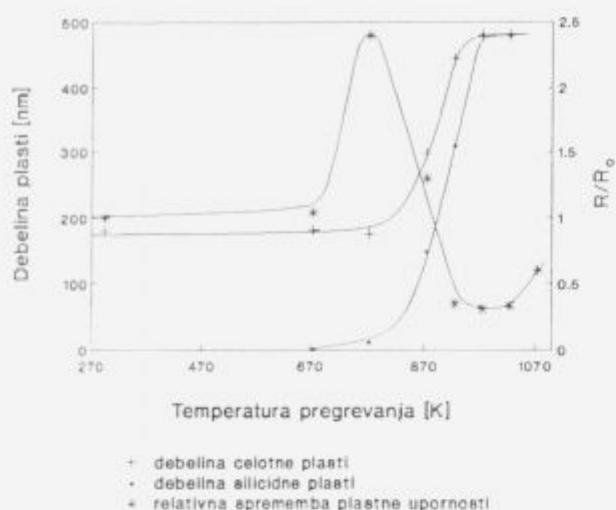


a)

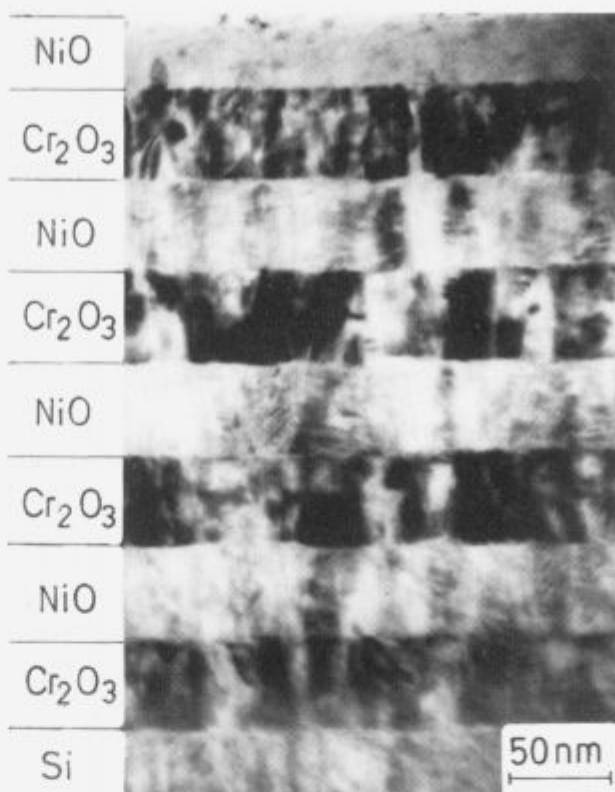


Slika 3. Zaporedje nastalih plasti na meji < Si > /Ti pri žarjenju na različnih temperaturah (čas žarjenja je bil 25 minut); a) shema, b) izseki iz posameznih XTEM posnetkov.

Figure 3. Sequences of phase formation during annealing of Ti layer on Si substrates: a) scheme, b) XTEM micrograph.



Slika 4. Debelina celotne plasti, debelina silicidne plasti in relativna sprememba plastne upornosti v odvisnosti od temperature žarjenja.
Figure 4. Thickness of the whole layer, thickness of silicide layer and relative change of sheet resistance as a function of annealing temperature.



Slika 6. XTEM posnetek $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ večplastne strukture.
Figure 6. XTEM micrograph of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ multilayer structure.

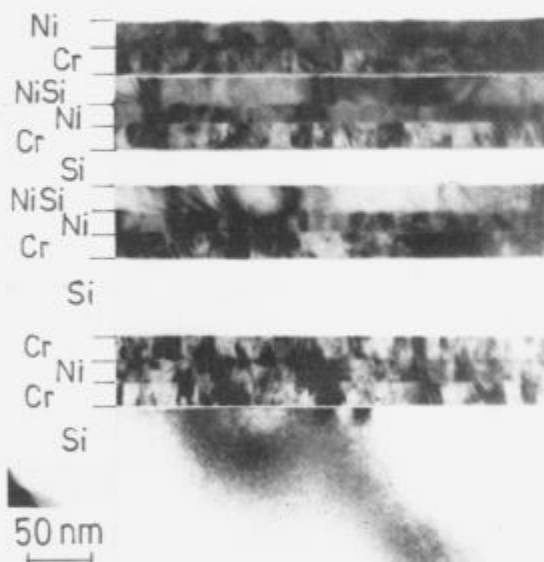
in površine. Na osnovi Cr/Ni večplastnih struktur je bil izdelan NBS (National Bureau of Standards) standard eviden-tiran pod številko 2135.

5 Zaključek

Opisan je postopek priprave vzorcev za XTEM analizo. Uporabnost metode je prikazana na primeru: a) študija rasti silicidne plasti, b) Cr/Ni in $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ večplastnih struktur. XTEM analiza prerezov je zelo uporabna metoda za spremljanje dogajanja na meji, predvsem rasti nove faze.

6 Literatura

- 1 J.Y. Cheng, H.C. Cheng, and L.J. Chen, *J. Appl. Phys.* 61, 2218 (1987)
- 2 I.J.M.M. Raaijmakers and K.B. Kim, *J. Appl. Phys.* 67 (10), 6255 (1990)
- 3 K.A. Valiev, A.G. Vasiliev, A.A. Orlikovskij, A.L. Vasiliev, A.L. Golovin, R.M. Imamov and N.A. Kiselev, *Vacuum* 42 (18), 1191 (1991)
- 4 R. Beyers and R. Sinclair, *J. Appl. Phys.* 57 (12), 5240 (1985)



Slika 5. XTEM posnetek Cr/Ni večplastne strukture.
Figure 5. XTEM micrograph of Cr/Ni multilayer structure.

Slika 6 pa prikazuje $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ večplastno strukturo. Te plasti so bile vakuumsko napršene v naprševalniku SPU-TRON na "Institutu Jožef Stefan" v Odseku za tanke plasti

Analiza vključkov z napravo za avtomatsko obdelavo slike

Analysis of Nonmetallic Inclusions with Automatic Image Analysis System

E. Bricelj, Železarna Jesenice, Jesenice

Opis postopka analize vključkov z napravo za avtomatsko obdelavo slike ter prednosti in slabosti takega načina analize.

Gljučne besede: nekovinski vključki, analiza nekovinskih vključkov

The paper presents the method for determination of nonmetallic inclusions with an image analysing system. It also describes the advantages and disadvantages of this method.

Key words: nonmetallic inclusions, analysis of nonmetallic inclusions

Iz prakse vemo, da so nekovinski vključki tako po geometriji kot po kemični sestavi eden bistvenih elementov, ki vplivajo na fizikalne in tehnološke lastnosti jekla. Zato je realno ocenjevanje njihove prisotnosti zelo pomembno in potrebno za primerjalne analize vpliva izdelave in predelave jekla na tehnološke lastnosti. Pri avtomatnih jeklih lahko npr. iz števila, geometrije in porazdelitve vključkov ocenjujemo obdelovalnost jekla.

V metalografskih laboratorijih v naših železarnah določamo prisotnost nekovinskih vključkov pod optičnim mikroskopom z uporabo primerjalnih tabel. Praksa kaže, da je pri tem velika prisotnost subjektivnih faktorjev.

Z ozirom na navedena dejstva, smo v Železarni Jesenice instalirali opremo za avtomatsko analizo slike firme Cambridge instruments. Pred kratkim smo pričeli z njenim testiranjem, oziroma spremljanjem proizvodnje.

Namen tega članka je podati nekaj pogledov na samo metodologijo ugotavljanja vključkov, oziroma prikazati kakšni problemi in omejitve se tudi pri avtomatski analizi vključkov lahko pojavljajo. Kot primer za analizo vključkov bomo vzeli avtomatno jeklo, katerega struktura je prikazana na sliki 1.

Sistem za analizo vključkov deluje tako, da sliko z optičnega mikroskopa (lahko tudi z elektronskega mikroskopa, z binokularja ali pa s fotografije) preko video kamere prenesemo na računalnik. Računalnik prikaže sliko na monokromatskem zaslonu z največjo ločljivostjo 512×512 točk. Analizator loči 256 odtenkov sive barve. Na podlagi teh odtenkov lahko med seboj ločimo posamezne tipe vključkov.

Analiza vključkov na sliki 1 je potekala na sledeč način: Najprej smo s slike ročno oziroma s pomočjo digitalizacijske tablice popravili vse artefakte, ki pri analizi ne smejo biti upoštevani. Tako smo npr. zbrisali smeti, ostanke alkohola, raze ipd. Ker imajo tudi te napake nek odtenek sive barve, bi jih analizator v primeru, da jih ne bi zbrisali, v analizi upošteval.

Nato smo določili zgornjo in spodnjo mejo parametrov vključkov. Ti parametri so podani v tabeli 1 in so: površina, obseg, dolžina, oblika in kot pod katerim je vključek glede na skenirajoči curek.



Slika 1. Vključki v avtomatnem jeklu (200 \times).

Figure 1. Inclusions in free-cutting steel (magn. 200 \times).

Tabela 1. Zgornja in spodnja meja parametrov vključkov

Izbran parameter (μm)	Sp. meja	Zg. meja
Površina	0.052	3.272.782
Obseg	0.458	800.915
Dolžina	0.458	57.208
Oblika	1.000	10.000
Kot	0.000	180.000

S temi mejami določimo, kateri vključki bodo upoštevani v analizi. Tako lahko na podlagi oblike ločimo oksidne vključke od drugih ali na podlagi orientacije izločimo neželjene vključke. Ker so oksidni vključki okrogli, postavimo spodnjo in zgornjo mejo oblike vključka zelo blizu skupaj (npr. med 1 in 1.5).

Tabela 2. Rezultati analize polja s slike 1

Mikroni	Polje 1	Normalizirano	Akumulirano
Površina	1.731.142	0.029	2.751.168
Presek H	225.303	0.004	1.752.903
Presek V	204.305	0.003	1.305.607
Obseg	713.933	0.012	1.512.933
Število vključkov	26.000	4.292 E-04	42.000
Površinski delež	0.029	-	0.029
Anizotropija	1.103	-	1.120
Delež faze	0.029	-	0.030
Srednja dolžina	7.684	-	16.694
Površina polja (v točkah)	60.581.914	-	106.581.023

Tabela 3. Analiza posameznih vključkov

Vključek	Površina	Obseg	Višina	Širina	Dolžina	Širina min.
1	14.815	20.431	5.108	7.378	9.080	3.405
2	275.050	68.669	18.728	22.701	23.836	15.890
3	4.831	9.080	2.838	2.838	3.405	2.270
4	3.865	7.945	2.270	2.270	2.838	2.270
5	165.545	74.912	18.728	24.403	28.943	11.350
6	6.119	18.160	5.675	3.405	6.243	2.270
7	1.932	6.810	2.270	1.703	2.838	1.703
8	3.543	10.215	2.838	2.838	3.973	2.270
9	2.255	7.945	1.703	1.703	2.270	1.703
10	7.730	11.350	2.838	3.405	3.405	2.838
11	9.340	13.620	3.405	3.973	5.108	3.405
12	3.865	7.945	1.703	2.270	2.838	1.703
13	95.012	49.374	15.323	11.918	17.025	8.513
14	10.306	15.890	5.108	3.973	5.675	3.405
15	135.915	50.509	17.025	11.918	18.728	10.215

Vključek	Oblika	Kot	Ekv.premer	XFCP	YFCP	H PROJ	V PROJ
1	2.242	135.000	4.343	209.000	65.000	13.000	9.000
2	1.364	135.000	18.714	158.000	71.000	40.000	33.000
3	1.358	112.000	2.480	240.000	98.000	5.000	5.000
4	1.300	22.000	2.218	58.000	103.000	4.000	4.000
5	2.698	135.000	14.518	129.000	109.000	45.000	36.000
6	4.289	112.000	2.791	391.000	115.000	10.000	10.000
7	1.910	67.000	1.569	284.000	130.000	3.000	4.000
8	2.344	112.000	2.124	121.000	131.000	5.000	5.000
9	2.228	22.000	1.694	184.000	165.000	5.000	3.000
10	1.326	0.000	3.137	95.000	173.000	6.000	5.000
11	1.581	135.000	3.449	62.000	177.000	7.000	6.000
12	1.300	22.000	2.218	469.000	185.000	4.000	3.000
13	2.042	112.000	10.999	397.000	209.000	28.000	27.000
14	1.950	112.000	3.622	303.000	241.000	8.000	9.000
15	1.494	112.000	13.155	172.000	256.000	24.000	30.000

Sulfide in silikate ločimo na podlagi različnega odtenka sive barve.

Za naš primer bomo pokazali analizo sulfidnih vključkov, ki so na sliki 1. Rezultati analize merilnega polja so zbrani v **tabeli 2** in imajo sledeč pomen:

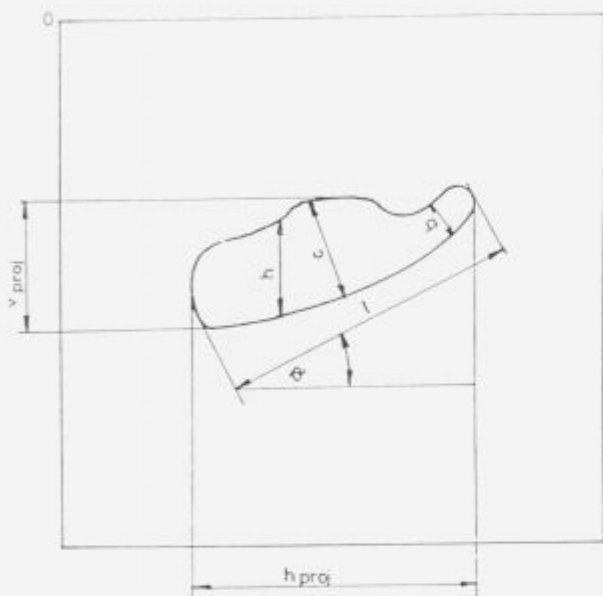
- Površina vključkov v mikronih
- Obseg vključkov

- Preseka H in V sta preseka skenirajočega curka v horizontalni in vertikalni smeri
- Število pomeni število vključkov v polju
- Površinski delež je delež izmerjene faze vključkov
- Anizotropija opisuje razpotegnjenost oblike
- Delež faze je razmerje med površino vključkov in površino ozadja

- Normalizirane vrednosti so vrednosti, ki smo jih dobili v vidnem polju, deljene z vrednostmi v merilnem polju
- Akumulirane vrednosti pa so vsota meritev na večjem številu polj

Za našo uporabo so najbolj verodostojni podatki o analizirani površini, obsegu analiziranega polja, površinskem deležu izmerjene faze, pa tudi o razmerju med deležem vključkov in matrice.

Vsakemu posameznemu vključku lahko izmerimo tudi površino, obseg, višino (pod kotom 0°), širino (pod kotom 90°), dolžino, to je najdaljšo os, najmanjšo širino, projekcijo vključka na x in y os, obliko (odstopanje od kroga, oziroma razpotegnjenost vključka), kot, ki ga tvori vključek s horizontalno osjo in ekvivalentni premer, to je premer, ki bi ga imel vključek, če bi bil okrogel. Te parametre prikazuje **slika 2**. Analiza posameznih vključkov s slike 1 je podana v **tabeli 3**.



Legenda:

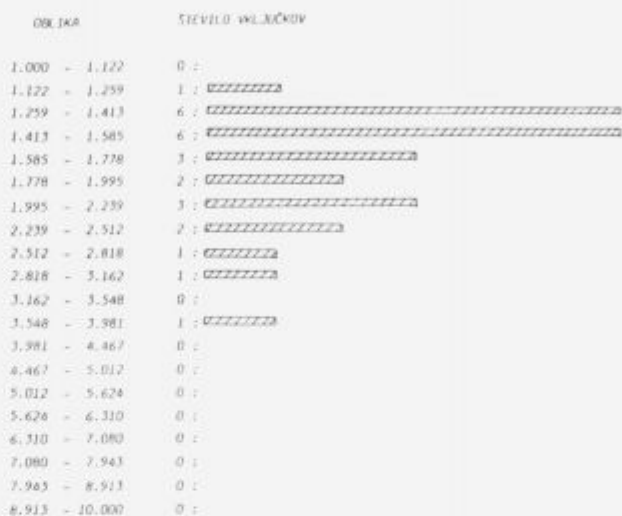
- θ kot, ki ga vključek tvori s skenirajočim curkom
- l dolžina vključka
- b najmanjša širina vključka
- c širina vključka
- h višina vključka
- Y FCP, X FCP oddaljenost vključka od zgornjega levega vogala
- h PROJ, v PROJ dimenzije projiciranega vključka

Slika 2. Meritve, ki jih s Q520 lahko naredimo na posameznem vključku.

Figure 2. Measurements which can be done with Q520 equipment on a single inclusion.

V vsakdanjem delu, to je, pri kontroli kvalitete, podatki s **tabele 3** zaenkrat še niso zanimivi, imajo pa pomembno vlogo v raziskovalnem delu.

Poleg naštetega, je možna tudi statistična obdelava rezultatov. Za površino, obseg, višino, obliko, kot in nivo sive barve, dobimo izračun poprečne vrednosti, standardne deviacije in števila meritev ter tudi izris histograma, pri čemer je na abscisi izbran parameter v določenem velikostnem redu, na ordinati pa je število vključkov, ki so v teh razredih. Primer histograma je na **sliki 3** in prikazuje porazdelitev vključkov z ozirom na obliko.



Slika 3. Histogram porazdelitve števila vključkov glede na obliko.
Figure 3. Distribution histogram of inclusions according to their shape.

Iz primerov je razvidno, da dobimo z avtomatskim analizatorjem slike dokaj točne rezultate o elementih mikrostrukture. Slaba stran dela s to napravo je, da morajo biti metalografski obrusi pripravljene brezhibno, to je brez raz, smeti, ipd. Operater mora biti izkušen, da loči vključke od artefaktov in da ve, katere podatke natančno želi dobiti s slike.

Zaenkrat je naprava v fazi testiranja, oziroma je uporabna v raziskovalne namene, kajti v kontroli kvalitete še nimamo ustreznih referenc, po katerih bi bilo mogoče ugotoviti, če je material še v mejah sprejemljivega.

1 Literatura

- ¹ Quantimet 520 Image analysis system, Operators manual, 1988
- ² Stereologija, 11, No. 1, 1992

Vakuumsko tesni laserski zvari za hermetično inkapsulacijo elektronskih sestavnih delov

Vacuum Tight Laser Welds for Hermetical Incapsulation of Electronic Parts

S. Spruk, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61111 Ljubljana*

M. Jenko, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 61001 Ljubljana*

L. Koller, D. Railič, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61111 Ljubljana*

Raziskali smo mikrostrukturo laserskih zvarov mehkomagnetnega železa Vacofer S2, zaščitene s 4 μm debelo galvansko plastjo Ni in 0.2 μm debelo galvansko prevleko Au z zlitino CuNi30Fe; njihovo geometrijo in vakuumsko tesnost ter študirali vpliv širjenja toplote med procesom laserskega varjenja na kompresijske spoje steklo-kovina. Določili smo optimalne pogoje procesa laserskega varjenja.

Ključne besede: lasersko varjenje, mikrostruktura laserskih zvarov, optimalni pogoji, vakuumsko tesnost

Our investigation deals with the microstructure of the vacuum tight laser welds of the welding pairs: soft magnetic iron Vacofer S2 protected with nickel plated coating of thickness 4 μm and gold plated coating of thickness 0.2 μm — CuNi30Fe alloy of thickness 0.25 mm their geometry and tightness. The thermal influence on the compression glass-to-metal seals during the process of laser welding, and the optimal conditions of the laser welding process have been also determined.

Key words: laser welding, microstructure of laser welds, optimal conditions, vacuum tightness

1 Uvod

Eden od pogojev za zanesljivost profesionalnih elektronskih sestavnih delov je njihova vakuumsko tesna inkapsulacija, ki nam jo zagotavlja hermetičen kompresijski spoj steklo-kovina ter zanesljiv laserski zvar. Hermetičen spoj steklo-kovina dosežemo s pravilno oblikovanimi komponentami spoja ter skrbno vodenim procesom zataljevanja; vakuumsko tesen laserski zvar pa s pravilno izbranimi optimalnimi pogoji procesa laserskega varjenja ter s primerno geometrijo obeh komponent varjenca¹. S predhodnimi poizkusi smo ugotovili, da je potrebno na podnožju releja izdelati varilni rob, ki ščiti med postopkom laserskega varjenja spoje steklo-kovina pred toplotnimi šoki. Ugotovili smo tudi, da je galvanska prevleka niklja in zlata odlična protikorozijska zaščita podnožja². Za varjenje lahko uporabljamo kontinuirne ali pulzirajoče laserske varilnike. Za točkasto varjenje uporabljamo pulzirajoče laserje in ponavadi je že en sam pulz dovolj za kvaliteten zvar. Lahko pa s pulzirajočim laserjem dobimo verigo točkastih zvarov, ki se prekrivajo ter na ta način dobimo kvaliteten kontinuirni zvar. Osnovni princip varjenja je, da dve enaki ali različni kovini spravimo v tesen kontakt in področje okoli kontakta grejemo toliko časa, dokler se materiala ne raztalita in zlijeta skupaj. V kovini se absorbirani del svetlobne energije pretvori v toplotno. Dovedene toplotne energije mora biti dovolj, da se raztali zadosten volumen materiala⁴. Če je dovedene toplotne energije preveč, pride do izparevanja, kar povzroči poroznost zvarov, obenem pa lahko pride do toplotne preobremenitve podnožja, kar privede do porušitve kompresijskega spoja steklo-kovina zaradi pojava nateznih napetosti v steklu⁵.

Raziskali smo laserske zve mehkomagnetnega železa Vacofer S2, zaščitene s 4 μm debelo galvansko plastjo niklja in 0.2 μm debelo galvansko prevleko zlata z zlitino CuNi30Fe; njihovo mikrostrukturo, geometrijo in vakuumsko tesnost.

2 Eksperimentalno delo

Varjenje poteka v posebno oblikovani miniaturni komori v zaščitni atmosferi čistega dušika ali argona. Osnovni namen plinske zaščite je preprečevanje oksidacije in usedanja kovinskih par na fokusirno lečje. Za kontinuirne zve smo uporabili pulzirajoči laserski varilnik J.K. Lasers, system 2000 Welding z lasersko palico Nd-steklo, trajanje pulza 1-20 ms, maksimalna izhodna energija 100 J, moč napajalnika 10 kW, maksimalna frekvenca pulzov 100 Hz⁶.

Parametri laserskega varjenja:

- frekvenca pulzov /Hz: 20
izhodna energija /J: 3
trajanje pulza/ms: 10, 11, 12, 13, 14, 15
- frekvenca pulzov /Hz: 20
izhodna energija /J: 4
trajanje pulza/ms: 10, 11, 12, 13, 14, 15
- frekvenca pulzov /Hz: 20
izhodna energija /J: 4.5
trajanje pulza/ms: 10, 11, 12, 13, 14, 15

Vakuumsko tesnost laserskih zvarov smo kontrolirali s He-leak detektorjem Varian 936-65 po standardih MIL-R-5757 in MIL-STD-202-G, metoda 112A^{5,7}. Vpliv širjenja

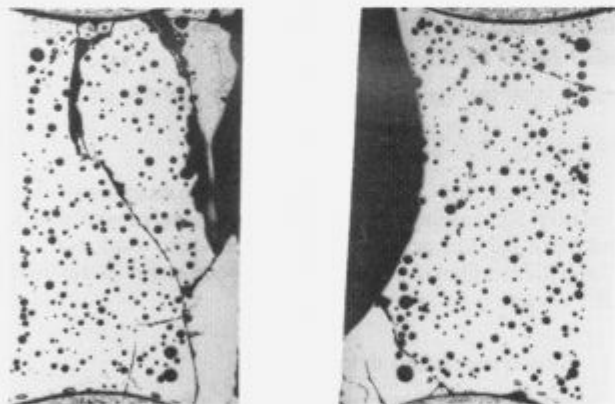
toplote na zanesljivost kompresijskih spojev steklo-kovina med procesom laserskega varjenja smo zasledovali z merjenjem temperature.

Termoelement Fe-CuNi (ϕ 1 mm) smo točkovno privarili na podnožje releja v bližino kompresijskega spoja steklo-kovina.

Na polovico vzorcev (podnožje releja) smo med procesom laserskega varjenja položili posebno oblikovane bakrene kvadre, ki naj bi imeli funkcijo odvajanja toplote.

3 Rezultati in diskusija

S predhodnimi eksperimenti smo ugotovili, da so poglobljeni pogoji za zanesljiv laserski zvar pravilna izbira materiala obeh komponent varjencev, pravilna izbira protikorozijske zaščite podnožja ter pravilna geometrija zvara. Ohišje releja je izdelano iz zlitine CuNi30Fe debeline 0.25 mm, podnožje releja je iz mehkomagnetnega železa Vacofer S2, zaščiteno s 4 μ m debelo galvansko plastjo niklja ter 0.2 μ m debelo galvansko plastjo zlata. Kljub temu, da je bil na podnožjih releja izdelan varilni rob, smo pri naših poizkusih kontrolirali temperaturo v bližini kompresijskega spoja steklo-kovina. Med postopkom laserskega varjenja se razvijajo visoke temperature, spoji steklo-kovina pa po podatkih iz literature in naših eksperimentalnih dognanjih preneajo 250°C. Pri višjih temperaturah se v steklu pojavijo natezne napetosti in spoj se poruši (slika 1).



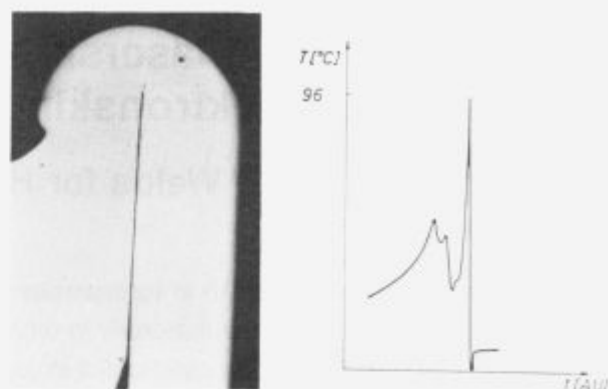
Slika 1. Prerez kompresijskega spoja steklo-kovina po toplotni preobremenitvi, 50 \times .

Figure 1. A cross section of the compression glass-to-metal seal after thermal overloading, 50 \times .

Širjenje toplote med laserskim varjenjem smo zasledovali z merjenjem temperature v neposredni bližini kompresijskega spoja steklo-kovina. Spremembo temperature smo beležili s pisalnikom.

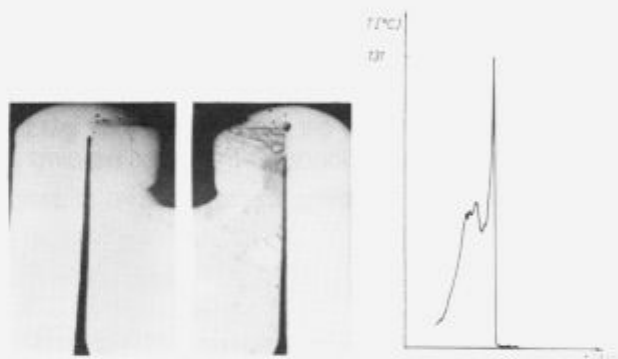
Slika 2a prikazuje presek laserskega zvara med ohišjem releja in podnožjem v primeru, ko smo na podnožje položili posebno oblikovan bakren kvader. Na sliki 2b je prikazana sprememba temperature v odvisnosti od časa laserskega varjenja za omenjeni vzorec. Parametri laserskega varjenja so bili: 20 Hz, 4 J, 11 ms. S slike je razvidno, da temperatura v bližini kompresijskega spoja steklo-kovina med laserskim varjenjem ne preseže kritične vrednosti 250°C ter da je zvar kvaliteten in neporozen.

Slika 3a prikazuje presek laserskega zvara med ohišjem releja in podnožjem v primeru, ko smo varili brez bakrenih kvadrov. Na sliki 3b je prikazana sprememba temperature v odvisnosti od laserskega varjenja za omenjeni vzorec.



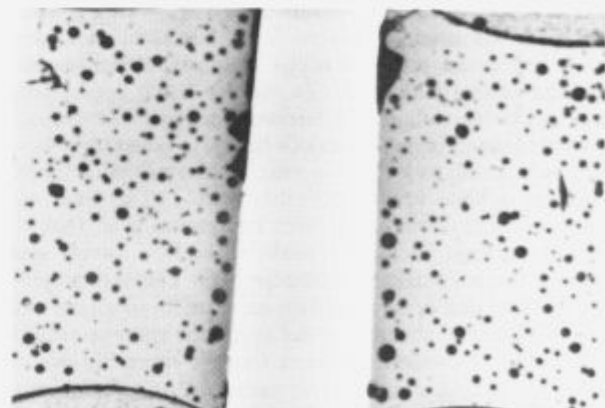
Slika 2. a) Prerez laserskega zvara v primeru, ko varimo s pomočjo posebno oblikovanega bakrenega kvadra. Parametri laserskega varjenja: 20 Hz, 4 J, 11 ms. Jedkano z nitalom, 100 \times . b) Sprememba temperature v odvisnosti od časa laserskega varjenja za omenjeni vzorec.

Figure 2. a) A cross section of the laser weld in the case of welding with a copper block. Laser welding parameters were: 20 Hz, 4 J, 11 ms. Etched with nital, 100 \times . b) Temperature variation with the laser welding time for the mentioned sample.



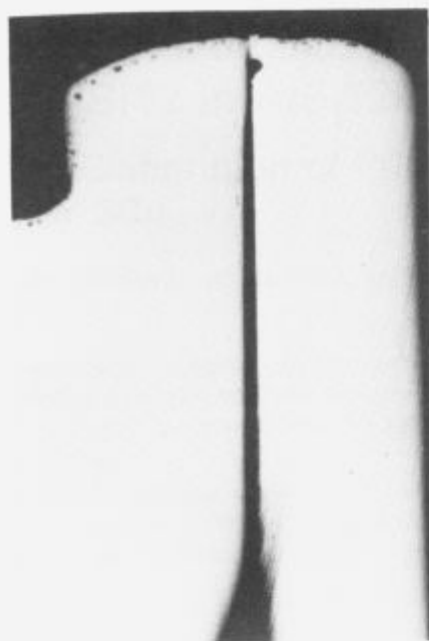
Slika 3. a) Prerez laserskega zvara v primeru, ko varimo brez bakrenega kvadra. Parametri laserskega varjenja: 20 Hz, 4.5 J, 15 ms. Jedkano z nitalom, 100 \times . b) Sprememba temperature v odvisnosti od časa laserskega varjenja za omenjeni vzorec.

Figure 3. a) A cross section of the laser weld in the case of welding without a copper block. Laser welding parameters were: 20 Hz, 4.5 J, 15 ms. Etched with nital, 100 \times . b) Temperature variation with the laser welding time for the mentioned sample.



Slika 4. Prerez kvalitetnega kompresijskega spoja steklo-kovina, 50 \times .

Figure 4. A cross section of a high quality compression glass-to-metal seal, 50 \times .



Slika 5. Prerez laserskega zvara v primeru, ko varimo brez bakrenega kvadra. Parametri laserskega varjenja: 20 Hz, 3 J, 12 ms. Jedkano z nitalom, 100 ×.

Figure 5. A cross section of the laser weld in the case of welding without a copper block. Laser welding parameters were: 20 Hz, 3 J, 12 ms. Etched with nital, 100 ×.

Parametri laserskega varjenja so bili: 20 Hz, 4.5 J, 15 ms. Kljub temu, da tudi tukaj temperatura v bližini kompresijskega spoja steklo-kovina med laserskim varjenjem ne presega vrednosti 250°C, je zvar porozen.

Iz tega lahko sklepamo, da bakreni kvadri ugodno vplivajo na proces laserskega varjenja, saj dobimo pri varjenju z bakrenimi kvadri kvalitetnejše in vakuumsko tesne zware. Tudi kompresijski spoji steklo-kovina so po končanem varjenju hermetični le v primerih, ko varimo z bakrenimi kvadri ob optimalno izbranih parametrih laserskega varjenja (slika 4).

Rezultati so pokazali, da energija pulza 3 J ni zadostna za izbrani rele, kajti laserski žarek raztali le eno od obeh komponent varjenca, kar je prikazano na **sliki 5**. Pri energiji pulza 4.5 J pride do poroznosti zvara, kar pomeni, da je dovedena energija previsoka.

Vakuumsko tesne laserske zware smo dobili pri energiji pulza 4 J ter pri trajanju pulza 10, 11, 12, 13 in 14 ms, vendar vedno le v primerih, ko smo varili s pomočjo bakrenih kvadrov.

4 Sklepi

Raziskave laserskega varjenja za hermetično inkapsulacijo elektronskih sestavnih delov so pokazale, da je za vakuumsko tesen laserski zvar ter obenem kvaliteten spoj steklo-kovina izredno pomembna geometrija zvara. Obe komponenti varjenca se morata tesno stikati, na podnožju, ki mora imeti primerno protikorozijsko zaščito mora biti izdelan varilni rob. Parametri laserskega varjenja morajo biti optimalno izbrani. Rezultati so pokazali, da je za raziskovani rele primerna energija pulza 4 J pri trajanju pulza 11ms. Kvalitetne in vakuumsko tesne zware dobimo vedno le v primerih, ko med procesom laserskega varjenja na podnožje položimo posebno oblikovane bakrene kvadre. Dosežena vakuumska tesnost, ki jo moramo obvezno kontrolirati, je bila $1 \times 10^{-8} \text{ Pa m}^3/\text{s}$, kar ustreza zahtevam standarda.

5 Literatura

- ¹ M. Jenko, B. Jenko, L. Koller, D. Railič, A. Miklavčič, B. Miklavž, B. Kordiš: Študij laserskega varjenja kovin in zlitin za elektroniko, IEVT poročilo P-646/D1, 1989
- ² S. Spruk, M. Jenko, L. Koller, D. Railič: Vacuum tight laser welds, Vacuum 43, p. 769-771, 1992
- ³ S. Spruk, M. Jenko, L. Koller, D. Railič: The influence of heat transfer on the reliability of glass-to-metal seals, Proceedings MIEL-SD 92, p. 369-374, Portorož 1992
- ⁴ J. Wilson, J.F.B. Hawkes, Lasers, Principles and Applications, Prentice Hall, London, 1987
- ⁵ MIL-STD-202 E, Test methods for electronics and Electrical Component Parts, Method 112 A, 1980
- ⁶ J.K. Lasers: Systems 2000 for Welding
- ⁷ MIL-R-5757 G, Military Specifications, Relays, Electromagnetic, 1982

Uporaba in izdelava primarnih referentnih materialov vrste AlSi12 in AlSi12Cu

Use and Elaboration of Primary Reference Materials Type of AlSi12 and AlSi12Cu

B. Hertl, B. Breskvar, A. Osojnik, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

Primarni referentni materiali ali primarni standardi so materiali, s katerimi umerjamo merilne naprave, namenjene za kvalitativne in kvantitativne kemijske analize. Natančnost kemijskih analiz pogojujejo kvalitetni primarni standardi, izdelani tako, da zagotavljajo največjo možno homogenost in preverjeno kemijsko sestavo.

Na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije smo na podlagi preiskav in preizkusov osvojili tehnologijo izdelave primarnih standardov vrste AlSi12 in AlSi12Cu, ki po kvaliteti dosegajo podobne primarne standarde izdelane v tujini.

Ključne besede: primarni referentni materiali, homogenost, spektrometer

Primary reference materials, called primary standards, are materials used for calibrating different types of spectrometers used in qualitative and quantitative chemical analysis. Precision of chemical analysis depends on the quality of primary standards which must be manufactured so, that the highest possible homogeneity and verified chemical composition are assured.

As the result of extensive research and testing at the Institute of Metals and Technologies, technology needed to manufacture the primary standards was developed. Our two series of AlSi12 and AlSi12Cu primary standards meet the quality of adequate foreign standards.

Key words: primary reference materials, homogeneity, spectrometer

1 Uvod

Tehnološki napredek razvitih držav temelji na razvoju sodobnih proizvodnih postopkov, med drugim tudi kovinskih gradiv. Postopki morajo zagotavljati konkurenčnost in kvaliteto izdelka. Osnova proizvodnje kvalitetnih kovinskih materialov je kontrola kvalitete surovin, polizdelkov in končnih izdelkov. Za kvalitetno kontrolo uporabljamo različne analize instrumente in naprave, med drugim tudi emisijski spektrometer (kvantometer), s katerim lahko hitro in zanesljivo analiziramo več elementov hkrati. Pred kvantitativnim določanjem elementov v analiziranem vzorcu moramo napravo umeriti. V ta namen uporabljamo primarne standarde preverjene kemijske sestave, ki po svoji vsebnosti elementov pokrivajo koncentracijsko področje merjenega vzorca¹⁻².

2 Izhodišča

Za umerjanje kvantometra, s katerim kontroliramo kvaliteto zlitin vrste AlSi12 in AlSi12Cu, sta predvidena dva seta petih standardov, ki pokrivata kompletno koncentracijsko območje omenjenih zlitin, **tabela 1**.

Primarni standardi so odliti v obliki gobic (slika 1a) ali v obliki valjčkov, ki se v praksi vse bolj uporabljajo (slika 1b). Kvaliteta se preverja v najmanj treh ali več pooblaščenih kemijskih laboratorijih. Dejanske kemijske sestave vedno nekoliko odstopajo od načrtovanih vrednosti. Odstopanja bistveno ne vplivajo na kvaliteto standardov, kadar ti obdržijo razpon in trend naraščanja ali padanja posameznih vsebnosti elementov. Pri kvalitetni izdelavi

primarnih standardov je potrebno zagotoviti ponovljivost parametrov litja. Eden najpomembnejših parametrov je hitrost ohlajanja, kar pomeni, da s hitrim in enakomernim odvodom toplote preko sten kokile zagotovimo homogeno mikrostrukturo odlitkov.



Slika 1. Oblike ulitkov: a) gobica b) valjček c) mehansko obdelan valjček

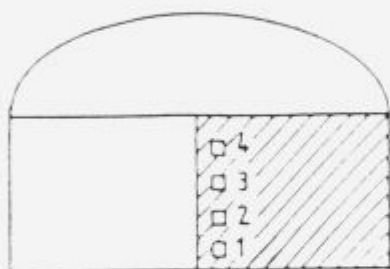
Figure 1. Shapes of castings a) reverse mushroom b) cylinder c) machined cylinder

Z metalografskimi preiskavami smo primerjalno ocenili homogenost izdelanih vzorcev, na elektronskem mikroanal-

Tabela 1. Teoretično načrtovana kemijska sestava tujih standardov* vrste AlSi12 in AlSi12Cu (m.%), ter ustrezne oznake izdelanih vzorcev

Vrsta standarda	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Cr	izdelani vzorci
AlSi12/1	0.60	0.60	9.0	1.0	0.01	0.60	0.60	0.12	0.13	0.24	0.15	(A)
AlSi12/2	0.45	0.45	10.0	0.75	0.20	0.45	0.45	0.16	0.16	0.18	0.12	(B)
AlSi12/3	0.30	0.30	11.2	0.50	0.40	0.30	0.01	0.08	0.09	0.12	0.08	(C)
AlSi12/4	0.15	0.15	12.5	0.25	0.60	0.15	0.15	0.04	< 0.01	0.06	< 0.01	(D)
AlSi12/5	< 0.01	0.01	13.7	0.01	0.80	< 0.01	0.30	< 0.01	0.05	< 0.01	0.05	(E)
AlSi12Cu/1	1.45	1.8	9.0	1.00	0.01	1.6	0.45	0.24	0.24	0.25	0.12	(F)
AlSi12Cu/2	1.10	1.3	10.0	0.80	0.20	1.3	0.60	0.18	0.18	0.20	0.09	(G)
AlSi12Cu/3	0.85	1.0	11.0	0.60	0.40	1.0	0.30	0.12	0.12	0.15	0.06	(H)
AlSi12Cu/4	0.60	0.75	12.5	0.40	0.60	0.8	0.15	0.06	0.06	0.10	0.03	(I)
AlSi12Cu/5	0.35	0.50	13.5	0.20	0.80	0.5	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.05	< 0.01	(J)

* tuje standarde je izdelala firma Tekmeld Ltd. iz Anglije



Slika 2. Merilna mesta 1–4 na prerezu standardov.

Figure 2. Control spots 1 to 4 on the standard cross section.

izatorju pa smo s kvantitativno specifično vrstično analizo ocenjevali homogenost standardov glede na koncentracijsko porazdelitev elementov po izbranih površinah³.

2.1 Kvantitativna vrstična analiza

Po višini analizirane površine smo določili štiri merilna mesta, ki predstavljajo različne pogoje strjevanja v vzorcu (slika 2). Z njimi smo zajeli razlike v homogenosti in s tem koncentracijska odstopanja elementov v standardu. Največjo razliko smo pričakovali na področju mest ena in štiri. Na izbranih mestih smo izmerili in določili povprečna relativna nihanja koncentracij analiziranih elementov po višini vzorca. Ena meritev je trajala štirideset sekund na področju približno enega kvadratnega milimetra. Na vsakem merilnem mestu smo iz petih meritev izračunali relativno koncentracijo merjenih elementov. Od povprečja vseh štirih merilnih mest smo nato izračunali relativna koncentracijska odstopanja za posamezno merilno mesto. Pri meritvah so odstopanja relativnih odstotkov vsebnosti elementov primerljiva le kadar analiziramo vzorce podobne mikrostrukture in sestave. Med delovanjem elektronskega mikroanalizatorja moramo zagotoviti stabilnost pogojev analize.

3 Delo in rezultati

V indukcijski peči smo v grafitnem loncu raztalili aluminij (99.8%) in ob indukcijskem premešavanju taline dolegi-

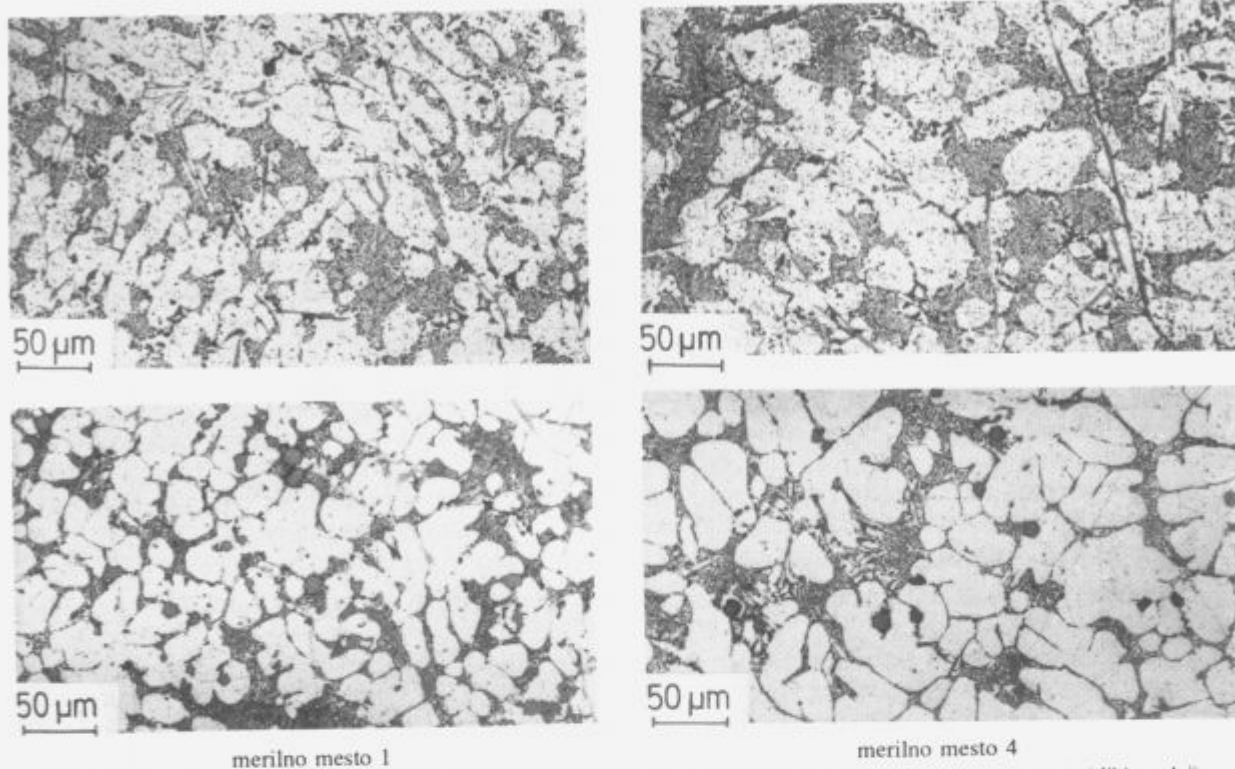
rali potrebne elemente v obliki čistih komponent. Zaščitne žlindre nismo uporabljali zaradi neželjene kontaminiranosti odlitkov. Po legiranju smo degazirano talino modificirali s stroncijem. Odlivali smo direktno v vodnohlajeno bakreno kokilo³, ki omogoča preverjeno ponovljivost parametrov litja in ohlajevalno hitrost približno 10 K/sek. Vse odlite valjčke smo mehansko obdelali na standardne dimenzije $\phi 40 \times 15$ mm (slika 1c).

Kvaliteto naših vzorcev smo primerjali z ekvivalentnimi tujimi primarnimi standardi. Za primerjavo mikrostruktur in prikaz rezultatov smo izbrali po en primer podevtektiske sestave tujih in doma izdelanih standardov vrste AlSi12 in AlSi12Cu. Največje mikrostrukturne razlike nastopajo pri obeh kvalitetah na merilnih mestih ena in štiri (sliki 3 in 4). Rezultati kažejo, da smo z izvajano tehnologijo dosegli homogeno porazdelitev nastopajočih faz v primerjavi s tujimi standardi. Ugotovitev potrjujejo rezultati vrstičnih analiz, kjer so relativna koncentracijska odstopanja merjenih elementov po merilnih mestih od ena do štiri v približno enakem velikostnem razponu, tako pri tujih, kot pri doma izdelanih vzorcih (slika 5). V primerjavi s tujimi vzorci smo dosegli ugodno razporeditev elementov, ki lahko glede na koncentracijo in razporeditev nastalih faz bistveno vplivajo na homogenost standarda. Ti elementi so silicij, magnezij, železo in pri standardih vrste AlSi12Cu tudi baker.

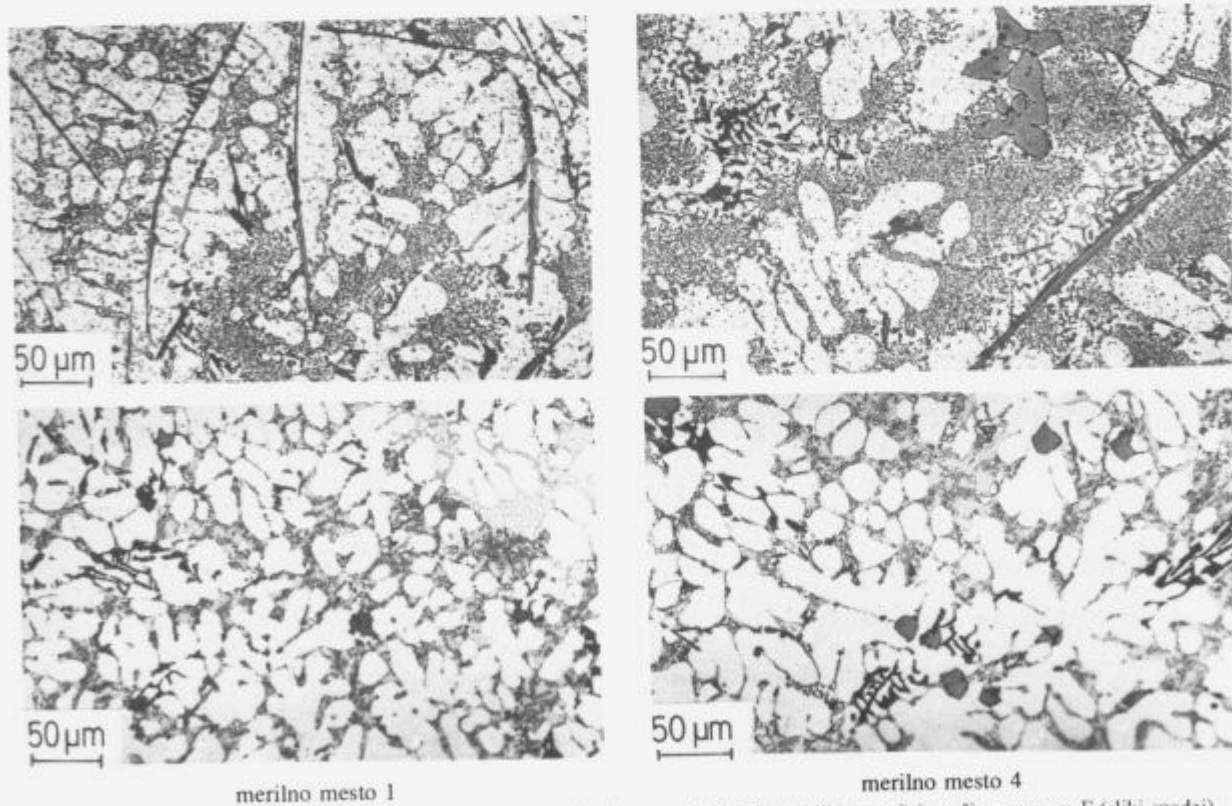
Relativna napaka meritev je pri večji vsebnosti silicija manjša, kot pri preostalih analiziranih elementih, kar je razumljivo ob upoštevanju desetkrat večjih vsebnosti silicija. Vsaka mikroskopska napaka (mikroporoznost, mikro-razpoke) bi se odražala pri meritvah v razponu od 50 do 100 in več relativnih odstotkov.

4 Zaključki

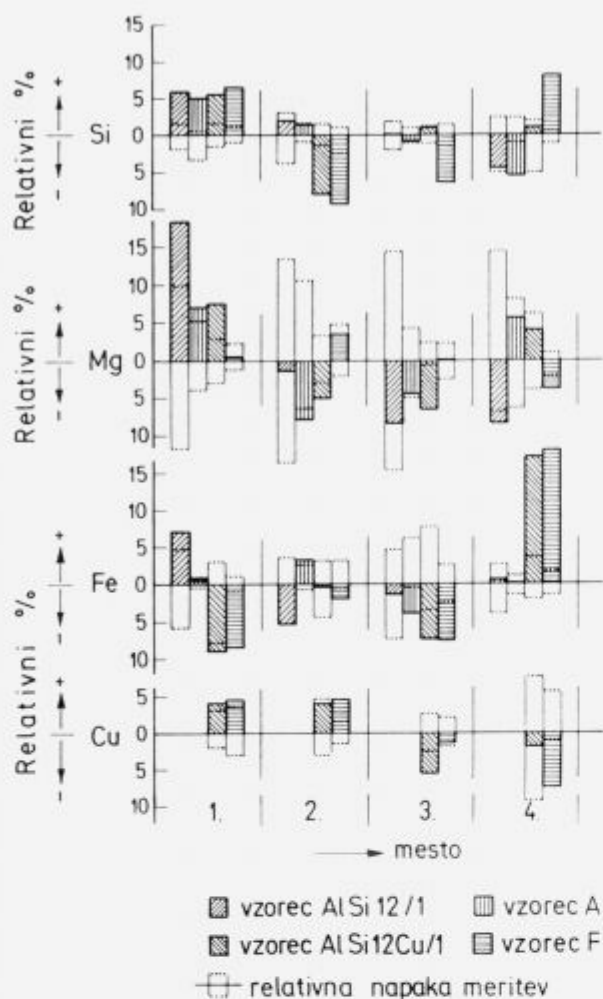
Na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije smo osvojili tehnologijo izdelave primarnih standardov vrste AlSi12 in AlSi12Cu. Razvili smo tudi metodiko določevanja homogenosti s specifično kvantitativno vrstično analizo. Ta omogoča ob upoštevanju možnih napak (inštrumenta, meritev in neoptimalnih parametrov glede na različne koncentracije merjenih elementov) preverjanje homogenosti izdelkov glede na verificirane primarne standarde.



Slika 3. Primerjava mikrostruktur med tujim primarnim standardom vrste AlSi12/I (sliki zgoraj) in našim vzorcem A (sliki spodaj). (glej tabelo 1).
Figure 3. Comparison of microstructures between the foreign primary standard of AlSi12/I type (above) and our specimen A (below). See Table 1.



Slika 4. Primerjava mikrostruktur med tujim primarnim standardom vrste AlSi12Cu/I (sliki zgoraj) in našim vzorcem F (sliki spodaj). (glej tabelo 1).
Figure 4. Comparison of microstructures between the foreign primary standard of AlSi12Cu/I type (above) and our specimen F (below). See Table 1.



Slika 5. Primerjava relativnih odstopanj elementov med tujimi in doma izdelanimi standardi podevtektске sestave na merilnih mestih od 1-4.

Figure 5. Comparison of relative deviation of single elements between foreign and home made standards of hypoeutectic composition on the control spots.

5 Literatura

- ¹ K. Slickers: "Automatic emission spectroscopy", interna skripta 1988, str. 6-151
- ² J.D. Winefordner: "Trace Analysis — Spectroscopic Methods for Elements", Report of Chemistry University of Florida 1976, Chemical Analysis Series, Volume 46, str. 123-152
- ³ B. Hertl: "Primarni referentni materiali vrste AlSi12", diplomska naloga, 1989

Izdelava zlitine aluminija z veliko koncentracijo železa po postopku hitrega strjevanja

Production of Rapidly Solidified Aluminium Alloys with High Contents of Iron

M. Bizjak, L. Kosec, A. Smolej, *Oddelek za montanistiko FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

Novejši razvoj postopkov hitrega strjevanja kovinskih materialov je omogočil izdelavo povsem novih aluminijevih zlitin. Za industrijsko uporabo sta pomembna postopka izdelave prahov z razprševanjem taline in izdelava trakov s hitrim strjevanjem taline na vrtečem se kolutu. Po postopku hitrega strjevanja smo izdelali skupino aluminijevih zlitin s koncentracijo železa do 8 masnih %. V ta namen smo izdelali napravo za hitro strjevanje na vrtečem se kolutu in na trakovih zlitin aluminija z železom opravili mikrostrukturno in fazno analizo. Raziskali smo mikrostrukturne spremembe po debelini traku v odvisnosti od koncentracije železa in poiskali teoretično razlago za nastalo mikrostrukturo.

Ključne besede: hitro strjevanje, strjevanje na vrtečem se kolutu, peta, tanek trak, prenasičenje

Recent progress in the rapid solidification processing of metallic materials enabled production of new aluminium alloys. The most industrial significant techniques fall into two broad categories: atomization and melt spinning. We prepared aluminium-iron alloys with Fe contents of up to 8 wt pct by rapid solidification. The ribbons used in this work were produced by melt spinning. For a given ribbons we have investigated systematically the rapidly-solidified microstructures. Microstructural changes across the thickness of ribbons were investigated as a function of contents iron in aluminium alloys and the characteristics of solidification structures was theoretically explained.

Key words: rapid solidification, melt spinning, puddle, ribbon, supersaturation

Key words: rapid solidification, melt spinning, puddle, ribbon, supersaturation

1 Uvod

V zadnjih desetih letih se uveljavlja postopek hitrega strjevanja za izdelavo povsem novih materialov na osnovi aluminija, ki imajo znatno boljše lastnosti od klasičnih. Obsežne raziskave so potekale tudi na področju izdelave temperaturno obstojnih zlitin sestav Al-Fe-X (X = Ce, Mo, Co, Zr, V, Mn)¹.

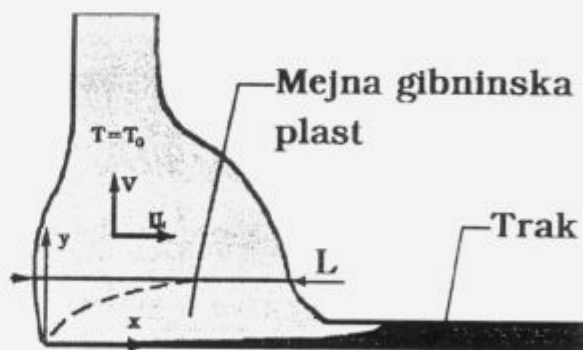
Danes poznamo vrsto postopkov hitrega strjevanja od katerih sta le dva komercialno zanimiva in temeljita na izdelavi prahov in tankih trakov. Prahovi se izdelujejo s plinskim razprševanjem taline, medtem ko se trakovi izdelujejo po postopku hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu. Izbrani postopek je odvisen od vrste kovine ali zlitine, oblike in namembnosti izdelka, ekonomičnosti, varnosti in vrsta drugih dejavnikov.

Postopek izdelave tankih trakov sestavlja brizganje taline na vrteči se bakreni kolut, ki zagotavlja dober prenos toplote. Talina se strdi s hitrostjo 10^5 C/s za debeline trakov $80 \mu\text{m}$ in 10^7 C/s za debeline pod $20 \mu\text{m}$, ki se nato združijo v drobne delce². Zdrobljeni trakovi se nadalje zgostijo na izostatičnih stiskalnicah in oblikujejo z iztiskavanjem v končne izdelke³.

Med hitrim strjevanjem se zelo poveča topnost zlitinskih elementov v zmesnih kristalih aluminija, kar je pomembno za izdelavo zlitine aluminija z visoko koncentracijo železa. Neraztopljene faze so drobno in enakomerno porazdeljene v matrici. Zlitine Al-Fe izdelane po postopku hitrega strjevanja imajo dobre mehanske lastnosti, ki so obstojne v temperaturnem območju $20-300^\circ\text{C}$ ⁴. Temperaturna obsto-

jnost je posledica drobnih delcev v aluminijevi matrici, ki so produkti disperzijskega ter izločevalnega utrjevanja.

2 Eksperimentalni del



Slika 1. Shematična predstavitev pете, ki jo oblikuje talina ob kontaktu s površino valja⁵.

Figure 1. Schematic presentation of the puddle which is formed by the melt in contact with the roll surface⁵.

Za izdelavo trakov binarne zlitine Al-Fe s koncentracijo železa od 4 do 8 masnih % je bila izdelana naprava za hitro strjevanje na vrtečem se bakrenem kolutu. Talina je iztekala skozi šobo pod kotom na površino valja, ki se je gibal z obodno hitrostjo 29 m/s. Pri kontaktu raztaljene zlitine s površino nastaja peta (slika 1), preko katere je vzpostavljen

neposreden kontakt s površino koluta tako, da je omogočen prenos toplote in strjevanje.

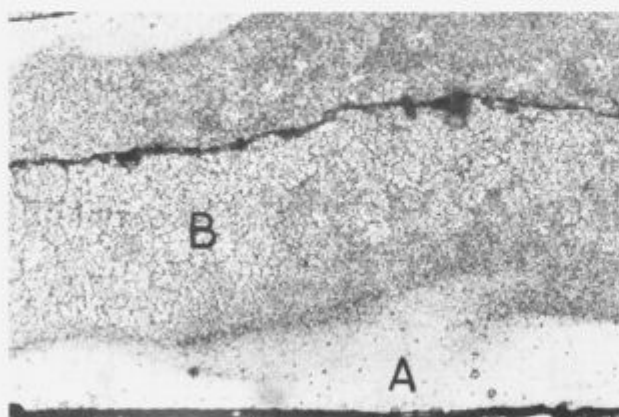
Strjena plast se pospeši na obodno hitrost koluta, odvoji iz bolj ali manj statične pete v kateri se zadržuje določena količina raztaljene zlitine. Pretok taline je podan z enačbo $Q = V \cdot d \cdot \delta$ in je bil voden z nadtlakom argona. Mehanizem za izdelavo trakov je bil kontroliran s prenosom toplote in gibnine. Mikrostrukturno analizo izdelanih trakov smo analizirali s svetlobnim mikroskopom (OM), rasterskim elektronskim mikroskopom (REM) in transmisijsko elektronsko mikroskopijo (TEM). Za svetlobno mikroskopijo smo uporabili metalografske obruse, pripravljene z običajno preparativno mehansko tehniko. Vzorce smo jedkali s Kellerjevim jedkalom. Iste vzorce smo preiskali tudi v REM. Za opazovanje pod TEM in EDS (semi kvantitativno analizo), smo uporabili tanke folije pripravljene brez predhodnega tanjšanja po postopku okenc v elektrolitski celici z elektrolitom desetih delov perklorne kisline in devetdesetih delov etanola pri temperaturi -10°C .

3 Rezultati in diskusija

Debeline trakov preizkusnih zlitin analiziranih na IMT s pomočjo klasične kemijske analize, so podane v tabeli 1.

Tabela 1. Debeline trakov zlitine aluminija z železom, izdelanih po postopku hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu.

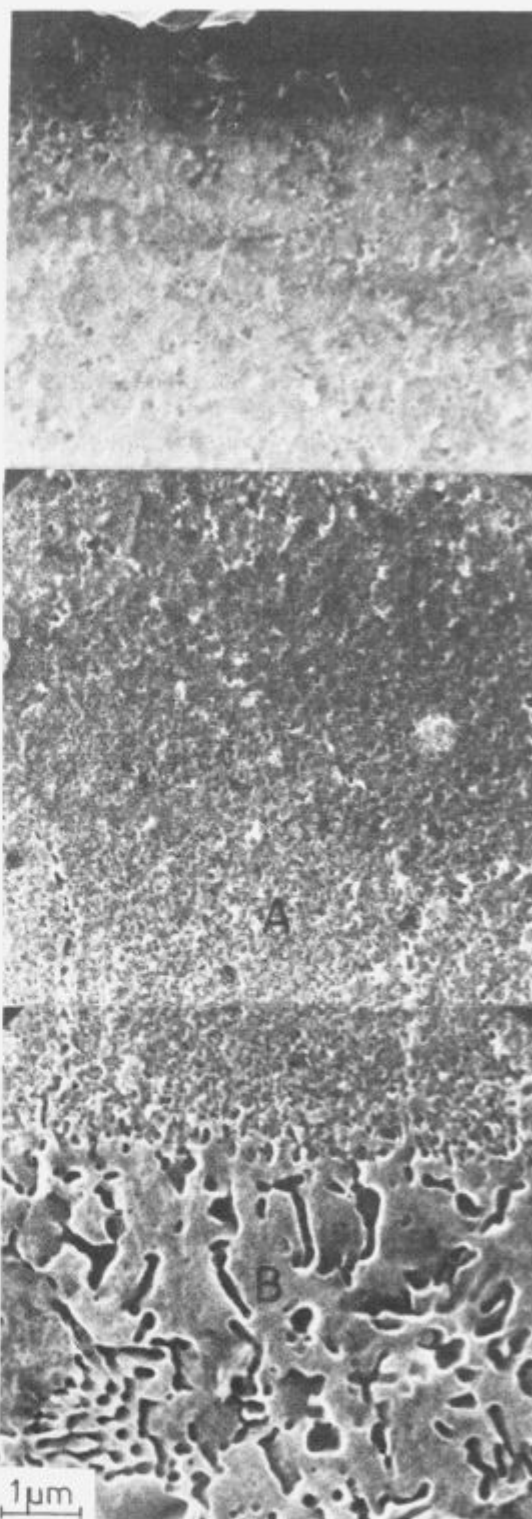
Vzorec (Sample)	Zlitina (Alloy)		d_{min} μm	d_{max} μm	d μm
	Al (%)	Fe (%)			
1	100	0	54	68	60.1
2	95.3	4.7	58	69	62.5
3	93.7	6.3	62	74	69.8
4	91.8	8.2	67	84	76



Slika 2. Mikrostruktura vzdolžnega prereza traku zlitine Al-Fe 4.7%, pov. 500 \times . Neznatno jedkan pas traku je označen s cono A in prehaja v močno jedkan pas označen s cono B.

Figure 2. Microstructure of longitudinal cross section of strip made of Al-Fe alloy with 4.7% Fe. Magn. 500 times. Insignificantly etched band of strip is marked with Zone A, and it passes into a highly etched band marked with Zone B.

Na osnovi svetlobne in elektronske mikroskopije se razkrije obstoj dveh področij ne glede na vsebnost železa v aluminiju. Na delu traku, ki je bil v kontaktu s kolutom, je ozek pas, ki se je le neznatno jedkal v Kellerjevem jedkalu in prehaja v močno jedkan pas (sliki 2, 3).

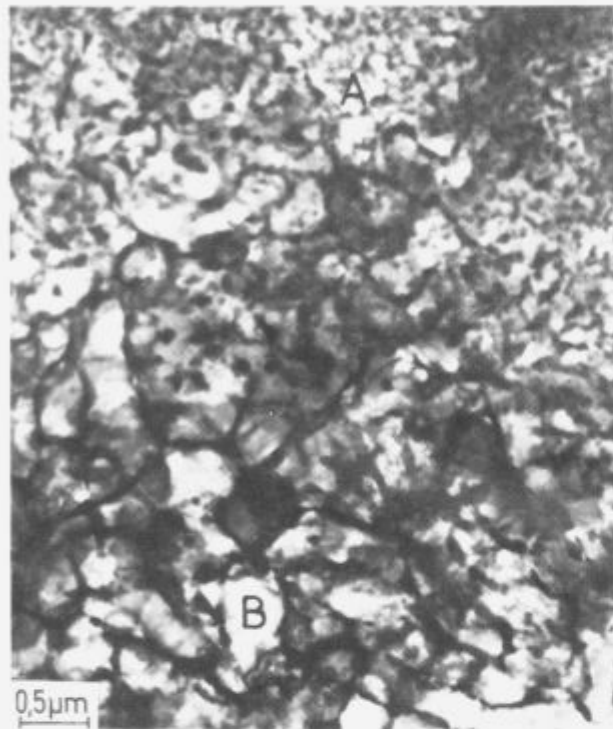


Slika 3. Mikrostruktura na vzdolžnem prerezu zlitine Al-Fe (6.3%), (REM).

Figure 3. Microstructure on the longitudinal cross section of Al-Fe (6.3%) alloy (REM).

Cona A predstavlja mikrostrukturo drobnih celic z velikostjo med 20-50 nm in vsebuje majhne izločke, ki so enakomerno porazdeljeni po matrici. V prehodnem področju iz cone A v B se velikost celic večja in izločanje je

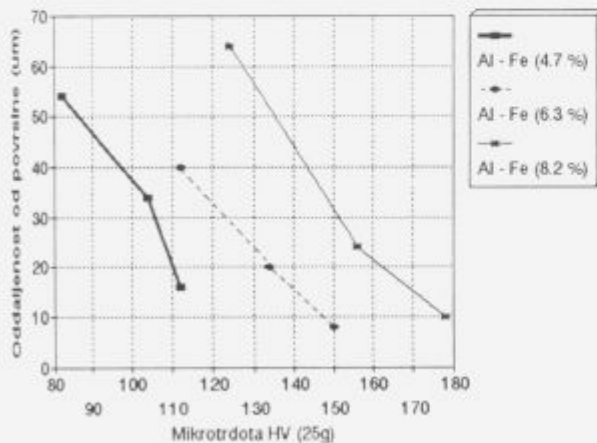
usmerjeno k tvorbi stene celic. Celice v coni B so znatno večje z velikostjo med 100 in 400 nm (slika 4). Oblika celic se spreminja od sferične do podolgovate glede na vzdolžni prerez. Mikrotrdota cone A je znatno večja od cone B (slika 5).



Slika 4. TEM posnetek prehodnega področja iz cone A v B za zlitino Al-Fe 6.3 masnih %.

Figure 4. TEM micrograph of the transition region from Zone A into Zone B for the Al-Fe alloy with 6.3 mass %.

