

# KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

LETO 1996 / 3-4

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



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

KOVINE  
ZLITINE  
TEHNOLOGIJE

LETNIK  
VOLUME 30

ŠTEV.  
NO. 3-4

STR.  
P. 167-423

LJUBLJANA  
SLOVENIJA

MAJ-AVG.  
1996

ISSN 1316-0010

## Navodilo avtorjem

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

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

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

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

Celoten rokopis članka obsega:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Rokopisu morajo biti dodani tudi podatki o avtorju:

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

Uredništvo KZT

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

Rokopisi člankov ostanejo v arhivu uredništva Kovine zlitine tehnologije.

## Instructions to Authors

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

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

Preparation of Manuscript:

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

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

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

The international system units (SI) should be used. Equations should be numbered sequentially on the right-hand side in round brackets.

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

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

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

References must be presented as follows:

- books: author(s), title, the publisher, location, year, page numbers

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

- articles: author(s), a journal name, volume, a year, issue number, page

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

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

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

The Editor

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

The manuscripts of papers accepted for publication are not returned.

# KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

||229280

## KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

### Izdajatelj (Published for):

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

### Soizdajatelji (Associated Publishers):

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

Izdajanje KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE sofinancira: Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije

(Journal METALS ALLOYS TECHNOLOGIES is financially supported by Ministrstvo za znanost in tehnologijo, Republika Slovenija)

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

prof. Franc Vodopivec, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana, 1000 Ljubljana, Lepi pot 11, Slovenija

### Urednik (Editor):

mag. Aleš Lagoja

### Tehnični urednik (Technical Editor):

Jana Jamar

### Lektorji (Linguistic Advisers):

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

### Uredniški odbor (Editorial Board):

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

### Mednarodni pridruženi člani uredniškega odbora (International Advisory Board):

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

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

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

prof. Ilija Mamuzić, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska

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

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

prof. Hans-Eckart Oechsner, Universität Darmstadt, Deutschland

### Izdajateljski svet (Editorial Advisory Board):

prof. Marin Gabrovšek, prof. Blaženko Koroušič, prof. Ladislav Kosec, prof. Alojz Križman, prof. Tatjana Malavašič, dr. Tomaž Kosmač,

prof. Leopold Vehovar, prof. Anton Smolej, dr. Boris Ule, doc. dr. Tomaž Kolenko, dr. Jelena Vojvodić-Gvardjančič

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

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

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

Na INTERNET-u je revija KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE dosegljiva na naslovu: <http://www.ctk.si/kovine/>

### Naslov uredništva (Editorial Address):

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

IMT Ljubljana

Lepi pot 11

1000 Ljubljana, Slovenija

Telefon: +386 61 125 11 61

Telefax: +386 61 213 780

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

### Elektronska pošta (E-mail):

cobissimtlj @ ctkj.ctk.si

### Oblikovanje ovitka: Ignac Kofci

Tisk: Tiskarna PLANPRINT, Ljubljana

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





## BESEDA GLAVNEGA UREDNIKA

V razvitih državah se uravnoteženo razvijajo raziskovanje, razvoj, tehnologija in proizvodi ter skladno z njimi tudi publicistika, ki je namenjena, da domači in mednarodni javnosti predstavi rezultate raziskovalnega dela na področjih, ki niso zaupne narave. Zato je periodika odsev kakovosti in relevantnosti dela ter na nek način tudi zrcalo razvitosti industrijskega področja, na katerem deluje.

Revija Kovine Zlitine Tehnologije v sedanjih obliki je tretja razvojna stopnja strokovne periodike, ki je bila v začetku usmerjena v probleme železa in jekla v Železarni Jesenice. Obseg in kakovost prispevkov sta zelo hitro prerasla ambicijo in doseg začetnika - Tehnične priloge časopisa Železar. Zato so železarne Jesenice, Ravne in Štore ter Metalurški inštitut začeli v letu 1967 izdajati znanstveno strokovni četrtletnik Železarski zbornik. Do leta 1991, ko je revija praznovala 25-letnico rednega izhajanja, je bilo v njej objavljeno 491 člankov 213 avtorjev iz Slovenije, Jugoslavije in iz inozemstva. Revija je imela dovolj zanimive prispevke, da je bila vključena v mednarodno bazo podatkov in so jo zamenjevali s podobnimi revijami iz različnih držav. Materialno so izdajanje omogočili izdajatelji.

Odnos do materialov in v manjši meri do tehnologije se je s časom spreminjal. Dogajanja v razvitih okoljih so pokazala, da ni več mogoče potegniti ostre meje med materiali, kot so kovine, polimeri in keramika, in da so področja, kjer se srečujejo tudi kot konkurenti. Pokazalo se je tudi, da se pri raziskavah materialov uporabljajo podobne metode za fizikalno in mikrostrukturno karakterizacijo. Obstajalo je torej več razlogov za ožje sodelovanje in povezovanje. Odsev takega razvoja v razvitih državah je bilo preimenovanje uveljavljenih strokovnih in znanstvenih društev z več desetletno tradicijo in njihovih glasil z željo, da bi bolje zajeli novo stanje. Tudi revija Železarski zbornik se je preimenovala v Kovine Zlitine Tehnologije in se odločila za vsebinsko razširitev, kar se je oboje pokazalo kot zelo upravičeno. V letih 1987 do 1991 so po štiri številke letno prinašale povprečno po 20 člankov 16 avtorjev, v letu 1992 je število objavljenih člankov poskočilo na 69 z 59 avtorji, v letu 1993 na 119 s 109 avtorji. Povprečje za štiri leta 1992-1995 so 4 številke letno z 92 članki in 82 avtorji.

Skokovito rast je omogočilo tematsko razširjanje revije na keramiko, polimere in neželezne kovine tudi kot odsev delovanja Slovenskega društva za materiale in seveda povečanje zanimanja, tudi mladih raziskovalcev za objavo svojih del.

Materialni temelj izdajanja revije se je v letu 1995 razširil, ker je bila ustanovljena izdajateljska skupina, v kateri so vključeni: Acroni Jesenice, Impol Slovenska Bistrica, Kemijski inštitut Ljubljana, Koncern Slovenske železarne Ljubljana, Talum Kidričevo, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije in v bližnji prihodnosti tudi oddelek OMM pri Naravoslovno tehniški fakulteti, Ljubljana ter Fakulteta za strojništvo, Ljubljana.

V letih izhajanja se je revija srečevala z zelo resnimi krizami, ki jih je dolgoletni urednik Jožef Arh s sodelavci znal premagati. Najhujša kriza je bila verjetno premagana z vsebinsko razširitvijo in z ustanovitvijo izdajateljske skupine. Vsebinski razširitvi bi po notranji logiki moralo kmalu slediti ponovno preimenovanje, in na primer poimenovanje Materiali in tehnologije bi primerno predstavljalo vsebinsko naravnost revije, z njim pa bi postala bolj realna želja, da postane revija osrednje znanstveno in strokovno glasilo za vse, ki so aktivni na velikih raziskovalnih področjih materialov in njihovih specifičnih tehnologijah. Seveda bo treba pri preimenovanju v soizdajateljsko skupino pritegniti tudi industrijska podjetja s področja polimerov in keramike.

Nekaj znakov je, ki kažejo, da se uresničuje načrtovana rast. Revija je vključena v mednarodne baze podatkov, članstvo v razširjenem uredniškem odboru so sprejeli tudi priznani raziskovalci iz inozemstva, ki bodo poskrbeli za recenzijo člankov v angleščini, in od nedavnega je revija vključena v Internet kot prva slovenska znanstveno strokovna periodična publikacija. Vse to in trdna volja vseh, ki danes revijo soustvarjajo, dajeta upanje, da bosta kakovost in odmevnost revije še naprej rastli in da bodo tako uresničene želje vseh, ki so jo zasnovali, skrbeli zanjo in poskrbeli za vsebinske preskoke ob najbolj kritičnih obdobjih.

prof. dr. Franc Vodopivec

---

### 3. SLOVENSKA KONFERENCA O MATERIALIH IN TEHNOLOGIJAH

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

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

#### ZBORNİK – 3. DEL

Posvetovanje so organizirali:

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

#### Znanstveni odbor

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

#### Organizacijski odbor

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

Posvetovanje je finančno podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije

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

---

**Nagrajeni mladi raziskovalci za najboljši raziskovalni dosežek predstavljen na**  
**47. Posvetovanju o metalurgiji in kovinskih gradivih in**  
**3. Posvetovanju o materialih na 15. Slovenskem vakuumskem posvetovanju,**  
**Portorož 4.-6. oktober 1995**

**Andreja Kranjc**, dipl. ing. kem. tehn., je nagrajenka za področje polimeri. Predstavila je delo: "Določanje lastnosti tripsina, imobiliziranega na površino membrane iz celuloznega acetata".

Andreja Kranjc se je rodila 1. 11. 1966 v Mariboru. Po končani srednji Naravoslovni šoli je vpisala študij kemije in kemijske tehnologije na Tehniški fakulteti v Mariboru. Diplomirala je leta 1991; istega leta se je zaposlila na Oddelku za kemijo in kemijsko tehnologijo na Tehniški fakulteti v Mariboru. Po končanem pripravništvu se je zaposlila kot novi raziskovalec na isti fakulteti, podiplomski študij pa nadaljuje na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo v Ljubljani. Leta 1993 je bila izvoljena za asistentko na področju organske kemije in sodeluje v pedagoškem procesu. V času podiplomskega študija se je izpopolnjevala na Univerzi Twente na Nizozemskem.



**Mag. Boštjan Godec**, rojen 22. 6. 1961 v Celju.

Študij metalurgije na FNT-Montanistika v Ljubljani je zaključil leta 1987. Zaposlil se je na Zavodu za raziskavo materiala in konstrukcij v Ljubljani, kjer je opravljal dela raziskovalnega sodelavca na področju preiskave materiala in korozije. Od leta 1990 je zaposlen na Inštitutu za metalne konstrukcije. Sodeloval je pri mnogih raziskovalnih nalogah. V tem času je bil imenovan za QA inženirja za potrebe zagotovitve kakovosti na področju preiskav za NEK. 1992 je zagovarjal magistrsko nalogo z naslovom: "Napetostno pokanje jekla NIOMOL 490K v medijih petrokemije". Zadnja leta opravlja delo vodje laboratorija kovinskih konstrukcij na IMK.



**Tanja Skitek**, dipl. ing. strojništva, rojena 22. 2. 1967 v Ljubljani.

Srednjo naravoslovno-matematično šolo je končala leta 1985 v Ljubljani. Leta 1986 se je vpisala na Fakulteto za strojništvo, kjer je januarja 1993 diplomirala. Leta 1995 se je zaposlila na Fakulteti za strojništvo v Centru za eksperimentalno mehaniko, kjer je vpisala podiplomski študij in dela na področju karakterizacije mehanskih lastnosti polimerov. Njeno delo je bilo predstavljeno na domačih kongresih in v tujini.



**Ema Žagar**, dipl. ing. kemije, je nagrajenka za področje polimeri. Predstavila je delo: "Lastnosti razredčenih raztopin poliuretanskih ionomerov".

Ema Žagar se je rodila 21. 5. 1964 v Ljubljani. Študij kemije na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, Univerze v Ljubljani, je končala leta 1989 in se zaposlila v DO Savi Kranj. Od leta 1991 je mlada raziskovalka na Kemijskem inštitutu - Oddelek za polimere v Ljubljani. Dosedanje strokovno delo je bilo vezano na problematiko kinetike poliuretanske reakcije in na določanje molskih mas in drugih fizikalnih in kemijskih lastnosti poliuretanov. Rezultate raziskav je prikazala na več simpozijih.







## Vsebina - Contents

IZBRANI PRISPEVKI, predstavljeni na 3. Slovenski konferenci o materialih in tehnologijah, Portorož, 1995 - SELECTED PAPERS presented at 3<sup>rd</sup> Slovenian Conference on Materials and Technology, Portorož 1995

### ZNANSTVENI PRISPEVKI - SCIENTIFIC PAPERS

#### Znanstveni program - Scientific Program

<b>Creep Fatigue Characteristics of Single Crystal Nickel Base Superalloy CMSX 3</b> <i>J. Zrník, P. Hornak, P. Pinke, M. Žitnansky</i> .....	179
<b>Stable Crack Growth in Microalloyed Steel Sheets</b> <i>L. Pešek</i> .....	185
<b>Kovinski materiali - Metallic Materials</b>	
<b>Interakcija modifikacijske zlitine AlTi5B1 s talino zlitine AlCu6PbBi</b> Interaction of the AlTi5B1 Grain-Refining Alloy with the Melt of the AlCu6PbBi-Alloy <i>F. Zupanič, S. Spaić, A. Križman</i> .....	191
<b>Mehanizem korozijske odpornosti nerjavne jeklene litine s povečano vsebnostjo Si</b> The Mechanism of Corrosion Resistance of Si-bearing Cast Stainless Steel <i>B. Godec, L. Vehovar</i> .....	195
<b>Texture Development of the Hot Rolled Transformer Sheet Steel</b> <i>P. Horňak, J. Zrník, F. Kováč</i> .....	201
<b>Obdelava površine zlitine FeAl 12,5 z ionskim nitriranjem v pulzirajoči plazmi</b> Surfacing of FeAl 12,5 Alloy by Pulsed Plasma Nitriding <i>M. Torkar, V. Leskovšek</i> .....	205
<b>Razvoj postopkov izdelave Al/SiC kompozitov</b> The Development of Manufacturing Procedures of Al/SiC Composites <i>B. Šuštaršič, V. Kevorkijan, J. Lamut</i> .....	209
<b>Numerični postopek za izračun temperaturnega polja brame pri kontinuiranem ulivanju jekla</b> Numerical Method for Solving Strength Temperature Field in Continuous Casting of Steel <i>B. Šarler</i> .....	217
<b>Disperzijsko utrjanje hitro strjene zlitine Cu-Zr</b> Dispersion Strengthening of Rapidly Solidified Cu-Zr Alloy <i>I. Anžel, L. Kosec, A. Križman</i> .....	225
<b>Krhkost toplo valjanih trakov višje legiranih dinamo jekel</b> Brittleness of Hot Rolled Strips of Higher Alloyed Electrical Steels <i>A. Čop, E. Bricelj, F. Marinšek</i> .....	231

<b>Analiza laserskega procesa rezanja na avstenitnem nerjavnem jeklu in ocenjevanje kvalitete reza</b>	
Analysis of Laser Cutting on Austenitic Stainless Steel and Quality of the Cut Estimation	
<i>J. Grum, D. Zuljan</i> .....	235
<b>Ocenjevanje integritete površin na osnovi spremembe mikrostrukturnih sestavin pri finem struženju</b>	
Estimation after Surface Integrity on Basis of Changes of the Microstructure Components after Fine Turning Process	
<i>J. Grum, M. Kisin</i> .....	241
<b>Vpliv silicija na izboljšanje korozijske odpornosti jeklenih legiranih litin</b>	
The Influence of Silicon on the Improvement of the Corrosion Resistance of Alloyed Cast Steels	
<i>L. Vehovar, B. Godec</i> .....	245
<b>Poprava in rekristalizacija legirane neorientirane elektro pločevine</b>	
Recovery and Recrystallization of Alloyed Non-Oriented Electrical Steel Sheet	
<i>N. Lipovšek, F. Vodopivec, M. Jenko, D. Steiner Petrovič, L. Kosec</i> .....	251
<b>Vpliv dodatkov Al-Ti-B in pogojev ulivanja na velikost kristalnih zrn aluminija</b>	
The Influence of Additives Al-Ti-B and Casting Conditions on Aluminium Grain Size	
<i>A. Smolej, P. Panzalović, M. Jelen</i> .....	255
<b>Vpliv temperaturnega polja na jeklo plašča valja pri procesu kontinuirnega litja aluminijevih trakov</b>	
The Influence of the Temperature Field in Rolls during Continuous Casting of Aluminium Bands	
<i>B. Kosec</i> .....	259
<b>Izdelava kompozita SiC/Al-Fe po postopku hitrega strjevanja</b>	
Production of Rapidly Solidified SiC/Al-Fe Metal Matrix Composites	
<i>M. Bizjak, L. Kosec, A. Smolej, B. Šuštaršič</i> .....	263
<b>Optimiranje števila mehanskih preskusov za določevanje preoblikovalnih lastnosti kovinskih materialov</b>	
Optimizing of Testing practice for High Temperature Materials	
<i>V. Nardin, R. Turk, I. Bizjak</i> .....	267
<b>Polimeri - Polymers</b>	
<b>Kvantifikacija mikrostrukture polimernih kompozita analizom slike</b>	
The Quantification of the Microstructure of Polymeric Composites by Image Analysis	
<i>Š. Husić</i> .....	271
<b>Sočasno merjenje Poissonovega in relaksacijskega modula viskoelastičnih materialov v odvisnosti od časa</b>	
Simultaneous Measuring of the Time Dependent Poisson Ratio and the Relaxation Modulus	
<i>T. Skitek, R. Cvelbar, M. Samarin, I. Emri</i> .....	275
<b>Dušilne lastnosti konstrukcijskih polimerov in kompozitov</b>	
Damping Properties of Structural Polymers and Composite Materials	
<i>M. Brodar, I. Emri</i> .....	279

<b>Adaptacija viskoelastičnega relaksometra</b> Adaptation of Viscoelastic Relaxometer <i>A. Kralj, I. Emri, N. W. Tschoegl</i> .....	283
<b>Vpliv vrste pospeševalca na lastnosti bromiranega epoksidnega preprega in laminata</b> Influence of the Type of Accelerator on the Properties of Brominated Epoxy Prepreg and Laminate <i>F. Barborič, M. Žigon, F. Rovan</i> .....	287
<b>Abrazijsko in erozijsko preskušanje polimernih materialov</b> Abrasion and Erosion Testing of Polymers <i>J. Indof, V. Ivušič, D. Indof, A. Bejuk</i> .....	291
<b>Keramika - Ceramics</b>	
<b>Študij alkoksidnih prekurzorjev keramike na osnovi <math>PbZr_3-PbTiO_3</math></b> A Study of Alkoxide Precursors of $PbZrO_3-PbTiO_3$ Based Ceramics <i>B. Malič, I. Arčon, M. Kosec, A. Kodre, M. Hribar, M. Štuhec, R. Frahm</i> .....	295
<b>Kristalizacija plasti <math>(Pb,La)(Zr,Ti)O_3</math> na platinski plasti in na plasti svinčevega titanata</b> Crystallization of $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ Layer on Platinum Layer and on Lead Titanate Layer <i>U. Delalut, M. Kosec</i> .....	299
<b>Mikrostrukturne raziskave v binarnem sistemu Sm-Ti</b> Microstructural Investigation in the Sm-Ti Binary System <i>B. Saje, S. Spaić, M. Valant</i> .....	303
<b>Nitriranje zlitine <math>Sm_2Fe_{17}</math> modificirane s Ta</b> Nitrogenation of Ta Modified $Sm_2Fe_{17}$ Alloy <i>B. Saje, B. Reinsch, S. Kobe-Beseničar, D. Kolar, I. R. Harris</i> .....	307
<b>Spremljanje procesov transporta vlage v gradbenih materialih z nevtronsko radiografijo</b> Monitoring of Moisture Transport Processes in Building Materials by Neutron Radiography <i>T. Nemeč, J. J. Rant, V. Apih, B. Glumac</i> .....	311
<b>Masni pretoki v betonu med sušenjem</b> Mass Transfer in Drying Concrete <i>J. Šelih</i> .....	315
<b>Termična analiza cirkonijskih gelov</b> Thermal Analysis of Zirconia Gels <i>J. Maček, B. Novosel, M. Marinšek, V. Francetič</i> .....	321
<b>Vpliv temperaturnega režima na termični razkroj gelov za pripravo železo- oksidnih magnetnih materialov</b> Influence of Temperature Regime on Thermal Decomposition of Gels for Iron Magnetic Oxide Preparation <i>K. Zupan, J. Maček, B. Novosel</i> .....	325

## Vakuumska tehnika - Vacuum Technique

### Meritve stopnje disociiranosti vodika s katalitičnimi sondami

Measurement of Hydrogen Dissociation Degree with Catalytic Probes

*M. Mozetič, M. Kveder, M. Drobnič, A. Pregelj* ..... 329

## Keramika, polimeri, vakumska tehnika - Ceramics, Polymers, Vacuum technique

### Določevanje velikosti stične ploskve med krogljo in kovinsko folijo pri obremenitvi z atmosferskim tlakom

Determination of Real and Apparent Contact Area between a Sphere and Thin Metal Foil Loaded by External Pressure

*V. Nemanič* ..... 333

### Zakaj kavčuki tečejo nenewtonsko?

Why Rubbers Flow in Non-Newtonian Manner?

*Z. Šušterič* ..... 339

### Characterization of Ultrathin Films by Surface Sensitive Methods

*M. Milun* ..... 343

## STROKOVNI PRISPEVKI - RESEARCH PAPERS

### Raziskave in razvoj industrije - Research and Industrial Development

#### Razvojna dejavnost v steklarski industriji

R & D in Glas Industry

*S. Binder* ..... 349

### Kovinski materiali - Metallic Materials

#### Lomna varnost jeklenih konstrukcij po različnih merilih

Fracture Safety of Steel Structures by Different Criteria

*J. Vojvodič Gvardjančič* ..... 353

#### Vpliv procesnih parametrov na polkontinuirno ulivanje

The Influence of Process Parameters on the Continuous Casting

*J. Mencinger, B. Šarler* ..... 365

#### Ekspertni sistemi in pravila kalibriranja

Expert Systems and Calibration Rules

*B. Kumer, R. Turk* ..... 369

#### Strženske žice za reparaturno vzdrževanje

Flux-Cored Wires for Maintenance by Repair Welding

*R. Kejžar, M. Ogrizek* ..... 375

#### Navarjanje posebnih Ni-zliti na konstrukcijsko jeklo

Surfacing of Special Ni-Based Alloys on a Structural Steel

*R. Kejžar* ..... 379

<b>Izdelava rezilnih orodij z navarjanjem</b> Production of Cutting Edges by Surfacing <i>R. Kežar, L. Kosec</i> .....	383
<b>Toplotne lastnosti eksotermno - izolacijskih materialov</b> Thermal Properties of the Exothermic - Insulating Materials <i>J. Medved, J. Čevka, V. Gontarev, P. Fajfar</i> .....	387
<b>Karakterizacija ognjevdružnih materialov - Opredelitev temperature uporabnosti</b> Characterisation of Refractory Materials - Assessment of Service Temperature <i>M. Kovačević, N. Vižintin</i> .....	391
<b>Lasersko kaljenje s pretaljevanjem površinske plasti sive in nodularne litine</b> Laser Surface Melt-Hardening of Gray and Nodular Iron <i>J. Grum, R. Šturm</i> .....	395
<b>Vpliv silicija in analiznih odstopanj na tehnologijo valjanja dinamo trakov</b> The Influence of Silicon Content and Analyse Deviations on the Hot Rolling Technology of the Silicon Steel Strips <i>R. Robič, R. Turk, V. Nardin</i> .....	399
<b>Transient Heat Transfer Process During Heating of Steel</b> Ogrevanje jeklenih gredic v nestacionarnih pogojih <i>M. Lalović, M. Bešić</i> .....	403
<b>Polimeri - Polymers</b>	
<b>Karakterizacija kavčukov z napravo RPA 2000</b> Characterisation of Rubbers with the Instrument RPA 2000 <i>M. Kralj-Novak, Z. Šušterič, A. Mesec, M. Žumer</i> .....	405
<b>Konstruiranje in optimizacija izdelkov iz poliestrskih laminatov</b> Design and Optimization of Products Based on Polyester Laminates <i>M. Makarovič, F. B. Damjanić</i> .....	409
<b>Keramika - Ceramics</b>	
<b>Material za zavorne obloge - jeklena vlakna da ali ne?</b> Material for Non-asbestos Disc Brake Linings - with or without Steel Fibres? <i>Z. Stadler</i> .....	413
<b>Sintranje grobozrnate korundne keramike</b> Sintering of Coarse Grained Alumina Ceramics <i>A. Šventner Kosmos, L. I. Belič, D. Sušnik</i> .....	417



# Creep Fatigue Characteristics of Single Crystal Nickel Base Superalloy CMSX 3

J. Zrník<sup>1</sup>, P. Horňák, Technical University of Košice, Slovakia  
 M. Žitňanský, Slovak Technical University, Bratislava, Slovakia  
 J. Wang, Y. Yongsi, Dalian University of Technology, Dalian, China  
 Z. G. Wang, Institute of Metal Research, Academia Sinica, Smenyang, China

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Key words: nickel base superalloy, cyclic creep

## 1 Introduction

High temperature components assembled in aircraft turbines are subjected to complex stresses, including thermal stress, stress originating from centrifugal force and high frequency vibration stress. Recently, increased attention has been paid to the study of creep and fatigue interaction which appears to be an important factor in the prediction of the components life<sup>1,2</sup>.

It is believed that conjoint action of creep and fatigue stress components should be considered to assess the deformation mechanism in stressed parts. Various fatigue cycles in which tensile and compressive stress components are present result in the initiation and the growth of surface fatigue cracks<sup>3,4</sup>. Results show that an additive cycle stress component to stationary creep stress can either accelerate or decelerate the creep deformation, depending on the alloy microstructure and test conditions<sup>5,6,7</sup>.

The main objective of this study is to present the creep/fatigue behaviour of the single crystal nickel base superalloy CMSX 3. Three different testing procedures were adopted in order to investigate the effect of additional fatigue stress components on the creep process. Load controlled creep-fatigue tests have been carried out at high temperature where frequency, stress range and tension times at amplitude peaks were variables of the testing procedure.

## 2 Material and experimental procedures

The investigated material was the single crystal nickel base superalloy CMSX 3 with the chemical composition (wt.%) listed in Table 1.

Single crystals of this alloy were grown from the melt by the modified Bridgman method. The as-cast cylindrical bars were 85 mm in length and 12 mm in diameter. The crystallographic orientation of the as-cast bars was determined by the back reflection Laue method.

Two different testing programs for cyclic creep were employed in order to investigate the effect of various waveforms of the stress as a function of time.

Table 1: Chemical composition of alloy

Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Hf	Ni	C	O
8,0	4,0	0,5	9,0	5,7	0,7	5,7	0,1	bal	0,006	0,002

A. One is continuous cyclic creep with tension hold time at peak stress amplitude  $\sigma_{max} = 400$  MPa. The waveform of stress as a function of time was of trapezoidal shape and remained unchanged throughout the whole lifetime for each hold time, as shown in figure 1. The six different hold times  $\Delta t$  were respectively: 0 (pure fatigue), 1 s, 3 s, 5 s, 10 s and  $\infty$  s representing pure creep test. The rise and fall time were 0,5 s respectively. The stress after load reduction was maintained at  $\sigma_{min} = 5$  MPa to keep the loading system in tension. The stress ratio R for each cycle test was  $R = 0,0125$  and the testing temperature 900°C. The cycle creep tests were conducted on a Mays hydraulic testing machine. The specimen for this test underwent the following heat treatment:

- 1300°C/6h in vacuum, FC furnace cooling to 1100°C at 1,5°C/min, then air cooling
- 1080°C/5h in vacuum, FC to ambient temperature at 18°C/min
- 870°C/10h in vacuum, FC to ambient temperature at 15°C/min.

The heat treatments procedure provided microstructures with bimodal gamma prime precipitation characteristics, where the average size of the bigger irregular precipitates was more than 1  $\mu$ m and the size of the smaller precipitates, fully coherent with the matrix, was 200 nm. The microstructure is shown in figure 2.

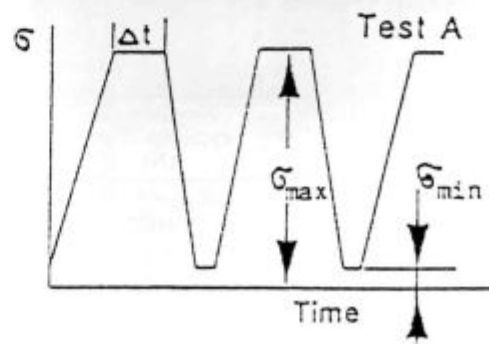


Figure 1: Form of stress wave for program A

<sup>1</sup> Prof. Jozef ZRNÍK  
 Hutnícka fakulta TU  
 Komenského park 11  
 04200 Košice, Slovakia

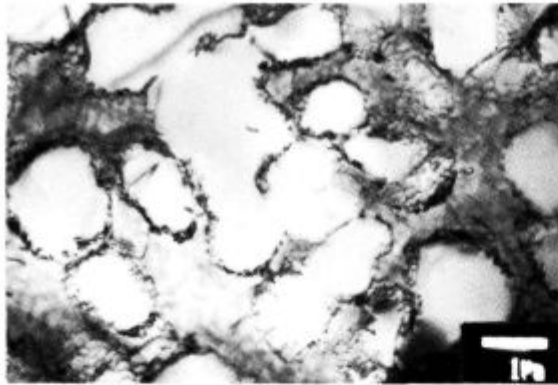


Figure 2: The initial microstructure of alloy for program A

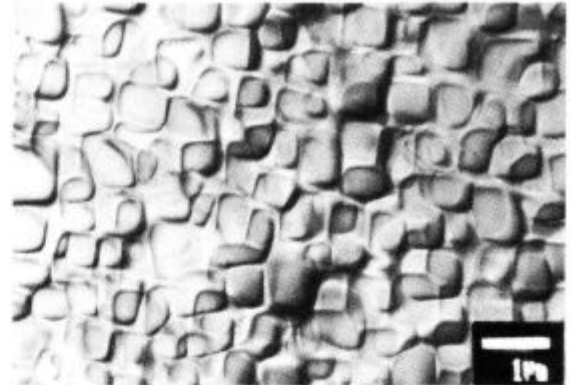


Figure 4: The initial structure of alloy for program B

B. The second testing program involved the cyclic loading schedule is shown in figure 3. The mean stress  $\sigma_M = 400$  MPa was kept constant from test to test. For as-cast specimens three different frequencies 1, 100 and 200 Hz at a constant cyclic stress range were chosen. In the case of heat treated specimens, the wave form with constant mean stress  $\sigma_M = 400$  MPa, and constant frequency 100 Hz was used and only the stress range  $Q = \Delta\sigma/\sigma_M$  was changed; from  $Q_1 = 0,1$  to  $Q_2 = 0,2$ . The load controlled tests were carried out on an MTS 810 hydraulic testing machine at  $900^\circ\text{C}$ .

The specimens were machined from the as-cast and heat treated bars. The bars underwent the following heat treatments in vacuum:

- (1) Solution annealing:  $1310^\circ\text{C}/6$  h, air cooling

- (2) First ageing:  $1100^\circ\text{C}/4$  h, air cooling
- (3) Second ageing:  $870^\circ\text{C}/18$  h, air cooling

The heat treatment modified the as-cast microstructure and unimodal gamma prime precipitation characteristics were obtained as shown in figure 4.

The relative creep strain and fracture time and/or numbers of cycles to fracture of the individual specimens were the criteria for the evaluation of the cyclic creep resistance of as-cast and heat treated specimens for both testing procedures.

The dislocation structure in thin foils prepared from a longitudinal section of fractured specimens was examined by TEM. Fracture surfaces, crack initiation and development of secondary cracks were also investigated by SEM.

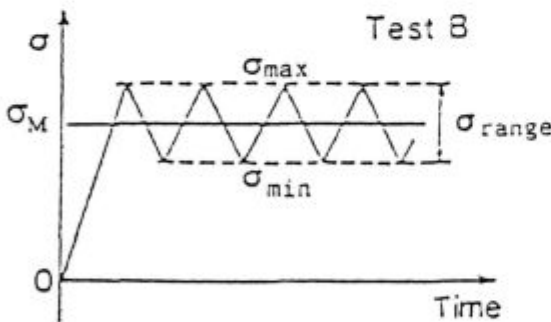


Figure 3: Stress waveform for program B

### 3 Results and discussion

#### A. program: Effect of hold time

The introduction of the additional cyclic stress component superimposed on stationary creep, results in a change of the fracture time. Figure 5 summarizes the experimental achievements on cyclic lifetime as a function of tensile hold times at the stated stress amplitude  $\sigma_{max} = 400$  MPa. The pure fatigue and all cyclic creep tests exhibit better endurance to fracture than pure creep. The presented data show that cyclic loading leads to pronounced extension in endurance for given test conditions. The fracture lives and fracture data are listed in Table 2.

Table 2: Fracture data

Hold time (sec)	Fracture life (h)	Numbers of cycles to fract. (N)	Static/cyclic component ratio	Strain		Frequency (Hz)
				$\Delta l$ (%)	$\sigma$	
creep	37:19	-	1	32,5	0,34	-
1	70:00*	126000*	3	0,4	0,004	0,5
3	68:14	61410	7	1,6	0,023	0,25
5	44:45	28850	11	4,8	0,048	0,166
10	41:12	13483	21	16,2	0,16	0,09
fatigue	70:00*	252000*	-	0,08	0,0009	1

\* Not fractured



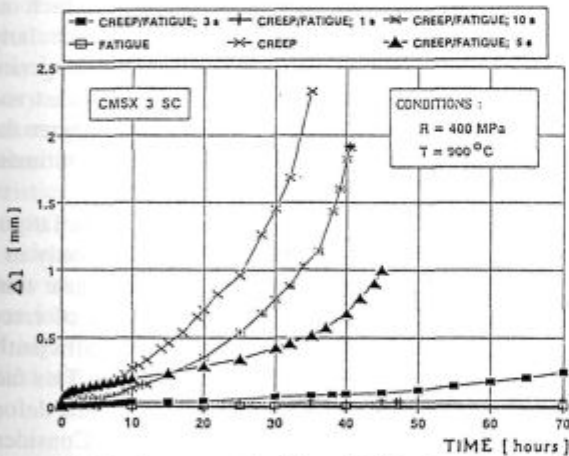
**Table 3:** Test data

Sample	Stress range (MPa)	Mean stress (MPa)	Frequency (Hz)	Fracture life (sec)	Cycles to fracture (N)	Elongation (mm)	Elongation (%)
1 as-cast	40	400	1	8460	7630	2,55	8,2
2 as-cast	40	400	100	4510	440751	4,0	15,4
3 as-cast	40	400	200	4440	894976	4,35	16,7
4 heat tr	40	400	100	3444	206686	5,1	18,1
5 heat tr	80	400	100	2242	224240	4,3	14,3

The plastic characteristics expressed through sample extension  $\Delta l$  show an opposite dependence. The highest specimen prolongation  $\Delta l$  corresponds to pure creep test. The pure fatigue and cyclic creep with 1 s and 3 s hold times have only a very small corresponding strain response. The plastic deformation component  $\Delta l$  after failure is substantially greater for pure creep and for 10 s hold time than for other cyclic creep tests including pure fatigue. The dependence of the strain value and period of the total hold time for individual tests is shown in figure 6.

*B. program: The effect of frequency and stress range*

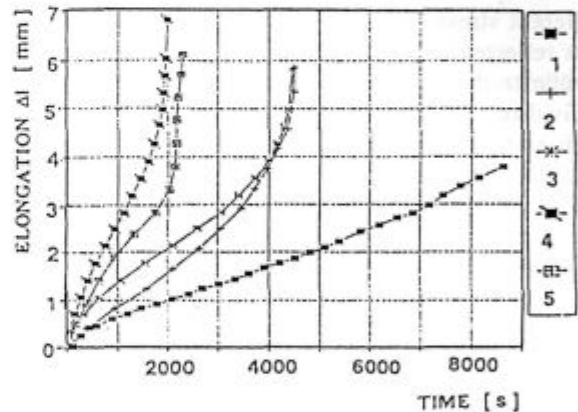
The experimental results involving the obtained cyclic creep test data are listed in Table 3.



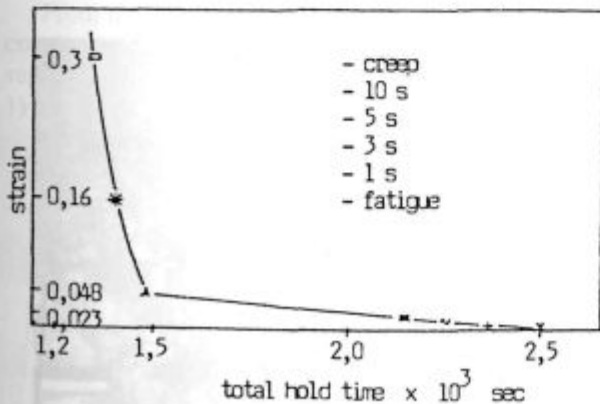
**Figure 5:** Strain-time curves for different holding time

The results show that specimens tested according to this testing procedure exhibit an extensive fracture time reduction both for as-cast and heat treated specimens. The dependence of the specimen elongation vs time to fracture is shown in figure 7. The strain rate reaches higher values already at the start of the test. In the case of the as-cast specimens (curves 1, 2, 3), the change of frequency, when the mean stress and stress range were kept constant, resulted in a considerable lowering of the fracture time. The further frequency increase at 200 Hz did not have significant effect in further fracture time reduction.

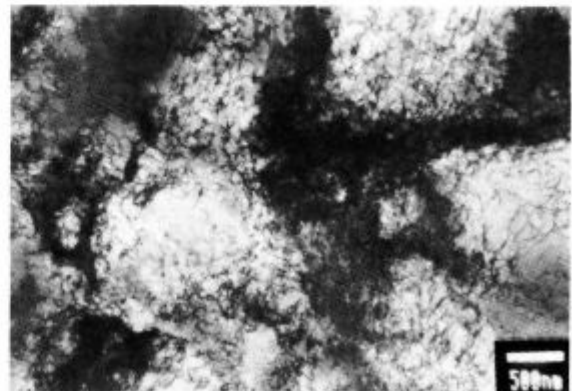
Very surprising appear to be the results obtained in the testing of the heat treated specimens, where the microstructure modification was apparent regarding homo-



**Figure 7:** Strain-time curves for different frequency



**Figure 6:** The dependence of strain value vs. total hold time



**Figure 8:** Dislocation network. Creep failed and 10 s hold time specimen

geneity and gamma prime morphology. As the fracture data show, the heat treatment, which was expected to change the structure characteristics in positive mode, resulted in even more reduction of the fracture life (curves 4, 5). The widening of the stress range at an equal level of frequency was manifested in an only negligible change of fracture life.

*Dislocation structure*

An extensive dislocation study was carried out on the tested specimens after the failure. The principal aim of this investigation was to assess the effect of hold times in the cyclic stress waveform and the effect of additional cyclic stress of various frequency by constant mean stress  $\sigma_M$ , on the deformation process and on the dislocation network development. In the case of pure creep and cyclic creep with the longest hold time (10 s) the tangled dislocations are present both in the matrix and gamma prime precipitates (figure 8). For shorter times, less than 5 s, and pure fatigue test the deformation was prevailingly concentrated in the matrix where dense dislocation networks were formed (figure 9). The shape of gamma prime morphology was not affected by the deformation, only individual dislocation segments cross-slipped into gamma prime particles.

The cyclic creep involving different frequencies and different stress ranges modifying the stress waveform was reflected in the formation of a dislocation structure similar to that in pure creep deformation. Regardless of individual cyclic test variables and regardless of specimen state, the dislocation structure of the fractured specimens bears the features of severe plastic deformation within the specimen gauge length, as shown in figure 10. The dense dislocation network was formed in areas close to the fracture surface. In areas more distant from the fracture surface the individual gamma prime particles preserved their morphology, while additively dislocation networks are present within them as well. The dislocation structure resulting from this type of cyclic creep indicates a mode of deformation which is quite similar to that of pure creep and results in marked plastic

characteristics of tested specimens. The results of testing and resulting deformation structure enable us to state that the decisive role in the deformation process is played by the mean stress level. The implementation of the stress cycles onto the mean stress is reflected in the acceleration of strain rate and in the reduction of fracture life.

*Fracture characteristics*

The presence of the cyclic component in the creep process is reflected in the mode of fracture and in the time to fracture. The fracture surfaces in the case of the tension hold times clearly displays fatigue striations as presented in figure 11. These fatigue cracks were nucleated at the external surface (figure 12). However, the resulting fracture mechanism responsible for crack propagation and reflected in the final fracture is dominantly governed by the creep process. The fatigue and creep interaction mechanisms are involved only in the crack nucleation process. Fatigue cracks were not observed in the case of program B testing. The fracture surface morphology of all the tested specimens had the appearance of only creep fracture morphology. There was no evidence of cyclic frequency change in the crack nucleation process. In all cases the character of the failures is substantially affected by the defects present in the structure, such as incipient meltings and eutectic residue which act as initiators of cleavage cracks growing perpendicularly to the direction of the applied stress. These heterogeneities present in the structure of single crystal as-cast and heat treated specimens affect to a considerable degree the deformation process and no doubt lead to the ultimate decrease of the time to fracture.

The deformation process in the case of pure fatigue or cyclic creep with shorter hold times resulted only in a very small strain before rupture and shows a linear time dependence. The total deformation in the case of creep and/or cyclic creep with longer hold time is sufficiently larger and does not exhibit a linear dependence. This fact might be related to the mechanism controlling the deformation process under creep/fatigue conditions. Considering creep, only applied permanent stress results in an in-

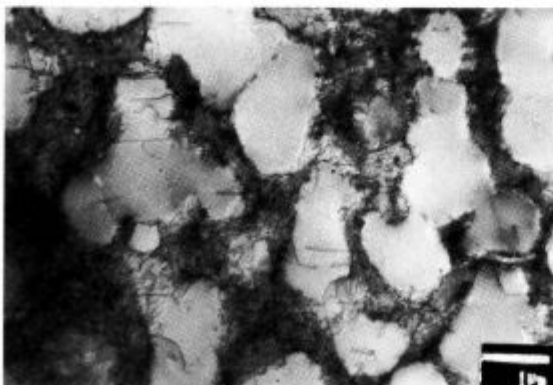


Figure 9: Dislocation structure resulting from shorter hold times

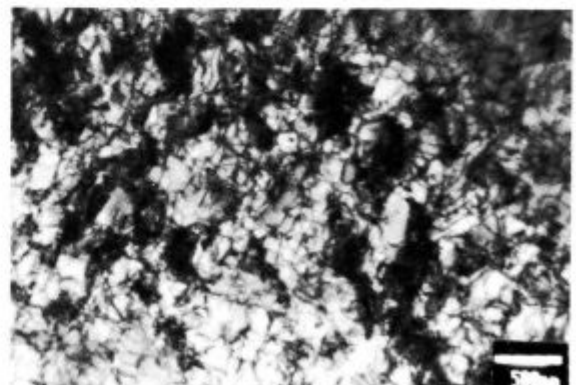


Figure 10: Dislocation structure after cyclic creep. 200 Hz. B test

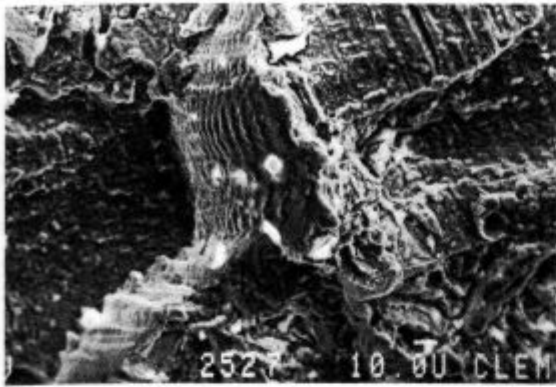


Figure 11: Fatigue striations on the fracture surface

creased dislocation nucleation in the matrix. At sufficiently increased stress levels, dislocation gliding takes place in gamma prime precipitates. Therefore the deformation process corresponding to the tertiary creep stage will be experienced in the matrix and gamma prime precipitates simultaneously, and the dense dislocation networks that form throughout the specimen result in the higher total deformation. In the case where the cyclic stress component was included in the creep deformation process, this might be responsible for a greater stress relaxation and creep recovery. The deformation is localized only in the matrix and is reflected in a diminished plasticity. The results of the effect of frequency at different values of amplitude ratio, showed that the deformation behaviour of the alloy displays only the creeplike characteristics. The presence of higher frequencies introduced in test greatly accelerated the fracture process and caused a reduction in fracture time. The crack initiation did not show any particular creep fatigue morphology on fracture facets. The deformation mechanism bears the marks of high temperature creep deformation and of high applied stress.

#### 4 Conclusions

From the study of cyclic creep behaviour and the microstructure investigation of a single crystal nickel base superalloy the following conclusions were obtained:

- 1) The creep/fatigue interaction of single crystal nickel base superalloy was studied at 900°C and under two different loading schedules.

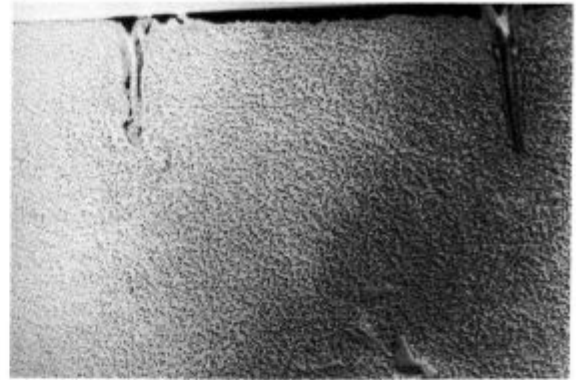


Figure 12: Crack initiated by fatigue at specimen's surface

- 2) It was observed that different interaction behaviour occurred under different kinds of testing procedures. In the case of continuous cyclic creep with different hold times at maximum cyclic amplitude the summarized tensile hold time is inversely proportional to the time to rupture.
- 3) The introduction of cycling frequency and the variation in cycle amplitude ratio shortened drastically the time to rupture.

#### 5 Acknowledgement

This work has been undertaken as part of a collaborative program between the Faculty of Metallurgy, TU Košice, IMRAS Shenyang, and DUT Dalian, China. The support received from all organizers is gratefully acknowledged. The authors also wish to record our thanks to Chinese colleagues who have contributed to this program in any way.

#### 6 References

- <sup>1</sup> E. G. Ellison, W. J. Plumbridge, *Fatigue Fract. Eng. Mat. Struct.*, 14, 1993, 7, 401
- <sup>2</sup> X. Wang, D. N. Wang, Q. P. Kong, *Scripta Metall. et Materiala*, 28, 1993, 401
- <sup>3</sup> Z. Mu, K. Bothe, V. Gerald, *Scripta Metall. et Materiala*, 24, 1990, 2145
- <sup>4</sup> K. Kakechi, T. Sakaki, T. Adochi, *Proc. of the 7th JIMIS*, Nagoya, Japan, 1992, 535
- <sup>5</sup> P. Lukaš, *Proc. of Int. Conf. on Fatigue, "Fatigue 90"*, Hawaii, 1990, 1725
- <sup>6</sup> B. E. Powell, T. V. Duggan, R. Jeal, *Int. J. Fatigue*, 1, 1993, 4
- <sup>7</sup> J. Zrník, Z. G. Wang, M. Žitňanský, M. Hazlinger, *J. of Mater. Sci. & Techn.*, 11, 1995, 1, 5



# Stable Crack Growth in Microalloyed Steel Sheets

L. Pešek<sup>1</sup>, Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, Košice

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Hot rolled steel sheets, microalloyed steels, stable crack growth, R-curve, blunting line, tearing module (T-module), application in structures, plastic zone and process zone, damage curve, standards ASTM, ESIS, DVM, ČSN, single specimen method, methods to avoid the influence of residual stresses at precracking, anisotropy of inclusions, anisotropy of J-values, correlations: inclusion size -  $J_{ci}$ , Charpy KCV -  $J_{ci}$ , stable crack growth resistance in different weld zones - application of single specimen method.

Key words: hot rolled steel sheets, microalloyed steels, crack growth

## 1 Control rolled steel sheets

The hot rolled steel sheets rolled in one direction on the controlled rolling line, present distinctive properties with advantages and disadvantages. Through this process sheets for spiral welded tubes and pressure vessels, for structures, requiring high strength steel e.g. cranes, etc. are produced, mostly Al steels killed and microalloyed with V, Nb, Mo, Ti are used. To obtain more even distribution of the properties Zr is added. These steels are manufactured in a large variety of grades and strength limits up to yield strengths as high as  $R_e = 800$  MPa. The microstructure of these steels is fine grained, polyhedral ferrite-pearlite with low pearlite content at the lower strength limits, or acicular for high strength values and are preferred for their good combination of strength and toughness.

Their drawback is the mentioned anisotropy of some of the mechanical properties. It concerns properties in direct connection with the fracture (fracture stress, fracture strain, reduction of area, toughness), all that are in connection with the localized strain. The local strain grows up to the service limit - fracture, and it is characterized by a strong direction sensitivity.

These steels are used as delivered and are weldable and in the majority of cases no additional heat treatment is applied.

Microalloyed steel grades are produced in the East Slovakian Ironworks (VSŽ, a.s. Košice) in the form of sheet, up to 12 mm in thickness. The results used in the presented paper are based mainly on the evaluations of the steel of this provenance.

For the microalloyed steel with fine grained microstructure produced by controlled rolling, the fracturing in the temperature region from  $-80$  to  $+20^\circ\text{C}$ , starts with ductile initiation and proceeds with ductile (stable) tearing (crack propagation). Eventually, it starts also with a ductile initiation and ductile subcritical propagation, followed by brittle (unstable) propagation of the crack (fracture).

## 2 R-curve

For this type of fracturing, the stable crack propagation is described according to standards by the R-curve<sup>1</sup> which represents the dependence of the J-integral on the stable crack growth. The J-integral is the value representing the load and describes the stress field close to the crack tip. The crack growth  $\Delta a$  is the progress of the crack front under the load applied.

In figure 1 the stages of the developing ductile fracture from a sharp crack tip, are shown. Originally a dual linear dependence was supposed and later substituted by a non linear dependence J on  $\Delta a$ . The first linear part of the R-curve - the blunting line, is characteristic for the blunting of the originally sharp crack which is followed by the crack propagation. Paris<sup>2</sup> has suggested to name the slope of the linear part of the dependence of J on  $\Delta a$  at the crack growth as a "tearing" module (T-module), expressed:

$$T = (\Delta J / \Delta a)(E/R_{cm}^2) \quad (1)$$

where  $\Delta J / \Delta a$  is the slope of the curve in the crack growth region,

$$R_{cm} = (R_e + R_m)/2.$$

The higher is the T value the higher is the resistance to stable crack growth.

## 3 Application in structures

The R-curves, determined in this way, are used to calculate the standard value of fracture toughness for the

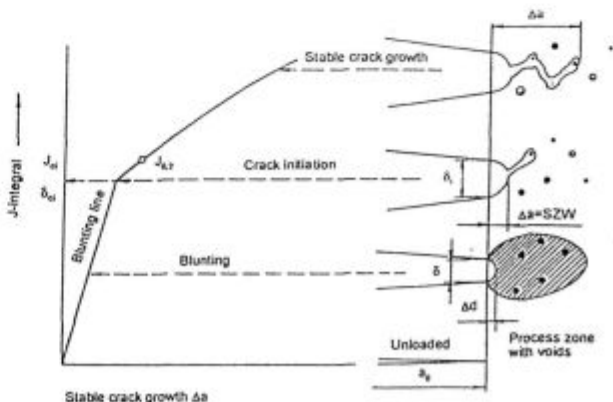


Figure 1: Schematic R-curve

<sup>1</sup> Prof. Ladislav PEŠEK  
Faculty of Metallurgy, Technical University Košice  
Amunská 7/40, 04012 Košice, Slovakia

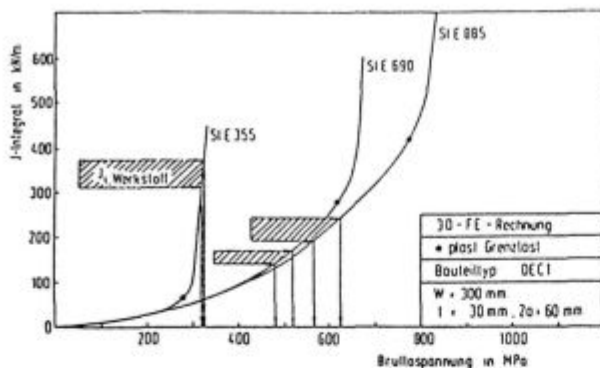


Figure 2: Evaluation of gross load for the initiation of stable crack growth<sup>3</sup>

ductile fracture initiation  $J_{0.2}$ , a value suitable to classify the load limits of actual structures (figure 2)<sup>3</sup>. The value  $J_{ci}$  describes the actual starting point of crack growth, while the  $J_{0.2}$  is a technical value for a near zero crack growth  $\Delta a = 0,2$  mm.

If the work hardening at tensile testing (the true stress  $\sigma$  - true strain  $\phi$  diagram) of the steel<sup>4-6</sup> is known, then using the finite element method (FEM) the dependence of the stress triaxiality at the crack tip on the load (gross load) can be calculated, which is stressing the actual "large" solid structure with a crack. The stress conditions at the crack tip are characterized by the J-integral. In figure 2<sup>3</sup> dependencies of this kind are showed for three actual structural steel grades of different strength. The value  $J_{0.2}$ , determined from the R-curve dependence measured using "small" test pieces, gives then the possibility to compute the loading level starting the stable crack growth in the actual "large" structure.

#### 4 Plastic zone and process zone

In front of the crack tip the plastic zone and the process zone are found, areas where the processes controlling the fracture take place.

The size of the plastic zone in front of the crack tip grows with the increase of the subcritical stable crack growth<sup>7</sup>. The final size is a complex result of the role of the crack growth (causing the increase) and constraint effect (causing the decrease) on the plastic zone, and it is not uniform along the width of the test piece. It depends also on the ratio  $a/W$ .

The plastic zone size can be determined e.g. by micro hardness measurements and by the known relation of hardness to plastic strain it is possible to define the strain field of the plastic zone, too.

In the process zone the void nucleation, growth and coalescence take place, resulting the fracture propagation. The very first interconnection of the voids is the characteristic of the commencing failure.

The distance between the voids  $l_c$ , is not geometry nor defect size dependent, it depends on the material.

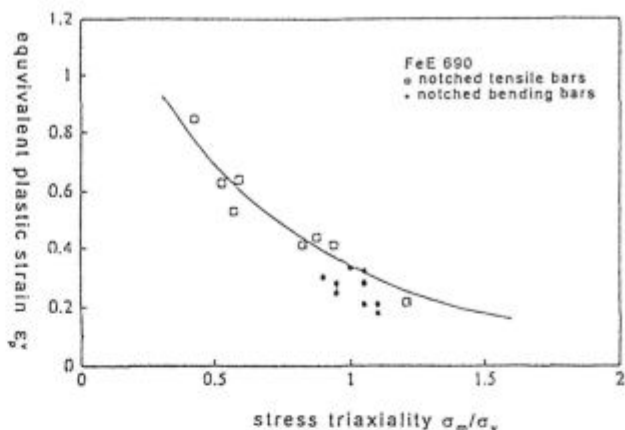


Figure 3: Damage curve of notched tensile and bending bars<sup>8</sup>

The influence of the triaxiality on the plastic straining capability in front of the crack tip, it means at the final J-integral value, can be expressed by the damage curve which is the dependence of plastic strain on triaxiality. The values could be computed by the FEM<sup>8</sup>. A similar calculation can be made for the actual loaded structure, including the lifelong load history or the forecast of that, applying the measured J-integral values to the actual structure.

The precise determination of the "instant" of the start of the subcritical stable crack growth is quite impossible. This start is a continuous process of nucleation, growth and coalescence of voids in the process zone in front of the crack tip.

#### 5 Methods to evaluate R-curves

There is a continuous progress in the development of methods to evaluate the fracture resistance of materials in the complex region of transition from the linear elastic to plastic behavior<sup>9-18</sup>. The current trends in the research of R-curves could be characterized as efforts to unite the methods, to investigate influences of different factors on

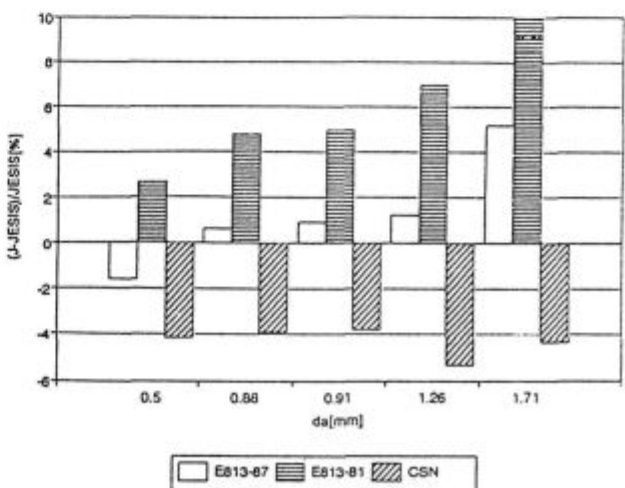


Figure 4: Differences of J-integral values according standards E 813-81, E 813-87 and ČSN 42 0347

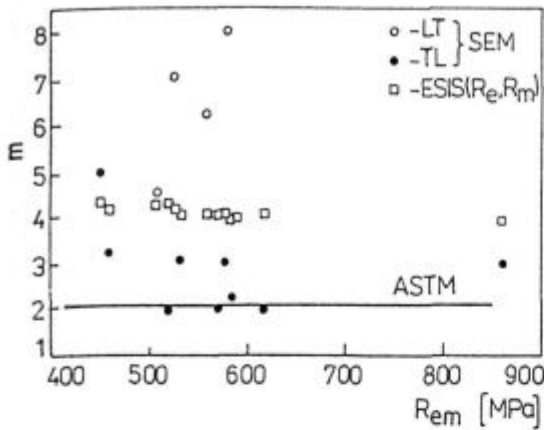


Figure 5: Blunting line constant  $m$ , eq. (5), evaluated by scanning electron microscope and from tensile properties according ESIS standards

the R-curves and derived values, and to weight the applications of the R-curves to the design of actual structures.

The manuals describing the methods to determine the resistance to stable crack growth are based on worldwide standards: ASTM<sup>9-12</sup>, ESIS<sup>13-15</sup>, DVM<sup>16</sup>, ČSN<sup>17</sup> etc.<sup>18</sup> Though, there are differences in details, in the complexity, or in subjects like:

- the definition of the blunting line,
- the approximation function used to determine the first part of the dependence  $J - \Delta a$ ,
- the definition of the fracture toughness at the start of stable crack growth,
- the values describing the conditions limiting the validity of a result,
- in the method to determine the J-integral,
- in the procedure applied for the single specimen method.

The R-curve can be described with one of the following relations:

$$J = A + B \Delta a \quad (2)$$

$$J = A \Delta a^B \quad (3)$$

$$J = A(\Delta a + D)^B \quad (4)$$

The calculations of the J-integral according to the different methods do not result in coinciding values. There are differences in the calculation of the J-integral value without correction, and after correction too, if the correction method depends on the stable crack growth value  $\Delta a$ , or not. At larger  $\Delta a$  values, the differences between the standards are larger. The results got by the Czecho-

slovak standard ČSN are the lowest. The highest values are obtained by the ASTM 813-81<sup>19</sup>.

The fracture toughness values determined for the actual start of the stable crack growth  $J_{ci}$ , happen to be two to three times lower than the technical ones  $J_{0,2}$ ,  $J_{0,2/BL}$ . The results of  $J_{0,2}$  according to ČSN, ESIS and the relation (3) could be regarded similar in value, while the values  $J_{0,2/BL}$ , calculated by ASTM 813-89 are the highest<sup>19</sup>.

The differences obtained employing ASTM E 813-87, ESIS P2-92, or ČSN 420347 in the range of crack growth controlled by the J-integral are not significant, particularly if compared to the scatter caused by material properties<sup>20</sup>.

The actual values of parameters obtained for the approximation of relations (2), (3), (4) for steels with yield strength in range  $R_e = 380-580$  MPa are given in Table 1<sup>19</sup>. These values for R-curves are obtained for welds with both sides grooved, and not one side grooved test pieces.

The influence of side grooving on the R-curve depends in general on the thickness of the test piece. The influence is more significant for thin than for the thick test pieces. The side grooving makes the R-curves more flat. For test pieces without side grooving, there is a stronger influence of thickness on both, the initiation value and the slope of the curve. At the side grooving of 20% the influence of thickness is less marked<sup>21</sup>.

## 6 Single specimen method

The R-curve measurement is time consuming if the multiple specimen method is used. This can be mastered by the single specimen method. However, there is still little experience with this method. It seems to be promising for testing of heterogeneous materials like welds.

The crack tip in the test piece is crossing different microstructural zones and it is quite difficult to determine the properties of a chosen single zone. With the multiple sample method at the R-curve measurement on welds, it is difficult to place the crack front into an identical or reproducible position for all the test pieces. The single specimen method<sup>10-16,18</sup> is due to overcome this problem and offers results from a test piece where the crack front position and progress can be mapped precisely<sup>22</sup>.

For the crack growth calculation the compliance, or the electrical resistance variation is utilized, or the relation between the deflection and CMOD of the test piece<sup>23,24</sup>.

Table 1: Parameters of equations (2) (3) (4)

	Orientation	$J = A+B \Delta a$ (2)		$J = A\Delta a^B$ (3)		$J = A(\Delta a+D)^B$ (4)		
		A	B	A	B	A	B	D
$R_e=380-580$ MPa 0% SG	TL	30-164	20-317	109-310	0,3-0,73	70-342	0,0-1,0	0,18-1,75
E 700 0% SG	TL			69	0,19			
	LT			290	1,05			
E 700 20% SG	TL			48	0,26			
	LT			149	0,44	21,7	1,47	2,00

### 7 Blunting line

In spite of the simplification used for the mathematical description of the blunting line in the standards, the slope of the line described as  $m$  in:

$$J = m R_{em} \Delta a \quad (5)$$

is not coinciding. The standard ASTM<sup>10,11</sup>, prescribes a value of  $m=2$ . According to DVM<sup>16</sup>, and ESIS<sup>13-15</sup> the  $m$  is obtained by a complex calculation using  $R_e$  and  $R_m$  and the exponent of work hardening. In spite of this the  $m$  slope values calculated by SEM measurements of the stretch zones are significantly material and orientation dependent.

Our measurements had shown values of  $m$  for the orientation LT from 4 to 8, and for TL from 2 to 4. Corresponding values are reported for similar steel types by Blumenauer<sup>25</sup>.