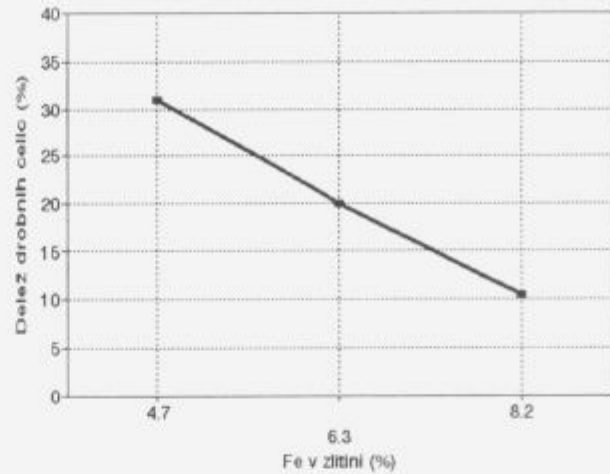
Volumenski delež drobnih celic v traku se spreminja in je odvisen od sestave zlitine in debeline trakov. V diagramu (slika 6) podajamo spremembe deleža drobnih celic za vzorce preizkovanih zlitin.



Slika 5. Sprememba mikrotrdote po debelini traku.

Figure 5. Microhardness variation along the strip thickness.

Na podlagi rezultatov EDS smo za vse zlitine aluminija z železom ugotovili, da je količina železa povečana na mehkih celic v primerjavi s sredino celic (slika 7). Notranjost



Slika 6. Odvisnost deleža drobnih celic od železa v aluminiju.

Figure 6. Fraction of small cells dependant on iron in aluminium.

celic predstavlja prenasičeno trdno raztopino železa v aluminiju in stene celic na železu bogato fazo.

Poleg EDS analize smo napravili tudi rentgensko analizo prahov. Uporabljen je bil praškovni difraktometer. Ukloni so bili šibki. Fazna sestava vzorca je bila določena z računalniškim programom, ki je avtomatsko primerjal difraktometer z difraktometri v bazi podatkov. Analiza je pokazala zelo verjetno prisotnost faz: Al_5Fe_2 , $Al_{13}Fe_4$ in $Al_{86}Fe_{14}$. Faza $Al_{86}Fe_{14}$ s koncentracijo železa 25.2% je blizu koncentracij železa v fazi Al_6Fe s 25.6% železa.

Svetlobna mikroskopija je pokazala, da je strjevalna mikrostruktura celična in da se velikost celic iz cone A v cono B poveča tudi za desetkrat. Oblika celic, ki jo lahko podamo z velikostjo radija (slika 8) in hitrost strjevalne fronte sta odvisni od položaja strjevalne fronte oz. podhladitve.

Podhladitev taline je zaradi dobre toplotne prevodnosti na vrteči se kolut velika in s tem tudi hitrost strjevalne fronte. Pri strjevanju se seveda sprošča toplota, ki jo moramo odvajati in zaradi prenosa toplote na kolut preko dodatne strjene plasti je hitrost odvajane toplote s pročelja strjevalne fronte manjša. Zmanjša se tudi hitrost strjevalne fronte, ki vpliva na obliko celične mikrostrukture. Za preiskovane zlitine se radij celic zelo poveča z manjšanjem hitrosti strjevalne fronte.

4 Zaključki

Izdelali smo napravo za izdelavo tankih trakov po postopku hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu. Po postopku hitrega strjevanja smo izdelali skupino zlitin aluminija z veliko koncentracijo železa, ki predstavlja osnovo za nadaljni razvoj temperaturno obstojnih zlitin. Metalografske preiskave so pokazale, da je strjevanje celično in da se mikrostruktura spreminja po debelini traku. Mikrostruktura traku zlitin Al-Fe je sestavljena iz dveh plasti. Na robu traku je ozek pas, ki predstavlja mikrostrukturo drobnih celic. Ta pas preide v pas s celično mikrostrukuro. Volumenski delež drobnih celic se zmanjšuje z večanjem vsebnosti železa v aluminiju. Mikrotrdota področja z drobnimi celicami je dvakrat večja od celičnega in narašča z dodanim železom.

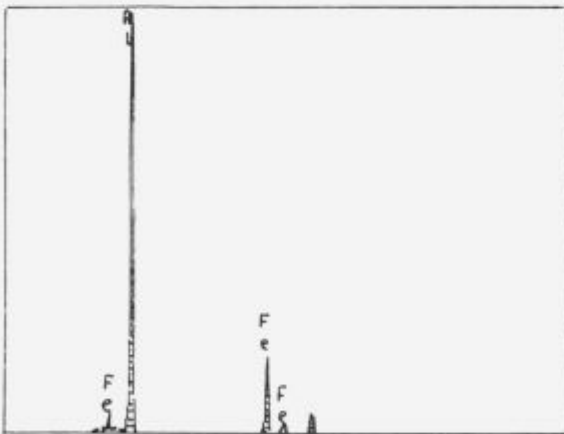
Fazna analiza je pokazala verjetno prisotnost več neravnotežnih faz. Neravnotežne faze Al_6Fe nismo našli.



a)



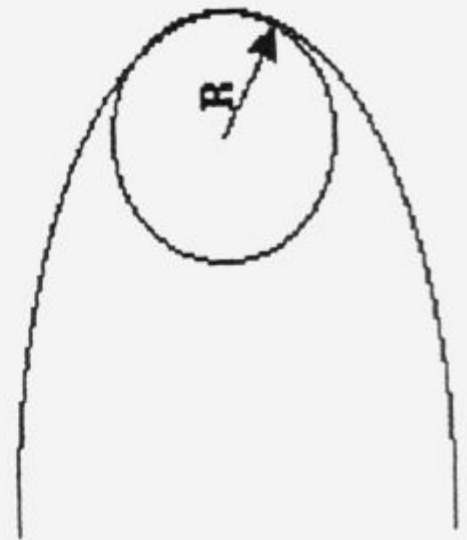
b)



c)

Slika 7. TEM posnetek celične mikrostrukture Al-Fe 8.2 masnih % (a), analiza sestave na sredini (b) in robu celice (c) (EDS).

Figure 7. TEM micrograph of cellular microstructure of Al-Fe alloy with 8.2 mass % Fe (a), analysis of composition in the centre (b), and on the edge of cell (c) (EDS).



Slika 8. Radij celice.

Figure 8. Cell radius.

5 Literatura

- ¹ S.K. Das and L.A. Davies: Materials Science and Engineering. (1988) 1-12.
- ² H. Jones: Treatise on Materials Science and Technology. 20 (1981) 72.
- ³ L.A. Bendersky, M.J. Kaufman and W.J. Boettinger and F.S. Biancanello: Materials Science and Engineering. (1988) 213-216.
- ⁴ G. Vigier, U. Ortiz-Mendez, P. Merle, G. Tholled and F. Fouquet: Materials Science and Engineering, 98 (1988) 191-195.
- ⁵ Laszlo Granasy: Transactions of the Japan Institute of Metals, 27 (1986) 51-60.
- ⁶ M.H. Jacobs, A.G. Poggett and M.J. Stowell: Fizika 2. Suppl. 2 (1970) 5.

Razvoj programske opreme za procesno vodenje potisne peči z vidika energetskega optimiranja

Development of Software for the Process Control of Pusher Furnace from an Optimum Energetic Standpoint

T. Kolenko, F. Pavlin, B. Sicherl, Univerza v Ljubljani, Ljubljana
B. Glogovac, IMT, Ljubljana

Prikazana je konceptualna rešitev nadzora učinkovitosti porabe energije goriva za procesno vodenje potisne peči s stališča optimalne porabe kemijske toplote goriva. Za prikaz izkoristka kemijske toplote goriva sta združena model ogrevanja plošč in avtomatska akvizicija merilnih signalov ter njihova obdelava z računalnikom. Izkoristek toplote je prikazan za vsak časovni interval med dvema pomikoma plošč.

Ključne besede: numerična simulacija, trenutni termični izkoristek, ogrevanje plošč

The conceptual solution of efficient fuel energy use monitoring for the process control of a pusher type furnace from the view point of optimal use of chemical heat of fuel is dealt with. To show the efficiency of chemical heat of fuel the slab reheating model and automatic acquisition of transducer signals and their treatment on the computer are combined. The heat efficiency is shown for each time interval between two moves of slabs.

Key words: numerical simulation, instantaneous thermal efficiency, slab reheating

1 Uvod

Glede ciljev procesnega vodenja ogrevanja so si literaturni viri enotni. Predvsem je potrebno doseči željeno temperaturo in enakomernost njene porazdelitve po preseku plošč ob minimalni porabi goriva¹. Vendar dajejo nekatera dela prednost kvaliteti ogrevanja², druga se posvečajo bolj učinkoviti porabi energije³, tretja zopet uporabi modelov pri predvidevanju obratovanja po konstrukcijskih spremembah^{4,5}. Glede strategije vodenja vedno več del poroča o poseganju računalnikov v nastavljanje temperatur po conah peči^{6,7} in v regulacijo porabe goriva⁸.

Vzporedno z razvojem računalniške simulacije procesa ogrevanja v potisni peči, ki omogoča nadzor nad temperaturo porazdelitvijo v vseh ploščah, smo razvili še model za vodenje potisne peči z vidika energetskega optimiranja. Povezava obeh modelov predstavlja konceptualno rešitev problema procesnega vodenja potisne peči, ki bo omogočila kontrolo ogrevanja posamezne plošče glede na kvalitetno ogrevanje in smotno porabo energije. Dosedanja stopnja razvoja modela omogoča možnost analize storilnosti peči v odvisnosti od temperaturnih razmer v peči, vrste jekla, debeline plošč, končne temperature in njene enakomernosti po preseku ter prikaza izkoristka kemijske toplote goriva za poljuben časovni interval obratovanja.

V okviru meritev smo razvili programsko opremo za vrednotenje merilnih signalov, ki omogoča izdelavo toplotne bilance. Razvili smo tudi del programske opreme, ki povezuje model ogrevanja in model za energetska analizo procesa ogrevanja, ker ni mogoče prikazati toplotnih tokov v peči samo z meritvami.

2 Akumulirana toplota v plošči

Model ogrevanja plošč temelji na numeričnem računanju temperaturnega polja po enačbi za nestacionarno prevajanje

toplote v eni dimenziji:

$$\rho c \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{d\lambda}{d\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 \quad (1)$$

Akumulirano toploto v rezini plošče širine dx izračunamo po znani metodi. Volumen rezine $A dx$, kjer je plošev A pravokotna na smer toplotnega toka, pomnožimo z gostoto ρ , da dobimo maso. Množenje mase s specifično toploto c_p da akumulirano toploto, če temperatura naraste za eno stopinjo; če naraste za $\partial \vartheta$ v času ∂t , je akumulirana toplota v časovni enoti:

$$dq_{ak} = A dx \rho c_p \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad (2)$$

Glede na en. (2) predstavlja izraz na levi strani en. (1) akumulirano toploto v enoti volumna in časa. Zato je na osnovi en. (1) možno izračunati akumulirano toploto v časovni enoti, če poznamo temperaturno porazdelitev v plošči. En. (1) pomnožimo z dx in z integracijo po debelini plošče "s" dobimo akumulirano toploto na enoto površine in časa:

$$dq_{ak} = \int_0^s \left[\lambda \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{d\lambda}{d\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 \right] dx \quad (3)$$

V diferencialni obliki ima en. (3) naslednjo obliko:

$$q_{ak}^p = \sum_{m=1}^n \lambda \frac{[\vartheta_{m-1}^p - 2\vartheta_m^p + \vartheta_{m+1}^p]}{\Delta x} + \frac{d\lambda}{d\vartheta} \frac{[\vartheta_{m-1}^p - \vartheta_{m+1}^p]^2}{4\Delta x} \quad (4)$$

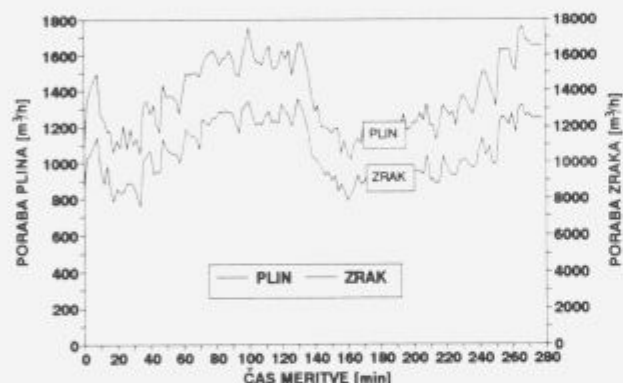
kjer grede indeksi točk, ki predstavljajo posamezne rezine v plošči, od 0 do $n + 1$, "p" pa je časovni indeks. Odvod toplotne prevodnosti po temperaturi računamo iz tabele za toplotno prevodnost po ustreznem pravilu za numerično odvajanje. Akumulirano toploto v času Δt dobimo, če pomnožimo en. (4) z Δt , akumulirano toploto v daljši časovni periodi pa tako, da seštejemo akumulirane toplote vseh časovnih intervalov, ki periodo sestavljajo (en. 5):

$$q_{ak} = \sum_{p=1}^i q_{ak}^p \Delta t, \quad (5)$$

kjer je "i" število časovnih intervalov v časovni periodi.

3 Meritve na peči

Za meritve temperatur in pretokov plina in zraka smo uporabili instalirane senzorje na peči. Vrednosti signalov smo preko sistema za zajemanje meritvenih podatkov shranjevali na disk osebnega računalnika. Z upoštevanjem ustreznih pretvornih faktorjev je prikazana izmerjena poraba plina z diagramom na sliki 1 za prehodni čas testne plošče skozi peč.



Slika 1. Poraba plina in zraka za zgorevanje.

Figure 1. Fuel gas and combustion air consumption.

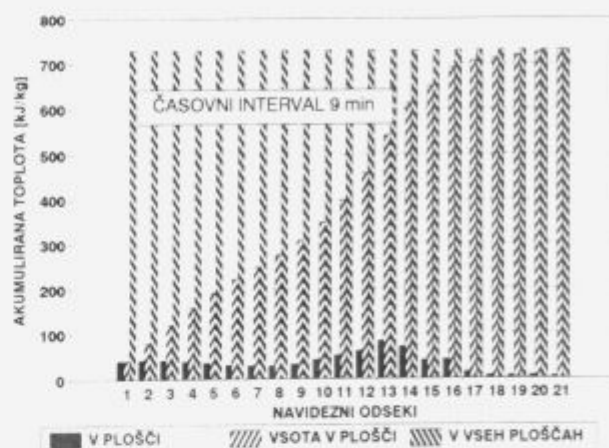
Izmerjene temperature con z instaliranimi senzorji ne zadostujejo za matematično simulacijo ogrevanja testne plošče. Zato smo z optičnim pirometrom izmerili temperaturo notranjega površja sten peči na dostopnih mestih in iz meritev z interpolacijo določili temperaturni profil notranjega površja sten peči.

4 Izkoristek kemijske toplote plina

Razlogi za uvedbo procesnega vodenja so predvsem enakomerno ogretje plošč, doseganje željene temperature plošč in prilagajanje storilnosti peči delu na valjalni progii v primeru, da prihaja do zastojev. Zato je potreben ustrezen model ogrevanja, ki pa vzporedno z zajemanjem meritev porabe plina omogoča na osnovi izračuna akumulirane toplote v ploščah tudi prikazati izkoristek kemijske toplote plina za poljuben časovni interval.

Potek akumulacije toplote v plošči, ki bi se ogrevala v stacionarnih pogojih, je prikazan z diagramom na sliki 2. Diagram prikazuje koliko toplote se akumulira v plošči v posameznem navideznem odseku in celotno akumulirano toploto v plošči do posameznega navideznega odseka peči. Poleg akumulacije toplote v plošči je prikazana tudi akumulacija toplote v vseh ploščah, ki so v peči med dvema

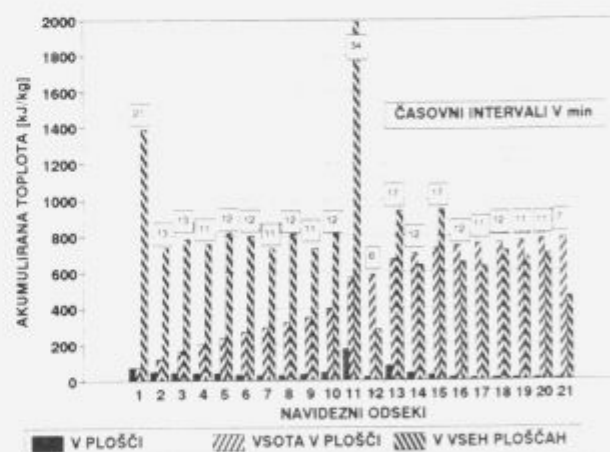
pomikoma. V stacionarnih pogojih je celotna akumulacija toplote v plošči v zadnjem navideznem odseku peči enaka akumulaciji toplote v vseh ploščah, ki so v peči med dvema pomikoma.



Slika 2. Akumulacija toplote v ploščah v stacionarnih pogojih.

Figure 2. Heat accumulation in slabs at stationary conditions

Podobno je prikazan izračun akumulacije toplote za testno ploščo z diagramom v sliki 3. Za vsak odsek je prikazan tudi čas zadrževanja testne plošče v odseku. Rezultati meritev celotne porabe plina iz diagrama v sliki 1 so v sliki 4 prikazani kot kemijska toplota plina, porabljena v časovnih intervalih zadrževanja testne plošče v posameznem navideznem odseku peči. Poleg porabe kemijske toplote sta za vsak navidezni odsek peči prikazana tudi ustrezna akumulirana toplota v vseh ploščah, to je tako imenovana koristna toplota, in izkoristek kemijske toplote plina.



Slika 3. Akumulacija toplote v ploščah med prehodom testne plošče skozi peč.

Figure 3. Heat accumulation in slabs during the test slab transition through the furnace.

5 Sklep

V okviru raziskave so bile izvedene meritve na potisni peči za kontrolo matematičnega modela ogrevanja in za analizo toplotne bilance ogrevanja v peči. Izdelan je koncept



Slika 4. Izkoristek kemijske toplote goriva v intervalih med pomiki testne plošče skozi peč.

Figure 4. Efficiency of chemical heat of fuel in intervals between the test slab moves through the furnace.

povezave modela ogrevanja plošč z izračunom toplotne bilance iz podatkov merilnih senzorjev na peči. Povezavo predstavlja izračun akumulirane toplote v ploščah, ki so v peči med dvema pomikoma. To je koristna toplota, ki je brez modela ogrevanja ni možno ugotoviti za časovni interval med dvema pomikoma. Ekonomičnost ogrevanja je prikazana z deležem akumulirane toplote v razmerju do kemijske toplote plina v vsakem časovnem intervalu

med dvema pomikoma. V prikazu zgodovine ogrevanja posamezne plošče je možno poleg časa zadrževanja plošče v posameznem navideznem odseku peči, dosežene temperature, temperaturne razlike v plošči, temperature sten peči in toplotnih fizikalnih lastnosti plošče podati tudi izkoristek kemijske toplote kurilnega plina.

6 Literatura

- Hollander, F. in R.L. Huisman: Computer Controlled Reheating Furnaces Optimize Hot Strip Mill Performance, Iron and Steel Engineer, sept. 1972, 43-56
- Koinis, F.J. in R.W. Meyer: Improved thermal efficiency in reheat furnaces through heat transfer analysis and correlation, Iron and Steel Engineer, Feb. 1982, 43-46
- Kuck A., R. Klima in D. Sucker: Ein Programmsystem zur Prozeßsteuerung von Durchlauf-Wärmofen, Stahl u. Eisen, 102, Nr.18, 867-872
- Laws, W.R.: The reheating of slabs prior to rolling, Iron and Steel, aug. 1971, 231-241
- Zongyu, L., P.V. Barr in J.K. Brimacombe: Computer simulation of the slab reheating furnace, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.27, No.3, 1988, 187-196
- Glatt, R.D. in F.X. Macedo: Computer Control of reheating furnaces, Iron and Steel International, dec. 1977, 381-395
- Leden, B.: A Control System for Fuel Optimization of Reheating Furnaces, Scandinavian Journal of Metallurgy, 15, 1986, 16-24
- Hollander, F.: Design, development and performance of on-line computer control in a 3-zone reheating furnace, Iron and Steel Engineer, 1982, 44-52

Procesi atomizacije kovinskih gradiv in konsolidacija kovinskih prahov — III. del

Preparation of Metal Powders by Atomization and their Consolidation

B. Šuštaršič, M. Torkar, M. Jenko, B. Breskvar, V. Leskovšek, F. Vodopivec, A. Rodič,
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana.

V okviru razvojno raziskovalnega (RR) dela na področju atomizacije kovinskih gradiv in konsolidacije kovinskih prahov smo se na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije (IMT) Ljubljana usmerili predvsem na osvajanje tehnologije izdelave kovinskih prahov, ki so zanimivi za našo strojno oziroma predelovalno industrijo. Tako smo raziskovali pripravo kovinskih prahov na osnovi kobalta primernih za plamensko ali plazemsko navarjanje in naprševanje (nabrizgavanje). Te vrste prahov v večini primerov izdelujejo s postopkom plinske atomizacije, vendar so naše raziskave in dosežene lastnosti prahov izdelanih s cenejšim postopkom pokazale, da bi bili tudi vodno atomizirani prahovi lahko primerni za ta namen uporabe. Poseben izziv so tudi atomizirani prahovi za mehko in trdo spajkanje. Tako smo del našega RR dela posvetili tudi osvajanju izdelave vodno atomiziranih spajk na osnovi bakra za trdo spajkanje v vakuumu, delov hitroreznih jekel na konstrukcijska jekla in spajkam, ki se uporabljajo v elektroniki in elektrotehniki na osnovi Cu-P in Ag. Prav tako smo pričeli s preliminarnimi raziskavami možnosti uporabe postopka vodne atomizacije za izdelavo prahov na osnovi kobalta in železa, primernih za izdelavo AlNiCo trajnih magnetov. Začetni rezultati so vzpodbudni zato bomo z RR delom nadaljevali.

Zadnji del našega razvojno raziskovalnega dela na področju osvajanja tehnologije sintranih AlNiCo trajnih magnetov sodi že na drugo tematsko področje naše RR naloge, to je konsolidacijo kovinskih prahov. V okviru tega področja smo nadaljevali tudi z osvajanjem izdelave popolnoma zgoščenih hitroreznih in nerjavnih jekel iz doma izdelanih vodno atomiziranih prahov.

Ključne besede: metalurgija prahov (PM), izdelava kovinskih prahov, vodna atomizacija, prahovi na osnovi Co za navarjanje in naprševanje s plazmo, kovinski prahovi za trdo in mehko spajkanje, zgoščevanje kovinskih prahov (Alnico magneti, PM hitrorezna in nerjavna jekla)

The purpose of our R&D work on the preparation of different water atomized powders and their consolidation is to become acquainted with the PM technology and to establish the applicability of water atomization for the preparation of different complex metal powders that are applicable to our industry.

The preparation of water atomized Co-base hardfacing alloy-powders, type F and 6 was investigated. The physico-chemical properties of the prepared powders depending on the main influential parameters of the water atomization process were determined. The prepared water atomized Co base alloy-powders have a relatively regular spherical shape, suitable particle mean diameter and size distribution, a relatively high apparent density and a good flowability, especially the F alloy type at a lower atomizing water pressure (40 bars). These properties show that Co-based water atomized powders manufactured at a careful selection of the chemical composition and parameters of water atomization could be used for hardfacing process in a weak reductive atmosphere, such as it is the plasma transferred arc (PTA) surfacing or welding process. This has also been confirmed by our preliminary practical PTA surfacing experiments which we intend to continue. In this part of the R&D work also some experiments and investigations about the preparation of different water atomized powders for brazing and soldering (Cu-Ni, Cu-Cr, Cu-P and Ag base alloys) were made.

The preliminary investigations of water atomized Fe-Co alloyed powders and their consolidation are made, too. The results of these investigations show that water atomized Fe-Co powders could be useful for the preparation of Alnico magnets. Also the experiments (CIP + sintering + hot forging) to prepare full dense PM samples from the water atomized high speed (HSS) M-2 type steel powders are continued.

Key words: powder metallurgy (PM), powder preparation methods, water atomization, Co-base powders for PTA surfacing and spraying, powders for soldering and brazing, consolidation of metal powders (Alnico magnets, PM high speed and stainless steels)

1 Uvod

Razvojno raziskovalno delo (v okviru MZT projekta: Fizikalni procesi v trdnih kovinskih gradivih (URP C2-2557) oziroma tematskega sklopa: Procesi atomizacije kovinskih gradiv in konsolidacija kovinskih prahov), opravljeno v prvi in drugi fazi naloge^{1,2} smo nadaljevali v tretji fazi⁶ z osvajanjem tehnologije izdelave kovinskih prahov za spajkanje in navarjanje ter konsolidacije kovinskih prahov Fe-Co in hitoreznih jekel. RR delo smo si tako kot v preteklosti razdelili na dva podsklopa:

- študij procesov atomizacije kovinskih gradiv z osvajanjem izdelave kovinskih prahov zanimivih za našo industrijo in
- študij postopkov konsolidacije kovinskih prahov.

V nadaljevanju poskušamo na kratko v informativni obliki opisati delo opravljeno v III. fazi naloge.

2 Procesi atomizacije kovinskih gradiv

Namen našega RR dela na tem področju je osvajanje tehnologije izdelave različnih vrst zahtevnih kovinskih prahov z razpoložljivim postopkom vodne atomizacije. Istočasno pomeni to delo tudi teoretični študij mehanizmov procesa atomizacije in s tem usposabljanje za še zahtevnejše ter tudi dražje postopke izdelave kovinskih prahov (plinska atomizacija itd.). Ti postopki so vezani na nabavo drage tuje opreme ali razvoj in izdelavo lastnih naprav, kar je pogosto hud zalogaj. Vendar pa je metalurgija prahov ena od najučinkovitejših industrij za proizvodnjo izdelkov iz novih modernih materialov (angl.: Advanced Materials³), ki ji moramo slediti, če želimo v korak z razvitim zahodom. Razumljivo je, da se ta dejstva ne nanašajo samo na tehnologijo izdelave kovinskih prahov temveč tudi na njihovo konsolidacijo, v kolikor ne gre, za neposredno uporabo kovinskega prahu, temveč tudi izdelavo končnega delno ali popolnoma zgoščenega PM izdelka.

2.1 Kovinski prahovi za mehko in trdo spajkanje

Kovinski prahovi se pogosto uporabljajo kot dodatni materiali pri mehkem in trdem spajkanju, ker imajo v primerjavi z dodatnim materialom v obliki žice, folije ali elektrode določene prednosti. Pri trdem spajkanju (angl.: brazing) je tališče dodatnega materiala (v našem primeru v obliki kovinskega prahu) nad 450°C in pod solidusom osnovne kovine oziroma materialov, ki jih spajamo. Pri mehkem spajkanju (angl.: soldering) pa je tališče dodatnega materiala pod 450°C in pod solidusom materialov, ki jih spajamo. V vseh primerih pri segrevanju na željeno temperaturo in samem spajkanju uporabljamo še primerne dodatke (talila), zaščitno atmosfero ali vakuum, tako da pride zaradi delovanja kapilarne sile do primernega omakanja in porazdelitve raztaljenega dodatnega materiala na stičnih površinah, ki jih spajamo. Večina kovinskih prahov, ki se uporabljajo za mehko ali trdo spajkanje je izdelanih s postopki atomizacije⁴.

Na IMT Ljubljana se že nekaj časa intenzivno ukvarjamo z vakuumskim trdim spajkanjem delov hitoreznih jekel na osnovo iz konstrukcijskega jekla⁵. V ta namen se uporabljajo predvsem spajke na osnovi Cu, Ni-Cr in Co zlitine. Tako smo v preteklem obdobju zato, da bi v celoti obvladovali to tehnologijo osvajali tudi tehnologijo izdelave vodno atomiziranega prahu-zlitine Cu 2% Ni, kot osnovo za spajko primerno za vakuumsko spajkanje hitoreznih

jekel na konstrukcijska jekla. Preizkusi spajkanja še niso končani, zato bomo podali samo nekaj osnovnih značilnosti izdelanega vodno atomiziranega prahu. Izdelani prahovi so dobro tekoči, saj imajo pravilno oblikovane delce s povprečno velikostjo delcev med 45 in 55 μm pri tlaku razprševalnega sredstva 120 barov, relativno nizko vsebnost kisika in visoko nasipno gostoto, kar vse kaže na to, da izdelava primernih vodno atomiziranih prahov na osnovi Cu ne bi smela biti problematična.

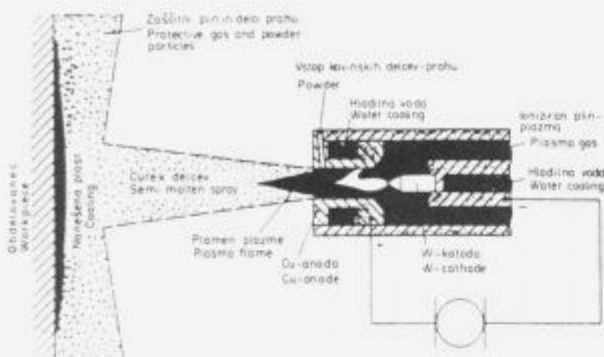
Poleg teh prahov smo osvajali tudi izdelavo vodno atomiziranih prahov primernih za spajkanje v elektrotehniki in elektroniki. Tako smo delali preizkave na materialu Cu-Sn-P-Ni s 6% Ni, 10% Sn in 8,5% P, materialu Cu-Ni-P-Sn z 9% Ni, 4% Sn in 9% P ter materialu L-Ag15P s 15% Ag, 5% P in 80% Cu. Zaradi prostorskih omejitev članka se v podrobnosti osvajanju tehnologije izdelave teh in drugih vrst prahov ne bomo spuščali, možno pa jih je najti v obsežnem zaključnem poročilu⁶.

2.2 Kovinski prahovi za navarjanje in naprševanje

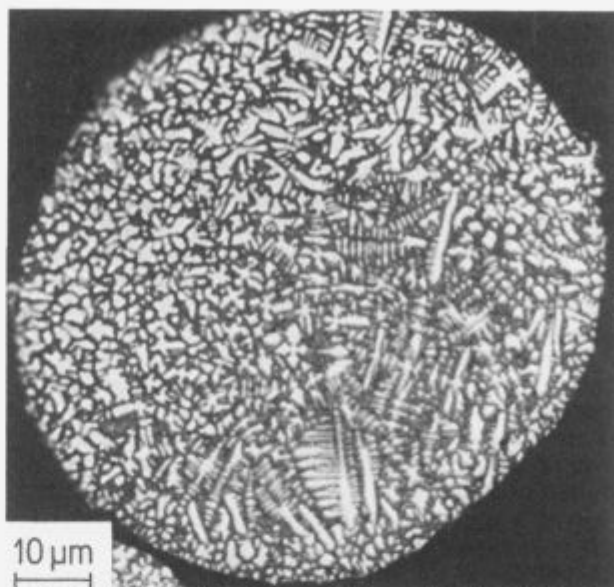
Že v letu 1974 so v ZR Nemčiji izvedli študijo, ki je pokazala, da so stroški zaradi obrabe strojnih delov približno 10 milijard DEM letno⁷. Pri tem niso upoštevali tudi posledičnih stroškov, ki nastanejo zaradi zastojev in popravil zaradi poškodb pri odpovedi strojnega dela itd. Zaključimo lahko sami, da podobno velja tudi za strojne dele, ki so izpostavljeni močnim korodirnim medijem. Podobne raziskave so nekaj prej potekale tudi v ZDA. Na osnovi teh študij so v razvitem svetu pričeli posvečati izredno veliko pozornost zaščiti strojnih delov pred obrabo in korozijo. Pri reševanju teh problemov so prišli v večini primerov do zaključka, da je najceneje izdelati strojni del iz materiala, ki še izpolnjuje osnovne trdnostne zahteve uporabe in ga nato prekriti z zaščitno plastjo samo na mestih, ki so izpostavljeni obrabi, koroziji ali celo obema vplivoma. Poleg klasičnih difuzijskih postopkov, postopkov kemičnega in fizikalnega nanašanja (CVD in PVD-angl.: chemical and physical vapor deposition) so se v svetu v zadnjem času za določene vrste uporabe uveljavili postopki nanašanja prahov z navarjanjem in naprševanjem (angl.: thermal spraying, nem.: thermische Spritzverfahren). Tako je eno najpomembnejših področij neposredne uporabe kovinskih prahov postalo plamensko in plazemsko naprševanje oziroma nanašanje korozijsko ali obrabno obstojnih plasti. Zato je logično, da smo del svojih RR aktivnosti usmerili tudi na področje osvajanja izdelave te vrste kovinskih prahov. Na sliki 1 je shematično prikazan postopek nanašanja kovinskega prahu s plazemskim naprševanjem (angl.: plasma spraying). Drugi pomembnejši postopek pa je navarjanje s plazmo (angl.: PTA — Plasma Arc Transferred Process, nem.: Plasma Auftragschweißen), ki se razlikuje od plazemskega naprševanja predvsem po tem, da nastaja oblok med volframsko elektrodo in obdelovancem.

Za naše raziskave smo si izbrali dve zlitini na osnovi Co, ki sta po sestavi približen ekvivalent zlitinama tip F in 6 (Deloro Stellite F in Stellite 6)^{8,9}. Prva izbrana zlitina je vsebovala približno 39 ut.% Co (imenovali smo jo Milit F), druga pa 60 ut.% Co (imenovali smo jo Milit 6).

Izdelani prah je, predvsem pri nižjih tlakih razprševalnega sredstva, relativno pravilne oblike z rahlo oksidirano površino zaradi prisotnosti elementov z veliko afiniteto do kisika (Cr). Relativno pravilna oblika delcev izdelanega prahu potrjuje dostikrat v literaturi¹⁰ zanemarjeno dejstvo, da je možno nekatere vrste materialov tudi s postopkom vodne atomizacije oblikovati v prah z delci pravilne ob-



Slika 1. Shematični prikaz nanašanja obrabno ali korozijsko obstojnih plasti s plazemskim napeševanjem kovinskega prahu.
Figure 1. Schematic presentation of the hardfacing process by plasma spraying⁷.



Slika 2. Posnetek delca prahu na optičnem mikroskopu. Milit F; frakcija 75–90 μm. Jedkano v zlatotopki.
Figure 2. Optical micrograph representing the typical dendritic cross-sectional structure of the Milit F powder particle, fraction size 75–90 μm, etched in aqua regia.

like. Na obliko delcev namreč drastično vpliva površinska napetost zlitine in narava oksidnega filma na površini raztaljenih delcev, ki nastane med atomizacijo. Pričakujemo lahko, da bodo delci prahu nepravilne oblike, če je kemična sestava zlitine takšna, da vsebuje reaktivne elemente, ki tvorijo trdne okside z višjim tališčem kot je temperatura pregretja taline pred atomizacijo. Dodatki bora in silicija v takimenovanih samo omočljivih zlitinah-prahovih, pospešujejo nagnjenost h tvorbi delcev pravilne oblike med vodno atomizacijo.

Preseneča dejstvo, da smo pri zlitini Milit 6, ki ima mnogo višjo vsebnost Co, pri enakem tlaku razprševalnega sredstva, dobili prah z delci manj pravilne oblike, kljub nižji vsebnosti kisika v prahu. Na to vpliva verjetno višja vsebnost C in Ni v Militu F pri praktično enaki vsebnosti Cr, ki ima veliko afiniteto do kisika in tvori tudi okside z visokim tališčem. To pomeni, da je tudi pri zlitinah na osnovi Co potreben selektiven pristop pri izbiri postopka izdelave prahu z ozirom na celokupno kemično sestavo zlitine. Na sliki 2 so prikazani rezultati določevanja tekočnosti obeh vrst izdelanih prahov pri posameznih tlakih razprševalnega sredstva. Rezultati kažejo, da imamo delce z najpravilnejšo obliko pri najnižjem preizkusnem tlaku in da ima zlitina Milit F pravilneje oblikovane delce pri vseh preizkusnih tlakih atomizacije. Na sliki 3 vidimo posnetek (presek) delca prahu, izdelanega na optičnem mikroskopu z značilno dendritno strjevalno strukturo. Razdalja med sekundarnimi dendritnimi vejami, ki v praksi služi za oceno hitrosti ohlajanja¹¹, je bila pri izdelanih prahovih reda velikosti 0.1 do 1 μm.

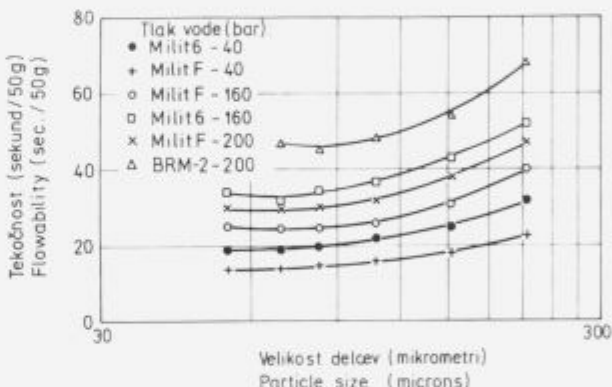
Praktične meritve velikostne porazdelitve delcev kažejo, da imamo tudi pri atomizaciji z našo napravo dva ločena stadija dezintegracije. Na to kaže dvojna (bimodalna) velikostna porazdelitev delcev pri vseh preizkusnih tlakih atomizacije. Z regresijsko analizo izračunana eksponentna krivulja odvisnosti povprečne velikosti delcev od tlaka vode:

$$d_{50} \approx 1780 \cdot P_{H_2O}^{-0.65} \quad (1)$$

pa kaže, da smo dobili dobro odvisnost, s katero je že možno vsak trenutek napovedati okvirno povprečno velikost delcev in porazdelitveno krivuljo vodno atomiziranih prahov.

3 Zgoščevanje kovinskih prahov

V okviru teme: konsolidacija kovinskih prahov, smo se posvetili predvsem postopkom zgoščevanja predhodno izde-



Slika 3. Tekočnost vodno atomiziranih prahov po posameznih velikostnih razredih pri različnih tlakih razprševalnega sredstva (material Milit F, Milit 6 in BRM-2, vodni atomizer Davy Mc Kee, IMT Ljubljana).

Figure 3. Flowability of water atomized powders vs. particle size (fractions) for different water pressures (Milit F and 6 Co-base alloys, HSS type M-2, Davy Mc Kee D5/2 water atomizer, IMT Ljubljana).

lanih vodno atomiziranih prahov primernih za AlNiCo magnetne in nadaljevanju osvajanja tehnologije zgoščevanja hitroreznih jekel do popolne zgostitve. V zadnjem času se je pojavila tudi potreba po razvoju tehnologije zgoščevanja vodno atomiziranih nerjavnih feritnih jekel s sintranjem, tako da smo del aktivnosti posvetili tudi temu področju, vendar bomo o tem poročali kasneje, ko bo na razpolago več rezultatov. Zaradi prostorske omejitve članka se v podrobnosti osvajanja tehnologije konsolidacije ne bomo spuščali, možno pa jih je najti v že omenjenem zaključnem poročilu⁶. Poudarimo naj le, da je izbrana smer osvajanja postopkov zgoščevanja: hladno izostatsko stiskanje (CIP), sintranje v vakuumu, vroča ekstruzija ali kovanje, kot najprimernejša tehnologija konsolidacije vodno atomiziranih prahov hitroreznih jekel, medtem ko se Alnico pra-

hovi zgoščujejo preko avtomatskega stiskanja v orodju in sintranja.

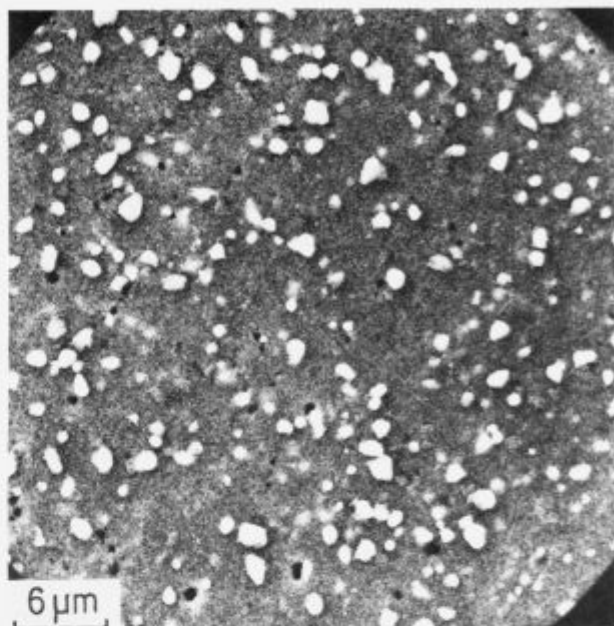
CIP vzorce prahov hitroreznih jekel smo sintrali na IMT v vakuumu pri 1180° do 1270°C/1uro. Vsi vodno atomizirani prahovi hitroreznih jekel so imeli nepravilno obliko delcev. Posledica je slaba tekočnost teh prahov v primerjavi s prahovi za navarjanje (glej **sliko 3**). Po preizkusih sintranja smo se odločili tudi za preliminarno preizkuse kovanja v orodju na hitrohodnem kladivu. Kovanje smo izvedli v Železarni Ravne na s sintranjem do 95% teoretične gostote (T.G.) zgoščenih vzorcih. Celokupna stopnja deformacije je znašala $\delta = A_0/A_1 \approx 5.30$. V nadaljevanju eksperimentalnega dela na področju vročega kovanja bomo morali poskrbeti za večje vzorce, hitrejše segrevanje vzorcev (električno uporovno ali induktivno) in primerno zaščito pred oksidacijo površine. Poizkušali bomo izvesti popolno zgostitev hitroreznih jekel tudi s postopkom vročega ekstrudiranja.

Po kovanju je bilo jeklo ohlajano na zraku. Iz metalografskih in REM posnetkov je bilo videti kaljeno martenzitno osnovo (57 do 59 HRC) z enakomerno porazdelitvijo primarnih karbidov vrste M_6C in MC. Dosežena je skoraj popolna zgostitev z redkimi porami na mejah med kristalnimi zrnji enakega reda velikosti kot so primarni karbidi. Sekundarni karbidi v kovanem stanju niso bili prisotni. Vzorci so bili po kovanju tudi toplotno obdelani v IPSENOVI peči. Izvedli smo standardni postopek vakuumskega mehkega žarjenja (840°C/2uri + 680°C/2uri) in poboljšanja (austenitizacija 1150°C/2', kaljenje do 100°C pod tlakom dušika-5 barov, 3× popuščano na 540°C/1uro). Po obeh vrstah toplotne obdelave smo izvedli pregled mikrostrukture in izmerili trdoto vzorcev. Po mehkem žarjenju je bil praktično ves C vezan na karbide. Mikrostrukturo lahko definiramo kot karbide v feritni osnovi (18 do 24 HRC), poleg primarnih karbidov so bili izločeni izredno drobni karbidi tipa $M_{23}C_6$. V poboljšanem stanju so se na temperaturi austenitizacije sekundarni karbidi popolnoma raztopili. Mikrostrukturni pregled vzorcev kaže (glej **sliko 4**) enakomerno porazdelitev primarnih karbidov velikosti 0.5 do 2 μm tip M_6C in MC v popuščanem martenzitu. Primarni karbidi so bili v primerjavi s karbidi v sintranem in kovanem stanju enakega reda velikosti (ni prišlo do večje rasti med ponovnim ogrevanjem). Vzorci so po poboljšanju imeli trdoto 60 do 61 HRC.

4 Zaključki

Opis opravljenega razvojno raziskovalnega dela v okviru tretje faze naše RR naloge lahko strnemo v naslednjih zaključkih:

- Zaradi potreb domače industrije smo se delno preusmerili v razvoj vodno atomiziranih prahov-zlitin za trdo in mehko spajkanje. S tem smo poizkušali kompletirati predvsem tehnologijo vakuumskega trdega spajkanja hitroreznih jekel na osnovo iz konstrukcijskega jekla, ki je razvita na IMT Ljubljana in zapolniti praznino, ki obstaja pri nas na področju spajk za elektroniko in elektrotehniko.
- Določili smo vpliv procesnih parametrov vodne atomizacije na glavne morfološke lastnosti izdelanih prahov na osnovi Co. Na osnovi preizkusov smo s pomočjo regresijske analize določili empirično enačbo odvisnosti povprečne velikosti delcev prahov od tlaka razprševalnega sredstva. Bimodalna velikostna porazdelitev delcev prahu kaže na to, da na naši napravi



Slika 4. REM posnetek mikrostrukture PM BRM-2 (sintrano + kovano) v poboljšanem stanju.

Figure 4. SEM micrograph of the microstructure of PM M-2 type HS steel (sintered+forged) as hardened/tempered.

potekata dva ločena stadija dezintegracije, neodvisno od vrste materiala in oblike delcev izdelanega prahu. V literaturi⁴ zasledimo, da se uspešno vodno atomizirajo predvsem obrabno odporne zlitine-prahovi na osnovi Ni (zlitine Ni-Cr-B-Si), medtem ko navajajo, da so prahovi-zlitine na osnovi Co v večini primerov izdelani s postopkom plinske atomizacije. Dosežene lastnosti prahov, izdelanih s cenejšim postopkom, na naši laboratorijsko pilotni napravi in tudi prvi praktični preizkusi navarjanja s plazmo pa kažejo na to, da bi bili ob primernem (selektivnem) izboru kemičnih sestav, tudi vodno atomizirani prahovi na osnovi Co, lahko primerni za plamensko oziroma plazemsko navarjanje in naprševanje. V kolikor bomo uspeli zagotoviti tudi nadaljevanje praktičnih preizkusov navarjanja ali naprševanja s plazmo bomo z začetim RR delom vsekakor nadaljevali. Tu vidimo interes predvsem pri Železarni Jesenice, ki bi lahko svoj varilni program elektrod dopolnila tudi s prahovi.

- Preliminarno smo pričeli tudi z raziskovanjem priprave vodno atomiziranih kovinskih prahov na osnovi Fe-Co in njihove konsolidacije. Ti prahovi so po svoji kemični sestavi in lastnostih primerni za pripravo anizotropnih AlNiCo magnetov. Začetni rezultati in dosežene lastnosti so vzpodbudne, zato bomo z RR delom ob ustreznem interesu podjetja Iskra Magneti nadaljevali v okviru samostojnega raziskovalnega projekta.
- Nadaljevali smo tudi z že v predhodnih fazah pričetim delom na področju konsolidacije vodno atomiziranih prahov hitroreznih jekel. Na tem področju smo se usmerili predvsem na preizkuse vročega kovanja hladno izostatsko stisnjenih in v vakuumu sintranih vzorcev vodno atomiziranih prahov BRM-2 jekla. Izdelani so skoraj popolnoma zgoščeni vzorci PM BRM-2 hitroreznega jekla ($\approx 99\%$ teoretične gostote), izdelana je osnovna mikrostrukturna karakterizacija vzorcev

in določena njihova trdota v sintranem, kovanem in toplotno obdelanem stanju. Za določitev drugih pomembnih mehanskih lastnosti izdelanega materiala (lomne žilavosti, natezne trdnosti) bomo v nadaljevanju našega RR dela morali pripraviti večje vzorce. Vzporedno bomo poizkokušali najti primerno napravo za izvedbo preizkusov vročega ekstrudiranja.

5 Literatura

- ¹ B. Šuštaršič, F. Vodopivec, D. Gnidovec, J. Rodič, A. Rodič, V. Leskovšek, A. Kokalj, B. Rudolf: Procesi atomizacije kovinskih gradiv in konsolidacija kovinskih prahov, 1. del, Poročila MI v Ljubljani, URP: Fizikalni procesi v trdnih kovinskih gradivih (C2-2557), Ljubljana, december 1989, s. 1/29.
- ² B. Šuštaršič, M. Torkar, M. Jenko, B. Breskvar, V. Leskovšek, F. Vodopivec: Procesi atomizacije kovinskih gradiv in konsolidacija kovinskih prahov, 2. del, Poročila MI v Ljubljani, URP: Fizikalni procesi v trdnih kovinskih gradivih (C2-2557), Ljubljana, december 1990, s. 1/43.
- ³ H.E. Exner, V. Schumacher: Advanced Materials and Processes, Vol.: 1 in 2, Proceedings of the first European Conference on Advanced Materials and Processes, EUROMAT '89, DGM Germany.
- ⁴ Davy McKee: Special Metal Powder Service, Powders for Hardfacing and Weld Surfacing, Powder Metallurgy, Silver Brazing Alloys, Stainless Steel Powders, Metal Powders for Brazing in drugi komercialni prospekti podjetja Davy McKee.
- ⁵ V. Leskovšek, D. Kmetič, J. Gnamuš, G. Rihar: High Temperature Vacuum Brazing of HSS on Construction Steel with simultaneous Heat Treatment, Vuoto, Vol. XX, No. 2, IV/VI 1990.
- ⁶ B. Šuštaršič, M. Torkar, M. Jenko, B. Breskvar, V. Leskovšek, F. Vodopivec, A. Rodič: Procesi atomizacije kovinskih gradiv in konsolidacija kovinskih prahov, 3. del, Poročila IMT v Ljubljani, URP: Fizikalni procesi v trdnih kovinskih gradivih (C2-2557), Ljubljana, december 1991, s. 1/44.
- ⁷ Boehler Oberflaechentechnik, Boehler Metallpulver — Pulvermetallurgisches, schweiss und spritztechnisches Know How aus einer Hand, komercialni prospekti.
- ⁸ B. Kishor, M. Kulkarni: Metal Powders Used for Hardfacing, Metal Handbook, 9th edition, Volume 7, Powder Metallurgy, s. 823/836.
- ⁹ Stellite, State of the Art — Hardfacing and Thermal Spray Powders, Jet Kote Surfacing Systems and Starweld PTA Surfacing Systems, komercialni prospekt podjetja Stellite Coatings Division — SDS Inc.
- ¹⁰ J.J. Dunkley, J.D. Palmer: Factors affecting particle size of atomized metal powders, Powder Metallurgy 1986, Vol. 29, No. 4.
- ¹¹ G.H. Gessinger: Powder Metallurgy of Super alloys, Butterworths Monographs in Materials, BBC Brown Boveri and Co. Ltd, Switzerland, 1984.

Določevanje korozijske odpornosti jekla NIOMOL 490K v medijih petrokemije

Determination of Corrosion Resistance of NIOMOL 490K Steel in Petrochemical Media

B. Godec, *Inštitut za metalne konstrukcije-Ljubljana*

L. Vehovar, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije-Ljubljana*

Določili smo korozijsko odpornost, predvsem odpornost na vodikovo napetostno pokanje mikrolegiranega konstrukcijskega jekla NIOMOL 490K v medijih petrokemije, v primerjavi z mikrolegiranim konstrukcijskim jeklom NIOVAL 47 in klasičnim konstrukcijskim jeklom Č.0562. Želeli smo poiskati metalurške vzroke različnega obnašanja navedenih jekel v teh medijih in najti enostaven kriterij za določevanje odpornosti NIOMOL 490K proti vodikovemu napetostnemu pokanju.

Ključne besede: korozija, jekla, vodikovo napetostno pokanje, medij petrokemije

Resistance to corrosion, and especially the resistance to the hydrogen induced stress cracking of low-alloyed NIOMOL 490K structural steel in the petrochemical industry media were determined and compared with those of low-alloyed NIOVAL 47 structural steel and ordinary Č.0562 structural steel. Metallurgical reasons for varying steel properties in these media were sought, and a trial was made to find a general criterion for determining the resistance of NIOMOL 490K to hydrogen induced stress cracking.

Key words: corrosion, steels, hydrogen induced stress cracking, petrochemical media

1 Uvod

Jeklo NIOMOL 490K je med drugim namenjeno tudi uporabi v petrokemiji. V teh medijih ima dominantno vlogo H₂S komponenta, ki lahko povzroča vodikovo napetostno pokanje. NACE standard TM-01-77 predpisuje postopek testiranja teh jekel, vendar je njegova izvedba težavna in dolgotrajna. Z raziskavami smo želeli priti do enostavnega kriterija za določevanje odpornosti jekel v teh medijih.

V petrokemiji se srečujemo z zelo agresivnimi mediji, prisotnost H₂S, CO₂, Cl⁻, visoki pritiski in temperature, kar vodi do pogostih korozijskih poškodb^{1,2}. Prihaja do nenadnih zlomov posameznih delov konstrukcij, ki so posledica prisotnosti atomskega vodika, ki se sprošča pri elektrokemičnih procesih zaradi delovanja agresivnih medijev na kovino in na osnovi različnih mehanizmov povzroča poškodbe v materialu.

Eden temeljnih faktorjev, ki določa občutljivost železovih zlitin do poškodb zaradi vodika, se nanaša na fenomen pasti³. Pasti, na katere se lahko ujame atomarni vodik v kovini, predstavljajo napake v kristalni mreži, številne nečistoče ali določeni mikrostrukturni konstituenti. Te pasti so lahko gibljive (dislokacije^{4,5,6}, napake zloga⁴) ali stabilne (kristalne meje^{4,5,6}, karbidni delci⁴, določeni substitucijsko raztopljeni atomi v kristalni mreži⁴, praznine⁶, mikrorazpoke^{5,6}). Na teh pasteh se lahko atomarni vodik združuje v molekule (Zapffov mehanizem), večja lokalna koncentracija atomarnega vodika pa znižuje vezno silo med atomi železa (mehanizem Troiani-Oriani)⁷.

2 Eksperimentalni del

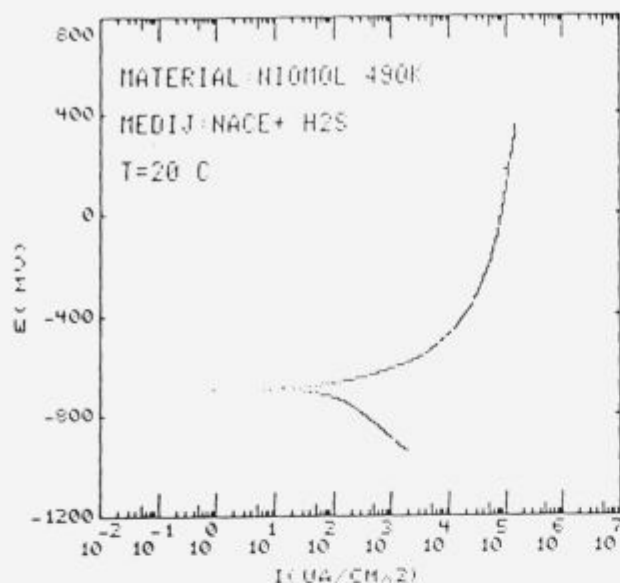
Jeklo NIOMOL 490K ima feritno bainitno mikrostrukturo z visoko mejo plastičnosti (500 N/mm²) in kontrakcijo (80%).

Jeklo ima zelo nizko vsebnost C (0.08%), legirano je z majhnim deležem Mn (0.36%) in Mo (0.27%) in mikrolegirano z Nb (0.03%), ki kot karbidotvorni element povzroča izločevalno utrjevanje in zmanjšanje kristalnega zrna, kar zagotovi višje trdnostne lastnosti brez poslabšanja žilavosti in varivosti. Jeklo NIOVAL 47 ima trakasto feritno-perlitno mikrostrukturo z drobnim zrnom. Mikrolegirano je z V in ima v primerjavi z NIOMOL 490K enkrat višjo vsebnost C, precej več Mn, toda nižji delež Cr, Ni, Cu in Mo. Jeklo Č.0562 ima 0.16% C in 1.21% Mn, ostale vrednosti pa so zelo nizke.

S pomočjo elektrokemičnih raziskav, kjer smo uporabili metodo potenciodinamične anodne polarizacije, smo ugotovili, da do pojava napetostne korozije pri preiskanih jeklih ne bo prišlo, kajti polarizacijske krivulje ne vsebujejo za to potrebne cone pasivacije (slika 1). Nadaljne raziskave smo zato usmerili v dokazovanje vodikove krhkosti.

V nadaljnjih raziskavah smo simulirali le katodne reakcije. To smo dosegli s katodno polarizacijo z zunanjim izvorom istosmernega toka (potencioatom) in sicer pri potencialih, ki so značilni za katodno področje. Katodna polarizacija nudi intenzivno vodičenje, s čimer je omogočen študij vpliva pasti.

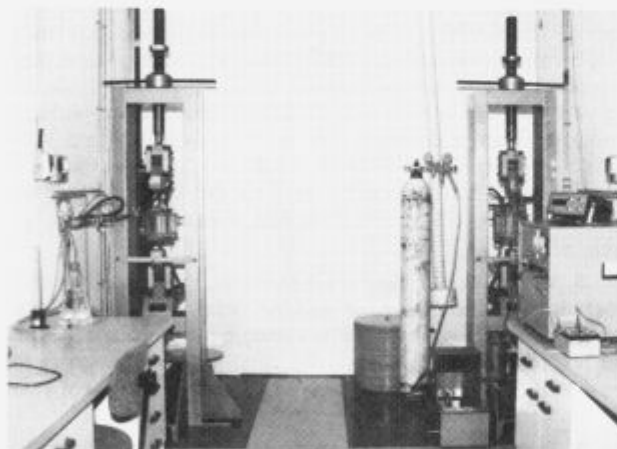
Preiskave smo opravili na gladkih nateznih preizkušanih s premerom 10 mm. Obremenitev je znašala 60% napetosti tečenja. Kot elektrolit smo uporabili 1N H₂SO₄ + 10 mg As₂O₃/liter raztopine, deaceriran s 30 min prepihovanjem z dušikom. Takšen medij nam omogoča hitro in učinkovito vodičenje. As₂O₃ je katodni strup, ki izrazito povečuje katodno prenapetost. H_{ads} ostane priklenjen na katodnih površinah, od koder na ugodnih mestih migrira v notranjost kovine. Osvojili smo gostoto toka polarizacije 3.7 mA/cm². Velikost te je predstavljala tisti nivo, pri



Slika 1. Potenciodinamična anodna polarizacija NIOMOL 490K v NACE razt. + H₂S.

Figure 1. Potentiodynamic anodic polarization of NIOMOL 490K in the NACE solution + H₂S.

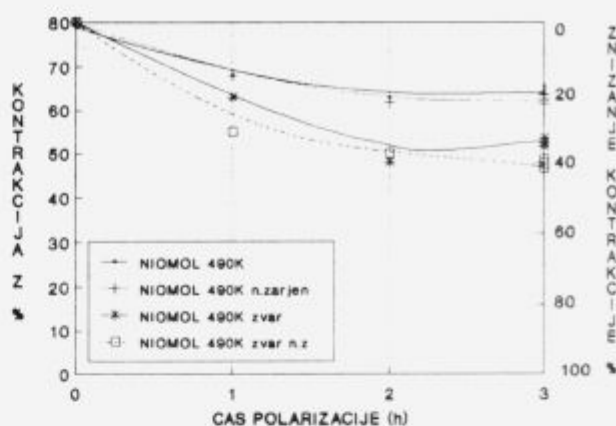
katerem so se pojavile med materiali dovolj velike razlike v žilavosti. Slednja je bila določena posredno preko kontrakcije pri normalnem nateznem preizkusu (hitrost natezanja 1 mm/min), ki je bil izveden po določenem času katodne polarizacije. Na sliki 2 je prikazana celotna naprava s potenciostatom za študij vodikovega napetostnega pokanja.



Slika 2. Naprava za študij vodikovega napetostnega pokanja.
Figure 2. Equipment for analyzing the hydrogen induced stress cracking.

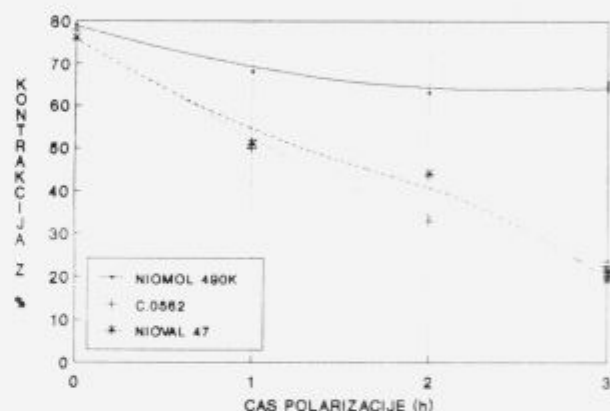
Pri odpornosti materiala proti vodikovemu napetostnemu pokanju ima pomembno vlogo kemična sestava in mikrostruktura, v kateri so prisotne številne pasti, na katere se ujame vodik. Destruktivno delovanje absorbiranega vodika je odvisno od vrste in količine različnih pasti, njihove energije aktivacije in energije interakcije med temi in vodikom. Pri enakih pogojih katodne polarizacije bo v istem elektrolitu prišlo pri različnih jeklih do različnega poslabšanja kontrakcije (sliki 3 in 4).

Za NIOMOL 490K lahko ugotovimo, da ni bistvene razlike med odpornostjo materiala proti vodikovemu napetost-



Slika 3. Diagram znižanja kontrakcije v odvisnosti od časa polarizacije za NIOMOL 490K.

Figure 3. Plot of reduced contraction depending on the polarization time for NIOMOL 490K.



Slika 4. Diagram znižanja kontrakcije v odvisnosti od časa polarizacije za NIOMOL 490K, NIOVAL 47 in Č.0562 v izhodnem stanju.

Figure 4. Plot of reduced contraction depending on the polarization time for NIOMOL 490K, NIOVAL 47 and Č.0562, in original state.

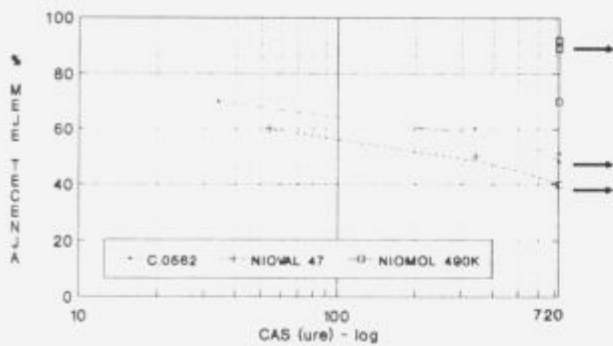
nemu pokanju, če izhajamo iz izhodnega ali napetostno žarjenega stanja. Izhodno stanje ima celo nekoliko boljše korozijsko odpornost. Podobno se obnašajo tudi varjenci.

Diagram kaže, da je poslabšanje kontrakcije pri NIOMOL 490K razmeroma majhno v primerjavi z ostalima dvema jekloma, med katerima se NIOVAL 47 obnaša slabše.

Te rezultate smo še potrdili z dolgotrajnim in izvedbeno zahtevnim testiranjem vseh treh materialov v NACE raztopini, nasičeni s H₂S⁸.

3 Analiza rezultatov

Pri preiskavah odpornosti jekel na vodikovo napetostno pokanje z metodo katodne polarizacije ugotovimo, da je atomski vodik priklenjen na pasti pri nateznem preizkusu vodičenih vzorcev povzročal, v odvisnosti od vrste materiala, določeno krhkost. Vodik se koncentrira v področju troosne napetosti in povzroča dekohezijo med atomi, kar vpliva na zmanjšanje kontrakcije pri nateznem preizkusu.



Slika 5. Rezultati NACE testa za vse tri vrste jekel podani grafično.
Figure 5. Results of the NACE tests for all the three steel types are plotted.

Raziskave dovolj prepričljivo kažejo, da je jeklo NIOMOL 490K najbolj odporno na vodikovo napetostno pokanje, saj izguba kontrakcije po vodičenju pade le za 20%. Pri NIOMOL 490K se zaradi ugodne mikrostrukture trend zniževanja kontrakcije po 2 urah katodne polarizacije ustavi, ker so pasti po kratkem času izčrpane. Medtem pa je trend upadanja kontrakcije pri ostalih dveh, tudi po 3 urah polarizacije, še vedno prisoten. Vzrok temu je ne le samo manj ugodna mikrostruktura, temveč tudi večje število učinkovitih pasti v obliki oksisulfidnih vključkov, številnih nezd v trakasti mikrostrukturi in vanadijevega karbida pri kvaliteti NIOVAL 47, ki ima po literaturnih podatkih precej veliko vezalno energijo za vodik.

Razmeroma dobro odpornost jekla NIOMOL 490K je prav tako potrdil NACE test.

4 Zaključki

V medijih petrokemije na preiskanih jeklih ne bo prišlo do napetostne korozije, temveč bodo jekla več ali manj podvržena vodikovemu napetostnemu pokanju.

Jeklo NIOMOL 490K je izmed treh preiskovanih jekel najmanj nagnjen k pojavom vodikovega napetostnega pokanja, saj ima ugodno mikrostrukturo, ki sicer kaže veliko propustnost za vodik, vendar pa ima malo pasti, v okolici katerih bi se nakopičila kritična količina vodika v prisotnosti katere nastopi nukleacija in rast razpoke. Kontrakcija po vodičenju 64–68% je vsekakor dovolj visoka, da predstavlja NIOMOL 490K še vedno žilav material v pogojih njegove eksploatacije, v prisotnosti tiste količine H_2S , ki je značilna za surovo nafto, oz. zemeljski plin.

Takšne preiskave nam lahko v bodoče služijo za hitro preverjanje kvalitete določenih skupin jekel glede odpornosti na vodikovo napetostno pokanje.

5 Literatura

- Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 13, Corrosion, 1989
- Tyler W. Hamby Jr., Development of High-Pressure Sour Gas Technology, Journal of petroleum technology, May 1981
- P. Lacombe, M. Aucouturier, J. Chene, Hydrogen Trapping and Hydrogen Embrittlement, Direct Observation of Hydrogen Trapping in Metals, Laboratoire de Metallurgie Physique-Universite de Paris-Sud
- L. Vehovar, Mehanizmi delovanja vodika v kovinah in vodikova krhkost, Železarski zbornik, Marec 1991
- J.B. Leblond, D. Dubois, A General Mathematical Description of Hydrogen Diffusion in Steels-I. Derivation of Diffuzion Equations from Boltzman-Type Transport Equations, Perspectives in Hydrogen in Metals, 1986
- G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein, A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping, Metallurgical Transactions, Vol. 9A, 1978
- J.P. Hirth, Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel, Metallurgical Transactions, Vol. 11A, 1980
- Testing of Metals for Resistance to Sulphide Stress Cracking at Ambient temperatures, Nace Standard Tm-01-77
- L. Vehovar, Korozija kovin in korozijsko preizkušanje, Monografija, samoz. 1991

Potrebno napajanje ulitkov iz nodularne litine

Feeding Requirement of Ductile Cast Iron

V. Uršič, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana,*

M. Tonkovič-Prijanovič, R. Jud, *BELT Črnomelj, Črnomelj*

V letu 1990 smo v okviru raziskave za Belt Črnomelj preučevali nekatere vzroke in posledice močnega krčenja in širjenja nodularne litine med strjevanjem¹.

V nadaljevanju nas je zanimal vpliv trajanja napajanja med strjevanjem. Če se povezuje med napajalnikom in ulitkom zaradi napačno dimenzioniranega vratu prehitro prekine, je prekinjen dotok taline v ulitek, ko se ta še strjuje. Zato ostane napajalnik neizkoriščen, v ulitku pa se pojavijo tipične livarske napake. Potreben obseg napajanja smo ugotavljali pri ulivanju poiskusnih ulitkov iz nelegirane in legirane nodularne litine².

Ključne besede: napajanje, napajalnik, vrat napajalnika, forma, krčenje, nelegirana in legirana nodularna litina

Two years ago we had studied several causes and the consequences of contraction and dilatation of ductile iron during its solidification. We found out that crystallization depends on chemical composition of melt. On the other hand it is very clear that rigid moulds should be used, to avoid the sinking of their walls during casting and solidification.

We continued our work and studied the influence of various feeding times on the soundness of the castings. We used feeder-neck samples, proposed by R. Hummer from ÖGI Leoben in Austria. Four cubes and their feeders had the same modulus — $M_c = 0.75$ cm, while modulus of feeder necks — M_{fn} increased from 0.175 to 0.500 cm so that the ratio M_{fn}/M_c increased from 0.25 to 0.66. If the feeder's neck is correctly dimensioned the feeding melt can reach the casting, otherwise it solidifies too early in the neck and in casting occur microporosity and/or shrinkage. The samples were cast of unalloyed and alloyed melts. The sand mixtures for moulds were bentonite, water glass and furan resin bonded.

Feeding requirement is much greater in case of an alloyed melt than in that of an unalloyed one. Therefore the ratio M_{fn}/M_c should also be greater to avoid the premature solidification of the melt in feeder's neck and to avoid cast defects.

Key words: Feeding, Feeder, Feeder's Neck, Mould, Shrinkage, unalloyed and alloyed ductile iron.

1 Uvod

V okviru raziskave za Belt Črnomelj smo preučevali nekatere vzroke in posledice močnega krčenja in širjenja nodularne litine med strjevanjem. Če ulitek ni ustrezno napajan, se lahko pojavijo različne tipične napake: mikroporoznost, lunke in posedanje. Ugotovili smo, da je potek strjevanja odvisen od kemijske sestave taline in da moramo ulivati v dovolj trdno in togo formo, da se ta v fazi eutektičnega strjevanja, ko pride do širjenja litine zaradi grafitizacije, ne podaja in s tem zagotavlja, da je napajalni tok usmerjen v kritične dele ulitka¹.

V nadaljevanju nas je zanimal vpliv trajanja napajanja med strjevanjem. Če se povezuje med napajalnikom in ulitkom zaradi napačno dimenzioniranega vratu prehitro prekine, je prekinjen dotok taline v ulitek, ko se ta še strjuje. Zato ostane napajalnik neizkoriščen, v ulitku pa se pojavijo zgoraj omenjene napake. Napajalnik mora zanesljivo učinkovati predvsem v tistem obdobju strjevanja, ko iz taline rastejo primarni dendriti in je krčenje najbolj intenzivno. Ko se začne eutektično strjevanje — skupna rast dendritov in grafitnih nodulov — pa širjenje zaradi izločanja

grafita delno kompenzira krčenje zaradi rasti dendritov in takrat napajanje ni več neobhodno potrebno².

Potreben obseg napajanja smo ugotavljali pri ulivanju poiskusnih ulitkov iz nelegirane in legirane nodularne litine.

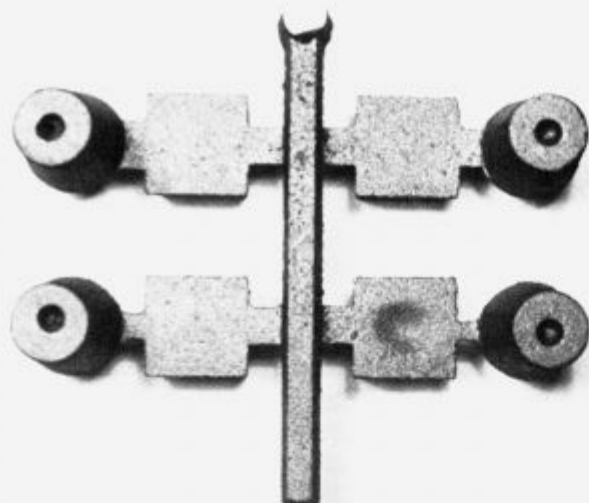
2 Potek raziskave in rezultati

2.1 Poizkusni ulitki

Raziskovalci te problematike uporabljajo — ulivajo — različne vrste preizkušancev, med drugim ti. T-probe³.

Iz ÖGI Leoben smo dobili načrt za poizkusne ulitke, s pomočjo katerih lahko ugotavljamo potrebni prerez vratu napajalnika pri različnih metalurško-tehnoloških pogojih⁴. Gre za komplet štirih enakih kock in štirih pripadajočih enakih cilindričnih napajalnikov (slika 1). Moduli kock in napajalnikov so v vseh štirih primerih 0.75 cm. Spreminjajo pa se izmere vratov napajalnikov, tako da so njihovi moduli:

0.175 — 0.250 — 0.375 — 0.500 cm.



Slika 1. Komplet štirih poizkusnih ulitkov.

Figure 1. Set of four cast samples.

Razmerja: modul vratu napajalnika/modul ulitka so torej:

$$M_{vn1}/M_{ul} = 0.25$$

$$M_{vn2}/M_{ul} = 0.33$$

$$M_{vn3}/M_{ul} = 0.50$$

$$M_{vn4}/M_{ul} = 0.66$$

Forme so bile izdelane iz peščenih mešanic, v katerih so bili kot vezivo bentonit, vodno steklo in furanska smola. V tem vrstnem redu je naraščala trdnost in togost uporabljenih form.

2.2 Kemijska sestava poizkusnih ulitkov

Najprej smo ulili poizkusne ulitke iz taline s kemijsko sestavo, ki jo v livarni naročnika običajno uporabljajo za težje ulitke (litina 1 v tabeli 1), nato pa še iz legirane taline (litina 2 v isti tabeli).

2.3 Preiskava poizkusnih ulitkov

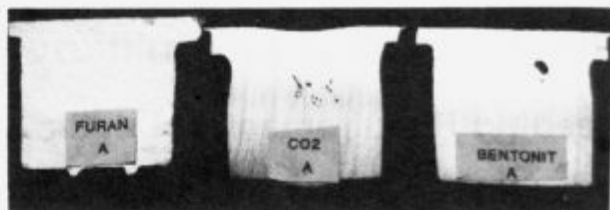
Poizkusne ulitke — kocke — in pripadajoče napajalnike smo razrezali in naredili makroskopski pregled.

Črke na posameznih vzorcih pomenijo:

- A prerez vratu napajalnika je 7×7 mm, $M_{vn1}/M_{ul} = 0.25$,
- B prerez vratu napajalnika je 10×10 mm, $M_{vn2}/M_{ul} = 0.33$,
- C prerez vratu napajalnika je 15×15 mm, $M_{vn3}/M_{ul} = 0.50$,
- D prerez vratu napajalnika je 20×20 mm, $M_{vn4}/M_{ul} = 0.66$,

a) Nelegirana nodularna litina

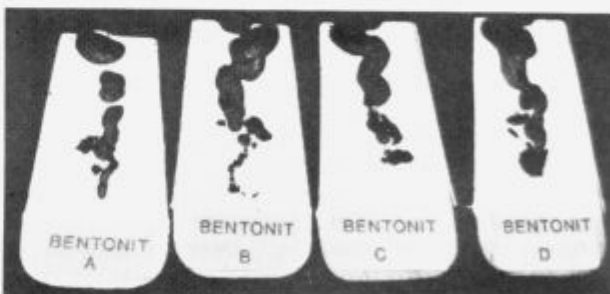
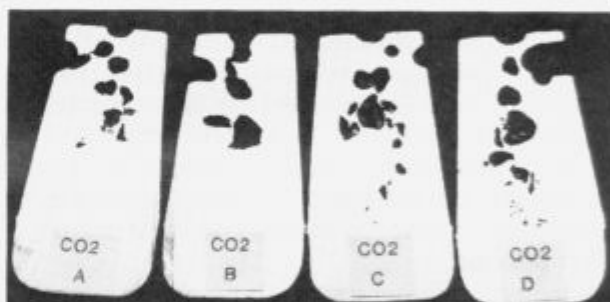
Ulitki uliti v furanske forme so bili zdravi ne glede na razmerje: M_{vn}/M_{ul} , (slika 2). Potreba po napajanju je bila zaradi trdne forme majhna, vrat napajalnika pa je zagotavljal potreben dotok sveže taline v kritičnem obdobju strjevanja ulitkov (slika 3).



Slika 2. Prerezi treh poizkusnih ulitkov, ulitih v različne peščene

forme; razmerje $M_{vn}/M_{ul} = 0.25$, nelegirana nodularna litina.

Figure 2. Sections of three samples, cast in different sand moulds; ratio $M_{fn}/M_c = 0.25$, unalloyed ductile cast iron.



Slika 3. Prerezi napajalnikov poizkusnih ulitkov, ulitih v različne peščene forme; razmerje M_v/M_{ul} narašča od A k D, nelegirana nodularna litina.

Figure 3. Feeder's sections of samples cast in different sand moulds; ratio M_{fn}/M_c increases from A towards D, unalloyed ductile cast iron.

Ulitki uliti v CO₂-forme so bili zdravi, ko je bilo gornje razmerje 0.33, 0.50 in 0.66. Le v primeru, ko je bilo razmerje 0.25, se je v ulitku pojavila mikroporoznost in je bilo opazno posedanje ulitka v večjem obsegu. Potreba po napajanju je bila nekoliko večja, kot v predhodnem primeru, napajalniki pa so bili tudi boljše izkoriščeni.

Tabela 1. Kemijska sestava litin za poizkusne ulitke (mas.%)

Litina	C	Si	Mn	P	Mg	Ni	Cu	Mo
1	3.74	2.50	0.36	0.01	0.037	0.16	0.27	-
2	3.63	2.71	0.08	0.01	0.045	1.46	0.58	0.10

Ulitki uliti v bentonitne-forme so bili zdravi, ko je bilo gornje razmerje 0.33, 0.50 in 0.66. V primeru, ko je bilo razmerje 0.25, pa se je v ulitku pojavil večji zaprt lunker in bilo je opazno posedanje ulitka. Potreba po napajanju je bila velika. Iz napajalnikov je prešla večja količina taline v ulitke, vendar pa se je v primeru, ko je bilo gornje razmerje najmanjše — 0.25, vrat še prej strdil, kot pri enakem ulitku, ulitem v CO₂-formo in napajalnik ni mogel učinkovati ves potreben čas.

b) Legirana nodularna litina

V predhodni raziskavi¹, ko smo ugotavljali obseg krčenja in širjenja taline med strjevanjem, smo spoznali, da je legirana nodularna litina še posebej močno nagnjena k volumskim spremembam med strjevanjem. Za zagotovitev zdravih ulitkov moramo zato poskrbeti za izdatno napajanje v času, ko iz taline kristalizirajo primarni dendriti austenita in je krčenje najbolj izrazito.

Zanimalo nas je, kako bo na strjevanje poizkusnih ulitkov vplival dodatek niklja, molibdena in bakra (tabela 1-litina 2). Kombinacijo teh treh elementov uporabljamo, kadar želimo npr. izdelovati bainitno nodularno litino.

Poizkusne ulitke smo sedaj ulivali le v forme iz peščenih mešanic, vezanih z bentonitom, oz. s furansko smolo.

Čeprav je furanska forma precej bolj trdna, kot bentonitna in se med strjevanjem zato manj podaja pod vplivom tlaka zaradi ekspanzije litine, pa v primeru legirane nodularne litine pri najmanjšem razmerju M_v/M_{ul} — 0.25 — ulitek ni bil zdrav. V njegovi notranjosti smo odkrili manjše lunke in mikroporoznost, na površini pa posedanje. Napajalniki so bili dobro izkoriščeni, vendar pa tisti z najtanjšim vratom ni mogel povsem opraviti svoje naloge (slika 4).

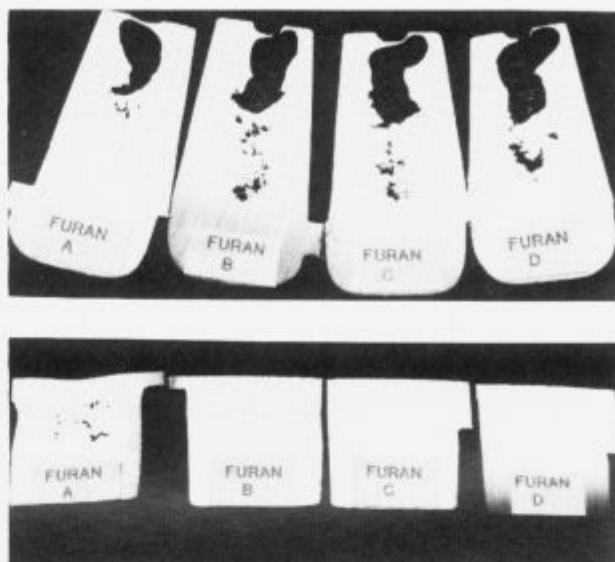
Med ulitki ulitimi v bentonitno formo je bil zdrav le tisti, ki je bil z napajalnikom spojen z najdebelejšim vratom. V preostalih treh smo našli večje lunke in mikroporoznost (slika 5). Tanjši vratovi so se mnogo prej strdili, kot je zadoščalo za uspešno napajanje. Zato so bili napajalniki skoraj povsem neizkoriščeni in v njih smo opazili le mikroporoznost oz. manjši lunke.

c) Iz litine, kateri je bila dodana le manjša količina bakra (litina 1 iz tabele 1) smo skupaj s poizkusnimi ulitki, ulili v forme iz bentonitnega peska tudi ulitke iz redne proizvodnje — vztrajnike z maso okoli 40 kg¹, ki smo jih pregledali z radiografijo (X-žarki). S to neporušno metodo smo ugotavljali lego in velikost napak — mikroporoznost in notranji lunke v odvisnosti od lege napajalnika in hladilnih teles.

3 Zaključek

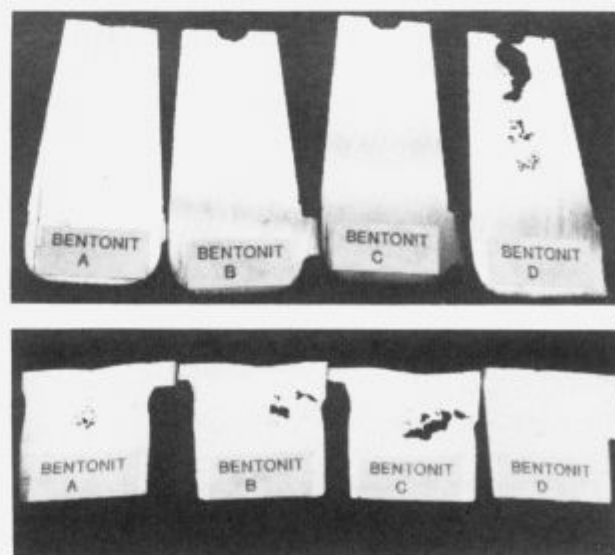
Nadaljevali smo s preiskavami, katerih cilj je ugotoviti, kako pri nodularni litini, za katero je značilna specifična morfologija strjevanja, zagotoviti tako zanesljivo napajanje, da bodo ulitki v tem pogledu zdravi.

Napajanje — dotok taline iz napajalnika v ulitek skozi vrat, ki ju povezuje — mora trajati vse do eutektičnega strjevanja, ko začne litina po začetnem močnem krčenju zaradi rasti primarnih dendritov naraščati, ko se prične izločanje kroglastega grafita.



Slika 4. Prezezi poizkusnih ulitkov in pripadajočih napajalnikov, ulitih v furanske peščene forme; razmerje M_v/M_{ul} narašča od A k D; legirana nodularna litina.

Figure 4. Sections of cast samples and their feeders, cast in furan resin bonded moulds; ratio M_{fn}/M_c increases from A towards D; alloyed ductile cast iron.



Slika 5. Prezezi poizkusnih ulitkov in pripadajočih napajalnikov, ulitih v bentonitne peščene forme; razmerje M_v/M_{ul} narašča od A k D; legirana nodularna litina.

Figure 5. Sections of cast samples and their feeders, cast in bentonite bonded moulds; ratio M_{fn}/M_c increases from A towards D; alloyed ductile cast iron.

4 Literatura

- ¹ V. Uršič, M. Tonkovič-Prijanovič, R. Jud: Volumske spremembe med strjevanjem nodularne litine; Kovine, zlitine, tehnologije, 26, 1-2, 1992, 244-249
- ² V. Uršič, M. Tonkovič-Prijanovič, R. Jud: Ugotavljanje nagnjenosti nodularne litine h krčenju in pojavu luntranja — 2. del, Poročila IMT v Ljubljani, 91-051
- ³ F.J. Bradley, C.A. Fung: Thermal Analysis for Shrinkage Prediction in commercial ductile Iron Castings, Can. Met. Q. 30, 1991, 4, 251-260
- ⁴ R. Hummer: Relationship between Cooling and Dilatation Curves of Ductile — Iron Melts and their Shrinkage Tendency, Cast Metals, 1, 1988, 2

Vpliv staranja mikrolegiranih jekel na njihovo uporabnost pri nizkih temperaturah

The Influence of Aging of Micro Alloyed Steels on their Low Temperature Application

J. Vojvodič-Gvardjančič, Inštitut za metalne konstrukcije, Ljubljana

B. Ule, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana

S. Ažman, Železarna Jesenice, Jesenice

Raziskave mikrolegiranih jekel so pokazale, da staranje takšnih jekel premakne temperaturo prehoda Charpyjeve žilavosti k višjim vrednostim, da pa se temperatura ničelne duktilnosti zniža. Zdi se, da je vzrok za to potrebno iskati pri vplivih vnosa toplote na osnovni material pri navarjanju preizkušancev za padni preskus. V teku so merjenja nizkotemperaturne lomne žilavosti, ki naj bi pojasnile to vprašanje.

Ključne besede: mikrolegirana jekla, nizkotemperaturna žilavost, mehanika loma

The tests on low-alloyed steels have shown that the aging of these steels shifts the Charpy-V transition temperature towards higher values, while the nil ductility temperature is reduced. It seems that this behaviour is caused by the influence of heat input to the base material while building-up Drop Weight specimens. The testing of the low-temperature fracture toughness which should elucidate these problems are in progress.

Key words: micro-alloyed steels, low temperature toughness, fracture mechanics

1 Uvod

Drobnozrnata mikrolegirana jekla z dobro žilavostjo pri nizkih temperaturah uporabljamo za izdelavo zahtevnih varjenih jeklenih konstrukcij. Nove vrste teh jekel, ki so praviloma poboljšana (npr. jeklo NIOMOL) imajo nižje vsebnosti ogljika in jih je mogoče hladno preoblikovati še pri debelinah nad 50 mm. Ta jekla so legirana z Nb, V, Mo in Ti posamezno ali v kombinaciji ter vsebujejo minimalno 0,020% Al. Načeloma so torej ta jekla odporna proti staranju, vsaj proti tistemu delu staranja, ki ga povzroča dušik v jeklu. Kljub temu za tovrstna jekla standardno določamo temperaturno odvisnost žilavosti za starano stanje. Preizkus staranja se izvede na 10% deformiranih vzorcih žarjenih 1/2 ure pri temperaturi 250°C. Žilavost v staranem stanju se meri skladno z veljavnim standardom na DVM preizkušancih, v raziskovalne namene pa tudi na preizkušancih drugačne geometrije.

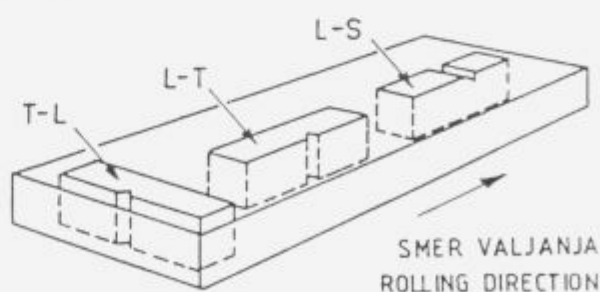
2 Eksperimentalni del

Za raziskave smo uporabili različne vrste drobnozrnatih mikrolegiranih jekel Železarne Jesenice. Tem jeklom smo za primerjavo dodali še jekli vrste Č.1204 oziroma Č.0562. Kemijske analize jekel so zbrane v tabeli 1, kjer so navedene tudi debeline preiskanih jekel.

Metalografska preiskava je pokazala, da imamo opraviti z jekli, katerih mikrostruktura je sestavljena pretežno iz ferita z manjšimi deleži perlita. Mikrostruktura teh jekel je običajno izrazito trakasta (Č.1204, Č.0562 in NIOVAL 47). Predstavnik jekel s feritno-bainitno mikrostrukturo je jeklo NIOMOL 490 K, medtem, ko imata jekli

NIONICRAL 70 oziroma NIONICRAL 96 mikrostrukturo bainitno-martenzitnega tipa.

Jekla smo obravnavali v dobavnem in staranem stanju. Iz naštetih jekel smo izdelali večje število Charpyjevih preizkušancev z V zarezo za merjenje udarne žilavosti, nadalje ploščate upogibne preizkušance tipa P3, dimenzij 15,9 × 51 × 127 mm s trdim navarkom na površini, za merjenje temperature ničelne duktilnosti (T_{NDT}) s padnim preskusom ter cilindrične natezne preizkušance premera 10 mm.



Slika 1. Orientacija Charpy-V žilavostnih preizkušancev.

Figure 1. Orientation of the Charpy-V toughness specimens.

Vse preizkušance smo orientirali v prečni smeri, torej tako, da je bila vzdolžna os preizkušancev pravokotna na smer valjanja. Charpyjevim preizkušancem je ustrezala orientacija T-L na sliki 1, ki daje, kot je znano¹, najkonzervativnejše vrednosti žilavosti. Zareze na drop-weight preizkušancih pa iz razumljivih razlogov niso mogle biti

Tabela 1. Kemijska sestava jekel v uf.-%

Vrsta jekla	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	V
NIOVAL 47 (20 mm)	0.19	0.42	1.49	0.013	0.005		0.13	0.10	0.04	0.01	0.050	0.07
NIOVAL 47 (65 mm)	0.14	0.33	1.53	0.014	0.005		0.16	0.15	0.01	0.01	0.042	0.07
NIONICRAL 70 (20 mm)	0.11	0.28	0.27	0.009	0.007	0.20	1.07	2.80	0.26	0.01		0.06
NIONICRAL 70 (50 mm)	0.11	0.37	0.34	0.009	0.003	0.17	1.03	2.63	0.27	0.01		0.08
NIONICRAL 96 (50 mm)	0.14	0.29	0.51	0.017	0.009	0.21	1.64	2.76	0.42	0.01		0.01
NIOMOL 490 K (60 mm)	0.05	0.35	0.42	0.011	0.004	0.40	0.75	0.29	0.33	0.01	0.058	
Č.0562 (25 mm)	0.17	0.32	1.28	0.020	0.009	0.35	0.21	0.23	0.05	0.01	0.003	
Č.0562 (80 mm)	0.18	0.46	1.29	0.036	0.004	0.22	0.30	0.15	0.03	0.01	0.001	
Č.1204 (30 mm)	0.21	0.25	0.51	0.011	0.025	0.09	0.02	0.04	0.01	0.01	0.050	

orientirane od stranskih ploskev pločevine navznoter, torej z boka pločevine tako, kot pri žilavostnih preizkušancih, pač pa le z zgornje oziroma spodnje površine pločevine, torej z glavnih površin ploščatih preizkušancev proti notranjosti. Charpyjevo udarno žilavost smo merili v temperaturnem območju od 80°C do -196°C, razen v primerih, ko tako širok temperaturni interval ni bil potreben. Prehodna temperatura je bila določena po kriteriju arbitrarne vrednosti žilavosti T_{27J} . Temperaturo ničelne duktilnosti smo izmerili s padnim preskusom po ASTM E 208.

Določanje mehanskih lastnosti jekel s cilindričnimi nateznimi preizkušanci premera 10 mm je prikazano na sliki 2.

3 Rezultati

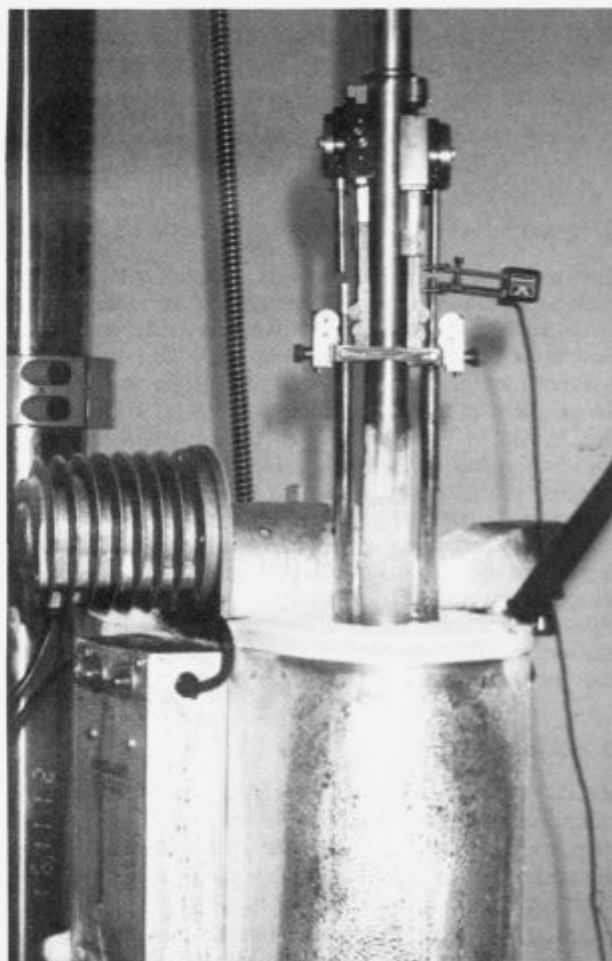
Rezultati preiskav jekel v dobavnem in staranem stanju so razvidni iz tabel 2 in 3, diagramsko pa na slikah 3 in 4, kjer so prikazane Charpyjeve žilavosti v odvisnosti od temperatur testiranja, vrtane pa so tudi temperature ničelne duktilnosti.

Napetosti tečenja zbrane v tabelah 2 in 3 so bile izmerjene pri sobni temperaturi, mehanske lastnosti pa smo merili v širokem temperaturnem intervalu, v katerem smo merili tudi Charpyjevo udarno žilavost. Takšno merjenje mehanskih lastnosti pri nizkih temperaturah je prikazano na sliki 2.

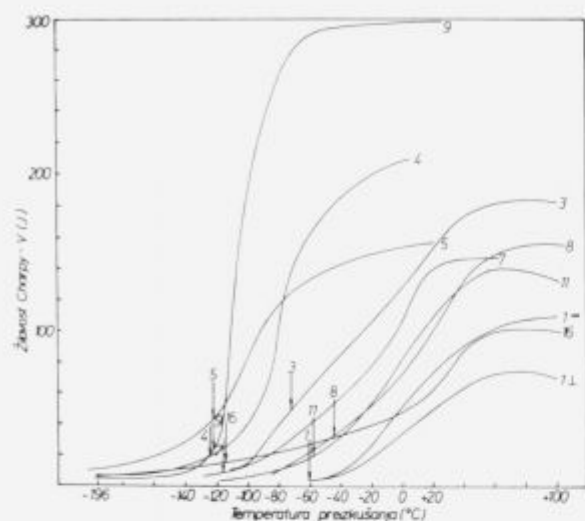
4 Diskusija rezultatov, zaključki

Medsebojna primerjava diagramov s slik 3 in 4, pa tudi vrednosti navedene v tabelah 2 in 3 kažejo, da se zaradi staranja Charpyjeve temperature prehoda premaknejo k višjim vrednostim. Ta pomik je pri različnih jeklih različen in znaša približno 30° – 50°, razen pri jeklu NIONICRAL 70 debeline 20 mm, kjer je ta premik znašal le 10°.

V nasprotju s tem pa se temperature ničelne duktilnosti zaradi staranja jekla pomaknejo k nižjim vrednostim, kar je v nasprotju s pričakovanji. Napetost tečenja se zaradi staranja jekla tudi nekoliko poveča.



Slika 2. Natezni preizkus jekla pri nizkih temperaturah.
Figure 2. Tensile testing of steel at low temperatures.



Dobavno stanje

Oznaka	Jeklo	t (mm)
1	Č.1204	30
3	NIOVAL 47	20
4	NIONICRAL 70	50
5	NIONICRAL 70	20
7	Č.0562	25
8	Č.0562	80
9	NIOMOL 490 K	60
11	NIOVAL 47	65
16	NIONICRAL 96	50

Slika 3. Odvisnost Charpy-V žilavosti od temperatur testiranja - dobavno stanje. S puščicami so označene temperature ničelne duktilnosti.

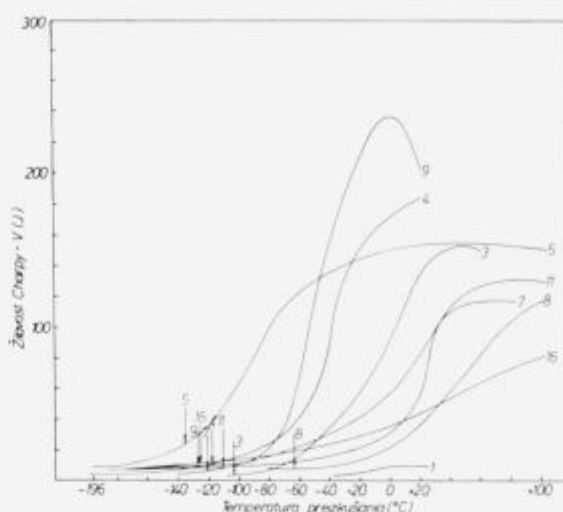
Figure 3. Relation between the Charpy-V toughness and testing temperature - as purchased. Arrows are marking the nil-ductility temperature.

Domnevamo lahko, da navarjanje trdega navara na Drop Weight preizkušance povzroči rekristalizacijo tankega sloja pod navarom ter na ta način izboljša temperature prehoda v krhko stanje. Takšno izboljšanje je seveda le navidezno in v takšnem primeru so uporabnejši rezultati Charpy-jevega merjenja žilavosti.

Nadaljne raziskave usmerjamo v merjenja nizkotemperaturne lomne žilavosti, odgovorile pa naj bi na vprašanje, kateri test je relevantnejši.

Tabela 2. Rezultati preiskav jekel v dobavnem stanju

Vrsta jekla	Debelina (mm)	σ_y (MPa)	T_{NDT} (°C)	T_{27J} (°C)
NIOVAL 47	20	442	-72	-88
NIOVAL 47	65	417	-57	-46
NIONICRAL 70	20	373	-123	-140
NIONICRAL 70	50	726	-124	-110
NIONICRAL 96	50	1003	-115	-57
NIOMOL 490 K	60	414	-122	-120
Č.0562	25	366	-115	-74
Č.0562	80	355	-45	-50
Č.1204	30	265	-60	-7



Starano stanje

Oznaka	Jeklo	t (mm)
1	Č.1204	30
3	NIOVAL 47	20
4	NIONICRAL 70	50
5	NIONICRAL 70	20
7	Č.0562	25
8	Č.0562	80
9	NIOMOL 490 K	60
11	NIOVAL 47	65
16	NIONICRAL 96	50

Slika 4. Odvisnost Charpy-V žilavosti od temperatur testiranja za starano stanje (10% deformacija v hladnem, 30'/250°C). S puščicami so označene temperature ničelne duktilnosti.

Figure 4. Relation between the Charpy-V toughness and the testing temperature, as aged (10% cold deformation, 30 mins, 250°C).

Tabela 3. Rezultati preiskav jekel v staranem stanju (10% hladna deformacija, 30'/250°)

Vrsta jekla	Debelina (mm)	σ_y (MPa)	T_{NDT} (°C)	T_{27J} (°C)
NIOVAL 47	20	647	-104	-48
NIOVAL 47	65	678	-110	-8
NIONICRAL 70	20	883	-135	-130
NIONICRAL 70	50	896	-117	-74
NIONICRAL 96	50	1149	-125	-26
NIOMOL 490 K	60	579	-126	-74
Č.0562	25	586	-120	-48
Č.0562	80	631	-63	8
Č.1204	30	484	-101	*

* Vrednosti Charpy-v energije so pod 27 J!

5 Literatura

- Metals handbook, Properties and Selection of Metals, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 8 Edition, Vol. 1, 229.
- Tyson, W.R.: Canadian Metallurgical Quarterly, 22 (1983), No. 2, 219-224.
- Okamoto S., Toyama M., Inoue T.: Transactions ISIS, 27, (1987), 474-477.

- ⁴ Mekkawy M.F., El-Fawakhry K.A., Mishreky M.L., Eissa M.M.: *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 19, (1990), 246–256.
- ⁵ Hall E.O., *Proc. Pays. Soc. Series B*, 64, (1951), 747.
- ⁶ Petch N.J.: *J Iron Steel Inst.*, 174, (1953), 25.
- ⁷ Okumura N.: *Metal Science*, Vol. 17, (1983), 581–589.
- ⁸ Curry D.A., KNOT J.F.: *Metal Science*, (1978), 511–514.
- ⁹ Dahl W., Hengstenberg H., Behrens H.: *Stahl u. Eisen*, 88, (1968), No. 11, 578–596.
- ¹⁰ Dahl W., Hengstenberg H., Behrens H.: *Stahl u. Eisen*, 87, (1967), 1030–1047.
- ¹¹ Woodhead J.H.: *Review of principles of microalloyed bar and forging steels*, University of Sheffield, (1984).
- ¹² Morrison W.B.: *Controlled Processing of High Strength Low Alloy Steels*, (1976), B.S.C. Conference, University of Leeds, Paper No. 1.
- ¹³ Meyer L., Buehler H.E., Heisterkamp F.: *Tyssenforschung*, 3, (1971), 1-2, 8–43.
- ¹⁴ Meyer L., Heisterkamp F.: *Tyssenforschung*, 3, (1971), 1-2, 44–65.
- ¹⁵ Roos E., Demler T., Eisele U., Gillot R.: *Steel Research*, 61, (1990), 4, 172–180.
- ¹⁶ Tyson W., Harbec J.: *International Journal of Fracture*, 25, (1984), 133–141.
- ¹⁷ Gvardjančič Vojvodič J.: *Lomne značilnosti drobnozrnatega mikrolegiranega jekla NIOMOL 490* (magistrska naloga, 1990).

Izbira livnih praškov pri kontinuiranem vlišanju jekel za debelo pločevino

Selection of Casting Fluxes in Continuous Casting of Steel for Plates

M. Kurbos, Železarna Jesenice, Jeklarna Bela

Zadovoljivo kvaliteto površine kontinuirano vlitih slabov zagotavljamo z uporabo ustreznih livnih praškov in z optimalnimi parametri vlišanja. Zato je pomembno, da izberemo za vsako kvaliteto jekel livni prašek z najoptimalnejšimi lastnostmi.

Izbiri livnega praška z ustreznimi lastnostmi (viskoznost, bazičnost, temp. tališča, kem. sestava) za določeno kvaliteto jekel smo izvedli med različnimi livnimi praški pri čimbolj enakih pogojih litja. Ustreznost livnega praška pa je ocenjena na podlagi rezultatov.

Ključne besede: livni prašek, infiltracija žlindre

Satisfactory quality of the surface of continuously cast slabs can be achieved with suitable casting fluxes and the optimal casting parameters. Thus it is essential to choose the flux with the optimal properties for each steel type.

The selection of casting flux with suitable properties (viscosity, basicity, melting point, chemical composition) for single steel was made at as constant casting conditions as possible from the series of casting fluxes. The suitability of the flux was then tested.

Key words: mould powders, slag infiltration

1 Uvod

Jekla za debelo pločevino predstavljajo poseben problem iz dveh vidikov. Prvi problem je v sami sestavi teh jekel, saj vsebujejo med 0.12 in 0.20% C. Pri jeklih z ogljikom med 0.10 in 0.15% nastopi transformacija delta faze v gama, za katero je značilna velika volumska deformacija, ki vodi do večjega krčenja in s tem do pojava večje zračne špranje med žilo in kokilo. Le ta pa ima vpliv na prehod toplote v kokili in jo je potrebno zapolniti, kar pa zahteva ustrezen livni prašek. Pri jeklih z ogljikom med 0.16 in 0.19% pride do rasti austenitnih zrn in posledično do povečanja krhkosti. Drug problem pri teh jeklih je manjša redukcija med valjanjem kot pri tanki pločevini. To pomeni, da se ne moremo zanašati na to, da bi z redukcijo pri valjanju eliminirali notranje in zunanje napake, zato je kvaliteta površine slabov še toliko pomembnejša.

2 Naloge in lastnosti livnih praškov

Na kvaliteto površine vlitih slabov in učinkovitost kontinuiranega vlišanja ima poleg ostalih parametrov vlišanja velik vpliv tudi livni prašek. Naloge, ki jih opravlja livni prašek v kokili in zahteve, katerim mora zadovoljiti, so zelo komplicirane in so naslednje:

- tvorba tekoče žlindre faze
- infiltracija žlindre v špranjo med žilo in kokilo
- mazanje žile
- kontrola prehoda toplote med žilo in kokilo
- količina tekoče žlindre faze mora biti ves čas vlišanja konstantna

- preprečuje oksidacijo jeklene taline v kokili
- služi kot toplotna izolacija na površini jekla v kokili in
- absorbira vključke, ki se dvigajo iz taline.

Med vsemi procesi je infiltracija žlindre v špranjo med žilo in kokilo najpomembnejša, vendar pa so vse faze pomembne za končno kvaliteto. Da livni prašek opravlja vse te naloge mora imeti določene fizikalne in kemijske lastnosti. V tabeli 1 so prikazane te lastnosti za štiri livne praške uporabljene pri vlišanju teh jekel.

2.1 Kemična in mineraloška sestava livnih praškov

Po kemični sestavi je, kot je razvidno tudi iz **tabele 1** livni prašek največkrat sestavljen iz naslednjih komponent: CaO, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, CaF₂ in C ter v manjši meri še iz MgO, MnO in Fe. CaO in SiO₂ sta osnovni komponenti in določata tudi bazičnost livnega praška. Komponenti CaF in Na₂O pa sta v večini primerov dodani, da reducirata viskoznost žlindre. Vendar pa nam kemična sestava ne pove toliko kot mineraloška, saj le ta določa nekatere osnovne lastnosti, med katerimi prevladuje predvsem temperaturno območje taljenja livnega praška.

2.2 Taljenje livnih praškov

Taljenje livnih praškov je pomembna lastnost. Ko livni prašek dodamo na površino jekla v kokili, se livni prašek raztali in na površini jekla tvori različne plasti, od prašnate do tekoče, ki infiltrira v špranjo med žilo in kokilo ter tvori film sestavljen iz več plasti, od steklaste pri steni kokile

Tabela 1. Kemična analiza in lastnosti livnih praškov

	A	B	C	D
Kem.analiza				
SiO ₂	32.7	39.20	32.2	29.6
CaO	32.6	31.20	32.2	32.6
MgO	0.4	0.96	0.9	0.4
Al ₂ O ₃	4.9	5.34	1.4	4.9
TiO ₂	0.1	0.30	-	0.2
Fe ₂ O ₃	1.0	1.21	0.5	0.5
MnO	-	0.04	-	-
Na ₂ O	5.9	3.30	12.0	7.2
K ₂ O	0.3	0.76	0.1	0.1
B ₂ O	-	-	0.7	-
LiO ₂	0.8	-	0.2	-
F	5.2	4.75	6.9	4.2
C _{free}	5.4	6.35	4.9	9.0
CO ₂	10.6	6.40	9.2	10.5
C _{tot}	8.4	8.10	7.4	11.9
Bazičnost (CaO/SiO ₂)	1.00	0.80	1.00	1.10
Nasipna gost. (kg/dm ³)	0.82	0.84	0.70	0.75
Temp. mehč.	1090	1170	1040	1120
Temp. tal.	1115	1200	1060	1135
Temp. teč.	1125	1230	1080	1145
Viskoznost (Pas)				
pri 1200°	0.4	2.46	0.14	0.54
pri 1300°	0.37	1.20	0.09	0.28
pri 1400°	0.0	0.60	0.06	0.16
Max. hitrost (m/min)	1.2	1.2	1.7	1.7
Poraba pri 1 m/min (kg/t)	0.8	0.6	0.8	0.8
Kvaliteta jekla	gl. vlek konstrukc. ogljikova	oglj.	konstrukcijska	konstrukcijska
Sejalna analiza:				
≥90 UM	10	10		
≥63	10	10		
≥45	15	15	granulat	granulat
≥32	15	15		
≤32	50	50		

preko kristalne do tekoče ob stiku z žilo (slika 1). To velja tako za prašnate kot granulirane materiale.

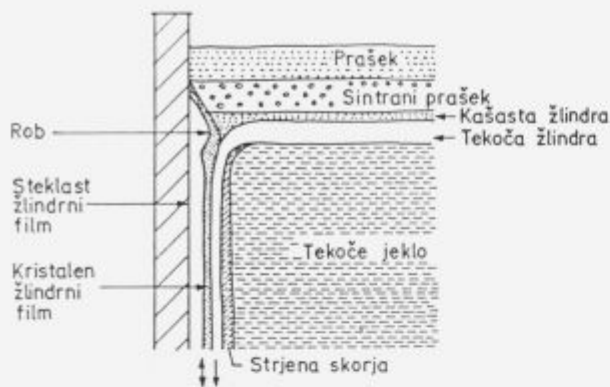
Taljenje livnih praškov določa tališče le teh in posredno vpliva na debelino tekoče žilidrne faze in na njeno infiltracijo v špranjo med žilo in kokilo.

2.3 Debelina tekoče žilidrne faze

Debelina tekoče žilidrne faze na površini jekla mora biti konstantna in enakomerna po celi širini kokile v celotnem procesu vlijanja. Služi kot rezervoar za infiltracijo žilidrne v špranjo. Debelina žilidrne faze je odvisna od lastnosti, ki jih ima livni prašek, odvisna pa je tudi od toplotne vsebnosti

in turbulence jekla. To debelino lahko v procesu vlijanja merimo in naj bi se gibala okrog 10 mm. Merjenje poteka s potapljanjem žic iz različnih materialov (VP in Al žica) skozi sloj dodanega praška in žilidro v jekleno talino. VP žica se v jekleni talini raztali, v plasti tekoče žilidrne faze se le ta nalepi na žico, medtem ko na delu žice, ki sega v še neraztaljen prašek ni nobenih sledi. Al žica, ki ima nižjo temperaturo tališča, pa se raztali že v žilidrne plasti. Iz razlike dolžin nespremenjene VP in Al žice lahko določimo debelino tekoče žilidrne faze.

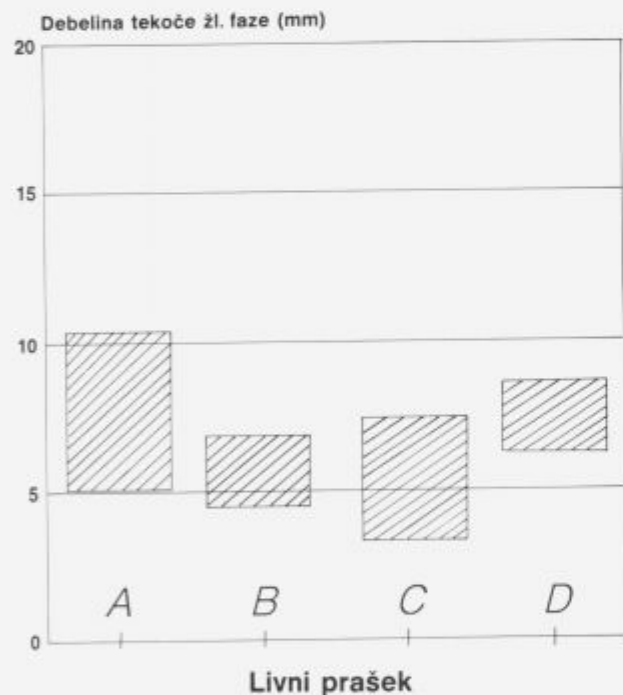
Rezultati meritev za uporabljene štiri livne praške so prikazane na sliki 2. V meritve smo vključili število šarž, zato so v grafu podana območja, v katerih so se gibale debe-



Slika 1. Shematični prikaz plasti praška in žilindrne filma.

Figure 1. Schematic presentation of the flux layer and the slag film.

line na dani livni prašek. Debeline livnega praška B nekoliko odstopajo od ostalih treh. To pa ni presenetljivo, saj so ti livni praški predvideni za vlivanje ogljičnih jekel in je bil ta prašek uporabljen le eksperimentalno zaradi primerjave.



Slika 2. Debelina tekoče žilindrne faze.

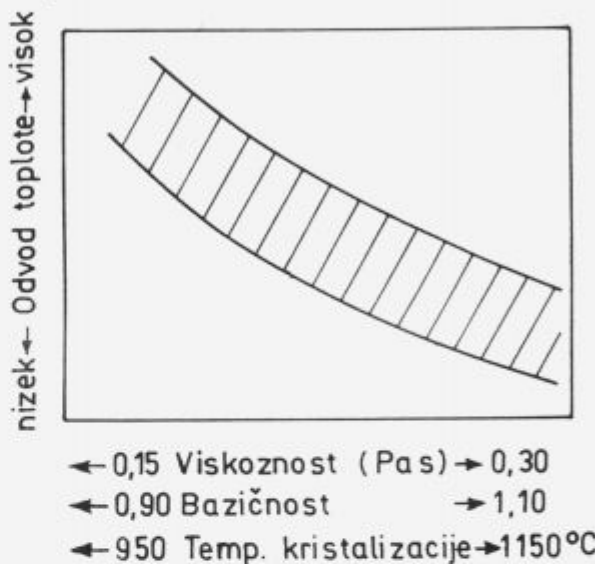
Figure 2. Thickness of the liquid slag phase.

2.4 Infiltracija žilindre v špranjo med žilo in kokilo

Kot je že omenjeno, je to ključni proces, kjer med gibanjem kokile navzdol tekočo žilindro potegne v nastalo zračno špranjo, med gibanjem navzgor pa se špranja zapre, ko jeklo potisne vrh meniskusa proti kokili in s tem prepreči, da bi žilindro potisnilo nazaj ven. Pri tem procesu je zaželeno, da ima žilindra povečano tekočnost (nizka viskoznost), kar dovoljuje učinkovitejšo zapolnitev zračne špranje.

2.5 Mazanje žile in kontrola prehoda toplote

Ko žilindra pride v zračno špranjo, tvori film, ki maže žilo in preprečuje direktne stike med žilo in kokilo. Ta film je sestavljen iz tekoče in trdne žilindrne faze in ima tudi nalogo, da zagotavlja homogen prehod toplote od žile na kokilo. Znano je, da je odvod toplote bolj učinkovit skozi tekočo žilindrno fazo kot skozi trdno. Zato je ugodnejše, če je temperatura kristalizacije in viskoznost nižja (slika 3). To pa je pri vseh uporabljenih livnih praških razen pri livnem prašku B. Prkličnih meritev prehoda toplote nismo uspeli meriti, ker nimamo opreme. To bo mogoče, ko bodo instalirani termoelementi v kokili, ki nam bodo dali podatke o temperaturah na stenah kokile.



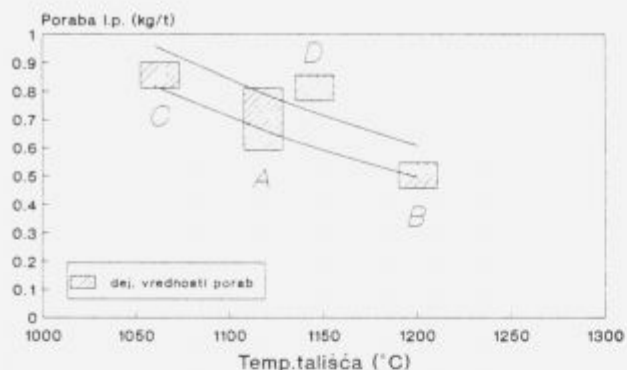
Slika 3. Odvisnost odvoda toplote od lastnosti livnega praška.
Figure 3. Relation between the heat removal and the casting flux properties.

2.6 Poraba livnih praškov

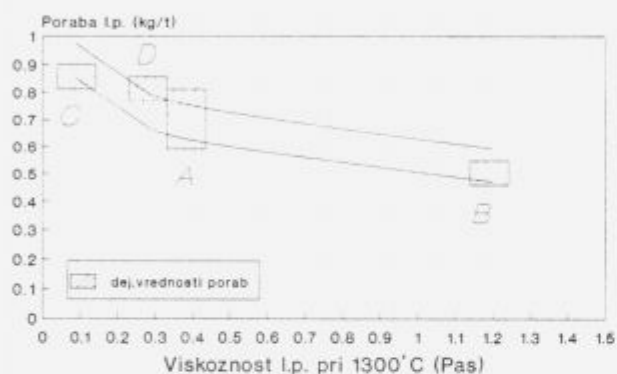
Za doseganje optimalnega učinka praška ali granulata je pomemben dejavnik tudi poraba livnega praška. Načeloma se poraba giblje med 0.5 in 0.7 kg/t vlitega jekla. Odvisna je tudi od hitrosti vlivanja in sicer s povečanjem hitrosti pada in obratno. Premajhna poraba lahko privede do pomanjkanja tekoče žilindrne faze in s tem do lokalnega stika med žilo in kokilo. Prav tako poraba ne sme presegati določene meje, ker to lahko pripelje do vključkov na in pod površino slabov. Na porabo imata največji vpliv viskoznost in temperatura tališča livnega praška. Z večanjem teh dveh lastnosti poraba praška pada, kar je razvidno iz slike 4 in 5, kjer so v graf odnosa temperatura tališča-poraba in viskoznost-poraba vnešene tudi dejanske porabe za uporabljene štiri livne praške.

2.7 Kvaliteta površine

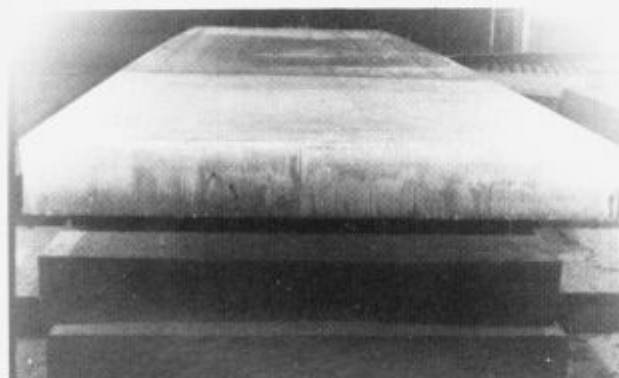
Kot smo poudarili že na začetku, je kvaliteta površine glavni pokazatelj ustreznosti tako uporabljenega livnega praška, kakor tudi ostalih parametrov vlivanja. Na slikah 6 in 7 je prikazana površina dosežena z uporabo livnega praška A in D, ki je zadovoljiva. Na sliki 8 je površina slaba dosežena z uporabo praška C z lokalnimi poglobitvami (napakami).



Slika 4. Vpliv temp. tališča na porabo livnega praška.
Figure 4. Influence of the melting point on the consumption of casting flux.



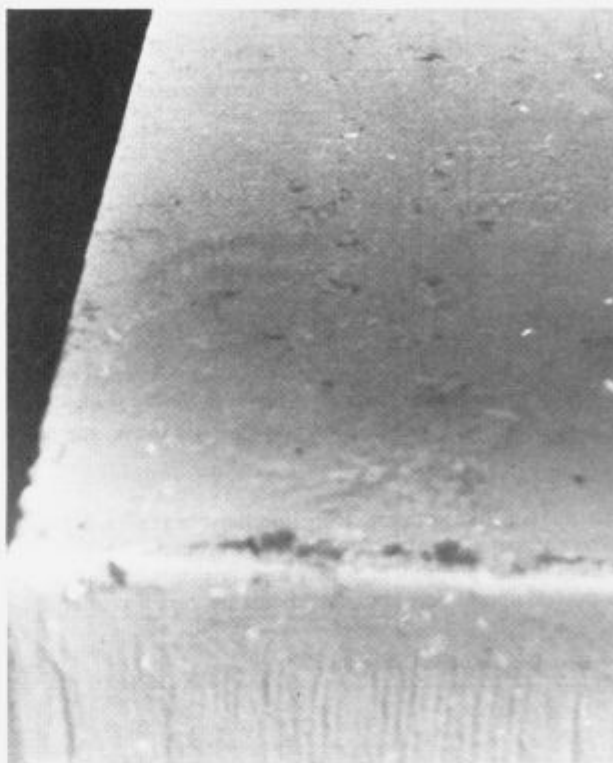
Slika 5. Vpliv viskoznosti na porabo livnega praška.
Figure 5. Influence of the viscosity on the consumption of casting flux.



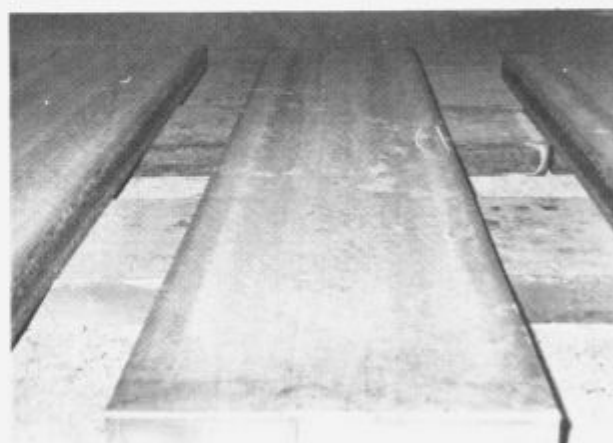
Slika 6. Površina slaba ob uporabi livnega praška A.
Figure 6. Slab surface after applying the casting flux A.

3 Zaključki

Med prašnatimi livnimi praški je A ustrežnejši kot B. Ker težimo danes k homognejšim granuliranim livnim praškom, sta bila uporabljena tudi dva granulirana praška, kjer je pri D nekoliko lepša površina kot pri C. Pričakujemo še boljše rezultate pri granuliranem livnem prašku, ki pa ga še nismo preizkusili.



Slika 7. Površina slaba ob uporabi livnega praška D.
Figure 7. Slab surface after applying the casting flux D.



Slika 8. Površina slaba ob uporabi livnega praška C.
Figure 8. Slab surface after applying the casting flux C.

4 Literatura

- J. Sardemann, H. Schrewe: The influence of casting powder on the formation of cracks in continuous slab casting, Steelmaking Conference, April 1991.
- J. Krajcar: Livni prah II, Ispitivanje delovanja praha pri lijevanju čelika, Metalurgija 29(1990)1, s. 23-29.
- J. Krajcar: Livni prah III, Izbor i primjena praha za kontinuirano lijevanje čelika, Metalurgija 29 (1990) 4, s. 97-102.
- K.C. Mills: An overview of ECSC-funded research on casting powders, 1st European Conference on continuous hbcasting, 9/1991, s. 1.59-1.71.
- Stollberg GMBH: Giesspulver für das Giessen von peritektischen Stählen mit höheren Giessgeschwindigkeiten.

Vpliv sistema VVS na procese v EOP

Influence of the VVS System on the processes in EAF

S. Kanalec, Železarna Jesenice, Jeklarna Bela

VVS sistem je indirektni način premešavanja taline skozi dno peči. Zaradi svoje izvirne zasnove ima specifičen vpliv na procese v EOP. Zelo pomemben je njegov vpliv na metalurške reakcije in na ekonomiko dela EOP.

Ključne besede: premešavanje skozi dno

VVS is an indirect system of stirring the molten steel through the furnace bottom. Its original design means a special influence on metallurgical processes in EAF. Application of this system makes the EAF more effective.

Key words: bottom stirring

1 Uvod

Sistem VVS (Veitscher-Veneto-Spülsystem) je predstavnik indirektnega načina premešavanja taline skozi dno peči. Element, skozi katerega vpihujemo argon ali dušik, je nameščen v naphanem delu dna peči, tako da plin za premešavanje prehaja skozi pore dna v talino. Število vgrajenih elementov (1 do 3) je odvisno od velikosti peči, zagotavljati pa mora premešavanje čim večjega volumna taline. Vizualno je premešavanje skoraj nevidno, kajti žindra na površini je dokaj mirna. Osnovni vzrok temu je nekonzentrirano prehajanje plinskih mehurčkov skozi talino na veliki površinski enoti. **Slika 1** prikazuje vgrajen element pred izdelavo dna peči.

2 Vpliv na metalurške reakcije

2.1 Razfosforenje

Eden bistvenih procesov, ki potekajo v EOP je razfosforenje. Ob vseh optimalnih pogojih lahko pospešimo reakcije razfosforenja s povečanjem kontaktne površine med žindro in talino, oziroma, če zagotovimo transport taline bogatejše na fosforju proti žindri. Na **sliki 2** je prikazan vpliv sistema VVS na razfosforenje. Dobro je vidno znižanje porabe apna pri šaržah, ki smo jih med izdelavo v peči premešavali. Vzrok za tako majhno razliko tiči v dejstvu, da med mešanjem taline v peči skoraj ni opaziti gibanja žindre. Tok plinskih mehurčkov ni koncentriran in zato ne povzroči občutnejšega mešanja taline z žindro. Ob tem velja poudariti, da smo s pretoki plina skozi dno peči omejeni. Veliki pretoki plina bi utegnili poškodovati zas-intrano skorjo dna in s tem bi se pojavila velika nevarnost prodora.

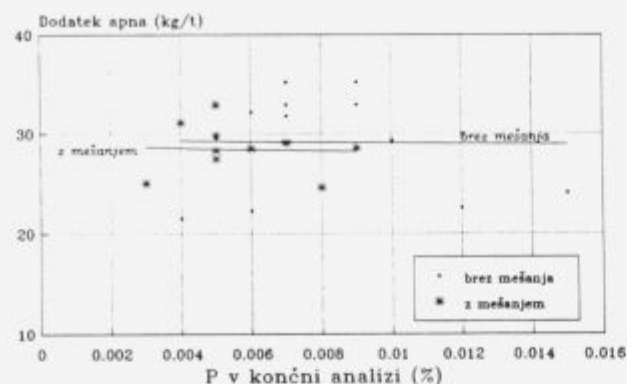
2.2 Koncentracija FeO v žindri

Ob analizi žindre smo opazili, da je koncentracija FeO v žindrah kjer smo talino premešavali, bistveno nižja kot pri šaržah, kjer premešavanja nismo uporabljali. Na **sliki 3** je prikazan odnos med koncentracijo FeO v žindri in ogljikom v talini, v odvisnosti od uporabe ali neuporabe mešanja taline. V vseh primerih smo delali s penečimi žindrami, količine vpihanega koksa za penjenje so bile v vseh primerih

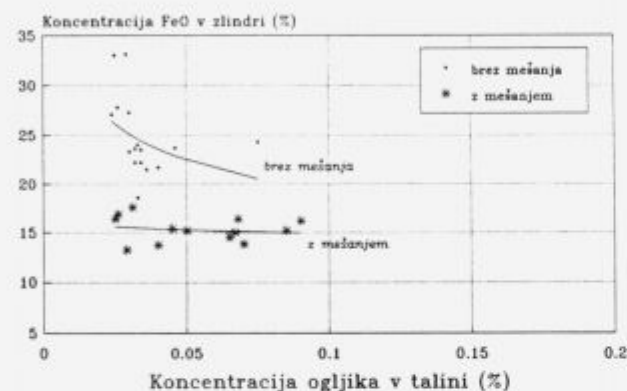


Slika 1. VVS element pred phanjem dna peči.
Figure 1. Position of the VVS stirring element before bottom ramming.

enake. Vsi analizi podatki se nanašajo na končno stanje šarže. Zanimiv je potek krivulje, ki predstavlja primere, ko smo talino premešavali. Vsebnost FeO v žindri skorajda ni odvisna od koncentracije ogljika v talini. Vzrok je v homogenizaciji jeklene kopeli, ki je posledica premešavanja skozi dno peči. Znižana vsebnost FeO v žindri pa nam posredno kaže na večji izplen vložka.



Slika 2. Vpliv premešavanja na razfosforenje.
Figure 2. Influence of stirring on the dephosphorization.



Slika 3. Odnos med FeO v žljndri in C v talini.
Figure 3. Relation between the conc. of FeO in slag and carbon in steel.

2.3 Legiranje v peč

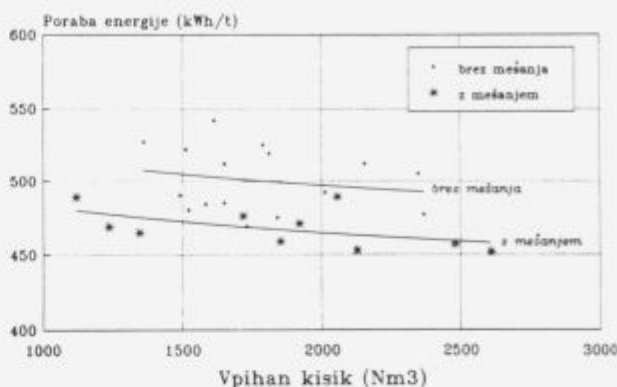
Med opazovanjem sistema VVS smo izdelali tudi nekaj šarž, ki so bile legirane z večjimi količinami FeCr v peč. Legiranje je bilo uspešno in to predvsem v smislu visokih izkoristkov in hitrega raztapljanja dodanih legur, ki se niso lepile v testastem stanju na dno peči. Pri izdelavi nerjavnih jekel smo uspeli tudi po večjem številu izdelanih šarž ohraniti peč čisto, brez nasadlin. Izvedene so bile meritve temperature taline v različnih conah peči, kolikor je to seveda mogoče. Prišli smo do spoznanja, da je talina zelo homogena tudi v temperaturnem smislu, tako da lahko upravičeno sklepamo, da sistem VVS prispeva tudi k delnemu odpravljanju hladnih mest v EOP.

3 Vpliv sistema VVS na ekonomiko peči

3.1 Poraba električne energije

Že dalj časa imamo namen, da bi z eksotermnimi reakcijami v kovinski kopeli nadomestili del potrebne električne energije, ki jo moramo dovesti v peč. Zato smo skušali povečati količine vpihanega kisika. Slika 4 prikazuje vpliv vpihanega kisika na zmanjšanje porabe električne energije. Šarže, ki niso bile premešavane, sledijo zakonitosti, da povečanje vpihanega kisika prispeva k znižanju porabe električne energije. Ob uporabi sistema VVS pa se specifične porabe električne energije še dodatno znižajo za približno 30 kWh/t. Vzroka za to sta:

- povečana temperaturna homogenost taline in s tem skrajšanje potrebnega časa za dosego željene temperature po celotnem volumnu kopeli,
- povečana kemijska homogenost, ki zagotavlja konstantno hitrost kemičnih reakcij v kovinski kopeli.



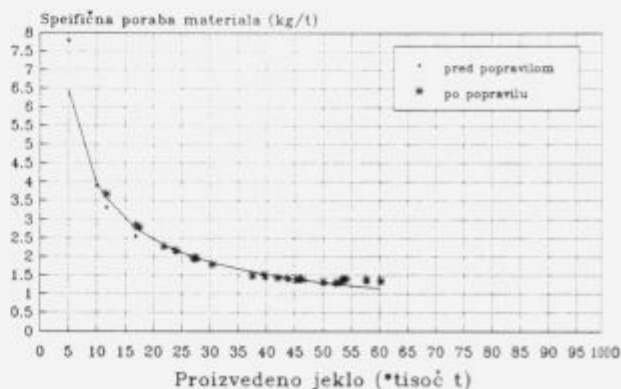
Slika 4. Odnos med porabo energije in vpihanim kisikom.
Figure 4. Relation between the energy consumption and the oxygen blow.

3.2 Čas med prebodom

Dobavitelj VVS sistema, firma Veitscher-Magnesitwerke, v dokumentaciji navaja, da uporaba premešavanja taline skozi dno peči povzroči skrajšanje časa med prebodom za 4 do 6 minut. Na žalost so nas razmere prisilile v močno diskontinuuirno obratovanje, tako da ni bilo mogoče ugotovljati vpliva sistema VVS na skrajšanje časa med prebodom. Nedvomno pa je to možno dokazati pri kontinuirnem obratovanju jeklarne.

3.3 Dno peči

Ker je sistem VVS indirektni sistem premešavanja taline, je naphano dno izpostavljeno mnogim škodljivim vplivom. Plin za premešavanje si namreč sam išče pot skozi naphano dno proti talini. Zato dobavitelj predpisuje material za izdelavo dna peči. Ustrezna granulacijska sestava zagotavlja propustnost za plin, obenem pa preprečuje infiltracijo taline v naphano dno. Ob doslednem upoštevanju obratovalnih navodil nismo imeli nobenih težav z lokalnimi poškodbami naphane mase, pač pa je bila obraba dna kljub



Slika 5. Poraba materiala za popravilo dna peči.
Figure 5. Consumption of the material for the bottom repair.

prekinitvam dela in pogostemu hlajenju peči enakomerna. To je dobro vidno na **sliki 5**.

4 Zaključki

Vpliv sistema VVS na procese v EOP so:

- povečana kemična in temperaturna homogenost v peči
- intenziviranje kemičnih reakcij
- znižanje porabe energije
- ob kontinuirnem delu skrajšanje časa izdelave šarže
- enakomerna poraba ognjestalnih gradiv

- povečan izplen vložka
- nepredrt film žindre in s tem zaščita taline

5 Literatura

- ¹ E. Hoffken in sod.: Bottom stirring in the electric arc furnace by introduction of inert gases, *Stahl und Eisen*, 1989, s. 83/88
- ² J. Cipolla in sod.: Experience of inert gas stirring in the EAF at Armco Butler, *EAF Conf. Proceedings*, Dallas 1990
- ³ M. Torkar, J. Lamut: Racionalizacija in optimiranje proizvodnje v Jeklarni Bela, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 26, 1992, št. 1–2, s. 23/29

Vpliv dodatka ZrO_2 na korozijsko obstojnost Nd-Dy-Fe-B magnetov

The Influence of ZrO_2 Addition on the Corrosion Resistance of Nd-Dy-Fe-B Magnets

S. Beseničar, J. Holc, G. Dražič, *Institut "Jožef Stefan", Univerza v Ljubljani, Jamova 39, 61000 Ljubljana*

B. Saje, *Iskra Magneti, Stegne 39, 61000 Ljubljana*

Trajni magneti na osnovi spojin redkih zemelj, železa in bora so zaradi vsebnosti elementarnih redkih zemelj korozijsko neobstojni, kar je poleg nizke Curie-jeve temperature njihova glavna pomanjkljivost. Korozijsko obstojnost teh materialov je mogoče izboljšati z različnimi kovinskimi ali plastičnimi prevlekami, delno pa tudi z dodatki refraktarnih elementov.

Pri raziskovanju vpliva majhnih količin dodanega ZrO_2 na obstojnost Nd-Dy-Fe-B magnetov pri agresivnih pogojih smo ugotovili pozitiven vpliv tega dodatka. Prost Nd reducira ZrO_2 , nastane nova boridna faza ZrB_2 , ki pri sintranju zavira rast zrn in s tem pozitivno vpliva na magnetne lastnosti — predvsem se zviša koercitivna sila. Zaradi manjše vsebnosti prostega Nd na mejah med zrni se njihova občutljivost občutno zmanjša in medtem, ko je po korozijskem testu prirastek k teži pri nedopiranih vzorcih 0.03%, je pri vzorcih s cirkonom zanemarljiv (0.005%). Mikrostrukturalne preiskave z elektronskim mikroskopom in EDS analiza so pokazale, da se korozijski produkti pri obeh različnih vzorcih razlikujejo, ter da je korozija nedopiranih vzorcev globinska, pri dopiranih vzorcih pa poteka le na površini.

Ključne besede: Nd-Dy-Fe-B magneti, korozija

The positive influence of ZrO_2 addition on the corrosion resistance of Nd-Dy-Fe-B magnets was established. The improvement was attributed to microstructural changes. The phase composition was analysed and besides known phases, an additional Zr boride phase was found. ZrO_2 reacts with Nd from the Nd-rich phase, and forms Nd_2O_3 and boride phase, which suppresses the grain growth of hard magnetic phase to great extent. The presence of free Nd in the Nd-rich phase is diminished and the sensitivity of the grain boundaries decreased. Based on the corrosion test, samples with ZrO_2 addition showed much better resistance (factor 10) against the corrosion process than samples without an additive. The morphology of the reaction products of both samples, analysed by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis (EDX) is different as well as EDX spectra.

Key words: Nd-Dy-Fe-B magnets, corrosion

1 Uvod

Poleg nizke Curie-jeve temperature, ki je okrog $300^\circ C$ in omejuje uporabo NdFeB magnetov pri aplikacijah, kjer se magnet segreva, je slaba korozijska obstojnost druga glavna pomanjkljivost teh materialov. Korozija, s tem da spremeni strukturo mej med zrni, direktno vpliva na koercitivnost. Korozija deluje s površine v notranost materiala, kar pomeni, da se bodo magnetne lastnosti mnogo hitreje poslabšale. Še posebej zato, ker je večina visoko koercitivnih magnetov tam, kjer se uporabljajo, zelo tankih in je torej razmerje površina volumno veliko.