### 8 Experimental methods

We have tested fracture toughness by the J-integral method in three point bending on test pieces B x 2B x 8B. The test pieces were oriented parallel (LT) or perpendicular (TL) to the rolling direction (r.d.) (figure 7) of the sheet or perpendicular to the weld. The thickness of the test piece B, matched the final as rolled sheet thickness (8 to 12 mm). Both, side grooved to 0,2B, and not side grooved test pieces were used. Both, multiple specimen (5 to 10 pieces) and single specimen methods were used to evaluate the R-curves. The crack growth values  $\Delta a$  were tinted by oxidation and measured in an optical microscope. The test pieces made for welds were machined to the sheet thickness, the surface etched to enable the fixing of the precise place on the weld joint and the notch was machined into.

The next pairs of dependences were plotted: load-crack opening, load-deflection, and electric potential-crack opening. A DC potentiometric method with current from 10 to 40 A was used to monitor the start of the stable crack growth and the corresponding  $J_{CI}$  value was de-

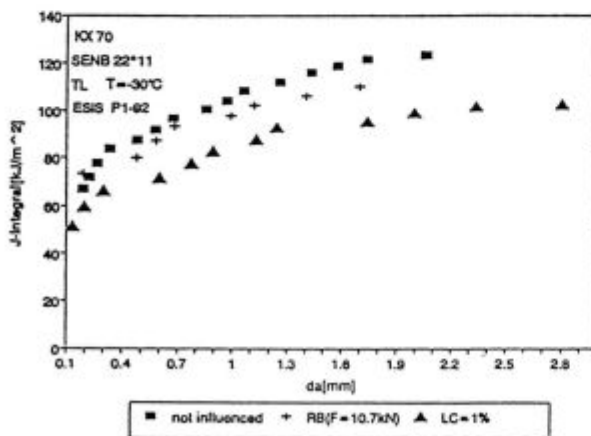


Figure 6: Effect of reverse bending (RB) and local compression (LC) on J-R curve of KX 70 at -30°C<sup>27</sup>

termined. In part of the experiments for the monitoring of the start of the stable crack growth the unloading compliance method was also used.

For the calculation of the strength values for the different zones of a weld joint, the hardness values measured in this place were applied. The relations recommended in<sup>26</sup> were used, calculating the yield strength  $R_e$  from the hardness HV using the reported correlations. The strength values ( $R_m$ ,  $R_e$ ) are needed to calculate the blunting line, and to prove the validity of J-integral controlled crack growth.

### 8 Precracking

A heterogeneous pattern of residual stresses is always present in the welds. In high strength steel sheet residual stresses could develop, even in the not welded sheet, due to heterogeneity of the cooling or deformation and represents an inconvenience at the preparation of standardized test pieces. First it can disturb the production of a prescribed stress concentration - the fatigue crack. Though, there are some methods available to overcome this problems:

- annealing,
- the compression of the test piece, the application of an other stress field (LC in figure 6),
- high stress rate value at the fatigue - low to high peak stress rate,
- reverse bending (RB in figure 6).

However, we can suppose an influence on the final result. It has been shown by<sup>27</sup>, that the reverse bending is the preferred method to master the residual stresses. The reverse bending introduces compression into the crack tip area of the fracture toughness test piece, stresses opposite to those developing during the test. No influence on the final result was reported, figure 6.

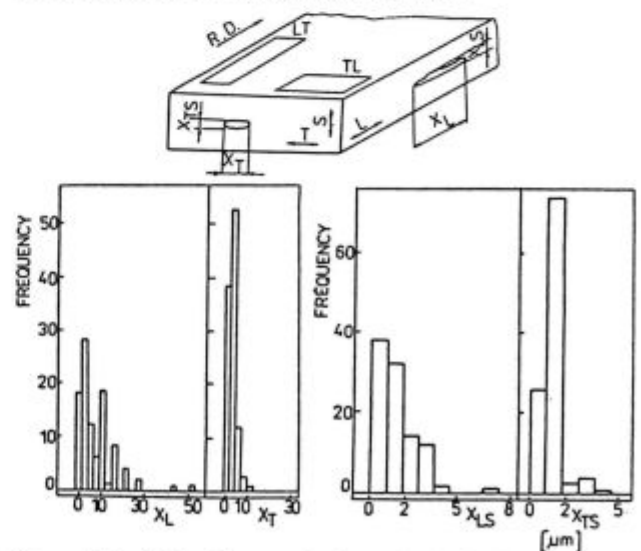


Figure 7: Inclusion size quantitative analysis for dimensions in different planes



### 10 Anisotropy

The known result, obtained by rolling in one direction on the production line is the anisotropy of micro alloyed steel sheet. It concerns the mechanical properties, firstly the toughness values, due to the anisotropy of inclusions in the matrix. The inclusions, by their fracture or decohesion from the matrix are responsible for the initiation and development of the fracture, and influence the fracture in the plane T-S differently than in L-S.

In figure 7 an example of an inclusion size quantitative analysis is shown<sup>28</sup>. The correlation between the inclusion size and  $J_{ci}$  is given in figure 8. A similar correlation to that of  $J_{ci}$  can be obtained for the Charpy impact test results KCV. There is a good agreement between KCV and  $J_{ci}$  (figure 9) in both specimen directions<sup>1</sup>.

The  $J_{ci}$  values for the T-S fracturing plane (the specimen orientation LT) are in the range from 100 to 200 kJ/m<sup>2</sup> and they are manifold higher than the  $J_{ci}$  values for the fracturing plane L-S (specimen orientation TL).

The relation describing the dependence of the  $J_{ci}$  on the strengthening and failure parameters is according to Hahn-Rosenfeld<sup>29</sup>:

$$J_i = C \cdot R_e \cdot n^2 \cdot \phi_L \cdot (1 - \mu^2) \quad (6)$$

where: C is a constant,  
 n is the work hardening (strengthening) exponent ( $\sigma = k\phi^n$ )  
 $R_e$  is the yield strength  
 $\phi_L$  is the true strain at failure  
 $\mu$  is the Poisson's constant.

We can evaluate the constants. For our steel grades the value of the constant  $C=7$  mm is not influenced by the orientation<sup>1</sup>.

Examples of R-curves, for steel with high anisotropy are in figure 10 for the LT and TL orientation.

The experiments for steel with yield strength from 380 to 580 MPa have shown that in the temperature

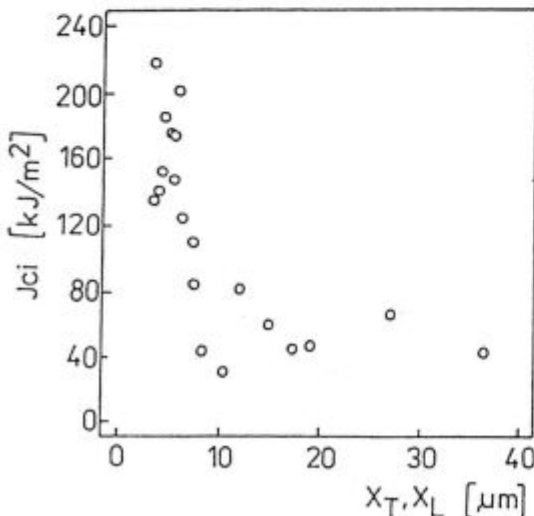


Figure 8: Correlation between crack initiation value  $J_{ci}$  and inclusion size

range from -80 to +20°C there is a mild change of the  $R_e$  and  $R_m$  values, only about 10%. If compared to the scatter of the results due to the nature of the material, the influence of the temperature on the R-curve is not significant, similarly as found for the mild temperature dependence of  $R_e$ , and  $R_m$ <sup>30</sup>.

### 11 Welds

The heterogeneity of mechanical properties is a direct consequence of the micro structural heterogeneity of the welded joint. For the service safety it is of prime relevance to find the weakest point. This is determined by thorough mapping of the properties and detailed analysis of the micro structure, which is a labor consuming and expensive procedure. Another method is the modelling of the welded joint using the rules governing the process<sup>31,32</sup>.

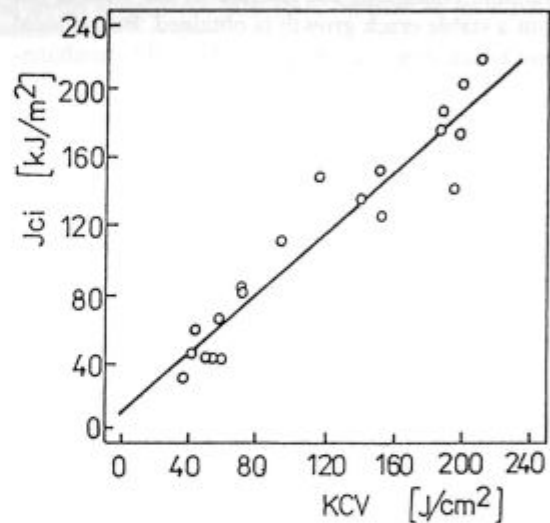


Figure 9: Correlation between crack initiation value  $J_{ci}$  and Charpy KCV energy

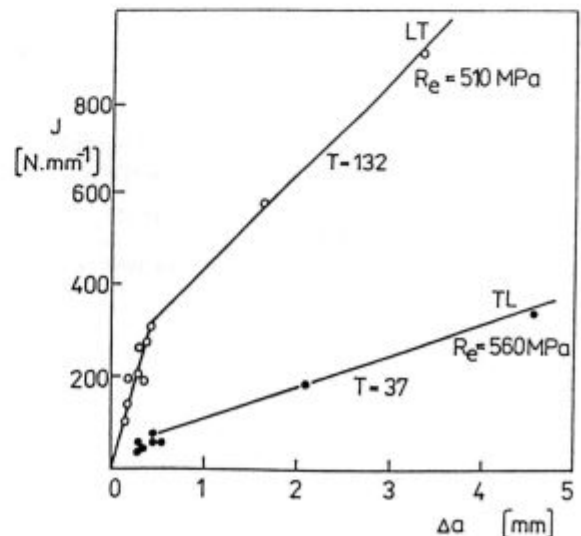


Figure 10: Anisotropy of R-curves and tearing module T

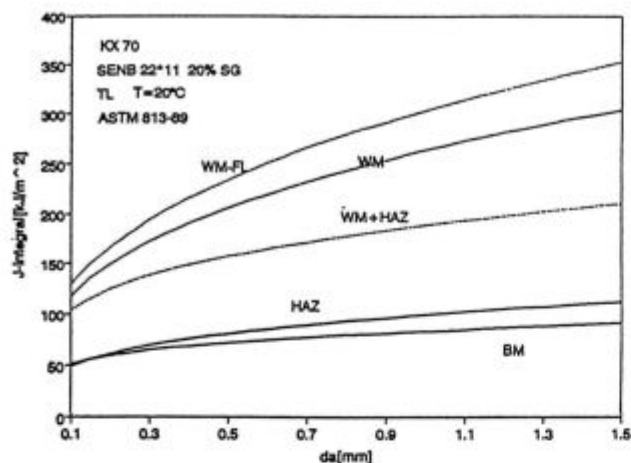


Figure 11: R-curves for different weld parts, steel KX 70, single specimen method

At suitable conditions the fracture of the weld is not brittle, but a stable crack growth is obtained. But, if local brittle and tough zones are found in the weld simultaneously, the reinitiation can be monitored with a repeated stable crack growth. The final toughness is influenced by the resistance to stable crack propagation in the ductile areas.

Large differences can be established in the shapes of R-curves, due to different influences of the base and weld metal properties, the quality of the weld, and the placement of the crack tip in the weld. Any place of the weld can be the weakest point in the structure.

The detailed survey of the stable crack growth resistance in five zones of the weld for steel having  $R_e = 490$  MPa was made possible by the single specimen method (with unloading compliance and DCPD) (figure 11).

Our up to now completed results show that the weakest point from the point of view of stable crack growth resistance is the area of the transition from the base metal into the heat affected zone.

The  $J_{0.2}$  values measured in the critical places of the weld are  $70 \text{ kJ m}^{-2}$  or higher.

For high strength steel grade E 700, the weakest point can be even in the base metal (figure 12)<sup>33</sup>.

## 12 References

- <sup>1</sup> L. Pešek, K. Oravec, *Ocel'ové plechy*, 21, 1994, 1, 19-25
- <sup>2</sup> P. C. Paris, et al., ASTM STP 668
- <sup>3</sup> F. de Lede, C. Hafer, In 8. *Aachener Stahlkolloquium*, 1993, Werkstofftechnik, 17-18 Juni, Aachen, p. 123
- <sup>4</sup> L. Pešek, In *MICRO CAD - SYSTEM 93, Proc. Int. Sc. Conf. "Application of computer assisted methods in techn. practice"*, November 9-10, 1993, Košice
- <sup>5</sup> L. Pálinská, L. Pešek, In *Metallurgia Junior*, Košice, 8.12.1994, SHS, Košice

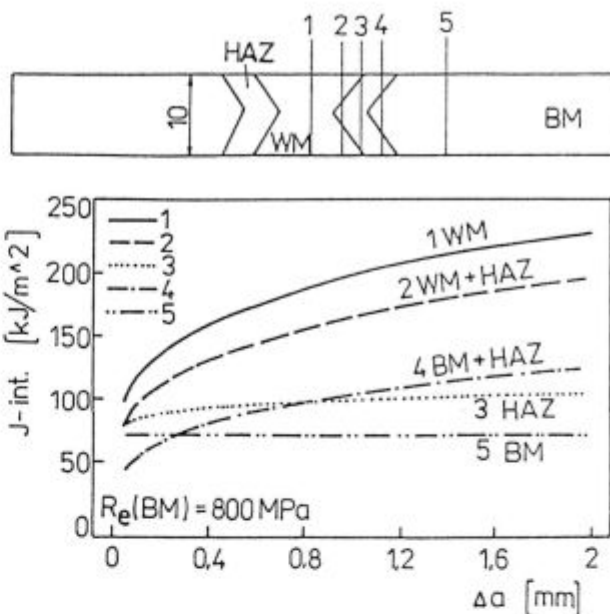


Figure 12: R-curves for different weld parts, steel E 700, multiple specimen method

- <sup>6</sup> L. Pešek, L. Pálinská, In *Plechvy vyšších technických parametrov. VSŽ Ocel', spol. s r.o., 24-26 október 1994 Stará Lesná*
- <sup>7</sup> L. Pešek, K. Oravec, J. Arndt, *Zeszyty naukowe politechniki Swietokrzyskiej, mechanika 54*, Kielce 1995, 93-101
- <sup>8</sup> J. Arndt, et al., In *Metallography 95, Proc. of the 9th Symp. on Metallography*, Stará Lesná, 26-28 April 1995, 101-105
- <sup>9</sup> ASTM E 813-81
- <sup>10</sup> ASTM E 813-87
- <sup>11</sup> ASTM E 813-89
- <sup>12</sup> ASTM E 1152-87
- <sup>13</sup> EGF P1-90
- <sup>14</sup> ESIS P1-92
- <sup>15</sup> ESIS P2-92
- <sup>16</sup> DVM 002, Deutscher Verband für Materialprüfung
- <sup>17</sup> ČSN 42 0347
- <sup>18</sup> JSME S 001-1981, Japan Standard
- <sup>19</sup> L. Pešek, K. Oravec, I. Boháč, *Zvaranie*, 43, 1994, 11, 287-291
- <sup>20</sup> I. Boháč, L. Pešek, In *Metallurgia Junior*, Košice, 8.12.1994, SHS, Košice
- <sup>21</sup> D. Holland, Dissertation, IEHK RWTH Aachen, 1992
- <sup>22</sup> I. Boháč, J. Arndt, L. Pešek, W. Dahl, (will be published)
- <sup>23</sup> K. Oravec, L. Pešek, In *Materiál v inžinierskej praxi 94*, 16-18.5.1994 Herl'any, 53-57
- <sup>24</sup> L. Pešek, I. Boháč, In *Materiál v inžinierskej praxi 94*, 16-18.5.1994 Herl'any, 210-216
- <sup>25</sup> H. Blumenauer, In *Int. Conf. on Fractography*, 19-25, Stará Lesná, 1994
- <sup>26</sup> H. G. Pisarski, M. G. Dawes, S. J. Squirrell, Recommended procedures for the CTOD testing of weldments
- <sup>27</sup> I. Boháč, W. Dahl, L. Pešek, (will be published)
- <sup>28</sup> L. Pešek, K. Oravec, In 8. *Metallografické sympóziu*, Vysoké Tatry, 1992, Zborník prednášok, 243-246
- <sup>29</sup> P. Deimel, E. Sattler, In 17. *MPA-Seminar*, 10-11 Oktober 1991, MPA Stuttgart
- <sup>30</sup> L. Pešek, *Zvaranie*, 41, 1992, 8, 169-173
- <sup>31</sup> A. Hrivňák, In *microCAD 95, Int. Computer Sc. Conf.*, Miskolc 1995
- <sup>32</sup> M. Toyoda, In *Weld mis-match effect*, IIW Doc. X-F-015-94
- <sup>33</sup> L. Pešek, et al., *ibid.*, 376-380

# Interakcija modifikacijske zlitine AlTi5B1 s talino zlitine AlCu6PbBi

## Interaction of the AlTi5B1 Grain-Refining Alloy with the Melt of the AlCu6PbBi-Alloy

F. Zupanič<sup>1</sup>, Fakulteta za strojništvo, Maribor  
S. Spaić, Naravoslovno tehniška fakulteta, Ljubljana  
A. Križman, Fakulteta za strojništvo, Maribor

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

V delu je raziskan potek taljenja in raztapljanja modifikacijske zlitine AlTi5B1 v talini zlitine AlCu6PbBi ter način njenega udobnilnega delovanja. Taljenje in raztapljanje modifikacijske zlitine se prednostno začne na mestih dobrega kontakta med modifikacijsko in osnovno zlitino ter v področjih z nizkotaljivimi mikrostrukturnimi sestavinami v modifikacijski zlitini. Med raztapljanjem difundirata titan in bor iz modifikacijske zlitine v osnovno talino, baker in drugi elementi iz zlitine AlCu6PbBi pa v nasprotni smeri. Fazi Al<sub>3</sub>Ti in (Ti,Al)B<sub>2</sub>, ki se nahajata v prehodni coni, se raztapljata. Med strjevanjem nastanejo enakoosna kristalna zrna matrice α<sub>Al</sub>, ki so na meji AlTi5B1/prehodna cona velika od 10 do 30 μm ter preko 1 mm v nedotaknjeni talini AlCu6PbBi. Hkrati z naraščanjem velikosti kristalnih zrn se spreminja tudi njihova morfologija od poligonalne k dendritni. V prehodni coni, v področjih z nadperitektično koncentracijo titana, večinoma sproži kristalizacijo faza Al<sub>3</sub>Ti, medtem ko so v področjih s podperitektično vsebnostjo titana kristalizacijski centri po vsej verjetnosti delci (Ti,Al)B<sub>2</sub>.

*Ključne besede:* AlTi5B1, Al-Cu, taljenje, raztapljanje, udobnjevanje

*The course of melting and of dissolution of the AlTi5B1 grain-refining alloy in the melt of the AlCu6PbBi alloy has been investigated. The kind of possible nucleating agents has also been determined. The melting and the dissolution processes begin preferentially in the regions of good contact between AlTi5B1 and AlCu6PbBi as well as in the regions where low-melting microstructural constituents are present in the grain-refining alloy. During the dissolution titanium and boron are diffusing from the grain refining alloy toward the AlCu6PbBi alloy, while copper and other elements from AlCu6PbBi are diffusing in the opposite direction. The Al<sub>3</sub>Ti and (Ti,Al)B<sub>2</sub> particles, present in the transient region, are being dissolved. After solidification increases the size of the equiaxed α<sub>Al</sub> grains from 10-30 μm at the AlTi5B1/transient-region interface to more than 1 mm in the unrefined AlCu6PbBi alloy. The morphology of the grains is simultaneously changed from polygonal to dendritic one. In the regions of hyperperitectic concentration of titanium, Al<sub>3</sub>Ti particles usually act as grain-refining agents, but in the regions of hypoperitectic concentration of titanium (Ti,Al)B<sub>2</sub>-borides are the most probable nucleating agents.*

*Key words:* AlTi5B1, Al-Cu, melting, dissolution, grain-refinement

### 1 Uvod

Med raztapljanjem modifikacijskih zlitin v osnovni talini potekajo številni procesi, ki lahko odločilno vplivajo na njihovo učinkovitost. To so prenos toplote in snovi iz taline v modifikator in obratno, dispergiranje in raztapljanje faz modifikacijske zlitine v osnovni talini, možen je tudi in-situ nastanek faz med elementi modifikacijske in osnovne zlitine<sup>1,2</sup>. V dostopni literaturi je le malo objav, ki se ukvarjajo s to tematiko, ker je eksperimentalno spremljanje procesov v talini med raztapljanjem modifikatorjev precej zahtevno.

Pri dosedanjih raziskavah smo razvili posebno raziskovalno metodo, s katero lahko spremljamo potek taljenja in raztapljanja modifikacijskih zlitin takoj po njihovem dodatku v osnovno talino ter dobimo tudi vpogled v verjetni način njihovega učinkovanja<sup>3,4,5</sup>. Cilj tega dela je raziskati potek taljenja in raztapljanja modifikacijske zlitine AlTi5B1 v talini AlCu6PbBi, kakor tudi način njenega udobnilnega delovanja.

### 2 Eksperimentalno delo

Pri raziskavah je bila uporabljena komercialna zlitina AlTi5B1 v obliki žice s premerom 10 mm. Dejanska kemijska sestava te zlitine je bila: 4,9% Ti, 0,9% B, 0,04% Si, 0,18% Fe, drugo Al. Zlitina AlCu6PbBi je imela naslednjo sestavo: 4,38% Cu, 0,49% Pb, 0,40% Bi, 0,01% Sn, 0,321% Fe, 0,01% Mn, 0,033% Zn, 0,625% Si, 0,003% Mg, 0,01% Ti, drugo Al.

Pri preizkusih raztapljanja so bile iz žice modifikacijske zlitine izrezane rezine z dimenzijami Ø 9 x 0,1-3 mm in položene na dno grafitne epruvete. Grafitna epruveta z rezino AlTi5B1 je bila najprej segreta na 600°C ter nato potopljena v talino zlitine AlCu6PbBi s temperaturo 750°C tako, da je bil utor za dotok taline tik nad njenim nivojem. Pri tem se rezina ni smela raztaliti. Zato je bil čas predgrevanja največ 10 s, kar je bilo najbolj odvisno od debeline rezine Al-Ti-B. Po predgretju je bila epruveta za določen kontaktni čas, ki je bil 1-30 s, popolnoma potopljena v talino AlCu6PbBi. Po preteku kontaktnega časa je bila epruveta ohlajena v vodi.

Izvedbi preizkusov raztapljanja je sledila navadna mehanska metalografska priprava in jedkanje vzorcev s Kellerjevim reagentom. Mikrostruktura vzorcev je bila preiskana s svetlobnim mikroskopom ter vrstičnim elek-

<sup>1</sup> Mag. Franc ZUPANIČ, dipl.inž.met.  
Univerza v Mariboru  
Fakulteta za strojništvo  
2000 Maribor, Smetanova 17

tronskim mikroskopom, opremljenim z energijsko disperzijskim analizatorjem rentgenskega sevanja (EDAX).

### 3 Rezultati in diskusija

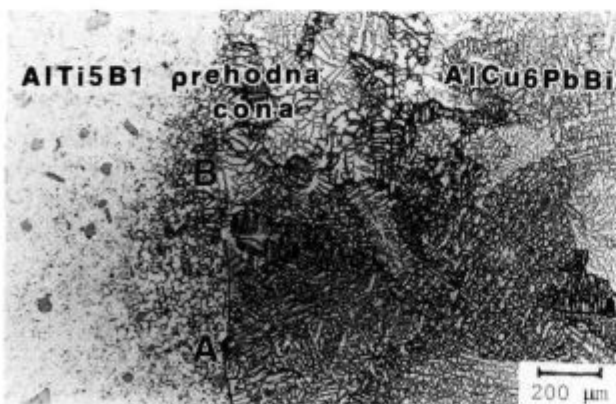
Ob začetnem kontaktu s talino je modifikacijska zlitina še v trdnem stanju. Ob dotoku toplote iz taline se prične modifikacijska zlitina segrevati in taliti. Potekati začne tudi vzajemni difuzijski in konvektivni prenos snovi med modifikacijsko zlitino in osnovno talino. Proces taljenja in raztapljanja ne potekajo enakomerno po celotni stični površini rezina AlTi5B1/osnovna talina (slika 1). Raziskave vzorcev po zelo kratkih kontaktnih časih (1-2 s) so pokazale, da za ta pojav obstaja več vzrokov: nepopolno omočenje rezine AlTi5B1 s talino, mikronehomogenosti v modifikacijski zlitini, prisotnost oksidnih ali nitridnih plasti na površini modifikacijske zlitine in taline, in se skladajo z ugotovitvami v prejšnjih delih<sup>4,5</sup>.

Po določenem kontaktnem času se ustvarijo na mestu kontakta med modifikacijsko zlitino in talino AlCu6PbBi tri področja (slika 1):

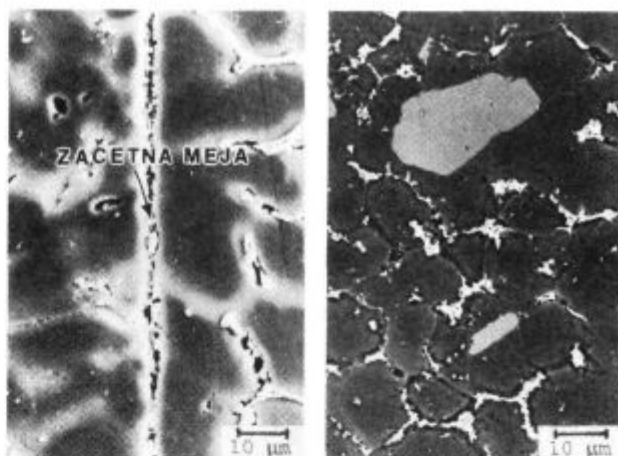
- področje 1: pretaljena modifikacijska zlitina AlTi5B1
- področje 2: prehodna cona
- področje 3: nedotaknjena osnovna zlitina AlCu6PbBi.

V področju pretaljene modifikacijske zlitine AlTi5B1 nastanejo pri strjevanju okoli 10 μm velika kristalna zrna  $\alpha_{Al}$ . V središčih kristalnih zrn so v glavnem prisotni delci faze Al<sub>3</sub>Ti, medtem ko so boridi predvsem na mejah kristalnih zrn. V področju 1 je število kristalnih zrn mnogo večje od števila aluminidnih delcev, zato verjetno nastane znatno število zrn  $\alpha_{Al}$  tudi na boridih.

Prehodna cona predstavlja interakcijsko področje med modifikacijsko zlitino in osnovno talino. Titan in bor difundirata skozi prehodno cono iz modifikacijske v osnovno talino, baker pa v nasprotni smeri. Fazi Al<sub>3</sub>Ti in (Ti,Al)B<sub>2</sub> se raztapljata. Koncentraciji titana in bora se najhitreje zmanjšujeta na začetni meji rezina AlTi5B1/



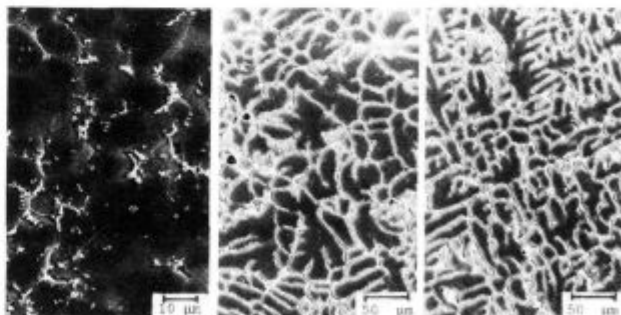
Slika 1: Področje interakcije med AlTi5B1 in AlCu6PbBi (SM)  
Figure 1: The interaction region between AlTi5B1 grain-refining alloy and AlCu6PbBi-alloy (LM)



Slika 2: Prehodna cona a) na mestu slabega in b) dobrega kontakta med modifikacijsko in osnovno talino (REM)

Figure 2: The transient region a) at the place of poor and b) of good contact between the AlTi5B1 grain-refiner and the AlCu6PbBi-melt

talina AlCu6PbBi. Tam se tudi delci Al<sub>3</sub>Ti in (Ti,Al)B<sub>2</sub> najintenzivneje raztapljajo. Nekatere delce Al<sub>3</sub>Ti in (Ti,Al)B<sub>2</sub> odnesejo mikrokonvekcijski tokovi v podpodročje osnovne taline. Večina delcev se ob kontaktu s svežo talino AlCu6PbBi hitro raztopi. Tako se koncentraciji titana in bora, kakor tudi gostota ter velikost neraztopljenih delcev Al<sub>3</sub>Ti in (Ti,Al)B<sub>2</sub> zmanjšujejo od področja 1 preko prehodne cone do področja 3, koncentracija bakra pa narašča. Neke razlike se kažejo med področji z dobrim in slabim stikom med modifikacijsko zlitino in osnovno talino. V področju s slabim kontaktom je vidna začetna mejna površina AlTi5B1/AlCu6PbBi (A na sliki 1 in slika 2a). V prehodni coni tega področja sta koncentracijska gradienta predvsem bakra in titana v prehodni coni zelo ostra, prehodna cona je široka le ~0.5 mm. To kaže, da poteka prenos snovi pretežno z difuzijo. V področju z dobrim kontaktom (B na sliki 1 in slika 2b) je prehodna cona široka tudi nekaj mm, koncentracijska gradienta titana in bakra sta precej manjša, koncentraciji pa tudi precej nihata. Zaradi neenakomerne porazdelitve prisotnih elementov in heterogenih delcev se



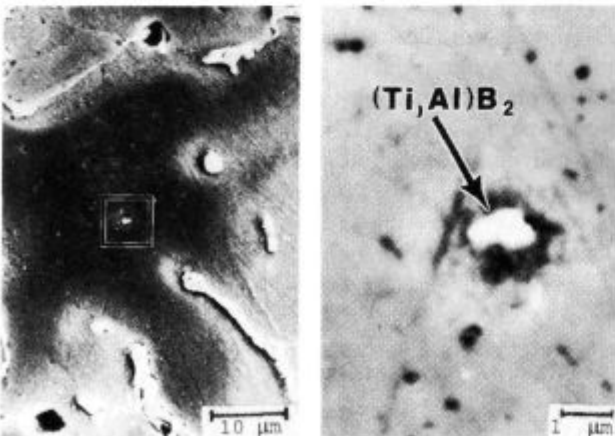
Slika 3: Mikrostrukture v prehodni coni v področju dobrega stika med modifikacijsko zlitino (MZ) in osnovno talino AlCu6PbBi (OT) a) tik ob področju 1, b) 100 μm pred začetno mejo MZ/OT in c) 2 mm pred začetno mejo MZ/OT (REM)

Figure 3: Microstructure of the transient region at the place of good contact between AlTi5B1 grain-refiner and AlCu6PbBi-melt a) close to the region 1, b) 100 μm and c) 2 mm in front of the initial interface between grain-refiner and AlCu6PbBi-melt (SEM)

skozi prehodno cono spreminja mikrostruktura, ki nastane pri strjevanju. V prehodni coni ob meji s področjem 1 so poligonalna kristalna zrna  $\alpha_{Al}$  velika 10-30  $\mu m$  (slika 3a). Na tem mestu sta gostota in velikost delcev  $Al_3Ti$  ter  $(Ti,Al)B_2$  le malo manjši kot v področju 1. Na mejah kristalnih zrn je opazna obogatitev z bakrom, mestoma je prisoten tudi neravnotežni evtektik ( $\alpha_{Al} + Al_2Cu$ ). Z oddaljevanjem od področja 1 se velikost in število delcev  $Al_3Ti$  ter  $(Ti,Al)B_2$ , pa tudi koncentraciji titana ter bora zmanjšujejo, koncentracija bakra pa narašča. Na začetni meji  $AlTi5B1/AlCu6PbBi$  naraste velikost kristalnih zrn tudi do premera 50  $\mu m$  (slika 2b). Njihova morfologija postane dendritna. V meddendritnih prostorih je vedno več neravnotežnega evtektika ( $\alpha_{Al} + Al_2Cu$ ), mestoma se pojavlja tudi evtektik ( $\alpha_{Bi} + \beta_{Pb}$ ). Dosedanje raziskave so pokazale, da se delci  $Al_3Ti$  v večini primerov nahajajo v središčih kristalnih zrn (slika 2b), vendar je število ugotovljenih delcev  $Al_3Ti$  precej manjše od števila kristalnih zrn matrice. Tako je utemeljena domneva, da tudi faza  $(Ti,Al)B_2$  učinkuje kot kristalizator, čeprav se delci te faze praviloma nahajajo na mejah kristalnih zrn.

V področju pred začetno mejo med modifikacijsko in osnovno zlitino koncentracija bakra hitro naraste do nominalne vrednosti v zlitini  $AlCu6PbBi$ . V tem področju s hipoperitektično koncentracijo titana smo v središčih kristalnih zrn odkrili le delce  $(Ti,Al)B_2$  (slika 4a,b), medtem ko za prisotnost delcev  $Al_3Ti$  ni zanesljivih dokazov. Do podobnega sklepa sta prišla tudi Johnson in Bäckerud<sup>6</sup>, ki sta raziskovala kristalizacijske centre v čistem aluminiju ob dodatku različnih modifikacijskih zlitin tipa Al-Ti-B. Koncentracija bakra hitro doseže enako vrednost kot v področju 3, zato imajo kristalna zrna izrazito dendritno morfologijo z dobro razvitimi sekundarnimi in terciarnimi dendritnimi vejami (slika 3b). Velikost kristalnih zrn doseže že okoli 100  $\mu m$ .

V nedotaknjeni osnovni talini so enakoosna kristalna zrna  $\alpha_{Al}$ , navadno večja kot 1 mm. Ta kristalna zrna imajo dendritno morfologijo (slika 3c). V meddendritnih



Slika 4: Verjetni kristalizacijski center  $(Ti,Al)B_2$   
Figure 4: Possible crystallisation centre  $(Ti,Al)B_2$

prostorih je navadno prisoten neravnotežni evtektik  $\alpha_{Al} + Al_2Cu$  ter kroglice evtektika ( $\alpha_{Bi} + \beta_{Pb}$ ).

Interakcija modifikacijske zlitine  $AlTi5B1$  s talino  $AlCu6PbBi$  je podobna njeni interakciji s talinama zlitin Al 99,99 in sintetično izdelane zlitine Al-Cu. To pomeni, da manjše količine elementov v tržno dostopni zlitini  $AlCu6PbBi$  le malo vplivajo na način delovanja in s tem na učinkovitost modifikacijske zlitine  $AlTi5B1$ .

#### 4 Sklepi

V delu je obravnavano taljenje in raztapljanje modifikacijske zlitine  $AlTi5B1$  v talini zlitine  $Al6CuPbBi$ . Rezultati raziskav so pokazali, da se taljenje in raztapljanje modifikacijske zlitine  $AlTi5B1$  pričneta na nekaterih mestih hitreje kot drugod zaradi nepopolnega omočenja rezine  $AlTi5B1$  s talino  $AlCu6PbBi$  in zaradi prisotnosti nizkotaljivih mikrostrukturnih sestavin v modifikacijski zlitini, kar je v skladu z rezultati predhodnih raziskav<sup>3-5</sup>.

V začetni stopnji raztapljanja  $AlTi5B1$  v talini zlitine  $AlCu6PbBi$  se izoblikujejo tri področja:

- področje staljenega Al-Ti-B
- prehodna cona, v kateri poteka vzajemna difuzija elementov iz modifikacijske in osnovne zlitine ter raztapljanje delcev  $Al_3Ti$  in  $(Ti,Al)B_2$
- področje nemodificirane zlitine  $AlCu6PbBi$ .

Zaradi difuzije titana in bora iz modifikacijske zlitine v talino  $AlCu6PbBi$  in bakra v nasprotni smeri ter zaradi raztapljanja faz  $Al_3Ti$  in  $(Ti,Al)B_2$  se skozi prehodno cono - tj. od področja  $AlTi5B1$  do področja nemodificirane taline  $AlCu6PbBi$  - zmanjšuje koncentracija elementov iz modifikacijske zlitine ter pogostost delcev  $Al_3Ti$  in  $(Ti,Al)B_2$ , medtem ko koncentracija bakra narašča. Velikost enakoosnih kristalnih zrn  $\alpha_{Al}$  narašča od 10 do 30  $\mu m$  na meji Al-Ti-B/prehodna cona do več kot 1 mm v področju Al-Cu. Hkrati z naraščanjem velikosti kristalnih zrn se spreminja tudi njihova morfologija iz poligonalne v dendritno. Pri raziskavah notranjosti kristalnih zrn je ugotovljeno, da so v področju z nadperitektično koncentracijo titana kristalizatorji predvsem delci  $Al_3Ti$ , v področjih s podperitektično sestavo pa po vsej verjetnosti tudi boridi  $(Al,Ti)B_2$ .

Interakcija modifikacijske zlitine  $AlTi5B1$  s talino  $AlCu6PbBi$  je zelo podobna njeni interakciji s talinama zlitin Al 99,99 in sintetično izdelane zlitine Al-Cu. To pomeni, da manjše količine elementov v tržno dostopni zlitini  $AlCu6PbBi$  le malo vplivajo na učinkovitost modifikacijske zlitine  $AlTi5B1$ .

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> J. Müller, W. Siefert: Entwicklung wirksamer Impftechniken zur Erreichung fehlerfreier Gussstücke aus Gusseisen mit Lamellengraphit und Gusseisen mit Kugelgraphit mit guten mechanischen Eigenschaften unter Ausnutzung strömungstechnischer Möglichkeiten - Teil 1, *Giessereiforschung*, 45, 1993, 3, 92-98

<sup>2</sup> C. Pelhan, S. Spaič: Über die Entstehung einer Reaktionsfront bei der Magnesiumbehandlung von Gusseisen mit Kugelgraphit, *Giesserei-Praxis*, 1989, 9/10, 133-141

<sup>3</sup> F. Zupanič: Interakcija modifikatorja Al-Ti-B s talinami aluminijevih zlitin, *Magistrsko delo*, Ljubljana 1994

<sup>4</sup> F. Zupanič, S. Spaič, A. Križman: Gefüge und Auflösung der Kornfeinungslegierung in der Al-Schmelze, *Metall*, 49, 1995, 10, 646-649

<sup>5</sup> F. Zupanič, S. Spaič, A. Križman: Raztapljanje modifikacijske zlitine AlTi5B1 v talini zlitine Al-Cu, 36. *Livarsko posvetovanje*, Portorož 1995, 209-216

<sup>6</sup> M. Johansson, L. Bäckerud: Nucleants in Grain Refined Aluminium after Addition of Ti- and B-containing Master Alloys, *Z. Metallkunde*, 83, 1992, 11, 774-780

# Mehanizem korozijske odpornosti nerjavne jeklene litine s povečano vsebnostjo Si

## The Mechanism of Corrosion Resistance of Si-bearing Cast Stainless Steel

B. Godec<sup>1</sup>, IMK Ljubljana

L. Vehovar, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Z elektrokemičnimi korozijskimi raziskavami pri različnih koncentracijah HNO<sub>3</sub> in z dodatki NaCl ter Cr<sup>6+</sup> ionov, kakor tudi z dolgotrajno izpostavo v močno oksidacijskem mediju, smo ugotovili, da dodatki silicija do 4% izboljšajo korozijske lastnosti v zelo močnih oksidacijskih medijih. Z različnimi metodami za površinsko analizo kovin smo prišli do spoznanja, da dobra korozijska odpornost litine FeCr26Ni30Si4 temelji na nastajanju tanke zaščitne bariere, ki je pretežno sestavljena iz silicija.

*Ključne besede:* silicijeve jeklene litine, korozija, silicij, prenapetost, dušikova kislina

*The electrochemical corrosion tests in different concentration of HNO<sub>3</sub> with addition of NaCl and Cr<sup>6+</sup> ions, and long term tests in high oxidizing media were performed to determine the influence of silicon on corrosion resistance of cast stainless steels. Si-content up to 4% has a beneficial effect on corrosion characteristics in high oxidizing media. The use of different surface analytical methods made it clear that corrosion resistance of the cast FeCr26Ni30Si4 is based on formation of the thin protective barrier which is mainly constituted of silicon.*

*Key words:* Si-bearing cast steel, corrosion, silicon, overpotential, nitric acid

### 1 Uvod

Mnogim jeklom in litinam dodajamo silicij z namenom doseganja boljših korozijskih lastnosti, predvsem pri povišanih temperaturah<sup>1,2,3,4</sup>. Prav tako je silicij pomemben element za izboljšanje korozijske odpornosti železnih litin. Vsebnost silicija med 3 in 14% izboljša njihove korozijske lastnosti, toda šele nad 14% Si se korozijska odpornost izrazito poveča<sup>1</sup>.

Navadna nerjavna jekla, izpostavljena dušikovi kislini, ki vsebuje visoko oksidne ione, kot so Cr<sup>6+</sup>, utrpijo precejšno interkristalno korozijo, ker se v teh razmerah nahaja njihov potencial v transpaktivnem področju<sup>5</sup>.

V preiskave smo vključili jeklene nerjavne litine večinoma avstenitnega tipa z različno vsebnostjo silicija, od 0 do 10%, ki smo jih izdelali v vakuumski indukcijski peči na IMT. Za določitev korozijskih lastnosti litin smo uporabili različne elektrokemične korozijske preiskave v 10, 30, 60% HNO<sub>3</sub> z dodatki 0,5M NaCl in v 65% HNO<sub>3</sub> z dodatki 5 g/l Cr<sup>6+</sup> ionov. Nadalje smo vzorce litin podvrgli dolgotrajnim izpostavam močno oksidacijskih medijev, kot je vrela 55% HNO<sub>3</sub>, kjer smo na osnovi izgube mase in oblik korozijskih poškodb določili korozijsko obstojnost posameznih litin. Preiskave so pokazale, da dodatki silicija do 4% izboljšajo korozijske lastnosti, vendar šele pri zelo močno oksidacijskih medijih, dočim je vpliv silicija pri šibkejših oksidacijskih medijih neznamen<sup>6</sup>.

Proces korozije začne in propagira na zelo tanki površinski plasti, zato so zelo pomembne metode, ki

omogočajo pri preučevanju korozije študij tankih površinskih plasti. V zadnjih letih je močno narastlo število tehnik, ki so primerne za analizo površin kovin. Najpomembnejša in morda najbolj razširjena je rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) in spektroskopija Augerjevih elektronov (AES)<sup>7</sup>. XPS ima celo to prednost, da je sposobna zaznavanja atomov v različnih oksidacijskih stanjih. Avtorji navajajo tudi možnost uporabe tunelske mikroskopije (TM) in mikroskopije na atomsko silo (AFM) pri spremljanju korozijskih procesov<sup>8,9</sup>. Te tehnike so sposobne odgrniti površinsko strukturo do atomske ločljivosti in so popolnoma neškodljive za površino. Nedvomno imajo v prihodnosti veliko možnosti pri analizi pasivnih tankih plasti.

### 2 Eksperimentalni del

Da bi dognali delovanje silicija na elektrodnih površinah, smo uporabili različne analize metode raziskave površin. Za ta namen smo izmed večih izbrali dve litini, in sicer L14-FeCr26Ni30Si4, legirano s 4% Si, ki je imela izmed vseh najboljše korozijsko odpornost v močno oksidacijskih medijih, in za primerjavo litino L1-FeCr26Ni30. Kemična sestava litin je navedena v tabeli 1.

Vzorca litin L14 in L1, ki sta bila narejena v obliki ploščic 50x25x2 mm, pobrušena na papirju gradacije 320, smo izpostavili 240 ur vrela (115°C) 55% HNO<sub>3</sub>. Po končanem preizkusu smo ju odstranili iz elektrolita, sprali z destilirano vodo, očistili z alkoholom in posušili na zraku. Površine tako pripravljenih vzorcev smo analizirali z XPS, AES in AFM. V tako močnih oksidacijskih medijih se materiali hitro pasivirajo, vendar prihaja tudi

<sup>1</sup> Mag. Boštjan GODEC, dipl.inž.met.  
Inštitut za metalne konstrukcije  
1117 Ljubljana, Mencingerjeva 7

**Tabela 1:** Kemična sestava litin

Litina	Kemična sestava (%)							
	%C	%Si	%Mn	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%N
L1 FeCr26Ni30	0,035	0,13	0,50	0,008	24,7	27,3	-	0,064
L14 FeCr26Ni30Si4	0,015	4,16	0,32	0,006	26,7	29,4	-	0,073

do prepasivacije. Naravno pasivne plasti ali zaščitne plasti določajo korozijske reakcije na elektrodni površini v odprtem korozijskem tokokrogu. V površinsko plast se vgrajujejo tisti elementi, ki reagirajo na vmesni površini kovina-elektrolit.

### 2.1 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

XPS analize so bile narejene z napravo VSW (Vacuum Science Workshop), kjer je izvir Mg K $\alpha$  (1253,6 eV), nekromatizirana z uporabo hemisferičnega analizatorja HA 100. Vse meritve so bile opravljene pri tlaku  $2 \cdot 10^{-7}$  Pa, tlak pri bombardiranju z Ar $^+$  je bil  $1-2 \cdot 10^{-4}$  Pa. Doziranje argona je bilo izvedeno z ionsko puško. Tok Ar $^+$  na vzorcu je bil 1  $\mu$ A pri 300 V in 5  $\mu$ A pri 1 kV. Kot vzorca glede na curek Ar $^+$  snop je približno 30°.

Posneti so bili spektri XPS: Fe $_{2p_{3/2}}$ , Cr $_{2p_{3/2}}$ , Ni $_{2p}$ , O $_{1s}$ , C $_{1s}$  in Si $_{2p}$ , pri treh različnih obdelavah površine.

Spektri XPS smo najprej posneli na neočiščeni ("as received") površini. Ti spektri so označeni z (a). Spektri označeni z (b) so bili posneti po 2 h ionskega jedkanja pri 300 V. Pri tem smo odstranili ves ogljik, razen vezanega, in smo tako dobili pravo stanje površine, ki ni bilo spremenjeno zaradi ionskega jedkanja. Spektri, označeni s (c), so bili posneti po nadaljnjem odstranjevanju površine s curkom ionov argona pri 1 kV in 30 min.

Ker sta bila vzorca litin L1 in L14 po končanem korozijskem preizkusu vzeta iz elektrolita in prenesena v komoro, sta se kontaminirala s plastjo adsorbiranega ogljika iz atmosfere. Ta kontaminacija se na spektru C $_{1s}$  na neočiščenem vzorcu (a), pokaže kot širok vrh z vezno energijo 286,1 eV. Po ionskem jedkanju pri pogojih (b) se je vrh pri L1 prepolovil. Na spektru (c) signal pri 286,1 eV skoraj v celoti izgine in se pojavi šibak vrh pri energiji 285,0 eV, kar predstavlja področje, ki označuje karbidni tip vezi. Za razliko od vzorca L1 pa pri vzorcu L14 že po ionskem jedkanju pri pogojih (b) ves adsorbirani ogljik popolnoma odstranimo, kar nam daje slutiti, da je površina vzorca L14 bolj gladka in kompaktnjša (slika 1).

S spektrom Cr $_{2p_{3/2}}$  smo ugotovili, da se je že na neočiščenem vzorcu litine L1 pojavil vrh z vezno energijo 576,8 eV, kar je značilno za Cr $^{3+}$ , ki je na spektru, označenim z (b), močnejše izražen. Vrh z vezno energijo 574,1 eV se je pojavil šele na spektru (c), ki predstavlja Cr $^0$ . Če to primerjamo s spektrom O $_{1s}$ , ugotovimo, da se intenziteta signala za kisik po prvem odstranjevanju površine (b) nekoliko poveča. Vrh se šele z nadaljnjim odstranjevanjem površine (c) premakne k nižjim veznim energijam.

Spekter Cr $_{2p_{3/2}}$  pri litini L14 na neočiščeni površini (a), kaže na prisotnost Cr $^{3+}$  (576,8 eV). Že po prvem ionskem jedkanju - spekter (b) - se pojavita dva vrhova podobnih intenzitet z veznima energijama 576,8 eV in 574,2 eV, kar potrjuje prisotnost Cr $^{3+}$  in Cr $^0$ , ki sta približno v enakem razmerju. Z nadaljnjim odstranjevanjem površine (c) Cr $^{3+}$  popolnoma izgine, ostane le vrh kovinskega kroma Cr $^0$ . Kroma v obliki Cr $^{6+}$  nikjer ne zasledimo. Če to primerjamo s spektrom O $_{1s}$ , kjer je vrh precej širok, z vezno energijo 531,2 eV in s celotno širino pri polovičnem maksimumu (FWHM = 3,0 eV), kar govori o tem, da se kisik nahaja v različnih stanjih, kot O $^{2-}$ , OH $^-$ , O(H $_2$ O), ugotovimo, da je od (a)→(b) izguba na strani OH $^-$  in O(H $_2$ O), saj se je vrednost vrha premaknila k nižjim energijam. Relativno se je zmanjšal kisik, vezan na hidroksid in vodo, in povečal kisik, vezan kot oksid. Intenziteta signala za kisik močno pade pri (c), kar daje slutiti, da je plast tanka in kompaktna. Ugotavljamo, da je pri vzorcu L14 v primerjavi z L1 prej prišlo do premika k nižjim energijam. Odgovor bi lahko bil v dejstvu, da je pri vzorcu L1 kisik, vezan na OH $^-$  in O(H $_2$ O), prisoten do večjih globlin.

Iz spektrov za Ni $_{2p}$  in Fe $_{2p_{3/2}}$  pri obeh litinah ugotavljamo, da nikelj in železo na sami površini nista prisotna. Pri litini L1 se nahaja tik pod površino v obliki Ni $^0$ , prav tako velja za železo. Podobno je pri litini L14, s tem da se signala za nikelj in železo pojavita prej.

Pri litini L14, ki je bila legirana s silicijem, smo posneli spekter Si $_{2p}$ , ki pa ima zelo močan šum in širok, slab signal in neizrazito izražen vrh med 99,0 eV (Si $^{4+}$  - SiO $_2$ ) in 103,5 eV (Si $^0$  - elementarni silicij). Za razliko od drugih signalov njegova vrednost z odstranjevanjem površine pada, kar govori v prid temu, da je silicija največ na površini.

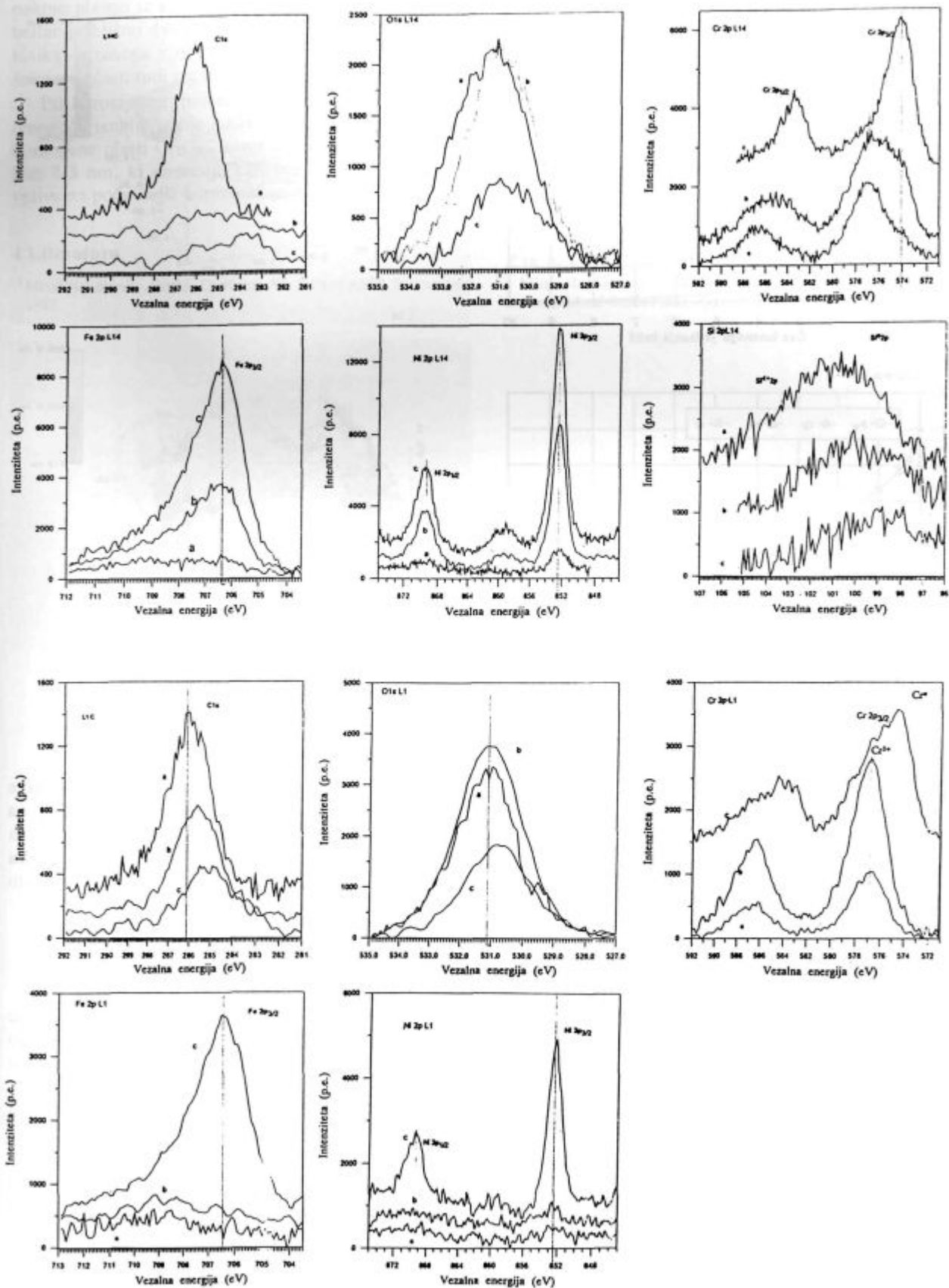
### 2.2 Spektroskopija Augerjevih elektronov (AES)

Enako pripravljene vzorce smo preiskali z AES. Za analizo površine in preiskave tankih plasti je spektroskopija Augerjevih elektronov zelo razširjena in uporabna metoda. Temelji na meritvah energij emitiranih Augerjevih elektronov, ki nastanejo pri obstreljevanju vzorca z elektroni.

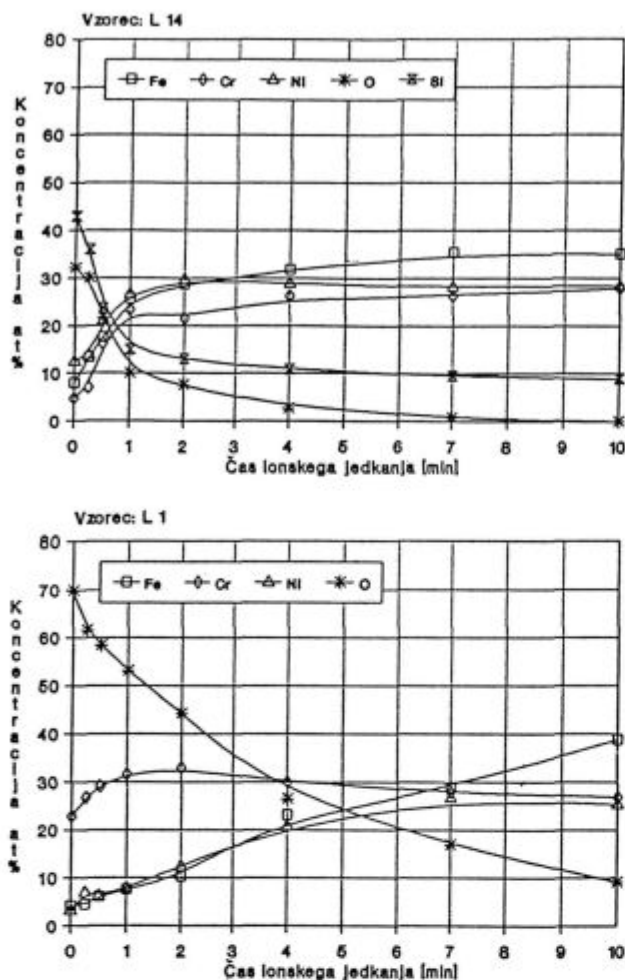
Preiskave so bile narejene na napravi Physical Electronics Industries - SAM 545 A v osnovnem vakuumu  $1,7 \cdot 10^{-7}$  Pa, z uporabo statičnega primarnega elektronskega curka energije 5 keV, tokom 0,5 mA in premerom približno 10 mm.

Med analizo AES in ionskim jedkanjem so bile registrirane višine vrhov Cr (529 eV), Fe (598 eV), Ni (848 eV), O (510 eV) in Si (1619 eV) in zapisane glede na čas





Slika 1: Spektri XPS Fe<sub>2p3/2</sub>, Cr<sub>2p3/2</sub>, Ni<sub>2p</sub>, O<sub>1s</sub>, C<sub>1s</sub> in Si<sub>2p</sub>: a) "as received", b) 2 h, 300 V Ar<sup>+</sup>, c) +30 min, 1kV, Ar<sup>+</sup>  
 Figure 1: XPS spectrum of Fe<sub>2p3/2</sub>, Cr<sub>2p3/2</sub>, Ni<sub>2p</sub>, O<sub>1s</sub>, C<sub>1s</sub> and Si<sub>2p</sub>: a) as received, b) 2 h 300 V Ar<sup>+</sup>, c) +30 min, 1kV, Ar<sup>+</sup>

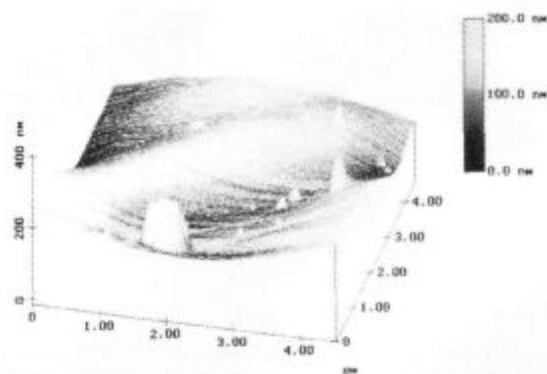


Slika 2: Profilna analiza površinske plasti litine L1 in L14  
Figure 2: The profile analysis of the surface layer of casts L1 and L14

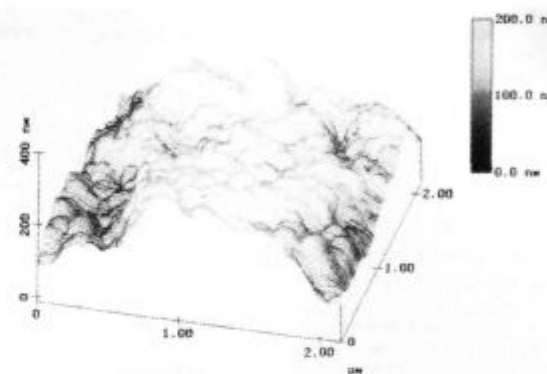
ionskega jedkanja. Intenzitete vrhov pri globinskem profilu so preračunane na koncentracijo atomskih %, glede na faktor občutljivosti na Augerjev prehod.

Augerjeva profilna analiza na vzorcu L1 pokaže, da je na površini, kakor tudi v globini, relativno veliko kisika, ki je na njej adsorbiran. Železa in niklja na površini ni, nahaja se samo krom. Porast kroma od površine proti notranosti po 2 min ionskega jedkanja je verjetno navidezen zaradi odstranitve adsorbiranega kisika. Signala za železo in nikelj se z ionskim jedkanjem povečujeta in potrebno je več kot 10 min, da se vrednosti ustalijo. Glede na razmerje kisika in kroma lahko sklepamo, da je na površini kromov oksid, ki ima debelino nekaj atomskih plasti.

Pri vzorcu litine L14 se silicij koncentrira na sami površini. Koncentracija kisika v notranosti hitro pojema, in če upoštevamo dejstvo, da je gotovo nekaj kisika na površini v adsorbirani obliki, potem lahko sklepamo, da je razmerje Si proti O skoraj 1:1. Siliciju v globino sledi krom, za njim pa nikelj in železo. Plast, ki je nastala na litini L14, je zelo tanka in je na osnovi meritev globinskega profila debeline približno 3 nm.



L 14



L 1

Slika 3: Topografija litine L1 in L14, posneta z AFM  
Figure 3: Topography of casts L1 and L14 made by AFM

### 2.3 Mikroskopija na atomsko silo (AFM)

Z mikroskopijo na atomsko silo merimo medatomske sile med konico nosilca in površino vzorca tudi na neprevodni oksidni plasti. Površine vzorcev litin L1 in L14 smo posneli z mikroskopijo na atomsko silo (slika 3). Površina litine L1 je povečana, saj je nastalo nešteto drobnih jamic, teh pa pri L14 praktično ni.

### 3 Sklep

Litina L14-FeCr26Ni30Si4, ki je legirana s 4% Si, je v primerjavi z litinami podobne sestave z nižjo vsebnostjo silicija korozijsko najodpornjša. V močno oksidacijskih medijih so podobne litine podvržene pojavu prepasivacije, prihaja do rušenja zaščitne plasti in do pojava jamičaste in interkristalne korozije, česar pa pri litini L14 nismo zasledili.

Pri vzorcu litine L1, ki ne vsebuje silicija, se na površini po dolgotrajni izpostavi močno oksidacijskim medijem nahaja kromov oksid Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ki je sestavljen iz več atomskih plasti, kot pri vzorcu litine L14 in je bolj voluminozen in manj kompakten. Pod to plastjo sta železo in nikelj v elementarni obliki. Ugotovljamo, da je pri enakih razmerah izpostave površina plasti pri litini L14 sestavljena pretežno iz silicija, ki je nad tanko kom-

paktno plastjo iz kromovega oksida  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , verjetno debeline približno dve atomski plasti, in ne vsebuje veliko kisika, vezanega v obliki hidroksida in vode. Nikelj in železo v plasti tudi pri litini L14 nista prisotna.