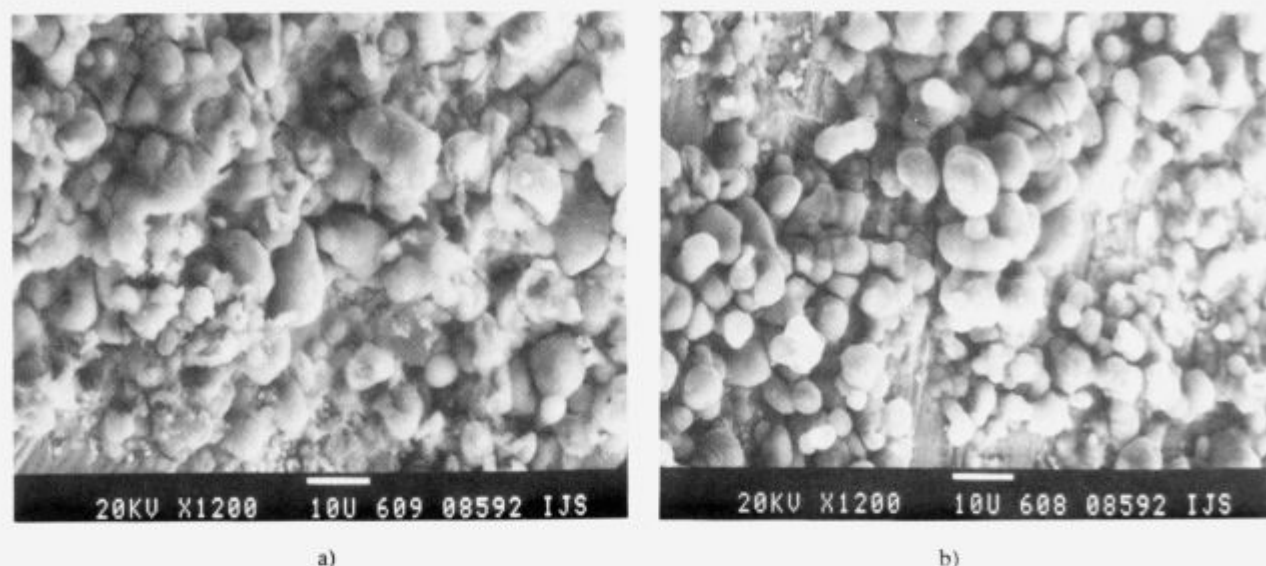
Številni strokovnjaki so se ukvarjali s problemom, kako to korozijsko obstojnost povečati in poleg različnih zaščitnih prevlek (organskih in anorganskih) so skušali povečati odpornost osnovnega materiala tudi z različnimi dodatki. Najboljši rezultati so bili doseženi z dodatki refraktarnih elementov (V, Mo, Zr), ki ne samo da izboljšajo korozijsko

obstojnost, temveč do določene mere izboljšajo tudi koercitivnost zaradi vpliva na razvoj mikrostrukture^{1,2}. Izboljšano korozijsko obstojnost je mogoče doseči tudi z dodatkom Co, kar pa iz ekonomskih razlogov ni smiselno. Najpogosteje se še vedno uporabljajo prekritja z epoksi smolami ali pa se NdFeB magneti zaščitijo s tankimi plastmi Ni^3 .

Pri našem delu smo reševali problem zaščite NdFeB magnetov na dva načina. Iskali smo najprimernejši način prekrivanja vzorcev s tankimi prevlekami različnih kovin in organskih premazov, poleg tega pa smo študirali tudi vpliv dodatka ZrO_2 na povečanje korozijske obstojnosti magnetov, izpostavljenih agresivnim pogojem.

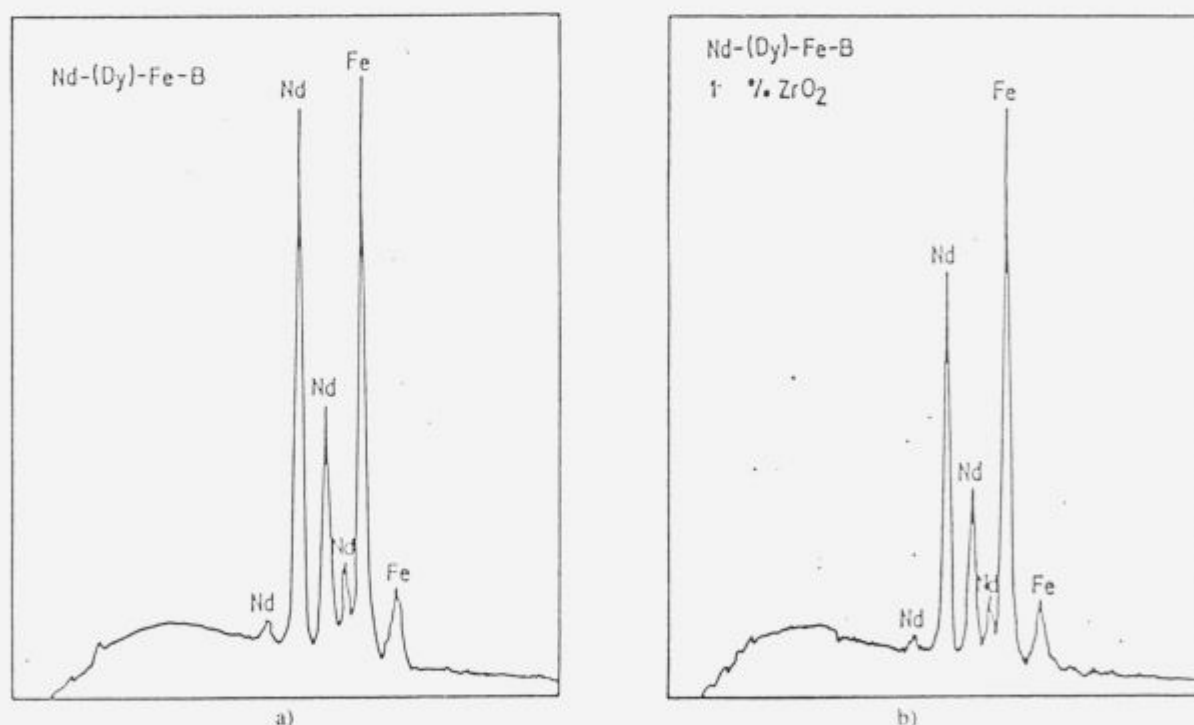
2 Eksperimentalno delo

Že predhodne raziskave so pokazale, da dodatek ZrO_2 ugodno vpliva na magnetne lastnosti in sicer predvsem na koercitivnost NdFeB magnetov. Kot najprimernejša



Slika 1. SEM posnetka površin NdFeB vzorcev: a) brez ZrO_2 b) z dodatkom ZrO_2

Figure 1. SEM image of the surface of the samples: a) without zirconia addition b) with zirconia addition



Slika 2. EDX spektra korozijskih produktov NdFeB vzorcev: a) brez ZrO_2 b) z dodatkom ZrO_2

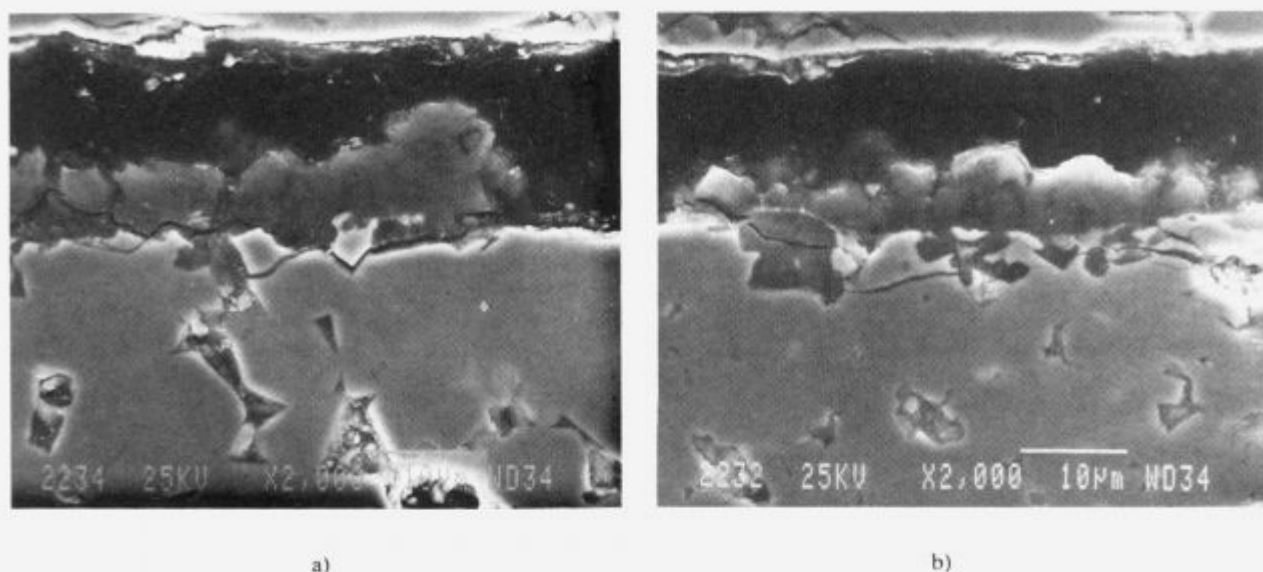
Figure 2. EDX spectra of the corrosion products of the samples: a) without zirconia addition b) with zirconia addition

količina tega dodatka je bila na podlagi rezultatov magnetnih meritev izbrana vsebnost 1 ut.%⁴.

Vzorci smo pripravljali po standardnem postopku⁴ s pretaljevanjem izhodnih zlitin v elektro obločni peči in kasnejšo homogenizacijo. Po predhodnem hidrogeniranju smo zlitino mleli v attritor mlinu do povprečne velikosti delcev $d_{FSSS} = 3.5 \mu m$. Cirkon oksid smo dodali pred mletjem zaradi boljše homogenizacije. Prahove smo izostatsko stisnili po predhodnem usmerjanju v magnetnem polju jakosti

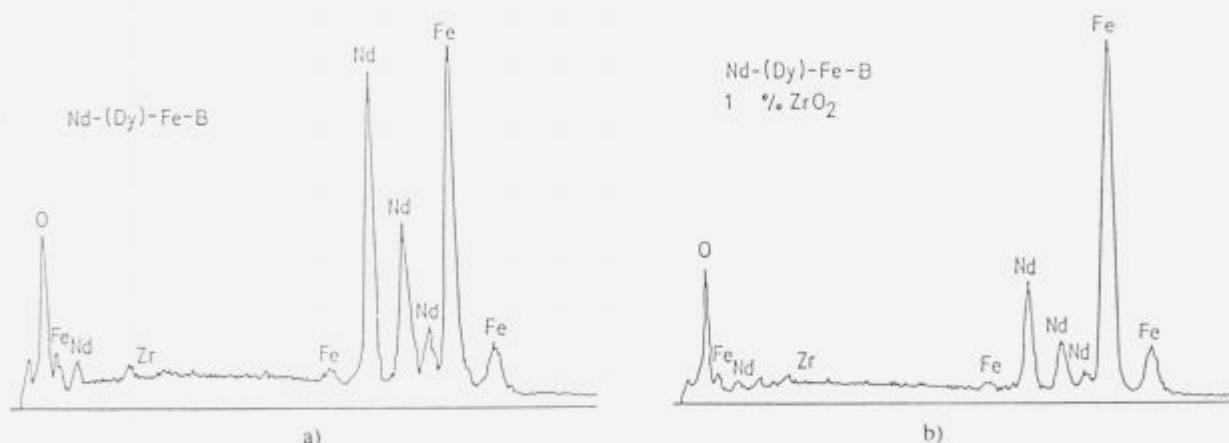
4 T. Sintrali smo jih v zaščitni atmosferi pri 1080°C 1 uro ter jih s temperature sintranja zakalili brez predhodne termične obdelave. Vzorce smo nato za en mesec izpostavili agresivnim pogojem 87% vlažnosti pri sobni temperaturi. Pred in po tem poskusu smo jih tehtali in določili prirastek teže. Vzorce smo nato opazovali pod elektronskim mikroskopom ter kvalitativno analizirali korozijske produkte.

Vzorci brez dodanega ZrO_2 smo zaščitili s tanko plastjo nitro laka ali pa z galvanjsko prevleko Ni, Cu/Ni in Ni



Slika 3. SEM posnetka presekov NdFeB vzorcev: a) brez ZrO_2 b) z dodatkom ZrO_2

Figure 3. SEM image of the cross section of the samples: a) without zirconia addition b) with zirconia addition



Slika 4. EDX spektra korozijskih produktov na površini NdFeB vzorcev: a) brez ZrO_2 b) z dodatkom ZrO_2

Figure 4. EDX spectra of the corrosion products on the surface of the samples: a) without zirconia addition b) with zirconia addition

po predhodnem kemijskem nikljanju. Vse vzorce smo izpostavili agresivnim pogojem, tako kot dopirane vzorce, ter po koncu poskusa merili prirastek teže.

3 Rezultati in diskusija

Prirastek teže vzorcev po 720 urah, ko so bili ti izpostavljeni agresivnim pogojem 87% vlažnosti, je bil pri vzorcih z dodatkom cirkon oksida zanemarljiv (0.005%), pri vzorcih brez dodatka ZrO_2 pa 0.03%. Morfologija reakcijskih produktov se je razlikovala, prav tako tudi spektri posneti z EDS. Na sliki 1 sta SEM posnetka površin obeh vzorcev, na sliki 2 pa spektra reakcijskih produktov. Razmerje pikov Fe/Nd je v primeru, ko je vzorcem dodan cirkon oksid večje, kot pri vzorcih brez dodatka. Iz tega lahko sklepamo, da je v primeru dopiranih vzorcev manj prostega Nd, ki je bil izpostavljen koroziji. Prejšnje preiskave so pokazale, da pri vzorcih, dopiranih z ZrO_2 , nastane nova s cirkonom bogata faza, ZrB_2 , ki ovira rast zm trdomagnetne faze⁵.

Sklepamo, da prost Nd reducira ZrO_2 , nastane ZrB_2 in Nd_2O_3 . Meje med zrnji so manj občutljive kot v primeru nedopiranih vzorcev in so korozijski produkti pretežno na osnovi Fe in manj Nd. Pri pregledovanju poliranih površin presekov obeh vzorcev smo opazili zelo pomembno razliko pri poteku korozije obeh vzorcev. Pri vzorcih brez dodatka se korozija širi naprej v globino vzorca po mejah med zrnji, pri vzorcih z dodanim ZrO_2 pa ostaja le na površini. Slika 3 prikazuje SEM posnetka obeh površin presekov vzorcev, slika 4 pa spektre analiziranih korozijskih produktov. Razlika v razmerju pikov Fe/Nd je pri obeh vzorcih še bolj očitna.

Pri iskanju primerne površinske zaščite smo poiskovali najprej z galvanskim nanašanjem samo Ni in sicer smo z analizo tujega vzorca (VAC) ugotovili, da je zaščiten z 20–30 μm plastjo Ni. Izkazalo se je, da tako nanešena plast ni dovolj kvalitetna, da torej ta način ni bil primeren. V nadaljevanju smo poiskovali s Cu/Ni prevleko, ki je bila sicer kvalitetnejša, vendar še vedno mestoma porozna ali celo

slabo adhezivna. Po predhodnem kemijskem nanašanju Ni in šele kasneje galvanskem, pa je bila zaščitna plast dovolj kvalitetna. Vzorci so še vedno izpostavljeni korozijskim testom, ker po 720 urah ni bilo mogoče izmeriti nobenega prirastka teže. Ti testi bodo šele po daljšem času lahko pokazali, ali je prevleka res dovolj odporna. Vse prevleke, tako organske kot kovinske, so ali porozne ali mestoma poškodovane, kar po daljšem času uporabe magneta prav tako povzroči padec njihove kvalitete. Najprimernejša bi bila kombinacija prvega načina zaščite, to je z dodatkom ZrO_2 , ki preprečuje oziroma močno upočasni napredovanje korozije po mejah med zrnji in tanke zaščitne plasti Ni, nanešene najprej kemijsko in nato galvansko.

4 Sklepi

Z dodatkom cirkon oksida smo zmanjšali občutljivost Nd-FeB magnetov na agresivne korozijske pogoje za faktor 10. Ugotovili smo, da ta dodatek zavira potek korozije v globino vzorcev.

Ugotovili smo, da je najprimernejša površinska zaščita galvanska zaščita s tanko plastjo Ni po predhodnem kemijskem nikljanju.

Za kvalitetno zaščito vzorcev bi bilo potrebno kombinirati oba načina.

5 Literatura

- ¹ P. Tenaud, F. Vial, M. Sagawa, IEEE Trans. Mag. MAG-26, (1990) 1930
- ² C.H. Alibert, CEAM, ed. Mitchel, Coey, Givord, Harris, Hanitsch, Elsevier Appl. Science (1989) 358
- ³ P. Campbell, The Global Business and Technical Outlook for NdFeB Magnets Markets, Gorham Advanced Materials Institute, Febr., 26-28, 1989
- ⁴ S. Beseničar, G. Dražič, B. Saje, J. Holc, Zbornik referatov SD-91 (1991) 137-143
- ⁵ S. Beseničar, J. Holc, G. Dražič, B. Saje, 7th Intern. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity of RE-TM Alloys, Canberra 1992

Vpliv vlage in nečistoč na kontaktne materiale, vgrajene v hermetično inkapsulirane sestavne dele

Examination of Moisture and Contamination Effects on the Contact Properties of Hermetic Sealed Professional Electronic Parts

L. Koller, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana, Slovenija*

M. Jenko, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana, Slovenija*

S. Spruk, D. Railič, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana, Slovenija*

Pri zanesljivosti delovanja elektronskih sestavnih delov imajo poleg drugih dejavnikov pomemben vpliv tudi kontaktne lastnosti. Pri vrsti hermetičnih relejev smo raziskali napake, opažene pri nizkih temperaturah in minimalni vzbujevalni napetosti tuljave. S plinsko kromatografsko analizo smo raziskali atmosfero v notranjosti hermetičnih relejev in proučevali izvore vlage v njej. Zanimal nas je vpliv vlage in raznih nečistoč na zanesljivost delovanja ter povišanje kontaktnih upornosti kontaktnega materiala v elektronskih sestavnih delih. S pomočjo plinske kromatografske analize in elektronske mikroskopije smo pojasnili vzroke odpovedi skupine relejev in povišanje kontaktnih upornosti elektronskih sestavnih delov.

Ključne besede: hermetični miniaturni elektromagnetni releji, kontaktni materiali

Contact properties of electronic parts have a great influence on their operating performances. Some defects detected on the series of hermetic sealed relays were examined at low temperatures and the minimal applied coil voltages. Gas chromatography was used to analyse the internal atmosphere and to find the humidity sources in it. Our main interest was devoted to the influence of moisture and impurities on the operating performances (and possible increase of contact resistance) of relays. Chromatographic and electron microscope analyses enabled to explain the breakdown of a series of relays and to discover the reason for substantial increase of the contact resistance.

Key words: hermetical miniature electromagnetic relays, contact materials

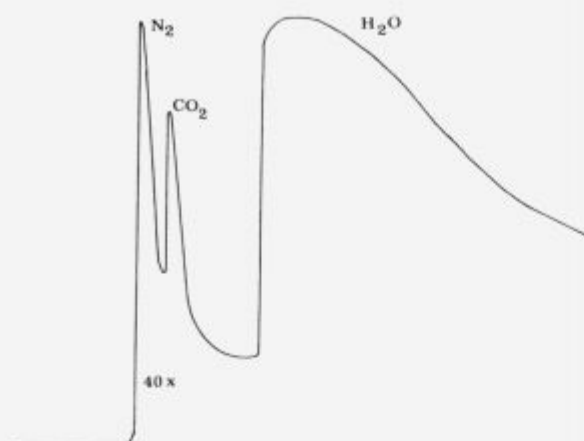
1 Uvod

Miniaturni elektromehanski releji so nevtralni, polarizirani, monostabilni elektromagnetni elementi za istosmerno vzbujanje. Služijo kot električni razklopni členi in so namenjeni uporabi v najtežjih razmerah delovanja. Glavne lastnosti omenjenih relejev so kovinsko ohišje, hermetična izvedba, velika odpornost na vibracije in udarce, neposredna montaža v tiskana vezja. Družina relejev je namenjena vgradnji v naprave, ki delujejo pod izjemno težkimi mehanskimi obremenitvami in klimatskimi pogoji. Pri tem morajo zanesljivo delovati in ohraniti vse nominalne tehnične karakteristike. Na zanesljivost delovanja profesionalnih miniaturnih hermetičnih relejev imajo poleg drugih dejavnikov pomemben vpliv kontaktne lastnosti^{1,2,3,4}. Namen raziskave je bil proučiti obnašanje kontaktov kontaktnih zlitin iz plemenitih kovin⁵ miniaturnih relejev pri posebnih razmerah delovanja. V tem sklopu smo obravnavali defekte delovanja relejev^{6,7} pri nizkih temperaturah in minimalni vzbujevalni napetosti tuljave. Raziskali smo atmosfero v notranjosti okrovov relejev s plinsko kromatografsko analizo⁸ in proučevali izvore vlage v atmosferi releja ter vpliv vlage na dolgotrajnost in zanesljivost delovanja. Študirali smo vzdržljivost in vzroke povečanja kontaktnih upornosti kontaktov pri nazivni obremenitvi po 10^5 preklonih. Študirali smo tudi vpliv nečistoč⁹ na zanesljivost ter povišanje kontaktnih upornosti relejev.

2 Eksperimentalni del in diskusija

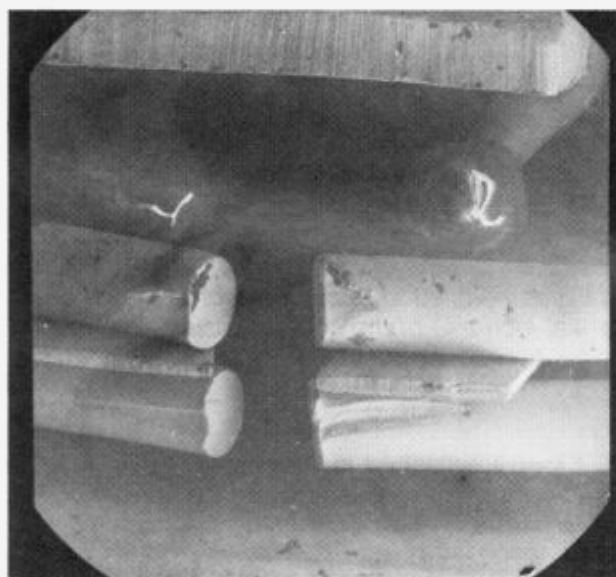
Pri preskušanju delovanja hermetičnih relejev pri zelo nizkih temperaturah (-55°C) smo ugotovili, da nekateri merjenci odpovedo pri prvem vzbujanju. Vzrok smo iskali v prisotnosti vlage v zaščitni atmosferi notranjosti hermetično zaprtega releja. Za preiskavo smo uporabili plinsko kromatografsko analizo. Izdelali smo posebno preskusno komoro z mehanizmom za dvojni preboj okrova preskušanelega releja. Metoda je destruktivna. Za analizo plinov v okrovu defektnih relejev smo uporabili plinski kromatograf Perkin Elmer F17 (nosilni plin argon) s kolono Chromosorb 102 s temperaturo 150°C in z detektorjem na ionizacijski preseki. Občutljivost za vodo je približno 10 ppm. Umeritev na vodo je bila v področju 100 ppm. Karakteristični kromatogram plina iz enega od defektnih relejev je prikazan na sliki 1.

Poleg vrha, ki ustreza vodi, je v kromatogramu opazen še vrh CO_2 ali neke organske spojine. Analiza nam je dala slutiti, da je vzrok za odpoved nekaterih vzorcev prisotnost vlage in organskih nečistoč v atmosferi znotraj okrova releja. Z dodatnimi preiskavami smo ugotovili, da je pretežni izvor organskih nečistoč izolacija navitja tuljave, za prisotnost vlage pa je kriva premala vakuumaska razplinjenost sestavnih delov pred inkapsulacijo.



Slika 1. Kromatogram atmosfere subminiaturnega hermetičnega releja s slabimi karakteristikami, posnet na Chromosorb 102, temperatura kolone 150°C, dušenje 40 ×, nosilni plin Ar, 20 l/min.

Figure 1. Chromatographic pattern of the atmosphere inside the subminiature hermetic relay with some bad characteristics. Chromosorb 102 column was used at 150°C, attenuation 40 ×, flux of Ar 20 l/min.



Slika 2. SR-1-24V, kontaktni del subminiaturnega releja po 7×10^5 preklonov, povečava 60 ×.

Figure 2. The contact section of the subminiature SR-1-24V relay after 7×10^5 operations, magnification 60 ×.

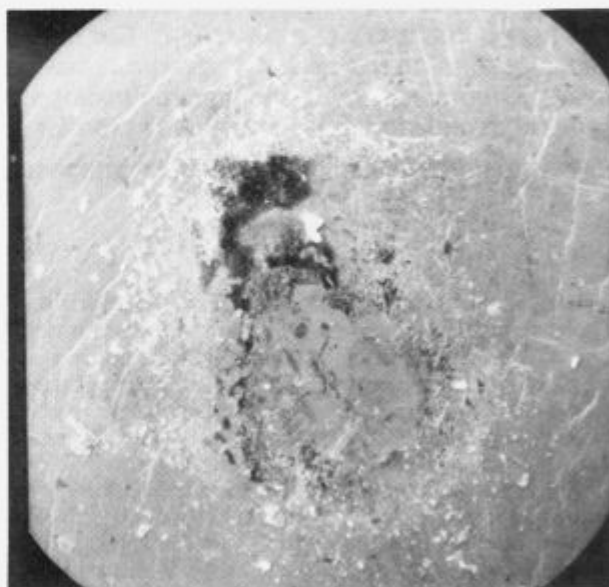
Študirali smo vzdržljivost kontaktov subminiaturnih relejev SR-1 pri nazivni uporovni obremenitvi z enosmerno napetostjo 28 V in tokom 1 A s preklapljanjem delovnih in mirovniških kontaktov. Rezultati kontaktne upornosti pri nazivni moči in 1×10^5 preklonov so bili med 80 mΩ in 120 mΩ. Pd-Ag kontaktne zlitine imajo odlične mehanske lastnosti z visoko trdoto, so pa električno slabše prevodne in so zato njihove kontaktne upornosti večje. Dva izmed relejev smo testirali še naprej. Vzdržala sta 7×10^5 preklonov. Zanimal nas je vzrok mehanskih odpovedi subminiaturnih relejev. Oba vzorca smo odprli. Na kontaktih ni bilo opaznih sprememb, opazili pa smo deformirano oviro in kotvo releja. Odprta vzorca smo slikali z elektronskim mikroskopom (sliki 2 in 3).



Slika 3. SR-1-24V po testu mehanske vzdržljivosti, ovira in kotva deformirani, povečava 470 ×.

Figure 3. SR-1-24V after the mechanic endurance test, stop and armature are deformed, magnification 470 ×.

Z elektronskim mikroskopom smo analizirali tudi nečistoče na kontaktnih mestih obeh odprtih vzorcev. Kontaktni mesti sta bili močno onesnaženi, kar vidimo na sliki 4 ter pripadajočem spektru (slika 5).

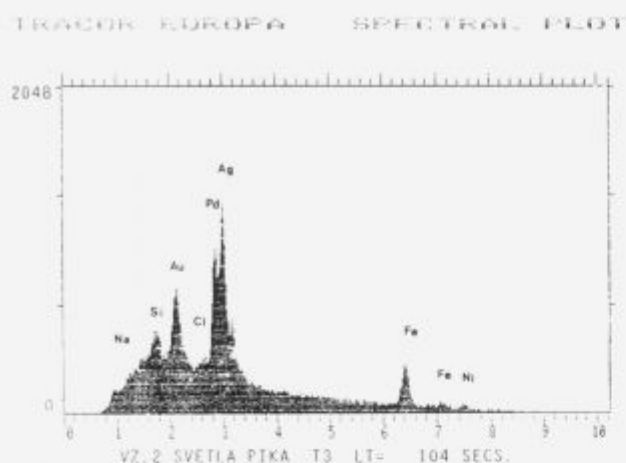


Slika 4. SR-1-24V, onesnaženo kontaktno mesto po 7×10^5 preklonov, povečava 300 ×.

Figure 4. SR-1-24V, the contaminated contact area after 7×10^5 operations, magnification 300 ×.

3 Zaključek

- Nizka kontaktna upornost je posebna zahteva za kvalitetne profesionalne releje. Proučevali smo vzroke povišanja kontaktne upornosti in odpovedi relejev pri ekstremnih pogojih okolja.



Slika 5. Spekter onesnaženega kontaktnega mesta po 7×10^5 preklonih.

Figure 5. Spectrum of the contaminated contact area after 7×10^5 operations.

- Pri študiju lastnosti kontaktov v odvisnosti od atmosfere v hermetičnem releju smo s plinsko kromatografijo odkrili vodno paro in organske nečistoče, katerih izvor je slabo razplinjeno in slabo posušeno navitje tuljave pred inkapsulacijo relejev.
- Pri študiju obrabe kontaktov pri nazivni moči (life test) smo z elektronsko analizo odkrili nečistoče, ki so vplivale na povišano kontaktno upornost. Deformacij na kontaktih nismo opazili.

- S skrajno čisto kontaktno površino kontaktnih zlitin plemenitih kovin in s polnjenjem notranjosti releja z inertnimi plini (npr. s suhim dušikom ali argonom), bi lahko zagotovili nizke kontaktne upornosti ter povečano zanesljivost profesionalnih hermetičnih relejev.

4 Literatura

- ¹ R. Tavzes, Raziskave tehnologije subminiaturnih relejev I. del, IEVT, Poročilo RSS, Ljubljana, 1979.
- ² M. Antler, M.H. Drozdowicz and C.A. Haque, Connector Contact Materials: Effect of Environment on Clad Palladium, Palladium-Silver Alloys, and Gold Electrodeposits, IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol., 4, 482-492 (1981).
- ³ R. Holm, Electric Contact Handbook, 4th Ed., New York, Springer Verlag, 1967.
- ⁴ M. Murko-Jezovšek, Raziskave lepljenja čistih kovin v ultravakuumu, IEVT, Poročilo RSS, Ljubljana, 1970.
- ⁵ F.H. Reid, W. Goldie, Gold Plating Technology, Electrochemical Publications Limited, 1974.
- ⁶ R. Tavzes, Raziskave tehnologije subminiaturnih relejev II. del, IEVT, Poročilo RSS, Ljubljana, 1980.
- ⁷ A.R. Ruolik, D.L. Ljubinskij, Tehnologija miniaturnih relejev, Leningrad Energoizdat, Leningrad 1982.
- ⁸ G.E. Bainlescu, V.A. Ilie, Stationary Phases in Gas Chromatography (International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 56), Pergamon Press, 1975.
- ⁹ M. Antler, Effect of Surface Contamination on Electric Contact Performances, Circuits and Devices Magazine, 3, 8 (1987).

Plazemsko čiščenje kovinskih površin

Discharge Cleaning of Metal Surfaces

M. Mozetič, M. Kveder, F. Breclj, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, SLO-61000 Ljubljana, Slovenia*

M. Drobnič, *Institut Jožef Stefan, Jamova 39, SLO-61000 Ljubljana, Slovenia*

Prikazujemo metodo za čiščenje kovinskih površin v nizkotlačni, šibko ionizirani plazmi. V vodikovi plazmi uspešno odstranimo s površin večine kovin kemijsko vezan kisik, klor in žveplo, ne da bi sicer poškodovali površino, spremenili kristalno strukturo površine ali spremenili lastnosti osnovnega materiala. Temperatura, pri kateri čiščenje hitro poteka, je odvisna od kemijskih lastnosti posamezne kovine, vendar je v vseh primerih sorazmerno nizka. Srebro lahko čistimo že pri 25° C, za železo in nerjavno jeklo pa je spodnja meja 400° C. Za odstranjevanje organskih nečistoč s površin je šibkoionizirana vodikova plazma manj primerna. V tem primeru je ugodneje uporabiti plazme oksidativnih plinov. V mnogih primerih dosežemo zadovoljiv učinek že tako, da v razelektritveno komoro vpuščamo zrak. V komori, kjer poteka čiščenje površin, lahko pri določenih kovinah na preprost in cenen način izvedemo tudi pasivizacijo površine tako, da površino obstreljujemo z nizkoenergetskimi dušikovimi in ogljikovimi ioni.

Ključne besede: plazemsko čiščenje, vodikova plazma, pasivizacija

Discharge cleaning of metal surfaces is described. By the use of a low pressure weakly ionized hydrogen plasma, chemically bonded oxygen, chlorine and sulphur are successfully removed without making any damage to the surface. Discharge cleaning of metal surfaces may be provided at different bulk temperatures, but it is generally lower than in the absence of plasma. Silver, for instance, is successfully cleaned at the temperature of 25° C, while iron or steel have to be heated up to 400° C. For removal of organic compounds from metal surfaces, weakly ionized hydrogen plasma is less successful. In this case, it is better to use plasmas of oxidative gases. Plasma cleaning is often effective enough if air is introduced into the discharge vessel. The same vessel may be used also for the passivation of some metal surfaces providing it is filled with other gas mixture to bombard the surface with energetic nitrogen or carbon ions.

Key words: discharge cleaning, hydrogen plasma, passivation

1 Uvod

Za čiščenje kovinskih površin uporabljamo razne kemijske in fizikalne metode. Za posamezne primere izberemo tisto, ki najbolj ustreza specifičnim zahtevam. Kadar npr. zaradi agresivnosti ne smemo uporabljati tekočih reagentov ali je oteženo naknadno temeljito spiranje, se odločimo za čiščenje pri visokih temperaturah. S pravilno izbiro atmosfere v komori, kjer poteka čiščenje, lahko v nekaterih primerih dosežemo izredno čistost površine. Znan primer je npr. prežarevanje kovinskih materialov v vlažnem vodiku. Vodik sam reagira z oksidnimi, vlaga pa z organskimi nečistočami. Žal ima omenjena metoda slabosti in omejitve. Med slabosti sodijo dolgi časi ohlajanja peči, visoki stroški za porabljeno energijo in razmeroma velika poraba plina. Popolnoma neuporabna pa postane ta metoda pri čiščenju površin kovinskih delov, ki so vgrajeni v izdelke, ki ne prenesejo pregrevanja pri visokih temperaturah. V takšnih primerih postane plazemsko čiščenje edina možnost, da bi dosegli željene visoke čistosti kovinskih površin.

2 Plazma

V nizkotlačnih plazmah prihaja pri trkih hitrih elektronov z molekulami plina do različnih fizikalnih in kemijskih pojavov, kot so ionizacija, disociacija, ekscitacija, tvorba

radikalov in različni tipi rekombinacij. Verjetnost za določeno reakcijo je odvisna predvsem od temperature elektronov in tlaka plina. Nekatere reakcije, ki potekajo v vodikovi plazmi, so prikazane v tabeli 1.

Iz tabele 1 je razvidno, da je disociacija molekul vodika v plazmi pogost pojav. Pri sobni temperaturi je atomarna oblika seveda termodinamsko neravnovesna, vendar pa je rekombinacija tipa $H + H \rightarrow H_2$ pri nizkih tlakih malo verjeten proces, zato lahko pri nizkotlačni vodikovi plazmi v splošnem pričakujemo razmeroma visoko stopnjo disociiranosti molekul. V navadnih plazemskih komorah zlahka dosežemo stopnjo disociiranosti nekaj odstotkov¹, z nekaterimi izboljšavami pa dosežemo tudi 50% disociiranost vodika².

Atomarni vodik je za razliko od molekularnega kemijsko izredno aktiven. Če poteka reakcija $H_2 + CuO \rightarrow H_2O + Cu$ z znatno verjetnostjo šele pri temperaturah, ki so višje od 450° C, pa poteka reakcija $2H + CuO \rightarrow H_2O + Cu$ že pri sobni temperaturi. Zaradi tega je uporaba plazme izredno učinkovita pri čiščenju kovinskih površin že pri nizkih temperaturah.

3 Nekateri primeri uporabe

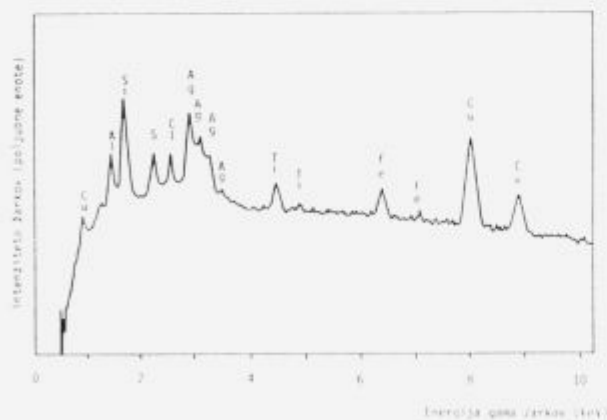
Za čiščenje površin različnih kovinskih predmetov v plazmi konstruiramo vakuumski sistem. Pri tem moramo biti po-

Tabela 1. Vrste reakcij v vodikovi plazmi

reakcija	energ. prag [eV]	max. presek [$\cdot 10^{-16}$ cm ²]	referenca
$H_2 + e \rightarrow H_2^+ + 2e$	15.4	1.1	1
$H_2 + e \rightarrow H^+ + H + 2e$	18.0	0.005	2
$H_2 + e \rightarrow H^+ + H^+ + 3e$	46	0.005	3
$H_2^+ + e \rightarrow H^+ + H + e$	12.4	3-16	4
$H_2 + e \rightarrow H + H + e$	8.5	0.6	5
$H_2^+ + e \rightarrow H + H$	0	100	6
$H + e \rightarrow H^+ + 2e$	13.5	0.65	7
$H + e \rightarrow H^*(2P) + e$	10.2	0.7	8
$H^+ + e \rightarrow H^+ + 2e$	3.3	15	9
$H_2 + e \rightarrow H_2^+ + e$	10.3	0.2	8

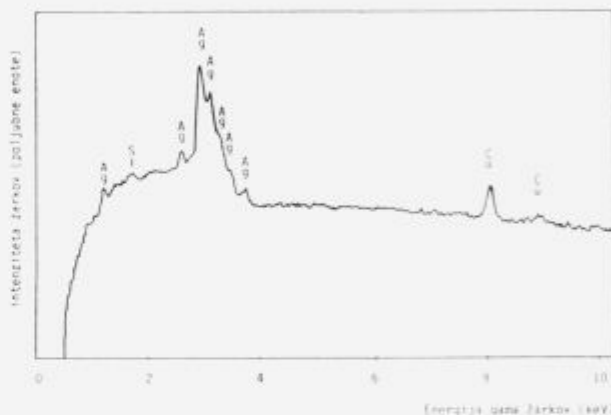
zorni predvsem na to, da reakcijski produkti ne poškodujejo sistema. Pri odstranjevanju kompleksnih nečistoč v vodikovi plazmi lahko pride namreč do tvorbe korozivnih in strupenih plinov, kot so HCl, H₂S, NH₃, ... Zato je ugodno, da je reakcijska komora steklena, takoj za njo pa montiramo past, ki je hlajena s tekočim dušikom, ki zamrzne škodljive produkte reakcij. Vakuumski sistem črpamo s pretočnimi črpalkami, ki dosežejo razmeroma velike črpalne hitrosti in končni tlak okoli 10^{-4} mbar. Idealna je kombinacija roots in rotacijske črpalke. Za generiranje plazme je najugodnejša uporaba robustnih RF generatorjev. Delovni tlak čistilnega plina je običajno med 10^{-2} mbar in 10^1 mbar.

Dolžina čiščenja je odvisna od vrste in debeline nečistoč, temperature vzorcev in parametrov plazme. Tanke plasti kovinskih oksidov lahko očistimo v vodikovi plazmi že v nekaj minutah³, bolj kompleksne nečistoče pa čistimo tudi več ur⁴. Kot primer odstranjevanja kompleksnih nečistoč si oglejmo čiščenje starinskih kovancev. Slika 1 prikazuje atomarno sestavo površine srebrnega kovanca iz preloma stoletja pred čiščenjem. Na površini imamo poleg kloridov in sulfidov še razne okside in organske snovi, ki pa jih s SEM analizo ne moremo določiti. Kovanec smo izpostavili plazmi vlažnega vodika za dve uri. Po čiščenju je dobil kovanec lep kovinski sijaj. SEM analiza površine kaže, da smo odstranili s površine večino klora in žvepla, ki sicer veljata za izredno trdoživi nečistoči.



Slika 1. SEM analiza površine srebrnega kovanca pred plazemskim čiščenjem.

Figure 1. SEM analyses of the surface of a silver coin before plasma cleaning.



Slika 2. SEM analiza površine srebrnega kovanca po plazemskem čiščenju.

Figure 2. SEM analyses of the surface of a silver coin after plasma cleaning.

Nekatere kovinske površine, predvsem železo, lahko v plazemski komori tudi delno zaščitimo pred kasnejšo korozijo⁵. Znan je postopek pasivacije površin z nitriranjem ali karboriranjem. Pri teh procesih obstrlejujejo kovinsko površino z ioni dušika ali ogljika, ki imajo tipično energijo reda 100 eV⁶. Energija pozitivnih ionov iz induktivno vezane RF plazme, ki dosežejo kovinsko površino, je sicer le reda velikosti 10 eV, vendar pa jo lahko povečamo tako, da na vzorec, ki ga čistimo, pritiskamo enosmerno napetost. V tem primeru seveda potrebujemo v plazmi še referenčno elektrodo. Gostoto ionov pa znatno povečamo z uporabo Penningovih zmesi plina (npr. helij z nekaj odstotki dušika).

4 Zaključki

Prikazali smo metodo za čiščenje kovinskih površin v nizkotlačni plazmi. Metoda je posebej uporabna za odstranjevanje tankih plasti različnih oksidov, kloridov, sulfidov in ogljikovodikov. V primeru, ko je potrebno očistiti tanko plast čistega kovinskega oksida, uporabimo vodikovo plazmo in postopek čiščenja običajno traja le nekaj minut, rezultat pa je v mnogih primerih molekularno čista površina. V primeru bolj kompleksnih nečistoč uporabimo različne pline. Najpogostejša je uporaba vlažnega vodika, saj v takšni plazmi dobimo poleg atomarnega vodika, ki odstranjuje okside, kloride, in sulfide še atomarni kisik, ki je izredno agresiven za ogljikovodike. Odstranjevanje takšnih

nečistoč je običajno dolgotrajnejši postopek. V plazemski komori, ki jo uporabljamo za čiščenje, lahko izvedemo tudi pasivizacijo nekaterih kovinskih površin z uporabo plazme, ki jo generiramo v dušiku in/ali metanu.

5 Literatura

- ¹ M. Drobnič, M. Mozetič, F. Brecej and M. Kveder, Proc. XX ICPIG 1, (1991), 313.
- ² F. Brecej, M. Mozetič, K. Zupan and M. Drobnič, Proc. 12 IVC, v tisku.
- ³ F. Brecej and M. Mozetič, Vacuum 40, (1990), 177.
- ⁴ V. Daniels, Studies in Conservation, 26, (1981), 45.
- ⁵ J.T. Tate and P.T. Smith, Phys. Rev., 39 (1932), 270.
- ⁶ H.F. Newhall, Phys. Rev., 62 (1942), 11.
- ⁷ W. Bleakney, Phys. Rev., 35 (1930), 1180.
- ⁸ E.V. Ivash, Phys. Rev., 112 (1958), 155.
- ⁹ L.A. Edelstein, Nature 182 (1958), 932.
- ¹⁰ E. Bauer and T.Y. Wu, Canad. J. Phys., 34 (1956), 1436.
- ¹¹ W.L. Fite and R.T. Brackman, Phys. Rev., 112 (1958), 1141.
- ¹² W.L. Fite and R.T. Brackman, Phys. Rev., 112 (1958), 1151.
- ¹³ S. Veprek, J.T. Elmer, C. Eckermann and M. Jurčik-Rajman, J. Electrochem. Soc., 31 (1986), 29.
- ¹⁴ H.V. Boenig, Plasma Science and Technology, Cornell University Press, London (1982), 271.

Določevanje izoterme izmenjave v sistemu naravni zeolit — raztopine kovin

Determination of the ion exchange isotherm for the system natural zeolit — metal solutions

M. Obal, S. Rozman, Rudarski inštitut Ljubljana

M. Kolenc, Montana Žalec

A. Osojnik, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije

V članku je podan izračun koordinat izoterm izmenjave ter faktorja separacije α , kot merila določitve selektivnosti izmenjevalca — naravnega zeolita, za prisotne kovinske ione v vodnih raztopinah. Uporabljene so bile raztopine dvovalentnega svinca in cinka v širokem koncentracijskem območju vhodnih koncentracij (100 do 200-krat presežena MDK za izpust v odvodnik). Vplivni parametri za izračun α , so bili poleg vhodne koncentracije na vstopu v kolono, še zadrževalni — kontaktni čas na stiku trdno-tekoče, zrnavost naravnega zeolita ter pH medija-raztopine kovinskih ionov.

Ključne besede: naravni zeoliti, kovinski ioni v vodnih raztopinah, ionska izmenjava, izoterma izmenjave.

The paper presents the calculation of the coordinates of ion-exchange isotherms and the separation factor α , as a measure for the selectivity of the ion-exchanger — natural zeolites. Synthetic solutions of bivalent metal ions (Pb^{2+} , Zn^{2+}) are used within wide initial concentrations of each metal (100 respectively 200-times overfulfilled maximum permissible concentration for discharge in the river). Other influential parameters such as initial concentration of metals, the retention time on the contact of solid-fluid phases, granulation of natural zeolites and pH of the medium — synthetic solutions of metals were also considered.

Key words: natural zeolites, metal ions in water solution, ion-exchange, isotherm of ion-exchange.

1 Uvod

Odpadne vode se glede na vsebnost prisotnih komponent, ki je za določen tip karakterističen, delijo v štiri osnovne tipe: industrijske, komunalne, kmetijske in ostalo. Zbiranje podatkov o količini in vrsti odpadnih voda v Sloveniji kaže, da večinski delež predstavljajo industrijske in komunalne odpadne vode.

V tehniki čiščenja odpadnih voda obstajata dva načina reševanja te problematike. Moderni in tudi dražji postopki, ki se uvajajo večinoma v razvitem svetu, temeljijo na procesno inženirskih in biotehnoloških procesih, ki zahtevajo kvalitetno opremo za vodenje in vzdrževanje čistilnih naprav. Za dežele v razvoju se običajno priporočajo in tudi izvajajo enostavnejši postopki čiščenja, z enostavno opremo.

Ne glede na izbiro vrste postopka čiščenja odpadne vode, je potrebno pred dimenzioniranjem čistilne naprave opraviti laboratorijske in polindustrijske poskuse. Le tako dobljeni podatki so lahko osnova za izdelavo projekta in zagotovilo za uspešno delovanje celotne čistilne naprave^{2,6}.

1.1 Mehanizem procesa ionske izmenjave

Glede na cilj uvedbe postopkov čiščenja industrijskih odpadnih voda, obremenjenih z ioni kovin (pridobivanje sekundarnih surovin ali izločanje v vodi suspendi-

ranih snovi), se uporabljajo mehanski, kemijski, fizikalno-kemijski in biološki postopki⁵.

Osnovni mehanizem ionske izmenjave, se kot postopek fizikalno-kemijskega čiščenja, uvršča med difuzijske procese. Za hitrost izmenjave v heterogenem sistemu ionski izmenjevalec-raztopina ionov, so vplivni parametri:

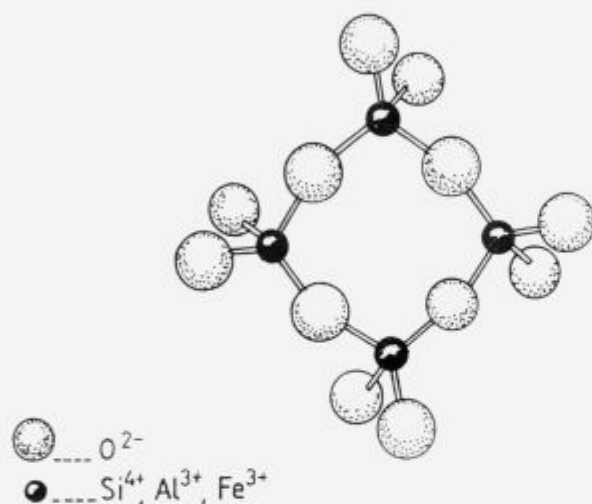
- Difuzija oz. transport ionov v "zunanji" raztopini, ki se jo pojmuje kot kvazi stacionarni proces v mirujočem tekočinskem filmu (Nernstov sloj), kot obdajajočem mediju okoli delca. To pomeni, da fluks skozi celoten film ni konstanten, temveč se spreminja in prilagaja spremembi mejnih pogojev. Teoretična razlaga difuzije v filmu ni enostavna, zaradi prisotnosti counter in co — ionov v tankem sloju "zunanje" raztopine. Upoštevati je tudi potrebno, da selektivnost kot funkcija stopnje izmenjave vpliva na porazdelitev izmenjalnih ionov na mejni ploskvi izmenjevalec — obdajajoči film.
- Difuzija oz. transport v notranji strukturi izmenjevalca. Različni izmenjalni ioni se izmenjujejo v takih koncentracijah in fluksih, da je v vsakem trenutku ohranjena električna nevtralnost (celotna sprememba nabojev je konstantna).
- Izmenjava ionov na vseh mestih funkcionalnih skupin izmenjevalca.

Hitrost izmenjave je v večji meri odvisna od difuzije in masnega prenosa skozi tekočinski film in v delcu izmenjevalca

samem, kot pa od kemične reakcije med ioni v raztopini in funkcionalnimi skupinami izmenjevalca^{4,7,9}.

1.2 Naravni zeoliti kot ionski izmenjevalci

Strukturno so naravni zeoliti hidratizirani alkalijski in zemljo alkalijski alumosilikati. Rešetka je sestavljena iz primarnih tetraederskih enot (SiO₄)⁴⁻, (AlO₄)⁵⁻ in tudi (FeO₄)⁵⁻, ki imajo skupne atome kisika. Tako se vsak od štirih kisikovih atomov veže na dva atoma silicija, kot (SiO₂)_n. Kot v vezi Si-O-Si se lahko spreminja. Sekundarne gradbene enote, sestavljene iz več tetraedrov, so prostorsko razporejene tako, da se Si⁴⁺ ali Al³⁺ oziroma Fe³⁺ nahajajo v vrhovih obročev (slika 1)^{8,9}.



Slika 1. Povezava štirih tetraedrov v obroč.
 Figure 1. Linking of four tetrahedra in a four-membered ring.

V primeru zamenjave silicija z aluminijem ali železom, je na razpolago en elektron manj za vezavo s štirimi kisikovimi atomi. Posledica je neravnotežje električnega naboja. Celotno strukturo električno nevtralizirajo kationi alkalij in zemljoalkalij (Ca, Mg, Na, K), ki niso trdno vezani v zeolitno ogrodje ter se zato lahko izmenjujejo z drugimi prisotnimi kationi v raztopini, s katero je zeolit v kontaktu. Ta sposobnost naravnega zeolita omogoča njegovo uporabo kot ionskega izmenjevalca v procesih čiščenja voda, s povišano vsebnostjo kationov kovin^{1,8,9}.

1.3 Kapaciteta in selektivnost izmenjevalcev

Tako za sintetične kot za izmenjevalce iz naravnih materialov, sta pomembni dve lastnosti:

1. kapaciteta:

Ionska izmenjalna kapaciteta je definirana kot število ekvivalentov izmenjalnega iona na enoto teže ali volumna izmenjevalca, v definirani ionski obliki. Pri naravnih zeolitih je ugotovljeno, da na vrednost izmenjalne kapacitete vpliva tudi razmerje Si : Al v kristalni rešetki. V primeru, da so vsi vplivni parametri pri eksperimentalnem delu nespremenjeni, velja pri nižjih vrednostih razmerja Si : Al, višja dosežena izmenjalna kapaciteta. Pri delu s kolonami, se namesto pojma izmenjalna, uporablja prebojna kapaciteta. To je tista količina ionov, ki se vežejo na izmenjevalec, do pojava sledov le teh v efluentu. Prebojna kapaciteta je vedno

nižja od celotne kapacitete, odvisna je od vrste faktorjev: oblike kolone, pretoka, velikosti delcev, itd^{3,8}.

2. selektivnost:

Različni izmenjevalci imajo do različnih ionov različno afiniteto, ki je odvisna od radija iona, njegove valence ter stopnje hidratacije. V primeru izmenjave z zeolitom, ki je v našem primeru pretežno klinoptilolit, prihaja do izmenjave natrijevih ionov, z v raztopini prisotnimi ioni kovin. Splošna enačba izmenjave v takem binarnem sistemu se lahko zapiše:

$$z_B R_{z_A} A^{z_A} + z_A B^{z_B} = z_A R_{z_B} B^{z_B} + z_B A^{z_A}$$

z_A, z_B valence izmenjalnih ionov A in B

Pri teoretičnih študijah je selektivnost izmenjevalca definirana s koeficientom selektivnosti K_A^B , ki vključuje tudi ionski naboj:

$$K_A^B = \frac{(c_B)_r^{z_A} \cdot (c_A)_s^{z_B}}{(c_A)_r^{z_B} \cdot (c_B)_s^{z_A}}$$

$(c_B)_r$ koncentracija iona B v izmenjevalcu
 $(c_B)_s$ koncentracija iona B v raztopini
 $(c_A)_r$ koncentracija iona A v izmenjevalcu
 $(c_A)_s$ koncentracija iona A v raztopini
 z_A, z_B naboj ionov

V praksi se za določanje selektivnosti izmenjevalca uporablja faktor separacije α :

$$\alpha = \frac{(c_B)_r \cdot (c_A)_s}{(c_A)_r \cdot (c_B)_s}$$

katerega vrednosti se določajo iz izoterme izmenjave (slika 2).

Na absciso je nanešen delež kationa B v raztopini, na ordinato delež kationa B v izmenjevalcu. Krivulja 1 predstavlja zaželjeno oziroma koristno ravnotežje, krivulja 2 neželjeno ravnotežje. Separacijski faktor α je za vsak določen pogoj (ravnotežje) podan z razmerjem površin A in B ter ni konstanta za celotno področje izoterme, ker po svoji definiciji vključuje koncentracije in ne aktivnosti.

Bistvo selektivnosti se ne da pojasniti le z značilnostmi strukture izmenjevalca. Selektivnost je odvisna tudi od narave posameznega iona, temperature in pritiska sistema, koncentracije topila, tipa funkcionalnih skupin in tudi od prisotnosti anionov — v primeru kationske izmenjave. Selektivnost izmenjevalca nam v praksi omogoča, da se izmenjujejo — izločajo iz raztopin le ioni določene vrste^{4,7,8,9}.

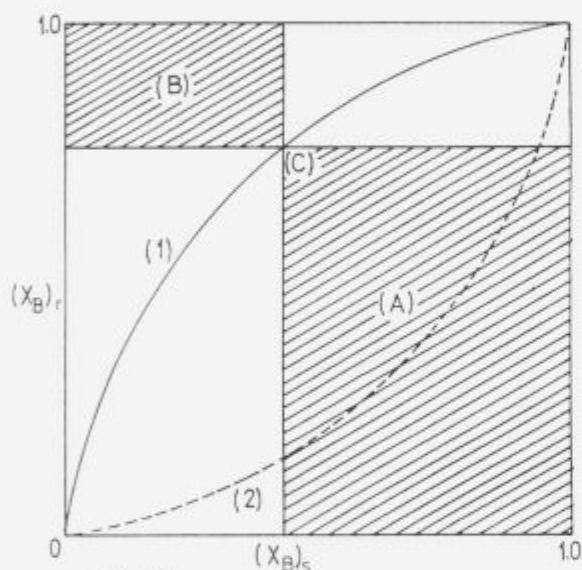
2 Potek raziskav in rezultati

Raziskali smo vpliv štirih parametrov na stopnjo sorpcije kovinskih ionov (Pb²⁺, Zn²⁺) ter s tem tudi na obliko izoterme izmenjave in na vrednost separacijskega faktorja α v sistemu naravni zeolit — raztopine kovin:

- vhodna koncentracija,
- pretočni oziroma kontaktni čas,
- zrnovitost naravnega zeolita,
- pH medija.

Tabela 1. Določanje izoterme izmenjave ter faktorja separacije α , koncentracijsko območje 0.1–100 mg Pb/l, zrnastost naravnega zeolita 2–5 mm, pretok 1.5 m³/h/m², pH medija < 7

Vhod			Izhod		Zeolit	x-os	y-os	A (1-x)y	B (1-y)x	α A/B
mg/l	meq/l	meq/l kg	mg/l	meq/l	meq/l kg					
0.1	0.0010	0.0012	0.010	0.0001	0.0011	0.001	0.900	0.899	8.69E-5	10 350
0.5	0.0048	0.0060	0.018	0.0002	0.0058	0.005	0.964	0.960	1.68E-4	5 728
0.7	0.0068	0.0084	0.022	0.0002	0.0082	0.007	0.969	0.962	2.06E-4	4 677
1	0.0097	0.0121	0.030	0.0003	0.0117	0.009	0.970	0.961	2.81E-4	3 420
4	0.0386	0.0483	0.060	0.0006	0.0475	0.038	0.985	0.948	5.71E-4	1 660
8	0.0772	0.0965	0.070	0.0007	0.0957	0.077	0.991	0.915	6.70E-4	1 366
10	0.0965	0.1207	0.080	0.0008	0.1197	0.096	0.992	0.897	7.67E-4	1 170
20	0.1931	0.2413	0.110	0.0011	0.2400	0.192	0.995	0.803	1.06E-3	760
30	0.2896	0.3620	0.150	0.0014	0.3602	0.289	0.995	0.708	1.44E-3	491
40	0.3861	0.4826	0.190	0.0018	0.4803	0.385	0.995	0.612	1.83E-3	335
50	0.4826	0.6033	0.210	0.0020	0.6007	0.482	0.996	0.516	2.02E-3	255
100	0.9653	1.2066	0.710	0.0069	1.1980	0.965	0.993	0.035	6.85E-3	5



v točki (C):

$$\alpha = \frac{B}{A} = \frac{\text{površina (A)}}{\text{površina (B)}}$$

Slika 2. Tipična izoterma ionske izmenjave.

Figure 2. A typical ion-exchange isotherm.

V tabeli 1 je prikazan izračun koordinat izoterm izmenjave ter faktorja α za raztopine svineca pri izbranih pogojih. Totalna koncentracija izmenjalnega iona (Pb ali Zn) je med procesom izmenjave konstantna. Delež komponente v raztopini (x) in delež, ki prehaja iz raztopine v sorbent (y), se podaja v brezdimenzijski obliki:

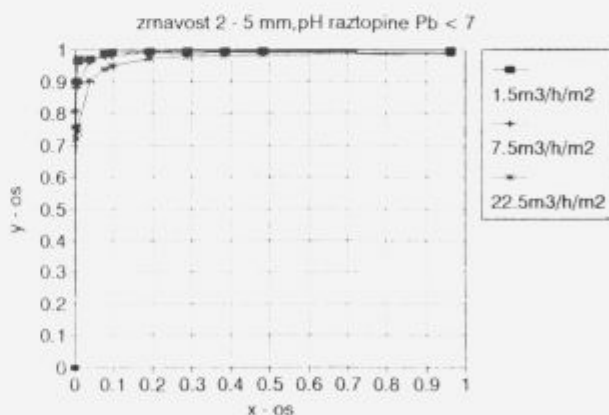
$$x = \frac{c - c'}{c'' - c} \quad y = \frac{q - q'}{q'' - q'}$$

kjer je:

- c koncentracija kovine na vstopu v kolono v meq/l
- c' koncentracija kovine, ki je v ravnotežju s q (koncentracija kovine v izhodni vodi v meq/l)

- c'' koncentracija kovine v navzgor tekočem fluidu v meq/l
- q koncentracija kovine v zeolitu v meq/l · kg za izbrano referenco N
- q' koncentracija kovine v zeolitu v meq/l · kg za referenco $N - 1$ ($q' = 0$, proces je voden diskontinuirno)
- q'' koncentracija kovine v meq/l · kg, ki je v ravnotežju z vhomom

V slikah 3–6 so izrisane izoterme izmenjave, v odvisnosti od pretočnega — kontaktnega časa, območja vhodnih koncentracij svineca in cinka od 0.1 do 100 mg/l ter pH medija. Uporabljena zrnastost naravnih zeolitov je 2–5 mm in 4–9 mm. V tabeli 2 so podane izračunane vrednosti separacijskih faktorjev, v odvisnosti od izbranih eksperimentalnih pogojev.



Slika 3. Izoterma izmenjave — naravni zeolit

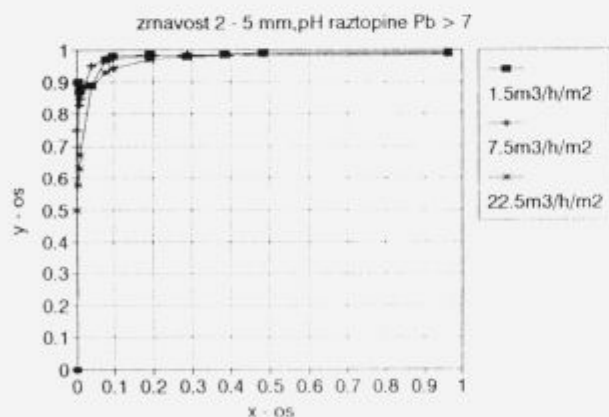
3 Zaključek

Porabo vode v industiji se običajno ocenjuje kot količino le-te na tono produkta. Približno tolikšna količina nastane tudi odpadne vode, ker na sedanji stopnji tehnološke razvitosti ne znamo vpeljati tehnologij brez odpadnih produktov —

Tabela 2. Vrednosti separacijskega faktorja α v odvisnost od eksperimentalnih pogojev

kovina: medij: m ³ /h/m ² :	Pb pH < 7			Pb pH > 7		
	1.5	7.5	22.5	1.5	7.5	22.5
	0.1 mg/l	10350	4412	3277	4140	3105
0.5 mg/l	5227	1718	736	1568	1031	491
0.7 mg/l	4677	1372	530	1210	857	395
1 mg/l	3309	1026	396	932	684	310
4 mg/l	1660	664	252	830	498	221
8 mg/l	1365	531	188	637	415	170
10 mg/l	1170	492	179	585	334	164
20 mg/l	760	334	141	225	209	139
30 mg/l	490	210	104	184	150	105
40 mg/l	334	151	80	151	115	82
50 mg/l	255	107	58	114	86	59
100 mg/l	5.1	3	2.7	4	2.9	1.9

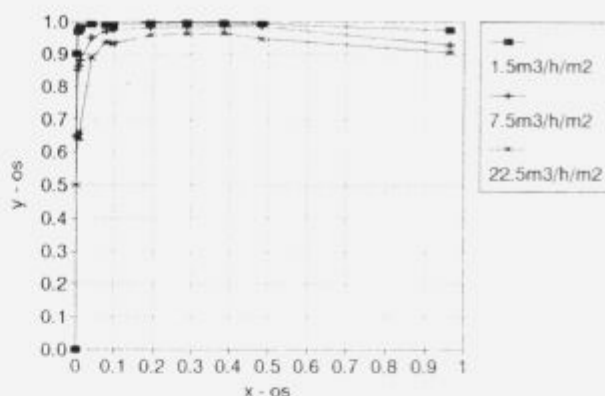
kovina: medij: m ³ /h/m ² :	Zn pH < 7			Zn pH > 7		
	1.5	7.5	22.5	1.5	7.5	22.5
	0.1 mg/l	9315	1922	1035	8999	2070
0.5 mg/l	6443	1374	572	6064	1472	368
0.7 mg/l	5716	1083	356	5415	1286	274
1 mg/l	5135	855	265	4884	1026	229
4 mg/l	2490	498	214	3320	452	181
8 mg/l	956	382	182	1593	251	137
10 mg/l	850	334	135	936	217	115
20 mg/l	557	209	91	557	73	38
30 mg/l	408	147	62	204	41	21
40 mg/l	254	98	43	109	26	15
50 mg/l	145	67	20	65	16	9
100 mg/l	1.4	0.5	0.4	0.5	0.3	0.2



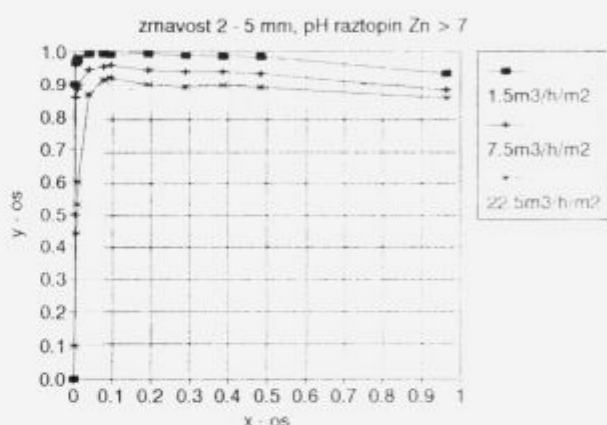
Slika 4. Izoterma izmenjave — naravni zeolit

tudi voda. Zato naj bi bila faza čiščenja nastalih odpadnih voda, sestavni del vsakega industrijskega procesa.

Uporabnost naravnih zeolitov kot ionskih izmenjevalcev v procesih čiščenja voda, s povečano vsebnostjo kationov kovin (odpadne vode predelave in obdelave kovin, separacij mineralnih surovin, izcedne vode hald, itd.), je znana



Slika 5. Izoterma izmenjave — naravni zeolit



Slika 6. Izoterma izmenjave — naravni zeolit

in opisana v svetovni literaturi. Namen raziskave je bil ugotoviti možnost uporabe zeolitov največjega slovenskega nahajališča Zaloška Gorica kot ionskega izmenjevalca, oziroma njegovo selektivnost za uporabljene raztopine dvovalentnih ionov svineca in cinka. Rezultati kemijskih analiz izhodnih raztopin omogočajo izračun stopnje sorpcije in koordinat izoterm izmenjave ter faktorja separacije α , v odvisnosti od izbranih eksperimentalnih pogojev.

Ugotovitve so sledeče:

- z naraščajočo vhodno koncentracijo kovine (Pb^{2+} , Zn^{2+}), pada stopnja sorpcije in tudi vrednost faktorja α ;
- nižji je pretok, oziroma daljši je kontaktni čas na stiku trdna — tekoča faza, višja je stopnja sorpcije, bolj je izoterma pomaknjena v levi zgornji del kvadrata (0.0; 1.0; 1.1; 0.1) v koordinatnem sistemu, višje so vrednosti α ;
- finejša je zrnavost materiala, večja je stična površina na fazni meji trdno — tekoče, višja je stopnja sorpcije in zato tudi vrednosti za α ;
- stopnja sorpcije je višja v rahlo kislem mediju, ob sočasni nevtralizaciji kisle oziroma bazične vhodne raztopine;
- naravni zeolit tega ležišča — pretežno klinoptilolit (povprečna vsebnost 50% v tufu) ima večjo afiniteto — je bolj selektiven za svinčeve kot cinkove ione. Posledica je višja stopnja sorpcije ter tudi izračunane vrednosti separacijskega faktorja α ¹⁰.

4 Literatura

- ¹ B. Držaj: Bentoniti na Slovenskem, Kemijski inštitut Boris Kidrič, IJS, Ljubljana, 1991.
- ² M. Zupan: Onesnaženost površinskih voda v Sloveniji v letu 1990, 2. posvetovanje Onesnaževanje in varstvo okolja, Zavod za tehnično izobraževanje, Ljubljana, 1991, str. 259–274.
- ³ M.J. Zamzow, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, D.E. Shanks: Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, *Separation science and technology* 25(13-15), 1990, str. 1555–1569.
- ⁴ D. Očepek: Bogatenje mineralnih in energetskih surovin, Univerza Ljubljana, FNT VTOZD Montanistika, 1989.
- ⁵ D. Očepek: tehnologija in okolje, Katedra za mehansko procesno tehniko in bogatenje mineralnih surovin, FNT, Ljubljana, 1989.
- ⁶ M. Roš, M. Dular: Pilotni poskusi kot osnova za dimenzioniranje in gradnjo čistilnih naprav, KIBK, FNT, Vodni dnevi Ljubljana, maj 1988, str. 103–112.
- ⁷ R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney: *Perry's chemical engineers' handbook*, McGraw-Hill Book Co-Singapore, 1984, chapter 16.
- ⁸ Kirk-Othmer: *Encyclopedia of chemical technology*, John Wiley, New York, 1981, Vol. 15, str. 638–669.
- ⁹ R.W. Grimshaw, C.E. Harland: *Ion-exchange: introduction to theory and practice*, Monographs for teachers, The chemical society London, 1975, No. 29.
- ¹⁰ M. Obal: Ionska izmenjava pri fizikalno kemijskem čiščenju odpadnih voda, Magistrsko delo, Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza Ljubljana, 1992.