Pri korozijskem procesu silicij ostaja na površini in omogoča izoblikovanje tanke, vendar kompaktne, dokaj homogene plasti  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . S tem silicij tvori bariero debeline 2-3 nm, ki povečuje katodno prenapetost litine in vpliva na počasnejši korozijski proces.

#### 4 Literatura

<sup>1</sup> Metal Handbook - Vol.13: Corrosion, 9th Edition AMS, International, 1987

<sup>2</sup> M. G. Fontana, Corrosion Engineering, Third Edition, 1987

<sup>3</sup> D. Peckner, I. M. Bernstein, Handbook of Stainless Steels, 1977

<sup>4</sup> L. Vehovar, Korozija kovin in korozijsko preskušanje, 1991

<sup>5</sup> H. Kajimura, K. Ogawa, H. Nagano, Effect of  $\alpha/\gamma$  Phase Ratio and N Addition on the Corrosion Resistance of Si-bearing Duplex Stainless Steel in Nitric Acid, *ISIJ International*, 31, 1991, 2, 216-222

<sup>6</sup> B. Godec, L. Vehovar, I. Zakrajšak, Korozijska obstojnost jeklene litine s povečano vsebnostjo Si, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 1-2, 154-156

<sup>7</sup> D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis, Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1990

<sup>8</sup> A. Miyasaka, H. Ogawa, In Situ observation of a Stainless steel Surface in Aqueous Solutions using Scanning Tunneling Microscope, *Corrosion Science*, 31, 1990, 99-104

<sup>9</sup> Th. Bertrams, A. Brodde, H. Hannemann, C. A. Ventrice, Jr, G. Wilhelm, Hneddermeyer, STM of Manipulated Structures: Characterization of Metal Oxide Films, *Applied Surface Science*, 75, 1994, 25-132



# Texture Development of Hot Rolled Transformer Sheet Steel

P. Horňák<sup>1</sup>, J. Zrník, Faculty of Metallurgy, Košice

F. Kováč, Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

The texture and microstructure characteristics within the thickness of the hot rolled transformer sheet were studied. The texture throughout the thickness is heterogeneous, it is connected to the microstructure characteristics of the hot rolled strip.

Key words: texture, microstructure characteristics, hot rolled transformer sheet

## 1 Introduction

The industrial produced grain oriented sheets from steel with 3% Si obtains its final characteristics during the secondary recrystallization process, when the Goss texture  $\{110\}\langle 001\rangle$  is formed<sup>1</sup>. However, the optimal characteristics of the finished transformer strip depend on the microstructure and texture of the hot rolled sheet<sup>2</sup>. The hot rolling process produces throughout the strip thickness microstructural and textural inhomogeneities, which could have a significant influence on the origin and evolution of  $\{110\}\langle 001\rangle$  secondary grains. A direct relationship between the portion of Goss orientation of hot rolled strip and the final strip was proved<sup>3</sup>.

In this article the relationship between the microstructure and the texture formation within the thickness of a hot rolled strip of Fe-3% Si grain oriented sheets is investigated.

## 2 Experimental

For experimental investigation a hot rolled band from current production of VSŽ (East Slovakian Ironworks) with a thickness 2,0 mm was used. The finishing temperature of the strip was 879°C and the coiling temperature 577°C. The chemical composition (wt.%) of this steel strip was as follows: Si-3,02%, C-0,06%, Al-0,023%, N-0,008%, Mn-0,24%, P-0,009%, S-0,011%.

Metallographic observations and texture measurements were carried out on experimental samples within the thickness of the hot rolled strip by gradual removal of 0,2 mm layers towards the middle of the strip. For microstructure observations an optical microscope and for texture determination a fully automated X-ray goniometer were used. All textures were determined by measuring the four incomplete pole figures  $\{110\}$ ,  $\{112\}$ ,  $\{200\}$  and  $\{103\}$  with  $M\text{O}_{K\alpha 1}$ -radiation in the backreflection mode<sup>4</sup>. In order to avoid the ambiguity of the considered pole figures, the orientation distribution function (ODF) was calculated<sup>5</sup>. An orientation can be presented

by the three eulerian angles  $\Phi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\Phi_2$  in the reduced eulerian space<sup>5,6</sup>, **figure 1**. For interpretation of texture 3 fibres  $\alpha$ ,  $\gamma$  and  $\eta$  were used:

$\alpha$ -fibre: direction  $\langle 110\rangle$  | rolling direction, including components  $\{001\}\langle 110\rangle$ ,  $\{112\}\langle 110\rangle$ ,  $\{111\}\langle 110\rangle$  and  $\{110\}\langle 110\rangle$

$\gamma$ -fibre: direction  $\langle 111\rangle$  | normal direction including components  $\{111\}\langle 110\rangle$  and  $\{111\}\langle 112\rangle$

$\eta$ -fibre: direction  $\langle 100\rangle$  | rolling direction with orientation  $\{001\}\langle 100\rangle$ ,  $\{012\}\langle 100\rangle$  and  $\{011\}\langle 100\rangle$

On the  $\alpha$ - and  $\gamma$ -fibres the most important rolling components are shown. The  $\gamma$ -fibre includes important recrystallization components, especially  $\{111\}\langle 112\rangle$ . The  $\eta$ -fibre contains the shear components, especially the Goss orientation  $\{011\}\langle 001\rangle$ .

## 3 Results and discussion

On the cross section of the hot rolled strip, it was possible to distinguish three different microstructural zones (**figure 2**). At the subsurface layer (I) up to 0,4-0,5 mm in depth a fully recrystallized structure is found with equiaxed grains showing complete recrystallization after the hot rolling. In the next layer a partly recrystallized structure is found (II), a mixture of deformed and of

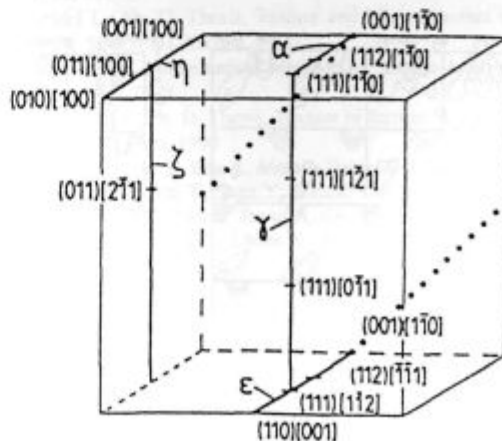
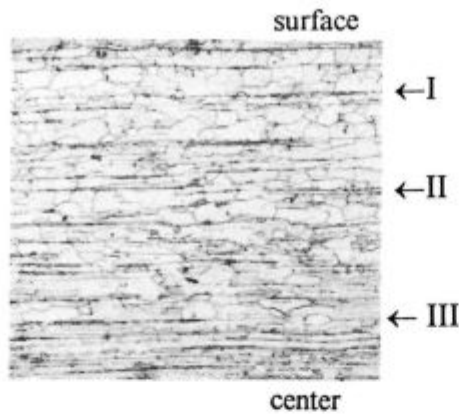


Figure 1: Reduced Eulerian space with some important fibres and orientations

<sup>1</sup> Prof. Peter HORŇÁK  
Hutnícka fakulta TU  
Komenského park 11  
04200 Košice, Slovakia

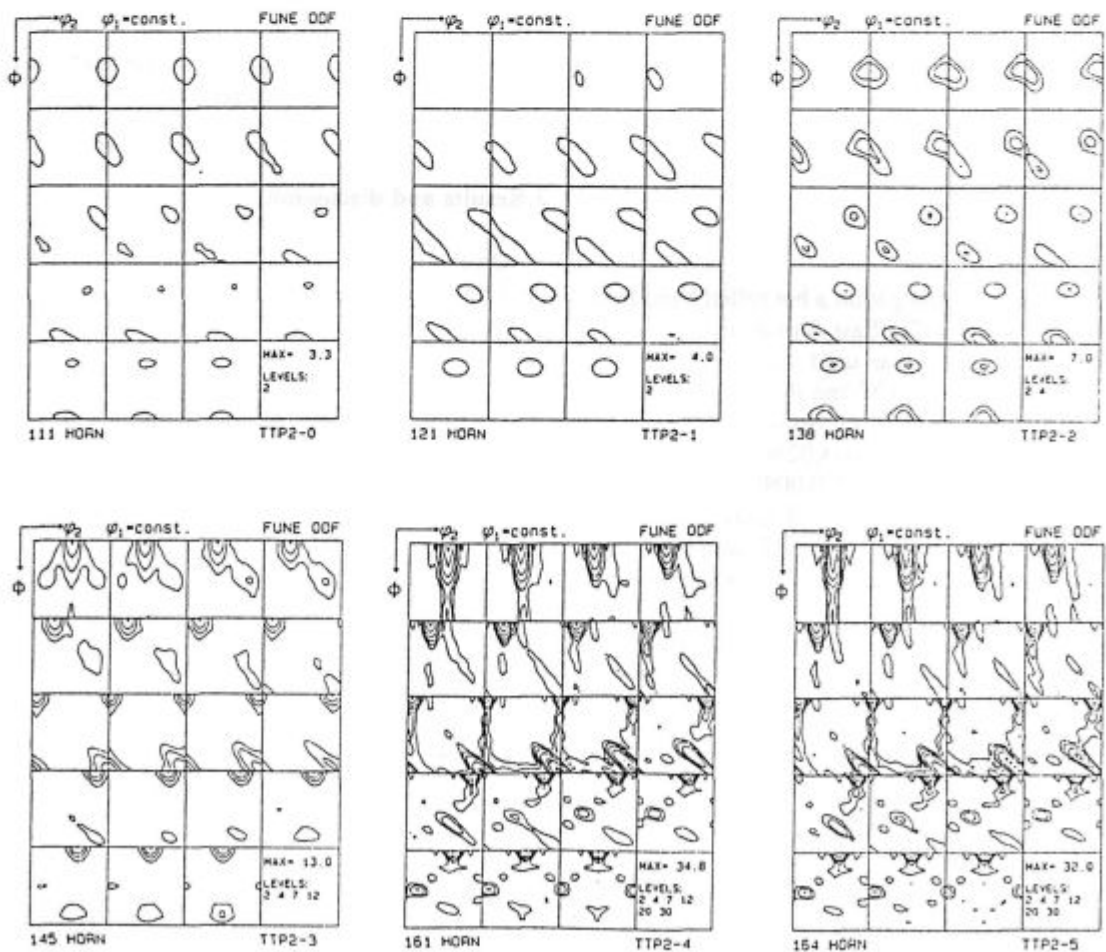


**Figure 2:** The microstructure throughout the thickness of the hot rolled sheet (50 x)

fully recrystallized grains. In the third zone coarse prolonged deformed grains are present (III).

As shown in **figure 3 and 4**, at the strip surface (specimen TTP2-0) the texture is random and only in the  $\eta$ -fibre the maximum of Goss orientation is observed. The presence of this texture was also confirmed in the subsurface layer, specimen TTP2-1. The most intense

Goss texture was found in the specimen TTP2-2 (**figure 4**). This is in good relationship with the presence of the fully recrystallized subsurface layer as shown in **figure 2**. From texture measurements of specimen TTP2-3 is concluded that at this depth expressive changes of texture components prevailed. The Goss texture really disappeared and on  $\alpha$ -fibre the rolling texture  $\{001\}\langle 110 \rangle$  appeared. Microstructural observations reveal in this layer a partly recrystallized ferritic structure. In the specimens TTP2-4 and TTP2-5 (mid layer) it is possible to observe on  $\alpha$ -fibre a further increase of rolling texture intensity, especially the orientation  $\{100\}\langle 110 \rangle$ , which is typical texture component at the cold rolling process. The predominance of the  $\{001\}\langle 110 \rangle$  component in the plain strain deformation texture in the center is explained by the inheritance of  $\{001\}\langle uvw \rangle$  orientations from dendritic grains in the continuous cast steel<sup>7</sup>. In the specimens on  $\gamma$ -fibre a strong orientation  $\{111\}\langle 110 \rangle$  appeared, which is counted between the most stable orientations of cold rolled steels. In the middle of the strip  $\eta$ -fibre is absent. This corresponds very closely with **figure 2**, which shows typical development of rolling microstructure in this layer.



**Figure 3:** The ODF diagrams of the investigated layers

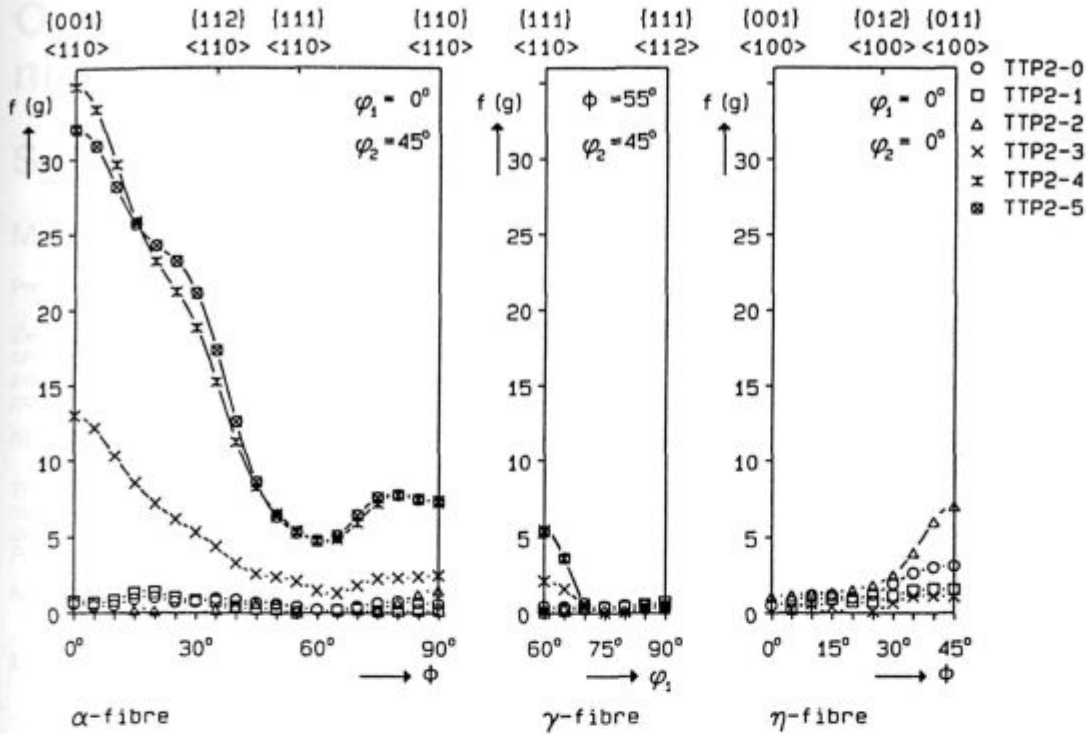


Figure 4:  $\alpha$ -,  $\gamma$ - and  $\eta$ -fiber of the hot rolled band

The formation of texture gradients in hot rolled silicon steels was the subject of several papers<sup>8-10</sup>. From the results it can be shown that the preferred orientation varies from  $\{110\}\langle 001\rangle$  in the subsurface to  $\{001\}\langle 110\rangle$  in the mid plane of the sheets.

Through change of the rolling finishing and the coiling temperature it is possible to change the microstructure throughout a hot strip thickness. In agreement with the above stated changes it is possible to predict the variation of texture parameters of hot strip. The texture development in individual internal layers of a hot strip differs and depends upon the degree of formation of the single layers and the recrystallization process depends upon the distance of the observed layer from the surface of the hot strip.

#### 4 Conclusions

Experimental results allow the following conclusions:

1. The texture of the hot rolled grain oriented strip is very heterogeneous throughout the thickness. In the subsurface layers the Goss texture  $\{110\}\langle 001\rangle$  represents the orientation maximum, which was observed on the

specimen TTP2-2. Further from the surface the Goss texture component disappear and the texture components which are characteristic for cold rolling process increasingly appeared, especially the  $\{001\}\langle 110\rangle$  orientation.

2. The texture development is in close agreement with the microstructure found throughout the thickness of the hot rolled strip. The microstructure varies from fully recrystallised at the surface, through partly recrystallised to the completely deformed at the midlayer.

#### 5 References

- <sup>1</sup> Dunn C. G., Cold Working of Metals, ASM, Cleveland, 1949, 113
- <sup>2</sup> Matsuo M., Sakai T., Suga Y., *Metall. Trans. A*, 17A, 1986, 1313
- <sup>3</sup> Inokuti Y., Maeda C., Ito Y., *Trans. Iron and Steel Inst. Japan*, 23, 1983, 440-49
- <sup>4</sup> Seidel L., Ph. D. Thesis, Texture and Microstructure of High Perm. Fe3% Si, RWTH Aachen, 1990
- <sup>5</sup> Bunge H. J., *Mathematical Methods of Texture Analysis*, Akad. Verlag, Berlin, 1969
- <sup>6</sup> Hölscher M., Ph. D. Thesis, Texture of ferritic Steels, esp. Fe16% Cr, RWTH, Aachen, 1990
- <sup>7</sup> Shimizu Y., Ito Y., Iida Y., *Metall. Trans. A*, 17A, 1986, 1313
- <sup>8</sup> Matsuo M., Sakai T., Suga Y., *Metall. Trans. A*, 17A, 1986, 1313
- <sup>9</sup> Littmann M. F., *Metall. Trans. A*, 6A, 1975, 1041
- <sup>10</sup> Mishra S., Dürman C., Lücke K., *Metall. Trans. A*, 17A, 1986, 1301





# Obdelava površine zlitine FeAl 12,5 z ionskim nitriranjem v pulzirajoči plazmi

## Surfacing of FeAl 12,5 Alloy by Pulsed Plasma Nitriding

M. Torkar<sup>1</sup>, V. Leskovšek, IMT, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Železovi aluminidi imajo, v primerjavi z avstenitnim nerjavnim jeklom, do sedemkrat boljšo odpornost proti oksidaciji pri povišanih temperaturah. Zato predstavljajo perspektiven material za uporabo na številnih področjih, npr. v termoenergetiki, kjer pa mora pogosto imeti material tudi povečano erozijsko odpornost, zaradi delcev, ki jih nosijo s seboj vroči plini. Preizkus ionskega nitriranja površine v pulzirajoči plazmi je pokazal, da je nitriranje izvedljivo in bo tako utrjena zlitina odpornejša tudi proti eroziji.*

*Ključne besede: Fe-aluminid, ionsko nitriranje, trdota nitrirane površine*

*The oxidation resistance of iron-aluminide is about seven times higher in comparison to austenitic stainless steel. Therefore, this material will be perspective for different application, e.g. in thermoenergetics, where erosion resistance of the surface is often demanded, due the particles, travelling with hot gases. Pulsed-plasma nitriding test confirms that the increased hardness of the Fe-aluminide surface will probably increase the resistance of Fe-aluminide to erosion.*

*Key words: Fe-aluminide, ion nitriding, hardness of nitrided surface*

### 1 Uvod in namen raziskave

Fe-, Ni- in Ti-aluminidi so, zaradi posebnih lastnosti, predmet številnih raziskav, širom po svetu. Fe-aluminidi, ki imajo odlično odpornost proti oksidaciji pri povišanih temperaturah, so zato uporabni npr. v termoenergetiki in na drugih področjih, kjer pa je poleg odpornosti proti oksidaciji potrebna tudi odpornost proti eroziji in abraziji.

Pri zgorevanju premogov namreč dimni plini nosijo s seboj tudi delce pepela, ki ob udarcu na površino povzročajo njeno erozijsko obrabo<sup>1</sup>.

Razvoj Fe-aluminidov, ki so razmeroma krhek material<sup>2</sup>, gre v dveh smereh<sup>3,4</sup>; v smeri preizkušanja dodatkov različnih elementov, ki naj bi omogočili nastanek novih drsnih sistemov za povečanje plastičnosti in zmanjšanje krhkosti ter v smeri oplemenitenja površine, s tvorbo tankih nanosov, s plamenskimi ali plazemskimi nanašanjem oziroma z "in situ" sintezo Fe-aluminida na površini konstrukcijskih jekel.

S tanko prevleko Fe-aluminida dobi površina konstrukcijskega dela željeno odpornost proti oksidaciji, hkrati pa osnova obdrži trdnost in žilavost. Z nitriranjem površine pa se zaradi povečanja trdote doseže še povečanje odpornosti na erozijo.

Ionsko nitriranje<sup>5,6</sup> v pulzirajoči plazmi poteka pri temperaturah med 350°C in 660°C, pri čemer lahko vplivamo tudi na sestavo nitridne plasti. Nizke temperature so ugodne, ker material po nitriranju ohrani v jedru izhodne mehanske lastnosti. Poleg tega je postopek prijazen do okolja, je nestrupen in ne povzroča obremenitve delovnega mesta.

Dušik se v plazmi nahaja v atomarni obliki in je zato močno reaktiven. Na očiščeni katodni površini nastajajo z dušikom bogati železovi nitridi.

Pri ionskem nitriranju v plazmi gre za kombinacijo procesa vgradnje in razgradnje.

Že po nekaj minutah se tvori nitridna plast, strm gradient koncentracije pa pospeši difuzijo dušika v notranjost.

Z zagonom nove naprave za ionsko nitriranje v pulzirajoči plazmi, se je odprlo pri nas novo področje raziskav in nove možnosti za oplemenitenje površin različnih kovinskih materialov, ki tvorijo z dušikom nitride.

Preizkusili smo ionsko nitriranje Fe-aluminida v pulzirajoči plazmi, da bi ugotovili, če je tovrstno nitriranje izvedljivo in če bi bilo mogoče nitriran Fe-aluminid uporabiti v primerih, kjer se od materiala zahteva, poleg odpornosti na oksidacijo pri povišanih temperaturah, tudi odpornost na erozijo. Na ta način bi bilo mogoče razširiti področje uporabe tovrstnega materiala na primer v termoenergetiki.

### 2 Eksperimentalni del

Zlitina s sestavo 87,5% Fe in 12,5% Al je bila izdelana v vakuumski indukcijski peči in ulita v palice premera 30 mm. Iz palice so bili izrezani vzorci, ki smo jih ionsko nitrirali v pulzirajoči plazmi, pri različnih pogojih; vendar najdalj 24 ur pri temperaturi 540°C.

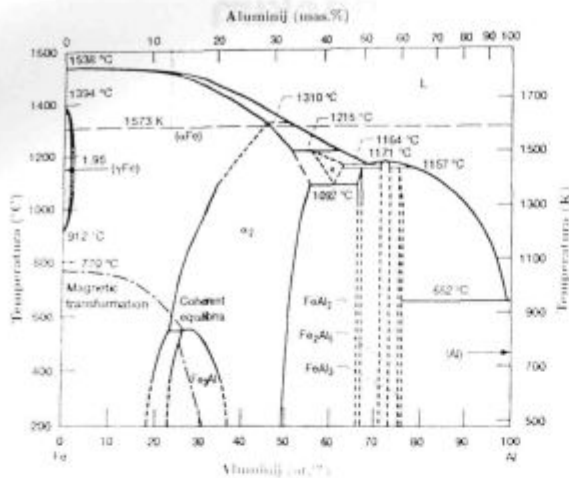
Po ohlaiditvi v peči za ionsko nitriranje smo izvršili metalografske preiskave in izmerili trdoto na površini, v nitrirani plasti in pod nitrirano plastjo.

### 3 Rezultati

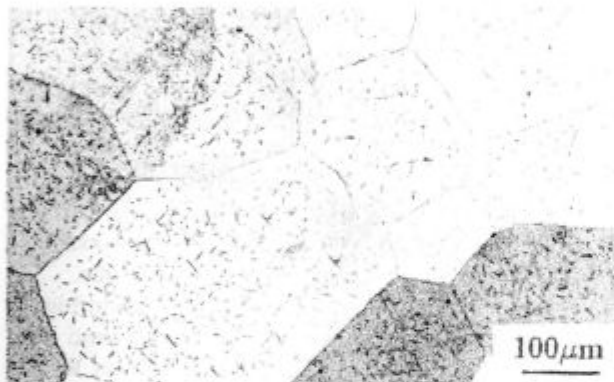
Fe-aluminid je bil ionsko nitriran v pulzirajoči plazmi. Položaj zlitine je prikazan v binarnem diagramu na **sliki 1**, mikrostruktura v litem stanju pa na **sliki 2**.

Dosežena debelina ionsko nitrirane plasti je bila od 25 µm do 300 µm, odvisno od procesnih parametrov.

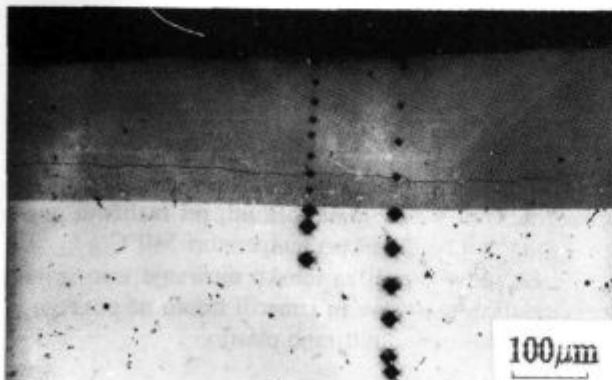
<sup>1</sup> Dr. Matjaž TORKAR, dipl.inž.met.  
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije  
1000 Ljubljana, Lepi pot 11



**Slika 1:** Binarni diagram Fe-Al z vrisanim položajem zlitine  
**Figure 1:** Binary phase diagram Fe-Al with marked position of the alloy

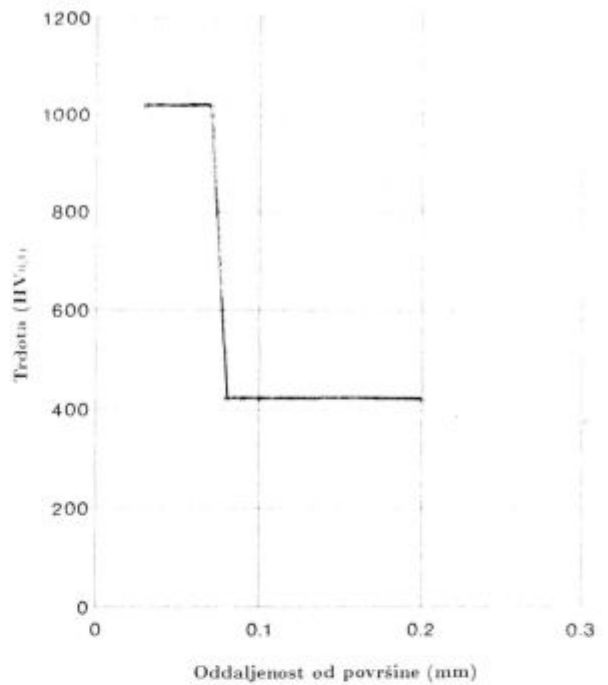


**Slika 2:** Mikrostruktura zlitine v litem stanju. Jedkano z Marblvim jedkalom  
**Figure 2:** Optical micrograph of as cast alloy. Etched with Marble's reagent



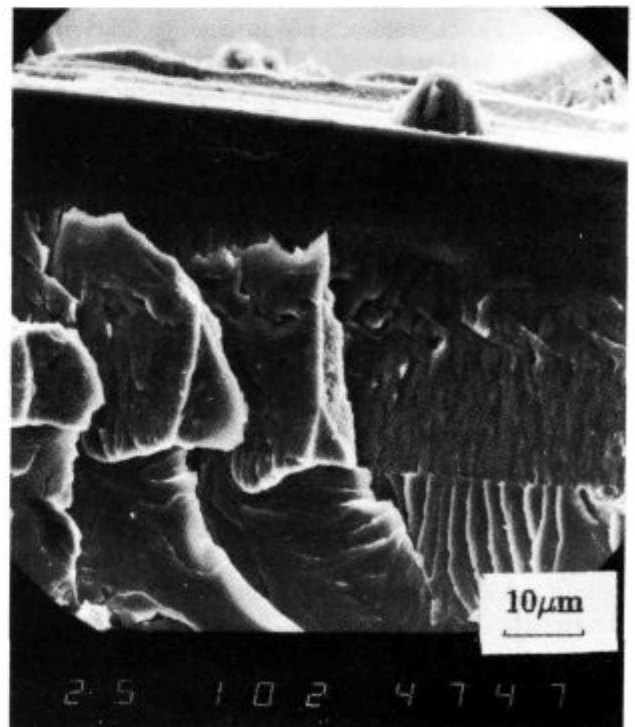
**Slika 3:** Optični posnetek odtisov trdote skozi nitirano plast  
**Figure 3:** Optical micrograph of Vickers' imprints across nitrided layer

Zaradi krhkosti materiala prevelike debeline nitirane plasti niso zaželjene. Trdota osnove je bila okrog 420 HV<sub>0,1</sub>, nitirane plasti pa 1018 HV<sub>0,1</sub>. Zanimivo je, da



**Slika 4:** Trdota HV<sub>0,1</sub> skozi nitirano plast in prehod v osnovo  
**Figure 4:** Hardness HV<sub>0,1</sub> through nitrided layer and in the matrix

merjenje trdote na prečnem prerezu nitrirane plasti ne pokaže gradienta trdote skozi plast (**slika 3 in 4**), trdota pa se na prehodu v osnovni material skokovito zmanjša. Iz stališča uporabnih lastnosti tak skokovit prehod ni



**Slika 5:** SEM posnetek preloma nitrirane plasti in osnovnega materiala  
**Figure 5:** SEM micrograph of fracture surface of nitrided layer and base material

ugoden, ker lahko povzroči kopičenje napetosti na prehodu.

Prelom nitrirane plasti in osnove je krhek. Propagacija razpoke se ustavi na meji z osnovo in se ponovno prične v osnovi, kar kaže na razliko v lomni žilavosti nitrirane plasti in osnove (slika 5).

Za Fe-aluminide je značilno, da so krhki in zato manj primerni za izdelavo nosilnih konstrukcijskih elementov. Material ima dobro odpornost proti oksidaciji pri povišanih temperaturah, povečanje trdote površine pa naj bi ugodno vplivalo tudi na povečanje odpornosti proti eroziji.

#### 4 Sklepi

Raziskava je pokazala, da je ionsko nitriranje intermetalne zlitine (87,5% Fe, 12,5% Al) izvedljivo.

Z izbiro procesnih parametrov je mogoče vplivati na debelino nitrirane plasti.

Visoka trdota nitrirane plasti na površini kaže nove možnosti uporabe tovrstnih zlitin za strojne dele, ki so poleg oksidacije pri povišanih temperaturah, izpo-

stavljene tudi eroziji, na primer v termoenergetskih napravah.

#### 5 Zahvala

Zahvaljujemo se Ministrstvu za znanost in tehnologijo Slovenije, ki je financiralo to raziskavo.

#### 6 Literatura

- <sup>1</sup>D. J. Stephenson and J. R. Nicholls: Modelling erosive wear, *Corrosion Science*, 35, 1993, 5-8, 1015
- <sup>2</sup>G. Sauthoff: Creep of intermetallics, *Mat. Sci. and Technol.*, 8, 1992, 363
- <sup>3</sup>U. Prakash, R. A. Buckley and H. Jones: Effect of molybdenum substitution on crystal structure of ordered Fe-Al alloys, *Mat. Sci. and Technol.*, 9, 1993, 16
- <sup>4</sup>C. Hu and T. N. Baker: Microstructure of Al-Fe alloys sintered via in situ microfusion process, *Mat. Sci. and Technol.*, 9, 1993, 48
- <sup>5</sup>H. Hornberg: Glimm-Nitrieren: ein Verfahren zum Nitrieren von Stahloberflächen mit Hilfe einer Glimmentladung, *Härtere Tech. Mit.*, 17, 1962, 2, 82
- <sup>6</sup>R. Chaterjee-Fischer: Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen, Expert Verlag, Sindelfingen, 1986, 125



## NITRIRANJE V PULZIRAJOČI PLAZMI

Nitriranje v pulzirajoči plazmi je najsodobnejši postopek firme **METAPLAS IONON**, imenovan **IONIT**. Izpolnjuje vse zahteve, ki so povezane z utrjevanjem površin orodij in strojnih delov ter je okolju prijazen. Mikroprocesorsko krmiljenje omogoča avtomatsko vodenje procesa difuzije dušika z ionskim obstreljevanjem površin v vakuumu. Orodja ali strojne dele, ki jih nitriramo, pritrdimo na posebno ogrodje, ali pa jih naložimo na osnovno ploščo komore. V vakuumskem sistemu najprej dosežemo programiran vakuum, temu sledi vpuščanje dušika in konvekcijsko segrevanje orodij ali strojnih delov na temperaturo, ki je 30°C nižja od temperature nitriranja. Postopek nitriranja v pulzirajoči plazmi poteka v vakuumu pri tlakih  $10^{-1}$  do  $10^{-2}$  mbar. V komoro običajno dovajamo zmes vodika in dušika, orodja ali strojni deli pa so priključeni na nekaj kV negativno enosmerno pulzirajočo napetost, ki povzroči ionizacijo plinske mešanice, tako da lahko poteka željena kemotermična obdelava. Ionizirano plinsko mešanico imenujemo plazma. Ioni z visoko energijo omogočajo v plazmi potek fizikalnih in kemičnih reakcij, ki bi sicer zahtevale višje temperature na površini orodij ali strojnih delov. Okrog orodij ali strojnih delov se na ta način ustvari tlenje v plazmi in pri gostoti toka 0,5 do 1,5 mA/cm<sup>2</sup> se ti segrejejo do temperature nitriranja. V takih razmerah se orodja ali strojni deli nitrirajo od 1 do 24 ur odvisno od velikosti, njihove mase in željene globine nitriranja. Dobljena spojinska plast  $\gamma'$  ali  $\epsilon$  je debela od 2 do 10  $\mu$ m, difuzijska plast pa seže od 0,03 do 0,8 mm globoko. Dosežena trdota na površini je 750 do 1250 HV, odvisno od materiala. Postopek **NITRIRANJA V PULZIRAJOČI PLAZMI**, je posebej prirejen za potrebe **IMT** in omogoča, da ostane temperatura orodij oziroma strojnih delov taka, da njihova jedra ohranijo tudi po nitriranju svoje prejšnje mehanske lastnosti. S spremembo parametrov postopka pa lahko uravnavamo tudi hrapavost nitrirane površine.

### ZNAČILNOSTI POSTOPKA:

- \* NITRIRANJE LEGIRANIH JEKEL, LITIN, PRAHOV IN LAHKIH KOVIN
- \* NADZOROVANA RAST NITRIDNIH PLASTI, KI SO TRDE IN ŠE DUKTILNE
- \* ŠIROKO OBMOČJE TEMPERATUR NITRIRANJA: 400÷900°C
- \* KRATEK ČAS SEGREVANJA DO TEMPERATURE NITRIRANJA
- \* UČINKOVITO IONSKO JEDKANJE VISOKO LEGIRANIH JEKEL
- \* DELNO NITRIRANJE ORODIJ ALI STROJNIH DELOV
- \* ZANEMARLJIVE DIMENZIJSKE SPREMEMBE, VISOKA STOPNJA PONOVLJIVOSTI
- \* NI POTREBNA DRAGA KONČNA MEHANSKA OBDELAVA
- \* POSAMEZNI MATERIALOM PRIREJEN TEMPERATURNI PROGRAM PEČI
- \* UPORABNOST ZA POSAMEZNE IN SERIJSKE IZDELKE
- \* NALAGANJE NA OSNOVNO PLOŠČO KOMORE ALI OGRODJE
- \* OKOLJU PRIJAZEN IN ENERGIJSKO VARČEN POSTOPEK

### DIMENZIJI KOMORE:

Premer x višina: 600 x 1000 mm

Največja masa vložka: 400 kg.

**IMT - CVT & KTO**

Lepi pot 11

1000 Ljubljana, Slovenija

# Razvoj postopkov izdelave Al/SiC kompozitov

## The Development of Manufacturing Procedures of Al/SiC Composites

B. Šuštaršič<sup>1</sup>, IMT Ljubljana  
V. Kevorkijan, Tehniška fakulteta Maribor  
J. Lamut, Naravoslovno tehniška fakulteta Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Al/SiC kompoziti predstavljajo sodobne materiale, katerih bodočnost je nesporna, zaradi mnogih dobrih lastnosti, ki so primerljive tudi z nekaterimi Ti zlitinami. Trenutno je njihova uporaba še vedno omejena na letalsko industrijo in vojaške tehnologije. Pričakuje pa se, da bo v nekaj letih razvoj in komercializacija teh materialov napredovala do te mere, da bodo pričeli ti materiali prodirati tudi na druga področja. Tu imamo v mislih vse vrste transportnih vozil in predvsem avtomobilsko industrijo. Izdelava Al/SiC kompozitov je možna na več načinov: z umešavanjem relativno grobih delcev ojačitvene faze (SiC) v raztaljeno osnovo (talino Al zlitine), z infiltracijo keramičnih predoblikovancev in postopki metalurgije prahov. V okviru temeljnega projekta, ki ga financira MZT Republike Slovenije, smo v preteklem letu pričeli spoznavati to vrsto materialov in osvajati postopke njihove izdelave. Izdelali smo reaktor za umešavanje delcev v talino in pričeli praktične preizkuse izdelave kompozitov. Za primerjavo tega postopka in dosegljivih lastnosti smo izdelali tudi kompozite s postopkom metalurgije prahov. Predstavljeno je opravljeno razvojno raziskovalno delo s poudarkom na doseženih rezultatih in opisu težav, na katere smo naleteli pri reševanju povečanja omočljivosti ojačitvene faze, doseganju njene enakomerne porazdelitve v kovinski osnovi ter zmanjšanju neželenih reakcij med delci in matriksom.*

*Ključne besede: kompoziti s kovinsko osnovo, diskontinuirno ojačani Al/SiC kompoziti, postopki izdelave, lastnosti*

*Continuously and discontinuously reinforced Al/SiC metal matrix composites (MMCs) are promising modern materials because of their excellent properties, which can be compared with some Ti alloys. Currently, the applicability of MMCs is still limited to the military and the aerospace industry. However, in the near future, penetration of these materials can be expected in the field of civilian applications, such as: the auto industry, parts production for domestic appliances and computers, as well as sports and leisure equipment. There are several ways of manufacturing of semi-finished products for the auto industry. There is, consequently, strong interest in any new materials which would increase the competitiveness of Slovene manufacturers. This has been an important factor for the recent decision of IMT, Ljubljana and the University of Maribor, supported by the local Al industry and the Slovenian government, to start developing their own technologies for the preparation of Al-based MMCs. These technologies combine "conventional" melting procedures (liquid-state processes: melt stirring, infiltration techniques, etc.) and powder metallurgy routes. This article gives an outline of our preliminary work in the preparation of Al/SiC MMCs, in particular, the obtained results, as well as a description of the problems relating to poor wettability of reinforcement, non-uniform distribution of reinforcement and phase reactions at the interface reinforcement/metal matrix.*

*Key words: metal matrix composites, discontinuously reinforced Al/SiC MMCs, preparation procedures, properties*

### 1 Uvod

Razvoj kontinuirno in diskontinuirno ojačnih kompozitov s kovinsko (predvsem Al, Mg in Ti) osnovo (angl.: MMCs - Metallic Matrix Composites) je v zadnjem času precej napredoval. Zato so se poleg že tradicionalnih uporabnikov MMCs (letalska industrija, vojska) pojavili novi potencialni uporabniki. Možnosti za uporabo teh vrst materialov so predvsem v avtomobilski industriji<sup>1</sup>, industriji računalnikov, beli tehniki in industriji športnih rekvizitov (teniški loparji, palice za golf, ogrodja in platišča gorskih koles itd.)<sup>2-4</sup>. Vzrok za povečano zanimanje za te vrste materialov na omenjenih področjih je sprememba pogojev gospodarjenja (zmanjšanje vojaških arsenalov, odpiranje Vzhodnega bloka, svobodno tržišče) in zato usmerjanje proizvajalcev teh materialov k netradicionalnim uporabnikom. Izdevalci kompozitov zato v zadnjem času vse bolj seznanjajo potencialne uporabnike z najnovejšimi dosežki,

novimi kompozitnimi materiali in možnostmi njihove uporabe v civilne namene. Dodaten zagon pomeni tudi spoznanje, da so možnosti za bistveno izboljšanje lastnosti konvencionalnih kovinski materialov (zlitin) že precej omejene. Postopki izdelave MMCs so bili do nedavnega zelo zahtevni in zato zelo dragi. Z razvojem novih, boljših ter enostavnejših in zato cenejših postopkov izdelave keramičnih materialov, ki rabijo kot ojačitvena faza (predvsem kratkih in dolgih vlaken)<sup>5</sup>, kakor tudi postopkov izdelave samih kompozitov z za civilne uporabnike zanimivimi lastnostmi pa se prodor njihove uporabe še pospešuje. S povečanjem uporabe kompozitov lahko seveda pričakujemo še nadaljnje izboljšanje obstoječih postopkov izdelave kompozitov, razvoj novih postopkov in materialov ter tako še nadaljnje znižanje cen kompozitov, kakor tudi povečanje obsega njihove uporabe.

Kontinuirno ojačani (z dolgimi vlakni, angl.: long fibres or filaments and multifilaments) kompoziti imajo v primerjavi z diskontinuirno ojačanimi boljše, vendar anizotropne lastnosti. Diskontinuirno ojačani kompoziti pa so cenovno ugodnejši, saj so surovine za njihovo izde-

<sup>1</sup> Mag. Borivoj ŠUŠTARŠIČ, dipl.inž.  
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije  
1000 Ljubljana, Lepi pot 11

lavo cenejše in tudi postopki izdelave kompozitov so enostavnejši. Ker so predmet našega dela predvsem diskontinuirno ojačani Al/SiC kompoziti (DR Al/SiC MMCs), se bomo v nadaljevanju omejili le nanje. Ojačanje kovinske osnove s keramičnimi delci prispeva k zmanjšanju toplotnega razteznostnega koeficienta, povečanju modula elastičnosti, povečanju kemijske in toplotne stabilnosti ter odpornosti proti obrabi. Prednost teh materialov je tudi v tem, da so lahki (tistih s kovinsko osnovo izdelano iz Mg, Al in Ti zlitin) in da lahko s pravilno izbiro tako kovinske osnove, kot tudi vrste in deleža ojačitvene faze oblikujemo material po željah kupca oziroma uporabnika. Kljub vsemu moramo poudariti, da Al/SiC MMCs niso idealen material. Imajo še vrsto pomanjkljivosti (slaba duktilnost in žilavost, težave z recikliranjem). Vendar lahko upravičeno pričakujemo, da bodo te pomanjkljivosti z nadaljnjim razvojem postopkov izdelave zmanjšane na najmanjšo možno mero. Najpogosteje tudi komercialno dostopni DR MMCs z Al osnovo so kompoziti, ki so ojačani z oksidi (predvsem  $Al_2O_3$  delci, ploščicami ali kratkimi vlakni oziroma kosmiči - angl.: whiskers). Pri nas pa smo se odločili osvojiti, na osnovi lastnega in preko tuje literature dostopnega znanja, tehnologijo izdelave DR Al/SiC MMCs, ojačanih z različnim deležem in vrstami SiC (delci, ploščice, vlakna), ter pretehtati možnosti njihove uporabe. Zanima nas tudi, ali je možno dražje vrste SiC (kratka vlakna) vsaj delno nadomestiti s cenenimi SiC delci in ugotoviti kakšne so lastnosti kompozitov, ki imajo vgrajene različne deleže in kombinacije ojačitvene faze z različno morfologijo.

DR MMCs se lahko izdeluje na več načinov<sup>1,4,6,7</sup>. Najaktualnejši je vsekakor postopek neposrednega umešavanja ojačitvene faze v kovinsko talino (angl.: melt stirring). Na ta način izdelane ingote kompozita je možno ponovno staliti in jih na konvencionalnih tlačnih strojih za litje Al, ob modificiranem postopku, ulivati velikoserijsko v izdelke zahtevnih oblik. Vendar se pri tem postopku srečamo s številnimi, zaenkrat še ne v celoti rešenimi problemi, kot so: slaba omočljivost keramike s tekočo kovino, reakcije na fazni meji, neenakomerna porazdelitev ojačitvene faze v kovinski osnovi in omejene možnosti glede vnosa zadostnega deleža čim manjših delcev ojačitvene faze. Omočljivost, na primer, lahko sicer povečamo na različne načine<sup>8</sup>: z dodatki v kovinsko osnovo (Mg, Si, Ti, Pb, Bi itd.), z zaščitno atmosfero oziroma vakuumom in dvigom temperature v reaktorski posodi, specialno konstruiranimi mešali, oplasčenjem ojačitvene faze (Ni, Cu itd.), kar pa vse oteži in predvsem podraži postopek in zmanjša njegovo konkurenčno sposobnost. Do sedaj, razen ameriškega podjetja Duralcan (Div. Alcan Aluminium Corp., San Diego, Calif.)<sup>9-13</sup>, še nihče ni razvil komercialnega postopka te vrste. Tudi ta postopek omogoča zaenkrat izdelavo kompozitov z največjo vsebnostjo do 20 vol. %, relativno grobih (cca 20  $\mu m$ ) in neenakomerno porazdeljenih SiC delcev v kovinski osnovi (zlitine Al-Si s 7 do 10 % Si, na primer zlitine tipa A356,

A357, A380). Postopek, ki naj bi omogočal vmešavanje večje količine delcev ojačitvene faze (do 25 vol. %) je takoimenovani compocasting (v literaturi znan tudi kot rheocasting) postopek<sup>4</sup>. Tu vmešavajo delce ojačitvene faze v kovino, ki se nahaja v testastem stanju. Mnogo bolj obetavni so postopki infiltracije (pod tlakom, v vakuumu, tudi angl.: squeeze casting) raztaljene kovine v keramični predoblikovanec (angl.: preform). Postopki so primerni za izdelavo kompozitov z visokim deležem ojačitvene faze (do 50 vol. %  $Al_2O_3$  ali SiC kratkih vlaken). Postopek te vrste je že uporabljen za izdelavo visoko obremenjenih delov avtomobilskega dieselskega motorja (ojnice, obroči, bati)<sup>1,4,14</sup>. Kljub vsemu se zdi, da so še najbolj široko uporabni in univerzalni postopki za izdelavo kompozitov postopki metalurgije prahov. Tu se ne srečujemo s problemom omočljivosti, izbiramo lahko skoraj poljubni delež, vrsto in velikost ojačitvene faze ter kovinske osnove. Zaradi tega, ker potekajo PM postopki pod temperaturo tališča kovinske osnove, tudi niso tako močno prisotni problemi reakcij na faznih mejah. Vendar se tudi tu srečujemo z nekaterimi problemi in omejitvami (aglomeracija drobnih submikronskih SiC delcev ali kratkih vlaken, komplicirane oblike - težka predelovalnost in obdelovalnost kompozitov, poškodbe vlaken med vročo deformacijo, zagotovitev kontakta med oksidiranimi delci kovinskega prahu in vlakni itd.)<sup>15,16</sup>.

Kljub svoji majhnosti ima Slovenija močno primarno proizvodnjo čistega, kakor tudi predelovalno industrijo Al in Al zlitin ob istočasno tradicionalni in razvijajoči se industriji avtomobilskih delov za zahtevna tuja (predvsem zahodnoevropska) tržišča. Zato se tudi pri nas vse več razmišlja o osvajanju novih vrst materialov in povečanju konkurenčne sposobnosti naših proizvajalcev. Na IMT Ljubljana smo zato ob sodelovanju drugih RR organizacij (Univerzi v Ljubljani in Mariboru, IJS), podpri industrije in MZT pričeli osvajati tehnologije izdelave Al/SiC kompozitov, tako po postopkih talilniške metalurgije (umešavanje ojačitvene faze v raztaljeno kovino, infiltracija keramičnih predoblik), kot tudi po postopkih metalurgije prahov. Za začetek smo se v okviru temeljnega projekta MZT z naslovom: Priprava in študij lastnosti diskontinuirno ojačanih Al/SiC kompozitov s kovinsko osnovo, dodobra teoretično in praktično spoznali z zahtevnostmi priprave in lastnostmi teh materialov. Pripravljen pa je tudi že projekt aplikativnega raziskovanja z naslovom: Razvoj postopka izdelave profilov iz Al/SiC kompozitov z vročo ekstruzijo, ki naj bi predstavljal nadgradnjo temeljnega projekta. Ta bi omogočal zainteresiranemu porabniku (Impol, Slovenska Bistrica) počasno osvajanje izdelave teh materialov in prenos pridobljenega znanja v prakso.

V pričujočem prispevku je predstavljeno opravljeno začetno delo pri pripravi DR Al/SiC kompozitov. Delo predstavlja predvsem opis priprave kompozitov s postopki talilniške metalurgije in pripravo PM surovcev z različno vsebnostjo in morfologijo SiC, primernih za popolno zgostitev z vročim stiskanjem ali vročo ekstruzijo. Poudarek je na doseženih rezultatih in opisu težav,

na katere smo naleteli pri reševanju povečanja omočljivosti ojačitvene faze, doseganju njene enakomerne porazdelitve v kovinski osnovi ter zmanjšanju neželenih reakcij med delci in matriksom.

## 2 Eksperimentalno delo

### 2.1 Priprava DR PM Al/SiC MMCs

DR PM Al/SiC MMCs smo pripravljali iz treh vrst Al prahov: zračno atomiziranega (Al 99,5%, Exoterm Kranj), atomiziranega v zaščitnem (Ar) plinu (Al zlitina ASTM 6061, Imperial College, Anglija) in vodno atomiziranega prahu (Al zlitina ASTM 6061, IMT Ljubljana). Sledilo je 30 minutno suho mešanje izbranih vrst Al prahov z različnim deležem (10 do 30 vol.%) in različno velikostjo ter morfologijo SiC delcev (kratka vlakna, ploščice, delci). O osnovnih lastnostih SiC, ki je bil izbran kot ojačitvena faza, smo že poročali<sup>7</sup>.

Vse izbrane in uporabljene Al prahove, kakor tudi SiC materiale smo pregledali na optičnem in vrstičnem elektronskem mikroskopu (SEM). Izdelali smo standardne sejalne analize, kakor tudi analize velikostne porazdelitve delcev z laserskim granulometrom (Silas Alcatel granulometer HR 850) Al prahov. Tako smo lahko določili velikostne porazdelitve delcev, povprečne velikosti delcev in specifične površine uporabljenih materialov. Ti parametri so osnovni pokazatelji uporabnosti izbranih materialov za izdelavo kompozitov.

Konsolidacijo oziroma zgoščevanje mešanic smo izvedli s hladnim izostatskim stiskanjem (CIP) v gumijastih modelih dveh velikosti ( $\phi$  35 x 120 mm, primernih za nadaljnje zgoščevanje z vročim stiskanjem in  $\phi$  70 x 120 mm, primernih za nadaljnje zgoščevanje z vročim ekstrudiranjem). Manjše surovce smo pripravljali v dveh fazah (na 100 t hidravlični stiskalnici, IJS pri tlakih 350 MPa in 750 MPa). Na manjših surovcih smo že tudi pričeli s preliminarnimi preizkusi vročega stiskanja v grafitnem orodju pri temperaturah 10-50°C pod tališčem Al osnove (30 minut pri tlaku max. 50 MPa). Večje surovce smo pripravljali pri tlaku = 370 MPa na CIP stiskalnici Autoclave Engineers tip IP-4-22-60(S). Enakomerno nasutje pred CIP stiskanjem smo dosegli z rahlim stresanjem gumijastih modelov, napolnjenih s pripravljenimi mešanicami Al prahov in SiC.

Pri pripravi kompozitov so se pojavljale težave (slaba trdnost surovcev), predvsem pri pripravi vzorcev z večjo vsebnostjo ojačitvene faze (30 vol.% vlaken) in pri plinsko atomiziranem prahu (delci kroglične oblike - slaba stisljivost).

Izdelane CIP surovce in prve vroče stisnjene PM Al/SiC smo pregledali na optičnem in SEM mikroskopu. V teku je končna priprava večjih CIP surovcev za zgoščevanje z vročo ekstruzijo (priprava Al kontejnerjev, ki preprečujejo preveliko obrabo ekstruzijskega orodja). Rezultati zgoščevanja z vročo ekstruzijo in dosežene lastnosti kompozitov bodo zato objavljeni kasneje.

Pripravljene kompoziti bodo po vročem zgoščevanju tudi osnova za študij dogajanj na fazni meji keramika/kovinska osnova v povezavi z lastnostmi izdelanih kompozitov ter v odvisnosti od izbrane morfologije ojačitvene faze in vrste kovinske osnove. Teoretična gostota Al/SiC kompozitov je v povprečju 2,76 g/cm<sup>3</sup> (odvisno od vrste zlitine in deleža ojačitvene faze). S CIP postopkom smo dosegli od 80 do 95% zgostitvev, kar je zadovoljivo za to vrsto postopka.

### 2.2 Priprava DR Al/SiC MMCs s postopki umešavanja ojačitvene faze

V okviru priprave Al/SiC kompozitov z umešavanjem ojačitvene faze v raztaljeno kovinsko osnovo smo izdelali eksperimentalni reaktor. Na obstoječi induktivni talilni sistem smo dogradili mešalo z zvezno regulacijo vrtljajev. Preiskuse umešavanja smo izvajali z dvema geometrijama mešal: paličastim mešalom (kot pri atritorskem mlinu) in dvojnimi zaprtim mešalom (kot mešalo za smetano - mikser). Mešala so bila izdelana iz nerjavečega jekla in prevlečena z grafitno mastjo. Ugotovili smo, da bo v prihodnosti potrebno izdelati SiC, ali pa s tanko plastjo keramike (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) prevlečena mešala, saj se pri daljšem delu z mešalom pri delovnih temperaturah med 700 in 1000°C, mešalo raztaplja v raztaljeni kovini. Doziranje ojačitvene faze smo zaenkrat izvajali ročno v vrtinec taline. Izvedli smo tudi preizkus z direktnim vpihovanjem SiC delcev v talino, vendar je zaradi majhne količine taline (= 3 kg) oziroma majhne višine (globine) = 25 cm visoke kopeli brizganje taline preko grafitnega lonca preveliko in zato, kljub zaščiti, prenevarno. Pri tlakih, ki so potrebni za te vrste preizkusov bi zato potrebovali mnogo globji talilni lonec. Preiskuse smo izvajali neposredno na zraku in pri prepihanju taline z zaščitnim plinom. Pokazalo se je, da bi bilo potrebno imeti zaprto izvedbo reaktorja za delo v zaščitni atmosferi ali še bolje v vakuumu, saj že najmanjša prisotnost nastalih oksidov drastično zmanjšuje kot omakanja med Al in SiC ter tako zavre skoraj v celoti vnos ojačitvene faze v kovinsko kopel. Moti tudi turbulenca, ki je posledica induktivnega ogrevanja. Tako mislimo, da bi bil za takšno delo primernejši električni uporovni ogrevalni sistem, pri katerem je lažji tudi nadzor in vzdrževanje konstantne temperature kovinske kopeli.

V reaktorju smo izvajali tako preiskuse vmešavanja nad tališčem zlitin, kot tudi v tako imenovanem testastem stanju, ki pa ni uspelo, verjetno zaradi težav z vzdrževanjem konstantne temperature v ozkem temperaturnem intervalu.

Za preizkuse smo izbrali tehnično čisti Al, Al-12Si (silumin), Al-Mg-Si-Cu-Cr (ASTM 6061), Al-Fe (5-10 mas.%) in Al, ki smo mu v talino dodajali Cu, Mg oziroma Si. Še najbolj zadovoljive rezultate je dalo vmešavanje 60  $\mu$ m ploščic in delno tudi drobnih (= 1 in 5-10  $\mu$ m) delcev SiC v silumin. S postopkom umešavanja v tekočem stanju smo pripravili tako že prve materiale.

Izvedena je osnovna mikrostrukturalna karakterizacija pripravljenih kompozitov na optičnem in SEM mikroskopu ter določena porazdelitev osnovnih kemičnih elementov na elektronskem mikroanalizatorju.

### 3 Rezultati in diskusija

#### 3.1 DR Al/SiC kompoziti, pripravljani po postopkih metalurgije prahov

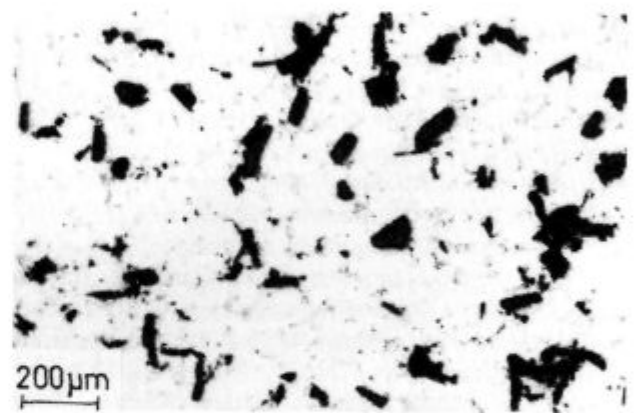
Preiskave na optičnem in SEM mikroskopu so pokazale, da ima plinsko atomizirani prah Al zlitine Al 6061 pravilno oblikovane kroglične delce, ki so na površini le rahlo oksidirani ( $\leq 0,05\%$  O<sub>2</sub>). Sejalna analiza tega prahu je pokazala, da ima prah dvogrbo (bimodalno) velikostno porazdelitev delcev ( $D_{50} \approx 32 \mu\text{m}$  in  $S \approx 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Zaradi pravilne oblike delcev je stisljivost tega prahu zelo slaba. Tako se je pokazalo, da je ta prah manj primeren za zgoščevanje s CIP. Vodno atomizirani prah Al zlitine 6061 ima nepravilno oblikovane, na površini močno oksidirane delce ( $\geq 1\%$  O<sub>2</sub>). Velikostna porazdelitev delcev tega prahu je tudi bimodalna. Za zgoščevanje s CIP smo uporabili samo frakcije prahu pod  $125 \mu\text{m}$  ( $D_{50} \approx 40 \mu\text{m}$ ). Zaradi značilne morfologije, ki jo ima vodno atomizirani prah, je le ta primeren za zgoščevanje s CIP in izdelani CIP surovci imajo dobro zeleno (surovo) trdnost. Vendar pa se pri površinsko oksidiranih prahovih vedno pojavi problem trdnega (intimnega kovinskega) stika med posameznimi delci zaradi česar so lahko tudi končne lastnosti izdelanega kompozita slabe. Zračno atomiziran prah 99,5% Al ima nepravilno oblikovane (kapljičaste/vlaknaste), na površini srednje oksidirane delce ( $\leq 0,2\%$  O<sub>2</sub>). Za pripravo CIP surovcev smo uporabili samo frakcije pod  $150 \mu\text{m}$  ( $D_{50} = 85 \mu\text{m}$ ). CIP surovci, izdelani iz tega prahu, imajo zadovoljivo trdnost, vendar samo pri vsebnosti SiC delcev do 20 vol.%.

Pri metalografskem pregledu prahu  $\beta$  SiC, uporabljenem za pripravo kompozitov, smo opazili prisotnost skupkov (aglomeratov), drobnih ( $\leq 0,5 \mu\text{m}$ ) delcev. Podobno je metalografski pregled heksagonalnih ploščic  $\alpha$  SiC pokazal neko vsebnost nepravilno oblikovanih ploščic, kakor tudi manjših delcev. Podobno smo pri uporabljenih viskerjih  $\beta$  SiC opazili neko vsebnost aglomeratov, ki lahko drastično poslabšajo končne lastnosti kompozita<sup>5</sup>. Dobro je namreč znano, da so mehanske lastnosti kompozita pri dani morfologiji in vsebnosti ojačitvene faze predvsem odvisne od velikosti delcev ojačitvene faze. Zato izbrane ploščice in grobi SiC prah, izdelan v tovarni dušika Ruše, nista najprimernejša materiala za izdelavo visoko kakovostnih Al/SiC kompozitov.

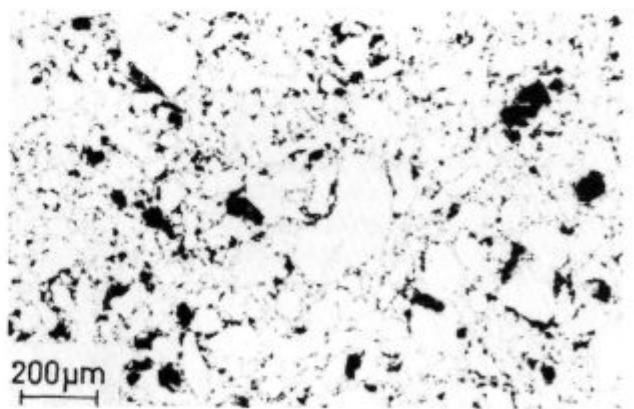
Metalografske preiskave CIP surovcev in vzorcev, zgoščenih z vročim stiskanjem, kažejo, da smo relativno enakomerno porazdelitev ojačitvene faze dosegli samo pri mešanich, ki so vsebovale večje SiC ploščice (glej sliko 1) in večje SiC delce. Pri mešanich, kjer smo uporabili finejše prahove ali viskerje pa smo ugotovili

neenakomerno porazdelitev ojačitvene faze v kovinski osnovi z velikimi aglomerati. Zato lahko ocenjujemo, da je suho mešanje za pripravo takšnih mešanic oziroma MMCs neprimeren postopek, saj je osnovna zahteva za dober kompozit enakomerna porazdelitev čim finejše ojačitvene faze v kovinski osnovi. Možni razlogi za aglomeracijo SiC so geometrijske narave (velikostne razlike med Al in SiC delci - **slika 2**) in elektrostatični naboji delcev. V prihodnosti bomo morali zato za pripravo te vrste kompozitov uporabiti posebne deaglomeracijske metode (uporaba polarnih topil, itd.)<sup>15-17</sup>, kakor tudi poskrbeti za čim ožjo velikostno porazdelitev drobnega Al prahu in SiC (moko mešanje/mletje).