Nastanek in stabilnost kompleksa med bakrovimi in kadmijevimi ioni ter huminsko kislino v vodni raztopini

Formation and stability of complex between cooper and cadmium ions and humic acid in water solution

H. Petač, Rudarski inštitut Ljubljana

M. Veber, S. Gomišček, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Kemija in kemijska tehnologija, Ljubljana

Preliminarne raziskave obnašanja Cu(II) in Cd(II) kompleksov s huminsko kislino so bile narejene z dvema polarografskima tehnikama s TAST polarografijo in diferenčno pulzno polarografijo, pri čemer smo v raziskavah uporabili Hg kapalno elektrodo in Ag/AgCl elektrodo. Iz raziskav je razvidno, da sta pri danih pogojih (pH = 7:2) procesa ireverzibilna in kompleks z bakrom stabilen, s kadmijem pa labilen.

Nastanek kompleksa med Cu(II) in Cd(II) ioni ter preparatoma huminske kisline (Fluka, Aldrich) v vodni raztopini smo proučevali tudi s potenciometrično titracijo. Iz titracijskih krivulj je razvidno, da se v prisotnosti Cu(II) in Cd(II) ionov zmanjša število vezavnih mest pri huminski kislini (Fluka, Aldrich).

Ključne besede: baker, kadmij, huminska kislina, kompleksiranje

Preliminary studies of the behaviour of Cu(II) and Cd(II) complexes with humic acid has been carried out using two polarographic technique TAST polarography and differential pulse polarography. The mercury drop electrode and Ag/AgCl electrode were used in this study. It was established that under the conditions used (pH = 7:2) the change transfer proces is irreversible and the complex with Cu(II) is much more stabile then Cd(II) complex. Additionaly, the formation of complex between Cu(II) and Cd(II) ions and humic acid (Fluka, Aldrich) in water solutions has been also studied with potentiometric method. Titration curves show that the presence of Cu(II) and Cd(II) ions lowers the number of binding places in humic acid (Fluka, Aldrich).

Key words: cooper, cadmium, humic acid, complexation

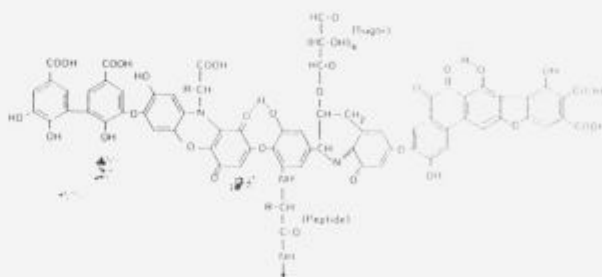
1 Uvod

Slovenija je bogata z vodnimi viri, vendar je njihova kakovost močno ogrožena. Največja onesnaževalca sta industrija in kmetijstvo. V industrijskih odpadnih vodah se pojavljajo organska topila, mineralna olja, PCB-ji, fenolne smole ter tudi kovine. Najpogostejše kovine, katere najdemo v odpadnih vodah pri obdelavi in predelevi kovin in separaciji mineralnih surovin so baker, nikelj, kadmij, svinec, cink, krom, ... itd. Kovinski ioni sodijo med pogoste toksične zvrsti v vodah. Njihovo toksičnost zmanjšamo oziroma jih odstranimo z nastankom kompleksov med naravnimi ligandi in prostimi kovinskimi ioni. Med pomembnejše naravne ligande, ki vežejo kovinske ione v koordinativne spojine, spadajo huminske substance (huminska kislina, fulvinska kislina, humin).

Ker so huminske substance tako v zemlji kot tudi v naravnih vodah, je bil namen naših raziskav opredeliti interakcije med huminskimi substancami in bakrovimi ioni s polarografskimi in voltametrisnimi metodami.

Kot modelni sistem smo uporabili vodne raztopine komercialno dostopnih huminskih kislin. Podatki o interakcijah huminskih kislin s kovinskimi ioni niso pomembni samo za ekologijo, temveč tudi za biologijo, agronomijo ter geokemijo, saj vplivajo na transport in akumulacijo toksičnih

kovinskih ionov. Huminska kislina je po strukturi mešanica kompleksnih heterogenih polielektrolitov. Njena molska masa variira od nekaj 100 do 300 000¹.



Slika 1. Hipotetična struktura huminske kisline (Stevenson, 1982).

Figure 1. Hypothetical structure of humic acid (Stevenson, 1982).

Nahaja se v zemlji, rekah, sedimentih jezer in morij, v šoti, lignitu, rjavemu premogu, itd.

V zadnjih letih je več avtorjev ugotavljalo kapaciteto kompleksiranja kovin s huminskimi substancami in sicer z različnimi metodami, predvsem z amperometrično titracijo²⁻⁴. Kot poročajo avtorji, ti pristopi največkrat

vodijo do napak, posebno v primerih, kadar vzorci vsebujejo spojine, ki se adsorbirajo na elektrodo. To velja predvsem za vode, ki vsebujejo huminske in fulvinske substance. Rezultati dobljeni na tem področju so zelo težko medsebojno primerljivi, predvsem zaradi:

- neznanih (modificiranih) reakcijskih mehanizmov (labilni ali inertni kompleksi, reverzibilni ali ireverzibilni elektrodni procesi) ali/ter
- zaradi same huminske in fulvinske kisline, ki nista dovolj definirani.

Voltametrične tehnike dovoljujejo ugotavljanje nekaterih kompleksov v vodi brez večjih modifikacij komponent⁵⁻⁷.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Aparature

Pri polarografskih meritvah smo uporabljali polarograf PAR model 264 A s PAR RE 0089 x-y rekorderjem in PAR 303 A SMDE elektrodni stojalom in magnetnim mešalom. Uporabljali smo tri elektrodni sistem s Hg kapalno delovno elektrodo, Ag/AgCl elektrodo kot referenčno elektrodo in Pt žičko kot pomožno elektrodo.

Pri pH meritvah pa smo uporabljali pH meter ISKRA MA 5704 s kombinirano elektrodo.

2.2 Reagenti

Pri vseh meritvah smo uporabljali osnovni elektrolit 0.01 M KNO₃. Iz raztopin smo odstranili kisik tako, da smo jih prepihovali z argonom.

Preparata huminske kisline, HA (Fluka, Aldrich)

CuSO₄ × 5H₂O (Kemika Zagreb)

Cd(NO₃)₂ × 4H₂O (Kemika Zagreb)

KNO₃ (Kemika Zagreb)

Deionizirana voda (Millipore Milli Q)

HCl 36,2% (Kemika Zagreb)

Za polarografske meritve smo si pripravili serijo modelnih raztopin, pri katerih je bila koncentracija kovine konstantna, spreminjali pa smo koncentracijo huminske kisline.

Za potenciometrične titracije pa smo si pripravili serijo raztopin kompleksov in raztopino same huminske kisline (Fluka, Aldrich).

3 Rezultati in diskusija

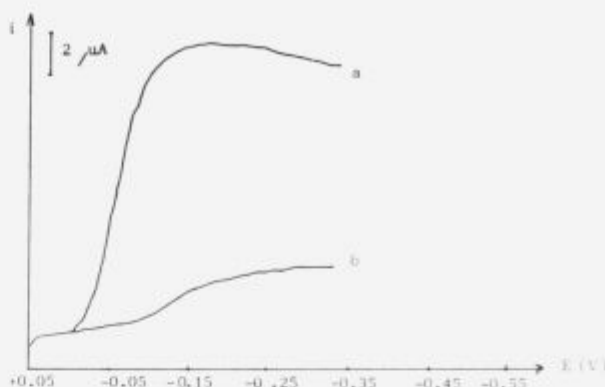
3.1 Premik polarografskega vala- $E_{1/2}$

Polarografske metode so uporabne za preučevanje nastanka kompleksov med kovinskimi ioni in ligandi (EDTA, huminske substance).

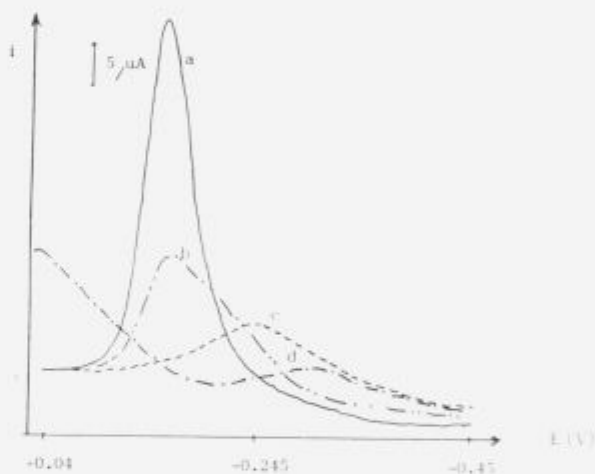
Prosti kovinski ion, ki se reducira na primer na Hg elektrodi, se v prisotnosti liganda obnaša drugače. Če primerjamo TAST polarograme za Cu(II) in Cu(I) v prisotnosti huminske kisline, je opazen premik polvalnega potenciala proti bolj negativnim vrednostim, hkrati pa se zniža limitni difuzijski tok.

Te spremembe lahko pripišemo nastanku koordinacijske spojine med bakrom in huminsko kislino (sliki 2 in 3).

Potrditev zgornje domneve smo dobili tudi z diferencialno pulzno polarografijo. Iz DPP polarogramov je razvidno, da polarografski vrh v primeru Cu(II) po dodatku huminske kisline ni več popolnoma simetričen, kar potrjuje nastanek kompleksa.



Slika 2. TAST polarograma za Cu(II) in Cu(II) v prisotnosti huminske kisline. T = 25°C. Kapalni čas = 0.5 s. Hitrost spreminjanja potenciala = 2 mV/s a) (Cu²⁺) = 1 × 10⁻⁴ mol/l (HA) = 0 b) (Cu²⁺) = 1 × 10⁻⁴ mol/l (HA) = 1.424 µg/ml
Figure 2. TAST polarograms for Cu(II) and for Cu(II) in the presence of humic acid T = 25°C. Drop time = 0.5 s. Scan rate = 2 mV/s a) (Cu²⁺) = 1 × 10⁻⁴ mol/l (HA) = 0 b) (Cu²⁺) = 1 × 10⁻⁴ mol/l (HA) = 1.424 µg/ml



Slika 3. Diferencialni pulzni polarogrami za Cu(II) in za Cu(II) v prisotnosti huminske kisline. T = 25°C. Kapalni čas = 0.5 s. Hitrost spreminjanja potenciala = 2 mV/s. Višina pulza = 25 mV.

a) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 0

b) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 0.24 µg/ml

c) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 0.71 µg/ml

d) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 1.43 µg/ml

Figure 3. Differential pulse polarograms for Cu(II) and for Cu(II) in the presence of humic acid. T = 25°C. Drop time = 0.5 s. Scan rate = 2 mV/s. Height of the pulse = 25 mV.

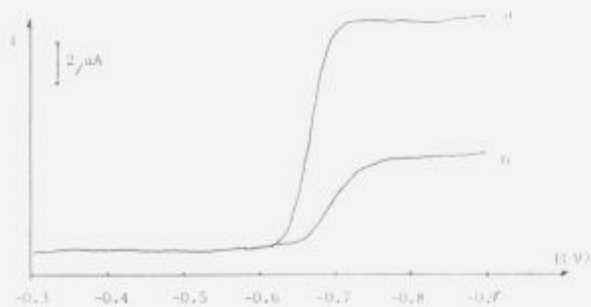
a) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 0

b) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 0.24 µg/ml

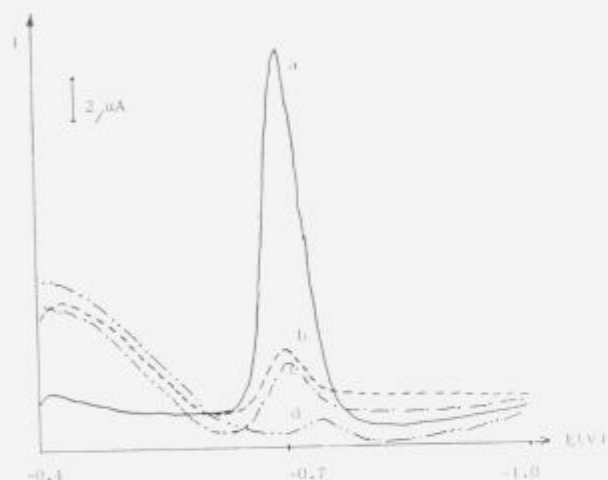
c) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 0.71 µg/ml

d) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 1.43 µg/ml

Pri redukcijskem valu Cd(II) v prisotnosti huminske kisline sta premika polvalnega potenciala (DP), oziroma potenciala maksimalnega toka (DPP) manjša od 100 mV. Pri diferencialni pulzni polarografiji opazimo podobno popačenje polarografskega vrha kot pri Cu(II), kar nakazuje nastanek koordinativne spojine tudi pri kadmiju. Ker pa so ti premiki manjši, lahko sklepamo, da je koordinativna spojina labilna.



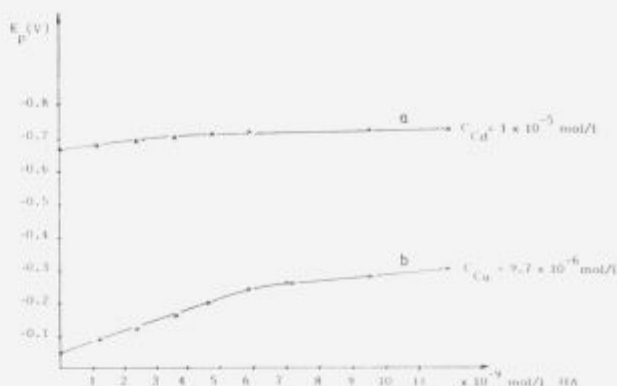
Slika 4. Oblika TAST polarograma za Cd(II) in Cd(II) v prisotnosti huminske kisline. $T = 25^{\circ}\text{C}$. Kapalni čas = 0.5 s. Hitrost spreminjanja potenciala = 2 mV/s. a) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (HA) = 0 b) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (HA) = 1.43 $\mu\text{g/ml}$
Figure 4. Shape of TAST polarogram for Cd(II) and for Cd(II) in the presence of humic acid. $T = 25^{\circ}\text{C}$. Drop time = 0.5 s. Scan rate = 2 mV/s. a) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (HA) = 0 b) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (HA) = 1.43 $\mu\text{g/ml}$



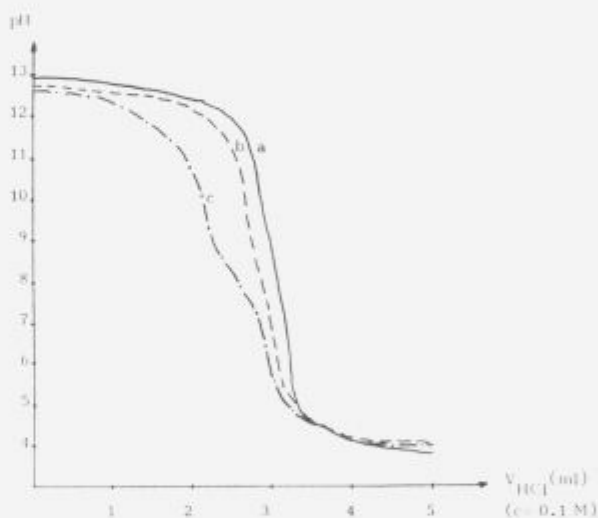
Slika 5. Oblika polarogramov diferencialne pulzne polarografije za Cd(II) in Cd(II) v prisotnosti huminske kisline. $T = 25^{\circ}\text{C}$. Kapalni čas = 0.5 s. Hitrost spreminjanja potenciala = 2 mV/s. Višina pulza = 25 mV. a) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 0 b) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 0.47 $\mu\text{g/ml}$ c) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 0.71 $\mu\text{g/ml}$ d) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 1.90 $\mu\text{g/ml}$
Figure 5. Shape of the differential pulse polarograms for Cd(II) and for Cd(II) in the presence of humic acid $T = 25^{\circ}\text{C}$. Drop time = 0.5 s. Scan rate = 2 mV/s. Height of the pulse = 25 mV. a) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 0 b) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 0.47 $\mu\text{g/ml}$ c) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 0.71 $\mu\text{g/ml}$ d) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 1.90 $\mu\text{g/ml}$

Če zasledujemo spremembo potenciala vrha E_p za Cu(II) in Cd(II), se le ta spreminjata kontinuirno po dodatku raztopine bakrovih in kadmijevih ionov k raztopini huminske kisline.

Sprememba E_p je pri Cu(II) 250 mV, pri Cd(II) pa je 53 mV. Te meritve potrjujejo, da je koordinativna spojina med bakrovimi ioni in huminsko kislino bolj stabilna kot pa kadmijeva. Izračunane vrednosti stopnje reverzibilnosti sistema (αn) kažejo na ireverzibilnost elektrodnih reakcij redukcije bakrovih in kadmijevih ionov v obeh kompleksih.



Slika 6. Sprememba potenciala maksimalnega toka pri diferencialni pulzni polarografiji med titracijo Cu(II) in Cd(II) s huminsko kislino. $T = 25^{\circ}\text{C}$. Kapalni čas = 0.5 s. Hitrost spreminjanja potenciala = 2 mV/s. Višina pulza = 25 mV. a) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ b) $(\text{Cu}^{2+}) = 9.7 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$
Figure 6. Change in the peak potential obtained by differential pulse polarography, during the titration of Cu(II) and Cd(II) with humic acid. $T = 25^{\circ}\text{C}$. Drop time = 0.5 s. Scan rate = 2 mV/s. Height of the pulse = 25 mV. a) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ b) $(\text{Cu}^{2+}) = 9.7 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$



Slika 7. Potentiometrična titracija huminske kisline (Aldrich) z 0.1 M HCl brez prisotne kovine in v prisotnosti kovine. a) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ b) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ (Cd^{2+}) = 62.5 $\mu\text{mol/l}$ c) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ (Cu^{2+}) = 62.5 $\mu\text{mol/l}$
Figure 7. Potentiometric titration of humic acid (Aldrich) with 0.1 M HCl in the absence and in the presence of metal. a) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ b) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ (Cd^{2+}) = 62.5 $\mu\text{mol/l}$ c) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ (Cu^{2+}) = 62.5 $\mu\text{mol/l}$

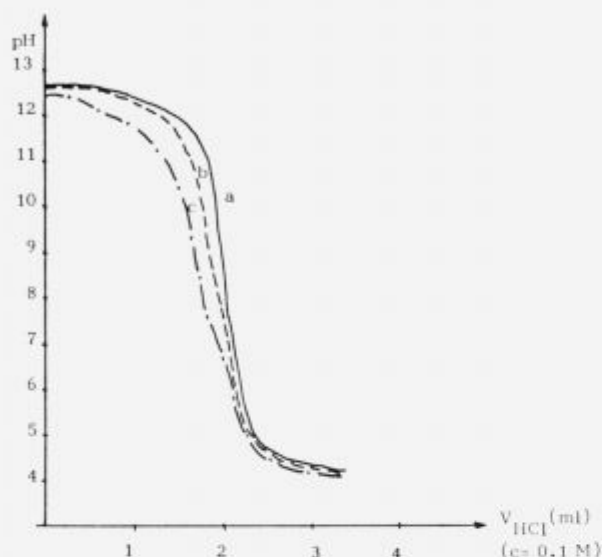
S potenciometrično titracijo smo potrdili polarografske ugotovitve. Pri eksperimentu smo uporabili dva različna preparata huminske kisline in sicer:

- Fluka (molekulska masa je med 600–1000)
- Aldrich (molekulska masa je okrog 200 000)

Iz titracijskih krivulj je razvidno, da pri obeh preparatih huminske kisline porabimo manj titracijske raztopine, če so v raztopini poleg huminske kisline tudi kovinski ioni. To dejstvo nakazuje na vezavo določene množine kovinskih ionov na preparat huminske kisline.

Tabela 1. Izračun $E_{1/2}$ in αn vrednosti za bakrov in kadmijev kompleks

kompleks	pH	αn	$E_{1/2}$ (V) vs. Ag/AgCl
Cu:HA	7.2	0.52	-0.015
Cd:HA	6.5	1.35	-0.098



Slika 8. Potenciometrična titracija huminske kisline (Fluka) z 0.1 M HCl brez prisotne kovine in v prisotnosti kovine.

a) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ b) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ (Cd^{2+}) = 62.5 $\mu\text{mol/l}$
 c) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ (Cu^{2+}) = 62.5 $\mu\text{mol/l}$

Figure 8. Potentiometric titration of humic acid (Fluka) with 0.1 M HCl in the absence and in the presence of metal.

a) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ b) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ (Cd^{2+}) = 62.5 $\mu\text{mol/l}$
 c) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ (Cu^{2+}) = 62.5 $\mu\text{mol/l}$

4 Zaključek

V delu podajamo predhodne rezultate študija interakcij med bakrovimi in kadmijevimi ioni ter huminsko kislino (Aldrich, Fluka). Interakcije smo študirali v vodnih raztopinah z dvema polarografskima tehnikama (TAST in DPP) ter s potenciometrično titracijo.

V primerjavi s polarogrami raztopin kovinskih ionov opazimo premik polarografskih vrhov pri sistemu Cu:HA, kar lahko pripišemo nastanku stabilnega kompleksa. V sistemu Cd:HA pa pride do majhnega premika polarografskega vrha, kar je znak za nastanek labilnega kompleksa.

S potenciometričnimi titracijami smo potrdili domnevo o nastanku kompleksov. V primerjavi s titracijsko krivuljo za raztopino huminske kisline (Aldrich, Fluka), opazimo pri kompleksu z bakrovimi kot tudi s kadmijevimi ioni pomik ekvivalentne točke in zmanjšano porabo titranta. To nakazuje na zasedenost določenih karboksilnih mest v huminski kislini z bakrovimi oziroma s kadmijevimi ioni.

Iz polarogramov je razvidno, da je kompleks med bakrovimi ioni in huminsko kislino bolj stabilen kot kompleks med huminsko kislino in kadmijevimi ioni.

5 Literatura

- G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, Humic substances in Soil, Sediment, and Water, John Wiley & Sons, 1985, 21–24
- K.L. Hanek and J.W. Dillard, Anal. Chim. Acta, 89(1977)329
- M.S. Shuman and G.P. Woodward, Anal. Chem., 45(1978)2032
- T.A. O'Shea and K.H. Mancy, Anal. Chem., 48(1976)1603
- W. Davison and M. Whitfield, J. Electroanal. Chem., 75(1977)763
- J. Buffle, F.L. Greter, G. Nembrini, J. Paul, W. Haerdi, Z. Anal. Chem., 282(1976)339
- H.W. Nuruberg, P. Valenta, L. Mart, B. Raspor and L. Sipas, Z. Anal. Chem., 282(1976)357

Spremljanje parametrov kontinuiranega ulivanja na osebnem računalniku

Recording of Continuous Casting Process Parameters on Personal Computer

I. Šalamun, A. Stritar, B. Šarler, Univerza v Ljubljani, Institut "Jožef Stefan", Odsek za reaktorsko tehniko

V prispevku predstavljamo grafični programski paket za zbiranje, shranjevanje in prikazovanje parametrov kontinuiranega ulivanja, ki ga razvijamo v okviru predkonkurenčnega projekta "Prenos toplote in snovi pri kontinuiranemu ulivanju". Programski paket zbira podatke operaterja, procesa in matematičnega modela, ter jih shranjuje v primerno kodirano bazo podatkov. Parametri ulivanja se neposredno prikazujejo na osebem računalniku. Programski paket omogoča primerjavo parametrov neposrednega ulivanja s parametri izbranega predhodnega ulivanja, ali primerjavo parametrov predhodnih ulivanj. Parametri procesa se prikazujejo v obliki shematskega prikaza na sliki procesa ali modela, kot vrednosti v obliki grafov, kot številčne vrednosti, ali kot vrednosti v obliki stolpičev. Programski paket je sestavni del matematičnega modeliranja kontinuiranega ulivanja, ki ga tvorita še programska paketa za izračun temperaturnega, hitrostnega in koncentracijskega polja ulivanca (preprost model in podroben model), ter vodenje procesa. Programski paket je prikazan na primeru razvitem za IMPOL Slovenska Bistrica.

Ključne besede: kontinuirano ulivanje, komunikacija človek-stroj, spremljanje procesnih parametrov

Paper presents a computer code for recording, storing and displaying the parameters of continuous casting process. The computer code records data given by the operator, of the process computer and from the mathematical model for the continuous casting process. Its purpose is also to store all the data into a database file. The computer code allows the comparison of input data from the process computer with the data from the database file, or compare different data from the database file. Parameters are displayed as a part of a process flowsheet, as plots or as numerical values. The computer code is a part of the program package for the mathematical modelling of the continuous casting process.

Key words: continuous casting, man-machine interface, recording of process parameters

1 Računalnik v procesni tehniki

Razvoj računalniške tehnologije v osemdesetih letih tega stoletja je povzročil široko uporabo računalnikov v industriji. Računalniki so postajali vse manjši, zmogljivejši in cenejši. Z uveljavitvijo standarda osebnega računalnika se je pojavil na tržišču stroj, ki je dovolj zmogljiv za spremljanje, beleženje in prikazovanje parametrov procesa. Razvitih je bilo že tudi nekaj aplikacij, ki pokrivajo spremljanje parametrov pri kontinuiranem ulivanju¹.

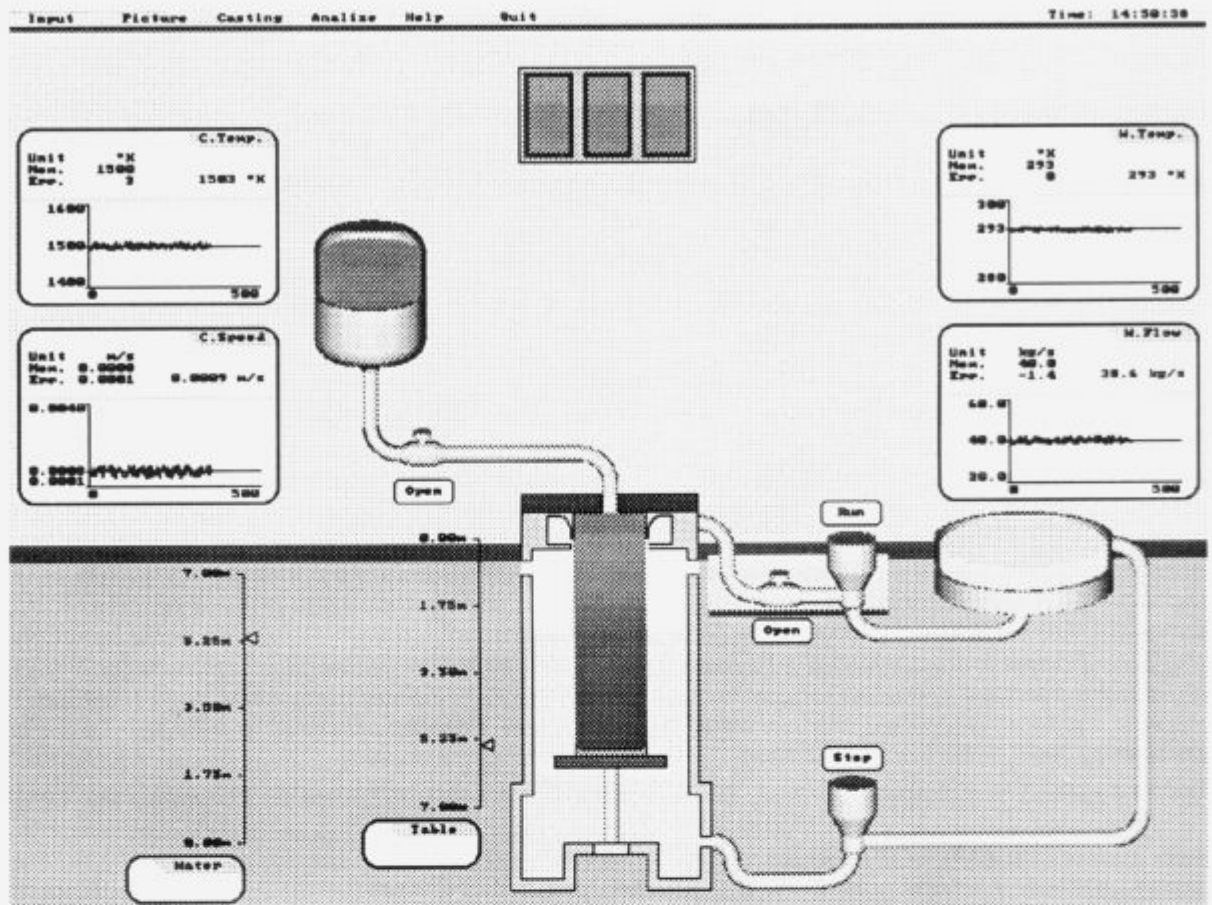
Številčne vrednosti parametrov procesa kontinuiranega ulivanja in matematičnih modelov kontinuiranega ulivanja dobijo svojo nazornost in uporabnost šele ob primerni grafični predstavitvi. Za doseg tega cilja v okviru predkonkurenčnega projekta "Prenos toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju"^{2,3} razvijamo grafični paket, ki bo omogočal nazoren prikaz merjenih parametrov procesa v povezavi z matematičnim modelom. Grafični paket razvijamo po standardih predpisanih za novo generacijo komandnih sob jedrskih elektrarn, ki vključujejo grafične zaslone z visoko ločljivostjo. Standarde smo povzeli po priporočilih Ameriške uprave za jedrsko varnost^{4,5,6}.

2 Programski paket ConCast

ConCast je grafični del programskega paketa za matematično modeliranje kontinuiranega ulivanja. Namenjen je za zbiranje, shranjevanje in prikazovanje parametrov kontinuiranega ulivanja, istočasno pa omogoča analizo dobljenih parametrov pri posameznem ulivanju. Napisan je za osebni računalnik (PC/AT), ki je opremljen z zmogljivo grafično kartico ločljivosti 1024 × 768 točk in omogoča istočasen prikaz 256 barvnih odtenkov. Programski paket je krmiljen preko tipkovnice ali miške, vendar pa slednja ni nujno potrebna.

2.1 Zajemanje podatkov

Programski paket zbira podatke iz štirih virov: operater, merilna mesta, procesni računalnik in matematični model. Operater livne naprave podaja dimenzije ingota in tip zlitine. Sestava taline je podana preko procesnega računalnika. V odvisnosti od podanih vrednosti se aktivira livni program (nabor optimalnih procesnih spremenljivk), ki temelji na računalniškem modelu. Spremenljivke temperatura ulivanja, višina ingota, temperatura hladila pred vstopom v



Slika 1. Prikaz parametrov priprave za kontinuirno ulivanje v IMPOL-u na shemi procesa.

Figure 1. Presentation of parameters in planing and scheduling the continuous casting process in IMPOL on the process flowsheet.

kokilo, višina hladila v livnem jašku, stanje črpalke livnega kanala, pretok hladila in hitrost ulivanja dobi programski paket iz merilnega mesta. Porazdelitve temperature v ingotu in slepem dnu ne moremo meriti, zato jo računamo na osnovi preprostega matematičnega modela procesa in jo prikazujemo v omenjenem programskem paketu. Vloga tega paketa je zaenkrat predvsem v on-line določanju optimalnega livnega programa procesa. Ob nadaljnjih nameranih posodobitvah pa bo vodil livni proces.

Vhodne podatke operator pripravi v znakovni datoteki, ali pa jih vnese neposredno v program pred začetkom ulivanja. Tabelirani podatki se vnašajo preko tabel ali pa neposredno z vpisom kode preko tipkovnice. Prenos merjenih in računanih spremenljivk v programski paket je odvisen od povezave osebnega računalnika, na katerem se prikazujejo parametri kontinuiranega ulivanja, s celotnim sistemom zajemanja, simuliranja in prikazovanja parametrov kontinuiranega ulivanja. Predvsem sistem za zajemanje podatkov se lahko za različne livne naprave precej razlikuje.

2.2 Prikazovanje podatkov

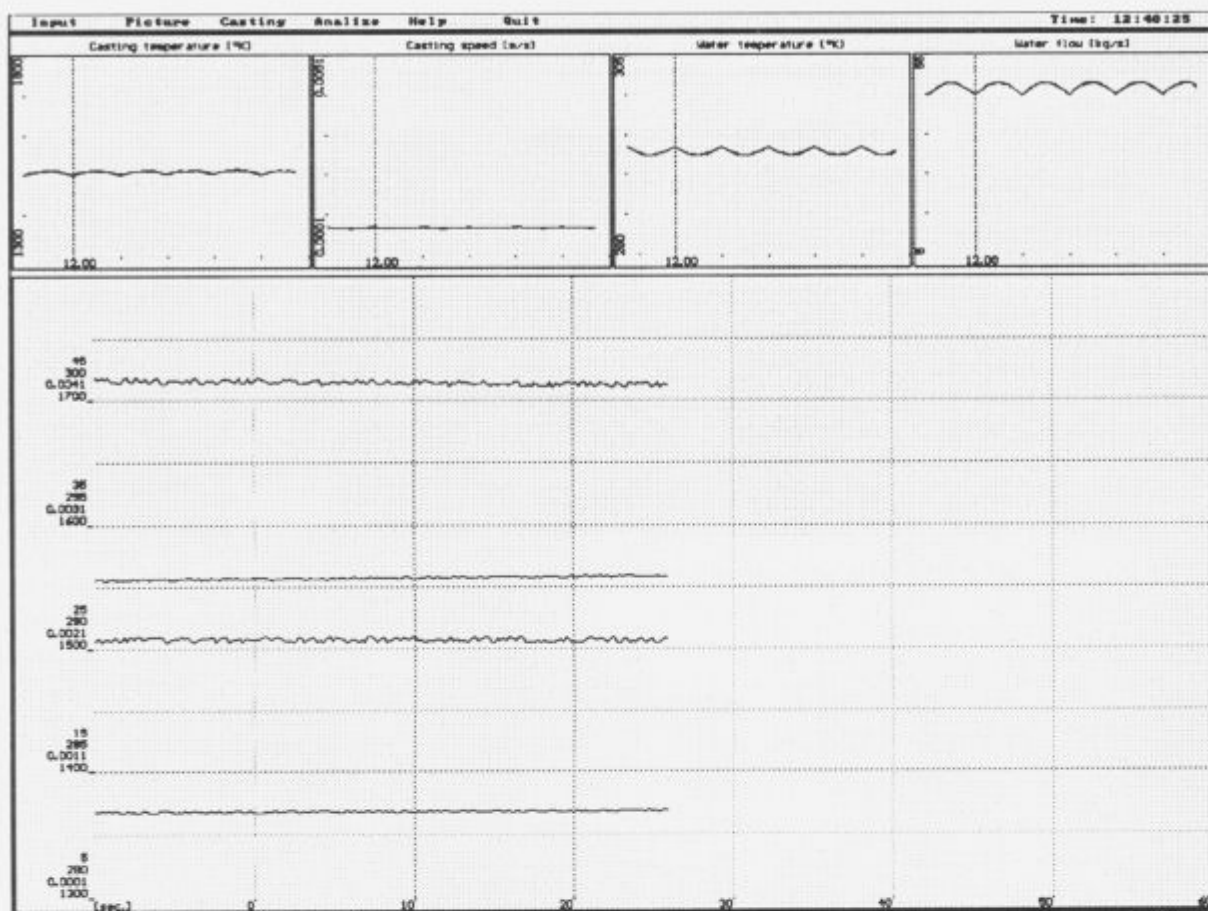
Vrednosti spremenljivk se prikazujejo v realnem času na zaslону, ali pa jih čitamo iz datotek. Prvi način je namenjen za neposredni prikaz in regulacijo ulivanja. Ni le prikazovanje merjenih parametrov, temveč je le-to obogateno s prikazom porazdelitve temperature v ingotu in slepem dnu.

Parametri ulivanja se prikazujejo v realnem času na treh različnih zaslonih.

Pred pričetkom ulivanja vsaki spremenljivki podamo njeno referenčno vrednost, ki je lahko konstanta ali pa je časovno odvisna (livni program), ali pa se spreminja v odvisnosti od matematičnega modela. Podamo tudi mejne vrednosti spremenljivke, faktor pretvorbe iz SI merskega sistema v izbran tehnični sistem in enote SI ter tehničnega sistema. Vse vrednosti so podane v SI merskem sistemu, prikazujejo pa se v SI ali izbranem tehničnem merskem sistemu, ki je kompatibilen z že obstoječo (običajno skromno) instrumentacijo livne naprave.

Vsako definirano spremenljivko lahko prikazujemo v prikazovalnem oknu, ki je sestavljeno iz štirih delov: vrednost, napaka, graf in ime spremenljivke. Spremenljivka je tako predstavljena v obliki grafa, številčne vrednosti z oznako enote in odstopanja od referenčne vrednosti. Med samim prikazovanjem lahko izbiramo med celotnim ali delnim izpisom prikazovalnega okna.

Prvi zaslon prikazuje vrednost parametrov ulivanja na shemi livne naprave, kar prikazuje slika 1. Pomik mize se nazorno prikazuje z vizuelnim pomikom mize, oznako ob oštevilčeni skali in številčnim izpisom vrednosti pomika mize. Na enak način je predstavljena višina hladila v livnem jašku. Spremenljivke temperatura ulivanja, hitrost ulivanja, pretok hladila in temperatura hladila se pred vstopom v kokilo prikazujejo v prikazovalnih oknih. Spremenljivke,



Slika 2. Prikaz parametrov v dveh časovnih skalah.
 Figure 2. Presentation of parameters in two time scales.

ki imajo za obseg samo dve vrednosti, se prikazujejo z oznako odprto-zaprto ali vklop-izklop.

Drugi zaslon je namenjen za prikaz porazdelitve temperatur v ingotu in slepem dnu. Obsega vzdolžno in prečno porazdelitev temperature. Vzdolžna porazdelitev je zajeta v sredini ingota. Prečna porazdelitev je prikazana v desetih presekih ingota na željenih višinah, ki so predhodno vnešene. Višine so podane v odstotkih dolžine ingota in se tako dinamično spreminjajo glede na spremembo dolžine ingota. Istočasno se prikazujejo v številčni obliki ostali parametri ulivanja.

Tretji zaslon prikazuje parametre v obliki grafov, kar prikazuje **slika 2**. Vrednosti parametrov se izrisujejo v dveh časovnih skalah: urna in minutna skala. Takšen način prikaza parametrov omogoča operaterju livne naprave podroben pregled nad spremenljivkami in istočasno tudi celoten potek določenih spremenljivk v enoti ene ure. Seveda se lahko časovni enoti spremenita glede na z livnim programom predvideno dolžino trajanja ulivanja.

2.3 Shranjevanje podatkov

Vsi vhodni podatki se shranjujejo v kodirano datoteko. Ulivanje je časovno dolgotrajen proces, zato se v datoteko zapisujejo samo spremembe vrednosti spremenljivk. Absolutno vrednost spremembe spremenljivke določa natančnost senzorja ali prenosnega kanala. Operater lahko ta prag tudi poveča in s tem zmanjša natančnost shranjenih podatkov.

Vsaka vrednost spremenljivke se tako zapiše v datoteko kot par časa ulivanja in vrednost spremenljivke ob časovnem koraku.

Podatki shranjeni v kodirani datoteki so dostopni operaterju in tehnologu pri pregledu in analizi podatkov. Zapisani so sekvenčno, zato so enostavno in hitro dosegljivi. Podajamo jih lahko tudi kot referenčne vrednosti pri bodočih ulivanjih. Ob uvedbi regulacije v sistem spremljanja parametrov kontinuiranega ulivanja so lahko tudi krmilni signali za regulatorje procesa.

2.4 Analiza podatkov

Računalniško zajemanje in spremljanje podatkov nima namena zgolj nadomestiti analogne instrumente na komandni plošči z barvnimi slikami, temveč obogatiti informacijo o procesu z njegovo zgodovino. Po tvorbi baze podatkov o posameznih ulivanjih omogoča zajemanje podatkov iz te baze in primerjavo podatkov med seboj. Vrednosti spremenljivk izriše v časovni odvisnosti v obliki grafov. Grafi so lahko normirani med seboj po vrednosti, ali pa so v različnih dimenzijskih skalah. Operaterju ali tehnologu je tako omogočena medsebojna primerjava parametrov uspešnih in neuspešnih ulivanj. Namesto odvisnosti od časa lahko operater izbere odvisnost posameznih spremenljivk tudi od drugih spremenljivk, če mu to omogoča kvalitetnejšo analizo parametrov sistema. Podatkovna baza omogoča preprost vizuelni pregled procesnih spremenljivk v kateremkoli standardu.

3 Zaključek

Programski paket pomaga operaterju pri njegovem delu in je kvaliteten pripomoček ekspertu, pa naj bo to sama analiza tekočega ulivanja ali spoznavanje zakonitosti odvisnosti parametrov med samim ulivanjem. Programski paket pa je zgrajen tako, da ga je mogoče v bodoče dopolniti z ekspertnim sistemom, ki bo svetoval operaterju pri pripravi ulivnega programa in samem izvajanju ulivanja.

Zahvala

Avtorji se zahvaljujejo Ministrstvu za znanost in tehnologijo republike Slovenije, Mariborski livarni Maribor, IMPOL Slovenska Bistrica, TALUM Kidričevo in Železarni Jesenice za podporo v okviru predkonkurenčnega projekta "Prenos toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju".

4 Literatura

- ¹ E. Laitinen: On the Simulation and Control of the Continuous Casting Process, Report 43, University of Jyväskylä, Department of Mathematics, 1989.
- ² B. Šarler: Prenos toplote in snovi pri kontinuirnem ulivanju, Projektna dokumentacija, Ljubljana 1991.
- ³ B. Šarler, B. Mavko, A. Stritar, A. Košir: Prenos toplote in snovi pri kontinuirnem ulivanju; Faza 1: Impol Slovenska Bistrica, IJS Delovno poročilo 6390, Ljubljana 1992.
- ⁴ U.S. Nuclear Regulatory Commission: Clarification of TMI Action Plan Requirements, NUREG-0737 Supplement No. 1, Washington 1982.
- ⁵ U.S. Nuclear Regulatory Commission: Man-Machine Interface Issues in Nuclear Power Plants, NUREG/CR-5348, Washington 1989.
- ⁶ U.S. Nuclear Regulatory Commission: A Status Report Regarding Industry Implementation of Safety Parameter Display Systems, NUREG-1342, Washington 1989.

Matematično modeliranje rotacijskega litja — analiza termomehanskega stanja v orodju

Mathematical Modelling of Rotary Casting — Thermomechanical Analysis of a Mould

B. Štok, N. Mole, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo

Od stopnje poznavanja vplivov, ki opredeljujejo spremembo obdelovanca na njegovi poti skozi tehnološki proces, je odvisna tehnična izvedba postopka, od te pa kvaliteta končnega izdelka ter gospodarnost postopka. Matematično modeliranje fizikalnih problemov lahko predstavlja ob ustrezni računalniški implementaciji izredno močno orodje v rokah projektanta tehnološkega procesa. Čeprav je zmožnost verodostojnega popisa fizikalnega dogajanja v procesu s pomočjo računskega modela pogojena predvsem s stopnjo našega znanja, je vrednost takšnega, z matematičnim modeliranjem ter ustrezno računalniško simulacijo podprtega pristopa predvsem v omogočanju razpoznavanja in razumevanja fenomenologije procesa ter razširitve vedenja o vzročnih povezavah med posameznimi, v procesu prisotnimi parametri.

Obravnavano je modeliranje termomehanskega stanja v orodju pri postopku rotacijskega litja. Za doseganje zahtevane natančnosti končnega izdelka predstavlja kokila kot orodje, ki je izpostavljeno cikličnemu obremenjevanju v pogojih izrazitega temperaturnega spreminjanja, izredno pomemben element. Možnost vplivanja, ki je projektantu sicer dana z izbiro začetnih parametrov procesa, dobi ob ustrezni računalniški podpori bistveno močnejšo, predvsem pa strokovno utemeljeno vlogo.

Ključne besede: matematično modeliranje, računalniška simulacija, termomehanska stanja, nizko-ciklično obremenjevanje

A quality of the final product and economy of a technological process itself are greatly influenced by the actual stage of common knowledge on the role of individual parameters involved in the transformation of a workpiece on its way through the process. The mathematical modelling of physical problems when properly implemented by computer techniques, seems to have become a powerful tool in design of technology. Though being aware that the degree of an authentic description of physical phenomena by a computational means remains strongly dependent on the actual knowledge of the problem, it is well recognized that computer simulation offers a vast possibility to improve our insight into phenomena, thus upgrading our knowledge.

The paper is concerned with a modelling of the thermomechanical state in a mould during rotary casting. Regarding the achievement of the demanded quality of a product the mould, being itself exposed to large cyclic temperature variations, plays an important role. The essential role of an engineer to bring decisions on design and process is professionally more reliable when aided by a computer simulation.

Key words: mathematical modelling, computer simulation, thermomechanical state, low-cyclic loading

1 Uvod

Izbira ustreznega tehnološkega postopka, ki naj iz materiala določenih lastnosti ter oblike zagotovi končni izdelek zahtevanih lastnosti, predstavlja ključno in morda tudi najbolj zahtevno nalogo v fazi projektiranja proizvodnje nekega izdelka. Za uspešno razrešitev te naloge je potrebno temeljito poznavanje vplivov, ki pogojujejo spremembo obdelovanca na njegovi poti skozi tehnološki proces. Od stopnje poznavanja teh vplivov, med katere uvrščamo na eni strani vplive, ki so pogojevani s samo fenomenologijo materialnih sprememb, na drugi strani pa vplive, ki so pogojevani z delovanjem orodja na obdelovanec, je odvisna tehnična izvedba postopka, od te pa kvaliteta končnega izdelka ter gospodarnost postopka.

Glede na zahtevano kompleksno znanje, ki ga dandanes zaradi specifičnosti in specialnosti posameznih segmentov v procesu projektiranja ne more obvladati en sam človek, lahko že možnost podrobnejše analize enega samega segmenta bistveno vpliva na kvaliteto končnega izdelka. Tak pomemben segment predstavlja orodje, katerega obnašanje med samim tehnološkim postopkom pogojuje kvaliteto končnega izdelka v tistem delu, ko gre za izpolnjevanje zahtevane natančnosti geometrije in kvalitete površine. Glede na to, da je odziv orodja pogojevan s spremembo termomehanskega stanja v njem, je poznavanje termomehanskega stanja v materialu orodja oz. ustrezna analiza, ki omogoča njegovo določitev, ključnega pomena za pravilno konstrukcijo le-tega. Ker pa je termomehansko stanje v orodju izključno pogojeno s tehnološkim procesom, je ob dani

možnosti ustrezne analize termomehanskega stanja mogoče optimirati tehnološke parametre procesa za doseganje zahtevanih lastnosti končnega izdelka, ne nazadnje pa tudi za povečanje življenjske dobe orodja.

V prispevku obravnavamo razvoj termomehanskega stanja v orodju — kokili pri postopku rotacijskega litja. Glede na to, da je prikazana analiza izvedena ob ustreznem matematičnem modelu, katerega odziv je morebiti sporen predvsem zaradi neustrezne eksperimentalne verifikacije vanj vključenih materialnih lastnosti, je rezultate smiselno obravnavati kvalitativno, kar pa ne zmanjšuje pomena te analize.

2 Matematično modeliranje rotacijskega litja

Postopek rotacijskega litja spada med tiste termomehanske probleme, kjer ima razvoj temperaturnega polja v orodju izrazit vpliv na deformacijsko-napetostno polje ter njegovo časovno spreminjanje. Ker nudi računalniška simulacija rotacijskega litja v kokilo vse potrebne elemente za optimiranje procesa, jo je smiselno izvesti že v fazi projektiranja procesa. Seveda temelji takšna simulacija na ustreznem poznavanju za proces značilnih mehanizmov, na osnovi katerih je izdelan ustrezen matematični model. Čeprav je njegova zmožnost verodostojnega popisa fizikalnega dogajanja v procesu pogojena predvsem s stopnjo našega znanja, je vrednost takšnega, z matematičnim modeliranjem ter ustrezno računalniško simulacijo podprtega pristopa predvsem v omogočanju razpoznavanja fenomenologije procesa ter vzročnih povezav med posameznimi, v procesu prisotnimi parametri.

2.1 Osnovne enačbe termomehanskega problema

Termomehansko stanje, ki ga v celoti opredeljujeta temperaturno in deformacijsko-napetostno polje, je v splošnem posledica dveh zunanjih učinkov. Zaradi toplotnega neravnotežja v primeru izpostavljenosti telesa določene začetne temperature vplivu okolice drugačne temperature ali drugih zunanjih posrednikov toplote pride v celotnem sistemu telo-okolica do procesa vzpostavljanja toplotnega ravnotežja. Temperaturno polje $T(x_k, t)$ v opazovanem telesu je zaradi tega prostorsko in časovno spremenljivo. Drugi učinek, ki se prvenstveno odraža v deformiranju telesa, zaradi tega pa tudi v ustreznem napetostnem stanju, predstavlja obremenitev telesa. Le-ta se lahko pojavlja bodisi neposredno v obliki statične obtežbe, bodisi posredno v obliki obtežbe, inducirane zaradi temperaturno nastalih deformacij. Polji, tako deformacijsko $\varepsilon_{ij}(x_k, t)$, kakor tudi napetostno $\sigma_{ij}(x_k, t)$, sta prav tako kot temperaturno polje prostorsko in časovno spremenljivi.

Določitev termomehanskega stanja v obravnavanem telesu sledi iz rešitve sistema diferencialnih enačb, ki popisujejo dano fenomenologijo. Za razrešitev obravnavanega problema lahko uporabimo nevezano teorijo termomehanike, v okviru katere lahko temperaturi del problema rešimo neodvisno od mehanskega. Tako določeno temperaturno polje predstavlja ob preostali mehanski obremenitvi telesa osnovo za določitev deformacijsko-napetostnega polja.

2.1.1 Toplotna analiza

Temperaturno polje $T(x_k, t)$ določimo na osnovi toplotne analize, ki je definirana z enačbo prenosa toplote ter pripadajočimi začetnimi in robnimi pogoji. V tenzorski obliki

zapišemo enačbo prenosa toplote na sledeči način

$$C\dot{T} = (kT_{,i})_{,i} + Q, \quad x_k \in \Omega(t), \quad (1)$$

pri čemer je T temperatura, C toplotna kapaciteta, k toplotna prevodnost in Q toplotni izvor. Simbola $(\dot{})$ in $()_{,i}$ označujeta časovni odvod $(\dot{}) = \frac{\partial()}{\partial t}$ ter odvod po krajevni koordinati x_i ($()_{,i} = \frac{\partial()}{\partial x_i}$). Če zasledovanje obravnavanega problema opredelimo časovno z intervalom $t \geq 0$, mora temperaturno polje $T(x_k, t)$, ki sledi kot rešitev enačbe (1), zadostiti začetnim in robnim pogojem

$$\begin{aligned} T(x_k, 0) = T^*(x_k, 0) &= T_0(x_k), & x_k \in \Omega(0) \\ H_T(T, x_k, t) &= 0, & x_k \in \Gamma(t), \end{aligned} \quad (2)$$

ki so predpisani v območju $\Omega(0)$ ter na ograji $\Gamma(t)$ tega območja. Funkcija $H_T(T, x_k, t)$ predstavlja implicitno obliko možnih robnih pogojev, ki jih za $t > 0$ ob razdelitvi ograje $\Gamma(t)$ v skladu z

$$\Gamma_T \cup \Gamma_q = \Gamma, \quad \Gamma_T \cap \Gamma_q = \emptyset$$

delimo na bistvene

$$T(x_k, t) = T^*(x_k, t), \quad x_k \in \Gamma_T(t) \quad (3)$$

in naravne

$$q = -kT_{,i}n_i, \quad x_k \in \Gamma_q(t). \quad (4)$$

Bistveni robni pogoji določajo velikost temperature $T(x_k, t)$ na delu ograje $\Gamma_T(t)$, medtem ko naravni robni pogoji določajo intenzivnost izmenjave toplote na delu ograje $\Gamma_q(t)$, katere normalo določa vektor n_i . Slednji vključujejo predpisani toplotni tok q_0 skozi ograjo, toplotni tok zaradi konvekcije q_c in toplotni tok zaradi sevanja q_r .

$$q = q_0 + q_c + q_r. \quad (5)$$

Velikost toplotnega toka zaradi konvekcije q_c je definirana z enačbo

$$q_c = \alpha_c(T - T_{ac}), \quad (6)$$

velikost toplotnega toka zaradi sevanja q_r pa z enačbo

$$q_r = \varepsilon\sigma(T^4 - T_{ar}^4) = \alpha_r(T - T_{ar}), \quad (7)$$

pri čemer je T temperatura ograje območja, T_{ac} in T_{ar} ustrezni temperaturi okolice, α_c in α_r koeficienta konvekcije in sevanja, ε koeficient emisivnosti in σ Stefanova konstanta. Koeficient sevanja α_r je glede na obliko enačbe (7) definiran v skladu z

$$\alpha_r = \varepsilon\sigma(T^2 + T_{ar}^2)(T + T_{ar}).$$

2.1.2 Deformacijsko-napetostna analiza

Deformacijsko-napetostno polje $\varepsilon_{ij}(x_k, t)$, $\sigma_{ij}(x_k, t)$ določimo na osnovi deformacijsko-napetostne analize, ki jo definira sistem diferencialnih enačb (8–10) s pripadajočimi začetnimi in robnimi pogoji (11–13). Glede na nestacionarno temperaturnega polja, katerega posledica je tudi nestacionarno deformacijsko-napetostno polje, je sistem evolucijskih in konstitucijskih enačb problema smiselno zapisati v obliki,

$$\dot{\sigma}_{jij} + \dot{f}_i = 0 \quad (8)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\dot{u}_{ij} + \dot{u}_{ji}), \quad x_k \in \Omega(t), \quad (9)$$

$$\dot{\sigma}_{ij} = H_{ijkl}\dot{\varepsilon}_{kl} - \frac{E\alpha}{1-2\nu}\dot{T}\delta_{ij} \quad (10)$$

kjer predstavlja enačba (8) ravnotežne enačbe, enačba (9) zvezo med pomiki in deformacijami in enačba (10) reološko zvezo med napetostmi in deformacijami. V primeru, ko je tenzor snovnih lastnosti H_{ijkl} odvisen od trenutne temperature ter predhodne zgodovine plastičnega deformiranja

$$H_{ijkl} = H_{ijkl}(\varepsilon_p, T),$$

popisuje zapisana reološka odvisnost termoplastični odziv materiala.

Polja pomikov $u_i(x_k, t)$, deformacij $\varepsilon_{ij}(x_k, t)$ in napetosti $\sigma_{ij}(x_k, t)$, ki sledijo kot rešitev sistema enačb (8–10), morajo zadostiti začetnim in robnim pogojem v območju $\Omega(t)$ ter na ograji $\Gamma(t)$ območja. V trenutku začetka opazovanja ($t = 0$) je termomehansko stanje ob temperaturi $T_0(x_k)$ določeno še z začetnim stanjem mehanskih veličin

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(x_k, 0) &= \sigma_{ij}^0(x_k) \\ \varepsilon_{ij}(x_k, 0) &= \varepsilon_{ij}^0(x_k), \quad x_k \in \Omega(0) \\ u_i(x_k, 0) &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

v območju $\Omega(0)$ ter na ograji $\Gamma(0)$ tega območja.

Ob razdelitvi ograje $\Gamma(t)$ v skladu z

$$\Gamma_u \cup \Gamma_\sigma = \Gamma, \quad \Gamma_u \cap \Gamma_\sigma = \emptyset$$

je za $t > 0$ možno tudi robne pogoje v primeru deformacijsko-napetostne analize razdeliti na bistvene

$$u_i = u_i^*(x_k, t), \quad x_k \in \Gamma_u(t) \quad (12)$$

in naravne

$$\sigma_{ji} n_j = p_i^*(x_k, t), \quad x_k \in \Gamma_\sigma(t). \quad (13)$$

Bistveni robni pogoji določajo velikost pomika $u_i(x_k, t)$ na delu ograje $\Gamma_u(t)$, medtem ko naravni robni pogoji podajajo velikost zunanje obremenitve na delu ograje $\Gamma_\sigma(t)$, katere normalo določa vektor n_i .

Postopek reševanja termomehanskega problema, katerega rešitev sledi iz sistemov diferencialnih enačb (1) in (8–10) ob izpolnitvi pripadajočih začetnih in robnih pogojev, je prikazan v delu¹.

2.2 Matematični popis materialne nelinearnosti

Termomehanski problemi, v katerih predstavlja termalni šok poglaviti vir spremembe termomehanskega stanja, so zaradi izrazitih temperaturnih sprememb praviloma po svoji naravi nelinearni. Določena nelinearnost, ki pa v primeru elastičnega odziva snovi ni nujno izrazita, je pogojena že s temperaturno odvisnostjo snovnih lastnosti. Bistveno večja je nelinearnost, do katere pride zaradi izrazitih krajevnih sprememb temperaturnega polja, kar ima za posledico temperaturne deformacije. Notranje obremenitve, ki jih te deformacije povzročijo, praviloma presežejo mejo linearnega elastičnega odziva. Sam pojav neelastičnega odziva je še stopnjevan z zniževanjem meje plastičnega tečenja materiala pri višjih temperaturah.

Konstitucijske enačbe (10) nelinearnost v smislu neelastičnega odziva že vključujejo, vendar je za pravilno identifikacijo odziva potrebno opredeliti ustrezni kriterij.

Če vlogo meje tečenja predstavimo s parametrom plastičnega tečenja K , lahko ugotovimo, da je velikost tega odvisna od trenutne temperature T ter predhodnega

plastičnega deformiranja, upoštevanega v obliki akumulirane ekvivalentne plastične deformacije ε_p , torej velja

$$K = K(T, \varepsilon_p).$$

Spreminjanje parametra plastičnega tečenja K v skladu z

$$\frac{\partial K(T, \varepsilon_p)}{\partial \varepsilon_p} > 0 \quad (14)$$

opredeljuje pojav, ki ga imenujemo utrjevanje materiala.

Glede na to, da je narava odziva, opredeljenega z reološko zvezo (10), pogojena s trenutnim termomehanskim stanjem, vpeljemo funkcijo stanja F v skladu z enačbo

$$F(\sigma_{ij} - \alpha_{ij}, T, \varepsilon_p) = f(\sigma_{ij} - \alpha_{ij}) - K(T, \varepsilon_p), \quad (15)$$

kjer predstavlja $f(\sigma_{ij} - \alpha_{ij})$ obremenitveno funkcijo, ki ima vlogo enosnega napetostnega ekvivalenta za primerjavo v diagramu $\sigma - \varepsilon$ enosnega nateznega preizkusa. Tenzorska veličina α_{ij} , katere vloga se v primeru anizotropnega plastičnega deformiranja odraža v preslikavi originalnega napetostnega prostora σ_{ij} v napetostni prostor $\sigma_{ij} - \alpha_{ij}$, je odvisna od razvoja plastičnih deformacij

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}(\varepsilon_{kl}^p).$$

V primeru $\alpha_{ij} = 0$ gre za izotropni odziv, medtem ko $\alpha_{ij} \neq 0$ opredeljuje anizotropni odziv. Veljavnost odvisnosti (14) pogojuje v primeru izotropnega odziva povsem izotropno utrjevanje, ne glede na značaj obremenjevanja. Anizotropni odziv pa že v svoji osnovi predstavlja utrjevanje, ki nima izotropnega značaja. V primeru, ko izkazuje parameter plastičnega tečenja K lastnost ($\frac{\partial K}{\partial \varepsilon_p} = 0$), opredeljuje ta odziv posebno vrsto anizotropnega utrjevanja, poznanega kot kinematično utrjevanje. Le-to opisuje znani Bauschingerjev efekt.

Možna termomehanska stanja, ki jih opredeljuje funkcija stanja $F(\sigma_{ij}, \alpha_{ij}, T, \varepsilon_p)$, izpolnjujejo naslednjo relacijo

$$F(\sigma_{ij}, \alpha_{ij}, T, \varepsilon_p) \leq 0. \quad (16)$$

Termomehansko stanje, za katerega velja

$$F(\sigma_{ij}, \alpha_{ij}, T, \varepsilon_p) < 0, \quad (17)$$

je karakterizirano z elastičnim odzivom pri poljubni spremembi tega stanja. Morebitno plastično deformiranje pa je pogojeno izključno z izpolnitvijo enačbe

$$F(\sigma_{ij}, \alpha_{ij}, T, \varepsilon_p) = 0 \quad (18)$$

kot potrebnim pogojem in

$$dF = 0 \quad (19)$$

kot zadostnim pogojem².

3 Analiza termomehanskega stanja v kokili

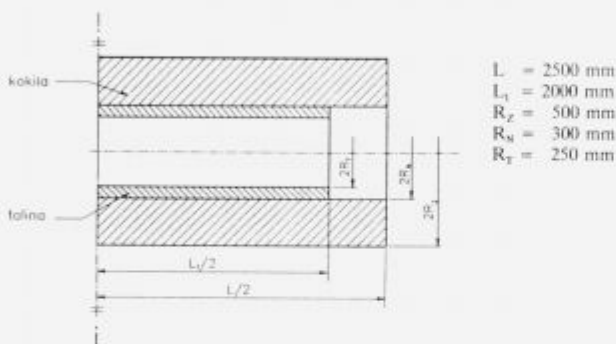
Glede na ciklično naravo obremenjevanja kokile ter termalni šok, kateremu je izpostavljena le-ta ob začetku vsakega obremenitvenega cikla, je pričakovati, da pride v kokili do pojava plastičnih deformacij, saj se meja plastičnega tečenja pri povišani temperaturi bistveno zmanjša. Hkrati obstoja zaradi cikličnega obremenjevanja, pri katerem prehajajo napetosti v posameznem ciklu iz tlačnih v natezne,

velika možnost anizotropnega plastičnega deformiranja, kar je odvisno seveda od uporabljenega materiala.

Materiali, ki izkazujejo kinematično utrjevanje pri izmeničnem obremenjevanju, dajejo možnost hitrejše deformacijske stabilizacije v smislu elastičnega odziva. V analizi obravnavanega primera je privzet Pragerjev model³ anizotropnega utrjevanja.

3.1 Podatki o analiziranem primeru

V procesu rotacijskega litja je kokila izpostavljena cikličnemu obremenjevanju. Kokilo pred začetkom vsakega obremenitvenega cikla predgrejemo na 423 K. Obremenitveni cikel časovno razdelimo na čas vliivanja taline v kokilo, ki traja 1 minuto ($0 < t \leq 60$ s), nakar sledi strjevanje ter ohlajanje vlite taline v času nadaljnjih 19 minut ($60 \text{ s} < t \leq 1200$ s). V analizi predpostavimo, da kokilo zatem ohladimo na temperaturo predgretja ($1200 \text{ s} < t \leq t_k$).



Slika 1. Geometrijski podatki o kokili in talini.
Figure 1. Data on geometry of mould and melt.

Mere kokile in debelina vlite taline so podane na sliki 1. Začetne in robne pogoje, katerih posledica je temperaturno polje $T(r, \varphi, z, t)$ v kokili, opredeljujejo enačbe

$$T(r, \varphi, z, 0) = 423 \text{ K}, \quad r, \varphi, z \in \Omega(0) \quad (20)$$

in

$$\begin{aligned} q^*(R_Z, \varphi, z, t) &= \alpha_c [T(R_Z, \varphi, z, t) - T_{ac}], \\ &\quad \varphi, z \in \Omega(t) \\ q^*(R_N, \varphi, z, t) &= 0, \quad \frac{L_1}{2} < |z| < \frac{L}{2} \wedge \varphi \in \Omega(t) \\ q^*(R_N, \varphi, z, t) &= q_{tal}, \quad |z| \leq \frac{L_1}{2} \wedge \varphi \in \Omega(t) \quad (21) \\ q^*(r, \varphi, \pm \frac{L}{2}, t) &= \alpha_c [T(r, \varphi, \pm \frac{L}{2}, t) - T_{ac}], \\ &\quad r, \varphi \in \Omega(t) \end{aligned}$$

pri čemer je Ω območje kokile, T_{ac} temperatura okolice konstantne velikosti $T_{ac} = 288 \text{ K}$ in α_c koeficient prestopnosti ($\alpha_c = 10 \text{ W/m}^2\text{K}$). Toplotni tok q_{tal} je toplota, ki prehaja iz ohlajajoče se taline v kokilo.

Napetosti $\sigma_{ij}(r, \varphi, z, t)$, deformacije $\epsilon_{ij}(r, \varphi, z, t)$ in pomiki $u_i(r, \varphi, z, t)$ so ob pričetku prvega cikla pri temperaturi 423 K nični, nato pa se stanje ob pričetku naslednjih ciklov spreminja v skladu z zgodovino deformiranja. Na začetku n -tega cikla, katerega časovni interval definiramo

v skladu z $(n-1)t_k < t \leq nt_k$, velja

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^n(r, \varphi, z, (n-1)t_k) &= \sigma_{ij}^{n-1}(r, \varphi, z, (n-1)t_k) \\ \epsilon_{ij}^n(r, \varphi, z, (n-1)t_k) &= \epsilon_{ij}^{n-1}(r, \varphi, z, (n-1)t_k), \\ u_i^n(r, \varphi, z, (n-1)t_k) &= 0 \end{aligned} \quad (22)$$

$$r, \varphi, z \in \Omega((n-1)t_k).$$

Robni pogoji na ograji Γ območja Ω so definirani z enačbami

$$\begin{aligned} \sigma_{ji}(R_N, \varphi, z, t)n_j(R_N, \varphi, z) &= 0 \\ \sigma_{ji}(R_Z, \varphi, z, t)n_j(R_Z, \varphi, z) &= 0, \quad \varphi, z \in \Omega(t) \\ \sigma_{ji}(r, \varphi, \pm \frac{L}{2}, t)n_j(r, \varphi, \pm \frac{L}{2}) &= 0 \end{aligned} \quad (23)$$

in veljajo za celoten čas obremenjevanja.

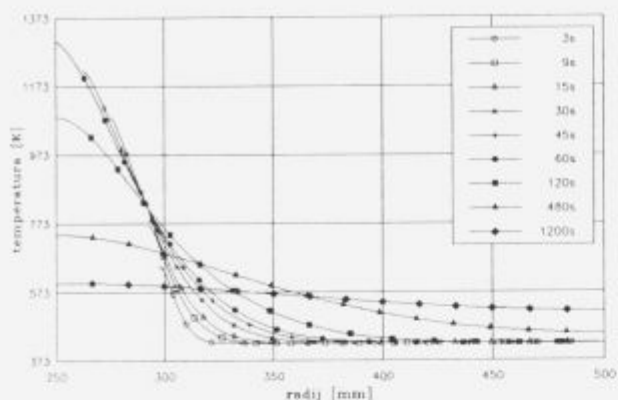
Za kokilo smo privzeli material, ki se v primeru nastanka plastičnih deformacij linearno utrjuje. Temperatura taline, ki priteče v kokilo, je temperatura tališča $T_{tal} = 1473 \text{ K}$. Ob predpostavki, da rotacija kokile preprečuje naravno mešanje taline, je bil upoštevan le toplotni tok zaradi prevoda toplote v smeri kokile, medtem ko je bilo sevanje taline v notranjost kokile zanemarjeno zaradi visoke temperature okoliškega zraka. Ob predpostavki, da teče toplotni tok med talino in kokilo neovirano, smo fazo vliivanja taline v kokilo modelirali tako, da smo debelino taline v kokili večali korakoma ($\Delta t = 1.5 \text{ s}$). Pred ponovnim vliivanjem taline v kokilo smo le-to ohladili na temperaturo predgretja 423 K.

Ob zanemaritvi robne motnje ob koncih kokile je možno razvoj termomehanskega stanja v kokili obravnavati kot povsem radialni problem, tako v pogledu toplotne, kakor tudi deformacijsko-napetostne analize. Za izračun deformacijsko-napetostnega stanja v kokili smo predpostavili ravninsko deformacijsko stanje. S privzetjem ravninskega deformacijskega stanja ($\epsilon_{zz} = 0$) smo sicer naredili določeno napako, saj deformacija ϵ_{zz} v realnem primeru, predvsem zaradi spremenljivega temperaturnega polja v radialni smeri, ni enaka nič, vendar to kvalitativno ne vpliva bistveno na deformacijsko-napetostno stanje.

3.2 Analiza rezultatov simulacije

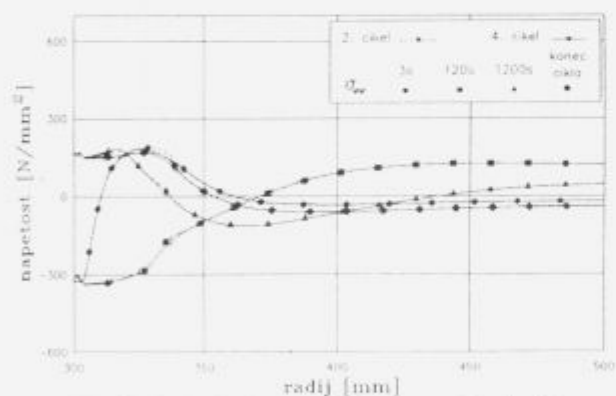
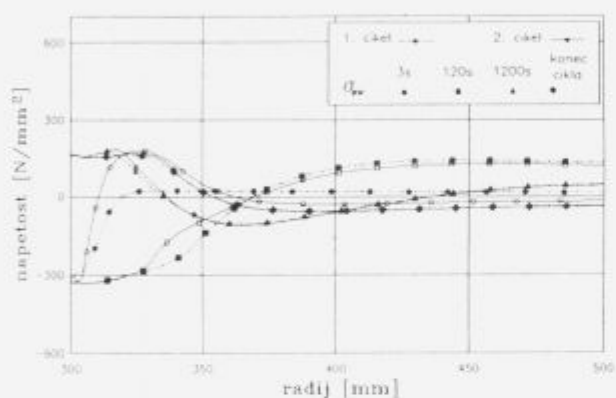
Nestacionarno temperaturno polje (slika 2) predstavlja obremenitev kokile, zaradi katere se kokila neenakomerno deformira, te deformacije pa so razlog za nastanek notranjih napetosti v kokili. Časovno in prostorsko spreminjanje temperaturnega polja je zaradi nespremenjenih začetnih in robnih pogojev toplotne analize v vsakem obremenitvenem ciklu enako, kar pa ne velja za spreminjanje deformacijsko-napetostnega polja. To postane zaradi razvoja plastičnih deformacij odvisno od zgodovine deformiranja, kar se odraža v začetnih robnih pogojih deformacijsko-napetostne analize posameznega obremenitvenega cikla.

Iz primerjave rezultatov prvega in drugega cikla (slika 3) je razviden vpliv plastičnega deformiranja v prvem obremenitvenem ciklu na nastanek zaostalih napetosti v kokili ob koncu cikla. Po nekaj opravljenih ciklih se časovni in prostorski razvoj napetostnega stanja bistveno ne razlikuje več, kar je posledica plastične utrditve materiala, zaradi katere postane celotni odziv kokile skoraj v celoti elastičen. Ko analiziramo časovno spreminjanje napetostnega stanja v okviru posameznega obremenitvenega cikla, ugotovimo, da pride po določenem času na notranjem robu



Slika 2. Temperaturno polje v talini in kokilu za različne časovne trenutke.

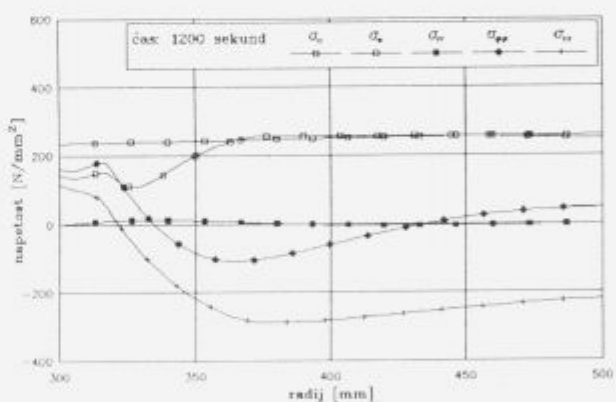
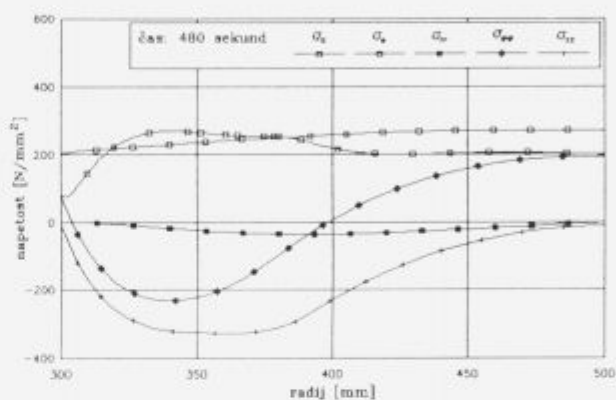
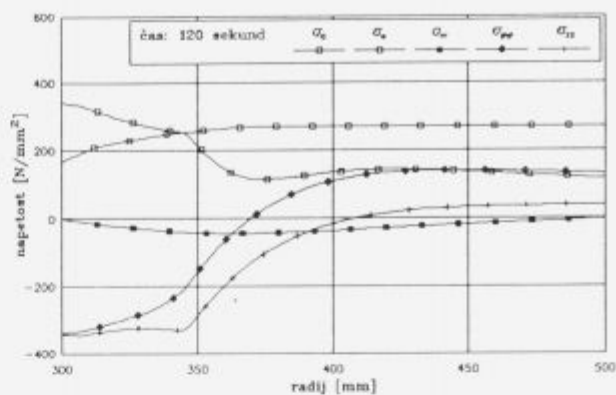
Figure 2. Temperature field in melt and in mould at various times.



Slika 3. Potek cirkularne napetosti $\sigma_{\varphi\varphi}$ v začetnih ciklih obremenjevanja kokile.

Figure 3. Variation of circular stress $\sigma_{\varphi\varphi}$ in the initial loading cycles.

do nateznih cirkularnih $\sigma_{\varphi\varphi}$ in aksialnih $\sigma_{z,z}$ napetosti, kar bi lahko bilo razlog za nastanek razpok (slika 4). Na začetku obremenitvenega cikla prihaja na notranjem robu kokile do tlačnih napetosti zaradi naglega povišanja temperature, na kar se material odzove z izrazito tendenco širjenja volumna, ki ji nasprotuje hladnejši del okolice. Te napetosti so tako velike, da se material plastično deformira. Ker se v drugi polovici obremenitvenega cikla notranji rob, ki je na višji temperaturi, hitreje ohlaja, pride do ponovitve opisanega pojava v nasprotni smeri. Natezne napetosti, ki



Slika 4. Časovno spreminjanje napetostnega stanja v okviru obremenitvenega cikla.

Figure 4. Time variation of the stress state within a loading cycle.

se zaradi tega pojavijo, se zatem ohranijo do konca obremenitvenega cikla.

4 Zaključne ugotovitve

Prikazana računalniška simulacija rotacijskega litja nedvoumno potrjuje velike zmožnosti, ki jih nudi matematično modeliranje naravnih procesov. V okviru stopnje poznavanja fenomenologije fizikalnega problema in njegove matematične formulacije je dandanes možno z numerično analizo problemu pripadajočega matematičnega modela računalniško simulirati odziv modela na zunanjo obremenitev, s tem pa v bistvu v okviru zmožnosti modela dobiti

popis dogajanja realnega problema. Čeprav je zmožnost verodostojnega popisa fizikalnega dogajanja v procesu s pomočjo računskega modela pogojena predvsem s stopnjo našega znanja, je vrednost takšnega, z matematičnim modeliranjem ter ustrezno računalniško simulacijo podprtega pristopa predvsem v omogočanju kvalitativnega razpoznavanja in razumevanja fenomenologije procesa ter razširitve vedenja o vzročnih povezavah med posameznimi, v procesu prisotnimi parametri.

5 Literatura

- ¹ N. Mole: Numerično modeliranje termoelasto-plastičnih problemov, magistrsko delo, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana, 1991

- ² N. Mole, B. Štok: Analiza vpliva plastičnega utrjevanja v primeru cikličnega obremenjevanja termoplastičnih problemov, Kuhljevi dnevi '92, Portorož, 1992
- ³ Thermal Stresses III, Edited by Richard B. Hetnarski, Elsevier Science Publishers B.V., New York, 1989
- ⁴ B. Štok, N. Mole, J. Srna: Finite Difference Thermo-Plastic Stress Analysis of Cyclically Thermally Loaded Problems, Proceedings of Nonlinear Engineering Computations — NEC91, Swansea, 1991
- ⁵ N. Mole, B. Štok: Numerična simulacija procesa rotacijskega litja v kokilo, Kuhljevi dnevi '91, Lipica, 1991
- ⁶ B. Štok, N. Mole: On the Calculation of Cyclic Thermo-Plastic Stress Problems, Theoretical and Applied Rheology — XIth International Congress on Rheology, Brussels, 1992

Computer Modeling of Ion Implantation in Modification of Material Surface Properties

Računalniško modeliranje ionske implantacije pri površinski modifikaciji snovi

F. Runovc, L. Kosec, University in Ljubljana, Faculty of Natural Science and Technology, Aškerčeva 20, 61000 Ljubljana, Slovenia

Paper presents basic models for computer simulation of ion implantation in solids. The advantages of presented models are discussed as well as the required computer resources for their implementation. High-end personal computers can be used in most cases and/or modern work stations. Finally, some practical results are presented for the case of nitrogen implantation in stainless steel.

Key words: ion implantation, physical models, computer implementation, computer modeling, nitrogen implantation in steel

Članek povzema tri osnovne modele za implantacijo ionov v trdno snov. Obravnavane so prednosti predstavljenih modelov kakor tudi računalniške zahteve za njihovo uporabo. V večini primerov lahko uporabimo zmogljivejše osebne računalnike in/ali moderne delovne postaje. Na koncu prikazujemo nekaj praktičnih rezultatov implantacije dušika v jeklo.

Ključne besede: ionska implantacija, fizikalni modeli, računalniška implementacija, računalniško modeliranje, implantacija dušika v jeklo

1 Introduction

The method of ion implantation was developed during the 1960s in order to introduce small quantities of elements into the substrate material in a controlled and reproducible way. With these advantages the ion implantation became the method of choice for manufacturing integrated circuits (on silicon and other semiconductors) while applications of this method found their way into the field of metallurgy. In the case of integrated circuits, the introduction of small quantities of dopant atoms changes the local conduction properties of the base material. The automated fabrication of both MOS and bipolar VLSI circuits today largely depends on the ion implantation in many process steps. The surface metallurgy — where we try to modify in a controlled manner only the surface properties of the material — again takes advantage of the ion implantation because the process is not limited by thermodynamics, size constraints, and solid solubility. Some important material properties — like friction, corrosion resistance and adhesion — are strongly affected by the structure and composition of a thin surface region.

On the other hand, one can apply the ion implantation also as a research tool in metallurgy in order to study, for example, solute interactions, diffusion mechanism and defect structures.

When we simulate and/or model the implantation process we try to predict the range distribution of implanted ions, the displacements and vacancies, the ionization and target phonons, recoiling atoms and energy transferred to them, lateral straggling etc. From these calculated values it is also possible to estimate the sputtering rate and total "radiation damage".

In this paper at first simple and then more complex models of ion implantation and their computer implementations are reviewed. Then, the special case of nitrogen implantation to steel is discussed. Finally, some conclusions and future work directives are presented.

2 Modeling and Simulation of Ion Implantation

If we try to control the ion implantation process we must be able to predict and control mechanical and electrical effects for particular implant conditions — like the energy, dose, substrate conditions, etc. In this section three basic transport models for implanted ions are reviewed and their applications in the form of computer programs are discussed.

2.1 Simple Momentum Models

The stopping of ions in amorphous solids has been treated extensively in the past. With the so-called LSS theory (after Lindhard, Scharff and Schiott¹) it is possible to calculate the range distributions, damages and recoil distributions in amorphous targets. The scattering process of the ion in the energy range of practical interest (below 1 MeV) involves elastic collisions of ions with the target nuclei and inelastic collisions with electrons. The stopping power is defined in this case as

$$S = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{nuclear} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{electronic} \quad (1)$$

When we calculate both terms in the above equation, simple integration gives the length of the path that an ion

covers in the substrate. For energies typically applied in ion implanters only the first term in this equation can be taken in account. Here, the probability $p(\mathbf{r}, E)$ for an ion of energy E to travel a distance \mathbf{r} into the target is considered. If assumed that the target is isotropic and homogeneous, it is sufficient to calculate only the moments of the resulting distribution of ions in the target.

When an ion enters the target perpendicularly its total path — the so-called range R — is a combination of vertical and lateral motion. When a practical case of ion implantation is treated for the case that the dose contains more than 10^{11} ions/cm² only the average depth becomes important. In this case the ion distribution in the target can be approximated as Gaussian with the energy-dependent parameters projected range R_p and its standard deviation ΔR_p . The dimensional distribution is

$$c(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \quad (2)$$

where $c(x)$ is the ion concentration and Φ is the ion dose. Higher moments can be calculated and are usually taken about R_p . In the case of ion implantation into semiconductors the joint half-Gaussian and Pearson type IV distributions are frequently used².

The values of the first and higher moments for different ion-substrate combinations can be found in many computer-generated tables³.

This approach can be also easily implemented into a ion-implantation modeling program. The data for energy-dependent moments are used in the form of fitted curves or in the form of look-up tables. Approximate distributions can be calculated even when an implantation is performed into a target consisting of several different thin layers on a planar substrate. Such situation is very common in the fabrication of VLSI circuits where also lateral distribution of ions under the mask must be considered. A two-dimensional distribution can be readily obtained in this model⁴.

It is evident that computational principles are very simple and very modest computer resources are required in order to simulate the ion implantation process based on the LSS principles. Fig 1 shows a simple Gaussian distribution of nitrogen ion in steel, where only first two moments were taken into account.

The assumption of an isotropic and homogeneous target in the LSS model prevents the calculation of the channeling effects so other principles must be applied.

2.2 Boltzmann Transport Equation Model

This approach is based on numerical integration of the Boltzmann transport equation where the motion of the ion is represented as a statistical momentum distribution $F(\mathbf{p}, z)$. The spatial evolution of this momentum distribution function is given by the Boltzmann equation:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(\mathbf{p}, z)}{\partial z} = & \int \left[\frac{F(\mathbf{p}', z) d\sigma(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p})}{\cos \theta_{\mathbf{p}'}} - \frac{F(\mathbf{p}, z) d\sigma(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')}{\cos \theta_{\mathbf{p}}} \right] + \\ & + Q(\mathbf{p}, z) \end{aligned} \quad (3)$$

where θ is angle between the ion motion and z axis, \mathbf{p} and \mathbf{p}' are the momenta of the initial and final state, $d\sigma$ is total

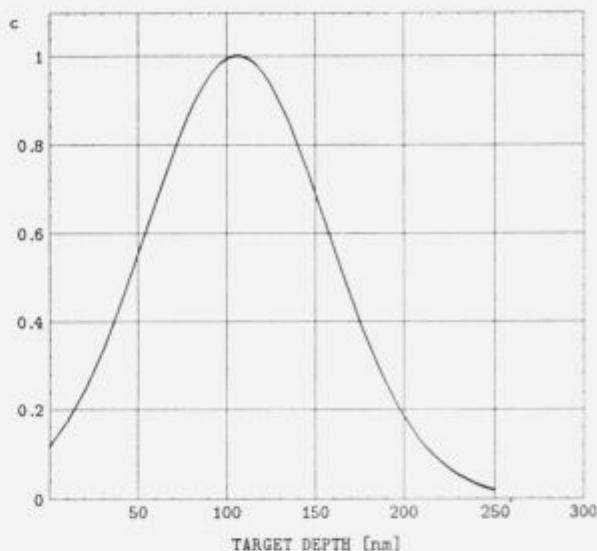


Figure 1. Normalized Gaussian distribution of 100 keV nitrogen implantation in stainless steel.

Slika 1. Normalizirana Gaussova porazdelitev implantacije dušika v nerjaveče jeklo pri 100keV

differential scattering cross section and $Q(\mathbf{p}, z)$ denotes the creation of recoil particles from rest.

The numerical solution of the above equation requires substantial computer resources. The channeling of ions can be of course easily simulated in this model⁵.

2.3 Monte Carlo Model

Monte Carlo method is based on the simulation of individual ion trajectories which are subjected to collisions with the target atoms. As in LSS method both nuclear and electronics scattering events are considered. Usually we must follow the history of reasonably large number (> 1000) of ions in order to obtain their spatial distribution within the target together with the distribution of recoiled ions and the associated damage.

The history of each ion begins with its energy, position and direction. The term "Monte Carlo" denotes in this context the model where the ion undergoes a sequence of binary collisions with the target nuclei while losing the energy via inelastic electronic stopping during a straight, free-flight path between collisions.

As can be seen from the described modeling approach a high-speed CPU is required in the Monte Carlo — type simulations while a large memory storage is not essential. The computational time is greatly increased if crystalline effects are to be modeled where the lattice structure must be explicitly represented.

Fig. 2 shows the Monte Carlo distribution of 100 keV nitrogen implantation in stainless steel. For 1000 ions the simulation requires few minutes on a 386/387 based personal computer⁶.

3 Nitrogen Implantation in Steel

It has been found in early 1970s that implantation of nitrogen, carbon, or boron into steel resulted in increased wear and corrosion resistance. Today, other species are being

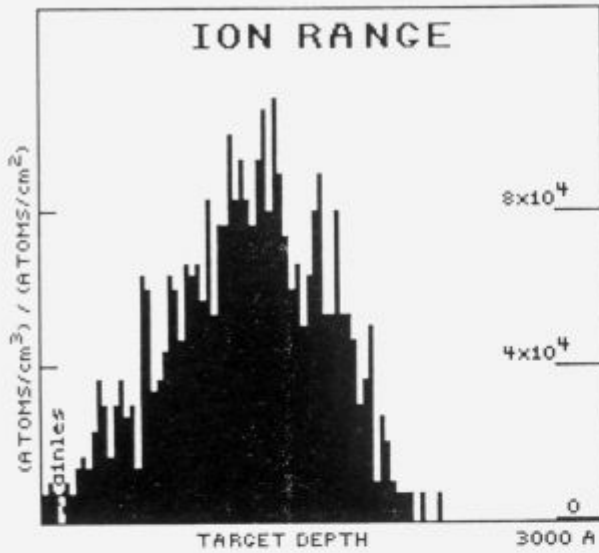


Figure 2. Monte Carlo simulation of 100 keV nitrogen implantation in stainless steel (1000 ions)

Slika 2. Simulacija Monte Carlo implantacije dušika v nerjaveče jeklo pri 100keV (1000 ionov)

implanted into surface layer of metals, ceramics and other materials in order to modify their surface properties.

The ion implantation in semiconductors takes place in sophisticated ion implanters with very tight control of both dose and energy (and other conditions) and is a line-of-sight process because of the flat target material (e.g. silicon wafers). On the other hand, ion implantation for the surface modification in metallurgy must be applied to various shapes of specimens and is mostly applied in different plasma systems that have some disadvantages when compared to the process control offered by the ion implanters in semiconductor processing.

However, in the case of nitrogen implantation in steel these plasma systems offer several advantages when compared to standard nitrogen treatment:

- better process and environment control
- lower temperature and power consumption
- possibility of elimination of "white layer"
- possibility of controlling the occurrence of ϵ and γ' phases
- possibility of process automation
- reduction of specimens' deformation.

The nitrogen implantation is especially suitable for surface hardening of various machine components and can increase wear and corrosion resistance and dynamic hardness⁷.

The microstructure of the nitrogen-implanted steel surface consists of diffusion layer and "white layer" where the occurrence of the latter can be controlled during the implantation process. The diffusion layer on the other hand consists of two parts: the first is a solid solution of nitrogen in steel (with no or little influence on hardness) and the second with nitrides in a solid solution which increase the hardness of the solid solution. The boundary between these two layers in iron alloys lies at approximately 0.4 mole % of nitrogen. The depth of the diffusion layer depends on the

gradient of nitrogen concentration, on the temperature and time of nitrogen implantation and on chemical composition of steel. When the solid solubility is exceeded, small precipitates form and deform the crystal lattice, thus pinning the dislocations.

The "white layer" is a part of nitrogen-enhanced surface layer where both γ' (Fe_4N) and ϵ (Fe_{2-3}N) phases are present. The ϵ phase has better wear and fatigue properties where there are no large and/or sudden local stresses. The γ' composition is softer and less wear-resistant and it is better suited for more severe operating conditions.

Fig. 3 shows the hardness profile for nitrogen implanted stainless steel at different processing conditions.

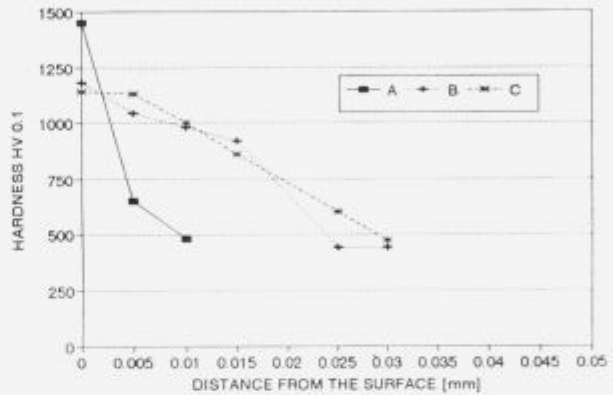


Figure 3. Hardness profile of nitrogen implanted stainless steel at different processing conditions: A: at 460°C for 25 h (pretreated), B: at 470°C for 25 h, C: at 510°C for 17 h

Slika 3. Profili trdote z dušikom implantiranega nerjavečega jekla pri različnih procesnih pogojih: A: 25 ur pri 460°C (predprocesirano), B: 25 ur pri 470°C, C: 17 ur pri 510°C

The nitrogen implantation is especially suitable for stainless-steels, where thin passive oxide films can be eliminated in hydrogen plasma before the nitrogen implantation.

4 Conclusions

The computing power of today's high-end personal computers and work stations is adequate to implement numerical models for ion implantation where moderate accuracy is required. Most practical cases for ion implantation in semiconductors and other materials even when several different layers are presented can be simulated in such hardware environment. The simulation of channeling via the Monte Carlo method requires, however more computing power, offered for example by a mini-super computer.

Experimental data for nitrogen implantation in stainless steel show improved surface hardness properties.

5 References

- 1 J. Lindhard, M. Scharff, and M.E. Schiott, Range Concepts and Heavy Ion Ranges, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. Vol. 33, No. 14, 1963
- 2 VLSI Technology, S.M. Sze, Ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1988
- 3 J. Gibbons, W.S. Johnson, and S. Mylorie, Projected Range Statistics in Semiconductors, John Wiley and Sons, New York, 1975

- ⁴ H. Ryssel and I. Ruge, *Ion Implantation*, John Wiley and Sons, Chichester, 1986
- ⁵ M.D. Giles and J.F. Gibbons, Calculation of Channeling Effects During Ion Implantation Using Boltzmann Transport Equation, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-32, No. 10, 1985, pp. 1918-1924
- ⁶ J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. I., Pergamon Press, New York, 1985
- ⁷ C.M. Preece and J.K. Hirvonen, Eds., *Ion Implantation Metallurgy*, The Metallurgical Society of AIME, 1979

Obraba jekla 100 Cr6 pri majhnih oscilacijah

Fretting Wear of 100 Cr6 Steel at Low Amplitude Slips

J. Vižintin, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Katedra za konstruiranje, Laboratorij za tribologijo, Ljubljana

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

Opis poškodb, ki so nastale v odvisnosti od velikosti amplitude pri konstantni frekvenci 50 Hz. Za primerjavo smo opisali tudi poškodbe, ki smo jih opazili pri enakih amplitudah in različnih frekvencah. Opisano je mehanizem površinskih poškodb, volumska in linearna vrednost obrabe ter koeficient obrabe.

Ključne besede: torni koeficient, obraba, utrujanje površine, trenutna dotikalna temperatura

This paper presents surface damage depending upon the value of the amplitude slip at the constant frequency 50 Hz. We have compared surface damage which has been obtained at the same amplitude and at a dissimilar frequency. The present paper describes the mechanism of the surface damage, value of the volume and linear wear and wear index.

Key words: coefficient of friction, wear, surface fatigue, flash temperature

1 Uvod

Obraba pri utrujanju (fretting) je posebna oblika površinske poškodbe dotikalnih ploskev dveh trdnih teles, ki v dotiku oscilirata pri majhnih amplitudah. Tovrstne poškodbe nastajajo na več pomembnih strojnih elementih kot so kotalni ležaji, torne zveze, različni tečaji in vrtilišča ter različni drugi strojni deli. Prepoznavamo jih po enem ali več mehanizmih poškodb, ki hkrati nastajajo na dotikalnih ploskvah trdnih teles. Ti mehanizmi so lahko hrapavost dotikalnih površin, prenos materiala, nastanek in širjenje razpok ter odstranjevanje materiala oziroma obraba.

Velikost in mehanizem površinske poškodbe pri majhnih oscilacijah sta odvisna od površinskega tlaka v kontaktu, frekvence, amplitude, temperature v dotiku, lastnosti materialov v dotiku, kvalitete obdelave dotikalnih površin in okolice.

2 Osnovna spoznanja

Mejne vrednosti amplitud, pri katerih nastane poškodba dotikalne površine pri majhnih oscilacijah, še niso natančno opredeljene.

Tomlinson¹ je ugotovil, da mikro zdrsa med dvema površinama v dotiku, lahko nastane že pri amplitudi 0.002 mikrona. Zgornja meja amplitude zdrsa pa je označena s prehodom iz procesa, ki je značilen za obrabo pri utrujanju (fretting), v proces obrabe, ki nastane pri neprekinjenem drsenju dveh trdnih teles. Avtorji^{2,3} so ugotovili, da je zgornja meja amplitude zdrsa od 250 do 300 mikronov. Več avtorjev^{3,4,5,6} je ugotovilo, da je kritična amplituda zdrsa, pri kateri se pri utrujanju (fretting) obraba močno poveča, nekje med 30 in 70 mikroni. Ugotovljeno je bilo tudi, da pri amplitudi zdrsa, ki je manjša od kritične amplitude, se material ne obrablja ampak nastanejo površinske poškodbe in utrujanje materiala. Pri kritični amplitudi 25 mikronov so izmerili koeficient obrabe od 10^{-7} do 10^{-9} , kar je veliko manj kot pri drsnem trenju brez prisotnosti maziva, pri

katerem je izmerjen koeficient obrabe od 10^{-3} do 10^{-5} . V naših raziskavi smo amplitudo spreminjali od 5 do 1650 mikronov pri konstantni frekvenci. Za nekatere vrednosti amplitud smo preizkuse izvedli tudi pri povečani frekvenci, od 100 do 480 Hz. Z raziskavo smo želeli utrditi vrednosti za kritično amplitudo, določiti zgornjo mejo amplitude za nastanek obrabe pri utrujanju (fretting) in raziskati mehanizme obrabe.

3 Priprava vzorcev

Za raziskavo smo izbrali standardni par kroglica-valj. Material za kroglico in valj smo izbrali legirano krom-oglikovo jeklo 100Cr6 za kotalne ležaje. Trdota dotikalne površine vzorcev po termični obdelavi je bila od 60 do 63 HRC (860 HV). Dotikalna površina valja in kroglice je imela srednje odstopanje profila $R_a = 0.05$ in največjo višino neravnin $R_{max} = 0.44$ mikrometra, kar ustreza stopnji za kvaliteto obdelave N3 do N4. Pred vsakim preizkusom smo preizkusni par razmastili v ultrazvočni kopeli. Vlaga med preizkusom nismo posebej merili, v okolici preizkušanja pa je bila 30%. Temperatura okolice je bila 20°C.

4 Naprava za preizkušanje

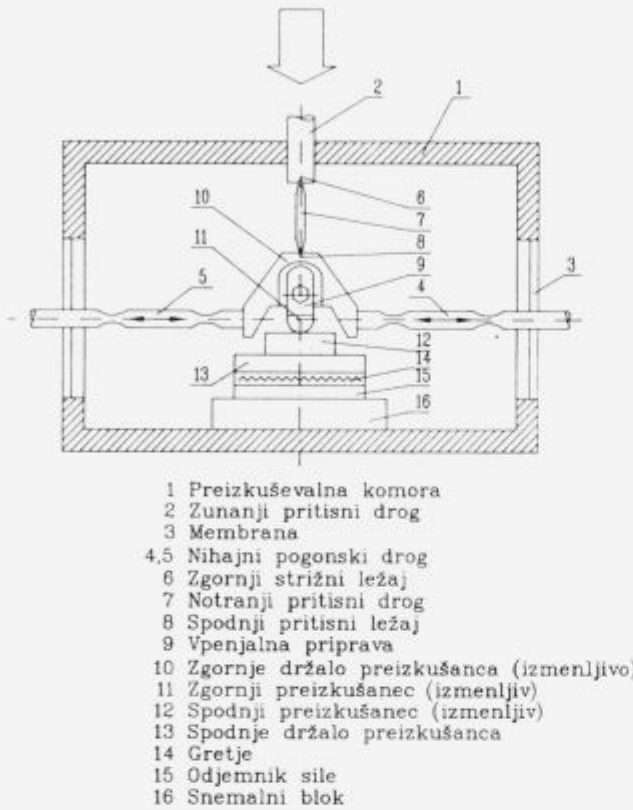
Za preizkušanje smo uporabili visoko frekvenčni stroj OPTIMOL SRV. Zgradba mehanskega dela in princip delovanja stroja sta razvidna iz slike 1.

5 Pogoji preizkušanja in analiza obrabljene dotikalne površine

Preizkuse smo opravili pri konstantni sili $F = 100$ N. Vrednosti za amplitudo in frekvenco, pri katerih smo preizkušali, nam prikazuje tabela 1. Pri konstantni frekvenci 50 Hz smo amplitudo spreminjali od 5 do 1625 mikronov. Za amplitude 10, 15, 35, 85 in 460 smo preizkuse opravili še pri spremenjenih frekvencah, tabela 1. Število ciklov 280 000 je bilo za vsak preizkus konstantno. Postopek za pripravo

Tabela 1. Vrednosti za amplitudo in frekvenco

Številka vzorca	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅	Z ₆	Z ₇	Z ₈	Z ₉	Z ₁₀	Z ₁₁	Z ₁₂	Z ₁₃	Z ₁₄
Frekvenca (Hz)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	480	400	300	200	100
Amplituda (μm)	5	15	50	75	100	150	250	500	1625	10	15	35	85	460



Slika 1. Zgradba mehanskega dela SRV naprave.
Figure 1. SRV fretting test ring.

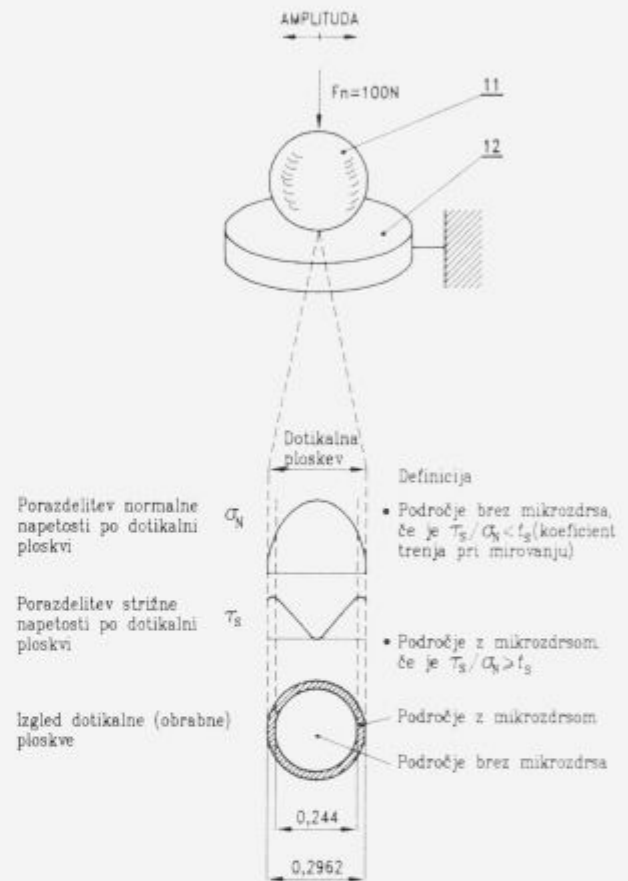
vzorcev pred in po preizkusu je bil tako časovno kot po načinu priprave enak, za vse pare preizkušancev. Temperatura, pri kateri smo preizkušali, je bila 50°C.

Pred preizkusom smo na določenem številu vzorcev izmerili trdoto, mikro trdoto in hrapavost dotikalne površine. Vse vzorce smo tudi stehali na tehtnici z natančnostjo 0.00001 g. Po preizkusu smo izmerili mikrotrdoto na obrabljeni dotikalni površini, profile kalote v smeri pravokotno na smer gibanja kroglice, velikost kalote in težo vzorcev. Obrabljene dotikalne površine smo analizirali na OM in na SEM.

6 Izračun napetosti na in pod dotikalno površino

Slika 2 nam za naš primer prikazuje porazdelitev napetosti na dotikalni površini, v obremenjenem stanju, pri mirovanju. Vrednosti za natezno in tlačno napetost, na robu in v dotikalni Hertzovi ravnini, smo izračunali za različne koeficiente trenja. Natezna napetost je največja na robu dotikalne ploskve in se z večanjem koeficienta trenja linearno spreminja. Misesova napetost je bila največja 70 mikronov pod dotikalno površino in 90 mikronov iz koordinatnega izhodišča. Do vrednosti koeficienta trenja 0.3 je konstantna nato se linearno povečuje. Podobno se spreminja tudi ortogonalna napetost, ki je bila največja 50 mikronov

pod dotikalno površino in 130 mikronov iz koordinatnega izhodišča⁶.



Slika 2. Model preizkušanja in porazdelitev napetosti za koeficient trenja pri mirovanju (μ), $\sigma_N = 2176 \text{ N/mm}^2$, $\tau_s = 1275 \text{ N/mm}^2$.
Figure 2. Model of testing, and the stress distribution in static coefficient of friction (μ), $\sigma_N = 2176 \text{ N/mm}^2$, $\tau_s = 1275 \text{ N/mm}^2$.

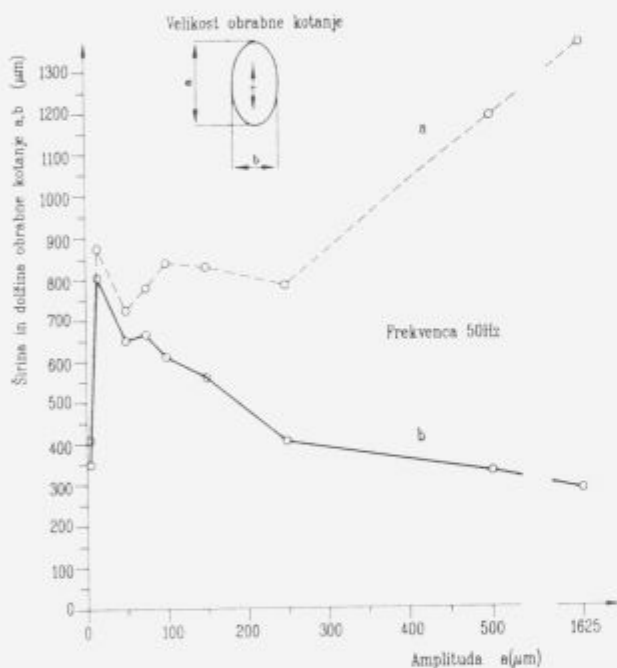
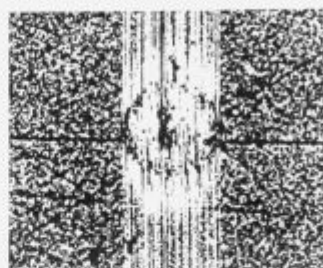
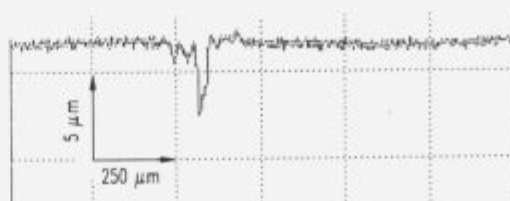
Iz podatkov za mikrotrdoto materiala, iz katerega smo izdelali vzorce, smo izračunali mejno plastično napetost za enosni nateg in strig. Izračunali smo tudi mejno strižno napetost pri kateri ne nastopi obraba, pri čemer smo predpostavili, da je izbran material odporen na adhezijsko obrabo. Vrednosti za mejne plastične napetosti in mejno strižno napetost smo izračunali za različno temperaturo popuščanja (masna temperatura vzorcev).

Za izračun napetosti smo uporabili računalniški program CONTACT⁷, ki smo ga izdelali na FS in program ACTIS, ki smo ga dobili v USA. Maksimalni Hertzov tlak je bil 2176 MPa, Hertzov radij 0.1481 mm, maksimalna deformacija na mestu maksimalnega Hertzovega tlaka pa je bila 0.0044 mm.

7 Opis rezultatov

7.1 Rezultati pri frekvenci 50 Hz

Slika 3 nam prikazuje velikosti kalot v odvisnosti od amplitude zdrsa. Pri amplitudi 5 mikronov se je kalota, v primerjavi s Hertzovo kontaktno površino (slika 2), malo povečala. Površinske poškodbe so nastale samo na tistem delu dotikalne površine, ker se je pri statični obramenitvi pojavil mikro zdrs. Utrujenje površine pa se je pojavilo tudi na srednjem delu dotikalne površine, to prikazuje slika 4. Pri amplitudi 15 mikronov se je kalota močno povečala, vendar je razmerje med osjo a in b ostalo nespremenjeno, slika 5. Topografija profila kalote, ki je prikazana na sliki 5, je zelo groba, kar dokazuje, da je bil proces nastajanja in širjenja razpok med obrabnim procesom zelo intenziven. Material se je med procesom odstranjeval, obrabljal, na dotikalni površini kalote pa smo opazili tudi oksidno plast.



Slika 3. Širina in dolžina obrabne kotalnje v odvisnosti od amplitude.
Figure 3. Diameters of the wear scar plotted as a function of amplitude.

Podoben mehanizem poškodb smo ugotovili tudi na drugih kalotah do amplitude zdrsa 250 mikronov. Profile kalot prikazuje slika 6. Os kalot a se je od amplitude 50 mikronov naprej povečevala z vrednostjo amplitude, os b pa se je zmanjševala do velikosti Hertzove dotikalne površine, ki jo je dosegla pri amplitudi 1625 mikronov. Globina kalote je bila največja pri amplitudi 15 mikronov in se je potem zmanjševala do vrednosti nič pri največji amplitudi, slika 7.

Volumska in linearna količina obrabljenega materiala je bila največja pri amplitudi 15 mikronov in se je potem zmanjševala z večanjem amplitude. Slika 8 nam prikazuje vrednosti za koeficient obrabe, katerega potek je podoben volumski obrabi.



Povečava: 100x



Povečava: 750x

Slika 4. Izgled dotikalne površine po preizkusu; $f = 50$ Hz, $a = 5 \mu\text{m}$.

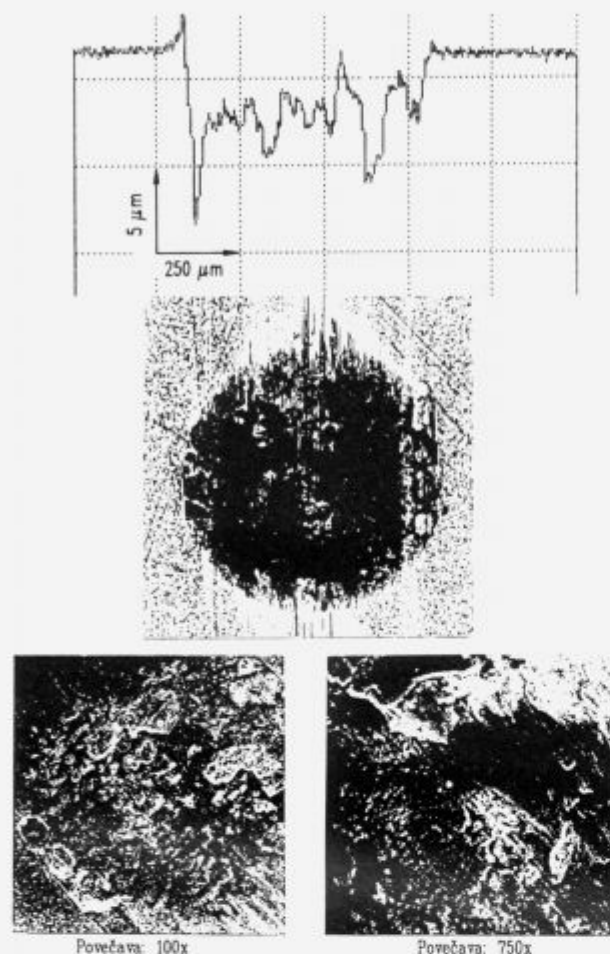
Figure 4. Microphotographs of the wear scar after the test; $f = 50$ Hz, $a = 5 \mu\text{m}$.

7.2 Rezultati pri različni frekvenci

Za amplitudo zdrsa 10, 35, 85 in 460 mikronov smo izbrali različne frekvence, da bi ugotovili, kako frekvenca vpliva na poškodbo dotikalne površine. Vsak dobljeni rezultat je treba opazovati ločeno in v primerjavi z rezultatom, ki smo ga dobili pri frekvenci 50 Hz.

Slika 9 prikazuje velikosti kalot v odvisnosti od frekvence in amplitude zdrsa. Pri amplitudi zdrsa 10 mikronov je bila topografija dotikalne površine profila kalote groba. Material se je med procesom obrabe gnetel na sredini dotikalne površine, ki je bila po velikosti približno enaka kot pri 50 Hz. Plastične deformacije so nastale na robovih dotikalne površine, kjer je bila natezna napetost največja. V sredini dotikalne površine pa se je material gnetel, zato predvidevamo, da je bila kontaktna temperatura tako visoka, da je prišlo do tečenja materiala, slika 10. Podobne rezultate smo dobili tudi pri amplitudi 15 in frekvenci 400 Hz ter amplitudi 35 mikronov in frekvenci 300 Hz. Pri amplitudi 85 in 460 mikronov ter frekvenci 200 in 100 Hz pa smo dobili profile kalot, ki so podobni profilom pri frekvenci 50 Hz, slika 6.

Globino kalot prikazuje slika 11, koeficient obrabe pa slika 12.



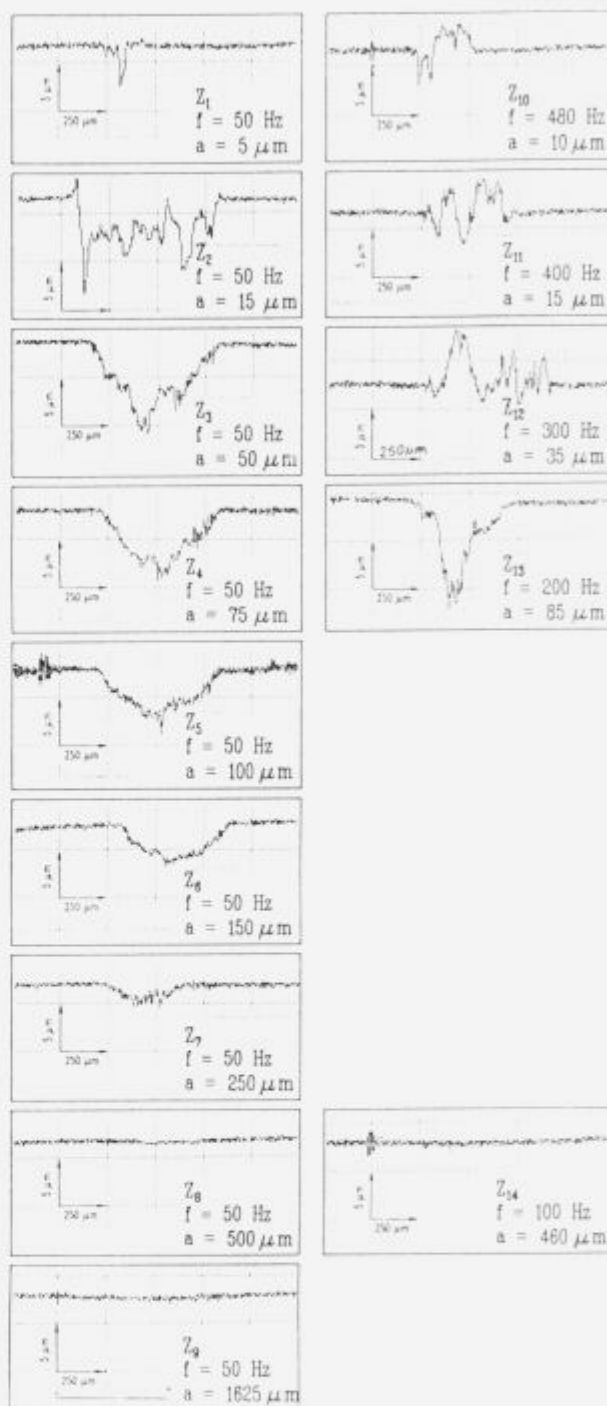
Slika 5. Izgled dotikalne površine po preizkusu; $f = 50$ Hz, $a = 15 \mu\text{m}$.

Figure 5. Microphotographs of the wear scar after the test; $f = 50$ Hz, $a = 15 \mu\text{m}$.

8 Analiza rezultatov

Pri statični obremenitvi je bila tlačna napetost na dotikalni površini taka, da je bila deformacija površine v mejah elastičnosti. Mikro zdrs je bil samo na robovih dotikalne površine, kjer se je tlačna napetost spremenila v natezno. Pri statični obremenitvi je bil koeficient trenja okrog 0.1. Pri oscilacijskem gibanju se je koeficient trenja povečal od 0.1 do 0.5, pri nekaterih primerih tudi nad to vrednostjo. Z večanjem koeficienta trenja se je natezna napetost spreminjala izmenično na robovih Hertzove površine, v smeri gibanja. Vrednost se ji je spreminjala od $0.1 \times p_0$ do velikosti Hertzovega tlaka in več, odvisno od trenutne vrednosti koeficienta trenja. Vrednost ortogonalne napetosti je bila pri koeficientu trenja od 0 do 0.4 konstantna, 914 N/mm². Ko je bil koeficient trenja večji od 0.4 pa se je linearno povečevala. S koeficientom trenja se je povečevala tudi strižna napetost na dotikalni površini.

S trenjem se je spreminjala tudi količina toplote, ki se je med procesom obrabe prevajala skozi dotikalni ploskvi v obe trdni telesi in v okolico. S številom ciklov — nihajev se je kontaktna temperatura, ki je enaka temperaturi mase in trenutne (flash) temperature, v mikro in makro dotiku stalno povečevala. S povečano temperaturo mase se je zniževala meja plastičnosti materiala v dotiku. Glede na računsko

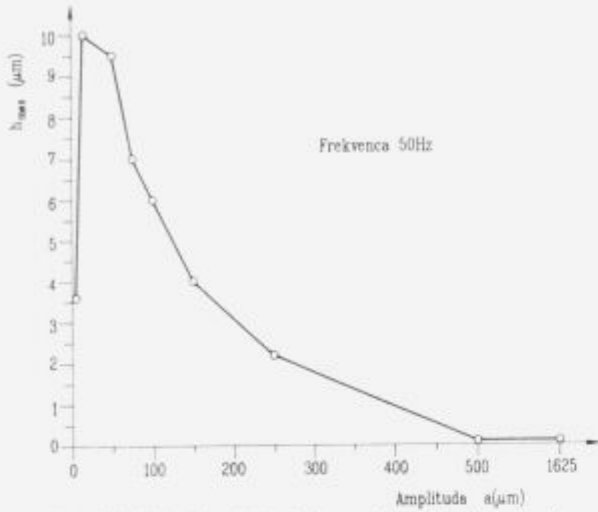


Slika 6. Profili kalot.

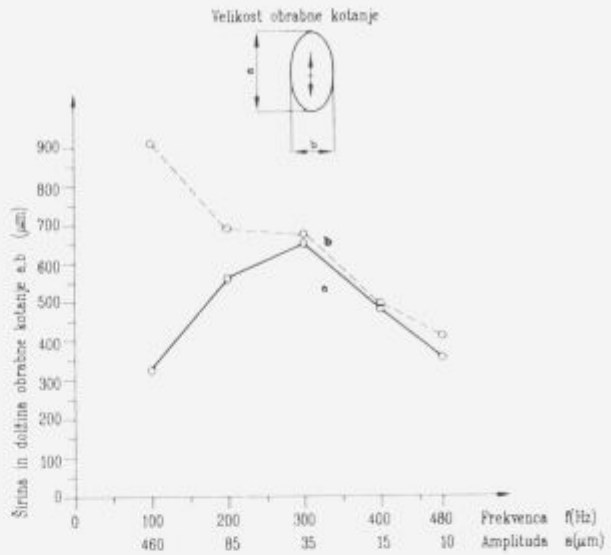
Figure 6. Profiles of wear scar.

rezultate smo ugotovili, da je v našem obremenitvenem primeru Hertzov tlak presegel dopustno mejo plastičnosti pri temperaturi mase 120°C, mejo strižne trižne napetosti pa pri temperaturi mase 400°C, kljub temu, da se je material med procesom obrabe stalno utrjeval.

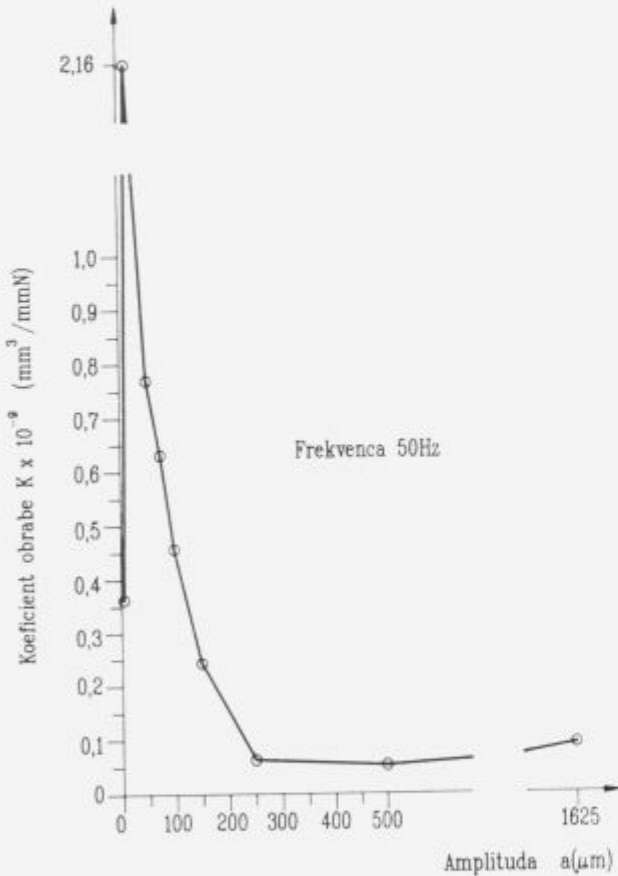
Primerjava računskih in eksperimentalnih rezultatov pa nam je pokazala, da se je pri večji frekvenci in enaki amplitudi zelo močno povečala kontaktna temperatura in s tem tudi temperatura mase. Natezna, tlačna in strižna napetost so presegle dopustno plastično napetost in mate-



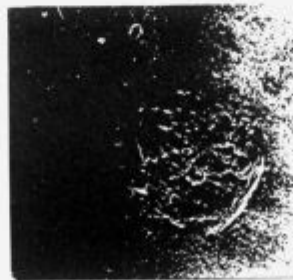
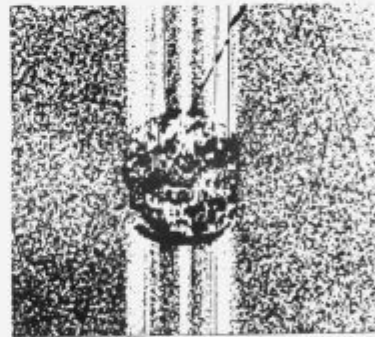
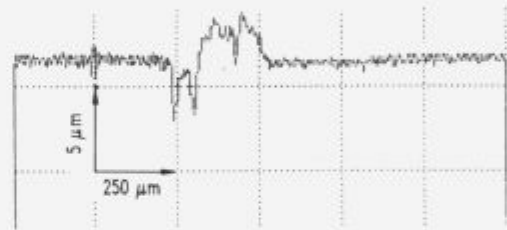
Slika 7. Največja globina kalot v odvisnosti od amplitude.
Figure 7. The greatest depth of the wear scar as a function of amplitude.



Slika 9. Širina in dolžina kalot v odvisnosti od frekvence.
Figure 9. Diameters of the wear scar plotted as a function of frequency.



Slika 8. Koefficient obrabe v odvisnosti od amplitude.
Figure 8. Wear rate as a function of amplitude.



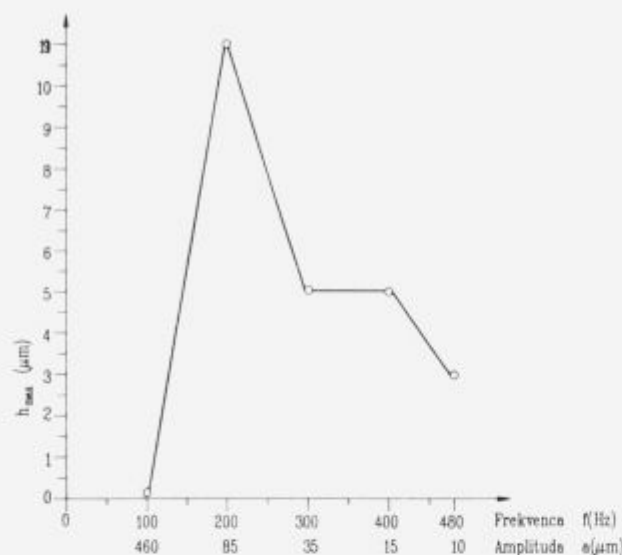
Povečava: 100x

Povečava: 750x

Slika 10. Izgled dotikalne površine po preizkusu; $f = 480$ Hz, $a = 10$ μm .

Figure 10. Microphotographs of the wear scar after the test; $f = 480$ Hz, $a = 10$ μm .

material se je plastično deformiral. Plastično deformiran material je ostal v kontaktu in se je gnetel na sredini dotikalne površine. Izgled plastično deformirane dotikalne površine prikazuje slika 10. Po našem mnenju se pri večji frekvenci, v enakem času, akumulira večja količina toplote na enako



Slika 11. Največja globina kalot v odvisnosti od frekvence.
Figure 11. The greatest depth of the wear scar as a function of frequency.

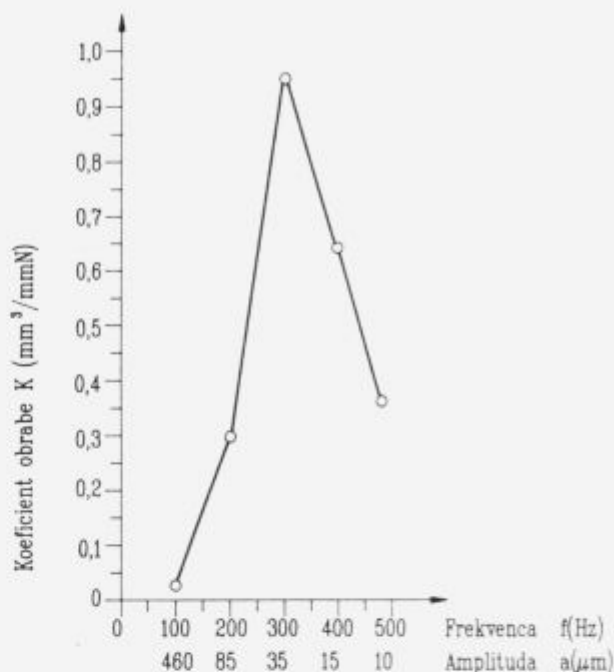
veliki ali manjši realni dotikalni površini. Ker je odvod toplote enako intenziven, enake mase in okolica, ostane v dotikalni površini večja količina toplote, ki poveča temperaturo mase. Našo domnevo potrjujejo sliki 4 in 5 in dejstvo, da takih poškodb na dotikalni površini nismo dobili na vzorcih, ki smo jih preizkušali pri povečani amplitudi in večji frekvenci, slika 6.

9 Zaključki

Na nastanek in širjenje površinskih poškodb pri majhnih oscilacijah zelo močno vplivata tako frekvence kot tudi amplituda.

Meja obrabe pri utrujanju je odvisna od več parametrov, največje poškodbe pa smo dobili pri amplitudah od 15 do 35 mikronov in to neodvisno od velikosti frekvence. Pri amplitudi nad 250 mikronov nismo opazili poškodb dotikalne površine, ki so karakteristične za fretting.

Za nastanek in širjenje površinskih poškodb so po naši oceni zelo pomembne lastnosti materialov, ki sta v dotiku pri majhnih oscilacijskih nihanjih. Zato bi bilo potrebno nadalje raziskave usmeriti v študij obrabe utrujanja, pri kombinacijah različnih materialov.



Slika 12. Koeficient obrabe v odvisnosti od frekvence.
Figure 12. Wear rate as a function of frequency.

10 Literatura

- Tomlinson G.A.: "The Rusting of Steel Surfaces in Contact", Proc. Royal Society (London), 115A, pp 472-483 (1927).
- Halliday J.S. and Hirst W.: "The Fretting Corrosion of Mild Steel", Proc. Royal Society (London), 236A, pp 411-425 (1956).
- Ohmae N. and Tsukizoe T.: "The Effect of Slip Amplitude on Fretting", Wear, 27, pp 281-294 (1974).
- Waterhouse R.B.: "Fretting Corrosion", Pergamon Press, New York, (1972).
- Waterhouse R.B.: "Fretting Wear", Proc. 1981 Intl. Conf., San Francisco, California, American Society of Mechanical Engineers, pp 17-22 (1981).
- Vižintin J.: "Fretting Wear of Ceramics", Annual Report, Usa-Slo Projekt Contract No NIST JF 984, (1991).
- Vižintin J., Kosmač S.: Analiza obremenitvenega stanja po Hertzju pri enodimenzionalni zakrivljeni ploskvi, Diplomaska naloga, (1988).

Ugotavljanje preoblikovalnih lastnosti tanke pločevine za potrebe proizvodnje in simulacij

Thin Sheet Metal Formability Determination for Industrial and Numeric Simulation Purposes

T. Špan, K. Kuzman, *Katedra za obdelovalno tehniko, Fakulteta za strojništvo, Murnikova 2, Ljubljana*

V času naprednih računalniških tehnologij je ena od vrzeli na področju preoblikovanja tudi preoblikovalnost materialov. Sposobnosti kovinskih materialov za preoblikovanje še ne moremo računsko napovedati, lahko pa jih določimo s preizkusi. Preizkuševalne metode, njihova optimizacija in sistemizacija ter gradnja podatkovne banke so tema pričujočega prispevka.

Ključne besede: preoblikovalnost pločevine, krivulja mejnih deformacij, kontinuirni preizkusi preoblikovalnosti pločevine

One of the gaps in the age of advanced computer technologies on the field of formability is unpredictable behaviour of metals under stress in forming processes. The only possible way is implementation of different tests. Engineering tests methods, their optimization, systemization and technological data bank creation are discussed in this paper.

Key words: formability of metals, forming limit diagram, continuous engineering test

1 Uvod

V okviru Laboratorija za preoblikovanje Katedre za obdelovalno tehniko, se ukvarjamo tudi z raziskavami na področju preoblikovalnih lastnosti materialov. Zavedamo se, da so dobri podatki o materialih eden najpomembnejših pogojev za uspešno delo pri načrtovanju proizvodnega procesa. Pomembnost podatkov je aktualna predvsem v okoljih, kjer že potekajo pospešene priprave za uvajanje računalniško podprtega načrtovanja proizvodnje. Kako pomembni so pravilni vhodni podatki o preoblikovalnih lastnostih ponazarja **slika 1**. Kakšni bodo rezultati, dobljeni s pomočjo računanja z natančno matematično metodo (v

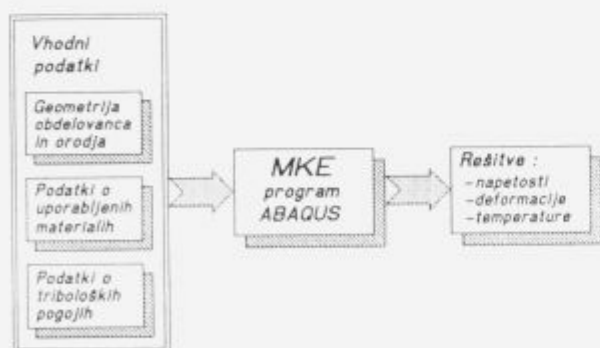
željenega izdelka je v splošnem poznana. Geometrijo orodja spreminjamo, dokler napetostno deformacijsko stanje v orodju in obdelovancu ni v varnem območju, hkrati pa mora biti tudi izhodna geometrija preoblikovanca v mejah predpisanih toleranc¹. Opisan proces je obvladljiv, dobljeni rezultati pa so odvisni od pravilnosti podatkov o materialih in o triboloških pogojih.

2 Sistematičnost spremljanja preoblikovalnosti pločevin

Razvidno je torej, da omenjena problematika zahteva sistematičen pristop. V Laboratoriju za preoblikovanje že nekaj časa spremljamo, vrednotimo preizkuse ter shranjujemo tako dobljene rezultate s pomočjo računalnika. Ta del dejavnosti je prikazan na desni strani **slike 2**. V zadnjem času narašča predvsem število preizkusov, katerih namen je preverjanje modelov uporabljenih pri numeričnih metodah. Z nakupom moderne delovne postaje pa so se odprle možnosti za gradnjo podatkovne banke. Shranjeni bi bili podatki, vezani na preoblikovalne lastnosti materialov, pa tudi nekateri drugi, za preoblikovanje pomembni podatki (npr. podatki o mazivih, orodjih ipd.)

2.1 Metode preizkušanja pločevin

Najbolj razširjen in znan pristop k preizkušanju je enoosni natezni preizkus. Poenostavitev preizkusa predstavlja uvedba kontinuirnega načina spremljanja preizkuševalnih veličin². Metoda omogoča hitro preizkušanje velikega števila vzorcev, hkrati pa nam omogoča slediti tudi časovni komponenti preizkusa (hitrost deformacije). Primer sistematičnega nadzora nad kvaliteto vhodne pločevine je sodelovanje z Revozom, Novo mesto³, kjer smo preizkusili in ovrednotili rezultate tolikšnega števila vzorcev, kot jih



Slika 1. Shematični prikaz reševanja problemov preoblikovanja z metodo končnih elementov (program ABAQUS).

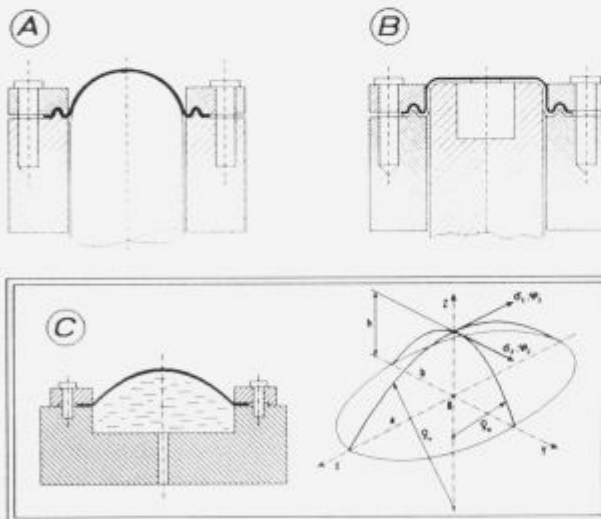
Figure 1. Solving of Forming Problems with FEM Analysis (ABAQUS software).

navedenem primeru: Metodo Končnih Elementov-MKE) je odvisno od vhodnih podatkov vnešenih v enega od razpoložljivih programov (npr. Abaqus). Geometrija



Slika 2. Organizacijska shema sistematičnega zbiranja podatkov o materialih in uporaba pri načrtovanju tehnološkega procesa.
Figure 2. Organizing Scheme for Systematic Gathering of Material Data and Use in Process Planning.

po diskontinuurni metodi v doglednem času ne bi bilo mogoče. Enosni natezni preizkus pa ni vedno najboljši pokazatelj preoblikovalne sposobnosti pločevine. V ta namen so bile razvite metode preizkušanja, s katerimi je možno doseči dvoosno napetostno-deformacijsko stanje. V grobem ločimo te vrste preizkusov v dve skupini. V prvi so preizkusi, kjer trak pločevine izbočujemo s pomočjo pestičev (primer A in B na sliki 3), v drugi pa orodja, kjer pločevino izbočujemo s pomočjo hidrostatičnega tlaka olja (primer C). V našem laboratoriju imamo preizkuševalni napravi A in C.

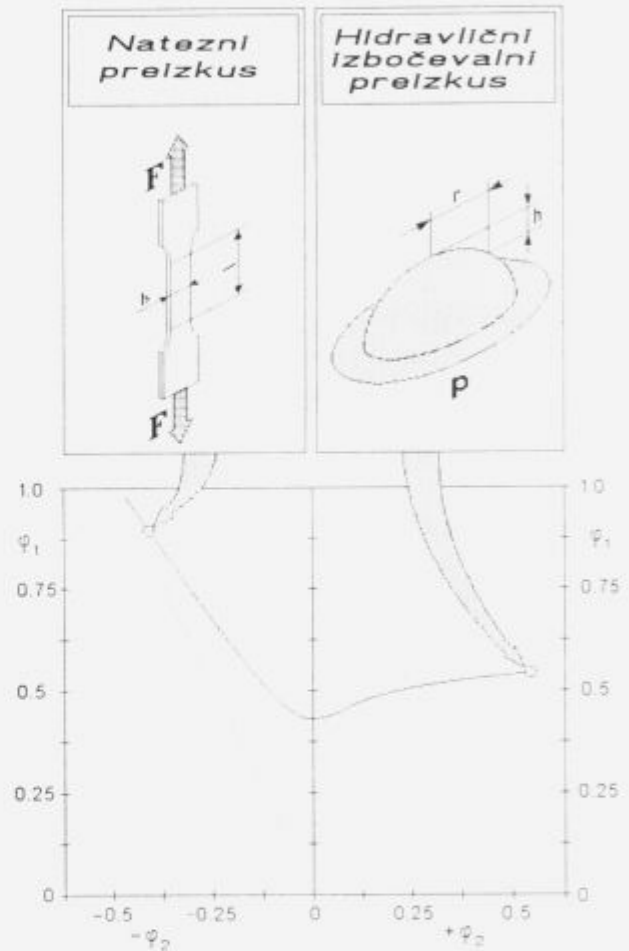


Slika 3. Metode dvoosnih preizkusov.
Figure 3. Biaxial Tension Tests Methods.

3 Krivulja mejnih deformacij (KMD)

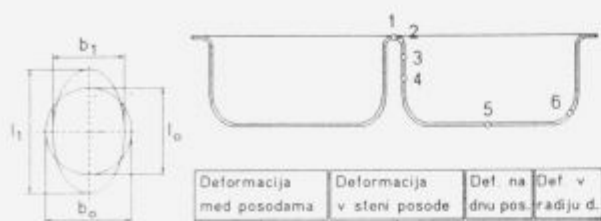
Preizkus C, opremljen z merilnim sistemom za sprotno merjenje deformacij⁴, nameravamo uporabiti tudi za konstrukcijo KMD. KMD ob krivulji plastičnosti in koeficientu anizotropije pove največ o preoblikovalnih sposobnostih pločevine. Prikazuje odpornost pločevine na lokalno

stanjšanje, katerega končna posledica je porušitev na tistem mestu^{5,6}. Levo stran diagrama lahko določimo z enosnimi preizkusi, medtem ko za konstrukcijo desne strani krivulje potrebujemo deformacijsko stanje ob nastopu lokalnega stanjšanja pri dvoosnih preizkusih. Položaj tako dobljene točke je odvisen od oblike preizkušanca, ki povzroča napetostno-deformacijsko stanje. Obliko KMD in položaj enosnega nateznega preizkusa in dvoosnega hidrostatičnega izbočevalnega preizkusa v primeru okroglega orodja na njej prikazuje slika 4.