V okviru sodelovanja z inštitutom za materiale (Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik) pri Tehniški univerzi v Clausthalu, Nemčija smo pridobili tudi dragocen vzorec pri njih ekstrudiranega PM Al/SiC kompozita s približno 20 vol.% SiC (Al zlitina AA2014+T6), ki nam bo rabil za primerjavo z našimi materiali. Vzorec smo pregledali na metalografskem in vrstičnem elektronskem mikroskopu ter analizirali z elektronskim

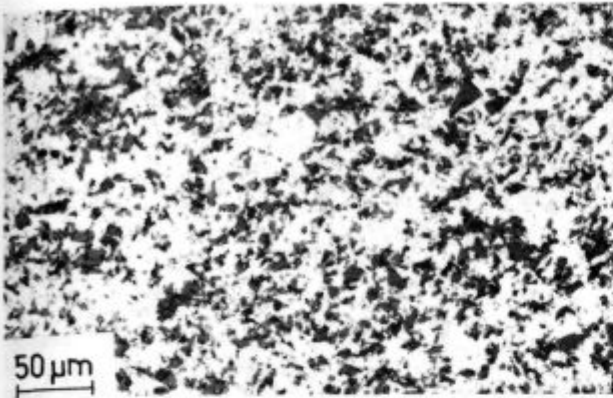


**Slika 1:** Posnetek na optičnem mikroskopu vroče stisnjene PM Al/SiC MMCs, ki vsebuje 20 vol.% SiC ploščic  
**Figure 1:** Optical micrograph of hot pressed PM Al/SiC MMCs containing 20 vol.% of SiC platelets



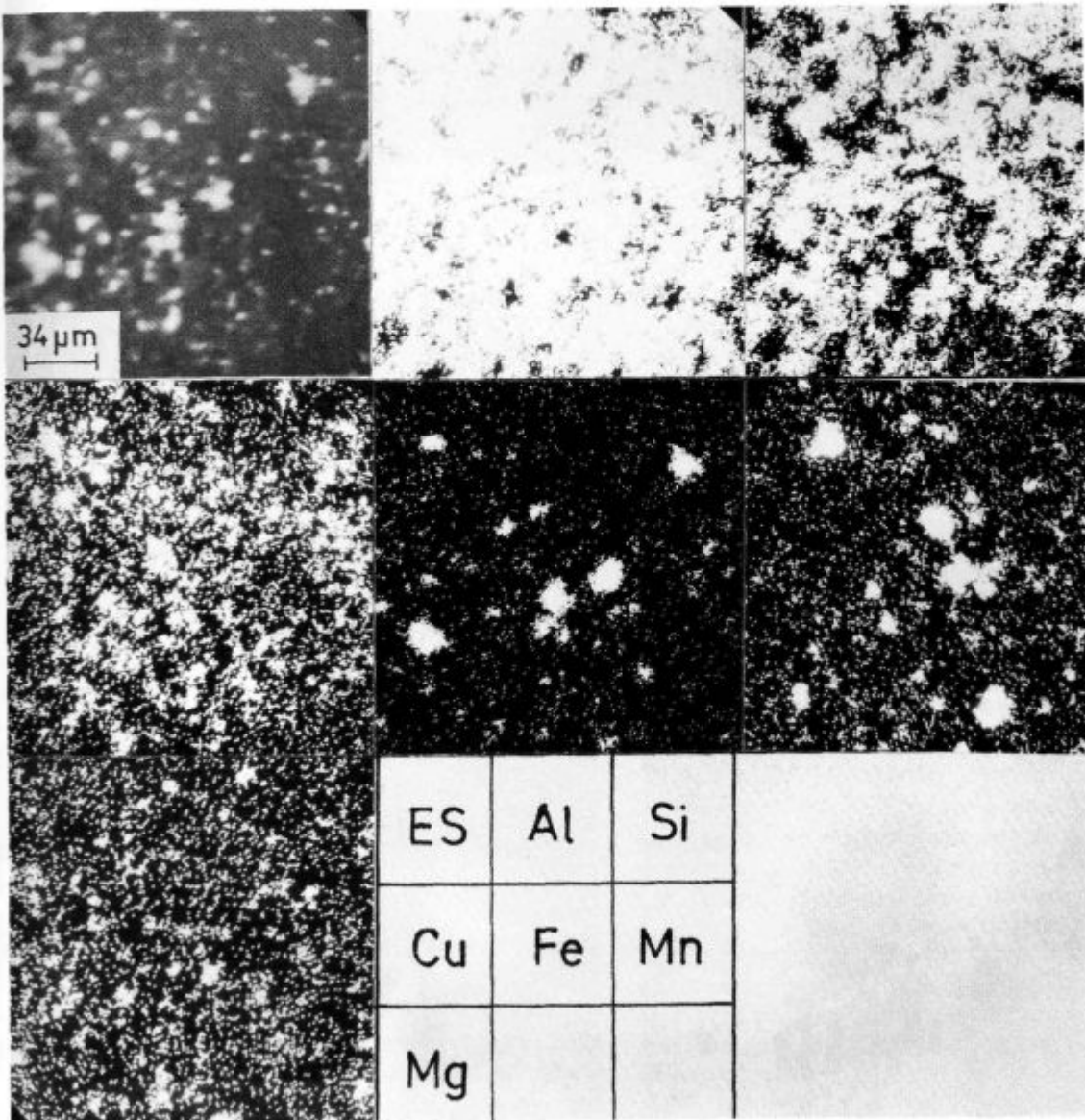
**Slika 2:** Posnetek na optičnem mikroskopu CIP vzorca Al/SiC MMCs z 20 vol.% SiC delcev. Opazne so velikostne razlike med Al in SiC delci ter njihova aglomeracija  
**Figure 2:** Optical micrograph of CIP sample of Al/SiC MMCs containing 20 vol.% of SiC particles. Size differences of Al and SiC particles and agglomeration are evident





Slika 3: Metalografski posnetek mikrostrukture tujega vzorca PM Al/SiC kompozita s ~ 20 vol.% SiC delcev; pravokotno na smer vroče predelave (ekstruzije)

Figure 3: Optical micrograph of the typical microstructure of the foreign hot extruded sample of Al/SiC MMCs containing approximately 20 vol.% of SiC particles



Slika 4: Porazdelitev posameznih elementov po preseku tujega vzorca PM Al/SiC kompozita s ~ 20 vol.% SiC delcev, izdelana z elektronskim mikroanalizatorjem

Figure 4: Elements distribution in the cross section of the foreign hot extruded sample of Al/SiC MMCs containing approximately 20 vol.% of SiC particles obtained by micro probe analyzer

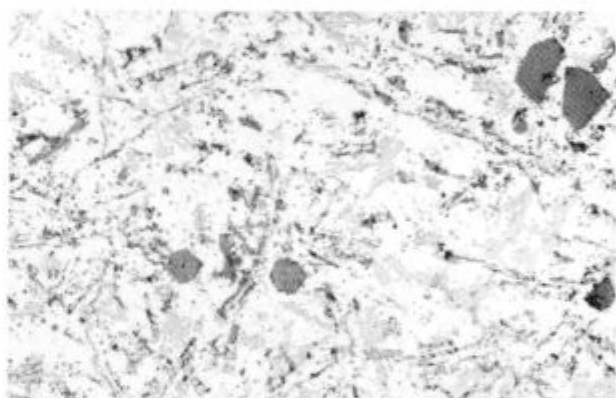
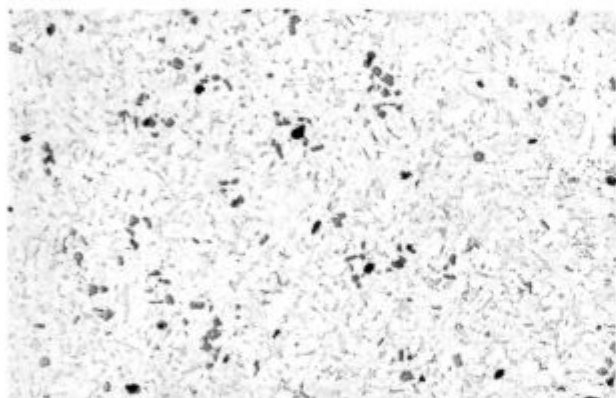
mikroanalizatorjem. Določene so bile tudi njegove osnovne mehanske lastnosti. Značilnost tega vzorca je, kot pri večini kompozitov te vrste, relativno neenakomerna porazdelitev, neenakomernih, relativno velikih (tudi do 20  $\mu\text{m}$ ), ostrorobnih delcev ojačitvene faze (SiC) v kovinski osnovi (glej **sliko 3**). Analiza z elektronskim mikroanalizatorjem pa je pokazala, da je med vročo ekstruzijo najbolj aktiven element Mg, ki difundira na mejne površine Al/SiC (glej **sliko 4**).

### 3.2 DR Al/SiC kompoziti, pripravljani z umešavanjem ojačitvene faze v kovinsko talino

Metalografske analize DR Al/SiC kompozitov, pripravljenih z umešavanjem ojačitvene faze v kovinsko talino, kažejo, da nam je uspelo izdelati prve kompozite, katerih značilnost je še nezadovoljiv vnos (majhen delež, neenakomerna porazdelitev) ojačitvene faze (glej **slike 5 a in b ter 6a in b**). Na **slikah 5a in b** je prikazana mikrostruktura izdelanega kompozita Al-Si12/SiC s pod 5 vol.% SiC delcev s povprečno velikostjo pod 10  $\mu\text{m}$ . Opazna je količinsko nezadostna in neenakomerna porazdelitev ojačitvene faze. Na **slikah 6a in b** lahko opa-

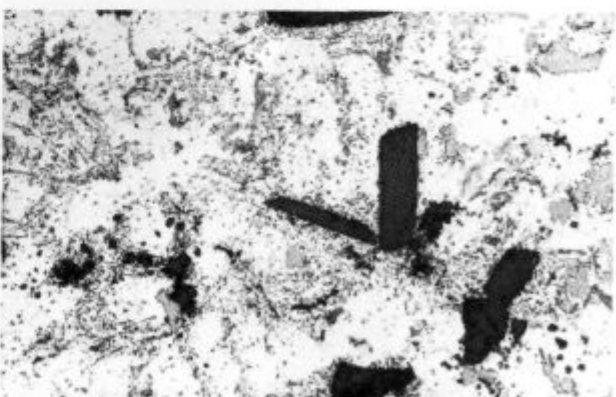
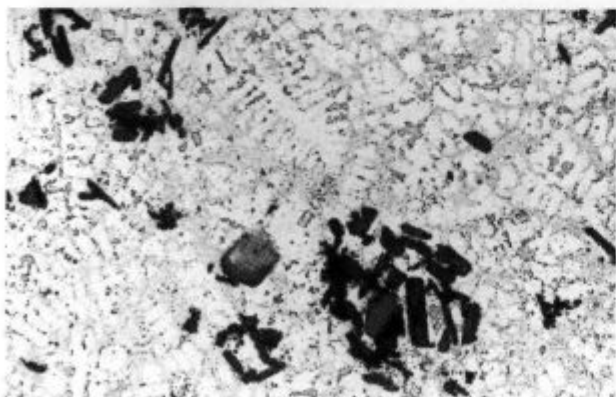
zimo podobne pojave tudi pri kompozitih z umešanimi ploščicami SiC. Analize z elektronskim mikroanalizatorjem pa so pokazale, da potekajo na fazni meji Al/SiC intenzivne reakcije. Predvsem poteka osiromašenje taline z Mg in njegova difuzija na fazne meje, tako da so delci praktično popolnoma obdani s tanko plastjo Mg (glej **sliko 7**). Zaradi reakcij na faznih mejah so opazne tudi poškodbe SiC ploščic.

Poleg že zgoraj nakazanih rešitev, ki bi izboljšale in poenostavile delovanje reaktorja, pa je za uspešno pripravo kompozitov po teh postopkih potrebno rešiti osnovni problem - drastično povečati omočljivost SiC z Al osnovo. To je tudi problem vseh drugih raziskovalcev. Rešitve bomo iskali v dodatkih, ki povečujejo omočljivost, z uporabo metaliziranih SiC delcev, z vpihovanjem posebnih plinov ( $\text{SiF}_6$ ), z uporabo zaščitnih soli in drugih možnosti (med projektom porajajočih se idej). Zato smo tudi že pričeli odpravljati pomanjkljivosti izdelanega reaktorja za vmešavanje delcev SiC. Izdelana je konstrukcija, ki bo omogočala hitrejše izlivanje taline po vmešavanju. Spremenili smo tudi konstrukcijo mešal (lopaticice pod kotom). S tem pričakujemo učinkovitejše umešavanje. Mešala smo prevlekli s tanko plastjo



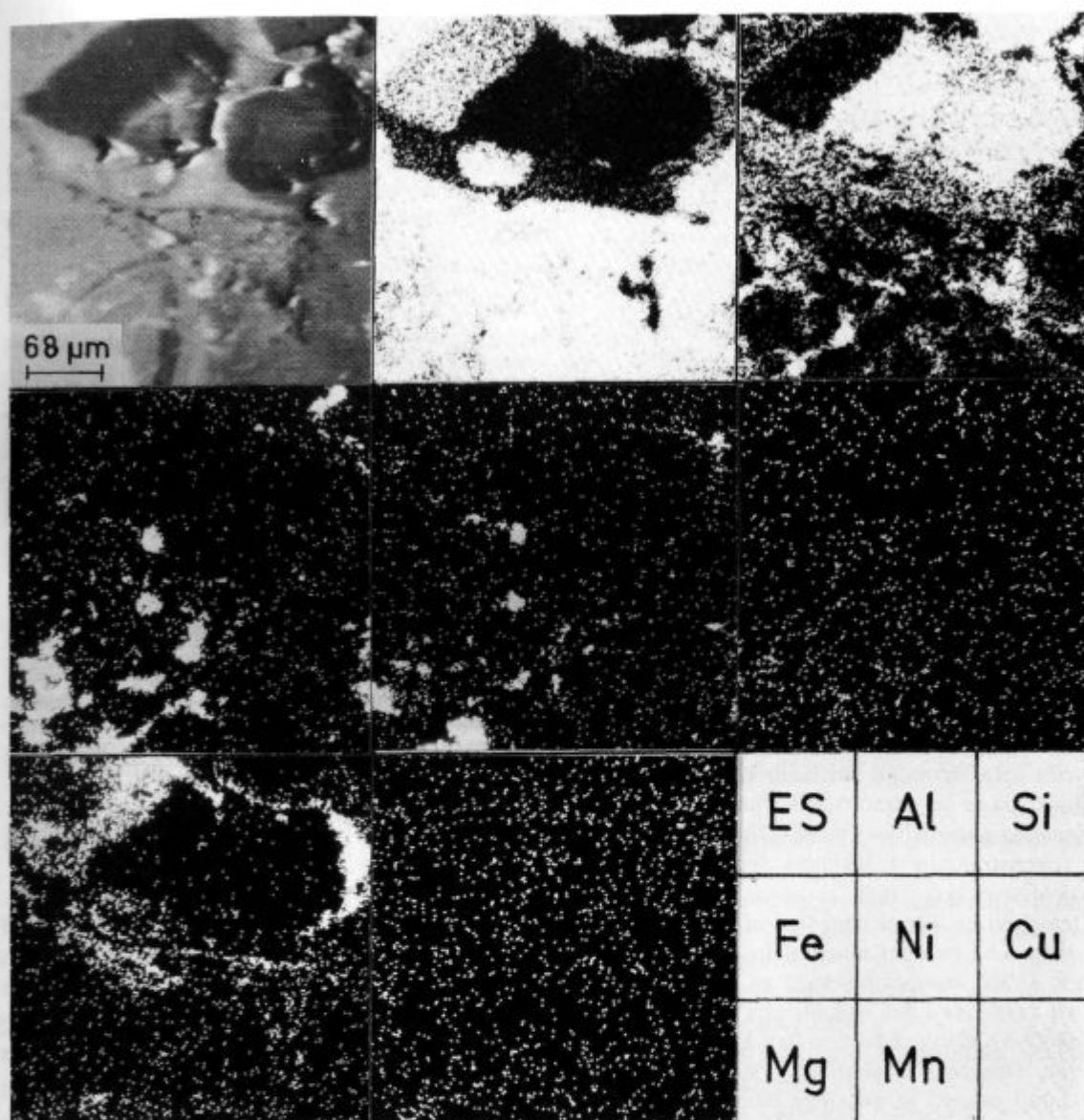
**Slika 5:** Metalografski posnetek mikrostrukture vzorca Al-Si12/SiC kompozita, izdelanega na IMT Ljubljana s postopkom umešavanja SiC delcev: a) pri 50 x in b) 200 x povečavi

**Figure 5:** Optical micrograph of the typical microstructure of MMCs with Al-Si12 metal matrix and SiC particles as reinforcement, manufactured at IMT Ljubljana with melt stirring procedure; magnification: a) 50 x and b) 200 x



**Slika 6:** Metalografski posnetek mikrostrukture vzorca Al-Si12/SiC kompozita, izdelanega na IMT Ljubljana s postopkom umešavanja SiC ploščic: a) pri 50 x in b) 200 x povečavi

**Figure 6:** Optical micrograph of the typical microstructure of MMCs with Al-Si12 metal matrix and SiC platelets as reinforcement, manufactured at IMT Ljubljana with melt stirring procedure; magnification: a) 50 x and b) 200 x



Slika 7: Porazdelitev posameznih elementov po preseku vzorca Al-Si12/SiC kompozita, izdelanega na IMT Ljubljana s postopkom umešavanja SiC ploščic, dobljena z elektronskim mikroanalizatorjem

Figure 7: Elements distribution in the cross section of the MMCs prepared at IMT Ljubljana with the incorporation of SiC platelets into the molten metal-alloy Al-Si12 obtained by micro probe analyzer

keramike ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ), kar naj bi povečalo njihovo obstojnost. V pripravi pa je tudi izdelava naprave, ki bo omogočala delo v zaščitni atmosferi in vakuumu.

Teoretične analize<sup>18</sup> so pokazale, da bi bilo možno izboljšati omočljivost ojačitvene faze tudi na tak način, da bi v prvi fazi umešavanja imeli talino izredno bogato s Si, ki bi jo kasneje razredčili z Al. Vendar pa je v tem primeru pričakovati velike težave zaradi visokega tališča Si (visokofrekvenčna indukcijska talilna peč, problemi z mešali, raztapljanje SiC delcev) in njegove velike afinitete do kisika (kakovostna zaščitna atmosfera ali visoki vakuum), tako da so te vrste preizkusi zelo zahtevni in tudi praktično težko izvedljivi. Istočasno pa je vprašljiva ekonomičnost tega postopka.

Študij tuje strokovne literature<sup>19</sup> po drugi strani kaže, da se vedno več raziskovalcev usmerja na razvoj kompozitov, ki imajo za kovinsko osnovo Mg (Mg-Al zlitine), zaradi izrednih problemov, ki nastopajo pri zagotavljanju omočljivosti SiC v Al zlitinah. Tega problema namreč pri Mg zlitinah ni, kar kažejo tudi naši eksperimenti (Al zlitine z dodatkom Mg). Seveda pa je potrebno upoštevati pri Mg/SiC kompozitih zaradi njihove specifičnosti nastopanje drugih problemov (korozijska obstojnost).

#### 4 Sklepi

Čeprav se zdi, da so za pripravo kakovostnih DR Al/SiC MMCs najprimernejši postopki metalurgije pra-

hov, izdelava te vrste kompozitov po postopkih PM le ni tako enostavna, kot bi se to zdelo na prvi pogled. Samo pravilna izbira osnovnih surovin (ojačitvene faze in kovinske osnove) ob pravilno izbranem PM postopku lahko na osnovi predhodnih morfoloških/mikrostrukturnih raziskav omogoči izdelavo kompozita z zahtevanimi lastnostmi. Najbolj pomembna faza priprave MMCs je začetna priprava homogene suhe/mokre mešanice, ki mora vsebovati enakomerno porazdelitev ojačitvene faze v kovinski osnovi - prahu.

Naše raziskave so pokazale, da je suho mešanje postopek, ki je primeren samo za pripravo MMCs, ki vsebujejo do 20 vol.% ojačitvene faze, sestavljene iz velikih neaglomeriranih SiC delcev in Al prahov z delci nepravilne oblike. Za pripravo visoko kvalitetnih DR PM Al/SiC MMCs, ki vsebujejo zelo drobne SiC delce ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ) ali viskerje, kakor tudi trde Al prahove (predzlitine) s pravilno oblikovanimi delci pa je potrebno v postopek uvesti posebne deaglomeracijske postopke in mokro mešanje, ali celo intenzivno mletje. Za takšne mešanice bo potrebno pretehtati tudi uporabnost postopka direktnega vročega ekstrudiranja nasute prašne mešanice v vakuiranem kontejnerju.

Na področju priprave Al/SiC kompozitov z umešavanjem ojačitvene faze v raztaljeno kovinsko osnovo smo izvedli karakterizacijo izdelanih kompozitov, katerih značilnost pa je še nezadovoljiv vnos (majhen delež, neenakomerna porazdelitev) ojačitvene faze. Zato smo pričeli rekonstrukcijo izdelanega reaktorja za umešavanje delcev, kakor tudi priprave na nove preiskuse, ki temeljijo na teoretičnem študiju procesa in dosedaj opravljenem eksperimentalnem delu. Karakterizacija izdelanih Al/SiC kompozitov kaže na intenzivno reakcijo Mg na fazni meji SiC - kovinska osnova in površinske poškodbe ojačitvene faze, nastale med njenim vnosom v talino. Doseženi rezultati so pričakovani in predstavljajo dobro osnovo za nadaljnje delo pri osvajanju tehnologije izdelave DR Al/SiC MMCs, izdelanih s postopki umešavanja (talilniške metalurgije).

## Literatura

<sup>1</sup> W. Henning: Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von kurzfaserverstärkten Aluminiumlegierungen, Metallische Verbundwerkstoffe, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1994, K. U. Kainer:

EVF der DGM (Erweiterte Vortragstexte eines Fortbildungsseminars der DGM, herausgegeben von dr. K. U. Kainer), 169-191

<sup>2</sup> METALBA S.p.A.: The use of composites in sports articles, commercial catalogue Metalba S.p.A., Bassano del Grappa, Italy

<sup>3</sup> S. Pickering: Bicycle industry takes MMC for a ride, *Metal Powder Report*, 50, 1995, 6, 30-33

<sup>4</sup> B. Terry, G. Jones: Metal Matrix Composites, Elsevier Advanced Technology, Elsevier Science Publishers Ltd., Oxford, UK, 1990

<sup>5</sup> K.U. Kainer: Partikel, Fasern und Kurzfasern zur Verstärkung von metallischen Werkstoffen, Metallische Verbundwerkstoffe, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1994, K. U. Kainer: EVF der DGM, 43-64

<sup>6</sup> H. P. Degisher: Schmelzmetallurgische Herstellung von Metalmatrix-Verbundwerkstoffen, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1994, K. U. Kainer: EVF der DGM, 139-168

<sup>7</sup> B. Šuštaršič, V. Kevorkijan: Processing and Properties of PM Aluminium Composites Reinforced by SiC Particles, Whiskers and Platelets, *Proceedings of European Conference on Advanced PM Materials EURO PM'95*, Birmingham, UK, 23.-25. October 1995, 252-259

<sup>8</sup> F. Delannay, L. Froyen, A. Deruytere: The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of MMCs, *Journal of Mat. Sci.*, 22, 1987, 1-16

<sup>9</sup> D. O. Kennedy: SiC Particles Beef Up Investment-Cast Aluminium, *Advanced Materials & Processes*, 6/91, 42-46

<sup>10</sup> M. D. Skibo et al.: Process for production of metal matrix composites by casting and composite therefrom, *United States Patent 4*, 759, 995, 1988

<sup>11</sup> M. D. Skibo et al.: Process for preparation of composite materials containing nonmetallic particles in a metallic matrix, and composite materials made thereby, *United States Patent 4*, 786, 467, 1988

<sup>12</sup> H. Kaufmann, E. Neuwirth: Giesstechnologische Untersuchungen an der SiC-teilchenverstärkten Legierung vom Typ AlSi7Mg, *Giesserei Rundschau*, 38, 1991, 7/8, 8-12

<sup>13</sup> A. M. Samuel, H. Liu, F. H. Samuel: On the castability of Al/SiC particle reinforced MMCs - Factors affecting fluidity and soundness, *Composites Science and Technology*, 49, 1993, 1-12

<sup>14</sup> M. D. Röhrle: Kurzfaserverstärkte Aluminiumkolben, *Aluminium*, 69, 1993, 9, 793-794

<sup>15</sup> V. V. Bhanuprasad et al.: P/M Processing of Al-SiC Composites, *Int. J. of PM*, 27, 3, 227-235

<sup>16</sup> E. Nyberg et al.: Processing and properties of Al-SiC<sub>w</sub> composites by ultrasonic wet blending, *Material & Manufacturing Processes*, 7, 2, 1992, 211-225

<sup>17</sup> V. Kevorkijan, M. Komac, D. Kolar: Low-temperature synthesis of sinterable SiC powders by carbothermal reduction of colloidal SiO<sub>2</sub>, *Journal of Mat. Sci.*, 27, 10, 1992, 2705

<sup>18</sup> V. M. Kevorkijan, B. Šuštaršič: The Introduction of Fine SiC Particles into a Molten Al Alloy Matrix: Application to MMCs Preparation via a Foundry Route, *Proceedings of American Society for Composites - 10<sup>th</sup> Technical Conference 1995*, 569-577

<sup>19</sup> K. U. Kainer: Herstellung und Eigenschaften von faserverstärkten Magnesiumverbundwerkstoffen, Metallische Verbundwerkstoffe, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1994, K. U. Kainer: EVF der DGM, 219-244

# Numerični postopek za izračun temperaturnega polja brame pri kontinuiranem ulivanju jekla

## Numerical Precedure for Calculating Temperature Field in Continuous Casting of Steel

B. Šarler<sup>1</sup>, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*V delu so opisana empirična metalurška merila ohlajanja pri kontinuiranem ulivanju jekla. Problem pravilne nastavitve procesnih parametrov je formuliran kot minimizacijski problem, ki temelji na analitičnem zapisu meril ohlajanja in znanem temperaturnem polju brame. Za definirano računsko intenzivno nalogo je razvit hiter numerični postopek za izračun temperaturnega polja brame. Temelji na podlagi Voller-Swaminathanove iterativne sheme, ki je v tem delu modificirana s preprostejšim računanjem novega volumskega deleža kapljevinske faze, Crank-Nicolsonovi časovni diskretizaciji ter na metodi kontrolnih prostornin v dveh dimenzijah. Diskretizirane enačbe so rešene na podlagi razvitega simetričnega ADI razcepa in TDMA algoritma. Natančnost metode je preverjena na podlagi dveh preskusnih primerov. Metoda je vgrajena v simulator livne naprave ACRONI Jesenice.*

*Ključne besede: kontinuirano ulivanje, metoda kontrolnih prostornin, modeliranje strjevanja*

*This work describes empirical metallurgical cooling criteria of the continuous casting of steel. The problem of setting proper casting process parameters is formulated as a minimization problem based on analytical form of the cooling criteria and on calculated temperature field of the slab. For the defined computationally intense optimization problem, a fast solution algorithm is developed for determining the temperature distribution in the slab. It is based on the Voller-Swaminathan iterative scheme modified with simple calculation of the new liquid volume fraction, Crank-Nicolson time discretization and on the finite volume method in two dimensions. Discretized equations are solved by using the deduced symmetric ADI decomposition and TDMA algorithm. The accuracy of the method is checked with two test cases. The described method is implemented in the ACRONI Jesenice caster simulator.*

*Key words: continuous casting, finite volume method, solidification modelling*

### 1 Uvod in pomen raziskave

Kvaliteta brame pri kontinuiranem ulivanju jekla je funkcija željene sestave taline oziroma čistosti taline, notranje in zunanje razpokanosti proizvoda, intenzivnosti izcej na mikro, mezo in makro merilu, poroznosti ter pravih dimenzij proizvoda. Kvaliteto kontinuirano ulitih proizvodov zagotavljamo in izboljšujemo na podlagi podrobnega razumevanja dogajanj procesa, možnosti spremljanja in regulacije procesnih parametrov ter s primerno organizacijo dela<sup>1</sup>.

Sodobna nastavitve procesnih parametrov pri kontinuiranem ulivanju jekla temelji na empiričnem znanju ter na direktnem in inverznem modeliranju procesa. Pri direktnem modeliranju skušamo predvideti kvaliteto izdelka v odvisnosti od podanih procesnih parametrov, pri inverznem pa skušamo določiti procesne parametre, ki dajo željeno kvaliteto. Na podlagi empiričnih izkušenj pri kontinuiranem ulivanju jekel so se izoblikovala tako imenovana metalurška merila ohlajanja, ki omejujejo variacije temperaturnega polja brame glede na željeno kvaliteto proizvoda. Iz izračuna temperaturnega polja brame ter metalurških meril ohlajanja lahko sklepamo na dobro ali slabo nastavitve procesnih parametrov livne naprave.

Značilna metalurška merila ohlajanja pri kontinuiranem ulivanju jekla<sup>2</sup> so:

- največja dovoljena dolžina kapljevinskega korena
- največje dovoljeno ohlajanje površine ingota na enoto časa
- največje dovoljeno ponovno segrevanje površine ingota na enoto časa
- najnižja dovoljena temperatura površine ingota v točki ravnjanja
- največje negativno odstopanje površinske temperature ingota pri dani osni legi v območju ohlajanja s prhami
- največje pozitivno odstopanje površinske temperature ingota pri dani osni legi v območju ohlajanja s prhami.

Značilno število procesnih parametrov livnih naprav za kontinuirano ulivanje jeklenih bram je med 20 in 30. Za zgled navedimo livno napravo ACRONI Jesenice, v kateri so procesni parametri: temperatura ulivanja, hitrost ulivanja, nivo taline v kokili, frekvenca nihanja kokile, livni prašek, pretoki vseh štirih stranic kokile, vstopna temperatura hladila primarnega ohlajevalnega sistema, pretoki prh dvanajstih sekundarnih ohlajevalnih sistemov, vstopna temperatura hladila sekundarnega ohlajevalnega sistema.

Na podlagi numeričnega simulatorja livne naprave poiščemo pravilno nastavitve procesnih parametrov na naslednji način

1. Nastavimo približek optimalnih procesnih parametrov.

<sup>1</sup> Doc. dr. Božidar ŠARLER,  
Fakulteta za strojništvo  
Laboratorij za dinamiko fluidov in termodinamiko  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 6

2. Izračunamo temperaturno polje livne naprave.
3. Izračunamo odstopanje metalurških meril ohlajanja od predpisanih vrednosti v primerni normi<sup>2</sup>.
4. Iz stare nastavitve livne naprave in izračunanega odstopanja na podlagi primernega minimizacijskega algoritma izračunamo novo približno nastavitve livne naprave ob upoštevanju omejitev procesnih parametrov.
5.
  - V primeru, da se stara in nova nastavitve livne naprave razlikujeta, nadaljujemo s točko 2.
  - V primeru, da se stara in nova nastavitve livne naprave ne razlikujeta, ustavimo postopek iskanja optimalne nastavitve livne naprave.

Zaradi obilice procesnih parametrov je določanje optimalne nastavitve vseh procesnih parametrov livne naprave računsko intenzivno opravilo, ki zahteva primeren optimizacijski postopek in karseda hiter numerični izračun, saj moramo v vsakem novem koraku optimizacijskega postopka na novo izračunati celotno temperaturno polje ingota. V primeru, da temperaturno polje livne naprave računano pri vzdolžnih intervalih livne naprave 0,025 m pri prečni ločljivosti temperature 0,01 m in ingotu prečnih dimenzij 0,25 m x 1,6 m in dolžini od vrha ulivanja do rezalne dolžine 21,845 m (livna naprava ACRONI) je rezultat izračuna 3657727 vrednosti za temperature.

Vsebina prispevka je omejena samo na opis numeričnega postopka za izračun temperaturnega polja brame. Opis uporabljenih fizikalnih modelov ohlajanja livne naprave (prestop toplote z ingota na kokilo, prenos toplote v kokili, prestop toplote z ingota na primarno hladilo, prenos toplote z ingota na kapljice hladila, zastojno hladilo ob valjčnicah, obtekajoče hladilo, valjčnice in s sevanjem) je najti v<sup>3</sup>, optimizacijski postopek pa bo opisan v eni naših naslednjih publikacij.

## 2 Numerični postopek

### 2.1 Popis geometrije brame

Temperaturno polje brame v točki z radij-vektorjem  $\mathbf{p}$  ob času  $t$  popisujemo v tri-dimenzionalnem kartezičnem koordinatnem sistemu:

$$\mathbf{p} = x\mathbf{i}_x + y\mathbf{i}_y + z\mathbf{i}_z \quad (1)$$

kjer  $x$ ,  $y$  in  $z$  predstavljajo koordinate,  $\mathbf{i}_x$ ,  $\mathbf{i}_y$  in  $\mathbf{i}_z$  pa bazne vektorje. Koordinata  $z$  meri dolžino notranjega (južnega) dela livnega sistema kokile in valjčnic. Ker je livni sistem ločno ukrivljen, predstavlja uporaba kartezičnih koordinat približek, v katerem livni sistem "izravnamo". Izhodišče koordinate  $z$  sovpada s polovično višino kokile, bazni vektor  $\mathbf{i}_z$  pa s smerjo ulivanja. Koordinata  $x$  meri širino (smer zahod-vzhod) brame, pravokotno na smer ulivanja. Njeno izhodišče sovpada z zahodno stranico brame. Koordinata  $y$  meri debelino (smer jug-sever) brame, pravokotno na smer

ulivanja. Njeno izhodišče sovpada z notranjim (južnim) delom brame.

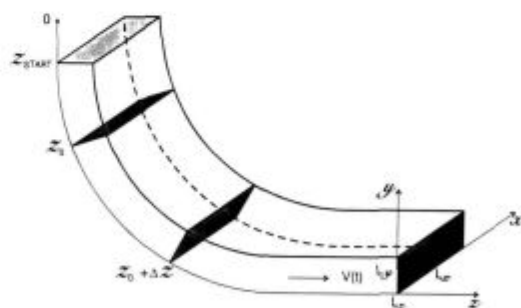
Narava prenosa toplote pri kontinuiranem ulivanju jekla je takšna<sup>2</sup>, da je prevajanje toplote v smeri, vzporedno z ulivanjem, zanemarljivo v primerjavi z advektivnim prenosom. Tako je koordinata  $z$  parabolčna, koordinati  $x$  in  $y$  pa sta eliptični. Temperaturno polje v brami livne naprave ob danem času opišemo s tem, da izračunamo za vsak vzdolžni položaj (imenujmo ga rezino) prečno temperaturno polje. Tako so temperaturne razmere v brami pri dani koordinati  $z$  odvisne le od starosti rezine v livni napravi in intenzivnosti njenega hlajenja v odvisnosti od časa. Rezine nastajajo na začetni vzdolžni koordinati ulivanja  $z_{START}$  in potujejo v smeri baznega vektorja  $\mathbf{i}_z$  s hitrostjo ulivanja  $\mathbf{V}$ . Za izračun intenzivnosti hlajenja rezine v odvisnosti od časa potrebujemo zvezo med koordinato  $z$  livne naprave in starostjo rezine  $t$ , ki je v splošnem

$$z(t) = \int_{t_{START}}^t \mathbf{V}(t') dt' + z_{START}, \quad \mathbf{V}(t) = \mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{i}_z, \quad (2)$$

kjer je  $t_{START}$  začetni čas rezine.

V primeru, ko je hitrost ulivanja konstantna, imamo med koordinato  $z$  livne naprave in starostjo rezine  $t$  naslednjo preprosto zvezo:

$$t(z) = \frac{z - z_{START}}{V} + t_{START}. \quad (3)$$



V SPLOŠNEM

$$\begin{aligned} t_0 &= t(z_0) \\ t_0 + \Delta t &= t(z_0 + \Delta z) \end{aligned} \quad ; \quad z = \int_{t_{START}}^t \mathbf{V}(t') dt' + z_{START}$$

PRI KONSTANTNI HITROSTI ULIVANJA

$$\begin{aligned} t_0 &= \frac{z_0 - z_{START}}{V} + t_{START} \\ t_0 + \Delta t &= \frac{z_0 + \Delta z - z_{START}}{V} + t_{START} \end{aligned}$$

Slika 1: Shema potovanja rezine brame in relacije med krajevno in časovno koordinato

Figure 1: Slice travelling schematics and relations between space and time coordinates

Ker se zanimamo samo za stacionarna stanja livne naprave, v nadaljevanju uporabljamo samo zgornjo preprosto zvezo. Posledično temperaturno polje brame  $T(x, y, z)$  popisujemo v obliki

$$T(x, y, z(t)); t(z_{\text{START}}) \leq t \leq t(z_{\text{CUT}}). \quad (4)$$

## 2.2 Osnovna enačba, začetni in robni pogoji

Reševanja temperaturnega polja rezine se lotimo na naslednji način:

Entalpijo rezine popisujemo z enofaznim modelom<sup>4</sup>

$$\frac{\partial}{\partial t} (f_S \rho_S h_S + f_L \rho_L h_L) = -\nabla \cdot (f_S \mathbf{F}_S + f_L \mathbf{F}_L), \quad (5)$$

kjer smo zanemarili vse mehanske vplive in disperzne člene. V enačbi (5) sta  $f_S$  in  $f_L$  volumska deleža trdne  $S$  in kapljevinske  $L$  faze,  $\rho_S$  in  $\rho_L$  gostoti,  $h_S$  in  $h_L$  entalpiji ter  $\mathbf{F}_S$  in  $\mathbf{F}_L$  toplotna tokova faz. Ker zanemarimo morebitne poroznosti, velja naslednja konstitutivna enačba za volumska deleža faz:

$$f_S + f_L = 1. \quad (6)$$

Toplotna tokova faz konstituiramo s klasično Fourierjevo relacijo:

$$\mathbf{F}_S = -k_S \nabla T_S, \quad \mathbf{F}_L = -k_L \nabla T_L, \quad (7)$$

kjer  $k_S$  in  $k_L$  predstavljata toplotni prevodnosti,  $T_S$  in  $T_L$  pa temperaturi faz. Predpostavimo, da sta fazi v lokalnem termodinamskem ravnovesju, in s  $T$  označimo njuno temperaturo:

$$T = T_S = T_L. \quad (8)$$

Ker so zanemerjeni mehanski vplivi, sta entalpiji faz:

$$h_S = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{pS}(\theta) d\theta, \quad h_L = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{pL}(\theta) d\theta + h_M, \quad (9)$$

kjer  $c_{pS}$  in  $c_{pL}$  označujeta specifični toploti faz pri konstantnem tlaku,  $h_M$  pa talilno entalpijo. Enačbo (5) lahko ob upoštevanju naštetih konstitutivnih relacij zapišemo v obliki:

$$\rho_0 c \frac{\partial}{\partial t} T = \nabla \cdot (k \nabla T) - \rho_0 h_{LS} \frac{\partial}{\partial t} f_L, \quad (10)$$

kjer smo definirali

$$\rho_0 c = f_S h_S \frac{d\rho_S}{dT} + f_L h_L \frac{d\rho_L}{dT} + f_S \rho_S c_{pS} + f_L \rho_L c_{pL}, \quad (11)$$

$$k = f_S k_S + f_L k_L,$$

$$\rho_0 h_{LS} = \rho_L h_L - \rho_S h_S. \quad (12)$$

$Z \rho_0$  smo označili neko povprečno gostoto, na primer povprečno gostoto trdne in kapljevinske faze na sredi talilnega intervala.

Predpostavimo, da sta ob nekem začetnem času  $t_0$  znani porazdelitev temperature in deleža kapljevinske faze na odprtem območju rezine  $\Omega$  z mejo  $\Gamma$ , definirani preko funkcij  $T_0(\mathbf{p})$  in  $f_{L0}(\mathbf{p})$ :

$$T(\mathbf{p}, t_0) = T_0(\mathbf{p}), \quad f_L(\mathbf{p}, t_0) = f_{L0}(\mathbf{p}). \quad (13)$$

Robni pogoji na meji  $\Gamma$  so podani v Robinovi obliki:

$$\mathbf{F} = -(f_S k_S + f_L k_L) \nabla T = \mathcal{H} (T_G - T_{\text{ref}}) \cdot \mathbf{n}_\Gamma, \quad \mathbf{F} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{n}_\Gamma, \quad (14)$$

kjer  $\mathcal{H}$  predstavlja koeficient toplotne prestopnosti,  $T_\Gamma$  temperaturo na meji,  $T_{\text{ref}}$  referenčno temperaturo in  $\mathbf{n}_\Gamma$  vektor, pravokoten na  $\Gamma$ . Koeficient toplotne prestopnosti  $\mathcal{H}$  je v splošnem funkcija položaja ter spremenljivk  $T_\Gamma$ ,  $T_{\text{ref}}$  in  $f_{L\Gamma}$ .

Rešitev osnovne enačbe predstavlja temperaturno polje in polje deleža kapljevinske faze na območju  $\Omega$  in njeni meji  $\Gamma$  ob času  $t_0 + \Delta t$ .

Za reševanje osnovne enačbe potrebujemo naslednje snovne lastnosti  $h_M$ ,  $\rho_S(T)$ ,  $\frac{d\rho_S}{dT}(T)$ ,  $\rho_L(T)$ ,  $\frac{d\rho_L}{dT}(T)$ ,  $c_{pS}(T)$ ,  $c_{pL}(T)$ ,  $f_L(T)$  in znani funkciji v Robinovih robnih pogojih za  $t_0 \leq t \leq t_0 + \Delta t$  v naslednji obliki

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(x_\Gamma, y_\Gamma, z_\Gamma(t), T_\Gamma, T_{\text{ref}}), \quad T_{\text{ref}} = T_{\text{ref}}(x_\Gamma, y_\Gamma, z_\Gamma(t)); \quad t_0 \leq t \leq t_0 + \Delta t. \quad (15)$$

Pri tem  $x_\Gamma$ ,  $y_\Gamma$  in  $z_\Gamma$  predstavljajo koordinate meje  $\Gamma$ .

## 2.3 Diskretizacija

### 2.3.1 Časovna diskretizacija

Osnovno enačbo diskretiziramo po času na podlagi Crank-Nicolsonove sheme:

$$\rho_0 c^{l+1/2} \frac{1}{\Delta t} (T^{l+1} - T^l) = \nabla \cdot (k \nabla T)^{l+1/2} - \rho_0 h_{LS}^{l+1/2} \frac{1}{\Delta t} (f_L^{l+1} - f_L^l). \quad (16)$$

Indeks  $l$  označuje količino ob času  $t_0$ , indeks  $l+1$  ob času  $t_0 + \Delta t$  in indeks  $l+1/2$  ob času  $t_0 + \Delta t$ . Ker so členi v osnovni enačbi v splošnem odvisni od temperature, jih moramo iterativno določiti. V tej zvezi vpeljemo indeks  $m$ , ki šteje iteracije. Tako enačbo (16) zapišemo, ko računamo temperaturo ob času  $t_0 + t$  pri  $m+1$  iteraciji v naslednji obliki:

$$\rho_0^m c^{l+1/2} \frac{1}{\Delta t} (T^{m+1} - T^l) = \nabla \cdot ({}^m k \nabla T^{m+1})^{l+1/2} - \rho_0^m h_{LS}^{l+1/2} \frac{1}{\Delta t} (f_L^{m+1} - f_L^l). \quad (17)$$

Snovne lastnosti in volumski delež kapljevinske faze ne morejo imeti indeksa  $m+1$ , ker so v splošnem odvisni od  $m+1T$ .

### 2.3.2 Voller-Swaminathanova iterativna shema

Poglavitni element Voller-Swaminathanove sheme je vpeljava približnega volumskega deleža kapljevinske faze ob iteraciji  $m+1$  v enačbo (17). Ker je volumski delež kapljevinske faze ob iteraciji  $m+1$  odvisen od temperature ob iteraciji  $m+1$ , ga izrazimo v naslednji približni obliki:

$$m^{+1}f_L^{m+1} = m^m f_L^{m+1} + m \frac{\partial f_L^{m+1}}{\partial T} (m^m f_L^{m+1} - m^m T^{m+1}). \quad (18)$$

Tako dobimo

$$\begin{aligned} \rho_0^m c^{m+1/2} \frac{1}{\Delta t} (m^{+1}T^{m+1} - T^m) &= \nabla \cdot (m^m k \nabla m^{+1}T)^{m+1/2} - \\ &- \rho_0^m h_{LS}^{m+1/2} \frac{1}{\Delta t} (m^m f_L^{m+1} - f_L^m) - \\ &- \rho_0^m h_{LS}^{m+1/2} m \frac{\partial f_L^{m+1}}{\partial T} \frac{1}{\Delta t} (m^{+1}T^{m+1} - m^m T^{m+1}). \end{aligned} \quad (19)$$

Uporaba tovrstnega približka deleža kapljevinske faze zagotavlja optimalno majhno število iteracij v primerjavi z drugimi načini<sup>7</sup>.

### 2.3.3 Diskretizacija na podlagi metode kontrolnih prostornin

Temperaturno polje rezine brame računamo v mrežnih točkah  $\mathbf{p}_{i,j}$ . Položaj mrežne točke  $\mathbf{p}_{i,j}$ ;  $i = 1, \dots, I$ ,  $j = 1, \dots, J$  je podan z

$$x_i = x_- + (i-1)\Delta x, \quad y_j = y_- + (j-1)\Delta y \quad (20)$$

kjer sta mrežni razdalji  $\Delta x$  in  $\Delta y$  definirani kot:

$$\Delta x = \frac{L_x}{I-1}, \quad \Delta y = \frac{L_y}{J-1} \quad (21)$$

in sta v splošnem različni. Rezino brame razdelimo na pravokotne kontrolne prostornine kot je razvidno s **slike 2**.

Sistem algebraičnih enačb za izračun temperatur v mrežnih točkah dobimo tako, da enačbo (19) integriramo po kontrolni prostornini  $\Omega_{i,j}$  in integrale izrazimo z vrednostmi temperatur v mrežnih točkah.

Pri tem naletimo na dva tipa integralov. Integral skalarne funkcije  $\mathcal{F}(\mathbf{p})$  po kontrolni prostornini približno izrazimo kot:

$$\int_{\Omega_{i,j}} \mathcal{F}(\mathbf{p}) d\Omega \approx \Omega_{i,j} \mathcal{F}(\mathbf{p}_{i,j}), \quad (22)$$

kjer je  $\Omega_{i,j}$  volumen kontrolne prostornine  $\Omega_{i,j}$ .

Integral funkcije  $-\nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathcal{F}}(\mathbf{p})$  po kontrolni prostornini  $\Omega_{i,j}$ , kjer velja  $\mathbf{J}_{\mathcal{F}} = -k \nabla \mathcal{F}$ , približno izrazimo kot:

$$\begin{aligned} -\int_{\Omega_{i,j}} \nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathcal{F}}(\mathbf{p}) d\Omega &\approx \\ &\approx -\Gamma_{Si,j} J_{\mathcal{F}Si,j} - \Gamma_{Ni,j} J_{\mathcal{F}Ni,j} - \Gamma_{Ei,j} J_{\mathcal{F}Ei,j} - \Gamma_{Wi,j} J_{\mathcal{F}Wi,j} \end{aligned} \quad (23)$$

kjer  $\Gamma_{O,i,j}$ ;  $O = S, N, E, W$  predstavljajo površine kontrolnega volumna  $\Omega_{i,j}$  in kjer smo označili:

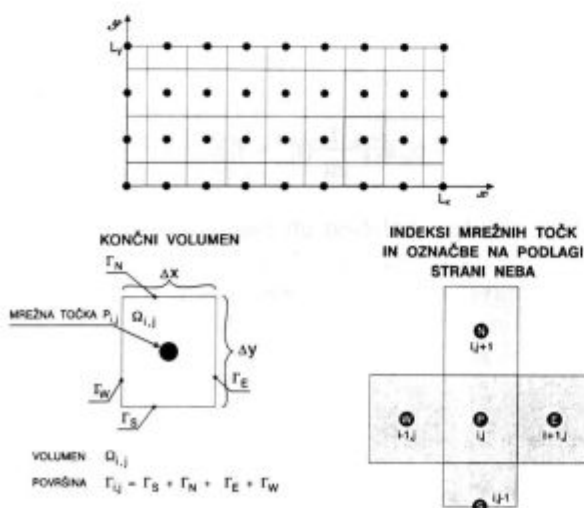
$$\begin{aligned} J_{\mathcal{F}O,i,j} &= K_{O,i,j} \frac{\mathcal{F}(\mathbf{p}_{i,j}) - \mathcal{F}_{O,i,j}}{\Delta y}; \quad O = S, N, \\ J_{\mathcal{F}O,i,j} &= K_{O,i,j} \frac{\mathcal{F}(\mathbf{p}_{i,j}) - \mathcal{F}_{O,i,j}}{\Delta x}; \quad O = E, W, \end{aligned} \quad (24)$$

Koeficienti  $k_{Si,j}$ ,  $k_{Ni,j}$ ,  $k_{Ei,j}$  in  $k_{Wi,j}$  so izračunani kot:

$$\begin{aligned} k_{O,i,j} &= 2 \frac{k(\mathcal{F}(\mathbf{p}_{i,j}))k(\mathcal{F}_{O,i,j})}{k(\mathcal{F}(\mathbf{p}_{i,j})) + k(\mathcal{F}_{O,i,j})}, \\ O &= S, N, E, W, \quad i=1, \dots, I, \quad j=1, \dots, J. \end{aligned} \quad (25)$$

Fluksi skalarne količine  $\mathcal{F}$  dobijo zaradi Robinovih robnih pogojev za kontrolne prostornine na robu območja in na ogliščih območja posebno obliko, ki jo eksplicitno ne navajamo.

Sistem algebraičnih enačb za neznanne  $T_{i,j}$  zapišemo v obliki



Slika 2: Shema diskretizacije rezine  
 Figure 2: Discretization of the slice



$$\begin{aligned}
 {}^m A_{1ij}({}^{m+1}T_{ij}^{l+1} - T_{ij}^l) = & \\
 -\frac{1}{2}({}^m C_{xij}^{l+1/2} + {}^m C_{yij}^{l+1/2})T_{ij}^{l+1} - \frac{1}{2}({}^m C_{i,j-1}^{l+1/2} + {}^m C_{i,j+1}^{l+1/2})T_{i,j-1}^{l+1} - \frac{1}{2}({}^m C_{i,j-1}^{l+1/2} + {}^m C_{i,j+1}^{l+1/2})T_{i,j+1}^{l+1} & \\
 -\frac{1}{2}({}^m C_{i-1,j}^{l+1/2} + {}^m C_{i+1,j}^{l+1/2})T_{i-1,j}^{l+1} - \frac{1}{2}({}^m C_{xij}^{l+1/2} + {}^m C_{yij}^{l+1/2})T_{ij}^l - \frac{1}{2}({}^m C_{i,j-1}^{l+1/2} + {}^m C_{i,j+1}^{l+1/2})T_{i,j-1}^l - \frac{1}{2}({}^m C_{i,j-1}^{l+1/2} + {}^m C_{i,j+1}^{l+1/2})T_{i,j+1}^l & \\
 -\frac{1}{2}({}^m C_{i-1,j}^{l+1/2} + {}^m C_{i+1,j}^{l+1/2})T_{i-1,j}^l - \frac{1}{2}({}^m C_{xij}^{l+1/2} + {}^m C_{yij}^{l+1/2})T_{ij}^{l-1} - \frac{1}{2}({}^m C_{i,j-1}^{l+1/2} + {}^m C_{i,j+1}^{l+1/2})T_{i,j-1}^{l-1} - \frac{1}{2}({}^m C_{i,j-1}^{l+1/2} + {}^m C_{i,j+1}^{l+1/2})T_{i,j+1}^{l-1} & \\
 + {}^m A_{3ij}({}^{m+1}T_{ij}^{l+1} - {}^m T_{ij}^{l+1}). & \quad (26)
 \end{aligned}$$

pri čemer koeficienti  $A_{i,j}$  nastopajo iz integracije prehodnega in izvornih členov (tip integrala 22), koeficienti  $C_{i,j}$  pa iz integracije difuzijskega člena (tip integrala 23) po kontrolni prostornini  $\Omega_{i,j}$ .

### 2.4 Reševanje sistema algebraičnih enačb

Sistem rešimo na iterativen način tako, da pri reševanju lahko uporabimo hiter TDMA algoritem<sup>6</sup>. Ker imamo v Voller-Swaminathanovi shemi izvorni člen odvisen od temperature na koncu časovnega koraka, klasična ADI metoda<sup>6</sup>, ki dovoljuje uporabo TDMA algoritma, odpove, saj daje nesimetrične rezultate. V našem primeru smo ADI simetrizirali na naslednji ad-hoc način: V prvem pol-koraku neodvisno rešimo tridiagonalna sistema enačb, dobljena s klasičnimi  $x$  in  $y$  razcepoma. Za vrednosti temperature ob času  $l+1/2$  vzamemo povprečje tako dobljenih vrednosti. Pri tem ne upoštevamo izvornega člena zaradi  $m+1$ -vega približka volumskega deleža kapljevinske faze. V drugem polkoraku za začetno vrednost vzamemo izračunane temperature ob času  $l+1/2$  in neodvisno rešimo tridiagonalna sistema enačb dobljena s klasičnimi  $x$  in  $y$  razcepoma. Za vrednosti temperature ob času  $l+1$  vzamemo povprečje tako dobljenih vrednosti. Pri drugem polkoraku upoštevamo izvorni člen vsled  $m+1$ -vega približka volumskega deleža kapljevinske faze. Z omenjeno simetrizacijo smo računski čas glede na klasično ADI shemo povečali za dvakrat. To je še vedno ekonomično, saj klasične sheme za iskanje  ${}^{m+1}f_L^{l+1}$  potrebujejo več kot dvakrat več iteracij kot Voller-Swaminathanova<sup>7</sup>. V situaciji brez faznega prehoda uporabljamo samo klasični ADI razcep.

### 2.5 Iterativni potek računanja

Potek računanja med časovnim korakom  $t_0 \leq t \leq t_0 + \Delta t$ .

1. Na začetku računanja definiramo diskretizacijske in geometrijske parametre

$$I, J, t_0, \Delta t,$$

$$\Delta x, \Delta y, \Omega_{i,j}, \Gamma_{Si,j}, \Gamma_{Ni,j}, \Gamma_{Ei,j}, \Gamma_{Wi,j}.$$

ter postavimo vrednosti temperaturnega polja in polja volumskega deleža kapljevinske faze ob koncu časovnega koraka na vrednosti ob začetku časovnega koraka

$${}^l T_{ij}^{l+1} = T_{ij}^l, \quad {}^l f_{Li,j}^{l+1} = f_{Li,j}^l,$$

2. Izračunamo specifične toplote, difuzijske koeficiente, in druge snovne lastnosti:

$${}^m C_{ij}^{l+1/2}, {}^m k_{oi,j}^{l+1/2}, O = S, N, E, W, \quad {}^m \frac{\partial f_L^{l+1}}{\partial T_{ij}} \quad (I)$$

ter koeficiente

$$A_{1ij}, A_{2ij}, A_{3ij}, C_{ij}^{l+1/2}, C_{i,j-1}^{l+1/2}, C_{i,j+1}^{l+1/2}, C_{i-1,j}^{l+1/2}, C_{i+1,j}^{l+1/2}, C_{xxi,j}^{l+1/2}, C_{yyi,j}^{l+1/2}, \quad (II)$$

na podlagi vrednosti temperature in volumskega deleža kapljevinske faze ob začetku in koncu časovnega koraka ter robnih pogojev.

3. Izračunamo nove vrednosti temperature ob koncu časovnega koraka na podlagi modificirane ADI dekompozicije:

$${}^{m+1}T_{ij}^{l+1}, \quad (III)$$

4. Izračunamo nove volumske deleže kapljevinske faze ob koncu časovnega koraka:

$${}^{m+1}f_{Li,j}^{l+1} = {}^m f_{Li,j}^{l+1} + {}^m \frac{\partial f_L^{l+1}}{\partial T_{ij}} ({}^{m+1}T_{ij}^{l+1} - T({}^m f_{Li,j}^{l+1})). \quad (IV)$$

Uporabimo korekcijo:

$$\begin{aligned}
 {}^{m+1}f_{Li,j}^{l+1} = 1 \text{ v primeru: } & {}^{m+1}f_{Li,j}^{l+1} > 1, \\
 {}^{m+1}f_{Li,j}^{l+1} = 0 \text{ v primeru: } & {}^{m+1}f_{Li,j}^{l+1} < 0. \quad (V)
 \end{aligned}$$

5. Izračunamo novo entalpijo ob koncu časovnega koraka:

$${}^{m+1}h_{Li,j}^{l+1} = h({}^{m+1}T_{ij}^{l+1}, {}^{m+1}f_{Li,j}^{l+1}). \quad (VI)$$

6. Preverimo konvergenco na podlagi konvergenčnega merila:

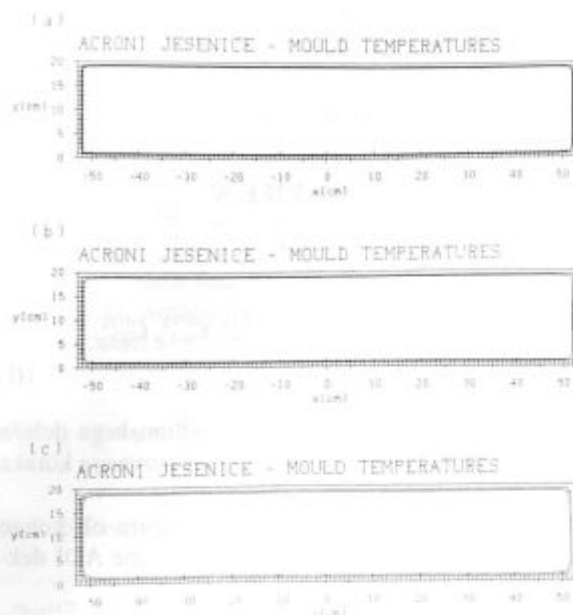
$$|{}^{m+1}h_{ij}^{l+1} - {}^m h_{ij}^{l+1}| < h_\epsilon \quad (VII)$$

• V primeru, da je konvergenčno merilo izpolnjeno, postavimo:

$${}^{m+1}f_{Li,j}^{l+1} = f_L({}^{m+1}T_{ij}^{l+1}), \quad {}^{m+1}h_{ij}^{l+1} = h({}^{m+1}T_{ij}^{l+1}, {}^{m+1}f_{Li,j}^{l+1}). \quad (VIII)$$

• V primeru, da konvergenčno merilo ni izpolnjeno, nadaljujemo s točko 2.

Pripomniti velja, da je v originalni Voller-Swaminathanovi shemi računanje približka novega volumskega deleža kapljevinske faze precej bolj zapleteno, saj avtorja uporabljata povsem drugo strategijo v mrežnih točkah, pri katerih  $T({}^m f_L^{l+1})$  ne leži,  $T({}^{m+1} f_L^{l+1})$  pa leži v talilnem intervalu. Tej komplikaciji se v naši shemi brez izgube natančnosti izognemo z opisanimi postavitvami v primeru, ko je konvergenčno merilo izpolnjeno.



**Slika 3(a,b,c):** Značilno temperaturno polje brame po 0,30 m (a), po 0,45 m ulivanja (b) ter pri izstopu iz kokile po 0,60 m ulivanja (c). Notranja izoterma predstavlja likvidus temperaturo 1810 K, zunanja pa solidus temperaturo 1790 K. Iz slike 3(c) je razvidno, da je pri danih pogojih na izstopu iz kokile strjenega približno 0,015 m roba ingota

**Figure 3(a,b,c):** Representative temperature field of the ingot after casted lengths 0.30 m (a), 0.45 m (b) and at the mould outlet at 0.60 m (c). Inner isotherm represents liquidus temperature 1810 K, outer isotherm represents solidus temperature 1790 K. Figure 3(c) shows solidified shell thickness of approximately 0.015 m

### 3 Testiranje metode

V tem delu prikažemo dva preskusna zgleda. S prvim smo preverili pravilno implementacijo Robinovih robnih pogojev in temperaturnega polja brez faznega prehoda, z drugim pa smo preverili pravilno implementacijo trdno-kapljevinskega faznega prehoda. Imejmo pravokotno območje  $0 \text{ m} \leq x \leq 1,5 \text{ m}$ ,  $0 \text{ m} \leq y \leq 1,5 \text{ m}$ . Snovne lastnosti so  $\rho = 1 \text{ kg/m}^3$ ,  $c_S = c_L = 1 \text{ J/(kgK)}$ ,  $k_S = k_L = 1 \text{ W/(mK)}$ ,  $T_S = 0,99 \text{ K}$ ,  $T_L = 1,01 \text{ K}$ . V prvem testnem primeru je  $h_M = 0,00 \text{ J/(kgK)}$ , v drugem pa  $0,25 \text{ J/(kgK)}$ . Snov naj bo pri začetni temperaturi  $1,3 \text{ K}$ . Na severnem in zahodnem delu je kvadrat toplotno izoliran. V prvem primeru seva na južni in vzhodni strani v okolico s temperaturo  $0 \text{ K}$  pri koeficientu toplotne prestopnosti  $1 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ . V drugem testnem primeru temperatura roba ob času  $t > t_0$  pade na  $0 \text{ K}$ . V obeh primerih nas zanima temperaturno polje ob času  $t = 0,1 \text{ s}$ . Diskretizacijski parametri so  $\Delta t = 0,005$ ,  $I = 21$ ,  $J = 21$ ,  $h_e = 0,0001 \text{ J/kg}$ . Rešitev prvega preskusnega zgleda primerjamo z analitično rešitvijo iz<sup>8</sup>, rešitev drugega pa z referenčno semi-analitično rešitvijo iz<sup>9</sup>. Pri danih diskretizacijskih parametrih dobimo v prvem (drugem) primeru povprečno napako v računskih točkah enako  $0,00098(0.00979)$

K, največjo napako v računskih točkah pa  $0,00207(0,04224) \text{ K}$ . Obe napaki sta pričakovane velikosti<sup>10</sup>.

### 4 Uporaba

Opisan numerični postopek smo uporabili v simulatorju temperaturnega polja brame, naprave za kontinuirano ulivanje ACRONI Jesenice. Na **sliki 3** sta prikazani izoterma  $T_S = 1790 \text{ K}$  in  $T_L = 1810 \text{ K}$  brame dimenzij  $1,06 \text{ m} \times 0,20 \text{ m}$  pri ulivanju s temperaturo  $1850 \text{ K}$  in s hitrostjo  $0,0166 \text{ m/s}$ . Snovne lastnosti so  $\rho = 7140 \text{ kg/m}^3$ ,  $c_S = c_L = 717 \text{ J/(kgK)}$ ,  $h_M = 277000 \text{ J/kg}$ ,  $k_S = k_L = 26,4 \text{ W/(mK)}$ . Koeficient toplotne prestopnosti kokile je  $h = 600 \text{ W/(mK)}$ , referenčna temperatura  $T_{ref} = 350 \text{ K}$ . Diskretizacijski parametri so  $I = 107$ ,  $J = 21$ ,  $\Delta t = 1,2 \text{ s}$ ,  $h_e = 100 \text{ J/kg}$ . Celotno število iteracij, potrebnih za izračun 30 časovnih korakov je 251. Največje število iteracij v časovnem koraku je 10, povprečno 8,4 in najmanjše 7.

### 5 Sklepi

Prikazano delo sloni na Voller-Swaminathanovi shemi za računanje temperaturnega polja ob prisotnosti trdno-kapljevinskega faznega prehoda v kombinaciji z metodo kontrolnih prostornin. Osnovna metoda je v tem delu nadgrajena tako, da je iskanje približka volumskega deleža kapljevinske faze v točki, kjer prihaja do faznega prehoda, močno poenostavljeno, navkljub nezmanjšani natančnosti sheme. Obenem predstavlja delo nadgradnjo originalne metode, ki je bila predhodno preskušena samo v eni prostorski dimenziji na dve in na način, ki omogoča uporabo hitrega TDMA algoritma. Razvit numerični postopek je implementiran v simulatorju temperaturnega polja brame naprave za kontinuirano ulivanje ACRONI Jesenice.

### Zahvala

Avtor se zahvaljuje MZT in ACRONI Jesenice za finančno podporo v okviru projektov *Modeliranje kontinuiranega ulivanja jekla*, *Modeliranje kontinuiranega ulivanja* in projekta evropske skupnosti COST 512: *Modelling in materials science and processing*.

### 6 Literatura

- W. R. Irwing, *Continuous Casting of Steel*, The Institute of Materials, The University Press, Cambridge, 1993
- E. J. Laitinen, *On the simulation and control of the continuous casting process*, Technical report, University of Jyväskylä, Finland, 1989
- B. Šarler, A. Košir, *Modeliranje prenosa toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju - modela ACRONI Jesenice in IMPOL Slovenska Bistrica*, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 28, 1994, 163-167
- W. D. Bennon, F. P. Incropera, *A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems - I. Model formulation*, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 30, 1987, 2161-2170

- <sup>5</sup> S. V. Patankar, Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere, New York, 1980
- <sup>6</sup> W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, The Art of Scientific Computing, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992
- <sup>7</sup> V. R. Voller, C. R. Swaminathan, General source-based method for solidification phase change, *Num. Heat Transfer*, 19B, 1991, 175-189

B. Šarler: Numerični postopek za izračun temperaturnega ....

- <sup>8</sup> H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, Clarendon Press, Oxford, 1959
- <sup>9</sup> K. A. Rathjen, L. M. Jiji, Heat conduction with melting or freezing in a corner, *J. Heat Transfer*, 93, 1971, 101-109
- <sup>10</sup> A. J. Dalhuijsen and A. Segal, Comparison of Finite Element Techniques for Solidification Problems, *Int. J. Numer. Methods Eng.*, 23, 1986, 1807-1829



INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE  
IN TEHNOLOGIJE p.o.

INSTITUTE OF METALS  
AND TECHNOLOGIES p.o.

1000 LJUBLJANA, LEPI POT 11, POB 431,  
SLOVENIJA

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

## VACUUM HEAT TREATMENT LABORATORY

### Vacuum Brazing

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

### ADVANTAGES

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

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

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

### INDUSTRIES

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

### QUALITY ASSURANCE

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

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

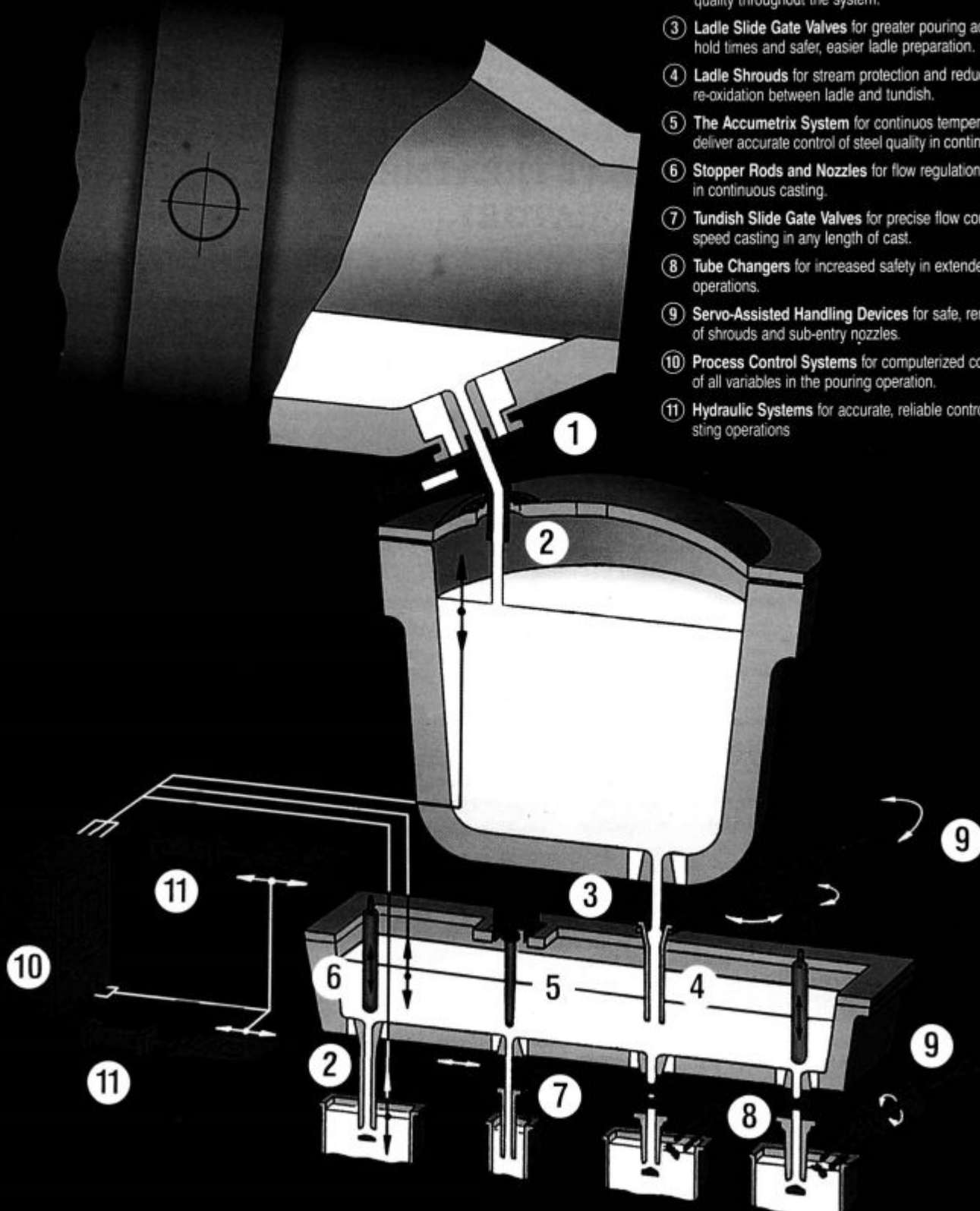


# VESUVIUS GROUP

A Cookson Company

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

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



# Disperzijsko utrjanje hitro strjene zlitine Cu - Zr

## Dispersion Strengthening of Rapidly Solidified Cu - Zr Alloy

I. Anžel<sup>1</sup>, Fakulteta za strojništvo, Maribor

L. Kosec, NTF Ljubljana

A. Križman, Fakulteta za strojništvo, Maribor

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Z oksidnimi delci disperzijsko utrjene bakrove zlitine se odlikujejo s kombinacijo dobre električne in toplotne prevodnosti, izboljšanimi mehanskimi lastnostmi in povečano stabilnostjo mikrostrukture pri povišanih temperaturah. Te zlitine so danes največkrat izdelane s postopkom notranje oksidacije binarnih zlitin Cu - Al z maksimalno 1,5 at.% Al, kar daje od 1 - 3 vol.% zelo finih disperzoidov  $Al_2O_3$ . Koagulacija delcev  $Al_2O_3$  pri visokih temperaturah in velik vpliv mejne površine med matico in oksidnimi delci na njihovo sposobnost, da pri povišani temperaturi zavirajo gibanje dislokacij, narekujejo iskanje novih, primernejših delcev za disperzijsko utrjanje bakra. V prispevku predstavljamo rezultate raziskav, s katerimi smo ugotavljali možnost doseganja drobne disperzije oksidov  $ZrO_2$  v bakrovi matici z notranjo oksidacijo hitro strjenih trakov zlitine Cu - Zr.

*Ključne besede:* disperzijsko utrjanje, hitro strjevanje, notranja oksidacija, zlitina Cu - Zr, mikrostruktura

*With oxide dispersion - strengthened copper alloys have a combination of high electrical and thermal conductivity, good mechanical properties and stability of microstructure at higher temperature. These alloys are commercially produced by internal oxidation of Cu - Al alloys with less than 1,5 at.% Al, yielding 1 - 3 vol.% of very fine  $Al_2O_3$  dispersoids. Dispersoid coarsening at higher temperature and great influence of the dispersoid - matrix interface on the efficiency with which the second phase inhibits dislocation motion, dictate to identify new, more effective dispersoids for copper matrices. The results presented in this paper show the feasibility of the rapid solidification - internal oxidation approach to produce fine dispersion of zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) in copper matrix.*

*Key words:* dispersion strengthening, rapid solidification, internal oxidation, Cu - Zr alloy, microstructure

### 1 Uvod

#### 1.1 Izbira delcev za disperzijsko utrjanje

Dobre mehanske lastnosti in stabilnost mikrostrukture pri visokih temperaturah so pri disperzijsko utrjenih materialih odvisne predvsem od lastnosti dispergiranih delcev. Za disperzijsko utrjanje (DU) kovin se uporabljajo predvsem oksidi, nitridi, karbidi, boridi in intermetalne spojine. Izbira delcev je v večini primerov izkustvena in odvisna predvsem od osnove - kovine, ki jo želimo disperzijsko utrjati, ter od postopka izdelave<sup>1,2,3</sup>. Z intenzivnim razvojem teh materialov so se v zadnjem času izoblikovala merila, ki omogočajo lažjo oceno primernosti delcev posamezne spojine za disperzijsko utrjanje. Kadar je baker osnovna kovina, ki jo želimo disperzijsko utrjati, so glavna - odločujoča naslednja merila<sup>4</sup>:

- dosežena visokotemperaturna termodinamična stabilnost DU zlitine
- dosežena električna in toplotna prevodnost DU zlitine
- mehanske lastnosti DU zlitine pri visokih temperaturah
- odpornost disperzoidov na rast pri visokih temperaturah.

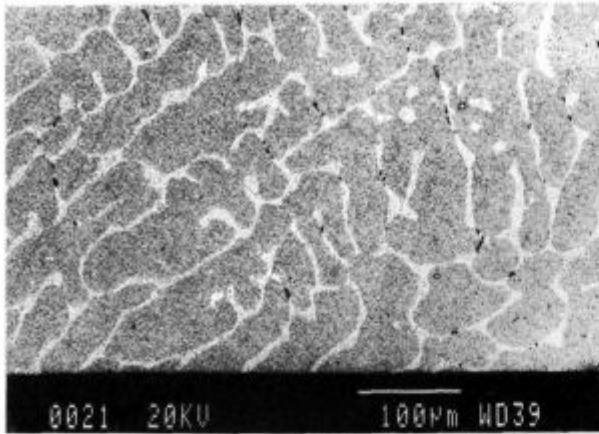
Med potencialne kandidate za disperzijsko utrjanje bakra spada tudi cirkonijev oksid  $ZrO_2$ . Ta spojina ima

kristalno strukturo fluorida (C1), kjer kationi zasedajo mrežna mesta pl. c. kocke, anioni pa se nahajajo v tetraederskih prostorih kationske mreže oziroma tvorijo preprosto kubično anionsko podmrežo. Pri takšni kristalni strukturi imamo relativno veliko neskladnost kristalnih mrež oksida in bakrove matice, kar omogoča močnejše vpetje dislokacijskega segmenta na delec pri visokih temperaturah in s tem večje utrjanje<sup>5,6</sup>. Cirkonijevi oksidni delci omogočajo zato večje sprostitve napestnega polja dislokacijskih segmentov kot aluminijev in berilijev oksid (trenutno najpogosteje uporabljena za disperzijsko utrjanje bakra) in so s stališča mejne površine primernejši za disperzijsko utrjanje bakra. Obenem je oksid tega elementa, katerega atomski radij je velik v primerjavi z atomskim radijem bakra (cirkonij ima zelo majhno difuzivnost in topnost v osnovni kovini;  $C_{max} = 0,105$  at.% pri  $972^\circ C$ ), pri visokih temperaturah geometrijsko stabilnejši od aluminijevega in berilijevega oksida.

#### 1.2 Predstavitev problema

Zaradi zelo majhne topnosti cirkonija v bakru se pri klasičnem postopku izdelave zlitine z litjem tvorijo grobi delci intermetalne faze v meddendritnem prostoru (**slika 1**). Pri notranji oksidaciji zlitine s takšno mikrostrukture pa zaradi direktne oksidacije intermetalne faze ni mogoče dobiti drobne disperzije oksidnih delcev tega elementa. Da bi s procesom notranje oksidacije dosegli drobno dispergirano oksidnih delcev, morajo biti atomi legirnega elementa raztopljeni v kristalni mreži osnovne

<sup>1</sup> Dr. Ivan ANŽEL, dipl.inž.met  
Fakulteta za strojništvo  
2000 Maribor, Smetanova 17



Slika 1: Lita mikrostruktura zlitine Cu-0.7at.%Zr  
Figure 1: As-cast structure of Cu-0.7at.%Zr alloy

kovine oziroma nastali oksid se mora izločiti iz trdne raztopine.

### 1.3 Ideja rešitve

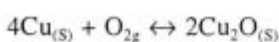
Problem smo poskušali rešiti s hitrim strjevanjem, s katerim lahko močno zmanjšamo mikrosegregacije in dosežemo drobno disperzijo delcev intermetalne faze, ali pa dobimo celo prenasičeno trdno raztopino legirnega elementa v osnovni kovini<sup>7</sup>.

Takšno stanje zlitine pa daje možnosti, da nastane z notranjo oksidacijo drobna disperzija oksida netopnega elementa, vendar v primeru, ko je možno s hitro oksidacijo preprečiti nastanek grobih intermetalnih faz. Zato so potrebne tanke lamele zlitine, ki omogočajo hiter prenos kisika po vsem volumnu.

## 2 Opis poskusov

Hitro strjene trakove smo izdelali na laboratorijski napravi Melt Spinner M-10. 350-gramske zatehte izbranih zlitin (Cu-0.35 at.% Zr, Cu-0.7 at.% Zr in Cu-1.4 at.% Zr) smo indukcijsko stalili v grafitnem talilnem loncu z notranjim premerom 48 mm in pravokotno izlivno odprtino dimenzije 3 x 0,8 mm v argonovi atmosferi. S kontroliranim nadtlakom argona 0,2 do 0,3 bara v talilnem loncu smo omogočili stacionaren tok taline skozi izlivno odprtino ter pri obodni hitrosti bobna 23 m/s izdelali neprekinjene hitro strjene trakove debeline 60 do 90 µm in širine 2,5 do 3,5 mm.

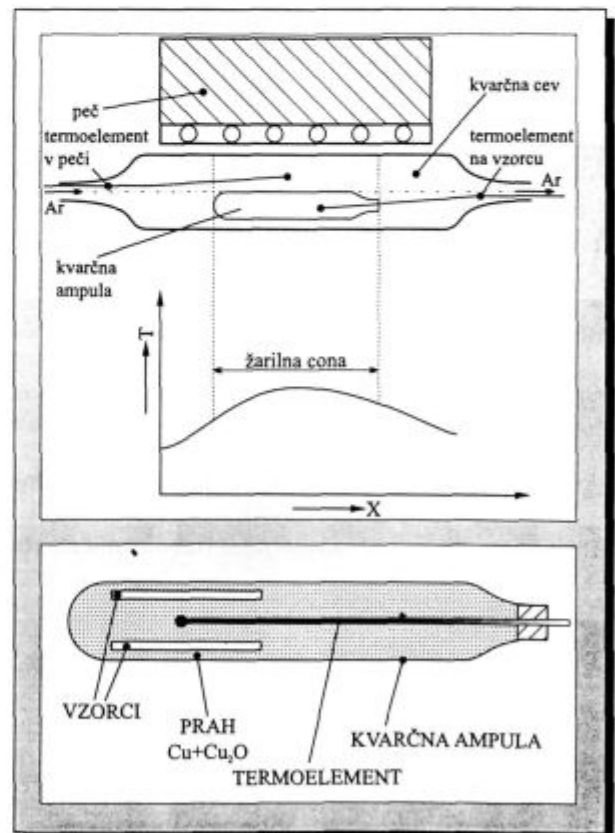
Iz hitro strjenih trakov zlitin smo izrezali krajše vzorce dolžine = 4 cm. Trakove smo na površini mehansko spolirali in jih nato očistili v ultrazvoku. Pripravljene vzorce trakov smo vstavili v ampulo iz kremenovega stekla in jih obdali z mešanico prahu Cu + Cu<sub>2</sub>O v masnem razmerju 1:1 (slika 2). Tako je bil v ampuli ustvarjen ravnotežni tlak kisika za reakcijo:



Na ta način preprečimo zunanjo oksidacijo osnovne kovine in dosežemo na površini trakov maksimalno topnost kisika pri vseh temperaturah notranje oksidacije. S tem je definiran tudi parcialni tlak kisika ( $p_{\text{O}_2}$ ), pri katerem je potekal proces notranje oksidacije pri izbranih temperaturah.

Poskuse notranje oksidacije smo opravili v cevni peči (slika 2), ki je imela približno 5 cm dolgo cono z dokaj homogeno temperaturo. V tej coni je temperatura nihala maksimalno  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Temperaturo v ogrevnem prostoru peči smo regulirali s termoelementi Ni-NiCr. Prav tako smo s termoelementi iste vrste merili tudi temperaturo direktno na površini vzorcev. Proces notranje oksidacije smo izvajali pri temperaturah 600°C, 700°C, 800°C in 900°C, za različne čase žarjenja.

Mikrostrukturne raziskave hitro strjenih in notranje oksidiranih trakov smo opravili na vrstičnem elektronskem mikroskopu Jeol-JSM 840 A in na 200 kV transmisijskem elektronskem mikroskopu Jeol-JEM 200 B, opremljenim z energijsko disperzijskim mikroanalizatorjem Link Analytical AN 1000.



Slika 2: Shematičen prikaz cevne peči (a) in ampule z vzorci trakov (b)

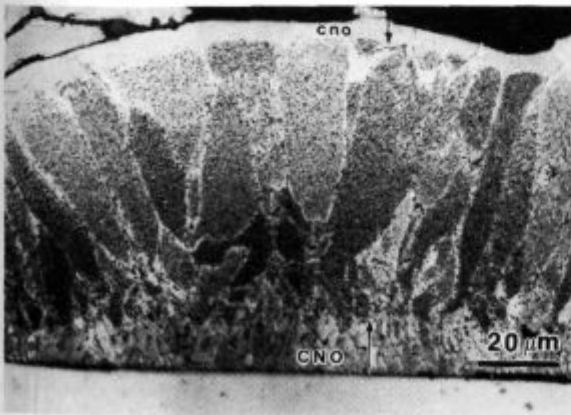
Figure 2: Schematic representation of tube furnace (a) and quartz tube with samples of rapidly solidified ribbons (b)

### 3 Rezultati in diskusija

S hitrim strjevanjem smo pri izbranih zlitinah močno zmanjšali izceje in dosegli pri vseh sestavah v večini prečnega prereza enakomerno razporeditev drobnih delcev intermetalne spojine s povprečno velikostjo pod 100 nm. Kemijsko sestavo intermetalne spojine smo analizirali z energijsko disperzijskim spektrometrom. Dosežene koncentracije cirkonija se gibljejo med 17 in 20 mas.%, kar ustreza (ob upoštevanju natančnosti analize z EDS-om) sestavi  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ . To je tudi v skladu z rezultati novejših raziskav<sup>8</sup>, ki navajajo to intermetalno spojino kot najverjetnejšo fazo, ki se pojavi pri hitrem strjevanju zlitine Cu-Zr.

Pri notranji oksidaciji dvofaznih zlitin reagira kisik, ki se raztaplja v površinski plasti in difundira v notranjost zlitine, najprej z raztopljenimi atomi manj žlahtne legirne komponente, in tvori oksid, ki se izloči iz trdne raztopine. V nadaljevanju procesa se oksidirajo tudi delci sekundarne faze (intermetalna spojina ...), če velja, da je oksid legirnega elementa termodinamsko bolj stabilen kot sekundarna faza. Ker je pri zlitini Cu-Zr intermetalna spojina  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  termodinamsko manj stabilna kot  $\text{ZrO}_2$ <sup>9</sup>, smo takšen potek procesa pričakovali tudi pri notranji oksidaciji hitro strjenih trakov.

Rezultati raziskave so pokazali, da je tako potekal proces le pri nižjih temperaturah. Na 600°C in 700°C je potekal proces z direktno oksidacijo delcev intermetalne spojine  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ . Z difrakcijo elektronov na večjih oksidnih delcih smo pri opazovanju na TEM ugotovili, da nastane pri tem kubični cirkonijev oksid  $\text{ZrO}_2$ . Na čelu notranje oksidacije (NO) so se oksidirali delci le v površinski plasti, nadaljnja oksidacija teh delcev pa je potekala v coni notranje oksidacije (CNO). Zaradi spreminjanja mikrostrukture pred čelom NO (Ostwaldovo zorenje delcev intermetalne spojine) so postajali oksidni delci v notranjosti prečnega prereza vse bolj grobi, veliki več 100 nm. Izhodna hitro strjena mikrostruktura je namreč metastabilna (delno prenasočena trdna raztopina z drobno

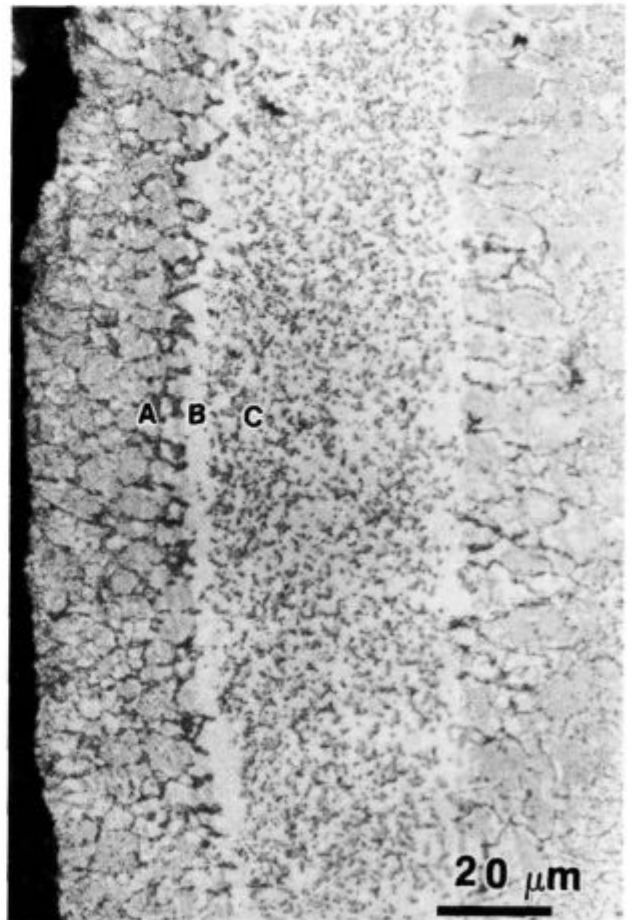


Slika 3: Delno notranje oksidiran trak na 600°C (zlitina Cu-0.35 at.% Zr, prečni prerez)

Figure 3: Partially internal oxidized ribbons at 600°C (Cu-0.35 at.% Zr alloy, transverse cross-section)

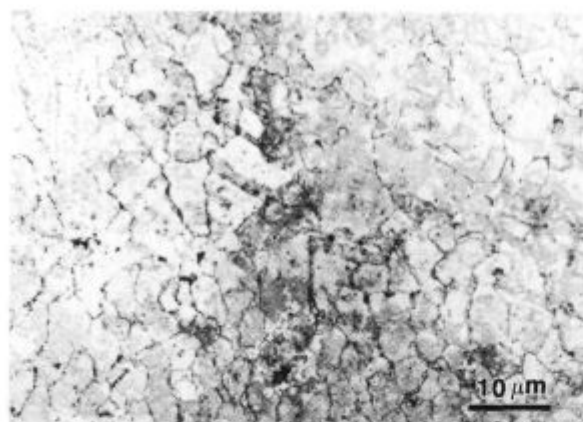
disperzijo delcev sekundarne faze) in pri visokih temperaturah, pri katerih poteka notranja oksidacija, prehaja v termodinamsko stabilnejše stanje. To spreminjanje mikrostrukture vpliva na potek oziroma mehanizem in kinetiko notranje oksidacije. Rečemo lahko, da poteka proces notranje oksidacije dinamično, saj številni procesi, ki potekajo v neoksidiranem delu mikrostrukture (razpad prenasočene trdne raztopine, rast delcev sekundarne faze), spreminjajo razmere na čelu NO in tako vplivajo na potek procesa.

Različna mikrostruktura na spodnji in zgornji strani hitro strjenega traku v prečnem prerezu<sup>10</sup> (prenasočena trdna raztopina na spodnji strani traku in drobna disperzija delcev intermetalne spojine  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  na zgornji strani traku) je vplivala na hitrost rasti cone notranje oksidacije. Tako imamo v začetni fazi notranje oksidacije pri temperaturah 600°C in 700°C večjo hitrost rasti na spodnji strani trakov, kjer je zaradi povečane koncentracije cirkonija v trdni raztopini pri notranji oksidaciji dosežen topnostni produkt oksida  $\text{ZrO}_2$  pri manjši koncentraciji kisika kot na zgornji strani (slika 3).



Slika 4: Mikrostruktura delno notranje oksidiranega vzorca traku zlitine Cu-1.4 at.% Zr, ( $T_{\text{NO}} = 900^\circ\text{C}$ , prečni prerez); A-cona notranje oksidacije, B-enofazna difuzijska cona, C-neoksidiran del mikrostrukture

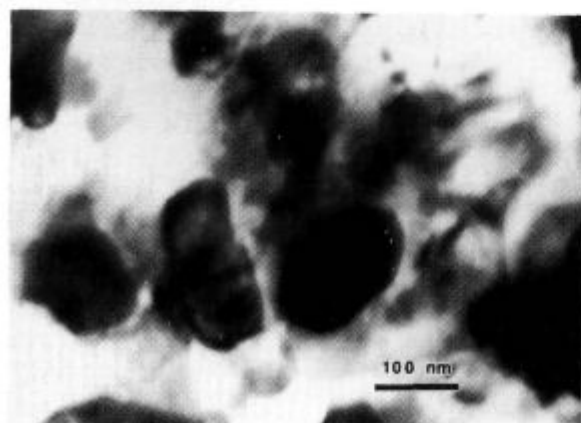
Figure 4: Microstructure of Cu-1.4 at.% Zr alloy after partial internal oxidation at 900°C (transverse cross-section); A-internal oxidation zone, B-monophase diffusion zone, C-unoxidized zone



**Slika 5:** Mikrostruktura popolno notranje oksidirane traku zlitine Cu-1.4 at.% Zr; (prečni prerez,  $T_{NO} = 900^{\circ}C$ )  
**Figure 5:** Microstructure in transverse cross-section of Cu-1.4 at.% Zr alloy, after complete internal oxidation at  $900^{\circ}C$

Pri višjih temperaturah ( $800^{\circ}C$  in  $900^{\circ}C$ ) pa se mehanizem notranje oksidacije spremeni. Proces je potekal z raztapljanjem delcev intermetalne spojine  $Cu_5Zr$  pred cono notranje oksidacije (**slika 4**). Ker se pri notranji oksidaciji na  $800^{\circ}C$  in  $900^{\circ}C$  tak mehanizem pojavi že v začetni fazi procesa (pri majhnih globinah CNO), izgine tudi vpliv različne hitro strjene mikrostrukture na zgornji in spodnji strani traku na potek in hitrost notranje oksidacije. Zaradi raztapljanja delcev intermetalne spojine pred CNO so nastali v mikrostrukturi notranje oksidiranih trakov zelo fini, za optično mikroskopijo nevidni oksidni delci (**slika 5**). Tako imamo v popolno notranje oksidirani mikrostrukturi po celotnem preseku v notranjosti zrn dokaj enakomerno porazdeljene oksidne delce  $ZrO_2$  s povprečno velikostjo 80 - 100 nm. Meje zrn pa so na vseh globinah obogatene z nekoliko večjimi oksidnimi delci (nekaj 100 nm). Manjši oksidni delci  $ZrO_2$  so okrogli, večji pa imajo bolj elipsoidno obliko (**slika 6**).

Sam mehanizem notranje oksidacije lahko pri hitro strjeni zlitini Cu-Zr pri visokih temperaturah, kjer poteka



**Slika 6:** TEM posnetek oksidnih delcev v bakrovi osnovi  
**Figure 6:** TEM micrograph of  $ZrO_2$  oxide particles in a copper matrix

raztapljanje delcev intermetalne spojine, opišemo z naslednjim modelom:

- Difuzija raztopljenih atomov kisika na čelo NO
- Izločanje oksida  $ZrO_2$  na čelu NO, ko je presežen topnostni produkt oksida
- Difuzija zlitinskega elementa iz notranjosti (neoksidiranega dela) na čelo NO
- Raztapljanje delcev intermetalne spojine  $Cu_5Zr$  pred CNO v področju, kjer je zaradi difuzije na čelo NO zmanjšana koncentracija zlitinskega elementa v trdni raztopini (difuzijska cona - DC).

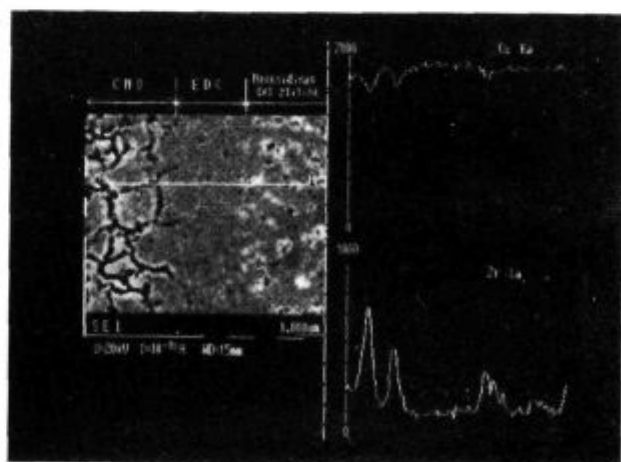
Zaradi raztapljanja delcev intermetalne spojine se je v določeni oddaljenosti od zunanje površine pojavil pred čelom NO ozek pas brez delcev, ki smo ga poimenovali enofazna difuzijska cona (EDC). To je področje, v katerem se ves zlitinski element (Zr) nahaja v trdni raztopini (v tem področju ni delcev intermetalne spojine) in skozi katerega poteka difuzija atomov cirkonija na čelo NO (**slika 7**).

Globina ( $\xi$ ), v kateri se EDC pojavi, in njena velikost sta odvisni od:

- hitrosti difuzije kisika na čelo NO
- hitrosti difuzije legirnega elementa na čelo NO
- hitrosti raztapljanja delcev intermetalne spojine
- hitrosti rasti delcev intermetalne spojine v večjih globinah pred čelom NO
- koncentracije zlitinskega elementa v zlitini.

Zaradi Ostwaldovega zorenja delcev pred čelom notranje oksidacije pa se v večjih globinah CNO vsi delci intermetalne spojine niso raztopili. Preveliki delci so ostali neraztopljeni, ker se v času, ko je fronta notranje oksidacije prepotovala dolžino difuzijske cone, niso mogli popolnoma raztopiti.

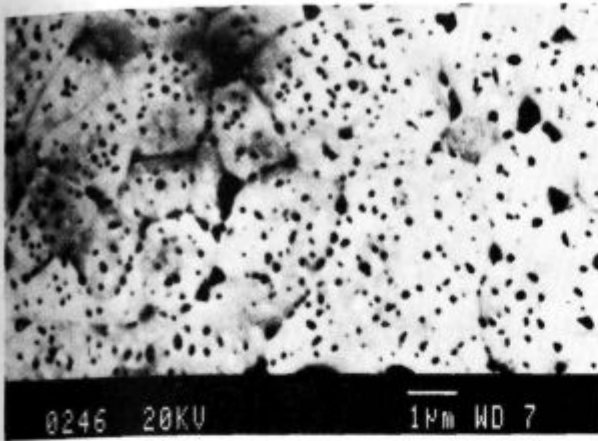
Tako opazimo pri notranji oksidaciji zlitin 2 in 3 pri temperaturah  $800^{\circ}C$  in  $900^{\circ}C$  na zgornji strani trakov, kjer so pri hitrem strjevanju nastala globularna zrna z dendritnimi mikrosegregati, kljub raztapljanju in nastanku EDC, večje oksidne delce (predvsem na mejah



**Slika 7:** Potek koncentracij cirkonija in bakra v okolici fronte notranje oksidacije; (Cu-0.7 at.% Zr, EDS)

**Figure 7:** Concentration profile of zirconium and copper across internal oxidation front; (Cu-0.7 at.% Zr, EDS)





Slika 8: REM posnetek mikrostrukture notranje oksidirane traku pri 900°C; (vzdolžni prerez, slika odbitih elektronov - BEI, Cu-1.4 at.% Zr)

Figure 8: Backscattered scanning electron image of microstructure in horizontal cross-section of internal oxidized Cu-1.4 at.% Zr alloy at 900°C

zrn), ki so nastali z neposredno oksidacijo neraztopljenih delcev intermetalne spojine (slika 8). Na spodnji strani trakov pa je zelo drobna disperzija delcev intermetalne spojine, ki jo dosežemo s hitrim strjevanjem, omogočila skoraj popolno raztapljanje delcev pred čelom notranje oksidacije.

#### 4 Sklep

Raziskave notranje oksidacije v hitro strjenih zlitinah so pokazale, da je potek procesa močno odvisen od temperature, izhodne hitro strjene mikrostrukture in njenega spreminjanja pred čelom notranje oksidacije med potekom procesa.

Notranja oksidacija lahko poteka v hitro strjenih zlitinah Cu - Zr z direktno oksidacijo drobno dispergiranih delcev intermetalne spojine  $Cu_5Zr$ , ali pa z delnim oziroma popolnim raztapljanjem teh delcev pred čelom notranje oksidacije.

Na čelu notranje oksidacije se oksidirajo delci intermetalne spojine le v površinski plasti, nadaljnja ok-

dacija teh delcev pa poteka v CNO. Pri tem se v CNO porablja kisik iz trdne raztopine, kar zniža njegov koncentracijski gradient in zmanjša dotok atomov kisika na čelo NO.

Prenasičenost zlitine nima večjega vpliva na potek notranje oksidacije, saj razpade prenasočena trdna raztopina že v začetni fazi procesa. Njen vpliv se pokaže predvsem pri nižjih temperaturah (600°C) v povečani hitrosti rasti CNO, enakomernejši porazdelitvi in manjši povprečni velikosti oksidnih delcev.

Pri notranji oksidaciji na 800°C in 900°C omogoča hitro strjena mikrostruktura z dovolj drobno dispergiranimi delci intermetalne spojine  $Cu_5Zr$  raztapljanje teh delcev pred čelom NO. Ta pojav omogoča, da se oksid legirnega elementa, ki ima zanemarljivo topnost, izloča na čelu NO iz trdne raztopine. Zaradi raztapljanja delcev intermetalne spojine se pojavi pred CNO ozek pas brez delcev ( $\approx 2-3 \mu m$ ), skozi katerega poteka difuzija legirnega elementa na čelo NO (enofazna difuzijska cona).

#### 5 Literatura

- J. R. Groza, J. C. Gibeling: Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper; *Mat. Sci. & Eng.*, A 171, 1993, 115-125
- M. Rühle: Dispersionshärtung metallischer Werkstoffe - Teil I; *Z. Metallkde.*, 71, 1980, H 2
- H. Unckel: Entwicklung und Stand der Dispersionshärtung; *Metall.*, 35, 1981, H 7
- J. R. Groza: Heat-resistant dispersion - strengthened copper alloys; *JMEPEG*, 1, 1992, 113-121
- E. Arzt, D. S. Wilkinson: Threshold stresses for dislocation climb over hard particles: The effect of an attractive interaction; *Acta metall.*, 34, 1986, 10, 1893-1898
- E. Arzt, J. Rösler: The kinetics of dislocation climb over hard particles: Effects of an attractive particle - dislocation interaction; *Acta metall.*, 36, 1988, 4, 1053-1060
- W. Kurz, R. Trivedi: Rapid solidification processing and microstructure formation; *Mat. Sci. & Eng.*, A 179/A 180, 1994, 46-51
- L. Arnberg, U. Bäckmark, N. Bäckström, J. Lange: A new high strength, high conductivity Cu-0.5 wt.% Zr alloy, produced by rapid solidification technology; *Mater. Sci. & Eng.*, 83, 1986, 115-121
- I. Anžel, A. Križman, L. Kosec: Mikrostruktura hitro strjenih trakov zlitine Cu - Zr; *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 57-61
- M. S. Nagorka, C. G. Levi, G. E. Lucas: The potential of rapid solidification in oxide dispersion strengthened copper alloy development; *Mater. Sci. & Eng.*, A142, 1991, 277-289



# Krhkost toplo valjanih trakov višje legiranih dinamo jekel

## Brittleness of Hot Rolled Strips of Higher Alloyed Electrical Steels

A. Čop<sup>1</sup>, E. Bricelj, F. Marinšek, ACRONI Jesenice

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Namen raziskave je bil ugotoviti vzroke pogostega lomljenja toplo valjanih trakov (TVT) višje legiranih dinamo jekel med obrezovanjem in luženjem. Raziskave so bile narejene na dinamo jeklih z 1.7-2.1% Si in 0.5-1% Al. Pri teh trakovih je večinoma prihajalo do težav tudi pri razogljčenju. V mikrostrukturi vzorcev trakov smo opazili številne izločke v obliki iglic. V članku je opredeljen vpliv vsebnosti Al na izločanje prehodnih karbidov, vpliv karbidov na sposobnost razogljčenja jekel in pokanje pri obrezovanju in previjanju TVT.*

*Ključne besede: dinamo jeklo, krhkost, izločki, ohlajanje, razogljčenje*

*The aim of this work was to find out the reasons for frequent breakdowns of hot rolled strips (HRS) of higher Si and Al alloyed electrical steels. Research was done on electrical steels that contain from 1.7 to 2.1% Si and from 0.5 to 1% Al. Mostly there were problems with decarburisation of these cold rolled strips. During investigations we noticed numerous precipitations in microstructure. In present paper there are defined the effect of Al-content in steel on precipitation of transition carbides, effect of carbides on decarburisation ability and cracking during cutting off edges and re-banding of HRS.*

*Key words: electrical steel, brittleness, precipitations, cooling, decarburisation*

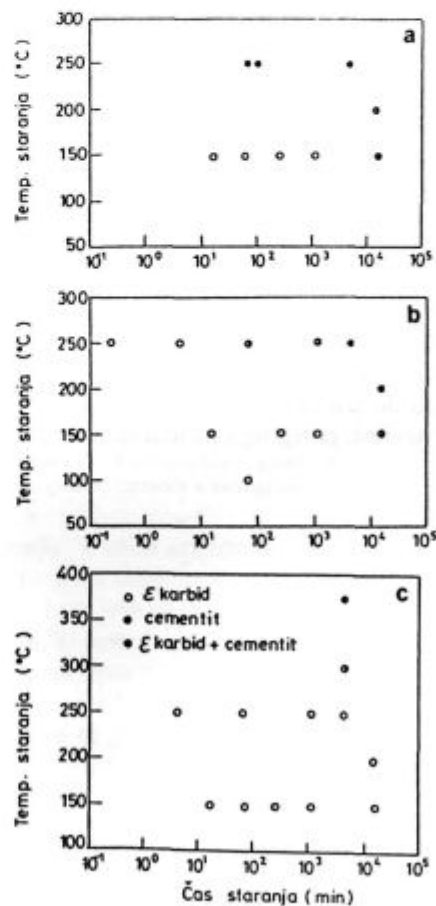
### 1 Uvod

Izločki v dinamo jeklih, ki so reda velikosti debeline Blochovih sten (100 nm) poslabšajo<sup>6</sup> elektromagnetne lastnosti, s tem da ovirajo gibanje Blochovih sten. V končnem izdelku takih izločkov ne sme biti, zato je potrebno vsebnost karbido- in nitridotvornih elementov v jeklu čim bolj znižati. Po drugih podatkih<sup>2,5,7</sup> imajo zelo močan vpliv tudi izločki velikosti približno 10 x debeline Blochovih sten, to je okrog 1,5  $\mu\text{m}$ . Vpliv na elektromagnetne lastnosti ima tudi porazdelitev izločkov. V raziskavi<sup>2</sup> je bilo ugotovljeno, da prehodni ( $\epsilon$ -) karbidi, ki so izločeni v zrnih, bolj povečajo vatne izgube kot cementit, ki se pri temperaturi nad 350°C izloča po mejah zrn. Izločanje  $\epsilon$ -karbidov je odvisno od prenasajenja trdne raztopine ferita z ogljikom.

Velik vpliv na to, v kakšni obliki se bo ogljik izločil, ima aluminij. Za nizkoogljikno jeklo<sup>4</sup> z različnimi dodatki Al je na **sliki 1** prikazano izločanje cementita in  $\epsilon$ -karbida za jekla z različnimi vsebnostmi Al in praktično enako vsebnostjo C (0.022 do 0.023%).

Iz **slike 1** je razvidno, da se z večanjem vsebnosti Al  $\epsilon$ -karbidi pojavljajo pri vedno daljših časih in vedno višjih temperaturah. Al in Si zvišujeta temperaturo izločanja  $\epsilon$ -karbida, medtem ko ima Mn nasproten učinek<sup>4</sup>.

Z višjo vsebnostjo C, Si in Al v dinamo jeklih se zvišuje temperatura prehoda iz žilavega v krhki lom. Faktorji<sup>9</sup>, ki vplivajo na pojav krhkega loma, so temperaturna odvisnost napetosti (pri kateri se začne plastična



**Slika 1:** Čas in temperatura, potrebna za prehod  $\epsilon$ -karbida v cementit za vzorec brez Al (a), vzorec z 0.43% Al (b) in vzorec z 2% Al (c)<sup>4</sup>  
**Figure 1:** Time-temperature relations for the transition from  $\epsilon$ -carbide to cementite for specimen with no Al (a), specimen with 0.43% Al (b) and specimen with 2% Al (c)<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Aleš ČOP, dipl.inž.met.  
 ACRONI Jesenice - Raziskave in razvoj  
 4270 Jesenice, C. Železarjev 8

deformacija), razvoj ostre meje plastičnosti, nastanek razpok na dvojkkih ali na karbidnih delcih in velikost zrn.

## 2 Eksperimentalni del

Za preiskave smo izbrali vzorce TVT z 1.7-2.1% Si in 0.5-1.0% Al. Vzorce smo vzeli iz roba in sredine traku. Debelina traku je bila 2,4 mm. Vzorce smo toplotno obdelali na naslednje načine:

a) Raztopno žarjenje: potekalo je v suhi mešanici 20% H<sub>2</sub>/80% N<sub>2</sub> pri temperaturah 300, 400, 600, 800 in 1000°C ter časih 1 in 20 ur. Nato smo pod optičnim mikroskopom ocenili količino in velikost izločkov.

b) Staranje: izvedli smo ga brez zaščitne atmosfere, in sicer 24 ur pri 225°C. Staranim vzorcem smo izmerili elektromagnetne lastnosti, določili smo tudi delež in razporeditev izločkov.

c) Žilavostni preizkus s sestavljenimi vzorci: iz vzorcev TVT smo izsekali ploščice velikosti 50x10x2,4 mm, jih po širini zvarili, naredili DVM zarezo in pri sobni temperaturi izvedli žilavostni preizkus. Nato smo pregledali mikrostrukturo prelomnih površin. Tudi ti vzorci so bili v različnih stanjih: surovo, raztopno žarjeno v različnih pogojih in starano pri različnih časih.

## 3 Rezultati

### 3.1 Metalografske preiskave

#### 3.1.1 Preiskave TVT

Pri velikem številu preiskanih vzorcev TVT smo opazili izločke v obliki iglic (**slika 2**). Ti TVT so bili praviloma ohlajeni na temperature navijanja nad 500°C. S povišano temperaturo navijanja sta se večala tudi število in velikost izločkov. Pri trakovih, ki so bili naviti nad 600°C je prišlo do izločanja iglic v še večji meri. Iglice so bile zelo številne, poleg tega pa tudi razmeroma



**Slika 2:** Izločeni karbidi v TVT (x 200)  
**Figure 2:** Precipitated carbides in hot rolled strip (x 200)

velike in v posameznem zrnju usmerjene v eno ali dve smeri, ki sta med seboj pravokotni. Iglice mestoma oklepajo tudi kot 60°. Po podatkih<sup>3,4</sup> so to ravnine {100}<sub>α</sub>. Da bi ugotovili tip izločkov, smo iglice analizirali na EDAX-u. Analiza je pokazala le prisotnost železa. Iz tega smo sklepali, da izločki niso Al-nitridi, temveč železovi karbidi ali nitridi.

#### 3.1.2 Preiskave raztopno žarjenih vzorcev

Da bi ugotovili, ali so izločki železovi karbidi ali nitridi, smo vzorce raztopno žarili. Pojem 'raztopno žarjenje' v našem primeru pomeni raztapljanje karbidov v feritu pri povišanih temperaturah. Po pregledu vzorcev pod optičnim mikroskopom smo ugotovili, da z višjo temperaturo in daljšim časom žarjenja izločki postajajo vse večji in redkejši. Po 20 urah žarjenja pri 600°C so praktično vsi izločki raztopljeni v feritu. Enako velja za vzorec, žarjen 1 uro pri 800°C. Raztapljanje izločkov pri teh, razmeroma nizkih temperaturah potrjuje, da so to železovi karbidi. Poleg tega je možnost, da bi bili izločki železovi nitridi majhna, ker ima Fe manjšo afineteto do dušika kot Al.

#### 3.1.3 Preiskave razogljčenih vzorcev

Značilnost precejšnjega števila kolobarjev je bila, da so se slabo razogljčili. Predvidevali smo, da je eden od vzrokov za to prisotnost prehodnih karbidov, ki se med razogljčevalnim žarjenjem sicer raztopijo v feritu, za difuzijo ogljika navzven pa pri dani temperaturi ni dovolj časa. Ta predvidevanja potrjujejo tudi metalografske preiskave razogljčenih vzorcev. Zrna so poligonalna, brez kakršnihkoli izločkov, vendar je analiza pokazala, da ti trakovi vsebujejo razmeroma visok odstotek ogljika (0.0040 do 0.0080%). Taka vsebnost ogljika pri dolgotrajnem obratovanju elektromotorjev, kjer prihaja do segrevanja, povzroči izločanje karbidov, ki so zelo podobni tistim v TVT, le da so redkejši. Te karbide smo analizirali tudi na EDAX-u. Rezultat je enak kot pri vzorcih, vzeti iz TVT.

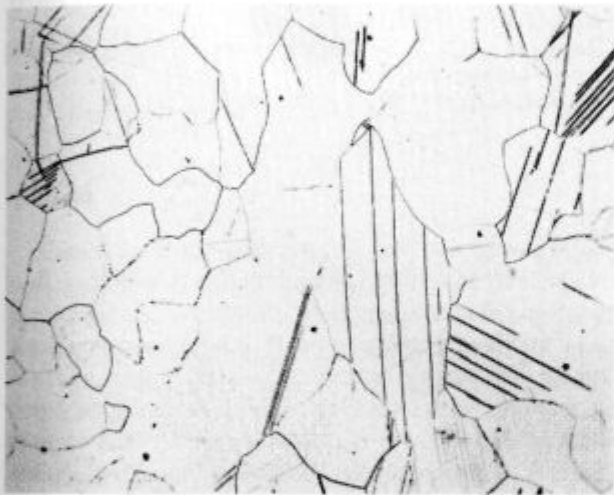
### 3.2 Žilavostni preizkusi

Z različnimi načini žarjenja in ohlajanja smo skušali vplivati na izločanje in raztapljanje prehodnih karbidov. Vzorcem z nizko žilavostjo se je po raztopnem žarjenju žilavost izboljšala, čeprav je še vedno razmeroma nizka. Staranje vzorcev z dobro žilavostjo pa je privedlo do poslabšanja žilavosti. Preiskave mikrostrukture so pokazale, da je prišlo do izločanja karbidov. Prelomi preko kristalnih zrn potekajo v posameznih zrnih v različnih smereh. Smer preloma je enaka smeri, v katero so usmerjene karbidne iglice v posameznem zrnju (**slika 3**).

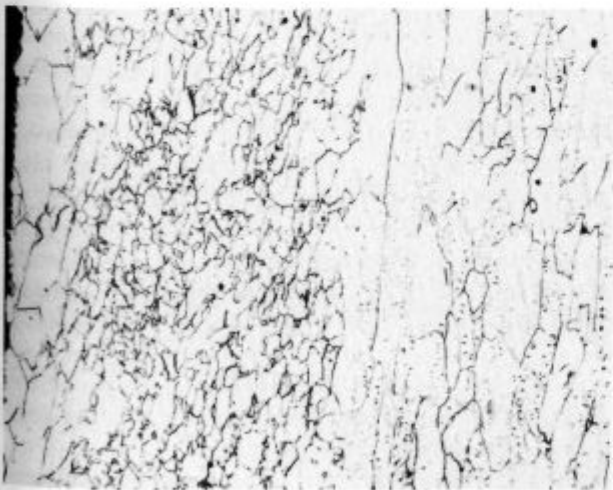
V vzorcih, kjer ni bilo prisotnih karbidov ali pa so se ti raztopili med žarjenjem, je očitno glavni mehanizem loma dvojenje. Lomi se pogosto začnejo na prerezih dvojkov in na točkah, kjer se dvojkki stikajo s kristalno



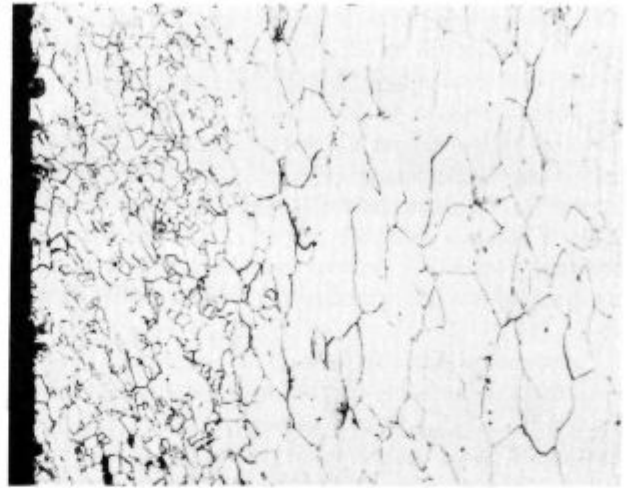
**Slika 3:** Smeri prelomov se ujemajo z usmerjenostjo karbidov v posameznih zrnih (x 200)  
**Figure 3:** Directions of cracks correspond with orientation of carbide needles within each grain (x 200)



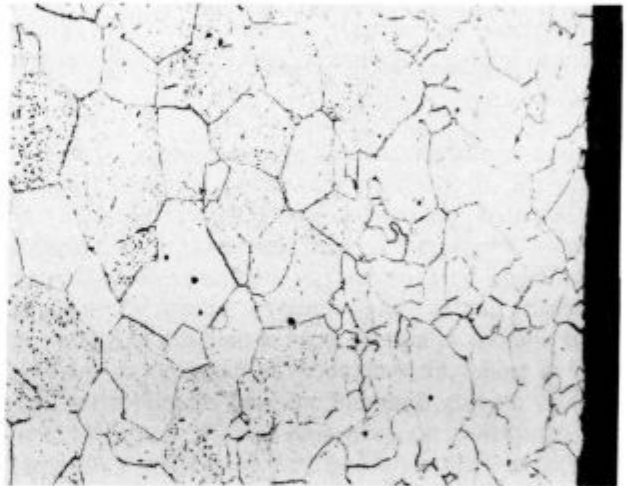
**Slika 4:** Dvojčki tik pod prelomno površino (x 100)  
**Figure 4:** Twins close to the fracture surface (x 100)



**Slika 5:** Groba zrna tik pod površino traku in izločeni karbidi v njih (x 100)  
**Figure 5:** Coarse grains close to the strip surface and carbides precipitated within grains (x 100)



**Slika 6:** Pas drobnih zrn pod površino v traku zagotavlja zadostno žilavost (x 100)  
**Figure 6:** Zone of fine grains close to the strip surface assures adequate fracture toughness (x 100)



**Slika 7:** Rekrystalizirana zrna po vsem preseku traku in izločeni karbidi v zrnih (x 100)  
**Figure 7:** Recrystallised grains across whole strip section and precipitated carbides within grains (x 100)

mejo. V istem kristalnem zrnju so dvojčki lahko usmerjeni v dveh smereh (slika 4).

Lom lahko nastopi tudi zaradi grobih rekrystaliziranih zrn, ki zrastejo pod površino traku. TVT na sliki 5 se je zlomil zaradi grobih zrn in številnih drobnih karbidov, izločenih v zrnih. Pas drobnih zrn pod površino traku (slika 6) je očitno zagotovil zadostno žilavost, potrebno za hladno predelavo. Ta TVT je šel brez težav skozi celoten proces. Na sliki 7 vidimo značilen primer slabo ohlajenega TVT po vročem valjanju. Zrna so popolnoma rekrystalizirala, v njih so izločeni številni drobni karbidi.

#### 4 Sklepi

Na podlagi te raziskave in podatkov iz literature lahko trdimo, da so izločki v obliki iglic prehodni ali  $\epsilon$ -kar-

bidi. Pojav teh karbidov je najbolj izrazit v jeklu z najvišjo vsebnostjo Si in Al. Večja vsebnost Al prispeva k močnejšem izločanju prehodnih karbidov.

Oblika, velikost in porazdelitev teh karbidov je odvisna od načina ohlajanja traku po vročem valjanju. Čim intenzivnejše je ohlajanje (v določenih mejah), tem manj časa je na voljo za izločanje ogljika iz trdne raztopine ferita. Zadostno ohlajanje prepreči ali omeji nastajanje prehodnih karbidov. Težavo pri takem ohlajanju predstavlja le povečana vzmetnost tako ohlajenih koncev TVT.

Izločeni karbidi v feritu bistveno poslabšajo sposobnost razogljčenja hladno valjanega traku. Med kontinuirnim razogljčevalno-rekristalizacijskim žarjenjem se karbidi sicer popolnoma raztopijo v feritu, za zadostno razogljčenje pa dani pogoji očitno ne zadostujejo.

V starih vzorcih trakov, ki so slabo razogljčili, so prisotni izločki velikosti nad 1  $\mu\text{m}$ . Ti so očitno vzrok za ugotovljeno povečanje vatnih izgub pri vzorcih z višjima Si in Al.

Preiskave so pokazale, da tudi tisti TVT, katerih vzorci so imeli nizko žilavost, zdržijo upogibanje in pre-

vijanje pri obrezovanju in luženju. Pogoj je le, da nimajo izločenih karbidov v večjih količinah in grobih feritnih zrn pod površino TVT. Napredovanje razpoke je bistveno lažje v kristalnih zrnih z izločenimi prehodnimi karbidi.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> Atlas of precipitates in steels, Stahleisen, Düsseldorf, 1983
- <sup>2</sup> Michal, G. M., Slane, J. A.: The Kinetics of Carbide Precipitation in Si-Al Steels, *Metal. Trans.*, 17A, 1986, 1287-1291
- <sup>3</sup> Leslie, W. C. et al: The Microstructure of Low-Carbon 3.25% Silicon Steel, *Trans. of the ASM*, 53, 1961, 715-734
- <sup>4</sup> Leslie, W. C., Rauch G. C.: Precipitations of Carbides in Low-Carbon Fe-Al-C Alloys, *Metal. Trans.*, 9A, 1978, 343-349
- <sup>5</sup> Leslie, W. C., Stevens, D. W.: The Magnetic Aging of Low-Carbon Steels and Silicon Irons, *Trans. of the ASM*, 57, 1964, 261-283
- <sup>6</sup> Marinšek, F., Vodopivec, F.: Primerjava klasično in konti vlitih jekel za neorientirane elektropločevine, *Železarski zbornik*, 1989, 4, 147
- <sup>7</sup> Cullity, B. D.: Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1972, 317-320
- <sup>8</sup> Merz, H.: Die kritische Alterungstemperatur bei Elektrolech, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1970, 2, 159-164
- <sup>9</sup> Honeycombe, R. W. K.: Steels-Microstructure and Properties, Edward Arnold, London, 1981, 186-193
- <sup>10</sup> Marinšek, F.: *Poročilo RO ŽJ*, št.M6/5, 1978

# Analiza laserskega procesa rezanja na avstenitnem nerjavnem jeklu in ocenjevanje kvalitete reza

## Analysis of Laser Cutting on Austenitic Stainless Steel and Quality of the Cut Estimation

J. Grum<sup>1</sup>, D. Zuljan, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*V delu so predstavljene razmere pri laserskem rezanju po treh merilih, in sicer: z merjenjem temperature v rezalni fronti, z merjenjem makrogeometrijskih značilnosti in mikrostrukture, podprto z merjenjem mikrotrdote. Na osnovi popisa rezalnega procesa smo z merjenjem danih značilnosti dobili vpogled v sposobnosti in kvaliteto laserskega izvira. Na osnovi ocenjevanja kvalitete reza in merjenja temperature v rezalni fronti smo definirali kritično rezalno hitrost za posamezne debeline materiala obdelovanca iz avstenitnega jekla CrNi 18/10.*

*Ključne besede: lasersko rezanje, avstenitno nerjavno jeklo, mikrostruktura, toplotni pojavi pri laserskem rezanju, makro analiza*

*The paper presents the condition in the laser cutting process according to three criteria: measurement of temperature in the cutting zone, measurement of macro geometry characteristics, and micro structure properties supported by micro hardness measurements. On the basis of the measurements of these properties, the description of the cutting process gives an insight into the capabilities and quality of the laser source. On the grounds of estimation of the cut and temperature measurements in the cutting zone the critical cutting speed was defined for particular thicknesses of the workpiece material from Cr/Ni 18/10 austenitic steel.*

*Key words: laser cutting, austenitic stainless steel, microstructure, thermal phenomenon at laser cutting, macroanalysis*

### 1 Uvod

Laser se je kot obdelovalno orodje močno uveljavil tudi v proizvodnem strojništvu, predvsem zaradi številnih tehnoloških prednosti. Med prednostmi te nove obdelovalne tehnologije uvrščamo izjemno kvaliteto obdelave, možnosti za avtomatizacijo procesa in njegovo prilagodljivost različnim velikostim in oblikam ter drugim zelo različnim zahtevam pri obdelavi. Lasersko rezanje uvrščamo v skupino tako imenovanih toplotnih obdelovalnih procesov. Uporaba kisika kot pomožnega plina pri laserskem rezanju poveča njegovo uspešnost pri legiranih jeklih zaradi eksotermičnih reakcij v rezalni fronti. Zaradi izjemno visokih hitrosti segrevanja, rezanja in ohlajanja materiala v rezalni fronti, je zelo zahtevno sprotno spremljanje toplotnih procesov. Le-ti postanejo v rezalni fronti ob prisotnosti pomožnega plina kisika zaradi dodatnih toplotnih in hidrodinamičnih pojavov zelo zapleteni in jih zato težko merimo in nadzorujemo.

Pri analizi laserskega rezanja moramo vedno izhajati iz kvalitete reza. Zato je zelo pomembno, da nastali rez primerno popišemo z različnimi značilnostmi kvalitete. Navadno postopamo tako, da v prvi fazi vizualno ocenimo nastalo kvaliteto reza. Izkušeni strokovnjaki navadno to storijo zelo hitro. Popišejo tudi obliko reza, valovitost oziroma hrapavost površine reza in prisotnost srha na njegovem spodnjem robu. Ocene strokovnjakov pa so navadno zelo subjektivne in rezultati pa so odvisni predvsem od teoretičnega poznavanja laserskega rezanja.

Včasih pa so takšne ocene nezadostne, zato je potrebno opraviti merjenje posameznih značilnosti. Po zgledu številnih raziskovalcev smo se tudi mi lotili takšnega načina popisa kvalitete reza z merjenjem njegovih geometrijskih značilnosti v odvisnosti od obdelovalnih razmer. Za oceno kvalitete smo izbrali naslednje geometrijske značilnosti reza: zgornja in spodnja širina, neravost na zgornjem in spodnjem delu, višina in širina srha na spodnjem delu ter merjenje globine toplotno vplivane cone. Meritve geometrijskih značilnosti smo opravili na metalografskih vzorcih v poliranem oziroma polirano jedkanem stanju na merilnem mikroskopu. Za neodvisno oceno kvalitete reza na osnovi merjenih geometrijskih značilnosti pa smo izbrali tudi ustrezna merila. Za bolj poglobljeno študijo kvalitete reza pa lahko dodatno opravimo tudi mehanske preizkuse in mikrostrukturne analize. Navadno pri obravnavi rezov geometrijske značilnosti dopolnjujemo z mikrostrukturnimi analizami in še z merjenjem mikrotrdote prečno na rezalno fronto. Metalografsko in eventualno kemično analizo površine oziroma podpovršinske plasti opravimo na dveh ali treh mestih po višini reza oziroma na mestih, kjer pričakujemo ali opazimo nezaželene efekte.