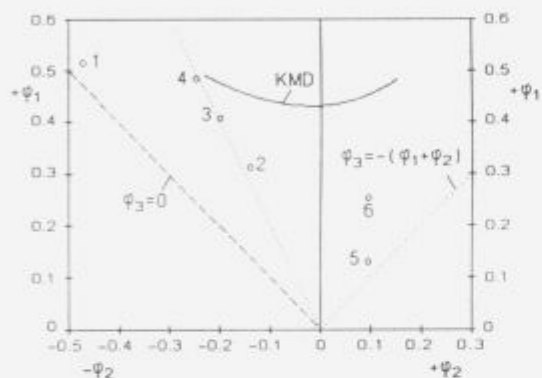


Slika 4. Konstrukcija KMD s pomočjo nateznega in izbočevalnega preizkusa.
Figure 4. FLD Construction Based on Simple and Biaxial Tension Tests.

Za enostavnejši, torej hitrejši in cenejši način konstrukcije KMD, želimo ugotoviti tako metodo, ki bi s pomočjo ustrezne matematične funkcije in le nekaj točkami za kalibracijo popisovala KMD. Primer uporabe KMD prikazuje slika 5. V sodelovanju s Kovinoplastiko, Lož⁷ smo ugotovili zanesljivost procesa izdelave pomivalnikov z globokim vlekem nerjavne pločevine. KMD je bila konstruirana s pomočjo metode A s slike 5 in nateznim preizkusom. Deformacije so bile z določene z grafometrično metodo (8) in vnesene v diagram deformacij. Položaj tako izmerjenih točk kaže, da so točke preblizu KMD za uporabljen material, kar pomeni, da je potekal proces na robu zanesljivosti in ga je bilo potrebno popraviti.



	Deformacija med posodama		Deformacija v steni posode		Def. na dnu pos.	Def. v radiju d.
	1	2	3	4	5	6
l_0 [mm]	10	10	10	10	10	10
b_0 [mm]	10	10	10	10	10	10
l [mm]	16.9	13.8	15.2	16.4	11.5	13
b [mm]	6.2	8.7	8.2	7.8	11	11
φ_1 [/]	0.524	0.322	0.418	0.494	0.139	0.262
φ_2 [/]	-0.478	-0.139	-0.198	-0.248	0.095	0.095



Slika 5. Ugotavljanje zanesljivosti procesa s pomočjo grafometrične metode in KMD (sodelovanje s Kovinoplastika, Lož).

Figure 5. Use of Graphometric Method and FLD for Process Stability Determination (Cooperation with Kovinoplastika, Lož).

4 Zaključek

V nasprotju z metodo grafometričnega preizkušanja, uporabljeno v zgornjem primeru, želimo v prihodnje kar največ procesov preveriti s pomočjo numeričnega modeliranja. Tak pristop močno skrajša čas uvajanja novega izdelka v proizvodni proces, hkrati pa izostane tudi drago in

zamudno izdelovanje orodij, za katera ne vemo zanesljivo, da bodo za izbrani proces najustreznejša. S takim pristopom pa že stopamo na področje računalniško podprtega načrtovanja proizvodnje in v končni fazi računalniško integrirane proizvodnje. Edino, kar v takem okolju s pomočjo računalnikov še ne zmoremo izračunati so preoblikovalne lastnosti materialov. Soodvisnosti dejavnikov, ki vplivajo na sposobnost materialov za preoblikovanje so namreč tako kompleksne, da se bomo morali še dolgo zahtekati k različnim metodam za ugotavljanje preoblikovalnosti materialov. Lahko pa iščemo pristope, ki skrajšajo čas preizkušanja, ki so bolj zanesljivi in bodo v prihodnosti tvorili osnovo za računalniško ugotavljanje preoblikovalnih lastnosti materialov s pomočjo matematičnih popisov krivulj mejnih deformacij za posamezne skupine kovinskih materialov na osnovi kemične sestave ter termične in deformacijske zgodovine materiala. Kljub vsemu pa bo potrebno opisani način določevanja preoblikovalnih lastnosti kovinskih materialov še vedno kalibrirati s katerim od ceninih standardnih preizkusov.

5 Literatura

- 1 Z. Kampuš, K. Kuzman: Experimental and Numerical (FEM) Analysis of Deep Drawing of Relatively Thick Sheet Metal, *Journal of Materials Processing Technologies*, 34(1992), 133–140.
- 2 J. Pipan: Razvoj merilne metode za avtomatsko snemanje krivulj plastičnosti, Magistrska naloga, Ljubljana 1982.
- 3 K. Kuzman, R. Yebuah, T. Špan: Raziskava preoblikovalnosti tanke jeklene pločevine, Poročilo o raziskovalni nalogi, Ljubljana 1992.
- 4 F. Goligranc: Kontinuirni izbočevalni preizkus za avtomatsko snemanje krivulje plastičnosti, *Strojniški vestnik*, 7-9 (1980), 93 do 98, Ljubljana 1980.
- 5 B. Dodd, Y. Bai: Ductile Fracture and Ductility, Academic Press, London 1987.
- 6 R.H. Wagoner, K.S. Chan, S.P. Keeler: Forming Limit Diagrams: Concepts, Methods and Applications, Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale 1989.
- 7 M. Plos: Globoki vlek nerjavne pločevine, Diplomaska naloga višješolskega študija, Ljubljana 1989.
- 8 J. Kadivnik: Možnost uporabe grafometrične analize plastičnih deformacij pri ugotavljanju kritičnih deformacij na preoblikovancih iz tanke pločevine, 1. seminar obdelovalne tehnike, III-119 do III-127, Ljubljana 1989.

Razvoj modificirane metode za določevanje lomne žilavosti hitroreznega jekla, z cilindričnimi preizkušanci z zarezo po obodu

Development of a Modified Method for Determining Fracture Toughness of HSS with Non-standard Cylindrical Round-notched Tension Specimens

V. Leskovšek, B. Ule, A. Rodič, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana*

Lomi, makrookruški in mikrookruški so vzrok propadanja rezilnih robov. Sposobnost jekla, da se upira tem pojavom, pa je poznana kot žilavost.

Hitrorežno jeklo ima upoštevanja vredno duktilnost, četudi preizkušanci z zarezo ali celo brez zareze pri Charpyjevem preizkusu niso dovolj selektivni, da bi nam omogočali določitev krhke oz. žilave narave loma. Za krhke materiale, med katere spada hitrorežno jeklo, je pomembno, da izberemo metodo preizkušanja, ki zazna že majhne spremembe duktilnosti jekla ter je selektivna in reproduktivna. Ena takih metod je določevanje lomne žilavosti. Lomna žilavost je sposobnost materiala, da se upira napredovanju neskončno ostre zareze zaradi delujočih napetosti. Preizkušanje po tej metodi obsega ustvarjanje atomarno ostre zareze, na primer s pulziranjem, temu pa sledi natezni preizkus.

Problemi pri ustvarjanju razpoke v korenu zareze so nas navedli na idejo, da metodo za določevanje lomne žilavosti s pomočjo cilindričnih preizkušancev z zarezo po obodu modificiramo. Doseženi rezultati pa so pokazali, da je modificirana metoda tudi dovolj selektivna. Osnovni namen modifikacije je, ustvariti razpoko kontrolirane globine v korenu zareze na mehko žarjenih cilindričnih preizkušancih z zarezo po obodu. Predpulzirane cilindrične preizkušance zatem vakuumsko toplotno obdelamo, temu pa sledi natezni preizkus.

Ključne besede: hitrorežno jeklo, karbidi, lomna žilavost, vakuumsko toplotna obdelava

Fractures, macro-chipping and micro-chipping are effects by which cutting edges are destroyed. The ability of a steel to resist these phenomena is known as its toughness.

HSS, however, possess appreciable ductility, although the notched or even unnotched specimens tested in the pendulum test would not be sensitive enough to discriminate between high and low levels of toughness. Therefore, it becomes important to use a method of testing which could detect small variation in ductility.

Fracture toughness is defined as the ability of a material to resist propagation of an infinitely sharp crack under stress. Testing by this method involves the introduction of a crack by some means, for example fatigue or impact, followed by tensile testing.

The failures in creating a fatigue crack at the notch root prove the establishment of fracture toughness for Č.7680 (M2) employing the modified method sensible. Its basic purpose is to obtain a circumferential crack of defined depth at the root of the machined notch on soft annealing specimens, followed by tensile test on specimens after vacuum heat treatment.

Key words: carbides, fracture toughness, HSS, vacuum heat treatment

1 Uvod

Lomi, makrookruški in mikrookruški so vzrok propadanja rezilnih robov. Sposobnost jekla, da se upira tem pojavom, je poznana kot žilavost. Žilavost, ki jo lahko dosežemo pri hitroreznem jeklu, je omejena z diskontinuitetami v jeklu (razporeditev karbidov v trakove, vključki žlindre itd.). Pri obremenitvah se ob takšnih diskontinuitetah lahko pojavijo koncentracije napetosti, ki so tako velike, da pride do loma

orodja, razen v primeru, ko se koncentracije napetosti lahko sprostijo z lokalnim plastičnim tokom na mikropodročju. S toplotno obdelavo pa lahko poljubno spreminjamo lastnosti osnovne mikrostrukture znotraj širokega območja, ki je omejeno z napakami v materialu.

Zaradi vse višjih tehnoloških zahtev pri orodjih, izdelanih iz hitroreznih jekel z visokimi trdnostmi ter relativno nizkimi žilavostmi, varnosti orodij ne moremo več zagotoviti le s klasičnim trdnostnim izračunom. Zato

je nujno potrebno kvantificirati žilavost jekla še na bolj natančen način in ne zgolj empirično, kot je to pri klasičnem Charpyjevemu preizkusu, kjer je mogoča le določitev krhke oziroma žilave narave loma, in še to le za omejeno področje debelin. Pa tudi sicer merjenje Charpyjeve žilavosti pri zelo trdih orodnih jeklih ni več selektivno zaradi zelo nizkih žilavosti. Prav zato so za tovrstna jekla še posebej zanimivi koncepti mehanike loma.

V tako imenovani linearni elastomehaniki loma, kjer je obnašanje vse do loma povsem elastično, je merilo za porušitev faktor kritične intenzitete napetosti K_{IC} , ki ga imenujemo tudi lomna žilavost materiala. Lomna mehanika torej povezuje napetosti v materialu z velikostjo napak ter lomno žilavostjo materiala, zato prav merjenje lomne žilavosti postaja tako zelo pomembno za orodja, izdelana iz hitroreznih jekel.

Postopki rutinskega določevanja lomne žilavosti so že vrsto let standardizirani. Običajno uporabljamo za merjenje lomne žilavosti standardne CT preizkušance (Compact Tension). Preizkušavec z utrujenostno razpoko v korenu zarez (maksimalni faktor intenzitete napetosti v fazi utrujanja ne sme preseči 60% veljavne lomne žilavosti jekla), "statično" obremenjujemo in pri tem beležimo odvisnost med obremenitvijo ter odpiranjem ustja razpoke CT preizkušanca.

Pogosto se zgodi, da debeline orodij za delo v hladnem bodisi niso zadostne, da bi iz njih izdelali veljavne CT preizkušance, bodisi nimamo na voljo ustreznih naprav za merjenje lomne žilavosti, bodisi potrebujemo le okvirne vrednosti za K_{IC} za prve grobe ocene dopustnih napak na orodjih. V vseh takšnih primerih si lahko pomagamo z različnimi korelacijskimi formulami za računanje lomne žilavosti jekel.

Zaradi težav, na katere smo naleteli pri preizkušancih malih dimenzij, s katerimi smo želeli določiti lomno žilavost hitroreznih jekel po vakuumski toplotni obdelavi, smo se odločili, da modificiramo metodo merjenja lomne žilavosti z cilindričnimi nateznimi preizkušanci z zarezo po obodu. Metodo smo osvojili do te mere, da lahko s petimi cilindričnimi preizkušanci, ki so bili vakuumsko toplotno obdelani skupaj z orodjem, določimo lomno žilavost z napako $\pm 5\%$.

2 Teoretični del

Razen s preizkušanci standardne oblike¹, lahko lomno žilavost izmerimo tudi s preizkušanci nestandardne oblike, za katere pa je poznan kalibracijski koeficient Y iz enačbe:

$$K = Y \sigma \sqrt{\pi a} \quad (1)$$

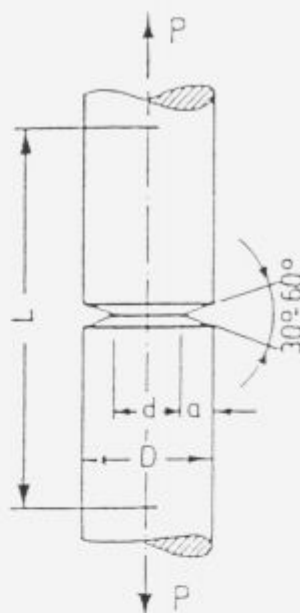
Pogosto uporabljajo na primer cilindrične natezne preizkušance z zarezo po obodu, kot je to prikazano na sliki 1. Po podatkih iz literature² je za tovrstne preizkušance odvisnost med napetostnim intenzitetnim faktorjem K_I , geometrijo preizkušanca ter aksialno delujočo natezno obremenitvijo P dana z izrazom:

$$K_I = \frac{P}{D^{3/2}}(-1.27 + 1.72D/d) \quad (2)$$

Ob tem pa mora biti izpolnjen pogoj:

$$0.5 < d/D < 0.8$$

Če je naraščanje natezne obremenitve P vse do loma preizkušanca z utrujenostno razpoko v korenu zarez



Slika 1. Nestandardni cilindrični natezni preizkušavec za merjenje lomne žilavosti z zarezo po obodu ter utrujenostno razpoko v korenu zarez.

Figure 1. Non-standard cylindrical round-notched tension specimen with fatigue crack in the notch root.

praktično linearno, potem z enačbo 2 lahko izmerimo faktor kritične intenzitete napetosti oziroma lomno žilavost K_{IC} jekla.

Na sliki 2 je prikazana prelomna površina cilindričnega preizkušanca z zarezo po obodu in utrujenostno razpoko v korenu zarez. Utrujenostno razpoko ustvarimo s pulziranjem preizkušanca pri primerno nizkem faktorju intenzitete napetosti, podobno kot je to tudi pri standardnih CT preizkušancih. Iz slike 2 lahko razberemo, da je širina utrujenostnega kolobarja nekoliko neenakomerna in da je zato položaj naglo zlomljenega osrednjega dela frakturne površine nekoliko ekscentričen v odnosu na zunanjo konturo preizkušanca. Napaka pri računanju pa zaradi tega ni velika, zlasti še, če običajno eliptično obliko frakturne površine aproksimiramo s krogom.

Zahteva po ravninskem deformacijskem stanju tudi v tem primeru pogojuje minimalni potreben premer tovrstnega preizkušanca. Shen Wei s sodelavci³ je dokazal, da mora biti pri cilindričnih preizkušancih z zarezo po obodu izpolnjen pogoj:

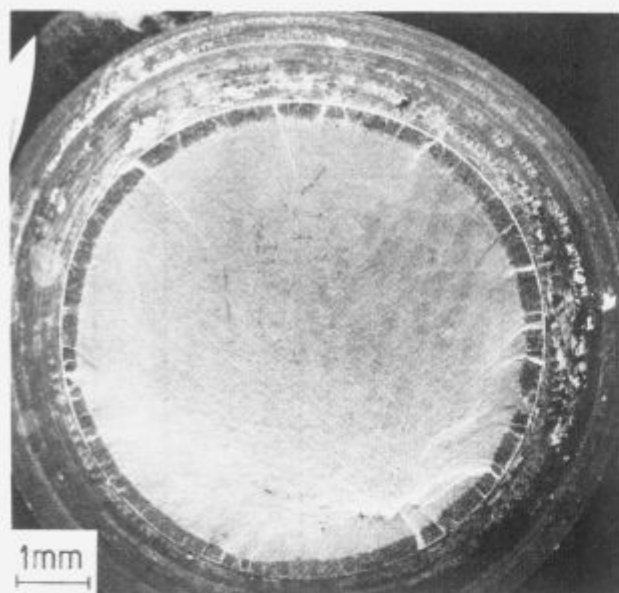
$$D \geq 1.5 \left(\frac{K_q}{\sigma_{0.2}} \right)^2 \quad (3)$$

analogno pogoju:

$$B \geq 2.5 \left(\frac{K_q}{\sigma_{0.2}} \right)^2 \quad (4)$$

pri standardnih CT preizkušancih. Pri tem pa velja še tudi zahteva, da minimalna dolžina preizkušanca L dosega vrednost vsaj $4D$.

Ugotovitev, da zadoščajo za merjenje lomne žilavosti tudi preizkušanci relativno majhnih premerov, je za prakso zelo pomembna, saj v takšnih primerih zaradi malih dimenzij in malih mas preizkušancev lahko relativno enostavno dosegamo izoblikovanje enake mikrostrukture po



Slika 2. Prelomna površina cilindričnega nateznega preizkušanca z obodno zarezo, s kolobarjastim področjem napredovanja utrujenostne razpoke, ki je ostro ločeno od osrednjega, naglo zlomljenega dela.

Premer (d) naglo zlomljene prelomne površine lahko izmerimo z optičnim mikroskopom.

Figure 2. Fracture surface of cylindrical round-notched tension specimen with circumferential fatigue crack propagation area which is sharply separated from the circular central suddenly fractured part. The diameter (d) of suddenly fractured area can be measured with an optical microscope.

celotnem volumnu preizkušanca, česar pri standardnih CT preizkušancih ne moremo vedno doseči. Cilindrični preizkušanci so razen tega osno simetrični, zato se pri kaljenju oblikuje enovita mikrostruktura po vsem obodu, torej po vsej dolžini razpoke, kar ne velja za bočne ploskve CT-preizkušancev. Poleg tega je prav za cilindrične preizkušance dobro znana Grossmanova soodvisnost med kaljivostjo jekla ter hitrostjo ohlajanja pri kaljenju, zato so tovrstni preizkušanci primerni za študij vpliva mikrostrukturnih variacij jekla na njegovo lomno žilavost.

Omeniti je treba še novejšo raziskavo Wang Chang⁴, ki je razvil uspešno metodo merjenja lomne žilavosti s cilindričnimi nateznimi preizkušanci z zarezo po obodu, pri čemer pa ti preizkušanci ne izpolnjujejo velikostnega kriterija — (enačba 3). Svojo metodo je zasnoval na spoznanju, da normalizirana krivulja soodvisnosti med obremenitvijo in pomikom, veljavna sicer za drobne preizkušance premera D , vsebuje tudi normalizirane krivulje geometrično podobnih preizkušancev večjih dimenzij (slednje predstavljajo različno dolge segmente izvorne krivulje, veljavne za male preizkušance premera D). Lomno žilavost K_{IC} je Wang Chang⁴ določil iz normalizirane krivulje ob sočasnem upoštevanju koncepta ekvivalentne energije. Rezultati, publikirani leta 1987, so dokaj spodbudni.

3 Eksperimentalni del z rezultati

V članku⁵ smo opisali probleme, na katere smo naleteli pri merjenju lomne žilavosti K_{IC} hitroreznega jekla Č.7680 s cilindričnimi nateznimi preizkušanci z zarezo po obodu, pri merjenju lomne žilavosti z gladkimi cilindričnimi

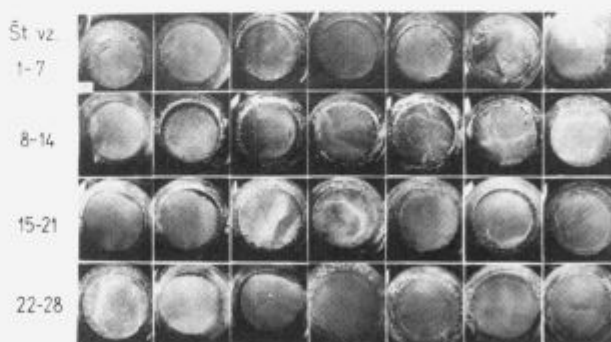
preizkušanci oz. pri merjenju lomne žilavosti s Charpy-V preizkušanci.

Dokaj uporabne rezultate smo dobili le po metodi določevanja lomne žilavosti s cilindričnimi preizkušanci z zarezo po obodu. Vrednosti lomne žilavosti, ki smo jih na ta način izmerili za hitrorežno jeklo Č.7680, so kazale dokaj veliko selektivnost glede na temperaturo avstenitizacije in zelo majhno glede na temperaturo popuščanja^{5,6}. Izmerjene vrednosti so bile relativno visoke in blizu onim, ki jih dosegamo pri utopnih jeklih. Vsled tega smo tako izmerjeno lomno žilavost poimenovali pogojna lomna žilavost K'_{IC} .

Iz analize rezultatov in izkušenj smo prišli na idejo, da bi metodo, opisano v poglavju 2, nekoliko modificirali, in sicer na ta način, da bi vakuumsko toplotno obdelali cilindrične natezne preizkušance z zarezo po obodu, ki so bili pulzirani do nastanka atomarno ostre zareze, že v mehko žarjenem stanju, pred vakuumsko toplotno obdelavo. Predpostavljali smo, da vakuumska toplotna obdelava predpulziranih cilindričnih preizkušancev ne bo imela pomembnega vpliva na površine razpoke in na sam koren atomarno ostre razpoke. Pred eventualnim vakuumskim difuzijskim varjenjem smo razpoko zaščitili s "stop off" barvo, ki preprečuje kakršen koli difuzijski proces.

Izdelali smo 28 cilindričnih nateznih preizkušancev z zarezo po obodu, ki smo jih pulzirali v mehko žarjenem stanju do pojava atomarno ostre razpoke, nato smo jih toplotno obdelali v vakuumski peči, kot kaže **tabela 1**.

Po vakuumski toplotni obdelavi smo cilindrične natezne preizkušance trgali na trgalnem stroju Instron. Prelomne površine smo slikali pri povečavi $10\times$ na SEM. Na ta način smo lahko zelo natančno dokumentirali prelomno površino, ki smo jo ustvarili s pulziranjem preizkušancev. Iz posnetkov na lepljenki, (**slika 3**), vidimo, da je širina utrujenostnega kolobarja neenakomerna in da je zato položaj naglo zlomljenega osrednjega dela frakturne površine ekscentričen v odnosu na obod preizkušanca. Napaka pri računanju pa zaradi tega ni velika, zlasti še, če običajno eliptično obliko frakturne površine aproksimiramo s krogom.



Slika 3. Prelomna površina predpulziranih cilindričnih nateznih preizkušancev z zarezo po obodu, po vakuumski toplotni obdelavi. **Figure 3.** Fracture surface of pre-pulsated non-standard cylindrical round-notched tension specimens with circumferential fatigue crack propagation area, after the vacuum heat treatment.

Iz lepljenke, na kateri so prikazane vse prelomne površine, je razvidno, da nam vsled neizkušenosti, pri vsakem preizkušancu ni uspelo s pulziranjem ustvariti enake globine napredovanja utrujenostne razpoke, saj se koren razpok pri nekaterih konča tik pod površino. Ne glede na to pa nam je povečava prelomne površine $10\times$ omogočila,

Tabela 1. Vakuumska toplotna obdelava in mehanske lastnosti cilindričnih nateznih preizkušancev z zarezo po obodu, ki so bili predpulzirani v mehko žarjenem stanju

Št. nateznega preizkušanca z zarezo po obodu	Toplotna obdelava		Trdota HRC	Lomna žilavost K_{IC} MNm ^{-3/2}	Ocena pulziranja
	Kaljenje °C 2 min.	Popuščenje °C 2 × 1 h			
01	1050	510	60	18.66	D**
02			60	18.90	D
03	1050	540	60.2	18.26	D
04			60.5	10.7	D
05	1050	570	58.3	17.0	ZD***
06			58.7	14.6	S*
07	1050	600	52	15.49	ZD
08			52	17.38	ZD
09	1100	510	61.5	17.81	ZD
10			61.8	16.74	ZD
11	1100	540	62.2	15.03	D
12			62.5	16.34	D
13	1100	570	60.7	18.72	D
14			61.3	15.94	D
15	1100	600	54	18.48	ZD
16			55	15.49	ZD
17	1150	510	60.7	21.16	D
18			60.7	15.36	S
19	1150	540	63.3	12.13	D
20			64	14.14	ZD
21	1150	570	63.2	10.6	S
22			63.5	18.8	S
23	1150	600	57.8	15.23	ZD
24			58	16.02	ZD
25	1230	510	62.3	17.77	S
26	1230	540	64.8	10.55	S
27	1230	570	65.3	12.08	S
28	1230	600	63.2	12.95	S

S* — slabo, D** — dobro, ZD*** — zelo dobro

da smo lahko dovolj natančno izmerili velikost frakture površine, kar omogoča dobro aproksimacijo s krogom, katerega premer d upoštevamo pri izračunu lomne žilavosti K_{IC} po enačbi 2.

Vrednosti lomne žilavosti K_{IC} , ki smo jih na ta način izračunali, so podane v tabeli 1. S primerjanjem vrednosti med paralelkama lahko ugotovimo, da je razlika med paralelkami, pri katerih je bilo izvedeno pravilno pulziranje in smo jih označili z ZD in D, od 0.24–3.23 MNm^{-3/2} (1.3%–20.9%), razen v enem primeru, ko je to odstopanje večje. Pri slabo pulziranih preizkušancih, označili smo jih s S, pri katerih je koren razpoke tik pod površino, je odstopanje tudi do 8.2 MNm^{-3/2} (77.5%), kar je vsekakor veliko.

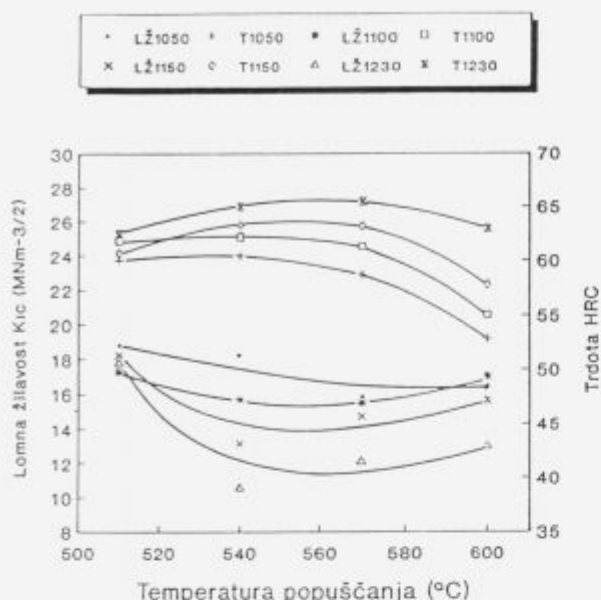
Na osnovi izmerjenih vrednosti smo izdelali za hitrorežno jeklo Č.7680 diagram (slika 4), ki kaže odvisnost lomne žilavosti in trdote od temperature avstenitizacije in temperature popuščenja. Kot kriterij smo upoštevali srednjo vrednost pri tistih paralelkah, pri katerih smo izgled oblike utrujenostnega kolobarja označili z oznakami ZD in D, pri ostalih pa smo upoštevali tisto vrednost lomne žilavosti, ki

smo jo izmerili na preizkušancu z boljšim izgledom utrujenostnega kolobarja.

Iz dosedanjih izkušenj, ki smo si jih pridobili z merjenjem lomne žilavosti K_{IC} , sklepamo, da bi bilo za določitev absolutnih vrednosti lomne žilavosti v območju natančnosti $\pm 5\%$ potrebno upoštevati večje število nateznih cilindričnih preizkušancev vsaj 5. To pomeni, da bomo v praksi upoštevali le meritve, ki se med seboj razlikujejo za največ $\pm 5\%$.

Rezultati merjenja lomne žilavosti hitroreznega jekla Č.7680 kažejo, da smo na ta način presegle težave, ki smo jih imeli pri ustvarjanju utrujenostne razpoke v korenu zareze na toplotno obdelanih preizkušancih.

Vpliv lomne žilavosti na lastnosti hitroreznega jekla in na njegovo obnašanje v eksploataciji še ni v celoti pojasnjen. Obstajajo tako razlike v obnašanju med posameznimi kvalitetami, kot tudi med hitroreznimi jekli, izdelanimi na različne načine. V nadaljevanju bomo skušali povzeti nekaj ocen na osnovi vrednosti K_{IC} , ki smo jih določili s pomočjo zgoraj opisane metode, ob upoštevanju rezulta-



Slika 4. Vpliv temperature avstenitizacije in popuščanja na lomno žilavost K_{IC} in trdoto vakuumsko toplotno obdelanega hitroreznega jekla Č.7680 (LŽ — lomna žilavost, T — trdota).

Figure 4. Effect of austenitizing and tempering temperature of the fracture toughness and hardness for Č.7680 HSS (AISI M2). LŽ — fracture toughness, T — hardness.

tov G. Hoyle⁸, ki je do podobnih rezultatov za hitrorežno jeklo prišel z običajno metodo merjenja lomne žilavosti s standardnimi CT preizkušanci.

Pri trdotah pod 50 HRC, ki pa za prakso niso zanimive, je lomna žilavost odvisna samo od trdote preizkušanca⁸.

Pri višjih trdotah lomna žilavost hitroreznega jekla Č.7680 pada linearno z naraščajočo temperaturo avstenitizacije, kot to sledi iz slike 4. G. Hoyle⁸ je ugotovil, da je lomna žilavost pri hitroreznih jeklih s trdoto nad 60 HRC odvisna od osnovne mikrostrukture in se spreminja linearno s spreminjanjem trdote.

Vplive popuščanja na lomno žilavost hitroreznega jekla Č.7680 v temperaturnem območju med 500 in 600°, ki je pomembno za prakso, lahko spremljamo na istem diagramu. Kot smo pričakovali, se pojavljajo najnižje vrednosti lomne žilavosti pri največjem sekundarnem utrjevanju, t.j. pri najvišjih trdotah. Čisti učinek popuščanja pripisujemo kombinaciji sproščanja napetosti in zmanjšanja duktilnosti zaradi sekundarnega utrjanja.

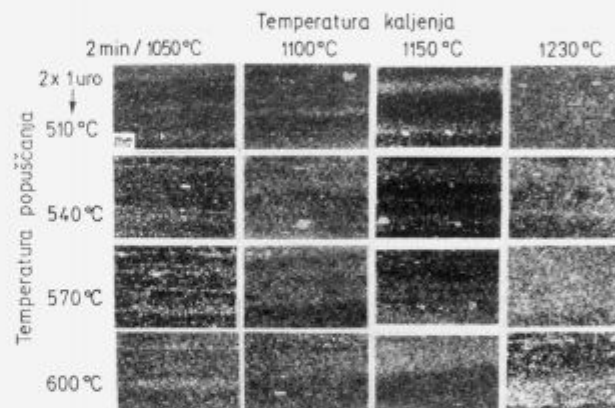
G. Hoyle⁸ je preiskoval tudi območje nizkotemperaturnega popuščanja, t.j. popuščanja od 0 do 500° in ugotovil podobne visoke vrednosti za lomno žilavost, kot jih dosežemo pri popuščanju na konvencionalni temperaturi, ki je 25° nad temperaturo največjega sekundarnega utrjanja. Visoke vrednosti lomne žilavosti v tem območju, ki se zdijo zelo obetavne, so posledica zaostalega avstenita, le ta pa se lahko kasneje preobrazí, kar pomeni, da so orodja v eksploataciji dimenzijsko nestabilna.

V praksi ugotavljamo, da je diagram na sliki 4 že v tej fazi zelo uporaben, saj nam dovolj natančno kaže parametre vakuumске toplotne obdelave, s katerimi lahko dosežemo, za dano kombinacijo del/orodje, optimalni kompromis med trdoto in lomno žilavostjo K_{IC} .

3.1 Vpliv mikrostrukture vakuumsko toplotno obdelanega hitroreznega jekla Č.7680 na lomno žilavost

Analizirali smo mikrostrukturo cilindričnih preizkušancev z zarezo po obodu, ki so bili vakuumsko toplotno obdelani (tabela 1).

S primerjavo mikrostruktur na optičnem mikroskopu med vzorci na sliki 5 opazimo, da so meje avstenitnih zrn izrazitejšje markirane le na vzorcih, ki so bili kaljeni s temperature avstenitizacije 1230° in deloma 1150° ter dvakrat popuščeni. Iz izoblikovanja karbidov in njihove razporeditve sklepamo, da so bili evtektski karbidi v litem stanju izredno drobni. Jeklo je bilo od litja do končne plastične predelave dolgo časa v območju visokih temperatur, karbidi so deloma koagulirali in so vsled tega posamezna karbidna zrna večja. Medtem, ko je na sliki 5 na levi strani moč opaziti številne drobne karbide v trakasti razporeditvi, kar je povezano tudi z izcejanjem legirnih elementov v osnovni mikrostrukturi pa tega na desni strani (temp. avstenitizacije 1230°) ni več mogoče opaziti. Poleg karbidne trakavosti smo opazili tudi trakavost osnovne mikrostrukture, kar povezujemo z izcejanjem legirnih elementov.



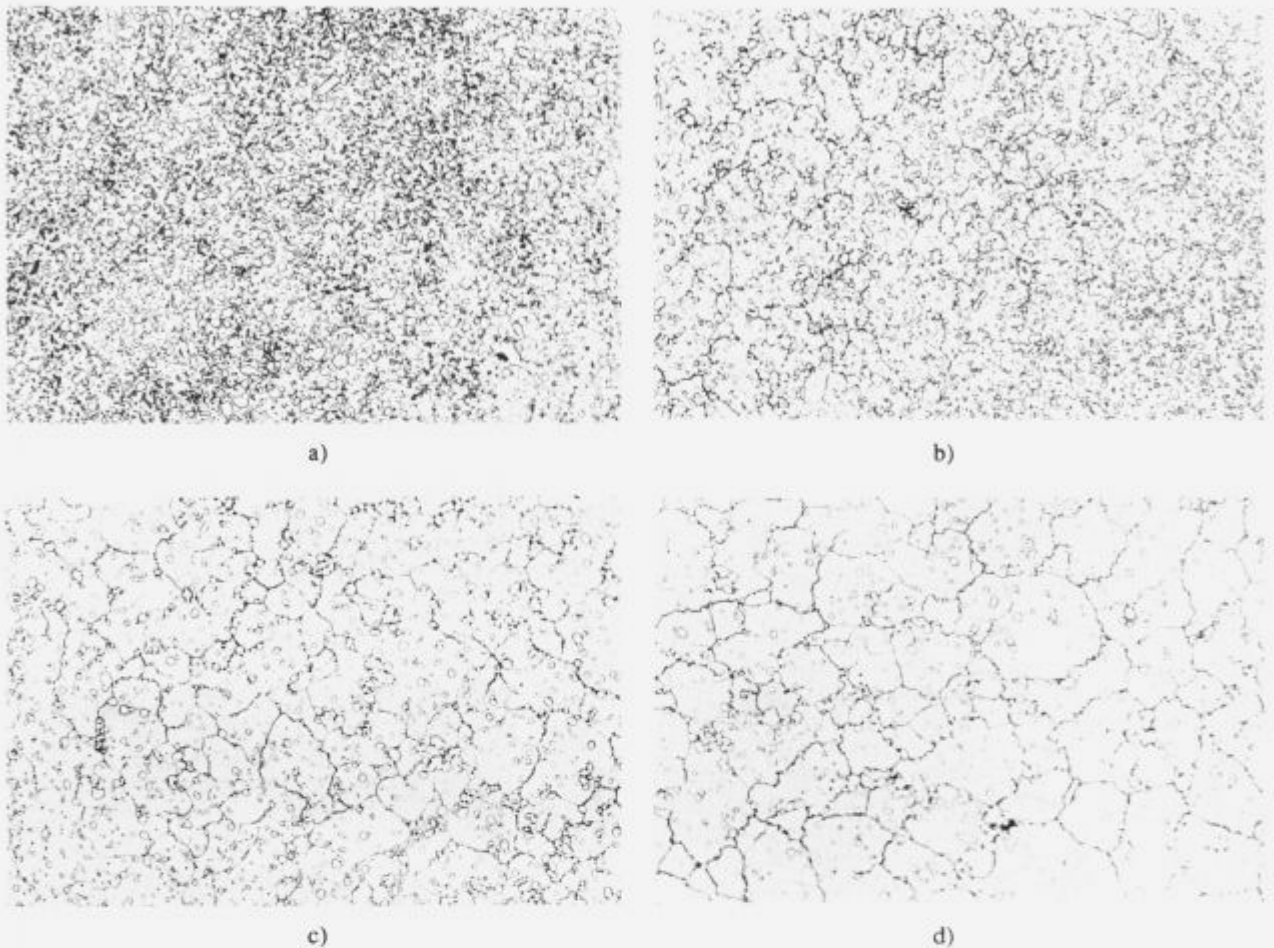
Slika 5. Mikrostruktura vakuumsko kaljenih in popuščanih vzorcev, na optičnem mikroskopu.

Figure 5. Microstructure of vacuum hardened and tempered specimens examined in optical microscope.

Razlike v mikrostrukturi na optičnem mikroskopu so močno opazne na vzorcih, ki so bili vakuumsko kaljeni z različnih temperatur avstenitizacije, (slika 6). Razlika je v velikosti avstenitnih zrn in v količini karbidov. Z rastočo temperaturo avstenitizacije narašča velikost avstenitnih zrn in odstotek zaostalega avstenita, količina karbidov pa pada. Velikost avstenitnega zrna smo določili po SG za vsako temperaturo avstenitizacije, vrednosti so podane na sliki 6.

Hitrorežno jeklo Č.7680 je popuščno obstojno in ima izraženo sekundarno trdoto. Vrh sekundarne trdote se premika od popuščne temperature 500° do 570°C. Z rastočo temperaturo avstenitizacije se vrh sekundarne trdote pomika k višjim popuščnim temperaturam, (slika 4). Sekundarno trdoto pripisujemo razpadu zaostalega avstenita in tvorbi posebnih karbidov. Padec trdote, po vrhu sekundarne trdote pripisujemo izgubi koherentnosti izločenih karbidov ter njihovi koagulaciji.

Pri prvem popuščanju na temperaturah sekundarne trdote destabiliziramo zaostali avstenit, iz katerega se pri ohlajanju tvori martenzit. Pri drugem popuščanju se ta martenzit popusti, iz preostalega zaostalega avstenita pa se tvori pri ohlajanju še nekaj martenzita. Običajno ima

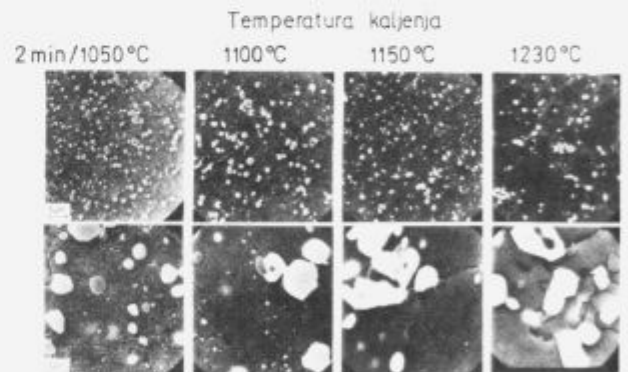


Slika 6. Mikrostrukture in velikosti avstenitnih zrn vakuumsko kaljenih vzorcev z različnih temperatur avstenitizacije. a) Mikrostruktura po kaljenju s temperature 1050°C, SG 21, pov. 500×, b) Mikrostruktura po kaljenju s temperature 1100°C, SG 18, pov. 500×, c) Mikrostruktura po kaljenju s temperature 1150°C, SG 13, pov. 500×, d) Mikrostruktura po kaljenju s temperature 1230°C, SG 8, pov. 500×.

Figure 6. Microstructure and austenite grain size Č.7680 HSS (AISI M2) of vacuum hardened specimens from various hardening temperatures. a) Microstructure after the hardening from 1050°C, SG 21. Mag. 500×, b) Microstructure after the hardening from 1100°C, SG 18. Mag. 500×, c) Microstructure after the hardening from 1150°C, SG 13. Mag. 500×, d) Microstructure after the hardening from 1230°C, SG 8. Mag. 500×.

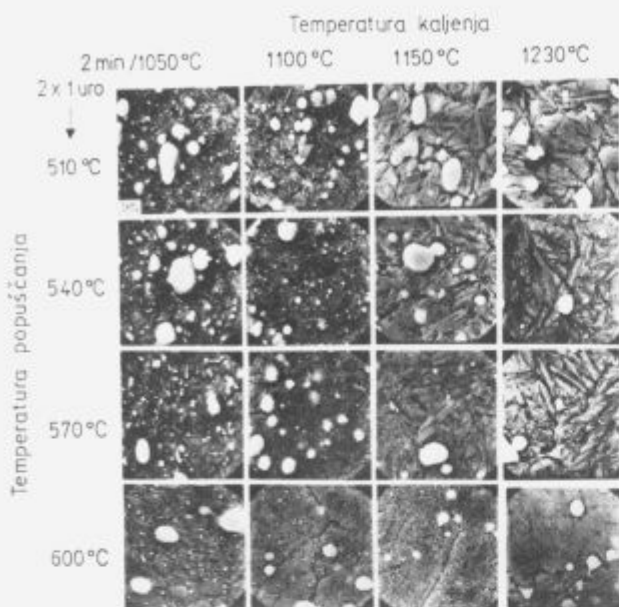
hitreznega jekla Č.7680 po drugem popuščanju pod 1 vol. % zaostalega avstenita⁶. Martenzit, ki nastane iz zaostalega avstenita, je v večini primerov nižje ogljičen, ker se na temperaturi popuščanja iz zaostalega avstenita izločajo karbidi. S primerjavo mikrostruktur na **sliki 7**, kjer so posnetki kaljenih vzorcev, z mikrostrukturami na **sliki 8**, na kateri so posnetki kaljenih in popuščenih vzorcev, smo opazili, da se je izločilo več karbidov med popuščanjem v vzorcih, ki so bili kaljeni iz nižjih temperatur avstenitizacije. Karbidni izločki, ki so nastali pri popuščanju vzorcev, kaljenih s temperature avstenitizacije 1050° in 1100°, so paličaste oblike in dolgi približno 0,3–0,5 μm. Izločkov paličaste oblike pri vzorcih, ki so bili kaljeni s temperature avstenitizacije 1150° in 1230° ter popuščeni, nismo opazili v taki meri, kot pri vzorcih kaljenih z nižjih temperatur avstenitizacije, ali pa jih spričo heterogenejšega videza mikrostrukture ne opazimo. Še manjših submikroskopskih izločkov, ki močno utrpjujejo osnovno mikrostrukturo pa sploh ne moremo videti, saj bi zato potrebovali TEM tehniko opazovanja.

Slika 8 potrjuje ugotovitve z optičnega mikroskopa, da se namreč količina drobnih karbidov s povišanjem temperature avstenitizacije zmanjšuje. Razen tega opazimo, da se



Slika 7. Mikrostrukture vakuumsko kaljenih vzorcev, posnete na SEM.
Figure 7. Microstructure of vacuum hardened specimens examined by SEM.

pri višjih temperaturah, zlasti pri 1230°, veliki karbidi na stičiščih zrn že deloma raztapljajo in oblagajo bližnje meje zrn zaradi spremenjene površinske napetosti fazne meje os-



Slika 8. Mikrostrukture vakuumsko kaljenih in popušenih vzorcev, posnetih na SEM.
Figure 8. Microstructure of vacuum hardened and tempered specimens examined by SEM.

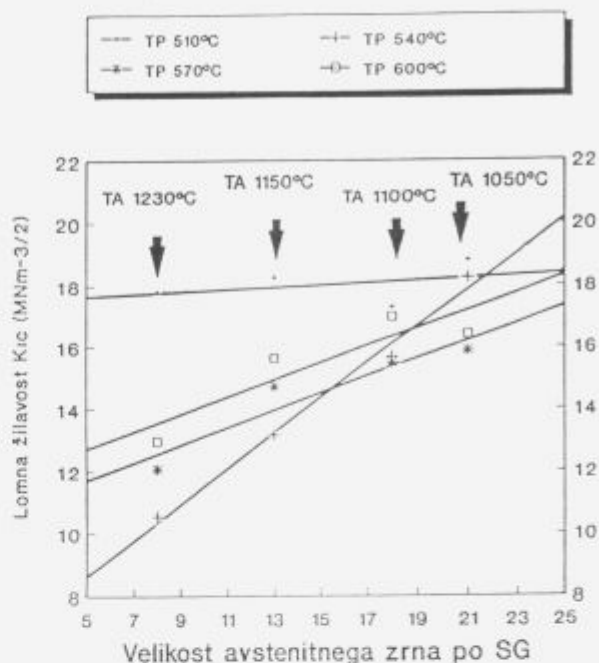
novna mikrostruktura-karbidi oz. kapilarnega efekta. Na ta način lahko razložimo močnejše markirane meje zrn, kot to opazimo v optičnem mikroskopu. Mikrostruktura je v vseh primerih martenzitnega tipa, saj so eventualno prisotne količine zaostalega avstenita (1 do največ 5%) premajhne, da bi jih lahko zanesljivo določili v tako heterogeni mikrostrukturi.

Mikroskopska analiza na optičnem in rastrskem elektronskem mikroskopu nam nazorno kaže, kako pri vakuumski toplotni obdelavi hitroreznega jekla Č.7680 z rastočo temperaturo avstenitizacije raste topnost karbidov, rastejo avstenitna zrna in martenzitne igle. Meje avstenitnih zrn pa so vse bolj obložene s karbidno fazo. Vsi ti dejavniki, razen raztapljanja karbidne faze, vplivajo negativno na lomno žilavost K_{IC} hitroreznega jekla Č.7680.

To potrjuje ugotovitev, do katere smo prišli s pomočjo preje opisane metode merjenja, da se lomna žilavost K_{IC} , za hitrorezno jeklo Č.7680 povečuje z zniževanjem temperature avstenitizacije. Temperaturo avstenitizacije pa lahko znižujemo le do tiste temperature, ki še zagotavlja orodju dovolj visoko trdoto po popušanju. V praksi to pomeni, da mora imeti orodje, izdelano iz hitroreznega jekla Č.7680, dovolj visoko tlačno mejo plastičnosti $R_{e(0.2)}$, da preprečimo nevarnost plastične deformacije orodja.

Na osnovi dosedanjih spoznanj smo izdelali diagram na sliki 9, v katerem je grafično prikazana odvisnost lomne žilavosti, ki smo jo določili s pomočjo predpulziranih vakuumsko toplotno obdelanih cilindričnih preizkušancev z zarezo po obodu iz hitroreznega jekla Č.7680, od velikosti avstenitnega zrna. To pomeni, da smo uspeli na istem diagramu zajeti tehnološke parametre vakuumске toplotne obdelave, mehanske lastnosti in mikrostrukturo vakuumsko toplotno obdelanih preizkušancev. Iz diagrama je razvidno, da lomna žilavost, za temperature popuščanja 540°, 570° in 600°, bolj ali manj narašča v odvisnosti od velikosti avstenitnega zrna, kar se lepo ujema z dosedanjimi dognanji, neizrazito pa je to za temperaturo popuščanja 510°.

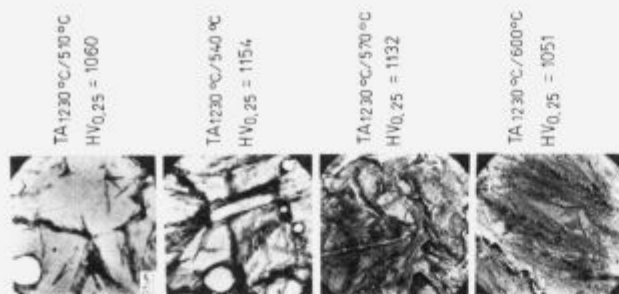
Presenetljivo je dejstvo, da imamo lahko pri enako velikih avstenitnih zrnih, v temperaturnem intervalu popuščanja med 510 in 600°, na primer 8 po SG, zelo različne vrednosti lomne žilavosti, in sicer med 17,77 in 10,55 $MNm^{-3/2}$.



Slika 9. Vpliv velikosti avstenitnega zrna na lomno žilavost hitroreznega jekla Č.7680 (TP — temperatura popuščanja, TA — temperatura avstenitizacije).
Figure 9. Influence of austenite grain size on the fracture toughness of Č.7680 HSS (AISI M2). (TP — tempering temperature, TA — hardening temperature).

Zelo različne lomne žilavosti pri enako velikih avstenitnih zrnih, oziroma skoraj konstantna lomna žilavost jekla, ki je bilo popuščeno pri 510°, pred tem pa kaljeno iz različnih temperatur avstenitizacije in ima zato različno velika zrna, govori v prid domnevi, da velikost zrn ni glavni in odločilni parameter vplivanja na lomno žilavost jekla. Iz poslednje (navpične) kolone na sliki 8 je videti, da tudi obloženost zrn, ki je pri vseh temperaturah popuščanja bolj ali manj prisotna — saj je posledica temperature avstenitizacije — ne vpliva bistveno na lomno žilavost, saj je ta pri vzorcih, popušenih pri 510°, bistveno višja kot pri onih, popušenih pri višjih temperaturah. Na različno lomno žilavost vplivajo torej drugi faktorji, zlasti sta to sama trdota osnovne mikrostrukture in pa delež zaostalega avstenita v mikrostrukturi. Poznano je, da z rastočo temperaturo avstenitizacije raste odstotek zaostalega avstenita in raste velikost avstenitnih zrn. Predpostavljamo, da si ta dva dejavnika po svojem učinkovanju na lomno žilavost nasprotujeta, zato je pri popušanju na 510° lomna žilavost za vse temperature kaljenja skoraj enaka, vendar moramo to domnevo še potrditi.

Omenjeni pojav smo skušali analizirati s pomočjo metalografske analize na SEM pri povečavi 20 000× ter z meritvami mikrotrdote osnovne strukture preizkušancev, ki so bili kaljeni s temperature avstenitizacije 1230° in dvakrat popuščeni po 1 h na temperaturah 510°, 540°, 570° in 600°. Metalografska analiza (slika 10) pa tudi pri povečavi 20 000× ne more dati ustrezen odgovor pri tovrstni tehniki (SEM). Opazili smo sicer izločke, ki pa jih na osnovi metalografskih posnetkov nismo mogli identificirati. Meritve



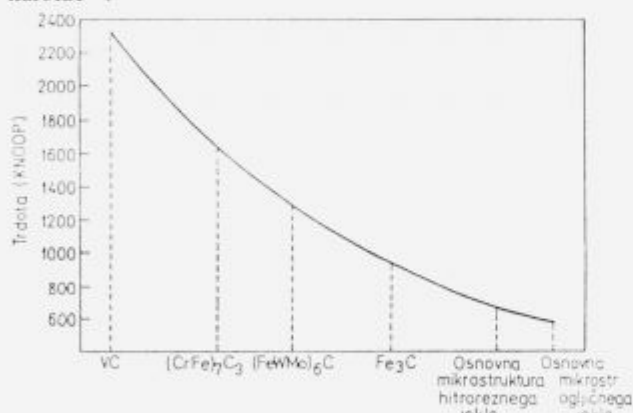
Slika 10. Mikrostruktura vakuumsko kaljenih in popušenih vzorcev, s pripadajočimi mikrotrdotami.

Figure 10. Microstructure of vacuum hardened and tempered specimens with corresponding microhardnesses.

mikrotrdot osnovne mikrostrukture niso dale zadovoljivih rezultatov, na osnovi katerih bi lahko razložili ta pojav. Z ozirom na to, da se v temperaturnem območju popuščenja nahajamo v območju med perlitnim in bainitnim nosom v izotermalnem TTT diagramu⁹, sklepamo, da je ta pojav povezan s popuščnimi efekti. Zato ocenjujemo, da bi z analizo substrukture na transmisijskem elektronskem mikroskopu lahko zadovoljivo pojasnili zgoraj omenjeni pojav.

3.2 Analiza karbidnih zrn

V splošnem zavisi odpornost proti obrabi od trdote osnovne mikrostrukture, vrste karbidov in razmerja med karbidi in razpoložljivo površino. Odpornost proti obrabi pri hitroreznih jeklih se povečuje sorazmerno s celotno prostornino karbidov in tudi njihovo trdoto. V diagramu na sliki 11 so podane orientacijske vrednosti trdot za nekatere karbide¹⁰.



Slika 11. Primerjalne vrednosti trdot, karbidov, ki jih najdemo v hitroreznih jeklih¹⁰.

Figure 11. Comparative hardness of carbides being found in HSS¹⁰.

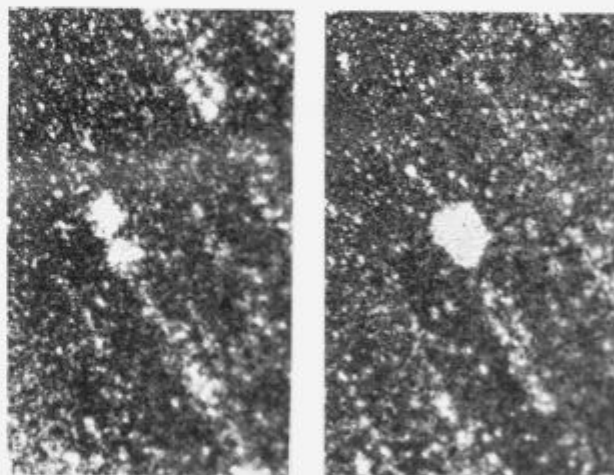
Kot je razvidno iz diagrama ima vanadijev karbid VC trdote od 2200 do 2400 HV, zato je njegov vpliv na odpornost proti obrabi pri hitroreznih jeklih največji.

Malkiewicz¹¹ je raziskoval raztapljanje karbidov v hitroreznih jeklih v odvisnosti od temperature in časa avstenitizacije. Ugotovil je, da količina raztopljene karbidne faze močno narašča v prvi minuti na temperaturi avstenitizacije, med 1 in 10 minuto so krivulje raztapljanja položnejše, po 10 minutah pa se krivulje raztapljanja asimptotično bližajo ravnotežnemu stanju za dano temperaturo.

V hitroreznem jeklu Č.7680 je v žarjenem stanju približno 27% karbidne faze⁸. Prisotni so karbidi vrste $M_{23}C_6$, M_6C in MC. Začetek raztapljanja karbidov je na temperaturi 900°. V temperaturnem intervalu 900–1100° se raztapljajo karbidi vrste $M_{23}C_6$. Karbidi, vrste M_6C se raztapljajo v temperaturnem intervalu 1150° do solidus temperature, manjši odstotek pa se jih raztopi šele na likvidus temperaturi. MC karbidi pa se komajda raztapljajo in so prisotni še v veliki meri na likvidus temperaturi.

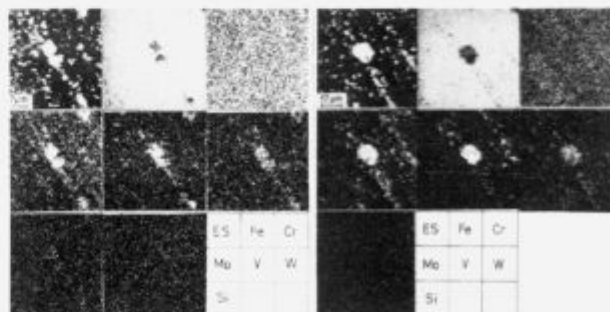
Fazne sestave za posamezne kalilne temperature nismo določali, vendar se že s primerjavo mikrostruktur na SEM sliki 7 opazi, da količina karbidov z rastočo temperaturo avstenitizacije upada. Vidimo tudi, da so karbidi vrste $M_{23}C_6$ drobni in razmeroma enakomerno porazdeljeni.

Slika 12 kaže mikrostrukturo zmesnih karbidov na optičnem mikroskopu, kjer vidimo karbide vrste M_6C in MC, ki so v veliki večini zraščeni v eno večje zrno. Dve zraščeni zrna smo analizirali z mikroanalizatorjem na vzorcu, ki je bil kaljen s temperaturo 1230°. Na sliki 13 vidimo porazdelitev legirnih elementov Fe, Cr, Mo, V, W in Si. Iz analize je razvidno, da so karbidi dveh vrst in sicer MC karbidi — $(MoV)C$ in M_6C karbidi — $(MoVW)_6C$. Kroma je v karbidih približno toliko, kot v osnovi, železa pa v karbidih tipa M_6C in MC skorajda ni.



Slika 12. Mikrostruktura zmesnih karbidov na optičnem mikroskopu pri povečavi 500x.

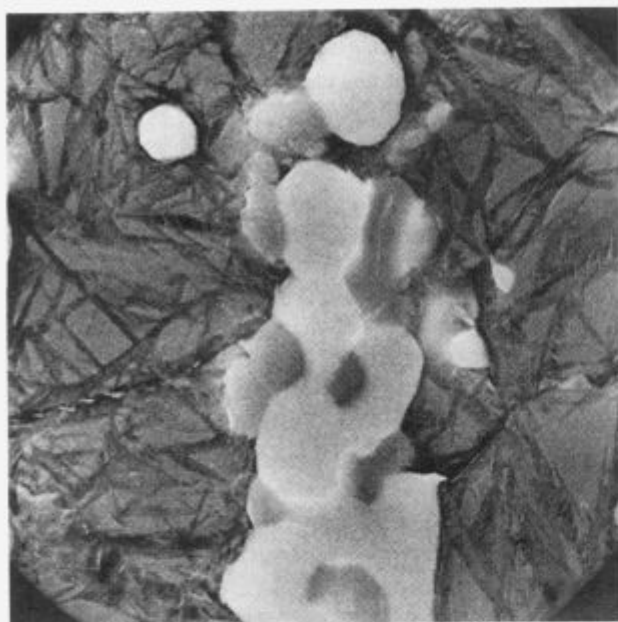
Figure 12. Microstructure of mixed carbides examined with optical microscope. Mag. 500x.



Slika 13. Porazdelitev legirnih elementov v zmesnih karbidih vrste M_6C in MC, analiziranih z mikroanalizatorjem.

Figure 13. Distribution of alloying elements in mixed carbides of the M_6C and MC type, analysed by microanalyser.

Na sliki 14, ki je bila posneta na SEM, vidimo zraščeni karbid iz več zm karbidov vrste MC in M_6C .



Slika 14. Zraščeni karbid iz več zm karbidov vrste MC in M_6C , posnetih na SEM pri povečavi 10,000 \times .

Figure 14. Coalesced carbide from some carbides of the MC and M_6C type, examined by SEM. Mag. 10,000 \times .

S pomočjo SEM smo na treh vzorcih, ki so bili kaljeni s temperatur avstenitizacije 1050 $^\circ$, 1100 $^\circ$ in 1150 $^\circ$ ter popuščeni na 600 $^\circ$, ugotavljali porazdelitev velikosti karbidov v μm^2 . Ugotovili smo, da se površina karbidnih zrn giblje od 0.14 do 4.24 μm^2 .

4 Zaključki

Eksperimentalni rezultati kažejo, da smo z modificirano metodo za določevanje lomne žilavosti s pomočjo predpulziranih cilindričnih preizkušancev z zarezo po obodu, presegli težavo, ki smo jih imeli pri ustvarjanju razpoke na vakuumsko toplotno obdelanih cilindričnih preizkušancih z zarezo po obodu, izdelanih iz hitroreznega jekla.

Grafični prikaz vrednosti lomne žilavosti v odvisnosti od temperature avstenitizacije in temperature popuščanja kaže, da smo v območju realnih vrednosti lomne žilavosti K_{IC} , ki veljajo za hitrorežno jeklo Č.7680. Ocenjujemo, da bo potrebno v bodoče za posamezno določitev lomne žilavosti v območju napake $\pm 5\%$ izbrati 5 nateznih preizkušancev z zarezo po obodu. Pri vrednotenju meritev bomo izločili tisto z najvišjo in najnižjo vrednostjo.

Diagram na sliki 4 je že v tej fazi zelo uporaben za prakso, saj nam kaže dovolj natančno parametre vakuumске toplotne obdelave, s katerimi lahko dosežemo optimalni kompromis med trdoto in lomno žilavostjo, za dano kombinacijo del/orodje, kar močno vpliva na življenjsko dobo orodij.

Na osnovi eksperimentalno dobljenih rezultatov smo skonstruirali diagram na sliki 9, v katerem nam je uspelo zajeti tehnološke parametre vakuumске toplotne obdelave, mehanske lastnosti in mikrostrukturo vakuumsko toplotno obdelanih preizkušancev. Iz diagrama je razvidno, da ima hitrorežno jeklo Č.7680 pri enaki velikosti avstenitnega zrna, torej pri enaki temperaturi avstenitizacije zelo

različno lomno žilavost, in sicer v odvisnosti od temperature popuščanja. Zelo zanimivo je spoznanje, da ima hitrorežno jeklo praktično enako lomno žilavost pri različnih temperaturah avstenitizacije, torej pri povsem različno velikih zrnih, če ga popuščamo na temperaturi popuščanja 510 $^\circ$. To spoznanje, ki je potrjeno tudi v praksi, je zelo pomembno pri vakuumski toplotni obdelavi orodij za precizno štancanje — orodja, ki smo jih preizkušali so imela višjo trdoto in lomno žilavost v primerjavi z enakimi orodji, ki so bila konvencionalno toplotno obdelana¹². Ugotovili smo, da je življenjska doba tovrstnih orodij, ki so bila vakuumsko toplotno obdelana na osnovi naših spoznanj, za 20% daljša od konvencionalno toplotno obdelanih orodij.

Mikrostrukturalna analiza na optičnem mikroskopu in rasterskem elektronskem mikroskopu nazorno kaže, kako pri vakuumski toplotni obdelavi hitroreznega jekla Č.7680, z rastočo temperaturo avstenitizacije, raste topnost karbidov, rastejo avstenitna zrna in martenzitne igle, meje austenitnih zrn pa so vse bolj obložene s karbidno fazo. Vsi ti dejavniki, razen raztapljanja karbidne faze, vplivajo negativno na lomno žilavost.

Dejstvo, da ima velikost zrn manjši vpliv, pa je presenetljivo in zanj še nimamo prave razlage. Je namreč v nasprotju z doslej uveljavljenim mnenjem. Kaže pa tudi, da je problem žilavosti bolj kompleksen in bi ga bilo potrebno še temeljiteje raziskati.

Hipoteza, po kateri se sekundarni karbidi izločajo pretežno po mejah zrn in zato naredijo žilavost jekla odvisno od velikosti zrn le v območju sekundarnega utrjanja, ni z ničemer dokazana in je tudi nelogična, saj izločeni sekundarni karbidi utrjujejo osnovno mikrostrukturo kot takšno. Ugotovili pa smo že, da celo raztapljanje primarnih karbidov in tvorba karbidnega filma na mejah zrn ne poslabša nujno žilavosti.

Druga hipoteza, ki pa je resnejša in bi jo morali dokazati, pa predpostavlja, da se pri popuščanju, npr. pri 510 $^\circ$, tvori substruktura s karakteristično velikostjo, ki je neodvisna od velikosti zrn. To bi namreč pojasnilo skoraj enako žilavost pri povsem različno velikih zrnih. Ocenjujemo, da bi z analizo substrukture na transmisijskem elektronskem mikroskopu lahko zadovoljivo pojasnili omenjeni pojav.

Glede na to, da na osnovi dosedanjih raziskav še ne moremo v celoti zadovoljivo pojasniti opisanih pojavov, rezultati v praksi pa so zelo spodbudni in kažejo visoko stopnjo ponovljivosti, smatramo, da je potrebno raziskave še nadaljevati.

5 Literatura

- 1 B. Ule, D. Kmetič, A. Rodič: Merjenje lomne žilavosti jekel s preizkušanci malih dimenzij, Rudarsko metalurški zbornik, letnik 36, št. 3, 1989, 509–519
- 2 K. Heckel: Einführung in die technische Anwendung der Bruchmechanik, München: Carl Hanser Verlag, 1970
- 3 Shen Wei et al.: Fracture toughness measurement by cylindrical specimen with ring-shaped crack, Engineering Fracture Mechanics (Great Britain), Vol. 16, No. 1, (1982), str. 69–92
- 4 Wang Chang: Measurement of fracture toughness K_{IC} by single small-scale cylindrical specimen with ring-shaped crack, Engineering Fracture Mechanics (Great Britain), vol. 28, No. 3, 241–250, 1987
- 5 V. Leskovšek, B. Ule, A. Rodič: Optimization of vacuum heat treatment of cutting dies made from HSS M2 (AISI), Vacuum, volume 43, pages 713 to 716, 1992

- ⁶ V. Leskovšek, B. Ule, A. Rodič, D. Lazar, M. Pogačnik: Optimiranje toplotne obdelave obrezilnih orodij, III. del, Naloga št. 87-029, Metalurški inštitut, Ljubljana, 1988
- ⁷ W. Schmidt: Beurteilung der mechanischen Eigenschaften von Werkzeugstählen, Thyssen Edelst. Techn. Ber. 11. Band 1985, Heft 2, 169
- ⁸ G. Hoyle: High Speed Steels, Butterworths London, 1988, 59
- ⁹ Dr. Peter Sommer, SteelMaster Database 3.1, (c) 1991
- ¹⁰ R. Wilson: metallurgy and Heat Treatment of Tool Steels, Mc Graw-Hill Book Company UK
- ¹¹ Malkiewicz, T., et al. J. Iron Steel Inst., 193, 25, 1959
- ¹² V. Leskovšek, B. Ule, A. Rodič, S. Nikolič: Vacuum Heat Treatment of fine blanking tools, XII National conference on vacuum science and technology, Bolzano 23.-26. March 1993

Električne lastnosti zlitin v ternernem sistemu Pd-Cu-Zn

Electrical properties of ternary Pd-Cu-Zn alloys

M. Doberšek, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana*

I. Kosovinc, *FNT — Katedra za metalografijo, Univerza Ljubljana*

Raziskovali smo "plemenitenje medi" s paladijem, kar v bistvu označuje vpliv te kovine na lastnosti zlitin v sistemu Cu-Zn. Plemenitenje smo zasledovali z meritvami električne upornosti zlitin. Meritve smo izvedli na zlitinah Cu-Zn z dodatki 2.0, 5.0 in 10 at.% paladija. Naši rezultati specifičnih električnih upornosti zlitin z vsebnostjo paladija do 5 at.%, v trendu naraščanja krivulje električne upornosti ne kažejo bistvenih sprememb, s pripombo, da je ona z naraščajočim deležem paladija precej večja. Izmerjena minimalna električna upornost pri zlitini Cu75Zn15Pd10 je posledica procesov red-nered in ne samo interakcije atomov paladija in cinka.

Ključne besede: ternerni sistem, plemenite kovine, plemenitenje, električna prevodnost

The nobleization of brass characterized essentially by the effect of paladium on Cu-Zn alloys. The nobility level was investigated by the measurements of electrical conductivity. Electrical conductivity of Cu-Zn alloys with 2.0, 5.0 and 10 at.% paladium addition was measured. No essential change was observed in the relationship between specific electrical resistance and zinc content of the alloys with paladium addition up to 5 at.%. On the contrary, alloys with 10 at.% Pd addition show a clear discontinuity with the minimum of specific electrical resistance at 15 at.% zinc. This minimum of resistance results from process orderdisorder, and not only interactions between paladium and zinc atoms.

Key words: ternary system, precious metals, nobleization, electrical conductivity

1 Uvod

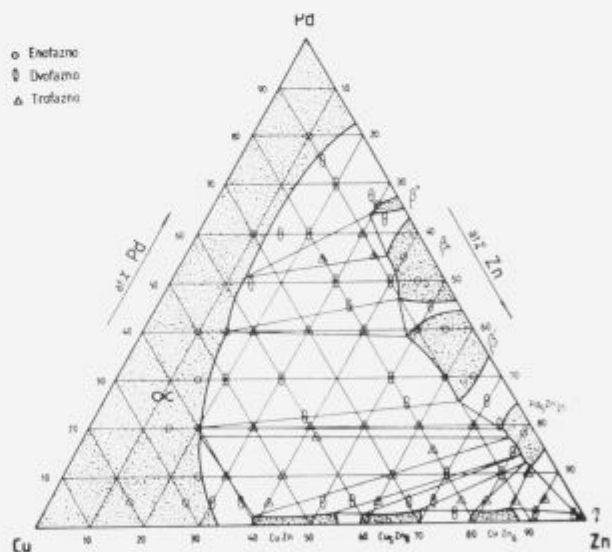
V literaturi se pojavlja termin "plemenitenje medi", pri čemer mislimo vpliv paladija na zlitine sistema Cu-Zn. S tem postopkom naj bi dosegli boljše električne, korozijske in druge lastnosti, kar ima v praksi svoj poseben pomen. Paladij je poznan po svojih antikorozijskih lastnostih.

Ker ustreznih podatkov za zlitine Cu-Zn z nizkimi vsebnostmi paladija v literaturi nismo zasledili, smo raziskali vpliv malih vsebnosti paladija na specifično električno upornost zlitin, ki sodijo v področje α in $(\alpha + \beta)$ medi. V trokomponentnem sistemu Pd-Cu-Zn¹ (slika 1), smo izbrali zlitine v ternernem prostoru z do 15 at.% paladija in določili njihove specifične električne upornosti. Iz tega področja smo izbrali zlitine za meritve specifične električne upornosti v enofaznem α -Cu(Pd,Zn), v dvofaznem $(\alpha + \text{CuZn})$ in v trofaznem prostoru $(\alpha + \text{CuZn} + \text{Pd}_5\text{Zn}_{21})$ sistema Pd-Cu-Zn.

2 Eksperimentalno delo

Za izdelavo zlitin smo uporabili paladij v obliki traku, čistine 99.99%. Elektrolitski baker je bil v obliki granul, prav tako cink, ki je imel stopnjo čistosti 99.9%. Zlitinam v sistemu Cu-Zn z vsebnostjo od 0-35% at.% Zn smo dodajali 2.0, 5.0 in 10 at.% Pd. Zlitine smo stalili v evakuiranih kvarčnih cevkah v srednje frekvenčni peči moči 10 kVA. Pri izdelavi zlitin izgube vsled iztehte in izgora niso presegle vrednosti 0.1 m % zatehte, zato zlitin kemično nismo analizirali.

Regulusi zlitin so bili homogenizacijsko žarjeni pri 600°C in nato predelani v hladnem stanju. Meritve



Slika 1. Neizotermni presek skozi fazni diagram Pd-Cu-Zn.

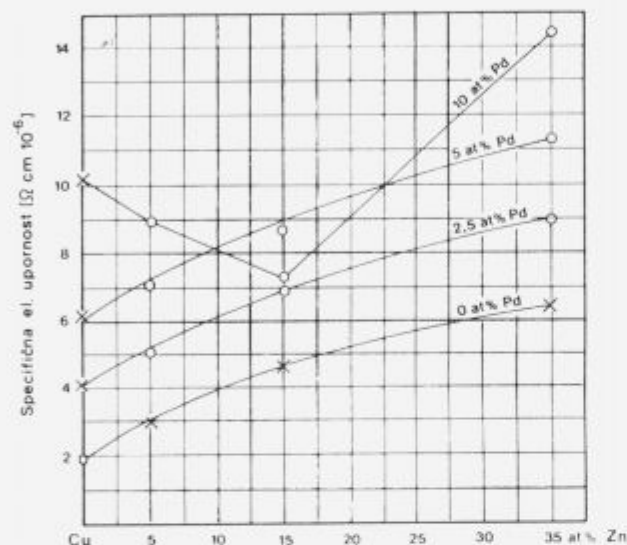
Figure 1. Nonisothermal section of phase diagram Pd-Cu-Zn system.

specifične električne upornosti so bile izvedene na žicah $\phi = 1 \text{ mm}$, $l = 0.5 \text{ m}$, ki so bile mehko žarjene pri 600°C v evakuiranih kvarčnih cevah ter nato gašene v ledeno mrzli vodi. Električne meritve smo izvedli na napravi Siemens-Wheatstone-Thomson mostu pri konstantni napetosti in pri temperaturi 20°C. Za umerjanje naprave smo izmerili specifično električno upornost čistega srebra (99.9%) ter elektrolitskega bakra (oba v mehko žarjenem stanju).

Vrednost specifične električne upornosti za srebro znaša $1.64 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$, za baker pa $1.72 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$. Odstopanje od literarnih podatkov² je pripisati verjetno manjši čistosti vzorcev. Naše izmerjene vrednosti električne specifične upornosti zlitin v sistemu Cu-Pd se ujemajo z meritvami avtorjev Jaumot in Sawatsky³. Prav tako se ujemajo naše meritve specifične električne upornosti zlitin v sistemu Cu-Zn brez dodatka paladija z literarnimi podatki⁴.

3 Obravnava rezultatov

Iz diagrama (slika 2) je razvidno, da z naraščajočim deležem cinka v zlitinah narašča specifična upornost le-teh. Dodajanje cinkovih atomov bakru prispeva k polnjenju prve Brillouinove cone. S tem je ovirano gibanje prevodnih elektronov, kar ima za posledico znižanje električne prevodnosti zlitine.



Slika 2. Vpliv Zn in Pd na specifično električno upornost medenine.
Figure 2. The influence of Zn and Pd on specific electrical resistance of brass.

Dodatek paladija čistemu bakru prav tako poveča upornost zlitine, kar si razlagamo s porabo dela prostih elektronov za preskok v nepopolno zasedeno 4d lupino prehodnega elementa, s tem pa se zmanjša število prevodnih elektronov.

S predpostavko, da bi del valenčnih elektronov cinka zasedel nepopolno 4d lupino paladija, bi se gibljivost valenčnih elektronov v zmesnih kristalih povečala, s tem pa bi se povečala električna prevodnost zlitin.

Iz diagrama (slika 2) so razvidni rezultati meritev specifične električne upornosti pri zlitinah bakra z 0–35 at.% cinka in vsebnosti paladija 2,0, 5,0 in 10 at.%. V kristalni mreži bakra predstavljajo cinkovi in paladijevi atomi tuje atome. Z dodajanjem paladija do 5 at.% k zlitinam Cu-Zn, ni opaziti bistvene spremembe v specifični električni

upornosti, čeprav je zlitina Cu₆₀Zn₃₅Pd₅ dvofazna s prisotnima fazama: faza β (CuZn) in faza α Cu(Pd,Zn). Pri zlitinah z 10 at.% paladija in pri dodatku cinka do 15 at.% pade specifična električna upornost. Iz diagrama je razvidno, da znaša slednja v zlitini CuPd₁₀ $10.2 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$, pri zlitini Cu₇₅Zn₁₅Pd₁₀, ki leži v monofaznem področju ternernih zmesnih kristalov Cu(Pd,Zn), pa je dosežena vrednost $7.3 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$. Ta maksimum prevodnosti lahko razložimo s stopnjo povečanega reda v zmesnih kristalih Cu(Pd,Zn), ki je v rentgenogramu te zlitine nakazan z določeno intenziteto nadstrukturnega linijskega sistema. Avtorja Jaumot in Sawatsky poročata o urejanju zmesnih kristalov v zlitinah sistema Cu-Pd³. Naše meritve specifične električne upornosti izbranih zlitin pa kažejo, da proces red-nered sega tudi v ternerni prostor. Zdi se, da je pojav urejanja kristalov Cu(Pd), ob prisotnosti cinka izrazitejši, temperatura transformacije pa reda velikosti kot v sistemu Cu-Pd. Vsekakor je opazen prodor urejenih struktur v ternernem področju pomembnem za določitev termo-mehanskih pogojev predelave teh zlitin. Iz diagrama (sl. 2) vidimo, da v zlitinah z 10 at.% Pd po maksimalni prevodnosti električna upornost zopet narašča in doseže pri zlitini Cu₅₅Zn₃₅Pd₁₀ vrednost $14.4 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$. Ta zlitina je fazno sestavljena iz intermetalnih faz CuZn, Pd₅Zn₂₁ in neurejenih zmesnih kristalov α-Cu(Pd,Zn), kar verjetno prispeva tudi k povečanju električne upornosti.

4 Zaključek

Določili smo vpliv dodatkov paladija na specifično električno upornost zlitin sistema Cu-Zn, ki so za prakso zanimive.

Naše meritve specifične električne upornosti zlitin z vsebnostjo paladija do 5 at.% v trendu naraščanja krivulje upornosti ne kažejo bistvenih sprememb, s pripombo, da je ona z naraščajočim deležem paladija precej večja. Krivulja specifične električne upornosti zlitine z 10 at.% paladija, kaže nezveznost pri zlitini Cu₇₅Zn₁₅Pd₁₀ (enofazno področje ternernih zmesnih kristalov α), kjer je dosežena minimalna vrednost $7.3 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$. Določena maksimalna prevodnost pri zlitini Cu₇₅Zn₁₅Pd₁₀ je posledica procesa red-nered v osnovni celici A1, ne pa samo interakcije atomov paladija in cinka.

Podani rezultati so pričetek sistematičnih raziskav vpliva dodatkov paladija na oplemenitenje zlitin sistema Cu-Zn, pri čemer nismo ugotovili pričakovanega vpliva nizkih vsebnosti paladija (pod 3 at.%) na povečanje električne prevodnosti zlitin.

5 Literatura

- M. Doberšek, I. Kosovinc: Das Dreistoffsystem Pd-Cu-Zn. Zf. Metallkunde 1989, H 9.
- Dotuco, Datenbuch 1974, s. 10.
- F.E. Jaumot, A. Sawatsky: Order-Disorder, Acta Metallurgica, Vol. 4, 1956, p. 127–144.
- K. Dies: Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik, Springer, Verlag, Berlin, 1967.

Optimizacija sintranja NdFeB magnetov

Optimization of NdFeB magnets sintering

J. Holc, S. Beseničar, *Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, Ljubljana*

S spremembo postopka sintranja NdFeB trajnih magnetov so bile dosežene višje magnetne lastnosti. Po sintranju magnetov nismo zakalili, ampak smo jih počasi ohladili na 800° C in nato zakalili.

Ključne besede: trdomagnetni materiali, NdFeB zlitina, sintranje

Higher magnetic properties were attained with the modification of the sintering process for NdFeB magnets. After sintering process at 1080° C magnets were slowly cooled to 800° C instead of quenching to room temperature.

Key words: hardmagnetic materials, NdFeB alloy, sintering

1 Uvod

Prilava trajnih magnetov na osnovi zlitin Nd-Fe-B poteka po prašnometalurškem postopku. Osnovne zlitine se pripravljajo po kalcitermičnem postopku¹ ali s taljenjem predzlitin². Sledi drobljenje in mletje zlitine do velikosti enodomenskih delcev. Ker so zlitine kovne, se zadnje čase uporablja postopek hidrogeniranja ingotov osnovne zlitine³. Hidridi teh zlitin so krhki, zato so časi mletja krajši, obenem pa so hidridi manj občutljivi na oksidacijo. Postopek sintranja NdFeB zlitin poteka v vakuumu in atmosferi argona. V vakuumu se magneti segreje do temperature okoli 800° C, ko se odstranijo iz por in površine fizikalno in kemijsko vezana voda, CO₂ ter ostale nečistoče. Sledi sintranje v vakuumu ali podtlaku argona. Po sintranju na 1050–1100° C se magneti hitro ohladi. Hitro ohlajanje s temperature sintranja povzroči v magnetih mehanske napetosti in neravnotežno stanje med posameznimi fazami. Delno se to stanje po hitrem ohlajanju popravi med podevtektičnim popuščanjem pri 600–630° C. Nekateri avtorji so delno spremenili način sintranja NdFeB magnetov⁴ tako, da po sintranju na 1100° C magneti ne zakalimo, ampak jih ohladimo na temperaturo od 800 do 950° C in šele nato zakalimo. Namen dela je bil optimizirati obstoječi način sintranja NdFeB magnetov tako, da bi dobili čim višje končne magnetne lastnosti.

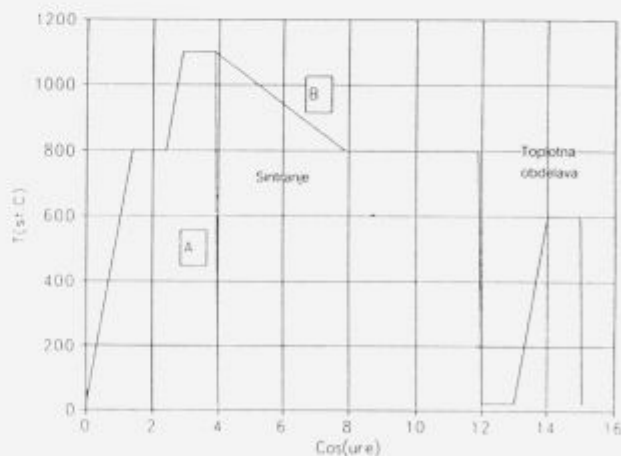
2 Eksperimentalno delo

Za prilavo magnetov smo uporabili prah firme Goldschmidt s sestavo 30,5 ut.% Nd, 3,7 ut.% Dy, 1,1 ut.% B preostanek pa Fe. Prah smo zmelili v attritorju v heksanu. Po sušenju v vakuumu smo prah usmerili v pulznom magnetnem polju jakosti 5 T in ga izostatsko stisnili s pritiskom 500 MPa. Vzorci smo sintrali v vakuumski peči pri 1180° C eno uro. Po hitrem ohlajanju (hitrost ohlajanja je bila večja kot 1° C/s), smo vzorce naknadno še toplotno obdelali v vakuumu pri 610° C eno uro in jih ponovno hitro ohladili-zakalili. Sintrane vzorce smo pulzno namagnetili in jim izmerili magnetne lastnosti. Z optično mikroskopijo smo preiskali mikrostrukturo sintranih vzorcev.

3 Rezultati in diskusija

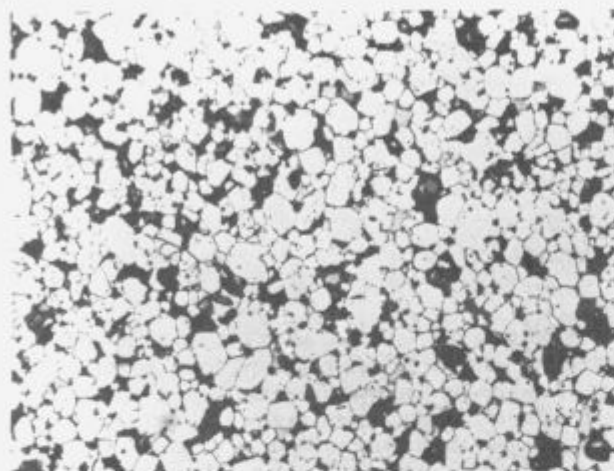
Časovna odvisnost poteka temperature med postopkom sintranja NdFeB magnetov je prikazana na sliki 1. Prvi

postopek (A) je klasičen, do sedaj v laboratoriju uporabljan postopek sintranja NdFeB magnetov, drugi (B) pa izboljššan. Začetna faza do temperature sintranja je v obeh primerih identična. Po začetnem razplinjanju v visokem vakuumu do 800° C, smo vakuumsko peč napolnili z argonom do normalnega pritiska. Sledilo je segrevanje do temperature sintranja (1080° C). Sintranje NdFeB magnetov poteka v prisotnosti tekoče faze, to je z Nd bogate faze, ki obliva vsa zrna trdomagnetne faze Nd₂Fe₁₄B. Pri temperaturi sintranja nastane nestehiometrična Nd₂Fe₁₄B faza⁵, s prebitkom železa, kar povzroči neravnotežno stanje pri hitrem ohlajanju po procesu sintranja. Obenem hitro ohlajanje s temperature sintranja povzroči v materialu dodatne mehanske napetosti in nastanek defektov, kar zmanjšuje magnetne lastnosti. Da bi se izognili hitremu ohlajanju s temperature sintranja, smo po procesu sintranja vzorce počasi ohladili na 800° C (krivulja B na sliki 1) ter jih pri tej temperaturi žarili okoli 4 ure. Sledilo je hitro ohlajanje na sobno temperaturo. Toplotna obdelava vseh vzorcev, to je sintranih po postopku A in B je bila enaka in to podevtektično pri temperaturi 600° C eno uro v vakuumu.

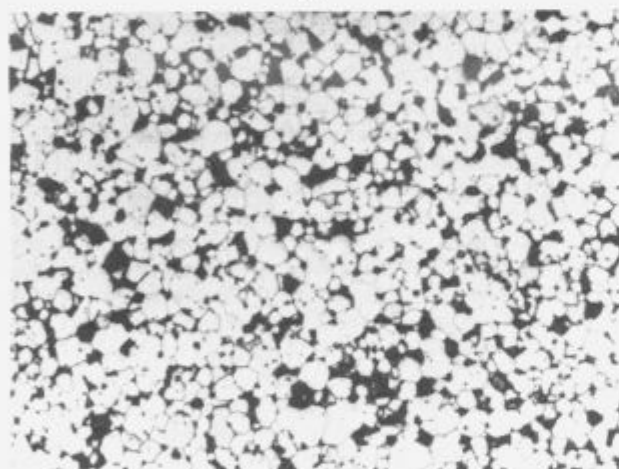


Slika 1. Časovni potek postopka sintranja NdFeB magnetov A) klasični postopek sintranja B) spremenjeni postopek sintranja. Figure 1. Time program of the sintering process for NdFeB magnets A) standard sintering process B) modified sintering process.

Mikrostrukturi sintranih vzorcev po postopku A in B sta na slikah 2/1 in 2. Iz posnetkov mikrostrukture je razvidno, da ima vzorec sintran po postopku B malo manjša zrna trdomagnetne faze Nd₂Fe₁₄B kot vzorec sintran po postopku A. Enakomerneje pa so porazdeljene tudi velike pore, ki so posledica izjedkanja na Nd bogate faze. To pomeni, da pride pri počasnem ohlajanju do prerazporeditve tekoče na Nd bogate faze po mejah zrn Nd₂Fe₁₄B faze, kar vpliva pozitivno na magnetne lastnosti, predvsem koercitivno silo.



2/1



2/2

Slika 2. Mikrostruktura sintranega in toplotno obdelanega NdFeB magneta (jedkan, povečava 368×.) 1) NdFeB magnet sintran po klasičnem postopku 2) NdFeB magnet sintran po spremenjenem postopku.

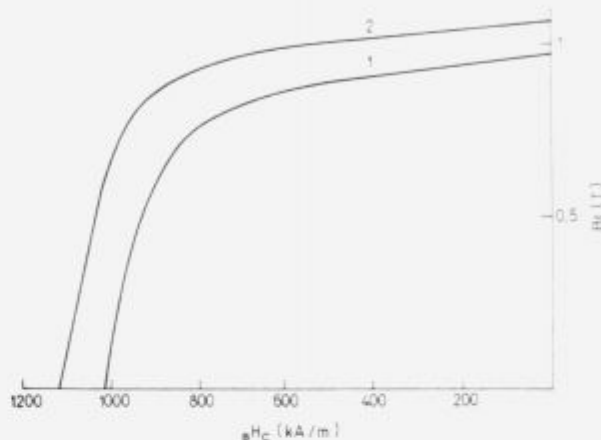
Figure 2. Microstructure of sintered and heat treated NdFeB magnet (etched, magnification 368 times) 1) NdFeB magnet sintered by standard process 2) NdFeB magnet sintered by modified process.

Na **sliki 3** sta prikazani razmagnetilni krivulji za vzorca sintrana po obeh postopkih, v **tabeli 1** pa so povprečne magnetne lastnosti teh vzorcev.

Iz **tabele 1** in **slike 3** je razvidno, da so magnetne lastnosti NdFeB magnetov sintranih po postopku B precej višje.

Tabela 1. Magnetne lastnosti vzorcev sintranih po postopku A in B (slika 1)

Postopek	Br (T)	bHc (kA/m)	(BH) _{max.} (kJ/m ³)
A	1.0	680	165
B	1.08	770	210



Slika 3. Razmagnetilni krivulji sintranih NdFeB magnetov pri 20°C. 1) NdFeB magnet sintran po klasičnem postopku 2) NdFeB magnet sintran po spremenjenem postopku.

Figure 3. Demagnetization curves of sintered NdFeB magnets at 20°C 1) NdFeB magnet sintered by standard process 2) NdFeB magnet sintered by modified process.

Ta postopek je sicer časovno daljši, saj traja sintranje in žarjenje osem ur dlje, vendar je izboljšanje magnetnih lastnosti, predvsem koercitivne sile in energijskega produkta tako učinkovito, da to opravičuje večjo porabo energije in časa.

4 Zaključki

Delno smo spremenili postopek sintranja NdFeB magnetov in sicer smo po fazi sintranja vzorce v pečii počasi ohladili na 800°C, kjer smo jih žarili 4 ure. Magnetne lastnosti tako pripravljenih vzorcev smo tako bistveno izboljšali — koercitivno silo in reменatno magnetizacijo za 10% in energijski produkt za več kot 20%.

5 Literatura

- C. Herget, Proceeding of the 8th International Workshop on REPM (ed. K. Strnat), University of Dayton, Dayton, Ohio, 1985, 407
- T. Shimoda, K. Akioka, O. Kobayashi, T. Yamagami, J. Appl. Phys., 64(10), 1988, 5290
- P.J. McGuinness, E. devlin, I.R. Harius, E. Rozendaal, J. Ormerod, J. Mat. Sci., 24, 1989, 2541
- S.E. Hsu, K.L. Wang, L.C. Su, IEEE Trans. on Mag., MAG-23(5), 1987, 2515
- W.C. Chang, T.S. Chin, K.S. Liu, J. Mag. Mag. Mat., 80, 1989, 352

Vpliv toplotne obdelave na lastnosti avtomatne zlitine AlMgSiPbBi

Influence of Heat Treatment on the Properties of AlMgSiPbBi Free-Cutting Alloy

A. Smolej, S. Tršar, *Montanistika, FNT, Ljubljana*

V. Dragojević, A. Gorčenko, M. Jelen, T. Smolar, *IMPOL, Slovenska Bistrica*

J. Kopač, M. Sokovič, *Fakulteta za strojništvo, Ljubljana*

Avtomatna zlitina vrste AlMgSiPbBi je bila predelana ter toplotno obdelana po postopkih gašenja neposredno po iztiskanju in po standardnem postopku z ločenim raztopnim žarjenjem in gašenjem. Določen je vpliv različnih postopkov toplotne obdelave na mikrostrukturo, mehanske lastnosti in obdelovalnost polizdelkov z odrezovanjem.

Ključne besede: avtomatna zlitina AlMgSiPbBi, toplotna obdelava, gašenje po iztiskanju, mehanske lastnosti, obdelovalnost z odrezovanjem

The AlMgSiPbBi free-cutting alloy was worked and heat treated by the method of quenching in the extrusion press (T9 temper) and by the standard method of separate solution annealing and quenching (HT9 temper). Influence of various heat-treatment methods on the micro-structure, mechanical properties, and machinability of semiproducts was determined.

Key words: AlMgSiPbBi free-cutting alloy, heat-treatment, press quenching, mechanical properties, machinability

1 Uvod

Zlitine vrste AlMgSiPbBi spadajo v skupino aluminijevih zlitin za obdelavo na avtomatih. Te zlitine so bile razvite iz gnetnih, toplotno utrjevalnih zlitin AlMgSi, katerim sta bila dodana svinec in bizmut. Oba elementa se pojavljata v aluminijevi osnovi kot netopne faze, ki izboljšajo obdelovalnost materiala z odrezovanjem. Optimalna sestava, velikost in porazdelitev faz s svincem in bizmutom so bile vključno z mehanizmom lomljenja odrezkov predmet številnih raziskav¹⁻⁶. Zlitina AlMgSiPbBi ima v primerjavi z drugimi aluminijevimi, avtomatnimi zlitinami AlCuPbBi in AlCuMgPb boljše preoblikovalno sposobnost, korozijsko obstojnost, možnost anodiziranja površin ter nekoliko nižje mehanske in obdelovalne lastnosti. Zlitine AlMgSi oziroma AlMgSiPbBi imajo majhno preoblikovalno trdnost v področju nad temperaturo solvus, širok interval med temperaturo solvus in solidus ter nizko kritično hitrost gašenja. Te lastnosti omogočajo, da lahko poteka del toplotne obdelave zlitin neposredno med iztiskanjem⁷⁻⁹.

Običajni tehnološki postopek za izdelavo in toplotno obdelavo polizdelkov v obliki palic iz zlitin AlMgSiPbBi sestoji iz homogenizacijskega žarjenja polkontinuirno ulitih drogov, iztiskanja, hladne predelave z vlečenjem, raztopnega žarjenja, gašenja, umetnega staranja in ponovne hladne predelave z vlečenjem. Postopek je opisan z oznako HT 9. V primeru zlitin AlMgSi je možno toplotno obdelavo združiti z iztiskanjem. Kombiniran postopek z oznako T 9 vsebuje homogenizacijsko žarjenje ulitkov, iztiskanje, gašenje iztiskancev po izstopu iz matice, umetno staranje in hladno predelavo z vlečenjem. Za raztopno žarjenje se koristi toplota, ki se razvije med preoblikovanjem. Zaradi

manjšega števila delovnih operacij in koriščenja preoblikovalne toplote ima ta postopek v primerjavi s standardnim velike ekonomske prednosti. Gašenje po iztiskanju zahteva natančno kontrolo večjega števila parametrov izdelave kot so hitrost ohlajanja po homogenizacijskem žarjenju, temperatura materiala med iztiskanjem, hitrost iztiskanja, hitrost gašenja in dimenzije polizdelkov⁹. S pravilno izbiro teh parametrov ima material po izhodu iz matrice ustrezno temperaturo raztopnega žarjenja, kar je pogoj za gašenje na stiskalnici. Postopek T 9 se v praksi uspešno uporablja za izdelavo različnih iztiskanih polizdelkov iz zlitin vrste AlMgSi z nižjo vsebnostjo Mg in Si^{7,8}; manj pa je podatkov o vplivu take toplotne obdelave na lastnosti avtomatnih zlitin v obliki palic z večjimi premeri.

V tem delu je opisan vpliv gašenja po iztiskanju na mikrostrukturo, mehanske lastnosti in obdelovalnost z odrezovanjem v primerjavi s standardno predelano in toplotno obdelano zlitino AlMgSiPbBi.

2 Eksperimentalno delo

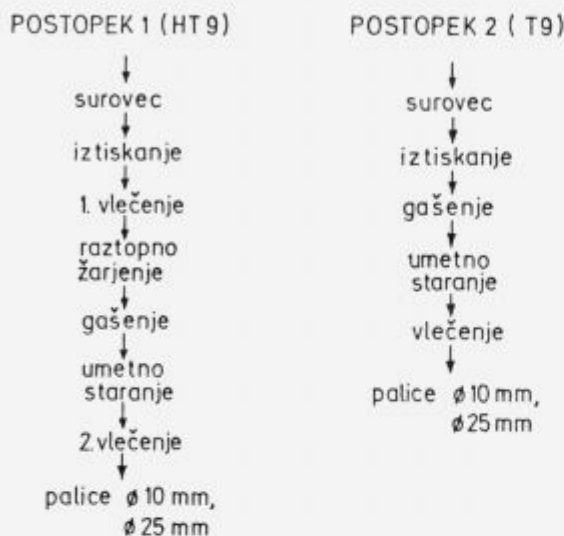
Polkontinuirno uliti drogovci iz zlitine AlMgSiPbBi (tabela 1) so bili po homogenizacijskem žarjenju razrezani v surovce, ki so bili predelani in toplotno obdelani po dveh postopkih (slika 1). Premeri surovcev so bili za postopek HT 9 218 mm in za postopek T 9 155 mm. Končni premeri polizdelkov v obliki palic so bili 10 mm in 25 mm. Oba postopka se razlikujeta predvsem po načinu raztopnega žarjenja in gašenja. Pri postopku HT 9 so bile iztiskane in vlečene palice raztopno žarjene v solni kopeli pri temperaturi 525°C in gašene v mlačni vodi. Pri drugem postopku,

kjer se za raztopno žarjenje koristi preoblikovalna toplota, so bile palice gašene z vodno prho po izstopu iz matrice.

in delno rekristalizirana mikrostruktura v površinskih področjih palic so vzrok za nizko mikrotrdoto v primerjavi z ostalim presekom palic (slika 3).

Tabela 1. Kemijska sestava preiskusne zlitine AlMgSiPbBi (v m.%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Pb	Bi
0.70	0.16	0.35	0.07	0.95	0.07	0.49	0.48



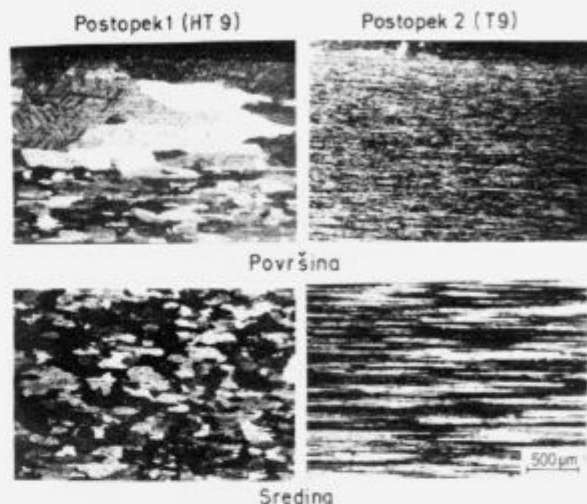
Slika 1. Shemi postopkov za predelavo in toplotno obdelavo zlitine AlMgSiPbBi.

Figure 1. Schemes of working and heat treatment of AlMgSiPbBi alloy.

Preiskusi obdelovalnosti so bili narejeni na univerzalni stružnici in so obsegali določitev obrabe orodij, kvalitete površin, velikosti rezalnih sil in oblike odrezkov. Preizkušanci so bili v obliki palic z dimenzijami $\phi 25 \times 500$ mm. Glavni parametri rezanja so bili rezalna hitrost ($v_c = 88$ do 175 m/min.), podajanje ($f = 0.10$ do 0.20 mm/vrt.) in globina rezanja $a_p = 1$ mm. Uporabljena orodja so bila iz hitreznega jekla z geometrično obliko rezalnega noža $\gamma = 15^\circ$, $\alpha = 10^\circ$, $\lambda = 5^\circ$ in $\kappa = 90^\circ$. Obdelovalnost je bila določena po metodologiji INFOS-a¹⁰.

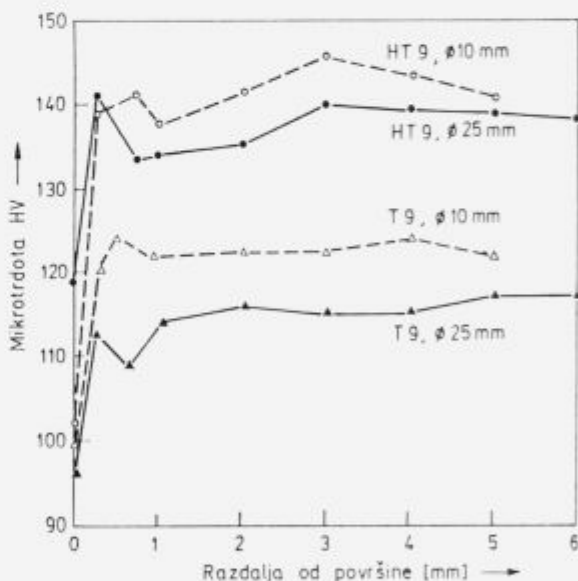
3 Rezultati preiskav in diskusija

Mikrostruktura palic, ki so toplotno obdelane po postopku HT 9, sestoji iz rekristaliziranih zrn po celotnem preseku (slika 2). Ta zrna nastanejo po procesu statične rekristalizacije med raztopnim žarjenjem palic v solni kopeli pri temperaturi 525°C . Velika zrna na obodu palic so posledica višje temperature in deformacije površinskega področja med iztiskanjem ter dodatnega preoblikovanja med prvim vlečenjem, ki je v mejah kritične stopnje deformacije. Na površini so zaradi trenja materiala z matrico drugačni preoblikovalni pogoji kot v notranosti iztiskancev¹¹⁻¹³. Usmerjenost kristalnih zrn nastane med drugim vlečenjem, ki sledi toplotni obdelavi. Palice, ki so gašene neposredno po iztiskanju, imajo vlaknata kristalna zrna in delno rekristalizirano površinsko področje (slika 2). Vlaknata zrna nastanejo med iztiskanjem, kjer poteka v materialu proces dinamične poprave. Nepopolna statična rekristalizacija poteče le v ozkem površinskem področju v kratkem času med izstopom iz matrice in gašenjem. Velika kristalna zrna



Slika 2. Mikrostruktura zlitine AlMgSiPbBi v področju površine in sredine palice. Zlitina je bila izdelana po postopkih HT 9 (levo) in T 9 (desno).

Figure 2. Microstructure of AlMgSiPbBi alloy in the surface region, and in the centre of rod. The alloy was manufactured by the HT 9 process (left), and T 9 process (right).



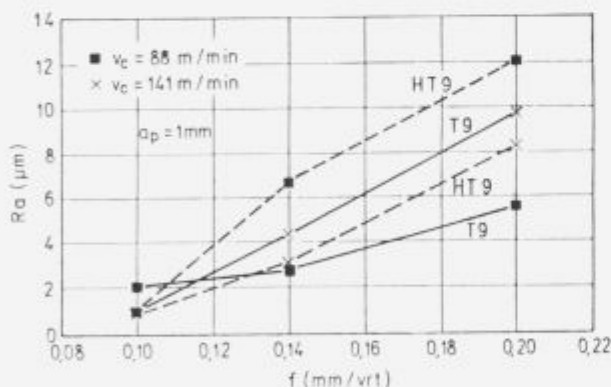
Slika 3. Mikrotrdote prečnega preseka palic, ki so bile izdelane po postopkih HT 9 in T 9.

Figure 3. Microhardness on the lateral cross section of rods being made by HT 9 and T 9 processes.

Mikrotrdota po preseku palic je odvisna od načinov toplotne obdelave (slika 3). Palice, ki so gašene po iztiskanju, imajo nižjo mikrotrdoto v primerjavi z ločeno raztopno žarjenim in gašenim materialom. Med iztiskanjem s hitrostjo 10 m/min. je izstopna temperatura materiala 540 do 550°C . Ta temperatura je višja od potrebne temperature za raztopno žarjenje zlitin vrste AlMgSi. Čas

raztopnega žarjenja je domnevno prekratek za popolno raztapljanje elementov Mg in Si v aluminijevi osnovi, kar ima za posledico nižjo mikrotrdoto v primerjavi z ločeno toplotno obdelanim materialom. V nasprotju z mikrotrdoto sta natezna trdnost in meja plastičnosti enakega velikostnega reda za vse preiskuvance ($R_{p0.2} = 390 \text{ N/mm}^2$, $R_m = 400 \text{ N/mm}^2$, $A_5 = 5 - 8\%$). Vzrok za podobne lastnosti je izenačitev vpliva učinkovitejšega raztopnega žarjenja pri ločeno toplotno obdelanih palicah in vlaknate mikrostrukture v palicah, ki so gašene po iztiskanju. Vlaknata mikrostruktura povzroči v iztiskanih in toplotno utrjenih materialih večje trdnostne lastnosti v vzdolžni smeri v primerjavi s toplotno utrjenimi materiali, ki imajo rekristalizirano mikrostrukturo. Ta pojav je poznan kot "presefekt"¹²⁻¹⁴. Presefekt, ki se doseže z gašenjem na stiskalnici, kompenzira manjši učinek raztopnega žarjenja in povzroči dodatno povečanje trdnostnih lastnosti v vzdolžni smeri iztiskancev. Doseženi natezna trdnost, meja plastičnosti in raztezek so skladni z zahtevanimi vrednostmi po standardih.

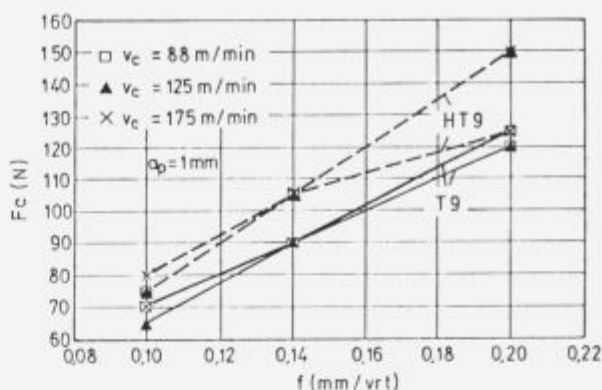
Mikrostrukturne in mehanske lastnosti zlitine, ki nastanejo po različnih postopkih predelave in toplotne obdelave, ne povzročijo znatnih razlik v obrabi orodij, kvaliteta površin in rezalnih silah. Te veličine so pri enakih pogojih rezanja podobne za obe stanji oziroma celo manjše pri nekaterih preiskusnih pogojih za materiale, ki so gašeni po iztiskanju. Bolj kot snovne lastnosti vplivajo na te veličine parametri rezanja. Obraba orodij, hrapavost površin in rezalne sile se večajo z naraščajočim podajanjem in rezalno hitrostjo, pri čemer ima podajanje večji vpliv (sliki 4 in 5). Različna postopka toplotne obdelave pa vplivata na obliko odrezkov. Med struženjem materiala v stanju T 9 nastanejo v primerjavi s stanjem HT 9 pri večini kombinacij rezalnih parametrov daljši odrezki v obliki zvitkov in poševnih spirals (slika 6). Ti odrezki so uvrščeni po klasifikaciji v zadovoljive do neugodne skupine.



Slika 4. Hrapavost obdelane površine v odvisnosti od podajanja f in rezalne hitrosti v_c za zlitino AlMgSiPbBi, ki je bila izdelana po postopkih HT 9 in T 9.

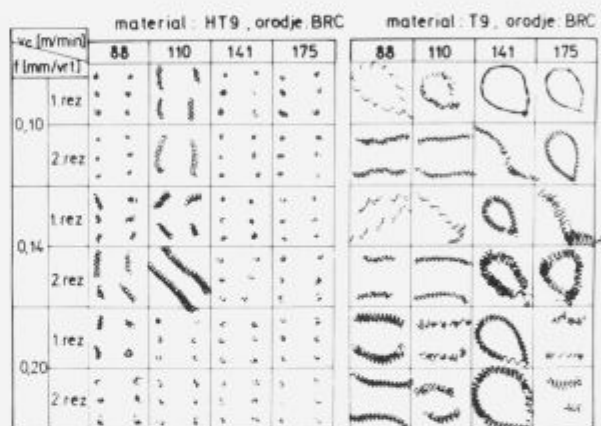
Figure 4. Roughness of machined surface depending on feed (f) and cutting speeds (v_c) for AlMgSiPbBi alloy made by HT 9 and T 9 processes.

Mikrostrukturne in trdnostne lastnosti polizdelkov iz zlitine AlMgSiPbBi imajo med vsemi kriteriji obdelovalnosti največji vpliv na obliko odrezkov. Le-ta je odvisna od preoblikovalne sposobnosti in mehanskih lastnosti materiala v rezalni coni. Na ugodne oblike odrezkov pri materialu v stanju HT 9 vpliva višja trdota, ki je posledica učinkovitejšega izločevalnega utrjevanja. Za nastanek



Slika 5. Glavne rezalne sile v odvisnosti od podajanja f in rezalne hitrosti v_c za zlitino AlMgSiPbBi, ki je bila izdelana po postopkih HT 9 in T 9.

Figure 5. Principal cutting forces depending on feed (f) and cutting (v_c) speeds for AlMgSiPbBi alloys made by HT 9 and T 9 processes.



Slika 6. Oblike odrezkov pri različnih rezalnih hitrostih v_c , podajanjih f in geometrijskih mestih rezanja (1. rez — površina palice, 2. rez — sredina palice) za zlitino AlMgSiPbBi, ki je bila izdelana po postopkih HT 9 in T 9.

Figure 6. Chip shapes at various cutting speeds v_c , feedrates f , and on various cutting locations (1st cut — rod surface, 2nd cut — rod centre) for AlMgSiPbBi alloy made by HT 9 and T 9 processes.

ugodnih odrezkov je odločujoča trdota materiala v coni rezanja, ki prevladuje nad obliko kristalnih zrn in trdnostnimi lastnostmi zaradi presefakta.

4 Zaključki

Avtomatna zlitina AlMgSiPbBi je bila predelana z iztiskanjem in toplotno obdelana po standardnem postopku z ločenim raztopnim žarjenjem in gašenjem (HT 9) in po postopku neposrednega gašenja po iztiskanju (T 9). Lastnosti polizdelkov v stanju T 9 so vlaknata mikrostruktura, nižja mikrotrdota po preseku palic, ustrezni meja plastičnosti in natezna trdnost ter podobna obdelovalnost razen oblike odrezkov v primerjavi s stanjem HT 9. Ekonomske prednosti in lastnosti polizdelkov potrjujejo možnost uporabe postopka gašenja po iztiskanju za izdelavo palic iz avtomatne zlitine AlMgSiPbBi.

5 Literatura

- ¹ P. Johne: Handbuch der Aluminiumzerspanung, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1984, str. 21–86.
- ² H. Zoller, G. Enzler, J.C. Fornerod: Über die Zerspanbarkeit von Aluminiumlegierungen, Aluminium, 45, 1969, 1, str. 49–54.
- ³ A. Podgornik, F. Vodopivec: Versuch einer quantitativen Darstellung der Gefügeanordnung des Bleis und des Wismuts in der Legierung AlCu5PbBi, Aluminium, 46, 1970, 9, str. 614–617.
- ⁴ A. Podgornik, A. Smolej: Der Einfluss der Oberflächenspannung auf Grösse und Verteilung von spanbrechenden Einschlüssen bei Legierungen vom Typ AlCu5(Pb)(Bi), Aluminium, 47, 1971, 9, str. 554–556.
- ⁵ W. König, W. Kreis: Werkstoffkenngrössen und ihre Bedeutung für die Zerspanung, Zeitschrift für Metallkunde, 66, 1975, 1, str. 1–10.
- ⁶ Davies: Machinability and microstructure of non-ferrous metals and alloys, Metals Technology, 5–6, 1976, str. 283.
- ⁷ D. Achenbach: Strangpressen von Aluminium, Aluminium, 46, 1970, 9, str. 607–613.
- ⁸ H. Zoller, A. Ried: Metallkundliche Gesichtspunkte bei der Entwicklung wenig abschreckempfindlicher AlMgSi-Legierungen, Zeitschrift für Metallkunde, 62, 1971, 5, str. 351–358.
- ⁹ R.W. Hains: Press quenching of aluminium alloys, Proceedings of the third international aluminium technology seminar, Vol. 1, Atlanta, 1984, str. 81–88.
- ¹⁰ Informationszentrum für Schnittwerte, WZL-TH Aachen
- ¹¹ G. Scharf, D. Achenbach, W. Gruhl: Beeinflussung der Grobkornbildung bei Pressprofilen aus Aluminiumlegierungen, Zeitschrift für Metallkunde, 60, 1969, 6, str. 515–520.
- ¹² D. Altenpohl: Aluminium und Aluminiumlegierungen, Springer-Verlag, Berlin, 1965, str. 733–737.
- ¹³ K. Laue, H. Stenger: Strangpressen, Aluminium-Verlag, Düsseldorf 1976, str. 4–20.
- ¹⁴ K. Ohori, H. Watanabe: Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von stranggepressten Stangen aus AlMgSi-Legierungen, Aluminium, 62, 1986, 3, str. 188–192.

Prednosti uporabe novih sintetičnih repromaterialov pri izdelavi dodajnih materialov za varjenje

Advantages using the new synthetic materials in the manufacture of filler materials for welding

R. Kejžar, ZRMK Ljubljana

Idealne komponente aglomeriranih praškov so sintetični repromateriali: volastonit, monticelit, enstatit, Ca-aluminat in podobno. So nehigroskopični ter brez vlage in komponent, ki bi pri segrevanju do taljenja sproščale pline. Na osnovi sintetičnega volastonita smo razvili posebne aglomerirane praške za enostransko zvarjanje pločevin ter legirane aglomerirane praške za enoslojna navarjanja.

Sintetični repromateriali so zelo uporabni tudi kot dodatki aglomeriranim praškom in elektrodni oblogi. S sintetičnim volastonitom s povišano vsebnostjo alkalij zmanjšamo občutljivost bazičnih elektrod na pokljivost plašča pri sušenju ter izboljšamo varilno tehnične lastnosti elektrode — vžig in stabilnost obloka.

Posebno sintetični volastonit z dodatkom K_2O se je izkazal kot zelo zanimiva izhodna surovina pri izdelavi dodajnih materialov, ker zelo ugodno vpliva na izboljšanje varilnotehničnih lastnosti ter omogoča delno, v nekaterih primerih pa tudi popolno zamenjavo dragega K-vodnega stekla s cenejšim domačim Na-vodnim steklom, kar bo pocenilo proizvodnjo dodajnih materialov.

Gljučne besede: aglomerirani praški, elektrodne obloge, novi sintetični materiali, sintetični volastonit s K_2O

Ideal components of agglomerated fluxes are synthetic materials for processing: wollastonite, monticellite, enstatite, Ca-aluminate etc. They are non-hygroscopic, vapourless and without components which would develop gases during the heating to the melting point. On the basis of synthetic wollastonite, special agglomerated fluxes have been developed for one-side welding of plates, as well as alloyed agglomerated fluxes for single-layer building-up.

The synthetic materials for processing are highly applicable also as additions to agglomerated fluxes and electrode coating. Synthetic wollastonite with increased alkali content reduces the susceptibility of basic electrodes to coat cracking during drying and technical and welding characteristics of the electrode are improved, which leads to a better arc ignition and arc stability.

Especially the synthetic wollastonite with K_2O addition proved to be a very prospective raw material in the manufacturing of filler materials due to its favourable influence on the improvement of welding properties and because it permits a partial, sometimes even a complete substitution of the expensive K-water glass with the cheaper domestic Na-water glass which will reduce the manufacturing costs of filler materials.

Key words: agglomerated fluxes, electrode coatings, new synthetic materials, synthetic wollastonite with K_2O

1 Sestava sintetičnih repromaterialov

Sintetične repromaterialne uporabljamo pri pripravi keramičnih mas za elektrodno oblogo in aglomerirani varilni prašek. Sestavljene so iz različnih sestavin, ki jih lahko razvrstimo v naslednje skupine:

1. sestavine, ki določajo sestavo varilne žilindre,
2. sestavine, ki povečujejo izkoristek varjenja,
3. dezoksidanti in legirni elementi,
4. plinotvorne komponente in plastifikatorji ter
5. veziva.

Sintetični repromateriali spadajo v skupino 1), to je med sestavine, ki določajo sestavo in s tem lastnosti varilne

žilindre. S sestavo sintetičnih repromaterialov se lahko skoraj poljubno prilagodimo zahtevam dodajnih materialov glede varilnotehničnih lastnosti, ki jih v veliki meri določa sestava varilne žilindre in so zato močno odvisne od sestave mineralnega dela elektrodne obloge oz. varilnega praška¹⁻⁷.

Sintetični repromateriali, ki jih uporabljamo pri proizvodnji dodajnih materialov, so izdelani s taljenjem izbranih surovin (apna, kalcita, dolomita, glinice...) pri temperaturi okoli 1500°C tako, da so vse higroskopične surovine (npr.: CaO) vezane v nehigroskopične silikate in aluminate.

V TD Ruše (Nekovine) smo polindustrijsko pripravili že vrsto zelo zanimivih sintetičnih repromaterialov

za proizvodnjo oplášenih elektrod in varilnih praškov. Posebno sintetični valostoniti in monticeliti, ki smo jih pripravili tudi z dodatki alkalijskih oksidov (glej tabeli 1 in 2 ter sliki 1 in 2) so v praksi zelo uporabni. Navadni sintetični volastonit, ki ga izdeluje TD Ruše, je že postal običajna surovina pri proizvodnji dodajnih materialov v Železarni Jesenice.

Tabela 1. Kemična sestava sintetičnih volastonitov in monticelitov (polindustrijsko smo jih izdelali v TD Ruše)

Sintetični mineral	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
Volastonit	45	36	1	16	2	-	-
Volastonit z Na ₂ O	43	43	1	9	1	3	-
Volastonit z K ₂ O	47	46	-	3	-	-	4
Monticelit	35	30	15	19	1	-	-
Monticelit z Na ₂ O	34	26	19	16	1	4	-
Monticelit s K ₂ O	28	24	16	27	1	-	4

Tabela 2. Rezultati navlaževanja polindustrijsko izdelanih fino zmletih (pod 0,5 mm) sintetičnih volastonitov in monticelitov

Sintetični mineral	% vlage (vsebnost H ₂ O)			
	-po mletju	-po navlaž.*	-po sušenju	
			105°C	300°C
Volastonit	0,09	0,14	0,05	0
Volastonit z Na ₂ O	0,05	0,10	0,02	0
Volastonit s K ₂ O	0,07	0,08	0	0
Monticelit	0,08	0,09	0,02	0
Monticelit z Na ₂ O	0,05	0,05	0,03	0
Monticelit s K ₂ O	0,08	0,09	0,02	0

* 2 dni v vlažni komori

Iz tabele 2 je razvidno, da so polindustrijsko izdelani fino zmleti sintetični volastoniti in monticeliti praktično povsem nehigroskopični in zato zelo primerni za proizvodnjo dodajnih materialov za varjenje. Tudi v vlažni komori se praktično ne navlažijo - so idealni repromaterial za proizvodnjo visokoproduktivnih in legiranih varilnih praškov.

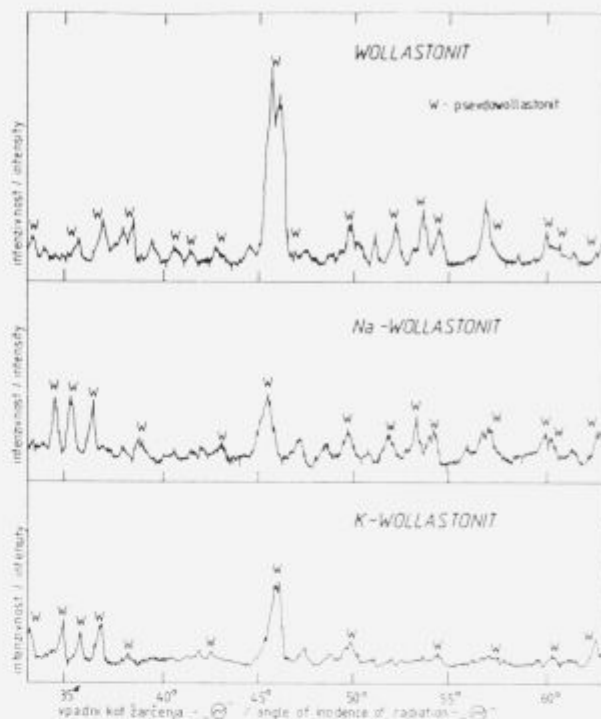
Iz slik 1 in 2 je razvidna mineraloška sestava polindustrijsko izdelanih sintetičnih volastonitov in monticelitov. Vzorce smo preiskali z rentgensko analizo v difraktometrijski tehniki na Philips aparaturi z žarkovjem CuK.

2 Uporaba sintetičnih repromaterialov pri proizvodnji oplášenih elektrod in varilnih praškov

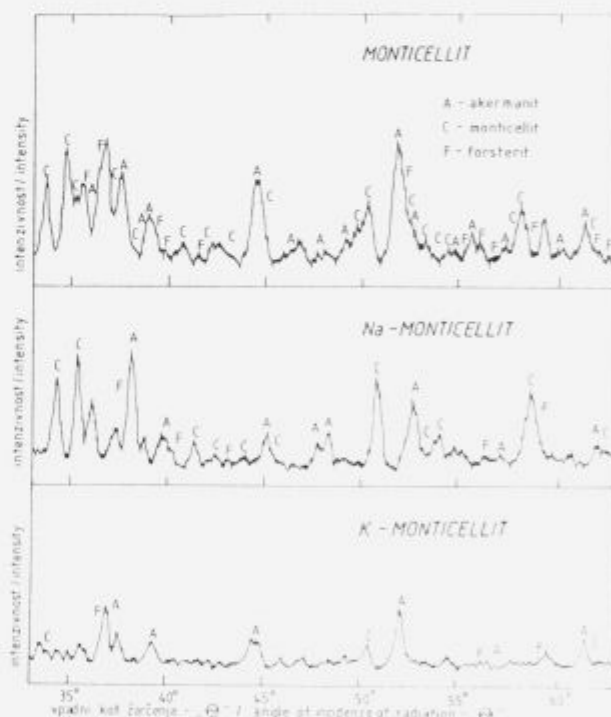
Osnovna naloga mineralnega dela elektrodne obloge in varilnega praška je tvorba žilindrine in plinske zaščite oddaljenih kapljic in raztaljene kopeli vara pred oksidacijo.

Pri varjenju pod varilnimi praški ščitita zvar pred oksidacijo le prašek in varilna žilindra. Mesto varjenja je popolnoma pokrito. Razvijanje plinov pod praškom je nezaželjeno, ker bi povzročilo odkrivanje taline zvara in vdor kisika (zraka) pod varilni prašek¹.

Pri varjenju z oplášenimi elektrodami pa tvorijo zaščito zvara pred oksidacijo in preprečujejo nastanek poroznosti:



Slika 1. Difraktogrami volastonitov.
Figure 1. Diffraction pattern of wollastonites.



Slika 2. Difraktogrami monticelitov.
Figure 2. Diffraction pattern of monticellites.

1. plini

- preprečujejo dostop kisika oz. zraka (plini nastajajo zaradi razpada kalcita — $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, zgorevanja celuloze — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x + 3\text{XO}_2 \rightarrow 5\text{XH}_2\text{O} + 6\text{XCO} \dots$)

Tabela 4. Vpliv uporabe Na- in K-sintetičnih mineralov pri izdelavi legiranega aglomeriranega praška "0-7 SM" na njegove varilno tehnične lastnosti

Žica: EPP 2, ϕ 3 mm Varilni prašek: 0-7 SM (različne sestave)	Varilni parametri				Teoretična sestava žlindre							Opombe
	J (A)	U (V)	η (%)	v_T (g/s)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	CaF ₂ (%)	
-osnovni	470	32	127	2.57	37.6	27.5	24.7	6.3	2.4	-	-	-vari lepo -žlindra dobro odstopa
-z več Na ₂ O	490	33	123	2.47	38.3	17.5	31.2	7.1	5.0	-	-	-vari zelo lepo -žlindra dobro odstopa
- z več Na ₂ O in MgO	480	33	122	2.47	32.3	26.7	23.7	11.5	4.8	-	-	-navar je ožji in višji -žlindra dobro odstopa
- z več Na ₂ O in dod. CaF ₂	470	34	119	2.40	29.3	27.2	20.6	11.9	4.6	-	5.5	-vari ostreje -pojavi se zapekanje žlindre
- z dod. K ₂ O	500	33	130	2.63	36.0	17.3	34.1	6.0	2.4	3.3	-	-vari zelo lepo (mehko) -žlindra dobro odstopa
- z dod. K ₂ O in več MgO	510	33	127	2.52	27.7	27.4	28.7	9.7	2.4	3.2	-	-navar je ožji in višji -žlindra dobro odstopa
- z dodatkom K ₂ O in CaF ₂	500	33	121	2.39	24.4	28.1	25.8	9.8	2.4	3.1	5.5	-vari zelo lepo in mehko -žlindra zelo lepo odstopa

Tabela 3. Delež oksidirane kovine (v odstotkih) po aglomeraciji izbrane kovine ali kovinske zlitine (2^h na temperaturi)

Kovina oz. kovinska zlitina	200 °C	300 °C	450 °C	650 °C
Fe (W 40.37)	0.3	1.1	7.0	28
FeSi	0	0	0	0
FeMn _{aff}	0.03	0.7	9.6	38
FeCr _{carb}	-0.27*	-0.49*	-0.70*	(1)
FeMo	0.03	0.7	3.0	33
FeW	0	0.2	1.2	21
FeV	0	0.1	1.5	70

* Zmanjšanje teže je posledica odgorevanja ogljika

- zvišani parcialni tlak ogljikovega monoksida (CO) zavira oz. prepreči oksidacijo ogljika in s tem nastanek plinske poroznosti zvarov.

2. žlindra

- prepreči dostop kisika (vdor zraka do raztaljenih kapljic in kopeli vara — s pokrivanjem tudi oblikuje zvar).

Dosedanje raziskave so pokazale, da so sintetični minerali zelo uporaben material pri izdelavi oplasnjenih elektrod. Delna zamenjava kalcita s sintetičnim volastonitom zelo ugodno vpliva na zmanjšanje občutljivosti oplasnjenih elektrod na pokljivost obloge pri sušenju, kar pomeni zmanjšanje izmeta pri proizvodnji. Hiba zamenjave kalcita s sintetičnim volastonitom pa je zmanjšanje plinske zaščite kopeli vara pred oksidacijo ter znižanje parcialnega tlaka ogljikovega monoksida nad talino vara, kar vpliva na potek reakcije: $C + O \rightarrow CO$ in pojav plinske poroznosti. Pri zamenjavi kalcita s sintetičnim volastonitom moramo paziti, da z zamenjavo ne spremenimo bistveno tudi plinske zaščite kopeli vara med varjenjem.

Pri proizvodnji visoko produktivnih in legiranih aglomeriranih varilnih praškov pa so postali sintetični minerali praktično nepogrešljiv repromaterial. Zaradi kovinskih dodatkov, ki jih ti aglomerirani varilni praški vsebujejo, jih smemo sušiti pri temperaturah okoli 350 do 650°C, da kovin v prašku ne oksidiramo (glej tabelo 3). To pa pomeni ostreje zahteve pri izbiri surovin — repromaterialov, ki morajo biti nehigroskopni in brez vlage ter komponent, ki bi pri segrevanju do taljenja sproščale pline⁸⁻¹⁰.

3 Prednosti dodatka alkalij

Med najpomembnejše naloge elektrodne obloge in varilnega praška spada poleg zaščite odtaljenih kapljic dodatnega materiala in kopeli vara pred oksidacijo tudi ionizacija obločne atmosfere, ki mora zagotoviti stabilen oblok med varjenjem. Na stabilnost varjenja vpliva prisotnost alkalij v obločni atmosferi. Prisotnost alkalij v elektrodni oblogi in varilnem prašku je običajno posledica uporabe Na- ali K-vodnega stekla kot veziva pri izdelavi omenjenih dodatnih materialov. Potrebne alkalije za ionizacijo in izboljšanje stabilnosti varjenja pa lahko dovedemo v dodatni material tudi s sintetičnimi repromateriali, ki vsebujejo alkalijske okside⁸⁻¹⁰.

Z uporabo sintetičnega volastonita z dodatkom K₂O pri izdelavi dodatnih materialov lahko vplivamo tudi na prisotnost večje količine kalijevih ionov v obloku med varjenjem, kar zelo ugodno vpliva na varilno tehnične lastnosti — oblok gori manj ostro in verjetnost zapekanja žlindre na zvar je manjša (glej tabelo 4).

Z uporabo K-sintetičnega volastonita pri izdelavi aglomeriranih varilnih praškov želimo že s sintetičnim repromaterialom vnesti v aglomerirani prašek zadosti kalijevega oksida, kar bo omogočilo, da pri izdelavi varilnih praškov uporabljamo samo ceneno domače Na-vodno steklo.

4 Zaključek

Dosedanje raziskave so pokazale, da so sintetični minerali zelo uporaben repromaterial pri izdelavi oplasnjenih elektrod in varilnih praškov. Delna zamenjava kalcita s sintetičnim

volastonitom ugodno vpliva na zmanjšanje občutljivosti oplášenih elektrod na pokljivost obloge pri sušenju, kar pomeni zmanjšanje izmeta pri proizvodnji. Hiba zamenjave kalcita s sintetičnimi minerali pa je zmanjšanje plinske zaščite vara. Zmanjšanje količine kalcita v oblogi bazično oplášene elektrode je zato omejeno.

Pri proizvodnji visokoproduktivnih in legiranih aglomeriranih varilnih praškov pa so postali sintetični minerali praktično nepogrešljiv repromaterial. Ker niso higroskopični in ne vsebujejo komponent, ki bi pri segrevanju do taljenja sproščale pline, so idealne sestavine aglomeriranih praškov, ki jih zaradi kovinskih dodatkov sušimo pri temperaturah okoli 350 do 650°C.

Posebno zanimivi so sintetični minerali z dodatkom kalijevih oksidov. Izboljšajo stabilnost obloka. Najbolj perspektivni pa so K-sintetični minerali. Že prvi poizkusi so pokazali, da izboljšajo kvaliteto aglomeriranim varilnim praškom (preprečijo zapekanje žlindre) ter omogočijo delno, v nekaterih primerih pa tudi popolno zamenjavo dragega K-vodnega stekla, ki ga je težko dobiti na tržišču, z bistveno cenejšim Na-vodnim steklom.

5 Literatura

- ¹ R. Kejžar in sodelavci: Razvoj novih sintetičnih repromaterialov za industrijo dodajnih materialov — I, II, in III. faza. Poročilo ZRMK za RP Sodobni anorganski materiali in tehnologije. Ljubljana 1987, 1988 in 1989.

- ² J. Savanovič: Varilne žlindre kot osnova za razvoj varilnih praškov. Magistrsko delo na Univerzi E.K. v Ljubljani, FNT VTOZD Montanistika, Odsek za metalurgijo (1990).

- ³ R. Kejžar: Vpliv elektrodne obloge na prenos kisika pri obločnem varjenju. Varilna tehnika 23 (Ljubljana 1974), št. 3/4, str. 49–55.

- ⁴ R. Kejžar: Vpliv dezoksidantov na vsebnost kisika v čistem varu in izkoristek Cr iz plašča pri elektroobločnem varjenju. Žel. zb. 9 (1975), št. 1, str. 19–27.

- ⁵ W. Hummitzsch: Temperatur, Metallübergang und Eigenschaften der Schlacken von unlegierten Schweißeletroden. Schweissen und Schneiden 13 (1961), št. 5, str. 187–195.

- ⁶ Becken: Werkstoffübergang bei Schweißeletroden. Schweissen und Schneiden 22 (1970), št. 11, str. 478–479.

- ⁷ Koch: Handbuch der Schweißtechnologie Lichtbogenschweissen (Dusseldorf 1961).

- ⁸ R. Kejžar: Perspektive aglomeriranih praškov. XXXVIII. Posvet o metalurgiji in kovinskih gradivih, Portorož/Ljubljana 1987, str. 87–98.

- ⁹ R. Kejžar: Sintetični minerali — idealne surovine aglomeriranih varilnih praškov. 41. posvet o metalurgiji in kovinskih gradivih, Portorož/Ljubljana 1990, str. 201–224.

- ¹⁰ R. Kejžar: Legirani aglomerirani praški za posebna navarjanja. Rudarsko-metalurški zbornik, Ljubljana 38 (1991), št. 2, str. 275–290.

NEHMEN SIE IHRE CHANCE ZUM FORTSCHRITT WAHR!

TAKE THE OPPORTUNITY TO MAKE GENUINE PROGRESS!

RATH

INNOVATIVE FEUERFESTTECHNIK BIS 1800 °C **INNOVATIVE REFRACTORY PRODUCTS UP TO 1800 °C**

Kundenorientierung und Produktinnovation stehen im Mittelpunkt der weltweiten Aktivitäten der RATH AG. Langjährige Erfahrung in den Sektoren Keramikfaser, feuerfeste Steine und Massen ermöglichen es den Experten im RATH-Forschungs- und Entwicklungsteam, ständig neue Aufgaben im Bereich der Hochtemperatur-Technologie zu bewältigen.

Customer orientation and product innovation are the cornerstones of RATH activities all over the world. Longstanding experience in the fields of ceramic-fibres and refractorys bricks and masses as well as the expert back-up from the research team enable RATH to offer convincing solutions to the various problems in the area of high-temperature technology.

Hochtemperatur Feuerleichtsteine bis 1800 °C.

High temperature light weight refractory bricks up to 1800 °C

Isoliersteine

Insulating bricks

Schieberkeramik für die Stahlindustrie

Slide gate refractories for the steel industry

Schaumkeramik

Reticulated ceramic

Ungeformte Feuerfestprodukte bis 1800 °C

Unshaped refractory products up to 1800 °C

Gebrannte Feuerfestprodukte bis 1700 °C

Fired refractory products up to 1700 °C

Hochtemperaturfaser bis 1600 °C

High performance fibre up to 1600 °C

ALTRA-Brennersteine in Ultraleichtbauweise

ALTRA-Lightweight Burnerblocks

Keramikfaser Vakuumformprodukte bis 1800 °C

Ceramicfibre vacuumformed products up to 1800 °C

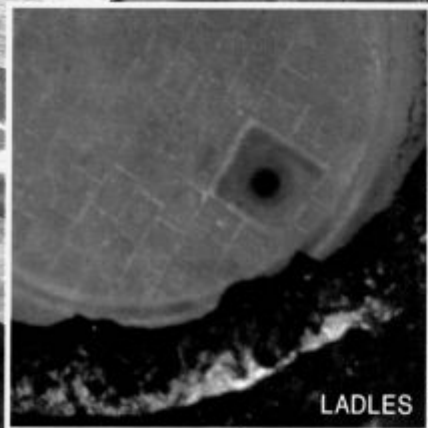
Faserplast-Sanierungskonzept SANRA

Fibreplast repair concept SANRA

AUG. RATH JUN. AG
Walfischgasse 14
A-1015 WIEN
Tel.: 0222/513 44 26
Fax: 0222/513 89 17

RATH DEUTSCHLAND GMBH
Erasmusstraße 14
D-4000 DÜSSELDORF
Tel.: 0211/31 0 85
Fax: 0211/31 84 23

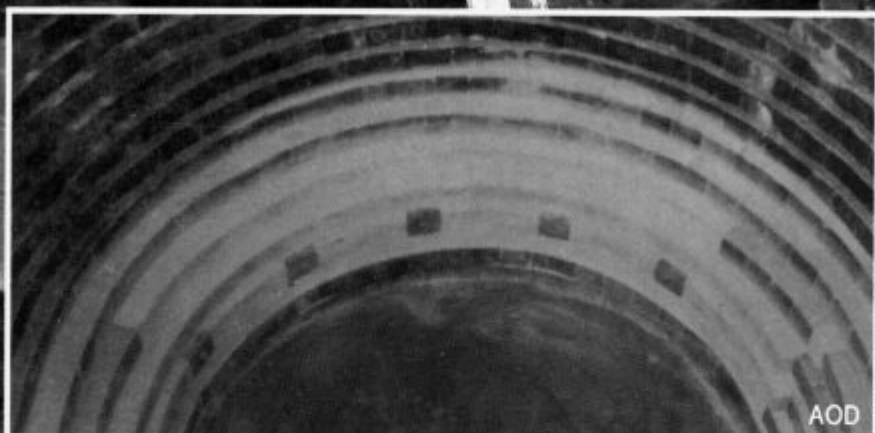
RATH: ÖSTERREICH - DEUTSCHLAND - UNGARN - USA - GB - ITALIEN



LADLES



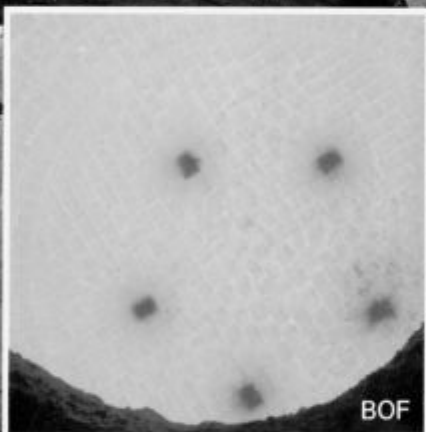
MIXES



AOD



DEGASSER



BOF



EAF

The refractory specialist



EAF

RADEX Austria
Aktiengesellschaft
für feuerfeste Erzeugnisse
A-9545 Radenthein/Austria
Phone 0 42 46/21 00-0
Telex 45655 rad a
Telefax 04246/2100/555 oder 556

RADEX Deutschland
Aktiengesellschaft
für feuerfeste Erzeugnisse
D-5401 Urmitz/Germany
Phone 0 26 30/89-0
Telex 867715-0 ur d
Telefax 02630/89360

RADEX