### 2 Eksperimentalna zasnova

#### 2.1 Značilnosti laserskega obdelovalnega sistema

Eksperimentalno delo smo izvedli z laserjem domačega proizvajalca ISKRA - Center za elektrooptiko, sedaj imenovan FOTONA, ki ima računalniško vodeno koordinatno mizo in enoto za krmiljenje firme BOSCH. Računalniška enota je vezana na nadzorni sistem laser-

<sup>1</sup> Dr. Janez GRUM, redni prof.  
Univerza v Ljubljani  
Fakulteta za strojništvo  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 6

skega izvira, kar omogoča njegov vžig, odpiranje in zapiranje zaslonke in pomožnega plina itd. Pri laserskem rezanju smo zagotovili:

- isto zbirno lečo optičnega sistema, z lego gorišča na površini obdelovanca
- stabilnost porazdelitve energije laserskega izvira na površini obdelovanca
- širok izbor pomika obdelovanca
- čim manjše dinamične vplive med laserskim izvirom in mehanskim sistemom za vodenje obdelovanca
- obliko šobe, ki mora omogočati pravilen pretok pomožnega plina, dana pa mora biti tudi možnost nastavljanja pretočne količine plina.

## 2.2 Izbira materiala obdelovanca in obdelovalnih razmer

Raziskovalno delo smo opravili na najpogosteje uporabljenem avstenitnem nerjavnem jeklu, legiranem s kromom in nikljem. Jeklo je iz proizvodnega programa Železarne Ravne in ima interno oznako PK 11SP, ki pa mu ustreza oznaka po EN standardu X6CRNITI1810. To jeklo pogosto poimenujemo tudi po glavnih legirnih elementih kromu in niklju in sicer v obliki Cr/Ni 18/10. Jeklo se uporablja v kemični procesni industriji, kjer se od njega zahteva izjemno kemično odpornost. Da je to jeklo zelo pogosto izbrano za raziskavo, govori dejstvo, da pri toplotnih vplivih pogosto prihaja do kemičnih sprememb v pretaljeni coni in s tem do zmanjšanja kemične odpornosti<sup>11</sup>. Prav tako pa z navadnimi toplotnimi procesi rezanja močno legiranih jekel težko zagotavljamo želeno kvaliteto reza zaradi prenizke povprečne temperature v rezalni fronti. Pri laserskem rezanju s pomožnim plinom kisikom zagotavljamo višje povprečne temperature v rezalni fronti zaradi ozko koncentriranega snopa in nižjih toplotnih izgub.

Kemična sestava izbranega jekla je naslednja: 0.03% C - 0.39% Si - 1.35% Mn - 0.02% P - 0.003% S - 18.0% Cr - 9.1% Ni - 0.35% Ti

Preizkušance za rezanja smo izbrali v obliki ploščic dimenzije 100 x 100 mm<sup>2</sup> različnih debelin, in sicer: 0,5 - 0,8 - 1,0 - 1,5 in 2,5 mm.

Obdelovalne razmere so bile izbrane glede na zelo širok izbor debelin materiala. Pri tem smo se odločili, da vzamemo nekatere parametre konstantne, medtem ko smo druge prirejali oziroma spreminjali.

Konstantni obdelovalni parametri so bili:

- moč laserja PL = 450 W
- goriščna razdalja leče f = 63,5 mm
- oddaljenost gorišča od površine obdelovanca zf = 0,0 mm
- oddaljenost šobe od površine obdelovanca s = 2,0 mm
- premer šobe d = 2,0 mm

Med parametri, ki smo jih spreminjali, so bili kinematični, ki so podani z linearnim izborom rezalnih hitrosti. Vsaki debelini smo priredili po štiri (4) rezalne hitrosti, in sicer med 25 in 50 mm/s. Spreminjali smo jih

glede na debelino obdelovanca, pri čemer smo upoštevali priporočila objavljenih raziskav<sup>5,6,7</sup>. Tlak pomožnega plina kisika smo spreminjali od 2.0 do 5.5 bara, in sicer: 2,0, 3,0, 4,0 in 5,5 bara. S tem spreminjanjem lahko vplivamo na intenzivnost eksotermičnih reakcij in uspešnejše izpihovanje taline iz rezalne fronte.

## 3 Eksperimentalni rezultati

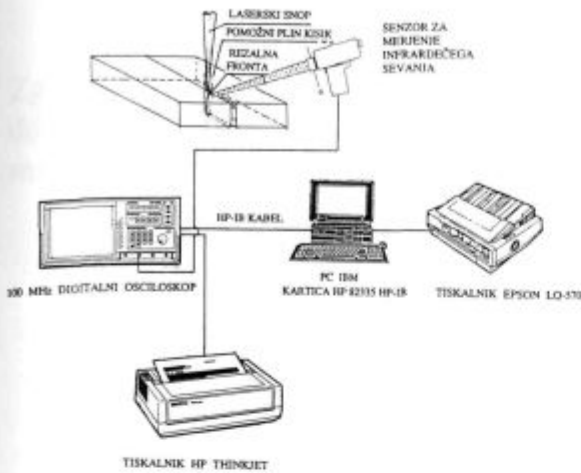
### 3.1 Merjenje temperature in določanje kritične rezalne hitrosti

Uspešno krmiljenje laserskega obdelovalnega procesa je tesno povezano s poznavanjem toplotnih razmer v rezalni fronti in njeni okolici. Zato lahko na osnovi poznavanja temperaturnih ciklov, ki jih določimo z merjenjem temperatur s termoelementi, ki so postavljeni na določeni oddaljenosti rezalne fronte od potujočega izvira, sklepamo na razmere v rezalni fronti. Merjenje temperature je zaradi ozkega laserskega snopa in majhne globine toplotno vplivanega področja zelo zahtevno, saj je izjemno težko točno postavljanje termoelementov na izbrano oddaljenost od rezalne fronte. Teoretične raziskave temperature v okolici rezalne fronte so opisovali Rosenthal<sup>1</sup> pri plamenskem rezanju ter Rykalin<sup>2</sup> in Schuöcker<sup>3</sup> pri laserskem. Arata<sup>4</sup> pa je eden izmed prvih raziskovalcev, ki je uspešno izmeril temperaturo v rezalni fronti in jo povezoval s procesi v njej. Olsen<sup>5</sup> je analiziral procese v rezalni fronti z določevanjem debeline pretaljenega materiala v cirkularni smeri od laserskega izvira. Ugotovljeno je, da pri velikih temperaturnih gradientih dobimo tanko plast raztaljenega materiala v rezalni fronti in majhno debelino toplotno vplivane cone, kar pa v končni fazi zagotavlja boljšo kvaliteto reza.

Pri analizi teh procesov je pomemben popis toplotnih razmer na mestu obdelave in njihovih vplivov na material obdelovanca. Toplotni pojavi pri laserskem rezanju in toplotni odzivi v materialu so bili do sedaj nezadostno raziskani, predvsem zaradi eksotermnih reakcij pomožnega plina kisika z elementi v materialu obdelovanca. Pri analizi procesa laserskega rezanja na avstenitnem nerjavnem jeklu smo se odločili za popis toplotnih razmer z merjenjem temperature v okolici rezalne fronte s termoelementi in v rezalni fronti z optičnim pirometrom. Toplotne odzive v materialu obdelovanca pa smo opazovali z makro analizo reza, mikrostrukturno analizo in mikro kemijsko analizo pretaljene in toplotno vplivane cone.

Na **sliki 1** je prikazana shema merilnega sistema za merjenje gostota infrardečega sevanja (IR) iz rezalne fronte s komponentami za zajemanje, shranjevanje in analizo temperaturnih signalov. Temperaturni signal je proporcionalen gostoti energijskega toka IR sevanja iz rezalne fronte in ga pretvorimo v temperaturo preko karakteristike napetost - temperatura. Temperaturni signal, ki ga zajamemo iz rezalne fronte, vodimo v 100 MHz digitalni osciloskop, kjer signal digitaliziramo in





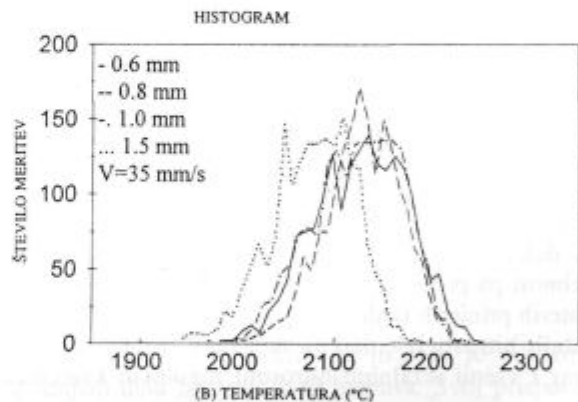
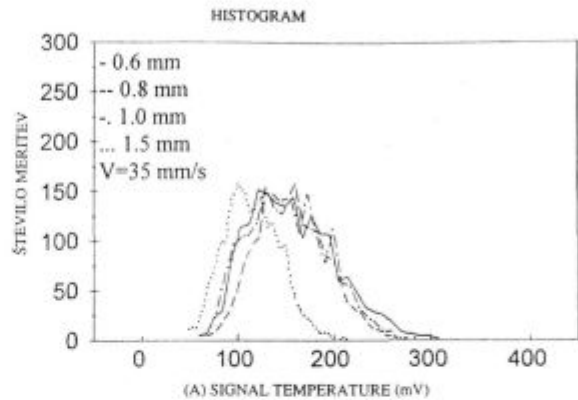
**Slika 1:** Merilni stavek za merjenje temperaturnega signala iz IR sevanja  
**Figure 1:** Measuring set-up for temperature signal measurement by mean of IR radiation

nato shranimo v PC računalniku za kasnejšo statistično obdelavo.

Na **sliki 2** imamo prikazane porazdelitve temperaturnih signalov v mV (a) in nato še porazdelitve temperature v °C (b) pri rezalni hitrosti 35 mm/s in v odvisnosti od debeline pločevine. Na osnovi izmerjenih temperaturnih signalov oziroma temperature lahko ugotovljamo naslednje:

- pri debelini pločevine 0,6 mm, 0,8 mm in 1,0 mm so srednje vrednosti temperature izjemno visoke, saj presegajo 2100°C. Zelo visoka maksimalna temperatura in prav tako srednja vrednost temperature v rezalni fronti omogoča dobro rezanje in izpihovanje taline s pomožnim plinom kisikom iz rezalne fronte. Nastali rezi so zelo gladki z majhno neenakomerno debelino pretaljane cone in majhno velikostjo srha na spodnjem delu reza
- pri debelini pločevine 1,5 mm lahko ugotovimo, da je srednja vrednost temperaturnega signala oziroma temperature precej nižja kot pri manjših debelinah pločevine. Porazdelitev temperature z nižjo srednjo vrednostjo potrjuje, da je zaradi večje debeline pločevine potrebno za rezanje vložiti več energije, poveča pa se tudi širina reza in debelina pretaljane cone
- iz porazdelitve temperaturnega signala lahko ugotovimo, da so procesi na rezalni fronti zelo pestri zaradi časovnega oziroma krajevnega spreminjanje eksotermnih reakcij vzdolž rezalne fronte
- za oceno uspešnosti rezanja moramo izhajati iz najnižje srednje vrednosti temperature v rezalni fronti pri različnih hitrostih rezanja in debelinah pločevine. Pri nižjih srednjih vrednostih temperature v rezalni fronti material ne moremo prerezati z gladkim rezom in pogosto prihaja na spodnjem delu tudi do znatno povečane širine reza in povečane velikosti srha.

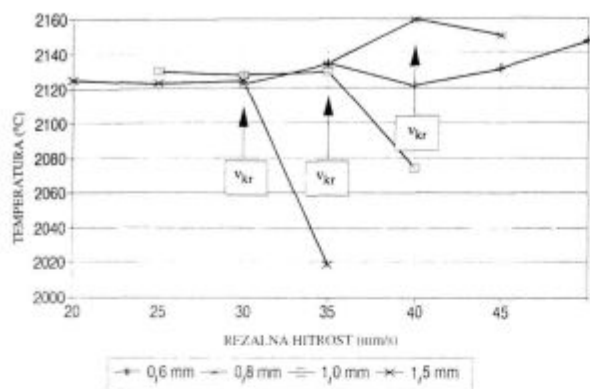
Na **sliki 3** imamo prikazano odvisnost srednje vrednosti temperature v rezalni fronti pri različnih hitrostih rezanja različnih debelin pločevine. Eksperimentalni podatki nam omogočajo določevanje kritične rezalne hitrosti, ki glede na različna merila kvalitete reza dajejo najboljše rezultate. Kritična rezalna hitrost je pri dani debelini pločevine tista, ki daje najtanjšo pretaljeno cono, najmanjše toplotno vplivano področje in najmanjšo



**Slika 2:** Primerjava temperaturnega signala (a) in temperature (b) pri različnih debelinah avstenitnega jekla pri rezalni hitrosti 35 mm/s  
**Figure 2:** Comparison of temperature signals (a) and temperature (b) in workpieces having various thickness in laser cutting of austenitic steel with cutting speed 35 mm/s

velikost srha na spodnji strani reza. Rezultate izmerjenih temperatur lahko uvrstimo glede na kritično rezalno hitrost v dve skupini, in sicer:

- pri majhnih debelinah pločevine: 0,6 in 0,8 mm, imamo precej visoke srednje vrednosti temperature v rezalni fronti, zato so tudi kritične hitrosti rezanja med 40 in 50 mm/s.
- pri debelini pločevine 1,0 in 1,5 mm lahko ugotovimo, da so pri nižjih rezalnih hitrostih srednje vrednosti temperatur skoraj konstantne in šele pri prekoračitvi kritične rezalne hitrosti le-ta naglo pade. Kritične hitrosti rezanja so za omenjene debeline pločevine 30 mm/s oziroma 35 mm/s.



Slika 3: Določevanje kritične rezalne hitrosti laserskega rezanja pri različnih debelinah obdelovancev avstenitnega jekla

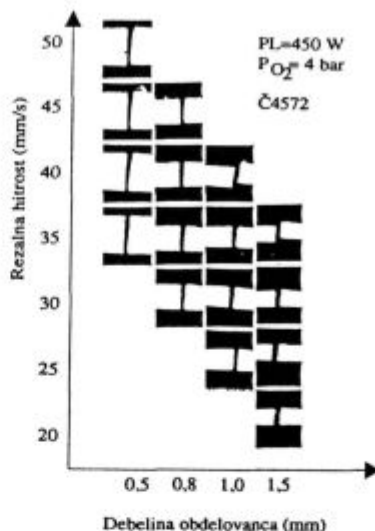
Figure 3: Determination of critical cutting speed in laser cutting various thicknesses of austenitic steel

### 3.2 Makro analiza reza

V praksi navadno postopamo tako, da v prvi fazi ocenjujemo kvaliteto reza vizualno. Za podrobnejšo sliko pa številni raziskovalci opisujejo kvaliteto reza z merjenjem hrapavosti na različnih mestih reza in njihovih geometrijskih značilnosti. Na sliki 4 so prikazani makro posnetki prereza pločevine pri danih rezalnih razmerah za različne debeline pločevine. Za prikaz smo pločevino le delno prerezali z laserskim snopom in omogočili vpogled v režo reza po debelini pločevine. Z odzemanjem materiala po dolžini pločevine na posebni, zelo fini rezalni napravi smo lahko opazovali profil reza po debelini. S takšno tehniko priprave vzorcev smo obravnavali stanje glede na velikost in obliko reže med levim in desnim delom reza. Prerezi so izjemno kvalitetni, kot posebnost pa predstavlja spodnji del reza, kjer dobimo v nekaterih primerih rahlo žlebasto obliko. Čeprav je izbor rezalnih hitrosti izjemno širok, lahko trdimo, da smo skoraj z vsemi rezalnimi hitrostmi zagotovili kvaliteten rez.

### 3.3 Mikrostrukturna analiza reza

Drugo in tretje merilo za popis posameznih značilnosti reza zajema standardne podatke za stanje površine in površinske plasti, ki je v strokovni terminologiji poznana kot integriteta površine. Navadno se pri obravnavi rezalnih robov zadovoljimo z analizo mikrostrukture materiala po globini, to je v smeri pretaljane in toplotno vplivane cone in z merjenjem mikrotrdotne na različnih nivojih reza. Pri tanjših preizkušancih smo se omejili le na področje I oziroma II, medtem ko smo pri večjih debelinah materiala opravili analizo v vseh treh nivojih. To pa pomeni, da smo morali pri debelejših preizkušancih dodati še tretji nivo v sredini materiala, kar je v skladu z makroanalizo površine in analizo pretaljane in toplotno vplivane cone. Zaradi ekstremnih razmer pri segrevanju oziroma ohlajanju, ki se pojavijo



Slika 4: Makroposnetki robu laserskega reza na avstenitnem nerjavnem jeklu danih debelin

Figure 4: Macrographs of a laser cut on austenitic stainless steel heaving a specified thickness

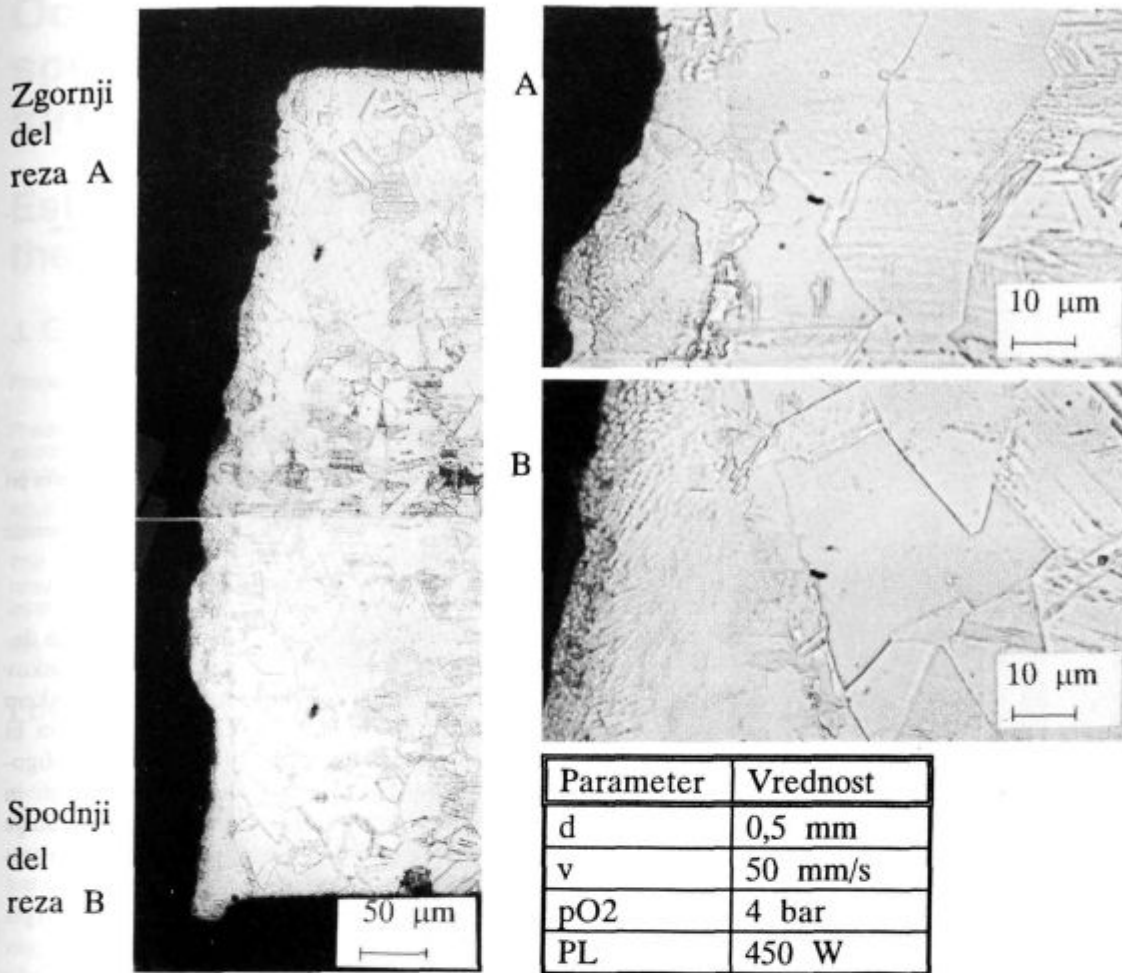
pri laserskem rezanju v rezalni fronti, prihaja do naslednjih procesov:

- taljenje in oksidacija materiala
- izpihovanje taline in oksidov iz rezalne fronte
- ponovno strjevanje tanke površinske plasti, ki jo imenujemo pretaljena plast
- zadrževanje oksidov na površini pretaljene plasti oziroma reza.

Na sliki 5 je prikazan mikrostrukturalni posnetek avstenitnega jekla 18/10 pri 1,5 mm debeli pločevini. Z makrostrukturnega stališča je rez zelo lep in gladek, z neenakomerno debelino pretaljene cone. Zelo močno je poudarjena mikrostrukturalna sprememba na spodnjem delu reza, kjer je višja temperatura, predvsem zaradi prisotnosti taline in oksidov. Dodatno se toplotnim vplivom laserskega snopa pridružijo še izrazitejši toplotni vplivi zaradi kemijskih reakcij med talino in pomožnim plinom kisikom oziroma hidrodinamičnim vplivom nadtlaka pomožnega plina kisika v raztaljenem delu materiala. Zgornji del reza je hlajen z usmerjenim pretokom kisika, medtem ko se le-ta v spodnjem delu reza pri njegovem nastajanju v večji meri porablja za zgorevanje železa, kroma, niklja, titana in drugih sestavin jekla. V pretaljenem stanju tanjših pločevin nam zaradi velike hitrosti odvoda toplote nastane finostrukturalna struktura, medtem ko pri debelejših pločevinah nastane celo stebraasta oblika kristalov. Struktura v nastali tanki plasti je ponovno avstenitna z značilnostmi, ki jih srečamo po litju.

Celotno raziskovalno delo za popis kvalitete reza lahko predstavimo s tremi med seboj različnimi a komplementarnimi merili in sicer:

- I. merilo makrogeometrijske značilnosti reza
- II. merilo spremembe mikrotrdotne po globini, pravokotno na rezalno fronto



Slika 5: Mikrostrukturni posnetek toplotno vplivane cone pri debelini pločevine  $a=0,5$  mm in rezalni hitrosti 50 mm/s

Figura 5: Micrograph of the heat affected zone at metal thickness  $a=0.5$  mm and cutting speed 50 mm/s

- III. merilo mikrostrukturne spremembe, dopolnjene z mikrokemično analizo površine reza, pretaljene in toplotno vplivane cone.

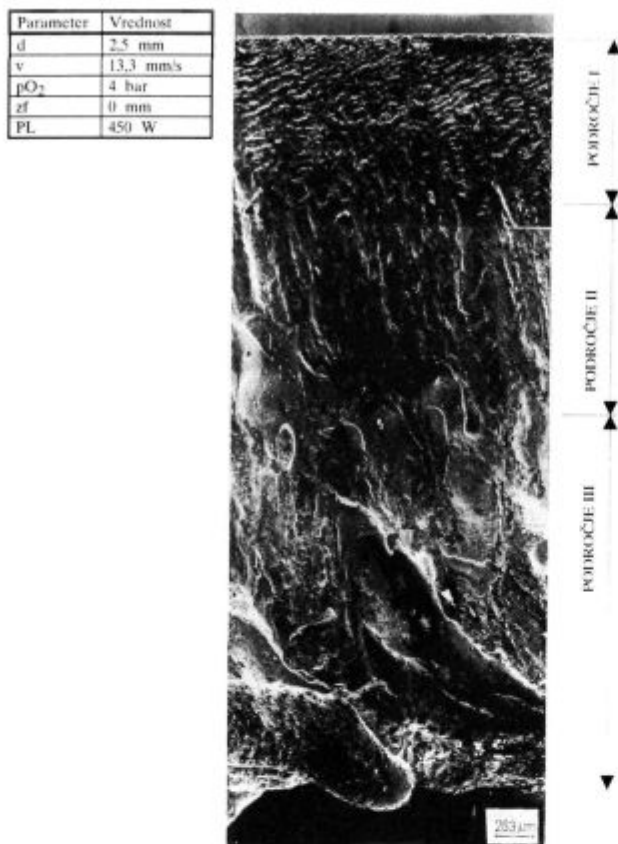
Na sliki 6 je prikazan elektronski posnetek topografije površine reza pločevine debeline 2,5 mm pri rezalni hitrosti 15 mm/s. Iz slike lahko ugotovimo tri značilna področja, in sicer:

- področje I zgornji del reza
- področje II srednji del reza
- področje III spodnji del reza

V področju I dobimo izjemno velike temperaturne gradiente, zato prihaja do relativno fine površine; le-ta je dokaj gladka, z majhno stopnjo hrapavosti. Področje II ima nižji temperaturni gradient, zato so bolj izraziti toplotni vplivi, učinek brazdanja površine je znatno izrazitejši. Zelo pomembno pri opazovanju površine je usmerjena orientacija brazdanja, ki jo lahko opišemo s povečano hrapavostjo površine glede na področje I. V področju III ali spodnjem delu reza imamo najnižji temperaturni gradient, kar je prispevalo k znatno

povečanemu učinku brazdanja in zato je površina v spodnjem delu bistveno bolj hrapava. Svoj prispevek k močnemu brazdanju daje povečana koncentracija toplote, ki ob pretoku kisika močnejše pregreje material na spodnjem delu rezalne fronte, zato kisik pod tlakom odpihne večjo maso taline, kot je to v sredini ali zgornjem delu reza. Poleg tega pa usmerjena orientacija brazd v spodnjem delu reza opozarja na tok taline in oksidov iz rezalne fronte. Iz tega makro posnetka lahko določimo smer potovanja laserskega snopa in nagib rezalne fronte med rezanjem.

Iz elektronskega mikroposnetka na poševnem rezu laserskega reza (slika 7) je razvidna hrapavost površine reza in prisotne okside pri 300-kratni povečavi. Na specifičnih X posnetkih za Fe, Cr, Ni, Mn in Si lahko ugotovimo enakomerno koncentracijo posameznih elementov v oksidih z izjemo železa in kroma. Okolica pretaljene plasti v oksidih je osiromašena železa in kroma. Predvsem iz specifičnih X posnetkov za krom lahko ugotovimo, da je na površini oksidov v zajedi povečana koncentracija kroma. To pa pomeni, da je

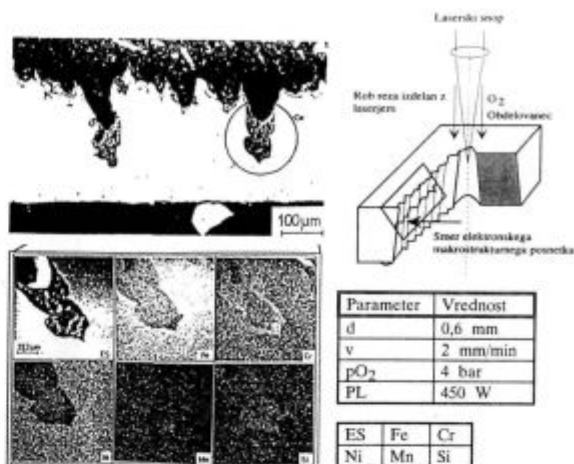


**Slika 6:** Elektronski posnetek topografije površine reza na nerjavnem avstenitem jeklu debeline 2,5 mm pri rezalni hitrosti  $v = 13,3$  mm/s  
**Figure 6:** SEM - graph of the surface of cut on stainless steel with a thickness 2,5 mm at a cutting speed  $v=13,3$  mm/s

zaradi zelo hitrega procesa ohlajanja prišlo do difuzije kroma iz raztaljene plasti v površinsko plast oksidov v zajedi. Olsen<sup>11</sup> navaja, da nastane zaradi difuzije kroma iz pretaljene plasti v oksidno v pretaljeneni plasti znižana koncentracija kroma. Avtor navaja, da je debelina plasti z znižano koncentracijo kroma v pretaljeni coni lahko debela celo 50 do 100  $\mu\text{m}$ . Žal iz naših specifičnih X posnetkov za krom tega ne moremo potrditi, čeprav smo opazili v površinski plasti sloju oksida povečano koncentracijo kroma. Področje z oksidi je na površini reza v obliki neprekinjene plasti. V nekaterih primerih se talina in oksidi zlijejo na spodnjem robu reza, kar predstavlja njihov srh.

#### 4 Sklepi

Na temelju opravljenih raziskav o makro- in mikrostrukturnem stanju površine in površinske plasti, kar predstavlja zelo pomemben del raziskave integritete površin pri laserskem rezanju, potrjujemo izjemno uspešnost rezanja, predvsem manjših debelin materiala obdelovanja. Laserski sistem je dovolj zanesljiv in ima takšne optične in kinematične lastnosti, da omogoča dobro



**Slika 7:** Točkovna mikroanaliza kemijskih elementov na robu reza pri laserskem rezanju avstenitnega nerjavnega jekla  
**Figure 7:** Microchemical analysis on laser cut edge at austenitic stainless steel

prilaganje obdelovalnih razmer različnim vrstam in debelinam materialov. Če bi želeli narediti zbirko podatkov o izbiri optimalnih obdelovalnih razmer pri laserskem rezanju različnih vrst in debelin materialov, potem bi morali opraviti dodatne raziskave in eksperimentalno ugotavljati kritične rezalne hitrosti. Dosedanji rezultati in izkušnje pri ocenjevanju kvalitete reza potrjujejo, da je kritična hitrost rezanja zelo zanesljiv parameter za optimiranje laserskega rezanja.

#### 5 Literatura

- Rosenthal D.: Mathematical theory of heat distribution during welding and cutting. *Welding Journal*, 20, 1941, 5, 220-225
- Rykalin N., Uglov A., Kokora A.: Laser machining and welding. Mir Publishers, Moscow, 1978
- Schüöcker D.: The physical mechanism and theory of laser cutting. *Industrial Laser Annual Handbook*, PennWell Publ., Tulsa, 1987, 65-79
- Arata Y.: Dynamic behavior in laser gas cutting of mild steel, *Transactions of JWRE*, 8, 1979, 2
- Olsen F.: Cutting front formation in laser cutting. *Annals of CIRP*, 37, 1988, 2, 15-18
- Welch J. M., Bartel W.: Laser Cutting without Oxygen and its Benefits for Cutting Stainless Steels, *Proc. 6th. Conf. Laser in Metalworking*, 1989, 81-85
- Arata Y., Maruo H., Miyamoto I., Takeuchi S.: Improvement of cut quality in laser-gas-cutting stainless steel. *Source Book on Applications of the Laser in Metalworking*, Ed.: E. A. Metzbowser, American Society of Metals Park, Ohio, 1972
- Grum J., Zuljan D.: Thermal response analysis of cutting metal materials with laser improvement of materials, *MATEC'93*, Institute for Industrial Technology Transfer, Paris, 1993, 217-225
- Zuljan D., Grum J.: Detection of heat responses in laser cutting, *15th Conf. on Materials Testing in Metallurgy. 11th Congress on Materials Testing EUROMAT'94, Conference Proceedings*, Ed.: B. Vorsatz, E. Szöke, Balantonszeplak, Hungaria, IV, 1994, 1077-1082
- Grum J., Zuljan D.: Thermal responses in a stainless steels after laser cutting, *2nd Int. Conf. on Prod. Engineering, CIM'93, Zagreb*, 1993, C-37-C-46
- Olsen F.: CO<sub>2</sub> Laser Cutting, Springer-Verlag, London, 1989

# Ocenjevanje integritete površin na osnovi spremembe mikrostrukturnih sestavin pri finem struženju

## Estimation after Surface Integrity on Basis of Changes of the Microstructure Components after Fine Turning Process

J. Grum<sup>1</sup>, M. Kisin, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Predstavljeno delo obravnava raziskavo integritete površine pri procesu finega struženja zlitin aluminija s silicijem z namenom, da zadostimo obratovalnim zahtevam. Spremljali smo spremembe mikrostrukturnih sestavin na površini in površinski plasti obdelovanca zaradi finega struženja in vpliv teh sprememb na kvaliteto obdelane površine.*

*Ključne besede: zlitne Al-Si, mikrostrukturne sestavine, hrapavost površine, računalniško podprta kvantitativna analiza slike*

*The paper reports on a study of investigation surface integrity in fine turning Al-Si alloys with aim to satisfy the operating requirements. The study describes the changes in size and shape of the microstructure components on the surface and surface layer subsequently to fine turning operation and the influence of structural changes on the quality the machined surface.*

*Key words: Al-Si Alloys, microstructure components, surface roughness, computer - aided quantitative image analysis*

### 1 Uvod

Večina izdelkov iz neželeznih zlitin navadno neposredno po mehanski obdelavi vgradijo v sklope, zato so opravičene zahteve o kvaliteti obdelane površine in stanju površinske plasti obdelovanca po končni obdelavi, kar znanstvena literatura popisuje s skupnim pojmom integriteta površine materiala obdelovanca in orodja. Za zagotavljanje zaželene integritete površin po mehanski obdelavi predstavljajo zelo pomembno vlogo mikrostrukturne sestavine in njihove lastnosti. Naša naloga je bila zato usmerjena v spremljanje mikrostrukturnih sprememb in stanja površine po finem struženju. To je navadno zadnja in končna obdelava, ki mora dati zelo gladko površino brez poškodb na površini in z minimalnimi nateznimi zaostalimi notranjimi napetostmi. Kako pomembna je integriteta površin pri obdelavi neželeznih zlitin govorijo številne zahteve naročnikov, ki med prevzemne lastnosti zlitin oziroma izdelkov vključujejo v zadnjem času tudi zaostale notranje napetosti. Iz navedenih razlogov pa pogosto ugotovimo da je končna obdelava utrjevanje površinske plasti s hladno deformacijo, ki daje zaželene tlačne zaostale notranje napetosti. V predstavljenem delu se bomo usmerili le na vplive mikrostrukturnih sestavin na nastanek hrapavosti površine in spremembe v tanki površinski plasti v povezavi z naravo finega struženja.

### 2 Eksperimentalno delo

Raziskovali smo zlitine aluminija z različnimi deleži silicija in drugimi legirnimi elementi z vidika vpliva

mikrostrukture na integriteto površine po finem struženju. V **tabeli 1** so podane kemična sestava posameznih obravnavanih zlitin in njihovo trdota po Brinellu. Zlitine AlSi5, AlSi12 in AlSi20 imajo le manjša odstopanja trdote. Zaradi dodanih legirnih elementov in nastanka intermetalnih spojin je dosežena trdota zlitine AlSi12CuNiMg znatno večja. Z mikrostrukturnega vidika je kompozicija omenjenih zlitin za fino struženje zelo specifična, ker jo sestavljajo mehki raztopinski kristali na osnovi aluminija z različnimi deleži in velikostjo krhkkih, trdih eutektičnih in grobih primarnih kristalov silicija ter finih intermetalnih spojin. Omenjene sestavine mikrostrukture se namreč zelo različno odzovejo v obdelovalnih procesih. Na **sliki 1** so prikazane metalografske slike obravnavanih zlitin s pripisom posameznih mikrostrukturnih sestavin. Kvantitativno analizo mikrostruktur danih zlitin v litem stanju in nato še mikrostrukturnih sprememb v površinski plasti obdelovanca po finem struženju smo opravili na računalniško podprtem sistemu za analizo slike.

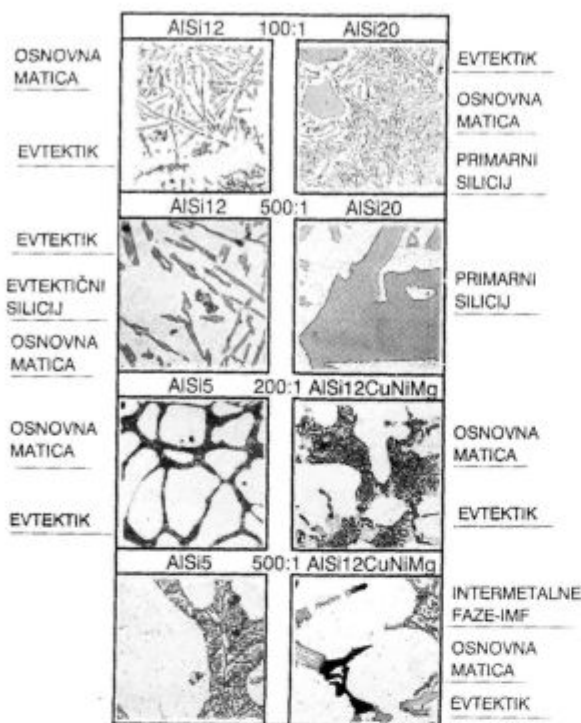
**Tabela 1:** Kemična sestava in trdota analiziranih zlitin

**Table 1:** Chemical composition and hardness of the analysed alloys

Elementi % Material	Si	Fe	Mn	Mg	Cu	Ni	Ti	Trdota HB
AlSi5	4,76	0,17	0,11	0,01	-	-	0,012	53
AlSi12	12,5	0,24	0,25	-	-	-	0,009	66
AlSi20	20,5	0,12	0,01	-	-	-	-	63
AlSi12CuNiMg	12,0	0,01	0,01	1,04	0,93	0,9	0,013	104

Na **sliki 2** je prikazan računalniško podprt sistem za mikrostrukturno analizo, ki ga sestavljajo optični mikroskop s kamero in računalnik z zaslonom ter pisalnikom. Računalniška podpora zajema program za vzorčenje mikrostrukture, program za obdelavo

<sup>1</sup> Dr. Janez GRUM, redni prof.  
Univerza v Ljubljani  
Fakulteta za strojništvo  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 6



Slika 1: Mikrostrukture analiziranih zlitin  
Figure 1: Microstructure analysed alloys

posameznih struktur in program za prikaz rezultatov mikrostrukturnih analiz v obliki različnih tabel in diagramov.

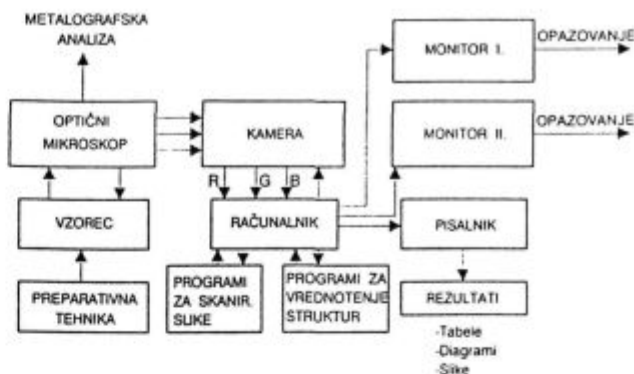
Če želimo doseči zahtevano integriteto površine in površinske plasti materiala obdelovanca je pomembna izbira obdelovalnih parametrov. V našem primeru smo izbrali orodje iz karbidne trdine in naslednje obdelovalne parametre:

- hitrost finega struženja  $v = 20 \text{ mm/s}$
- podajalna hitrost  $f = 0,08; 0,16; 0,32 \text{ mm/vrt}$
- globina rezanja  $a = 0,025; 0,05; 0,1 \text{ mm}$

### 3 Rezultati in diskusija

V površinski plasti obdelovanca prihaja pri finem struženju do neposrednega vpliva rezalnega orodja in s tem do oblikovnega in velikostnega spreminjanja posameznih mikrostrukturnih sestavin. Stanje površine in površinske plasti je odvisno od vrste značilnih procesov v materialu obdelovanca v neposredni bližini rezalne cone. Iz analize mikrostrukturnih sestavin po litju in nato še po finem struženju lahko potrdimo naslednje procese:

- rezanje materiala obdelovanca
- mikroplastična deformacija in utrditev mehke osnove na osnovi aluminija
- drobljenje trdih delcev silicija in vgnetenja le-teh v mehko osnovo. Rezultat komplementarnega efekta v



Slika 2: Oprema za računalniško podprto mikrostrukturno analizo  
Figure 2: Equipment of microstructure analysis

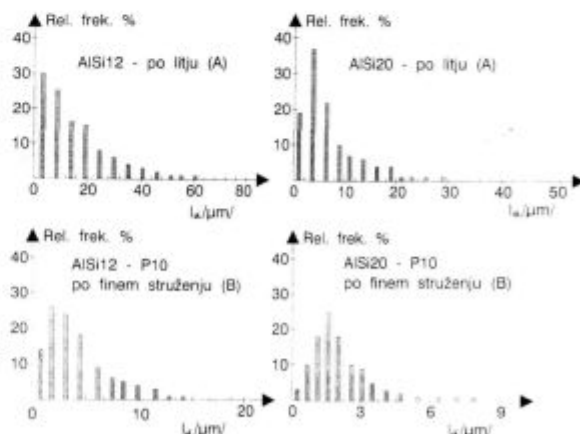
površinski plasti materiala obdelovanca predstavlja dodatno utrditev mehke osnove

- nalepljanje mehke osnove na cepilni ploskvi orodja
- prehod nalepkov iz orodja na površino obdelovanca
- prehod nalepkov iz orodja na odrezek.

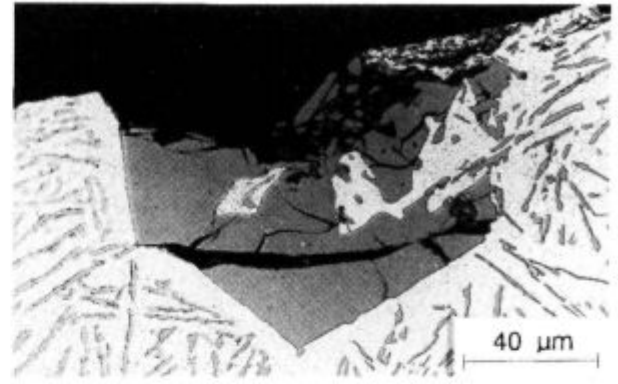
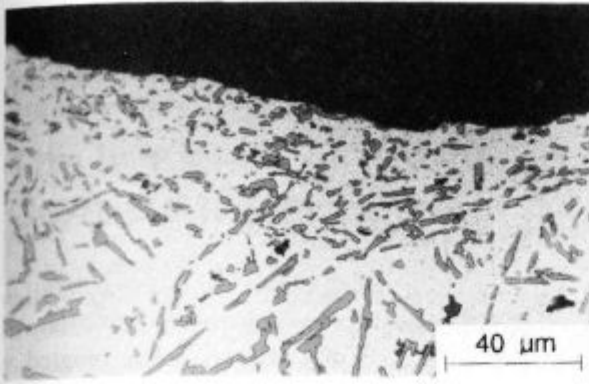
Glede na diametralne lastnosti posameznih mikrostrukturnih sestavin in njihovo vedenje med finim struženjem smo izbrali za kvantitativno analizo linijsko metodo, metodo merjenja arealov ter določevanje oblikovnega faktorja delcev. Z računalniškim vrednotenjem smo izmerjene strukturne parametre podali na naslednji način:

- porazdelitev velikosti posameznih sestavin mikrostruktur po litju in po finem struženju
- porazdelitev arealov in oblikovnega faktorja posameznih mikrostrukturnih sestavin po litju in po finem struženju.

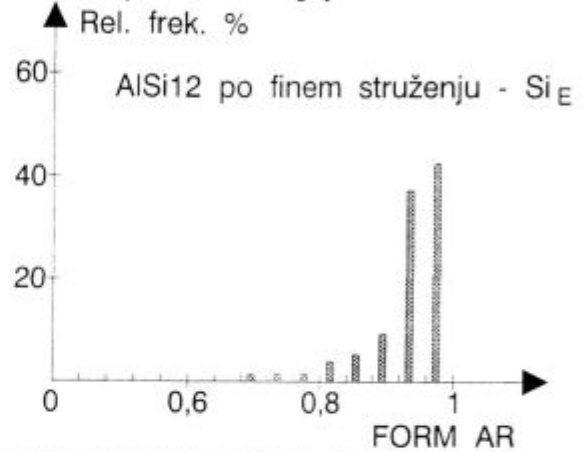
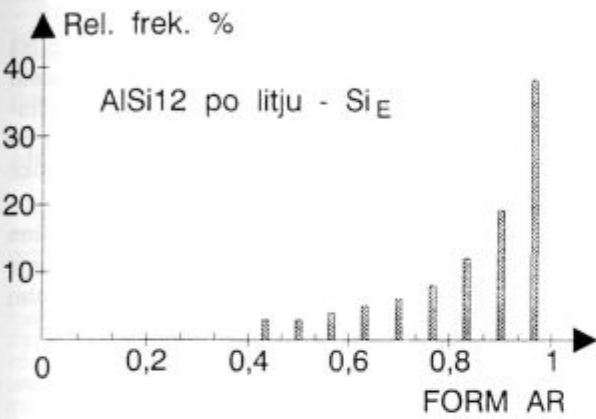
Na sliki 3 je prikazana porazdelitev velikosti interceptnih dolžin raztopinskih kristalov po litju (A) in po finem struženju (B) za zlitino AISi12 in AISi20. Primerjava spremembe porazdelitve velikosti interceptnih dolžin raztopinskih kristalov potrjuje, da pride pri finem struženju do drobljenja silicijevih kristalov in vgnetenja



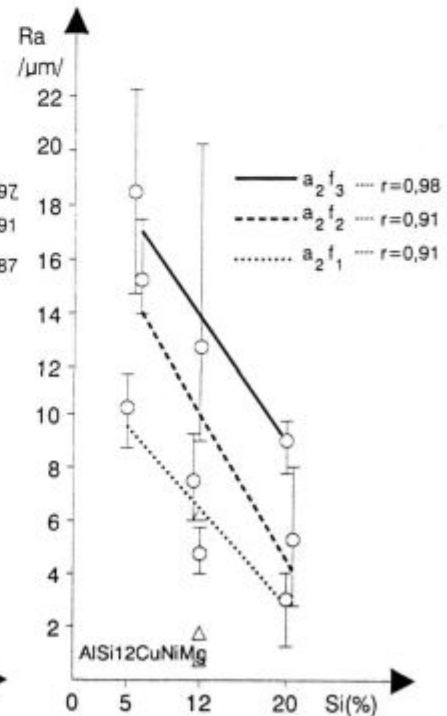
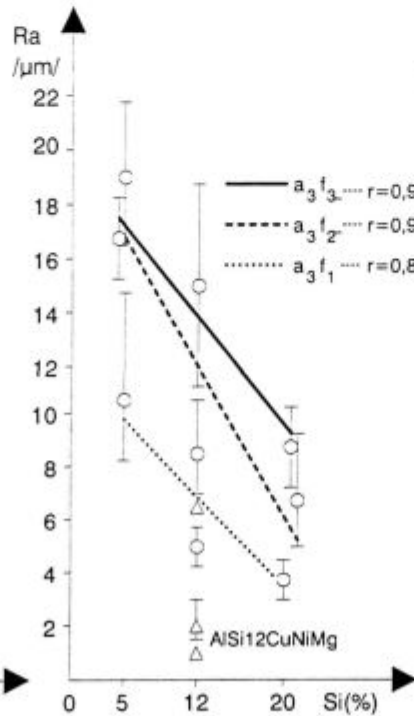
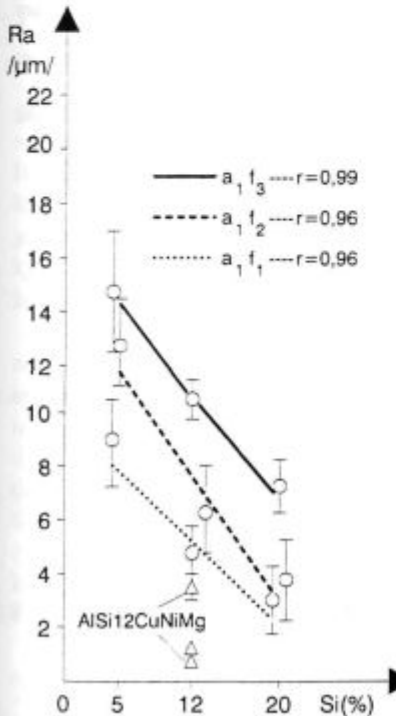
Slika 3: Porazdelitev velikosti interceptnih dolžin na osnovni matici po litju (A) in po finem struženju (B) zlitine AISi12 in AISi20  
Figure 3: Interception length distribution on the soft matrix of AISi12 and AISi20 alloy after casting (A) and fine turning (B)



Slika 4: Spremembe velikosti in oblike evtektičnih in primarnih kristalov silicija na površinski plasti po finem struženju  
 Figure 4: The changes in size and shape of eutectic and primary silicon crystals in surface layer after fine turning operation



Slika 5: Relativna frekvenca velikosti oblikovnega faktorja za delce evtektičnega silicija po litju (A) in po finem struženju (B)  
 Figure 5: Relative frequency of the form factor size of eutectic silicon particles after casting (A) and after fine turning (B)



Slika 6: Vpliv deleža silicija na hrapavost površine analiziranih zlitin  
 Figure 6: Silicon proportion effect on surface roughness in analysed alloys

trdih delcev v mehko osnovo. Mikrotrdota v površinski plasti se pri istih obdelovalnih razmerah spreminja v odvisnosti od porazdelitve mehke osnove in velikosti kristalov silicija.

Spremembo velikosti in oblike kristalov silicija smo potrdili še z izračunom t.i. oblikovnega faktorja, ki je poznan po literaturi kot FORM AR.

$$\text{FORM AR} = \frac{\text{AREAL DELCA}}{\frac{\pi}{4} \cdot D_{\min} \cdot D_{\max}}$$

kjer je:

Areal - površina delca dane faze v analiziranem prerezu vzorca

$D_{\min}$  - premer včrtanega kroga, analiziranega delca

$D_{\max}$  - premer očrtanega kroga analiziranega delca

Popis delcev evtektičnega silicija z oblikovnim faktorjem FORM AR je potrdil, da so delci po litju bolj podolgovati. Vrednost izračunanega FORM AR je 0,84. Po finem struženju pa v površinski plasti naraste na 0,94, kar potrjuje, da se silicijevim kristalom zaradi porušitve med finim struženjem spremeni oblika v bolj ostrorobe enakoosne delce.

Na **sliki 5** je prikazana porazdelitev oblikovnega faktorja evtektičnega silicija po litju (A) in po finem struženju v površinski plasti (B). Analiza silicijevih kristalov je potrdila, da imajo posamezne vrste mikrostruktur zelo specifičen vpliv na spremembe lastnosti v površinski plasti. Za popis stanja površine, nastale po finem struženju, smo uporabili tudi merjenje njene hrapavosti, ki predstavlja osnovni parameter za popis integritete površin. Meritve so potrdile ugoden odziv krhke faze na kvaliteto površine. Na **sliki 6** je prikazan vpliv deleža silicija v obravnavanih zlitinah na velikost oziroma spreminjanje hrapavosti.

V zlitinah z naraščajočo vsebnostjo silicija dobimo nižjo hrapavost zaradi:

- manjšega nalepljanja mehke osnove na cepilno ploskev orodja
- sprotnega odstranjevanja nalepkov iz cepilne ploskve zaradi abrazivnih učinkov porušeni kristalov silicija.

#### 4 Sklepi

Eksperimentalni rezultati potrjujejo, da lahko v zlitinah, sestavljenih iz zelo trde faze (trdote HV 1200) in mehke faze (trdote HV 60), dobimo dober vpogled v procese na mikrostrukturnem nivoju pri finem struženju. Pri finem struženju prihaja v površinski plasti do:

- rezanja mehke in plastične osnove, ki odločilno vpliva na povečanje hrapavosti površine
- drobljenje evtektičnega silicija zelo ugodno vpliva na mikroprocese v mehki osnovi, kjer zaradi vgnetenja v mehko osnovo dobimo utrjeno površinsko plast. Navedeni procesi v površinski plasti pa povzročajo po finem struženju nastanek bolj gladke površine z manjšo hrapavostjo
- fine intermetalne spojine v mikrostrukturi zlitine AlSi12CuNiMg pomembno vplivajo na povečanje trdote zlitine in s tem ugodno vplivajo na rezalni proces in nastanek hrapavosti.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> P. Leskovic, J. Grum: The Metallurgical Aspects of Machining, *Annals of the CIRP*, 35, 1986, 2, 537-550
- <sup>2</sup> W. Koenig, D. Erinski: Machining and Machinability of Aluminium Cast Alloys, *Annals of the CIRP*, 30, 1981, 2, 535-540
- <sup>3</sup> Jeong Du Kim, Eun Sang Lee: Mirror Finish Machining of an Al-Si Alloy, *Aluminium*, 1993, 3, 254-258
- <sup>4</sup> J. Grum, M. Kisin: Vpliv silicija v siluminih na integriteto površin, *Rudarsko-metalurški zbornik*, 40, 1993, 3-4, 407-428



# Vpliv silicija na izboljšanje korozijske odpornosti jeklenih legiranih litin

## The Influence of Silicon on the Improvement of the Corrosion Resistance of Alloyed Cast Steels

L. Vehovar<sup>1</sup>, IMT Ljubljana

B. Godec, Inštitut za metalne konstrukcije, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*To delo obravnava vpliv različnega deleža silicija v maloogljiknih legiranih jeklenih litinah na njihovo korozijsko odpornost v močno oksidacijskih medijih z agresivnimi Cl<sup>-</sup> ali Cr<sup>6+</sup> ioni. Raziskave so pokazale, da dodatek silicija nima posebnega vpliva na korozijsko odpornost v oksidacijskih medijih nižjih koncentracij (10 ali 30% HNO<sub>3</sub> + 0.5M NaCl). Pri večji oksidacijski moči medijev (60% HNO<sub>3</sub> + 0.5M NaCl oziroma 65% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l) ne nastopi pasivacija, temveč korozija zaradi pomika potenciala v korozijsko agresivno transpasivno področje. V takšnih razmerah se najbolje obnese avstenitna FeCr26Ni30Si4 jeklena litina s 4% Si. Elektrokemične raziskave kažejo, da so korozijski procesi pod katodno kontrolo, za katero je značilna velika katodna aktivacijska prenapetost. V takšnih razmerah so procesi pasivacije nemogoči. Z dolgotrajnimi korozijskimi testi v vreli 55% HNO<sub>3</sub> je bilo možno potrditi našo predpostavko, da se na elektrodni površini tvori tanka mehanska bariera, izrazito obogatena s silicijem.*

*Ključne besede: maloogljikne legirane jeklene litine s silicijem, agresivni oksidacijski mediji, elektrokemične raziskave, aktivacijske energije, katodna aktivacijska prenapetost, mehanska Si-bariera, korozijski mehanizmi*

*This work deals with the influence of different amounts of silicon, in low-carbon alloyed cast steels, on the latter's corrosion resistance in strongly oxidizing media containing aggressive Cl<sup>-</sup> or Cr<sup>6+</sup> ions. The results of the investigations have shown that, in oxidizing media of low concentrations (10% or 30% HNO<sub>3</sub> + 0.5M NaCl), the addition of silicon has no significant effect on the corrosion resistance. In the case of media of higher oxidizing state (60% HNO<sub>3</sub> + 0.5M NaCl, or 65% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l), passivation does not occur, but instead corrosion occurs, due to a shift in the potential into the corrosionwise aggressive transpassive region. Under such conditions it was the austenitic cast steel FeCr26Ni30Si4 with 4% silicon which turns out to be the best. The results of electrochemical investigations have shown that these corrosion processes are under cathodic control, which is characterized by a high cathodic activation overpotential. Under such conditions the passivation processes cannot take place using long-period corrosion tests in boiling 55% HNO<sub>3</sub>, it was possible to prove the validity of the authors' assumption, that a thin mechanical barrier, heavily enriched by silicon, is formed on the electrode surfaces.*

*Key words: low-carbon alloyed cast steels with silicon, aggressive oxidizing corrosion media, electrochemical investigations, activation energies, cathodic activation overpotential, mechanical Si-barrier, corrosion mechanisms*

### 1 Uvod

Poznano je ugodno delovanje silicija v visokogljiknih legiranih železnih litinah, ki so izpostavljene visokotemperaturni koroziji<sup>1,2,3</sup>. Mnogo manj je razpoložljivih podatkov o vlogi silicija v maloogljiknih legiranih jeklenih litinah, še posebej tistih, ki so namenjene za delo v močno oksidacijskih vodnih raztopinah, kjer delujejo drugačni mehanizmi korozije, kot pri visokotemperaturni oksidaciji v plinskih mešaninah.

Avstenitne in dupleksne nerjavne litine ali avstenitna nerjavna jekla z dodatki silicija, toda brez molibdena, imajo v topilno žarjenem stanju dobro korozijsko odpornost v manj agresivnih oksidacijskih medijih<sup>4,5,6</sup>. Dodatek molibdena zmanjšuje korozijsko odpornost v oksidacijskih medijih, silicij pa jo zvišuje. Krupp VDM<sup>7</sup> navaja za Nicrofer 2 509 Si7 s 6 - 8% Si izvrstno korozijsko odpornost v vreli HNO<sub>3</sub>. Zaradi boljše preoblikovalnosti ima ta Fe-zlitina 0.020% C, 22 - 25% Ni in le 8 - 11% Cr.

V tem raziskovalnem delu pa so predstavljene maloogljikne jeklene litine z še višjim deležem kroma in nik-

lja, pri katerih je količina silicija variirala od nič do 6%. S takšno kemično sestavo so tovrstni materiali primerni za litje in ne za kovanje. V članku so obdelani nekateri mehanizmi zaščite nerjavnih jeklenih litin s silicijem, vloga tega elementa pa je bila opredeljena bodisi s hitrimi elektrokemičnimi metodami in na tej osnovi izračunanimi aktivacijskimi prenapetostmi, bodisi z dolgotrajnimi testi v močno oksidacijskih vrelih medijih z agresivnimi Cl<sup>-</sup> in Cr<sup>6+</sup> ioni.

### 2 Materiali, priprava vzorcev ter metode preizkušanja

#### 2.1 Materiali in priprava vzorcev

V raziskave smo vključili šest legiranih jeklenih litin s pretežno avstenitno mikrostrukturo, ki je bila dosežena že s 4% Si, pri 6% Si se pojavi dupleksna avstenitno-feritna, pri 10% Si pa povsem feritna. Ker je feritna litina z 10% Si dosegala trdoto 606 HV<sub>4</sub>, v takšnem stanju pa je zelo krhka in neuporabna za izdelavo različnih vzorcev za preiskave, smo jo izločili pri nadaljnjih raziskavah korozijske odpornosti.

Preiskane so bile naslednje litine:

<sup>1</sup> Prof.dr. Leopold VEHOVAR  
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije  
1000 Ljubljana, Lepi pot 11

- Litina 1 (L 1/0): FeCr25Ni27 (avstenitna jeklena litina brez dodatka silicija)
- Litina 2 (L 2/1): FeCr26Ni30Si1 (avstenitna jeklena litina z 1% Si)
- Litina 3 (L 3/2): FeCr26Ni30Si2 (avstenitna jeklena litina z 2% Si)
- Litina 4 (L 4/4): FeCr26Ni30Si4 (avstenitna jeklena litina s 4% Si)
- Litina 5 (L 5/6): FeCr26Ni33Si6 (dupleksna avstenitna feritna jeklena litina s 6% Si)

**Tabela 1:** Kemična sestava jeklenih litin  
**Table 1:** The chemical composition of the cast steels

Litina	Kemična sestava (mas. %)					
	C	Si	Cr	Ni	Mn	S
L 1/0	0,035	0,13	24,7	27,3	0,50	9,008
L 2/1	0,009	1,01	26,6	29,3	0,29	0,005
L 3/2	0,011	1,95	26,7	30,3	0,31	0,007
L 4/4	0,015	4,16	26,7	29,4	0,22	0,006
L 5/6	0,080	6,19	26,0	32,8	0,57	0,005

V raziskave smo vključili še primerjalno avstenitno nerjavno jeklo AISI 316 L, ki ima naslednjo kemično sestavo:

% C	% Si	% Cr	% Ni	% Mo	% Mn	% S
0,034	0,39	17,1	10,4	2,3	1,23	0,021

Po litju litin v kokile dimenzije 55x60x450 mm so bili materiali 2 uri topilno žarjeni pri temperaturi 1050°C in gašeni v vodi. Mehanske lastnosti tako toplotno obdelanih litin so naslednje:

**Tabela 2:** Mehanske lastnosti jeklenih litin  
**Table 2:** Mechanical properties of the cast steels after heat treatment

Litina	Napetost tečenja Re (N/mm <sup>2</sup> )	Trdnost Rm (N/mm <sup>2</sup> )	Razteznost A5 (%)	Kontrakcija Z (%)	Trdota (HV4)
L 1/0	185	473	51	60	130
L 2/1	204	510	59	57	141
L 3/2	206	510	60	63	136
L 4/4	243	550	55	42	146
L 5/6	332	445	3	4	234

## 2.2 Aparature oz. metode preizkušanja

Elektrokemične korozijske preiskave so bile izdelane z EG in G-PAR potenciostatom 273 in programsko opremo "Softcorr 352". Potenciali so bili merjeni proti nasičeni kalomelovi elektrodi (SCE).

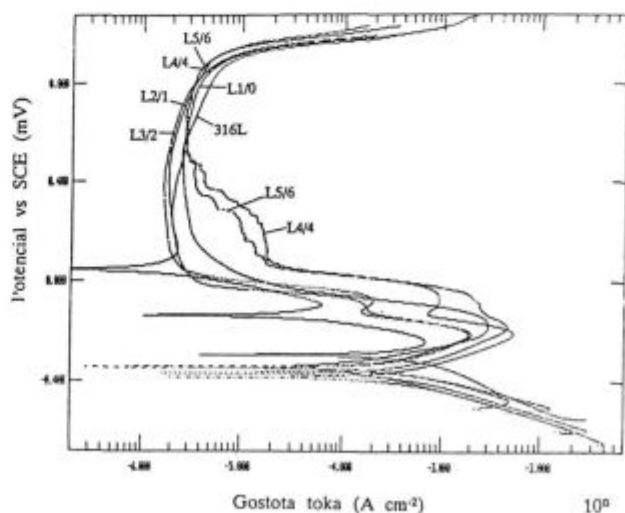
Dolgotrajna izpostava vzorcev v vreli HNO<sub>3</sub> visoke koncentracije je bila opravljena v specialnih steklenih korozijskih celicah, z možnostjo kondenzacije par.

## 3 Eksperimentalni rezultati in diskusija

### 3.1 Polarizacijska merjenja

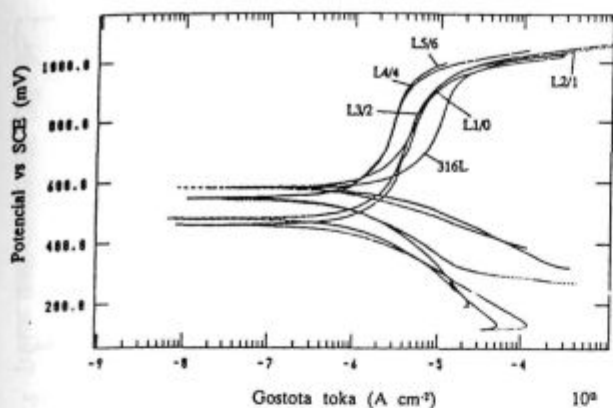
Vpliv oksidacijske stopnje korozivnega medija na korozijsko vedenje litin z različnim deležem silicija je bil preiskovan v štirih medijih z različno koncentracijo HNO<sub>3</sub> in dodatkom Cl<sup>-</sup> ali Cr<sup>6+</sup> ionov. Agresivni kloridni ioni preprečujejo nastajanje pasivnih tankih plasti ali pa se pri morebitni pasivaciji vgrajujejo v pasivno tanko plast, pri čemer pa je zmožnost litin, da v prisotnosti kloridnih ionov tvorijo korozijsko odporne pasivne tanke plasti, povezana s stopnjo legiranja in njihovo mikrostrukturo. Dodatek agresivnih Cr<sup>6+</sup> ionov, ki raztopini še zvišujejo njeno oksidacijsko stopnjo, pa lahko delujejo kot močni aktivatorji korozije, ker omogočajo hiter prehod materiala iz stabilnega pasivnega področja v korozijsko aktivno transpasivno področje.

V odvisnosti od vrste korozivnega medija se preiskovani materiali pasivirajo ali aktivno korodirajo. Na **sliki 1** so prikazane anodne polarizacijske krivulje za preiskovane materiale v 10% HNO<sub>3</sub> + 0.5M NaCl, pri temperaturi preizkušanja 20°C. Ne glede na delež silicija se vse litine in tudi primerjalno AISI 316 L jeklo pasivirajo, nekateri pomembni parametri, kot sta porušitveni potencial (E<sub>p</sub>) in gostota toka pasivacije (i<sub>p</sub>), pa neznatno odstopajo. E<sub>p</sub> je v mejah med 800 in 920 mV, i<sub>p</sub> pa med 1,5 in 5,5 μA/cm<sup>2</sup>. Z naraščanjem koncentracije HNO<sub>3</sub> pri konstantnem deležu Cl<sup>-</sup> ionov, ali z dodatkom Cr<sup>6+</sup> ionov, se stanje drastično spremeni. Pri 30% HNO<sub>3</sub> + 0,5M NaCl nastopi direktna pasivacija vseh materialov (**slika 2**), toda za 60% HNO<sub>3</sub> + 0,5M NaCl ali 55% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l (**tabela 3**) je karakteristična aktivna korozija. V takšnih primerih, ko stanje pasivnosti ni bilo doseženo, so bile določene korozijske hitrosti iz Tafelovega zapisa.



**Slika 1:** Anodne polarizacijske krivulje litin in primerjalnega AISI 316 L jekla v 10% HNO<sub>3</sub> + 0,5M NaCl, 20°C

**Figure 1:** Anodic polarization curves for the cast steels and the comparative AISI 316L stainless steel in 10% HNO<sub>3</sub> + 0.5M NaCl, at 20°C



Slika 2: Anodne polarizacijske krivulje litin in primerjalnega AISI 316 L jekla v 30% HNO<sub>3</sub> + 0,5M NaCl, 20°C

Figure 2: Anodic polarization curves for the comparative AISI 316 L stainless steel in 30 HNO<sub>3</sub> + 0.5M NaCl, at 20°C

Tabela 3: Korozijske hitrosti litin in AISI 316 L jekla v 60% HNO<sub>3</sub> + 0,5M NaCl in 55% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l, pri 20°C

Table 3: Corrosion rates for the cast steels and the AISI 316L stainless steel in 60% HNO<sub>3</sub> + 0.5M NaCl, and in 65% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l, at 20°C

Material	Medij	Korozijska hitrost (mm/leto)
L 1/0	60% HNO <sub>3</sub> + 0,5M NaCl	0,126
L 2/1	60% HNO <sub>3</sub> + 0,5M NaCl	0,161
L 3/2	60% HNO <sub>3</sub> + 0,5M NaCl	0,095
L 4/4	60% HNO <sub>3</sub> + 0,5M NaCl	0,063
L 5/6	60% HNO <sub>3</sub> + 0,5M NaCl	0,038
AISI 316 L	60% HNO <sub>3</sub> + 0,5M NaCl	0,263
L 1/0	65% HNO <sub>3</sub> + 5g Cr <sup>6+</sup> /l	0,024
L 2/1	55% HNO <sub>3</sub> + 5g Cr <sup>6+</sup> /l	0,010
L 3/2	55% HNO <sub>3</sub> + 5g Cr <sup>6+</sup> /l	0,006
L 4/4	55% HNO <sub>3</sub> + 5g Cr <sup>6+</sup> /l	0,004
L 5/6	55% HNO <sub>3</sub> + 5g Cr <sup>6+</sup> /l	0,005
AISI 316 L	55% HNO <sub>3</sub> + 5g Cr <sup>6+</sup> /l	0,022

Elektrokemične korozijske preiskave kažejo, da pri nižji oksidacijski stopnji medija silicij nima nobenega vpliva na obliko anodnega dela polarizacijskih krivulj in na določene pomembne parametre, ki so karakteristični za te krivulje. S povečanjem oksidacijske stopnje medijev je omogočen hiter prehod materiala v korozijsko zelo aktivno transpasivno področje, in sicer pri potencialih, ki so večji od 1000 mV. V tem področju pa je delovanje kloridnih ionov še bolj izrazito. V transpasivnem področju silicij pomembno kreira korozijsko hitrost. Pri deležu 4 do 6% Si so korozijske hitrosti najmanjše. Ker silicij ne vpliva na pasivnost, korozijski proces pa zavira, se poraja vprašanje, kakšni so mehanizmi njegovega delovanja.

### 3.2 Vpliv silicija na anodno in katodno aktivacijsko prenapetost

Aktivacijska prenapetost dejansko določa, kako težko je gnana anodna ali katodna reakcija, da bi se dosegel določen korozijski tok, ki predstavlja merilo za korozij

jsko hitrost. Ta hitrost pa je kontrolirana s kinetično najpogostejšo reakcijo.

Reakcija raztapljanja kovine



je gnana z anodno aktivacijsko prenapetostjo ( $\eta^A_a$ ), ki pa je odvisna od korozijskega potenciala ( $E_{kor}$ ) in ravnotežnega potenciala anode ( $E_r$ )<sub>a</sub>. To odvisnost lahko zapišemo:

$$\eta^A_a = E_{kor} - (E_r)_a \quad (2)$$

Katodna reakcija (redukcija - R oksidacijskega sredstva - O) pa je gnana s katodno aktivacijsko prenapetostjo ( $\eta^A_k$ ), ki jo določa ravnotežni potencial katode ( $E_r$ )<sub>k</sub>:

$$\eta^A_k = E_{kor} - (E_r)_k \quad (3)$$

Termodinamična gonilna sila za korozijski proces je enaka razliki med obema ravnotežnima potencialoma:

$$\Delta E_{term} = (E_r)_k - (E_r)_a \quad (4)$$

V sistemih, ki hitro korodirajo, je  $\Delta E_{term}$  velika, povratni reakciji ( $M^{n+} \rightarrow M$ ,  $R \rightarrow O$ ) pa zanemarljivi. Z zmanjševanjem korozijske hitrosti se zmanjšuje tudi  $\Delta E_{term}$ . Korozijska hitrost pa je lahko zmanjšana z nastajanjem pasivnih tankih plasti ali drugih plasti, ki nimajo pasivni karakter, temveč predstavljajo le večjo ali manjšo mehansko bariero, ki v odvisnosti od njene sestave in homogenosti bolj ali manj zavira korozijski proces.

Prepočasen prehod kovinskih ionov v elektrolit je določen z ustrezno energijo aktivacije anodnega procesa, katerega posledica je  $\eta^A_a$ , prepočasna asimilacija elektronov, sproščenih pri anodni reakciji, z različnimi katodnimi depolarizatorji pa je določena z energijo aktivacije katodnega procesa, katerega posledica je  $\eta^A_k$ . Korozijski proces bo torej kontroliran s kinetično najpogostejšo reakcijo, pri kateri dobimo največji Tafelov koeficient ( $b_a$  ali  $b_k$ ) in največjo aktivacijsko prenapetost ( $\eta^A_a$  ali  $\eta^A_k$ ).

Taflovi koeficienti in aktivacijske prenapetosti so bile določene iz Tafelovih polarizacijskih zapisov. Kot korozijski medij je bila uporabljena raztopina 55% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l, pri temperaturah od 20 do 80°C. V takšni, močno oksidacijski raztopini pasivacija litin ni bila možna. Aktivacijske prenapetosti so bile določene na gostoti toka 1 mA/cm<sup>2</sup>. Rezultati preiskave so prikazani v tabeli 4, na sliki 3 pa značilni videz Tafelovih zapisov za litino L 4/4 s pripadajočimi premicami za katodno reakcijo.

Iz rezultatov v tabeli 4 lahko sklenemo, da je  $\eta^A_k \gg \eta^A_a$ . To pomeni, da je korozijski proces pod katodno kontrolo, katodna reakcija pa je močno polarizirana, kar pomeni, da jo je težko poganjati. Temperatura izrazito vpliva na različne korozijske parametre, ki ustvarjajo kinetiko korozijskih procesov. Z naraščanjem temperature so Tafelove premice za katodni proces vse bolj strme, to pa se izrazito manifestira na  $\eta^A_k$ , ki pri 80°C doseže največjo vrednost pri litini L 4/4 (4% Si) oziroma L 5/6 (6% Si). Dodatek silicija torej povečuje  $\eta^A_k$ . Ker nastajanje pasivnih tankih plasti povečuje  $\eta^A_a$  in ne  $\eta^A_k$ , v močno oksidacijskih medijih pa procesi pasivacije niso bili

**Tabela 4:** Anodne in katodne aktivacijske prenapetosti za litine v 55 % HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l**Table 4:** The anodic and cathodic activation overpotentials for cast steels in 55% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l

Material	T (°C)	$\eta^A_s$ (mV) ( $i=1\text{mA/cm}^2$ )	$\eta^A_k$ (mV) ( $i=1\text{mA/cm}^2$ )
L 1/0	20	243	346
	40	177	418
	60	51	904
	80	40	1114
L 2/1	20	494	437
	40	202	506
	60	88	867
	80	49	1062
L 3/2	20	417	297
	40	182	443
	60	77	928
	80	48	1322
L 4/4	20	464	475
	40	173	578
	60	99	1136
	80	45	2194
L 5/6	20	333	377
	40	218	592
	60	109	1011
	80	57	1714
AISI 316 L	20	557	571
	40	197	530
	60	86	786
	80	60	1079

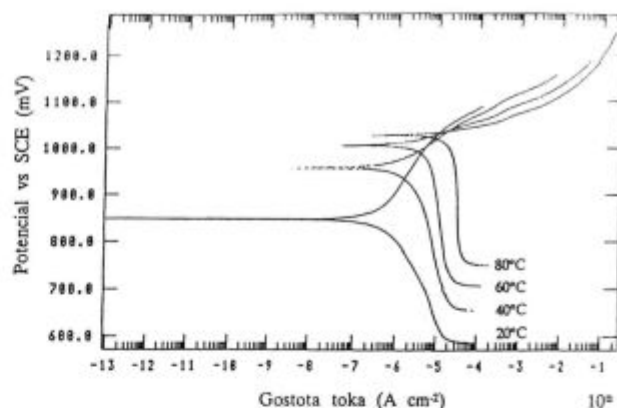
možni, potem je jasno, da se na elektrodnih površinah tvorijo drugačne plasti, ki ne dvigujejo potencial sistema v pozitivnejše področje. Nastajanje takšnih plasti ima vpliv na aktivacijsko energijo, potrebno za zagon korozijskega procesa.

### 3.3 Aktivacijske energije, potrebne za zagon korozijskega procesa

Korozijski proces se lahko sproži pri dovolj veliki aktivacijski energiji ( $Q^A$ ). Ker so korozijski procesi litin s silicijem v močno oksidacijskem mediju pod katodno kontrolo,  $\eta^A_k$  pa ima direkten vpliv na gostoto korozijskega toka ( $i_{kor}$ ), ki je merilo za hitrost raztapljanja kovine, smo kot izhodišče za izračun  $Q^A$  uporabili ta kinetični parameter. Na kinetiko korozijskih procesov ima izrazit vpliv temperatura, z njenim zvišanjem narašča tudi korozijski tok. Takšno odvisnost pa lahko zapišemo z Arrheniusovo enačbo, iz katere je možno izračunati  $Q^A$ :

$$i_{kor} = i_0 \exp\left(\frac{-Q^A}{RT}\right) \quad (5)$$

Korozijski preizkusi so bili izdelani v 55% HNO<sub>3</sub> + 5 g Cr<sup>6+</sup>/l pri temperaturi 20, 40, 60 in 80°C, iz Tafelovih zapisov pa so bile določene  $i_{kor}$ , potrebne za izračun  $Q^A$  po zgornji enačbi.



**Slika 3:** Tafelovi zapisi za litino L 4/4 s pripadajočimi Tafelovimi premicami. Medij: 55% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l pri različnih temperaturah  
**Figure 3:** Tafel plots for the cast steel C4/4, with corresponding Tafel lines. Medium: 55% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l, at various temperatures

Rezultati the preiskav so prikazani v tabeli 5.

**Tabela 5:** Aktivacijske energije, potrebne za zagon korozijskega procesa litin v 55% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l**Table 5:** The activation energies necessary for the initiation of the corrosion processes of cast steels in 55% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l

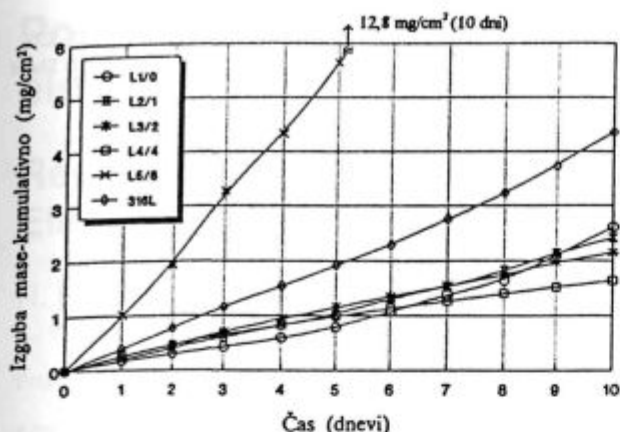
Material	Aktivacijska energija $Q^A$ (kJ/mol)
L 1/0	38,8
L 2/1	48,8
L 3/2	54,6
L 4/4	61,8
L 5/6	57,5
AISI 316 L	35,9

Povsem jasno je, da za kovinske sisteme, ki niso sposobni tvoriti pasivne tanke plasti (kot je to primer v 55% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l), z naraščanjem  $Q^A$ , narašča tudi korozijska odpornost. Za zagon korozijskega procesa litine L 4/4, ki vsebuje 4% Si, je potrebna največja  $Q^A$  in najmanjša za litino L 1/0 oz. AISI 316 L jeklo, ki sta brez silicija.

### 3.4 Vpliv dolgotrajne izpostave na korozijsko usmerjenost litin s silicijem

Na osnovi hitrih elektrokemičnih preiskav korozijske odpornosti litin s silicijem v močno oksidacijskih medijih se je izkristalizirala domneva, da je korozijska hitrost močno upočasnjena zaradi tvorbe neke mehanske bariere na elektrodni površini. Ta plast nima pasivnega značaja, vendar pa povečuje  $\eta^A_k$ , kar pomeni, da je korozijski proces voden z najpočasnejšo katodno reakcijo. Ker takšna mehanska bariera ne nastaja hitro, kot je to primer pri tvorbi pasivne tanke plasti, je bilo možno pričakovati, da se bo z daljšo časovno izpostavo debelila in vedno bolj izpopolnjevala. V takšnem primeru rast plasti sledi parabolni zakonitosti.

Dolgotrajne korozijske raziskave so bile izvedene v 55% HNO<sub>3</sub> pri njenem vrelišču, ki je 115°C. Čas



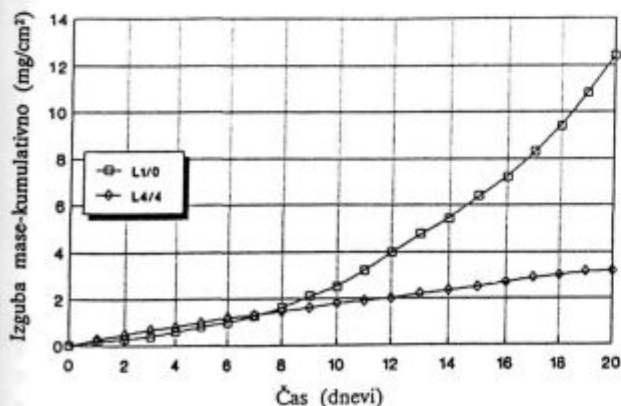
Slika 4: Kumulativna izguba mase različnih litin in primerjalnega AISI 316 L jekla v času 240 urne izpostave v vreli 55% HNO<sub>3</sub>

Figure 4: The cumulative loss of mass of different cast steels and of the comparative AISI 316L stainless steel over an exposure period of 240 hours in boiling 55% HNO<sub>3</sub>

izpostave je bil 240 ur, toda izpostava določenih materialov je bila kasneje še podaljšana. Potek korozijskega procesa je bil vsakodnevno kontroliran z merjenjem kumulativne izgube mase vzorcev dimenzije 50 x 25 x 2 mm. Rezultati preiskav so prikazani na **sliki 4**, na **sliki 5** pa še časovno podvojena korozijska izpostava najbolj zanimive litine L 4/4 v primerjavi z litino L 1/0, ki je brez silicija.

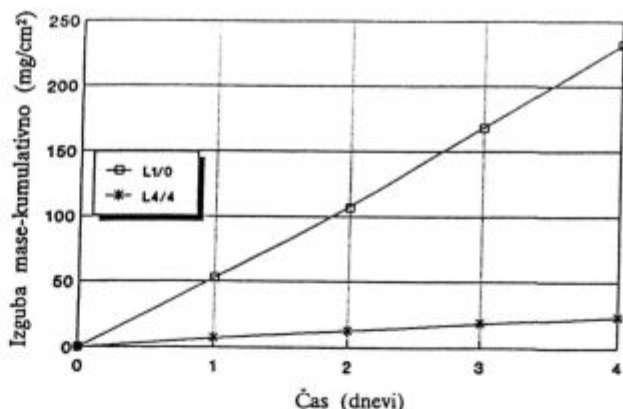
Iz oblike krivulj na **sliki 4** in **5** lahko sklenemo, da korozijski procesi ne sledijo parabolični zakonitosti. Pri vseh litinah in primerjalnem jeklu je stalna tendenca po korozijskem raztapljanju, vendar pa je korozija občutno manjša pri litinah s silicijem. Korozijsko najbolj odporna je avstenitna litina L 4/4 in nekoliko slabše duplexna avstenitno-feritna litina L 5/6, v kateri je še večji delež silicija. Očitno je, da poleg silicija vpliva na korozijsko odpornost tudi mikrostruktura.

Podobno odvisnost dobimo s testiranjem litine L 1/0 in L 4/4 v še agresivnejši vreli raztopini 65% HNO<sub>3</sub> + 5g



Slika 5: Kumulativna izguba mase litine L 1/0 in L 4/4 v času 480 urne izpostave v vreli 55% HNO<sub>3</sub>

Figure 5: The cumulative loss of mass of the cast steels C 1/0 and C 4/4 over an exposure period of 480 hours in boiling 55% HNO<sub>3</sub>



Slika 6: Kumulativna izguba mase litine L 1/0 in L 4/4 v vreli 65% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l

Figure 6: The cumulative loss of mass of the cast steels C1/0 and C4/4 in boiling 65% HNO<sub>3</sub> + 5g Cr<sup>6+</sup>/l

Cr<sup>6+</sup>/l, v kateri se manifestira dominantna vloga litine s silicijem (**slika 6**). Po 72 urah izpostave je bil test prekinjen zaradi močne korozije litine brez silicija, pri kateri se poleg interkristalne korozije pojavlja še korozijsko raztapljanje avstenitne matrice.

Glede na stalen prirastek izgube mase pri litini L 4/4, ki pa je v primerjavi z drugimi litinami oz. AISI 316 L jeklom zelo majhen, lahko sklepamo, da se je na površini sicer formirala neka bariera, toda ta očitno ni ne debela in ne povsem kompaktna, pa vendar takšna, da občutno zavira korozijski proces.

#### 4 Zaključek

Različne raziskave vpliva silicija na korozijsko odpornost maloogljčnih legiranih jeklenih litin v močno oksidacijskih medijih kažejo, da silicij spreminja naravo elektrodnih površin. Pri optimalni količini 4% Si se spremembe na elektrodnih površinah manifestirajo tako, da se povečuje katodna aktivacijska prenapetost, kar pomeni, da je korozijski proces pod katodno kontrolo. Iz tega sledi, da je dobra korozijska odpornost takšnih litin posledica neke mehanske bariere, ki nima pasivnega značaja. Aktivacijske energije, potrebne za zagon korozijskega procesa, so v prisotnosti silicija mnogo višje, dolgotrajna izpostava v vrelih medijih z visoko oksidacijsko stopnjo pa kaže, da je ta mehanska bariera razmeroma tanka in ne povsem homogena. Vendar pa je njen učinek izrazit, saj so korozijske hitrosti zelo majhne v primerjavi z drugimi, močno legiranimi litinami ali nerjavni jekli, pri katerih silicij ni bil dodan.

#### 5 Literatura

- 1 P. Kofstad, High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, *Proc. 3<sup>rd</sup> JIM Int. Symp.*, in *Trans. Jpn. Met.*, Suppl., 1981, 1
- 2 D. R. Stickle, Corrosion of Cast Irons, *Metals Handbook 9<sup>th</sup> Ed.*, 13, Corrosion, 566

<sup>3</sup> High Silicon Iron Alloys for Corrosion Services, Bulletin A12e, The Duriron Company, April 1972

<sup>4</sup> H. Kajimura, K. Ogawa, H. Nagano, *ISIJ International*, 31, 1991, 2, 216

<sup>5</sup> M. Kobayashi, *Nippon Stainless Tech. Rep.*, 17, 1982, 1

<sup>6</sup> L. Vehovar, B. Godec: *Materials and Corrosion*, 46, 1995, 520-526

<sup>7</sup> KRUPP VDM, Nicrofer 2509 Si7 - alloy 700 Si, Material Data Sheet No. 4040, Edition: June 1994

# Poprava in rekristalizacija legirane neorientirane elektro pločevine

## Recovery and Recrystallization of Alloyed Non-Oriented Electrical Steel Sheet

N. Lipovšek<sup>1</sup>, F. Vodopivec, M. Jenko, D. Steiner Petrovič, IMT Ljubljana  
L. Kosec, OMM - NTF, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Kinetiko poprave in rekristalizacije smo določili na razogljiveni in nerazogljiveni neorientirani elektro pločevini. Vzorce obeh smo žarili v atmosferi vlažnega vodika pri različnih temperaturah, v temperaturnem območju od 550 do 700°C in različnih časih žarjenja od 1 do 55 minut. Analizirali smo količino ogljika in določili poprečno velikost zrn. Hitrost poprave in rekristalizacije smo določili na osnovi meritev trdote in mikrostrukture. Proces poprave poteka pri temperaturah 550, 575 in 600°C. Proces rekristalizacije se začne pri temperaturi 625°C in pri 700°C je rekristalizacija zaključena že po prvi minuti. Jeklo z začetno vsebnostjo 0,021% C se je med 55 minutnim žarjenjem na temperaturi 700°C, v atmosferi vlažnega vodika, razogljilo do 0,006% C.*

*Ključne besede: poprava, rekristalizacija, neorientirana elektro pločevina, razogljivenje*

*The kinetics of recovery and recrystallization of decarburized and undecarburized steel for non-oriented electrical sheets was determined. The samples were annealed in wet hydrogen with different dew points in the temperature range from 550 to 700°C and at different times from 1 to 55 minutes. The carbon content was measured, the average grain size was determined, and the hardness was measured. At the temperatures of 550, 575 and 600°C only recovery occurred. Recrystallization started at 625°C, at the temperature of 700°C it was finished already after 1 minute of annealing. The content of carbon was diminished from 0,021% to 0,006% by annealing in wet hydrogen by 700°C.*

*Key words: recovery, recrystallization, non-oriented electrical sheet, decarburization*

### 1 Uvod

Jekla za neorientirano elektro pločevino vsebujejo do 2,5% silicija. Pločevina mora biti izotropna, kar pomeni, da so magnetne lastnosti neodvisne od smeri valjanja, iz katere se glede na smer valjanja izrežejo lističi za magnetna jedra.

Merilo kvalitete elektro pločevine so visoka permeabilnost in nizke vatne izgube. Magnetne lastnosti pločevine so odvisne od kemijske sestave, velikosti zrn, teksture, napetosti, debeline lamel in stanja površine.

Silicij poveča električno upornost in ugodno vpliva na zmanjšanje vrtninastih tokov in s tem neposredno vpliva na vatne izgube. Histerezne izgube se zmanjšajo z boljšo čistostjo jekla, to je z manjšo vsebnostjo nekovinskih vključkov, predvsem pa z znižanjem vsebnosti ogljika.

Trakovi za elektro pločevino se vroče izvaljajo do debeline 2,5 mm, nato sledi luženje in hladno valjanje do končne debeline 0,50 ali 0,30 mm.

Trakovi se žarijo pri temperaturi 840°C za razogljivenje v plinski mešanici dušika, vodika in vodne pare z rosiščem pri 45 do 55°C.

Pri hladni deformaciji se v kovino vnese energija, ki ustvarja gonilno silo za popravo in rekristalizacijo. Ko pri žarjenju hladno valjane elektro pločevine temperatura naraste dovolj visoko, se energija začne sproščati in pride najprej do poprave, tej pa sledi rekristalizacija, ki

obsega nukleacijo novih zrn in postopno zamenjavo deformiranih zrn z novimi.

### 2 Eksperimentalni del

Analize in preiskave smo izvedli na trakovih neorientirane elektro pločevine industrijske izdelave. Jeklo je bilo izdelano po vakuumskem postopku in nato vroče in hladno izvaljano v trak.

Polovico vroče valjanega traku smo žarili za razogljivenje 2 uri pri temperaturi 840°C. Razogljiven in nerazogljiven, vroče valjan trak smo razškajali in v laboratoriju hladno izvaljali do končne debeline 0,5 mm.

Iz tako pripravljenega traku smo izrezali vzorce z velikostjo 30 x 20 mm, ki smo jih žarili v atmosferi vlažnega vodika v temperaturnem intervalu od 550 do 700°C v presledkih po 25°C.

Časi žarjenja na tem temperaturnem področju so bili 1, 5, 15, 35 in 55 minut.

Po žarjenju so bili izdelani metalografski obrusi za oceno in ovrednotenje procesov poprave in rekristalizacije z optičnim mikroskopom, kjer smo izmerili tudi velikost deformiranih zrn v razogljivenih in nerazogljivenih vzorcih.

Trdote smo merili po Vickersu z obtežbo 100g (sila 1N).

Vsebnost ogljika v vzorcih smo določili pred žarjenjem in po njem, s sežigom vzorcev in z IR absorbcijo z napravo LH tip CSA 2003.

<sup>1</sup> Nataša LIPOVŠEK, inž.met.  
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije  
1000 Ljubljana, Lepi pot 11

### 3 Rezultati in diskusija

#### 3.1 Morfologija zrn

Mikrostruktura razogljčenega jekla po hladni deformaciji je iz ferita, zrna pa so razpotegnjena v smeri valjanja. Po mejah zrn ponekod najdemo cementitne izločke.

Poprečna velikost feritnih zrn je pri nerazogljčeni pločevini po hladni deformaciji po dolžini 110  $\mu\text{m}$  in po širini 16,6  $\mu\text{m}$ . Pri razogljčeni pločevini je poprečna dolžina zrn 161  $\mu\text{m}$  in širina 23,6  $\mu\text{m}$ , zrna so torej večja zaradi rasti med žarjenjem za razogljčenje.

Pri temperaturah od 550 do 600°C poteka poprava. Začetek rekristalizacije pri razogljčeni pločevini zaznamo znotraj posameznih deformiranih zrn po 5 minutah zadrževanja na temperaturi 625°C. Po 15 minutah žarjenja je rekristaliziralo 50% deformirane osnove in po 55 minutah 90% (slika 1). Po 15 minutah žarjenja na temperaturi 650°C je rekristalizacija končana. Pri 700°C je rekristalizacija končana že po 1 minuti.

V nerazogljčeni pločevini se pri 625°C po 15 minutah žarjenja pojavijo kali in posamezna rekristalizirana zrna ter po 55 minutah se delež rekristalizirane osnove poveča na 80% (slika 2). Po 1 minuti žarjenja na 650°C najdemo v mikrostrukturi na mejah deformiranih zrn veliko število kali in drobna rekristalizirana zrna. Stopnja rekristalizacije je 5%. Rekristalizacija je končana po 55 minutah žarjenja pri temperaturi 650°C. Pri temperaturi 700°C je rekristalizacija končana po 5 minuti. Rekristalizacija je hitrejša pri razogljčeni pločevini.

Rekristalizacija poteka v razogljčeni pločevini znotraj deformiranih zrn. Počasnejšo rast zrn v nerazogljčeni pločevini si razlagamo s prisotnostjo ogljika v obliki cementitnih izločkov, ki zavirajo rast zrn.

#### 3.2 Poprava in rekristalizacija

Z optičnim mikroskopom ni mogoče spremljati procesa poprave, zato je najbolj primerno merilo zanjo vpliv časa in temperature žarjenja na trdoto. Na sliki 3 je prikazana odvisnost med trajanjem žarjenja in trdoto po Vickersu za nerazogljčeno in na sliki 4 za razogljčeno jeklo.

Pri temperaturah 550, 575 in 600°C je poprava počasna in zato počasno zmanjševanje trdote. Po 55 minutah žarjenja doseže trdoto 180 HV. Mikrostruktura kaže, da je po 55 minutnem žarjenju pri 625°C rekristaliziralo 80% kovine, pri 650°C pa 99% in temu ustrezno je bolj hitro zmanjšanje trdote. Zmanjšanje trdote je hitrejše pri 675 in 700°C, kjer se rekristalizacija konča že po 15 oziroma po 1 minuti žarjenja.

Rekristalizacija se prične z nastankom kali, ki se pojavijo v razogljčeni pločevini na drsnih linijah. Po določenem času žarjenja na dovolj visoki temperaturi notranjost posameznih zrn rekristalizira, nastanejo nova drobna zrna, sosednja zrna pa ne rekristalizirajo in ohranijo deformirano obliko.



Slika 1: Mikrostruktura razogljčene neorientirane elektro pločevine po 35 minutah žarjenja pri 625°C (100 x)

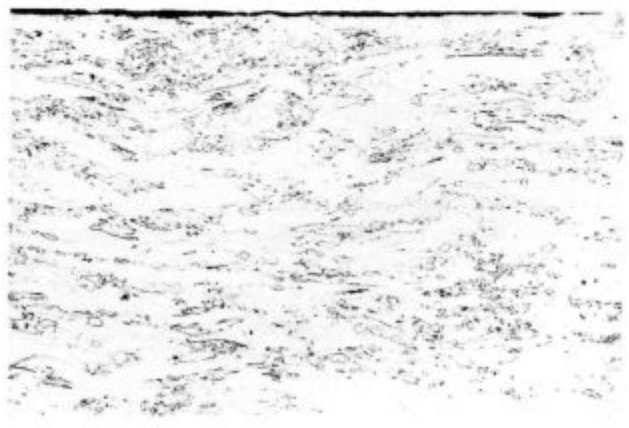
Figure 1: Microstructure of decarburized non-oriented electrical steel sheet after 35 minutes of annealing at 625°C (100 x)

Odvisnost med trajanjem žarjenja pri različnih temperaturah in trdoto je prikazana v semiparaboličnih koordinatah na slikah 3 in 4, kjer je na abscisi nanosen čas v  $t^{1/2}$ .

Izračun po Arrheniusu pokaže, da je v nerazogljčeni pločevini aktivacijska energija višja kot v razogljčeni pločevini. Vrednost aktivacijske energije je za nerazogljčeno pločevino  $Q = 81,4$  kJ/mol in za razogljčeno  $Q = 52,1$  kJ/mol. Razliko si razlagamo s prisotnostjo ogljika, izločenega v obliki cementitnih precipitativ, ki ovirajo proces poprave verjetno z oviranjem urejanja dislokacij v poligonizacijske podmeje.

#### 3.3 Kinetika rekristalizacije

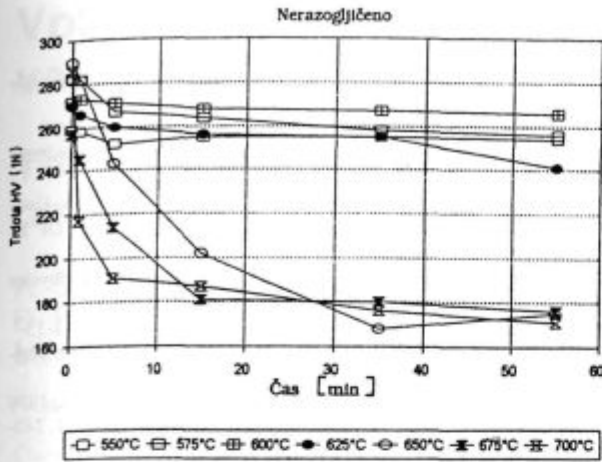
Pri nizkih temperaturah je mogoče določiti kinetiko rekristalizacije z oceno deleža rekristaliziranega jekla. Sliki 5a in 5b prikazujeta deleže rekristalizirane mikrostrukture v razogljčeni in nerazogljčeni pločevini v odvisnosti od časa in od temperature žarjenja.



Slika 2: Mikrostruktura nerazogljčene neorientirane elektro pločevine po 15-minutnem žarjenju pri 625°C (100 x)

Figure 2: Microstructure of undecarburized non-oriented electrical steel sheet after 15 minutes of annealing at 625°C (100 x)





**Slika 3:** Odvisnost med časom žarjenja in trdoto po Vickersu za nerazogljiveno pločevino za različne temperature  
**Figure 3:** Vickers hardness of undecarburized steel sheet in dependence of the annealing time and temperature

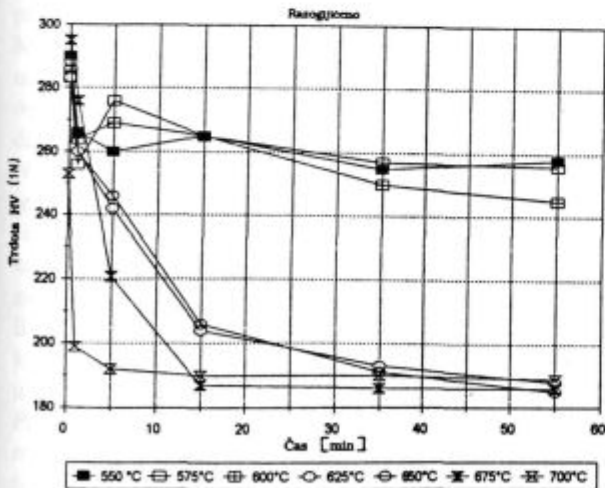
Kinetika kaže, da je pri 700°C proces rekristalizacije končan po 5 minutah žarjenja v razogljivenem in po 15 minutah v nerazogljivenem jeklu.

Aktivacijska energija rekristalizacije je za razogljiveno pločevino  $Q = 133,8$  kJ/mol, za nerazogljiveno pa  $Q = 131,5$  kJ/mol. Enaka aktivacijska energija kaže, da cementitni precipitanti, po tem se razlikujeta obe vrsti jekla, ne vplivajo na mehanizem rasti zrn.

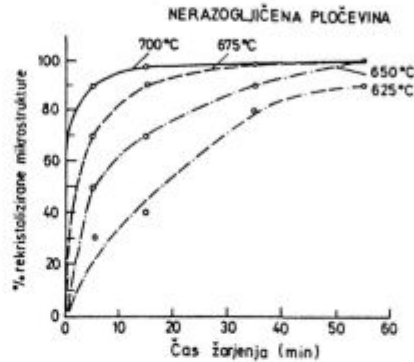
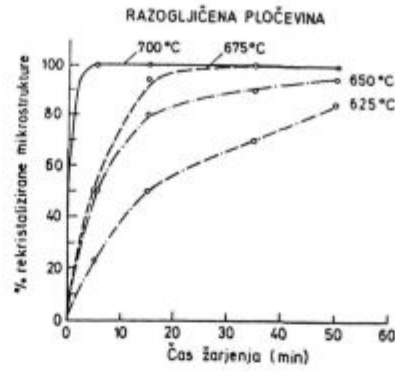
### 3.4 Kinetika razogljivenja

**Slika 6** prikazuje kinetiko razogljivenja neorientirane elektro pločevine v temperaturnem intervalu od 550 do 700°C in pri žarjenju od 1 do 55 minut.

Med žarjenjem v atmosferi vlažnega vodika se je jeklo z začetno vsebnostjo ogljika 0,021% C razogljivilo

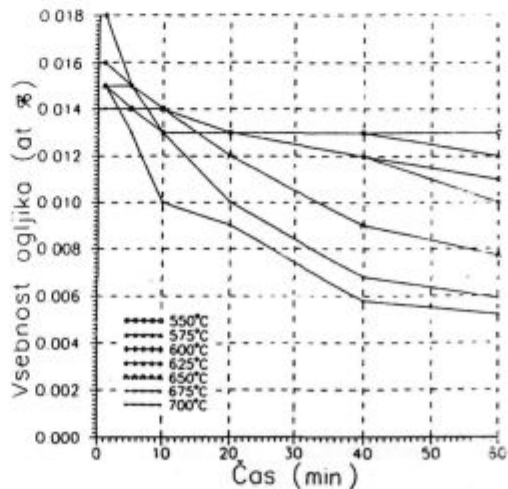


**Slika 4:** Odvisnost med časom žarjenja in trdoto po Vickersu za razogljiveno pločevino za različne temperature  
**Figure 4:** Vickers hardness of decarburized steel sheet in dependence of the annealing time and temperature



**Slika 5 a in b:** Kinetika rekristalizacije za razogljiveno in nerazogljiveno elektro pločevino pri različnih temperaturah žarjenja  
**Figure 5 a and b:** Kinetics of recrystallization of decarburized and undecarburized non-oriented electrical steel sheets by different annealing temperature

na največ okoli 0,006% C, kar je nad dovoljeno vrednostjo, je torej razogljivenje premajhno. Vendar pa je zadostno, da je lahko vplivalo tudi na vzporedno potekajoče procese poprave in rekristalizacijo. To in oblika kinetične krivulje kažeta, da razogljivenje po 55 minutah pri 700°C še ni končano. Za doseg 0,002 do 0,003% C



**Slika 6:** Kinetika razogljivenja jekla za neorientirano pločevino v temperaturnem intervalu od 550 do 700°C in časih žarjenja od 1 do 55 minut  
**Figure 6:** The kinetics of decarburization of the non-oriented steel sheet in the temperature range from 550 to 700°C and annealing times from 1 to 55 minutes

po razogljčenju je potrebna višja temperatura ali pa daljše trajanje žarjenja.

#### 4 Sklepi

1. Raziskali smo popravo, rekristalizacijo in razogljčenje neorientirane elektro pločevine industrijske izdelave v temperaturnem intervalu od 550 do 700°C in trajanju žarjenja od 1 do 55 minut.
2. Poprava je bila edini proces izločanja deformacijske utrditve pri temperaturah 550, 575 in 600°C.
3. Proces rekristalizacije se začne na temperaturi 625°C, pri višjih temperaturah je rekristalizacija hitrejša in je končana po 1 minuti žarjenja pri temperaturi 700°C.
4. Med popravo se trdota znižuje počasi, z začetkom rekristalizacije pa se zmanjšanje trdote močno pospeši.
5. V razogljčenem jeklu so, po enakem času žarjenja, rekristalizirana zrna večja, kot v nerazogljčenem.
6. Med žarjenjem v varovalni atmosferi vlažnega vodika, se je jeklo z začetno vsebnostjo ogljika 0,021 %C razogljčilo na 0,006 %C, kar kaže, da je bila temperatura žarjenja za razogljčenje prenizka, ali pa trajanje žarjenja prekratko.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> S. Taguchi: *Transaction ISIJ*, 17, 1977, 604-615
- <sup>2</sup> M. Jenko, F. Vodopivec, F. Grešovnik, B. Praček, M. Kern: *Poročilo metalurškega inštituta 89-002/I*
- <sup>3</sup> D. Steiner: *Diplomsko delo*, Univerza v Ljubljani, Ljubljana 1993
- <sup>4</sup> T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Materials Park, Ohio 1991, 1772
- <sup>5</sup> F. Vodopivec, M. Jenko, D. Hajnže, B. Drogenik, B. Praček, A. Osojnik: *Poročila Inštituta za kovinske materiale in tehnologije*, DP št. 91-002, 1991
- <sup>6</sup> R. W. Chan, P. Haasen: *Physical Metallurgy*, North Holland Physics publishing, Amsterdam 1983, 1595-1665
- <sup>7</sup> V. Marinkovič: *Nauk o kovinah*, skripta, Ljubljana, poglavje 8, 1-13
- <sup>8</sup> P. Cotterill, P. R. Mould: *Recrystallization and Grain Growth in Metals*, Surrey University Press, London 1976
- <sup>9</sup> C. E. Binchenall: *Physical Metallurgy*, New York, McGraw-Hill, 1959
- <sup>10</sup> D. Drobňjak: *Fizička metalurgija*, TM - Fakultet, Beograd, 1981, 243-325
- <sup>11</sup> J. E. Burke, T. Turnbull: *Progr. Metal. Phys.*, 3, 1952, 220
- <sup>12</sup> D. A. Aboaw: *Metalography*, 3, 1970, 383
- <sup>13</sup> F. Vodopivec, F. Marinšek, F. Grešovnik, O. Kürner: *ŽEZB*, 21, 1987, 29-37
- <sup>14</sup> D. Steiner Petrovič, M. Jenko, F. Vodopivec, F. Marinšek: *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 1/2, 62-64
- <sup>15</sup> A. Kveder: *Metalurški priročnik*, 777-779, Tehniška založba Slovenije, Ljubljana 1972
- <sup>16</sup> F. Vodopivec, F. Marinšek, F. Grešovnik, B. Praček: *Poročilo MI*, Ljubljana 1988, 11-20
- <sup>17</sup> F. Vodopivec, F. Marinšek, F. Grešovnik, D. Gnidovec, B. Praček: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 134, 1990, 1-8
- <sup>18</sup> F. Vodopivec: *ŽEZB*, 25, 1991, 13-19
- <sup>19</sup> F. Vodopivec, F. Marinšek: *Steel Research*, 57, 1986, 10, 531
- <sup>20</sup> H. V. Atkinson: *Acta Metallurgica*, 36, 1988, 3469
- <sup>21</sup> P. Brissonneau: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 41, 1984, 38-46

# Vpliv dodatkov Al-Ti-B in pogojev ulivanja na velikost kristalnih zrn aluminija

## The Influence of Additives Al-Ti-B and Casting Conditions on Aluminium Grain Size

A. Smolej<sup>1</sup>, Oddelek za materiale in metalurgijo, NTF, Ljubljana  
 Đ. Panzalović, TALUM, Kidričevo  
 M. Jelen, IMPOL, Slovenska Bistrica

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Članek obravnava vpliv različnih vrst in dodanih količin predzlitin Al-Ti-B ter načinov obdelave taline na velikost kristalnih zrn v ulitkih aluminija. Optimalne količine predzlitin za nastanek ustrezne velikosti kristalnih zrn so odvisne od njihove sestave in oblike ter čistote aluminija. Velikost zrn se spreminja s kontaktnim časom in temperaturo taline pred ulivanjem.*

*Ključne besede: aluminij, Al-Ti-B, zmanjševanje zrn*

*The paper deals with the influence of various types and added quantities of Al-Ti-B master-alloys and of various kinds of melt treated on the grain-refinement in the aluminium castings. The optimum quantities of the grain-refining agents, needed for the formation of suitable crystal grain-size, depends upon the composition and type of master-alloy and purity of aluminium. The grain-size changes with the holding time and temperature of the melt before the casting.*

*Key words: aluminium, Al-Ti-B, grain refining*

### 1 Uvod

Elementa titan in bor dodajamo v taline aluminija in aluminijevih zlitin z namenom, da nastane po strjevanju v ulitkih drobnozrnata mikrostruktura. Tak material se lažje toplotno obdeluje in ima po predelavi z valjanjem ali iztiskovanjem boljše mehanske in tehnološke lastnosti<sup>1-6</sup>. Način dodajanja titana in bora v talino se je v zadnjih 35 letih spreminjal, od uporabe različnih soli do predzlitin (v nadaljevanju modifikatorji) v obliki žic in ingotov. Z uporabo predzlitin se je povečala učinkovitost zmanjševanja kristalnih zrn ob sočasnih porabi manjših količin titana in bora za nastanek optimalne mikrostrukture. Najpogosteje se uporabljajo v industrijski praksi predzlitine s sestavo AlTi5B1, AlTi3B1 in AlTi5B0,2<sup>7,8</sup>. Mikrostruktura teh zlitin je sestavljena iz titanovega aluminida (Al<sub>3</sub>Ti) in titanovega borida (TiB<sub>2</sub>) v aluminijevi osnovi. Mehanizem nastanka kristalnih kalijev, kot posledica dodatkov titana in bora, še ni popolnoma pojasnjen. Najpogosteje se navaja teorija, ki temelji na peritektični reakciji med talino in spojino Al<sub>3</sub>Ti<sup>1,6,9,10</sup>. Nastali reakcijski produkti so zmesni kristali aluminija, ki delujejo kot kristalne kalije. Dodatek bora v predzlitini Al-Ti zelo zniža potrebno vsebnost titana za peritektično reakcijo. Bor tvori s titanom intermetalno spojino TiB<sub>2</sub>, ki deluje kot heterogena kal. Spojina TiB<sub>2</sub> z velikostjo delcev do 2 μm ostane po strjevanju nespremenjena v materialu. Prevelike količine trdih delcev TiB<sub>2</sub> so škodljive v aluminiju in zlitinah, iz katerih se izdelujejo folije, strukturni deli za letala in drugi zahtevnejši izdelki. V uporabi

so zato predzlitine z različnimi masnimi razmerji Ti : B od 3 : 1 do 50 : 1.

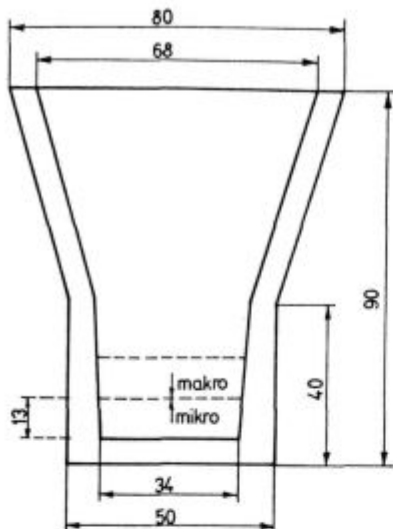
Učinek predzlitin vrste Al-Ti-B na zmanjšanje kristalnih zrn je odvisen od različnih pogojev. Najvažnejši vplivni faktorji so sestava osnovnega materiala, vrsta uporabljene predzlitine, postopek taljenja, način dodajanja predzlitine, hitrost ulivanja in hitrost strjevanja taline<sup>5-8</sup>. Čeprav se predzlitine Al-Ti-B že dalj časa uporabljajo v industrijski praksi, pa obstajajo še vedno nekateri problemi pri njihovi uporabi za doseganje optimalne velikosti kristalnih zrn<sup>5</sup>. Namen tega dela je, da se določi pri laboratorijskih pogojih učinek različnih vrst predzlitin Al-Ti-B in njihovih dodanih količin na zmanjševanje kristalnih zrn aluminija z različnimi vsebnostmi nečistot. Določen je bil tudi vpliv temperature taline in kontaktnih časov na velikost kristalnih zrn ob sočasnih prisotnosti titana in bora v talini.

### 2 Eksperimentalno delo

Preizkusni materiali so bili Al 99,8 (0,04 m.% Si, 0,06 m.% Fe, 0,004 m.% Ti), Al 99,3 (0,16 m.% Si, 0,51 m.% Fe, 0,004 m.% Ti) in predzlitini AlTi5B1 (žica Φ 9,5 mm: 5,7 m.% Ti, 0,9 m.% B; ingot: 5,5 m.% Ti, 1,1 m.% B) ter AlTi5B0,2 (žica Φ 9,5 mm: 4,8 m.% Ti, 0,20 m.% B; ingot: 5,4 m.% Ti, 0,23 m.% B).

Preizkusni aluminij z vsakokratno maso 1500 g je bil staljen v srednjefrekvenčni indukcijski peči. Predzlitine v ustreznih količinah so bile dodane v taline s temperaturo 725°C 20 minut pred ulivanjem. Količine predzlitin so ustrezale nominalnemu povečanju dodanega titana v aluminiju od 0,002 do 0,05 m. %. Dejanske vsebnosti titana so bile v povprečju za približno 8% manjše od

<sup>1</sup> Prof.dr. Anton SMOLEJ  
 Oddelek za materiale in metalurgijo, NTF  
 1000 Ljubljana, Aškerčeva 12



Slika 1: Oblika preiskusne kokile in merilna mesta za metalografske preiskave ulitkov

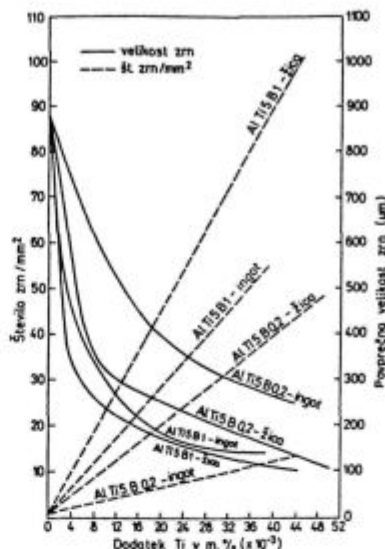
Figure 1: Test mold and measuring places for the metallographic examinations

nominalnih količin. Del taline je bil ulit v konično kokilo iz berilijevega brona, ki je bila pred vsakim ulivanjem ogreta na temperaturo 200°C. Metalografske preiskave so bile narejene na enakih geometrijskih mestih ulitkov (Slika 1).

Pri uporabi predzlitin vrste Al-Ti-B se navadno navaja njihova dodana količina v kg na 1 tono osnovnega materiala. Pri opisu rezultatov preiskav sta v nadaljevanju navedeni obe vrednosti: povečanje vsebnosti titana (m. % Ti) v osnovnem materialu kot posledica dodane predzlitine in preračunane količine dodane predzlitine na 1 tono osnovnega materiala (kg predzlitine / 1 t Al).

### 3 Rezultati preiskav in diskusija

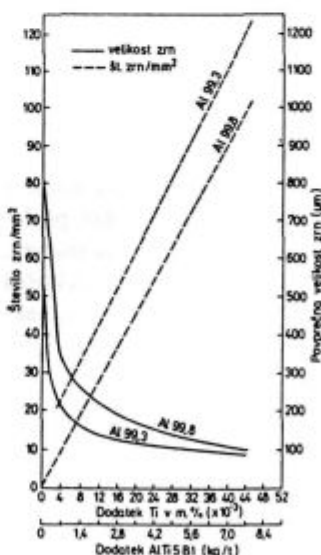
Preizkusne predzlitine imajo različen učinek na velikost in število kristalnih zrn. Na sliki 2 so podane odvisnosti števila zrn/mm<sup>2</sup> in velikosti zrn od dodanega titana v obliki različnih predzlitin. Število zrn v površinski enoti se veča linearno z naraščajočim dodatkom Al-Ti-B. Krivulje povprečnih velikosti zrn imajo prevojne točke pri določenih količinah dodanega titana oziroma predzlitin. Po literaturnih podatkih je ustrezna velikost kristalnih zrn v ulitem aluminiju 200 do 220 μm<sup>1,7</sup>. Po tem merilu je najučinkovitejša predzlitina AlTi5B1 v obliki žice, kateri sledijo AlTi5B1 (ingot), AlTi5B0,2 (žica) in AlTi5B0,2 (ingot). V tabeli 1 so podane eksperimentalno določene najmanjše količine titana oziroma predzlitin, ki jih je potrebno dodati v Al 99,8 za nastanek kristalnih zrn s podobno velikostjo po omenjenem merilu. Pri uporabi AlTi5B1 z masnim razmerjem Ti : B = 5 : 1 so potrebne količine za nastanek enako velikih zrn manjše kot pri AlTi5B0,2 z masnim razmerjem Ti : B = 25 : 1. Različen učinek je posledica različnih velikosti in porazdelitve delcev TiB<sub>2</sub> v teh predzlitinah<sup>8</sup>. Nadaljnji



Slika 2: Sprememba števila in povprečnih velikosti zrn v Al 99,8 v odvisnosti od vsebnosti titana, ki je bil dodan v obliki različnih vrst predzlitin

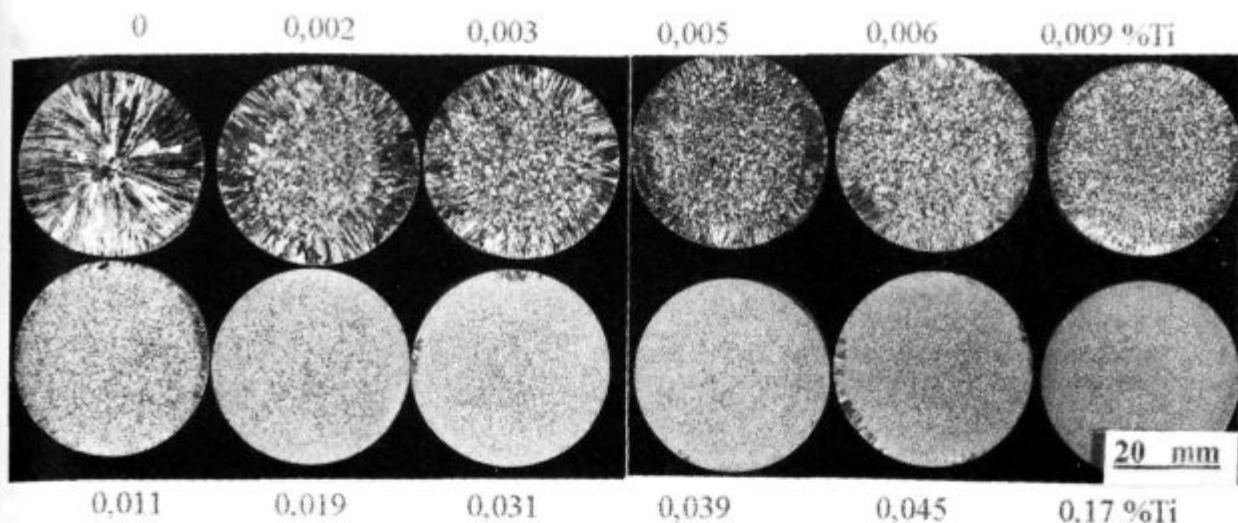
Figure 2: Variation of the numbers and average grain-size in Al 99.8 depending upon the Ti content added in the form of various master-alloys

vzrok je manjša količina bora v AlTi5B0,2. Poznano je, da ustrezna količina bora v sistemu Al-Ti-B zniža peritektično točko k manjšim vsebnostim titana in s tem pospešuje peritektično reakcijo. Le -ta je glavni mehanizem za heterogeno nukleacijo zrn med strjevanjem. Pri vseh štirih uporabljenih predzlitinah je zmanjšanje zrn najhitrejše v območju do prevojne točke (Slika 2). Z višanjem vsebnosti titana in bora nastajajo še drobnejša zrna, vendar zmanjševanje ni tako intenzivno kot v območju pred prevojno točko (Sliki 2 in 4). Eksperimen-



Slika 3: Sprememba števila in povprečnih velikosti zrn v Al 99,3 v odvisnosti od vsebnosti dodanega titana oziroma količine dodane predzlitine AlTi5B1 (žica)

Figure 3: Variation of the numbers and average grain size in Al 99.3 depending on added Ti content and quantity of AlTi5B1 master-alloy (wire) respectively



Slika 4: Makrostruktura ulitkov Al 99,8 v odvisnosti od vsebnosti dodanega titana v obliki predzlitine AlTi5B1 (žica)

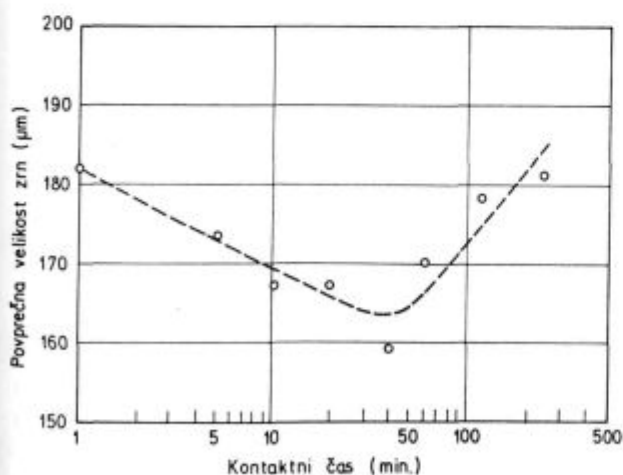
Figure 4: Macrostructure in Al 99.3 test-samples depending upon the added Ti content in the form of AlTi5B1 master-alloy

talno dobljena količina potrebnega titana v obliki AlTi5B1 za nastanek optimalne velikosti kristalnih zrn v Al 99,8 je reda velikosti 0,01 m. %; ta količina je skladna z literaturnimi navedbami <sup>10</sup>.

Tabela 1: Povprečna velikost kristalnih zrn pri posameznih količinah dodanih predzlitin

Table 1: Average grain-size for several quantities of added master-alloys

Vrsta	Dodani titan (m.%)	Dodana predzlitina (kg/t)	Velikost zrn ( $\mu\text{m}$ )
AlTi5B1-žica	0,009	1,6	194
AlTi5B1-ingot	0,013	2,4	232
AlTi5B0,2-žica	0,021	4,4	254
AlTi5B0,2-ingot	0,044	8,1	251

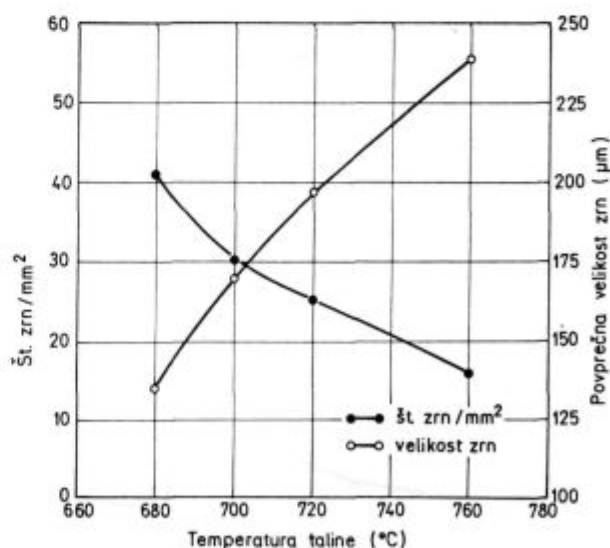


Slika 5: Vpliv kontaktnega časa na povprečno velikost kristalnih zrn v Al 99,8 z 0,02 m. % Ti, ki je bil dodan v obliki predzlitine AlTi5B1 (žica)

Figure 5: Effect of holding time on the average grain-size in Al 99.8 with the 0.02 wt. % Ti added in the form of AlTi5B1 master-alloy (wire)

S povečanjem nečistot v aluminiju se zmanjšajo potrebne količine predzlitine AlTi5B1 oziroma titana za nastanek drobnozrnate mikrostrukture (Slika 3). Zrna s kritično velikostjo 200 do 220  $\mu\text{m}$  nastanejo v Al 99,8 pri dodatku 1,5 do 2 kg AlTi5B1/1 t Al in v Al 99,3 pri dodatku 0,5 kg AlTi5B1/1 t Al. Intenzivnejše zmanjševanje zrn v Al 99,3 je predvsem posledica višje vsebnosti železa.

Učinek titana in bora na velikost kristalnih zrn je odvisen tudi od parametrov ulivanja, med katerimi sta najpomembnejša kontaktni čas in temperatura taline. Na sliki 5 je prikazana odvisnost velikosti zrn od kontaktnega časa. To je čas, ki poteče med dodajanjem Al-Ti-B v talino in začetkom strjevanja. Optimalni kontaktni čas za AlTi5B1 bi bil 40 do 50 minut, kar pa iz



Slika 6: Vpliv temperature taline na velikost in število zrn v Al 99,8 z 0,02 m. % Ti, ki je bil dodan v obliki predzlitine AlTi5B1 (žica)

Figure 6: Effect of the temperature of the melt on the numbers and grain-size in Al 99.8 with the 0.02 wt. % Ti added in the form of AlTi5B1 master-alloy (wire)

praktičnih razlogov ni izvedljivo. Predzlitine se dodajajo v ulivni kanal med ulivanjem taline iz ulivne peči; kontaktni časi v tem primeru so znatno krajši. Dobri modifikatorji morajo zato imeti najnižjo točko v krivulji pri čim krajših časih.

Pomemben vplivni parameter, ki lahko izniči učinek modifikatorjev, je temperatura taline med kontaktnim časom in ulivanjem. Višje temperature taline povzročijo nastanek večjih zrn, kljub prisotnosti večjih količin titana (Slika 6). Zmanjšanje števila zrn oziroma povečanje njihove velikosti je posledica manjše ohlajevalne hitrosti med strjevanjem ulitkov, ki so uliti z višjih temperatur.

#### 4 Sklepi

1. Učinkovitost različnih vrst predzlitin Al-Ti-B na zmanjšanje kristalnih zrn v Al 99,8 pojema v naslednjem vrstnem redu: AlTi5B1 (žica), AlTi5B1 (ingot) AlTi5B0,2 (žica), AlTi5B0,2 (ingot).
2. Z naraščajočo vsebnostjo nečistot v aluminiju se manjša količina potrebnih dodatkov predzlitin za nastanek kritične velikosti zrn 200-220  $\mu\text{m}$ .
3. Učinek Al-Ti-B na velikot kristalnih zrn v Al 99,8 se v intervalu od 680°C do 760°C manjša z naraščajočo temperaturo.

4. Velikost kristalnih zrn v ulitkih Al 99,8 se spreminja s kontaktnim časom.

#### 6 Literatura

- <sup>1</sup> G. P. Jones, J. Pearson: Factors affecting the grain-refinement of aluminium using titanium and boron additives, *Metallurgical Transactions*, 7B, 1976, 223/234
- <sup>2</sup> J. Pearson, M. E. J. Birch: Effect of the titanium: boron ratio on the efficiency of aluminium grain-refining alloys, *Journal of Metals*, 31, 1979, 11, 27/31
- <sup>3</sup> L. Backerud: How does a good grain refiner work?, *Light Metal Age*, oktober 1983, str. 6/12
- <sup>4</sup> E. Lossack: Einsatz von AlTiB-Vorlegierungen zur Al-Kornfeinung und damit verbundene Qualitätskontrollen, *Erzmetall*, 30, 1977, 6, 243/247
- <sup>5</sup> A. Banerji, W. Reif: Present Situation of grain refinement and its effect on the product quality, *Metall*, 41, 1987, 4, 393/398
- <sup>6</sup> A. J. Cornish: The influence of boron on the mechanism of grain refinement in dilute aluminium-titanium alloys, *Metal Science*, 19, 1975, 477/484
- <sup>7</sup> F. R. Mollard, W. G. Lidman, J. C. Bailey: Systematic selection of optimum grain refiner in the aluminium cast snop, *Technical infosheet*, N. V. Kawecki Billiton Metaalindustrie, Arnhem, Nizozemska
- <sup>8</sup> M. J. Vader, J. Noordegraaf, E. Klein Nagelvoort: Interrelations between aluminium grain refining by means of aluminium titanium boron alloys and the number of growth centers, Kawecki-Billiton Master Alloys N. V. Arnhem, Nizozemska, str. 1/10
- <sup>9</sup> I. J. Polmear: Light alloys, Arnold, London, 1995
- <sup>10</sup> L. Arneberg, L. Backerud, H. Klang: Grain refinement of aluminum 1, 2, 3, *Metals Technology*, 9, Part 1, 1982, 1/17

# Vpliv temperaturnega polja na jeklo plašča valja pri procesu kontinuirnega litja aluminijevih trakov

## The Influence of the Temperature Field in Rolls during Continuous Casting of Aluminium Bands

B. Kosec<sup>1</sup>, NTF, Oddelek za materiale in metalurgijo, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Tema našega prispevka je raziskava vpliva temperaturnega polja v plašču valja pri kombiniranem livarsko valjarniškem postopku na jeklo plašča valja. Periodično spremenljivo temperaturno porazdelitev na površini delovnega valja pri livarsko valjarniškem postopku izdelave aluminijevih trakov smo merili v sodelovanju s švicarsko firmo Lauener Engineering na delovnih valjih v Talumu, Kidričevo. Material plaščev delovnih valjev je jeklo 30CD12. V delu so prikazane tudi mehanske in toplotne lastnosti tega jekla kot temperaturne funkcije.*

*Ključne besede: plašč valja, livarsko valjarniški postopek, jeklo 30CD12, popuščanje, temperaturno utrujanje*

*The main topic of our work is an investigation of the influence of the temperature field, on the steel of the shell, in the roll shell of the working roll at the combined continuous casting - rolling process. The periodic variation of the temperature distribution on the working roll surface was measured on working rolls in aluminium production factory Talum Kidričevo, Slovenia in contribution with firma Lauener Engineering from Swiss. The material of the roll shell steel is 30CD12 steel. In the work are also presented mechanical and thermal properties of this steel as a functions of the temperature.*

*Key words: roll shell, combined continuous casting - rolling process, 30CD12 steel, tempering, temperature fatigue*

### 1 Uvod

Pri livarsko valjarniškem postopku izdelave aluminijevih trakov prihaja zaradi samega procesa izdelave, v delovnih valjih do spremenljivega nehomogenega temperaturnega polja<sup>4,5,6</sup>.

Spremenljivo nehomogeno temperaturno polje v valju vpliva na jeklo plašča delovnega valja na dva načina: na spremembo mehanskih lastnosti zaradi popuščanja<sup>7</sup> in na temperaturno utrujenost<sup>8</sup>. Vpliv temperature na oba pojavi je kumulativen. To pomeni, da se učinki seštevajo, ne glede na velikost in trajanje.

Kvalitativno najbolj pomembni učinki so nastali pri najvišjih temperaturah (popuščanje) in največjih temperaturnih spremembah (temperaturna utrujenost).

V jeklu nosilnega srednjega dela valja teh pojavov ni, ker ga pred toploto, ki prehaja z obdelovane kovine, ščiti hladilni sistem na meji s plaščem.

### 2 Površinske temperature in matematično modeliranje

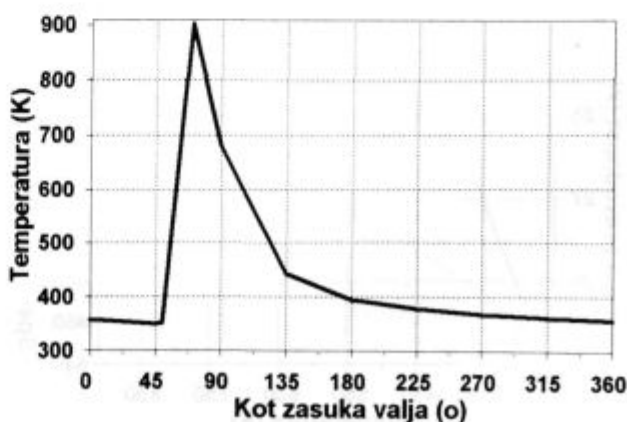
Meritve temperatur na površini delovnega valja smo opravili na sistemu 3C<sup>2</sup> v Talumu, Kidričevo v sodelovanju s strokovnjaki iz Taluma in švicarske firme Lauener Engineering.

Maksimalne izmerjene vrednosti temperatur v posameznem temperaturnem krogu, ki se spreminja s periodo  $2 \cdot \pi$ , so prikazane na diagramu na sliki 1.

Temperature na notranji površini plašča so zaradi notranjega vodnega hlajenja valja relativno nizke (do maksimalno 303 K).

Fizikalni in matematični model temperaturnega polja v notranje vodno hlajenih rotirajočih valjih za kontinuirno litje aluminijevih trakov smo izdelali in opisali v že objavljenih člankih in delih<sup>5,6</sup>. Izdelali smo dvodelni model, ki je obravnaval ločeno jedro in plašč valja, povezana le preko robnih pogojev. Za numerično reševanje smo zaradi relativno preproste geometrije uporabili MKD<sup>5</sup>.

Pokazali smo, da je najbolj kritično temperaturno polje v delu plašča valja, ki je v danem trenutku v neposrednem stiku s kovino (v t.i. primarni preoblikovalni coni).



Slika 1: Temperaturni krog pri litju aluminijevih trakov  
Figure 1: Temperature cycle by aluminium strip casting

<sup>1</sup> Mag. Borut KOSEC, dipl.inž.stroj.  
NTF, Oddelek za materiale in metalurgijo  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 12

Temperature v plaščih valjev so med 293 in 903 K. Debeline plaščev valjev so relativno zelo majhne (med 50 in 25 mm), zato prihaja v plaščih do velikih temperaturnih gradientov, kar vodi do pojava velikih termičnih napetosti. Temperaturni gradienti seveda naraščajo z manjšanjem debeline plašča po obnovi valjev.

### 3 Toplotne in mehanske lastnosti jekla 30CD12

Toplotne in mehanske lastnosti jekla 30CD12<sup>1,7,9</sup> smo analizirali za temperaturno območje med 273 in 903 K. Osnovni vzrok za izbiro takega temperaturnega intervala je, da maksimalna temperatura v sistemu pri livarsko valjarniškem postopku izdelave aluminijevih trakov ne presega zgornje temperature tega intervala.

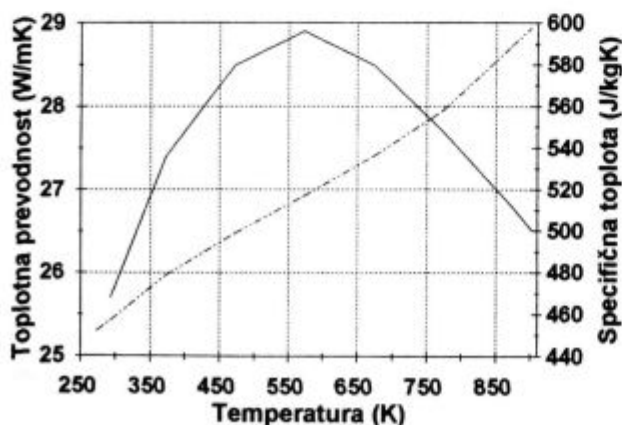
V tabeli 1 je prikazana okvirna kemijska sestava, v diagramih na slikah 2 in 3 toplotne, na slikah 4 in 5 pa mehanske lastnosti jekla 30CD12 kot funkcije temperature za temperaturno območje med 273 in 903 K.

Tabela 1: Kemijska sestava jekla 30CD12  
Table 1: Chemical composition of the 30CD12 steel

element	(%)
C	0.38
S	0.021
Si	0.30
Cr	3.50
Ni	0.40
Cu	0.17
Mn	0.60
Mo	1.10
P	0.012
V	0.30
Al	0.11

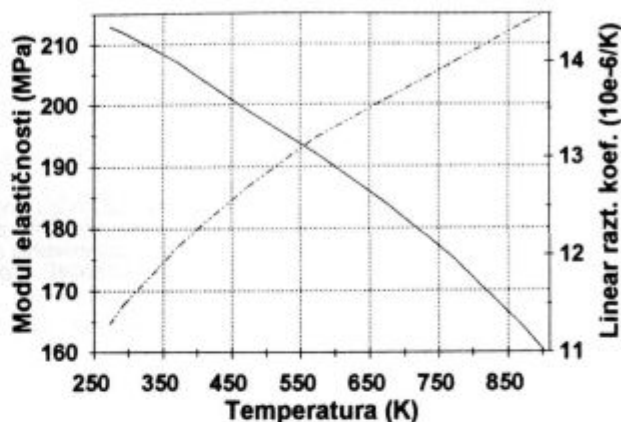
### 4 Kinetika popuščanja jekla 30CD12

Kinetika popuščanja jekla 30CD12, ki se danes zelo veliko uporablja za plašče valjev pri livarsko valjarniškem postopku izdelave aluminijevih trakov, je prikazana na sliki 6.

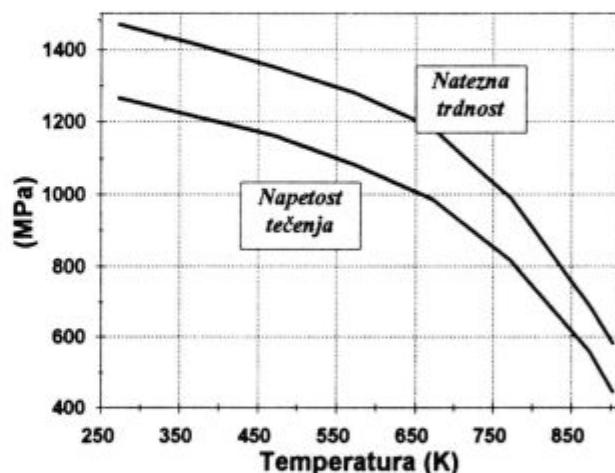


Slika 2: Toplotna prevodnost in specifična toplota  
Figure 2: Thermal conductivity and specific heat

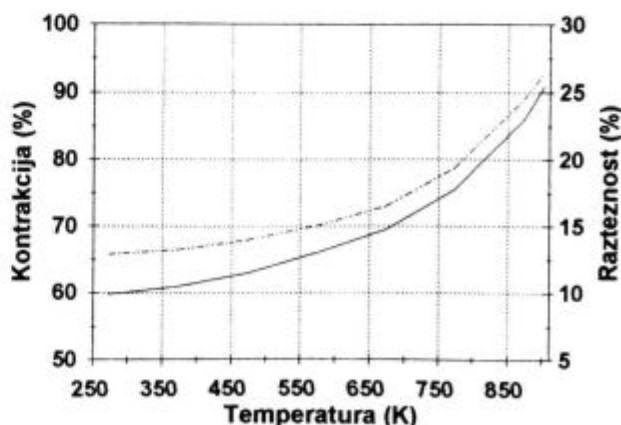
Jeklo je bilo pred dolgotrajnim zveznim popuščanjem pri temperaturi 903 K (najvišji delovni temperaturi pri livarsko valjarniškem postopku izdelave aluminijevih trakov) kaljeno in 1 uro popuščano pri treh različnih temperaturah.



Slika 3: Elastičnosti modul in linearni raztezni koeficient  
Figure 3: Modulus of elasticity and linear expansion coefficient

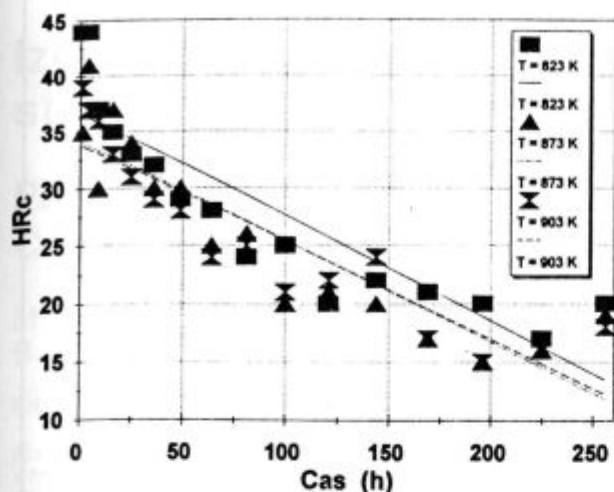


Slika 4: Napetost tečenja in natezna trdnost  
Figure 4: Yield strength and tensile strength



Slika 5: Kontrakcija in razteznost  
Figure 5: Reduction of area and elongation





Slika 6: Kinetika popuščenja jekla 30CD12  
Figure 6: Kinetics of tempering the 30CD12 steel

Odvisnost trdote (HRC) od časa popuščenja ( $t$ ) smo popisali s statističnim programom LINEAR s funkcijo, ki opisuje trdoto kot funkcijo kvadrata časa popuščenja.

Pri popuščenju jekla se spreminjajo mikrostruktura in mehanske lastnosti jekla. Spremembe so odvisne od temperature in časa popuščenja. Spreminjanje trdote v odvisnosti od temperature in časa popuščenja je nazorno prikazano na **sliki 6**.

Normalne poškodbe zamenljivega plašča valjev so razpoke zaradi temperaturne utrujenosti. Razpoke rastejo v globino, na temenu pa se toliko razširijo, da ostanejo v traku mreže razpok, ki jih s hladnim valjanjem ni mogoče izbrisati. Ko dosežejo razpoke določeno globino, je potrebno celotno površinsko plast plašča odstraniti (z brušenjem) do globine, ki je večja od najgloblje razpoke. Hitrost rasti razpoke se povečuje tudi z njeno dolžino, zato je to drugi razlog, da je potrebno pri določeni globini poškodovano površino odstraniti.

Tako obnovljeni valj se po prvem in naslednjih brušenjih poškoduje zaradi utrujenosti hitreje od novega

oziroma kot po predhodnem brušenju. Vzrok za to je zmanjševanje mehanskih lastnosti zaradi popuščenja. Zato nastanejo razpoke hitreje in se tudi hitreje širijo. Zato se tudi masa ulitih trakov po vsakem brušenju v primerjavi s predhodnim zmanjšuje.

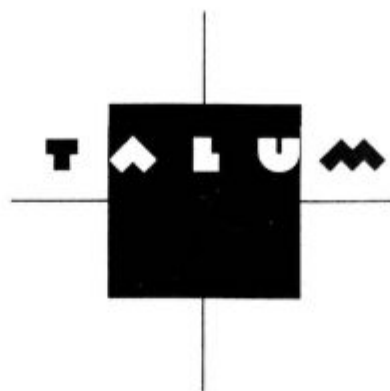
## 5 Sklepi

Temperature v valjih določajo napetosti in deformacije v njih. Od tega sta odvisna pojava: temperaturna utrujenost in poškodbe zaradi temperaturnih šokov.

Naslednja logična problema pri kontinuirnem litju aluminijevih trakov sta izračun temperaturnih napetosti v plašču valja in integralna ocena popuščne obstojnosti jekla plašča valja kot posledica ponavljajoče se temperaturne obremenitve jekla plašča valja med najnižjo in najvišjo temperaturo temperaturnega kroga. Na ta način bi se približali tudi vnaprejšnji napovedi začetka in hitrosti rasti razpok.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> Böhler - Edlestahl - Handbuch auf PC, Kapfenberg, 1993
- <sup>2</sup> Caster 3C, Technical documentation PICHINEY aluminium engineering, 1987
- <sup>3</sup> Carden A. E., McEvily A. J., Wells C. H.: Fatigue at Elevated temperatures, ASTM, Baltimore, 1973
- <sup>4</sup> Esser F., Kruse H.: Beitrag zur Berechnung der termischen Erstarrungsvorgänge durch Rechneranwendung Teil III.: Anwendungsbeispiele Aluminium-Giesswalzen und Erstarrung in die Schweissnaht, *Neue Hütte*, 1974, 1, 15-21
- <sup>5</sup> Kosec B.: Temperature spremembe na valjih pri kontinuirnem litju aluminijevih trakov, *Magistrsko delo*, NTF - Oddelek za materiale in metalurgijo, Ljubljana, 1993
- <sup>6</sup> Kosec B., Kolenko T., Pavlin F.: Temperaturno polje v valjih pri kontinuirnem litju aluminijevih trakov, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 1994, 3, 520-522
- <sup>7</sup> Kosec L., Igerc N., Gnamuš J., Urnaut B.: Jeklo za plašče obnovljivih valjev za kontinuirno litje kovinskih trakov, NTF - Oddelek za materiale in metalurgijo, Ljubljana, 1992
- <sup>8</sup> Nes E., Fartum P.: Thermal Fatigue of Caster Steels, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 12, 1989, 107-111
- <sup>9</sup> Stahl-Eisen-Werkstoffblätter (SEW) des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Physikalische Eigenschaften von Stählen, Düsseldorf, 1992



*Lahkota prihodnosti*

**TALUM, d.o.o., KIDRIČEVO**

Tovarniška ulica 10

2325 Kidričevo, Slovenia

Telephone: +386 62/79 61 10

Telex: 33116

Telefax: +386 62/79 62 69

# Izdelava kompozita SiC/Al-Fe po postopku hitrega strjevanja

## Production of Rapidly Solidified SiC/Al-Fe Metal Matrix Composites

M. Bizjak<sup>1</sup>, L. Kosec, A. Smolej, NTF OMM, Ljubljana  
B. Šuštaršič, IMT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Kompozitni material, ki je sestavljen iz matice Al-Fe in delcev SiC, smo izdelali po postopku "Compocasting". Kompozit smo ulivali v tanke trakove po postopku hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu, ki omogoča velike hitrosti strjevanja. Med "compocast" in hitro strjenim kompozitom so opazne mikrostrukturne razlike. Prispevek opisuje pripravo kompozita in nekatere rezultate.*

*Ključne besede: kompozit s kovinsko osnovo, kompozit SiC/Al-Fe, hitro strjeni kompozit, izdelava*

*Discontinuously reinforced Si/Al-Fe composite was produced by the compocasting procedure. The compocasting composite was remelted and ejected from the crucible on the fast rotating copper wheel. There are clear microstructural difference between compocast and rapidly solidified composites. This article describe production of the composite and its properties.*

*Key words: metal matrix composites, SiC/Al-Fe composite, rapidly solidified composite, preparation procedure*

### 1 Uvod

Kompoziti s kovinsko matico (Metal Matrix Composites - MMCs) so inženirski materiali, ki vsebujejo utrjevalno komponento z visokim modulom elastičnosti in trdnostjo ter matico z manjšim modulom elastičnosti, večjo duktilnostjo in žilavostjo. Za razliko od sestavin ima kompozit boljše kombinacijo lastnosti.

Mnoge snovi, ki se uporabljajo za armaturo in matico, ni mogoče združiti v kompozit, ne da bi priredili mejno površino med njimi, ali pa je potrebno že obstoječo povezavo izboljšati. V MMCs, ki je sestavljen iz reaktivnih komponent, lahko pride zaradi kemičnih reakcij do poslabšanja ali celo izničenja pričakovanih lastnosti. Te probleme rešujemo s površinsko obdelavo ali prevlekami na utrjevalni sestavini, ali modifikacijo kemične sestave kovinske osnove<sup>1,2</sup>. V nekaterih primerih pa se lahko problem reši tudi z ustrežno izbiro postopka.

Pri izdelavi MMCs od postopka hitrega strjevanja veliko pričakujemo. Za razliko od klasičnih postopkov izdelave kompozita je kontakt armature z matico pri visoki temperaturi omejen na zelo kratek čas (reda velikosti ms). Tako lahko možne kemične reakcije med sestavinami omejimo na najmanjšo mero ali jih celo preprečimo<sup>3</sup>.

Postopke izdelave kompozitov z metodo hitrega strjevanja delimo na izdelavo laminatnega kompozita in kompozita z utrjevalno komponento, ki ima obliko sferičnih delcev, lističev ali vlaken. Utrjevalno komponento dodajamo z vpihavanjem delcev v peto taline, ki nastaja pri litju na vrteči se kolut, ali pa v talino matrice

pred litjem na hladilni kolut. Izdelava kompozita po postopku hitrega strjevanja je predmet naše obravnave.

### 2 Eksperimentalno delo

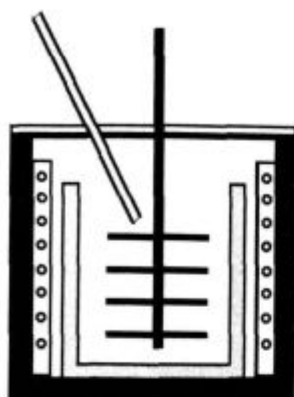
Za izdelavo kompozita s kovinsko matico je pomembna omočljivost med keramičnimi delci in talino. Podana je s kotom omočljivosti, ki je za delce SiC v matici Al pri temperaturi 700°C 150 stopinj in se s časom le malo spreminja<sup>4</sup>. Zaradi omenjenega govorimo o neomočljivosti delcev SiC s staljenim aluminijem. Neomočljivost nam povzroča težave pri izdelavi kompozita, zato smo delce SiC mehansko uvajali v talino.

Izdelava kompozita SiC/Al - Fe po postopku hitrega strjevanja je potekala v dveh stopnjah.

#### *Izdelava kompozita po postopku "Compocasting"*

Diskontinuirni kompozit SiC/Al-Fe smo izdelali po postopku "Compocasting". Sestava matice je podana v tabeli 1. Izdelana je iz Al 99,9, predzlitin AlFe75 in AlZr5. Matico smo armirali z okroglimi delci SiC povprečne velikosti 3 mm. Shema naprave je prikazana na sliki 1 in je v osnovi podobna napravam, ki so jih uporabljali mnogi drugi avtorji<sup>1,5</sup>. V grafitnem loncu elektroporovne peči smo pripravili matico kompozita pod zaščito argona z namenom, da bi čim bolj preprečili oksidacijo taline. Pri ohlajanju nad črto likvidus smo talino premešavali z mehanskim mešalom do temperature nad stanjem solidus. Med ohlajanjem se je izločala trdna faza. Pri vnaprej določeni temperaturi smo začeli vpihovati delce SiC v toku argona. Med premešavanjem taline v testastem stanju (semi-solid) so se delci SiC vmešali med trdno fazo. Po vpihavanju smo talino z delci SiC premešavali cca 15 minut, in delci so ostali

<sup>1</sup> Mag. Milan BIZJAK, dipl.inž.met.  
NTF-OMM  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 12



**Slika 1:** Shema naprave za izdelavo "Compocast" kompozita  
**Figure 1:** A schematic representation of the apparatus used for the production of the compocast composite

mehansko ujeti v talini. Shematski prikaz mešanja taline v semi-solid stanju je podan na **sliki 2**. Pred litjem v kovinsko kokilo smo talino segreli na temperaturo litja.

**Tabela 1:** Sestava matice kompozita

Oznaka vzorca	m %Fe	m %Zr
AlFeZr	9.35	0.12

#### Izdelava kompozita po postopku hitrega strjevanja

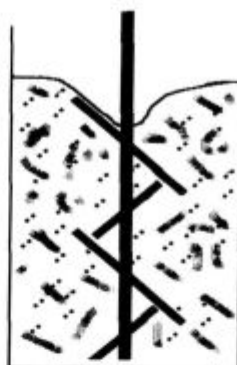
"Compocast" kompozit SiC/Al - Fe smo induktivno stali. Talino z delci SiC smo brizgali skozi šobo pod tlakom argona na hitro se vrteči kolut, kjer so se tvorili trakovi povprečne debeline 58 mm in širine 2.8 mm.

Mikrostrukturo kompozita, izdelanega po postopku "Compocasting," in trakov smo analizirali z optičnim mikroskopom (OM) in transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM). Porazdelitev legirnih elementov v kompozitu smo določili z elektronskim mikroanalizatorjem.

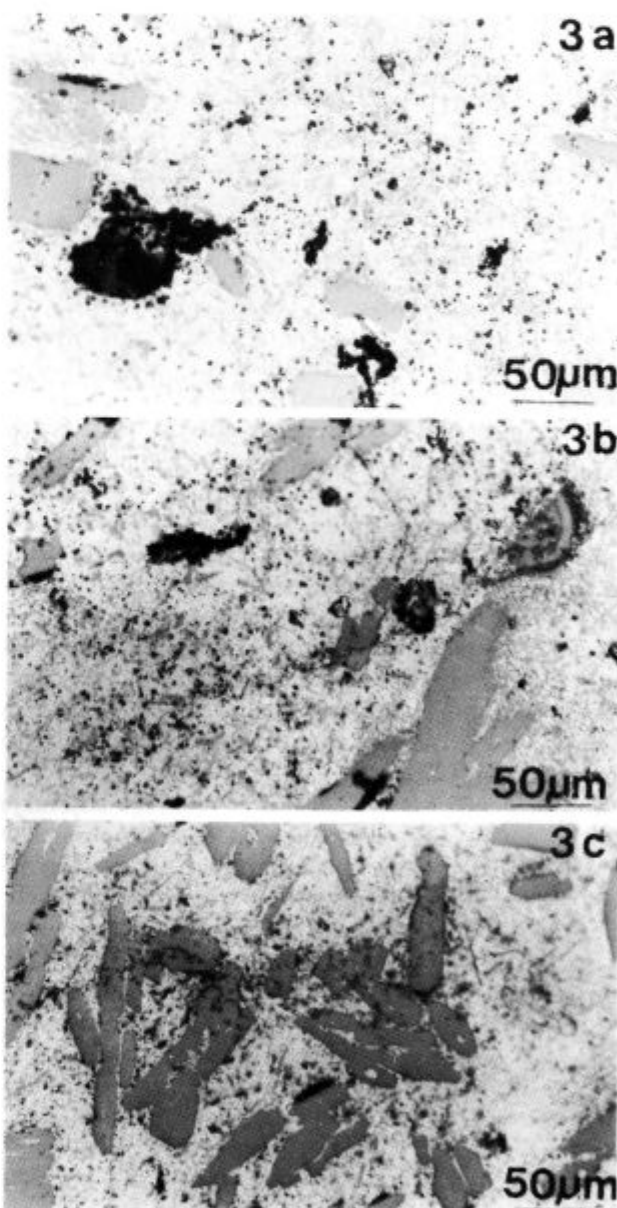
### 3 Rezultati in diskusija

Metalografske analize kompozitov potrjujejo, da nam ja uspelo izdelati kompozit SiC/Al-Fe, vendar je vnos utrjevalne komponente nezadosten. Na **sliki 3** je prikazana mikrostruktura "Compocast" kompozita. Opazna je porazdelitev delcev SiC, ki je odvisna od hitrosti uporabljenega mešala. Na **sliki 3a in 3b** je prikazana porazdelitev delcev SiC v matici kompozita, mešanega z mešalom s 60 vrtljaji na minuto. Porazdelitev delcev je enakomerna in se le malo spreminja od sredine proti obodu ter po višini odlitka, z razliko od kompozita mešanega z mešalom z 200 vrtljaji na minuto (**slika 3c**). Delež delcev SiC je znatno manjši pri enaki količini dovajanja in enakem postopku izdelave kompozita. Nastala poroznost ulitka je posledica uvajanja delcev SiC v toku argona, ki ga je mešalo zajelo med mešanjem.

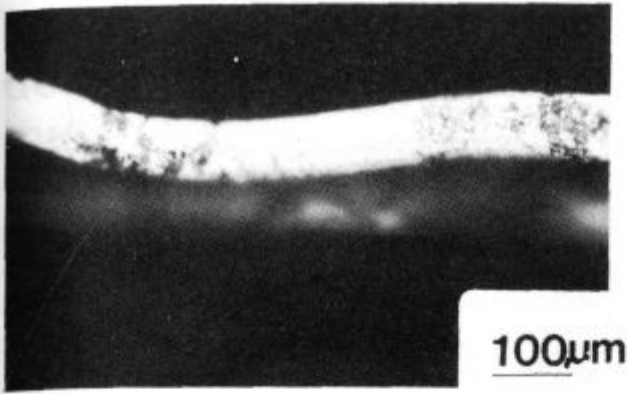
Razlika med "Compocast" kompozitom in kompozitom izdelanim po postopku hitrega strjevanja, je v veli-



**Slika 2:** Mešanje taline v testnem stanju  
**Figure 2:** Melt stirring in the semi-solid state



**Slika 3:** Metalografski posnetki mikrostrukture "Compocast" kompozita SiC/Al-Fe  
**Figure 3:** Microsture of the compocast composites SiC/Al-Fe



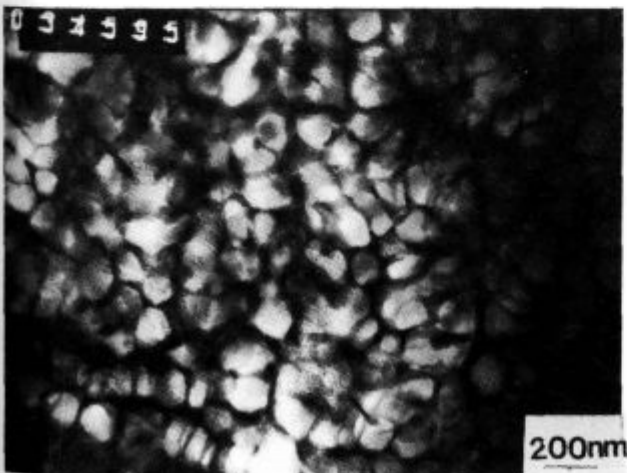
Slika 4: Metalografski posnetek mikrostrukture hitro strjenega kompozita

Figure 4: Optical micrograph representation of the microstructure of SiC/Al-Fe composite ribbon

kosti izločenih faz, velikosti kristalnih zrn in porazdelitvi delcev SiC (slika 3 in 4). Matica hitro strjenega kompozita je iz zlitine aluminija z visoko koncentracijo železa. Neraztopljene trde intermetalne faze so enakomerno porazdeljene po osnovi. Na sliki 4 je porazdelitev delcev SiC po debelini in dolžini traku izrazito neenakomerna, kar je posledica segregacije in aglomeracije delcev SiC v talini. Do tega pride pri ponovnem pretaljevanju "Compocast" kompozita. Problemi pretaljevanja so zaradi stabilnosti SiC v talini, izločanju delcev in v viskoznosti. Izločanje delcev je zaradi razlik v gostoti med matico in delci. Aglomeracijo in izločanje delcev SiC bi preprečili tako, da bi pri pretaljevanju talino ponovno premešavali.

Pri izdelavi "Compocast" kompozita so hitrosti strjevanja majhne glede na hitrost strjevanja pri postopku izdelave kompozita z vlivanjem na hladilni kolut, zato se iz taline izločajo grobe faze. Vidne so na sliki 3.

Pri postopku izdelave kompozitnih trakov so hitrosti strjevanja velike, masni tok topljenca je omejen. Pojavijo se kali faze, bogate z aluminijem. Nastale kali rastejo v talini, presežna vrednost taljenca pa tvori stene celic. Analiza sestave sten celic kaže na obstoj neravnovesnih



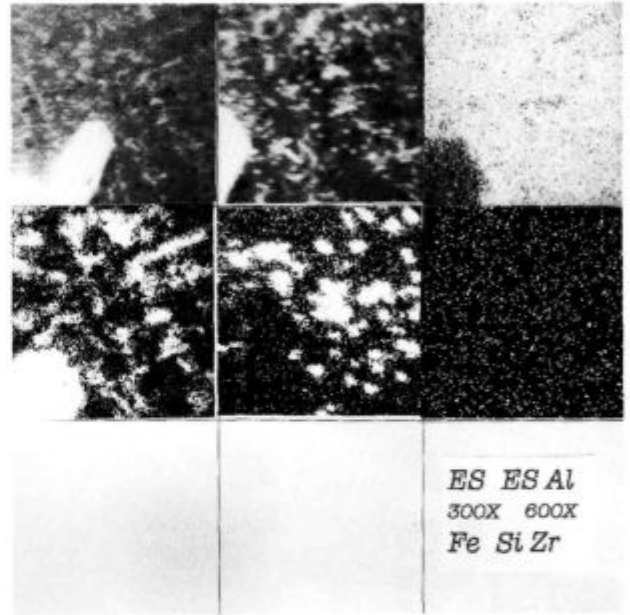
Slika 5: TEM posnetek hitro strjenega kompozita

Figure 5: TEM micrograph of the composite ribbon

faz, bogatih z železom<sup>6</sup>, ki so vidne le na TEM (slika 5). Pri pripravi tankih folij za TEM lahko delci SiC izpadejo.

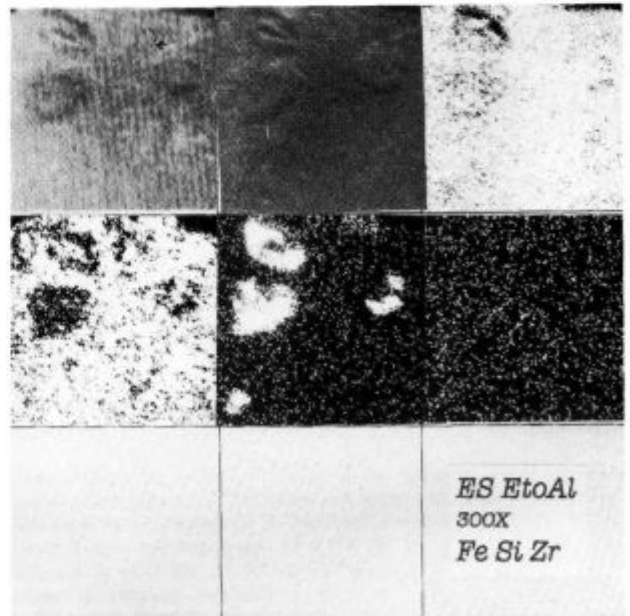
Pri obeh kompozitih nismo opazili izločanja topljenca Fe okoli delcev SiC. Pri strjevanju kompozita delci SiC ne nastopajo kot nukleacijska mesta, ampak so ujeti v črto strjevanja.

Porazdelitev elementov v mikrostrukturi "Compocast" kompozita je na sliki 6a, hitro strjenega kompozita pa na sliki 6b. Porazdelitev elementov je na sliki 6a neenakomerna, kar potrjuje pričakovan pojav izločanja



Slika 6a: Porazdelitev posameznih elementov po preseku "Compocast" kompozita

Figure 6a: Electron microprobe analysis of the compocast composite



Slika 6b: Porazdelitev posameznih elementov po preseku hitro strjenega kompozita

Figure 6b: Electron microprobe analysis of the rapidly solidified composite

faze med strjevanjem. Porazdelitev je enakomernejša na **sliki 6b**, razen na mestih, kjer so skupki delcev SiC.

#### 4 Sklepi

Izdelava kompozita SiC/Al - Fe po postopku "Compocasting" je kljub neomočljivosti delcev v talini mogoča. Porazdelitev SiC delcev v matici je pri uporabljenem mešalu odvisna od hitrosti mešanja.

Izdelava kompozita po metodi hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu s predhodno pripravo "Compocast" kompozita je smiselna le v primeru, ko talino mešamo pred in med litjem na vrteči se kolut.

Dobra lastnost dodajanja delcev SiC v toku argona je v tem, da argon čisti talino, slabost pa v tem, da povzroča poroznost in preprečuje zadovoljivo vmešavanje delcev SiC. Zato bi morali prostor nad talino po vnosu SiC vakuumirati.

Pri izdelavi kompozita nismo opazili, da bi bili delci nukleacijska mesta. Analiza z elektronskim mikronalizadorjem je pokazala, da na meji matice in delcev SiC ne potekajo reakcije.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> R. Mehrabian, R. G. Riek, M. C. Flemings: Preparation and Casting of Metal - Particulate Non-Metal Composites, *Metalurgical Transactions*, 1974, 1989-1905
- <sup>2</sup> D. O. Kennedy: SiC Particles Beef Up Investment - Cast Aluminium, *Advanced Materials & Processes*, 1991, 42-46
- <sup>3</sup> Howard H. Lieberman: Rapidly Solidified Alloys, Marcel Dekker INC, 1993
- <sup>4</sup> A. C. Ferro and B. Derby: Wetting Behaviour in the Al-Si/SiC System, *Acta metall. mater.*, 1995, 3061-3073
- <sup>5</sup> H. Kaufmann, E. Neuwirth: Giesstechnologische Untersuchungen an der SiC - teilchenverstärkten Legierung vom Typ AlSiMg, *Giesserei-Rundschau*, 1991, 8
- <sup>6</sup> M. Bizjak, L. Kosec, A. Smolej: Izdelava zlitin z veliko koncentracijo železa po postopku hitrega strjevanja, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 1993, 115-118

# Optimiranje števila mehanskih preskusov za določevanje preoblikovalnih lastnosti kovinskih materialov

## Optimizing of Testing Practice for High Temperature Materials

V. Nardin<sup>1</sup>, R. Turk, I. Bizjak, OMM - NTF, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Mehansko preskušanje materialov je osnova za kompleksnejše laboratorijske fizikalne simulacije industrijskega preoblikovanja oziroma študij vedenja materialov med toplo in hladno deformacijo. Natančnost meritev in kontrola parametrov po celotnem volumnu vzorca zagotavlja uporabnost rezultatov preskušanja pri vseh nadaljnjih simulacijah in direktni uporabi pri spreminjanju tehnološkega postopka v industriji. Da bi zmanjšali število potrebnih mehanskih preskusov za Hajdukovo aproksimacijo krivulj tečenja, smo razvili postopek selektivnega preskušanja materialov in ustrezne programe za vrednotenje meritev.*

*Cljučne besede: mehansko preskušanje materialov, krivulje tečenja, Hajdukova aproksimacija*

*Material testing and physical simulation of material forming processes enable basic data for computer simulation and industrial application. Only precise measurement of strain, strain rate and temperature of specimen during hot deformation provides successful evaluation of flow curves. In order to optimize the number of mechanical tests necessary for Hajduk approximation of flow curves, a self adapting testing procedure has been developed.*

*Key words: mechanical material testing, flow curves, Hajduk approximation*

### 1 Uvod

Poleg izbire mehanskega preskusa in geometrije preizkušanca moramo s parametri preskušanja opisati celotno napetostno, deformacijsko in temperaturno stanje v materialu, kot ga določa tehnološki postopek.

V nadaljevanju bo predstavljen postopek določevanja krivulj tečenja kovinskih materialov s tlačnimi preskusi na fizikalnem simulatorju Gleeble 1500 (slika 1).

### 2 Eksperimentalno delo

Pred začetkom testiranja izberemo glede na namen preskušanja ustrezno geometrijo in dimenzije vzorca in orodja, mazivo za zmanjševanje trenja na stični ploskvi med vzorcem in orodjem, atmosfero ter hladilni medij, če želimo deformirano mikrostrukturo zamrzniti. V območju preskušanja izmerimo temperaturno raztezanje vzorca in orodja (slika 2). Glede na željeno natančnost meritev upoštevamo dimenzijske spremembe pri programiranju deformacije in vrednotenju rezultatov. Sledi merjenje temperaturnega profila vzorca med segrevanjem na temperaturo deformacije, med deformacijo in med ohlajanjem (slika 5). Temperaturni gradient močno vpliva na lokalno preoblikovalno trdnost preizkušanca in povečuje sodčenje vzorcev pri tlačnih preskusi, s tem pa se tudi povečuje lokalne razlike v hitrosti deformacije in stopnji deformacije oziroma namesto enoosnega nastopi triosno napetostno stanje. Ker želimo pri analizah



**Slika 1:** Fizikalni simulator Gleeble 1500. Termalni sistem omogoča hitrost segrevanja od 0.1 do 10000 K/s, hitrost ohlajanja do 1000 K/s. Mehanski sistem zagotavlja hitrost pomika bata od 0.000017 do 2000 mm/s, hitrost naraščanja sile od 0.001 do 200 kN/s oziroma hitrost deformacije od 0.0001 do 50/sek pri tlačnih in 70/s pri nateznih testih  
**Figure 1:** Physical simulator Gleeble 1500. Thermal system allows heating rates from 0.1 up to 10000 K/sec, cooling rates up to 1000 K/sec. Mechanical system enables piston rates from 0.000017 to 2000 mm/sec, force rates from 0.001 to 200 kN/sec that allow strain rates from 0.001 to 50/sec using compression test and from 0.001 to 70/sec using tension test

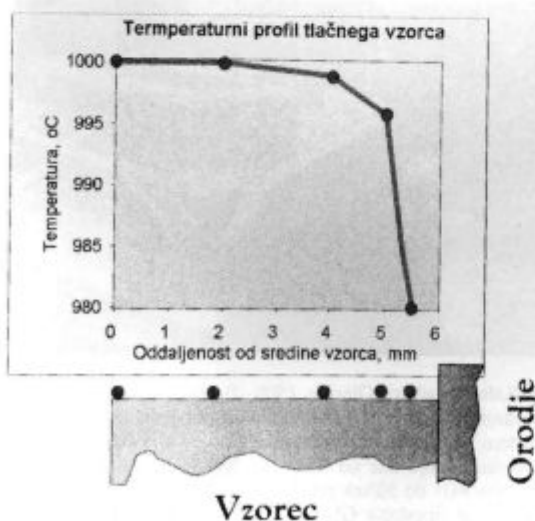
<sup>1</sup> Vladimir NARDIN, dipl.inž.met.  
NTF, Odsek za metalurgijo in materiale  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 12



Slika 2: Osnovna shema preskušanja  
Figure 2: Basic testing scheme

mikrostruktur enake razmere deformacije po celotnem volumnu, moramo zagotoviti tak temperaturni profil, da bodo vrednosti termomehanskih parametrov po celotnem volumnu čimbolj enake. Z dilatometrijo ugotovimo morebitne fazne transformacije in določimo premenske točke.

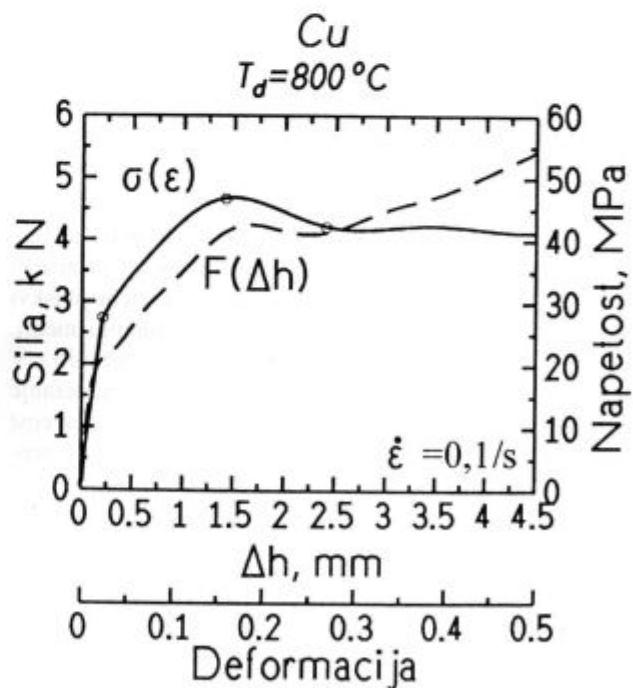
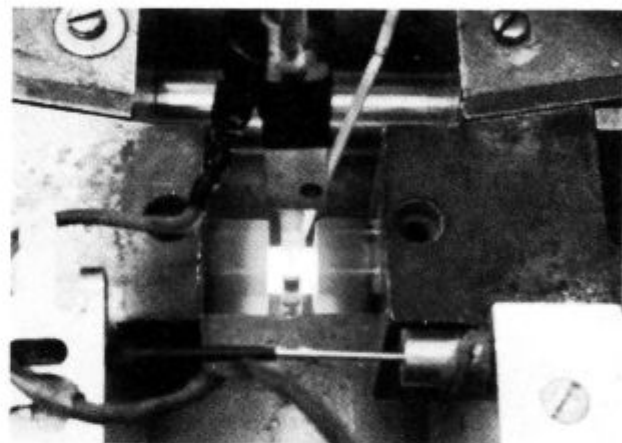
Pri velikih hitrostih deformacije upoštevamo učinek pospeševanja in zaviranja hidravličnega sistema. Z ustreznim večstopenjskim tlačnim preskusom dosežemo, da je hitrost deformacije med testom čim bolj konstantna, predvsem pa, da doseže programirano vrednost.



Slika 3: Temperaturni profil tlačnega vzorca segretega na temperaturo 1273 K, pred deformacijo (W.NR. 1.2345)  
Figure 3: Thermal gradient of a compression specimen heated at 1273°C before the deformation (W.NR. 1.2345)

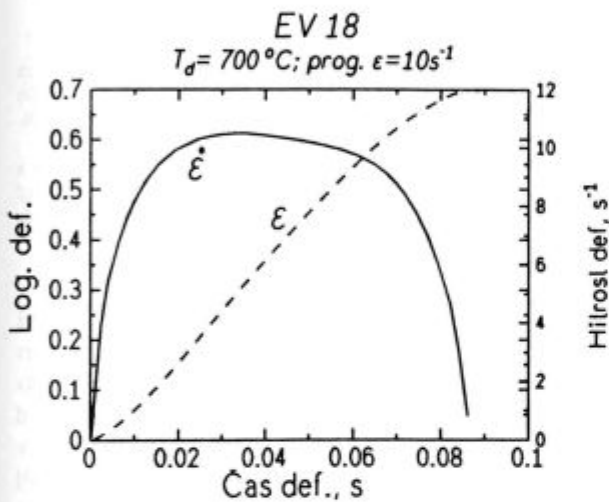
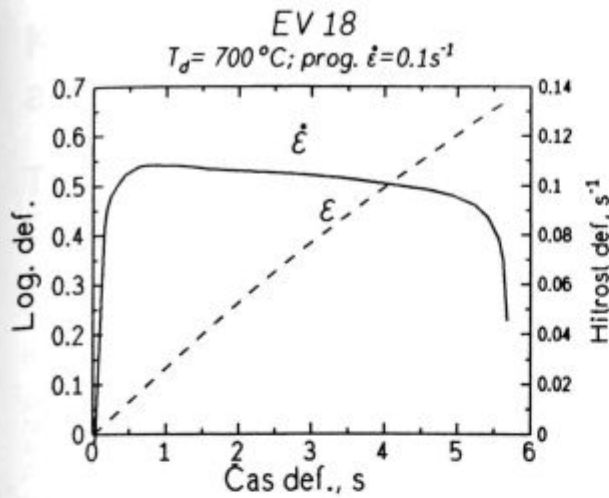
Z odvajanjem izmerjene deformacije po času preverimo odstopanja hitrosti od programiranih vrednosti (slika 4).

Z ustreznim računalniškim programom na krivulji  $\sigma$  ( $\epsilon$ ) določimo mejo med elastičnim in plastičnim področjem ter ju ločimo. Od vrednosti za napetost, ki jo izmerimo s tlačnim preskusom odštejemo delež trenja. Trenjske pogoje določimo neposredno s posebnimi preizkušanci, tako imenovanimi prstani, ki jih deformiramo pri enakih pogojih, kot izvedemo tlačne preskuse za določevanje krivulj tečenja. Glede na vedenje materiala med deformacijo, povečujemo ali zmanjšujemo število testov. Materiali, ki v temperaturnem območju



Slika 4a-b: Merjenje temperature, pomika bata, sile, preseka in dolžine vzorca ter direkten izračun napetosti in deformacije med toplim tlačnim preskusom (Cu)  
Figure 4a-b: Measuring of temperature, strain, force and diameter and length of specimen and direct calculation of stress and strain during hot compression test (Cu)



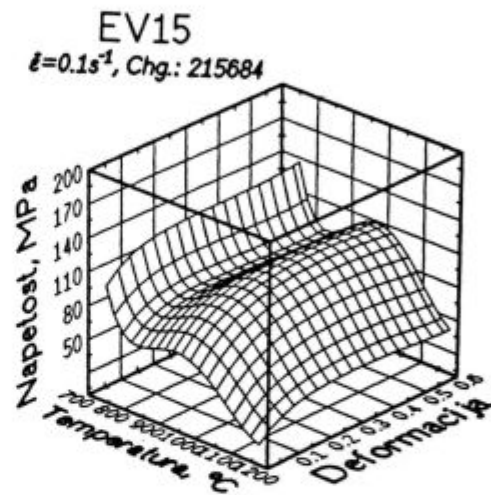
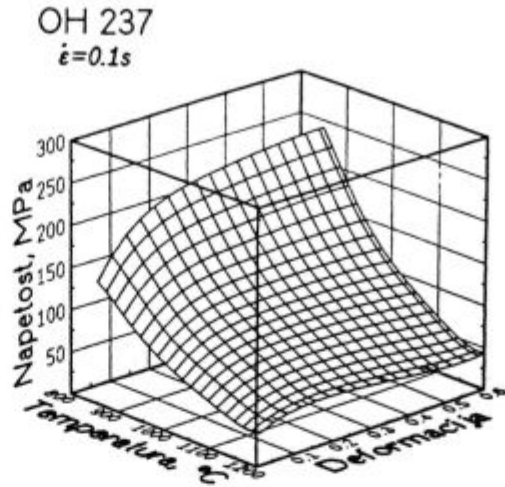


Slika 5a-b: Primerjava med programiranimi in izmerjenimi vrednostmi za dve različni hitrosti deformacije pri toplem tlačnem testu (W.NR. 1.0847)

Figure 5a-b: Programmed and measured values for two different strain rates of the compression test (W.NR. 1.0847)

preskušanja transformirajo, zahtevajo npr. večje število preskusov, kot jekla, pri katerih napetost tečenja s padanjem temperature skoraj linearno narašča.

Tako oblikovanje krivulje spravimo v podatkovnico in izračunamo koeficiente Hajdukove enačbe. Aproksimacija krivulj tečenja po Hajduku gotovo velja le za območje ( $\dot{\epsilon}$ ,  $\epsilon$ ,  $\vartheta$ ), za katerega smo zagotovili podatke s termomehanskimi preskusi (slika 7). Ker večje število preskusov pomeni manjšo napako pri aproksimaciji, določimo najmanjše število preskusov, da bo aproksimacija glede na zahteve še uporabna. Pri materialih s fazno spremeno oziroma prevojem v naraščanju napetosti tečenja s padanjem temperature moramo za vsako območje ( $\alpha$ ,  $\alpha$ - $\gamma$ ,  $\gamma$ ) ločeno določiti Hajdukove koeficiente (slika 8). Narava eksponentne aproksimacije omogoča, glede na temperaturo, le naraščanje ali padanje



Slika 6a-b: Primerjava aproksimiranih krivulj tečenja s 3D polinomom za hitrost  $0.1s^{-1}$  v enakem temperaturnem območju za jeklo brez premene AISI S5 in s spremeno (W.NR.1.0848)

Figure 6a-b: Approximated flow curves with 3D polynom for strain rate of  $0.1/sec$  for a material without phase transformation AISI S5 and for a material with phase transformation (W.NR.1.0848) in the same temperature range

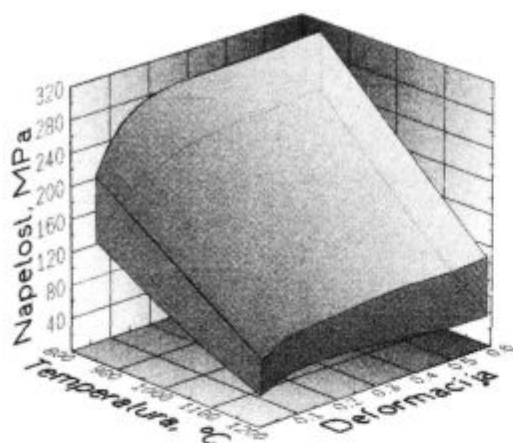
napetosti tečenja. Krivulje tečenja smo aproksimirali s Hajdukovo enačbo oblike:

$$K_f(T, \epsilon, \dot{\epsilon}) = k_{f0} A_1 \exp(-m_1 T) A_2 (\epsilon^{m_2}) \exp(-m_3 \epsilon) A_3 (\dot{\epsilon}^{m_4})$$

Če aproksimacijo razširimo na območja zunaj meritev, z dodatnimi preskusi preverimo, če se velikostni red odstopanja ni spremenil.

Krivulje  $\beta$ - $\epsilon$ , ki smo jih določili z mehanskimi preskusi (slika 4), opišemo z 2D polinomi, z ustreznim programom pa oblikujemo 3D polinome za vmesne temperature (slika 6). Če smo pravilno izbrali parametre preskušanja in dobili karakteristične krivulje, lahko na tak način število potrebnih testov zmanjšamo za polovico. Na celotno območje napnemo mrežo in zagotovimo podatke za celotno temperaturno področje.

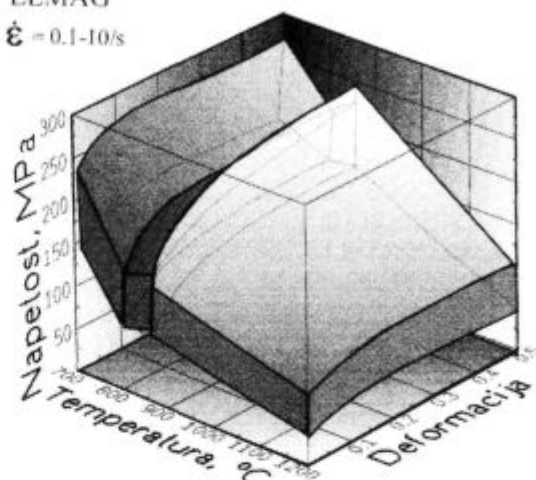
OH 237  
 $\dot{\epsilon} = 0.1-10/s$



**Slika 7:** Hajdukova aproksimacija krivulj tečenja, določenih s toplimi tlačnimi preskusi v območju:  $T = 1073-1473\text{ K}$ ,  $\mu = 0 - 0.6$ ,  $\epsilon = 0.1-10/s$  (AISI S5)

**Figure 7:** Hajduk approximation of flow curves obtained with hot compression tests and testing conditions of:  $T = 1073-1473\text{ K}$ ,  $\mu = 0 - 0.6$ ,  $\epsilon = 0.1-10/\text{sec}$  (AISI S5)

ELMAG  
 $\dot{\epsilon} = 0.1-10/s$



**Slika 8:** Tri neodvisne Hajdukove aproksimacije krivulj tečenja za silicijevo jeklo s premeno. Zaradi narave Hajdukove enačbe termomehanski prostor razdelimo na specifična območja (W.NR. 1.0360)

**Figure 8:** Three independent Hajduk approximations for one type of a silicon steel with phase transformation. Because of the nature of Hajduk equation only dividing the thermal- mechanical space into specific sections brings the right approximation (W.NR. 1.0360)

### 3 Sklep

Podatki o preoblikovalnih lastnostih materialov (oznaka kvalitete, kemična sestava, krivulje tečenja, začetek tečenja, Hajdukovi koeficienti, pri hladnih testih faktor utrjevanja, itd) shranjujemo v bazo podatkov in jih uporabljamo pri izbiri parametrov ponovnih testiranj ali pri testiranju podobnih kvalitet. Bazo podatkov neprestano dopolnjujemo (podatki o mehčanju, velikost zrn vhodnih mikrostruktur itd) in posredno vplivamo na število potrebnih preskusov za nove kvalitete. Vsi podatki so dostopni v grafični ali tabelarni obliki.

Z opisanim selektivnim preskušanjem lahko z relativno majhnim številom mehanskih preskusov zagotovimo potrebno število podatkov o preoblikovalnih lastnostih kovinskih materialov v celotnem območju toplega preoblikovalnega procesa. Kljub uporabnosti je Hajdukova aproksimacija zaradi eksponentne narave funkcije

nepopolna in ne razkriva dinamičnih procesov, ki povzročijo padec napetosti tečenja, pri faznih transformacijah pa moramo vsako temperaturno območje aproksimirati ločeno. Prostorski zlepci bi lahko bili ena izmed rešitev za opisovanje tovrstnih prostorskih nihanj in v naslednjih letih jih bomo vključili v opisovanje krivulj tečenja.

### Literatura

- <sup>1</sup> Malcolm S. Loveday and Thomas B. Gibbons: *Harmonisation of Testing Practice for High Temperature Metals*, Elsevier Applied Science 1992
- <sup>2</sup> T U Delft, DSI: *Proceedings of the International Symposium on Physical Simulation*, Delft 1992
- <sup>3</sup> M. L. Lovato and M. G. Stout: *Compression testing Techniques to Determine the Stress/Strain Behaviour of Metal Subject to Finite Deformation*, *Met. Trans.*, 23A, 1992, 935-951

# Kvantifikacija mikrostrukture polimernih kompozita analizom slike

## The Quantification of the Microstructure of Polymeric Composites by Image Analysis

Š. Husić<sup>1</sup>, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavu - accepted for publication: 1996-01-22

*Mikrostruktura utječe na mehanička svojstva materijala. Kvalitativna i kvantitativna procjena mikrostrukture temelji se na analizi slike. Novi razvoji tehnika obradbe slike i podataka učinili su analizu slike prikladnom i za kvantificiranje vlaknima ojačanih polimernih kompozita. Ovaj članak prikazuje pripremu uzoraka za optičku mikroskopiju i primjenu analize slike za kvantifikaciju mikrostrukturnih parametara.*

*Ključne riječi: kvantifikacija mikrostrukture, polimerni kompoziti, analiza slike, mehanička svojstva*

*The microstructure affects the mechanical properties of materials. Qualitative and quantitative evaluation of the microstructure is based on the image analysis. Recent developments in image acquisition and data processing techniques have made the image analysis suited to the quantification of fibre-reinforced composite materials.*

*Key words: quantification of the microstructure, polymeric composites, image analysis, mechanical properties*

### 1 Uvod

Svojstva polimernih kompozita određuju se neovisno o njihovoj mikrostrukturi, i ako se zna da su njome značajno određena. Razlog tome je u složenosti jednoznačnog opisivanja mikrostrukture. Za jednoznačno definiranje mikrostrukture materijala nije dovoljan samo vizualni pregled, već je za tu namjenu potrebno kvantificirati parametre mikrostrukture u njenom sveukupnom volumenu, služeći se pri mjerenju samo dvodimenzionalnim prostorom, tj. pripremljenom površinom uzorka. Najčešće veličine koje se određuju jesu volumni udio i veličina ojačala u polimernoj matrici.

U svijetu se primjenjuju različite metode za kvantifikaciju mikrostrukture polimernih kompozita ojačanih vlaknima. Jedna od najsuvremenijih je metoda automatske obradbe mikrostrukturne slike pomoću analizatora slike.

### 2 Analiza slike

Dio kvantitativne materijalografije koji se bavi dobivanjem brojčano izraženih veličina, količina, oblika i raspodjele mikrostrukturnih konstituenata upotrebom dvodimenzionalne mikrostrukturne slike, naziva se analiza slike. To je tehnika za klasifikaciju i kvantifikaciju mikrostrukturne slike.

#### 2.1 Analizator slike

Danas se pod pojmom analize slike razumijevaju automatizirani postupci obradbe slike, kojima se postiže

veće iskorištenje klasifikacijom i kvantifikacijom pojava ili elemenata unutar nje. Obradba slike, koja se često miješa s analizom slike, odnosi se na prilagodbu slike za njenu preglednost ili pomoć pri analizi. Zahvaljujući brzom razvoju moderne kompjutorske tehnologije (hardware) i brzom rastu specijalizirane programske podrške (software) danas je na tržištu velik broj sustava za analizu slike tzv. analizatora slike.

Analizator slike sastavljen je iz dijelova koji služe za: prihvatanje slike, obradbu slike, mjerenja i prikaz rezultata mjerenja<sup>1</sup>. Načelo rada tog automatiziranog sustava zasniva se na mjerenju razlike razina sivila u slici koje postoje između prisutnog detalja i pozadine slike. Uređaj za prikupljanje podataka je televizijska kamera vezana s nizom detektora koji analogne signale pretvaraju u digitalne. Digitalizirana slika sadrži obično 512 x 512 ili više slikovnih elemenata, tzv. piksela, sa 256 razina sivila, ovisno o intenzitetu osvjetljenosti svakog piksela<sup>2</sup>.

Mjerenje i obradba podataka obavlja se specijaliziranim programima ili se mogu koristiti standardni programi.

Rezultati se mogu prikazati ili pohraniti na različite načine (printer, disk, monitor, traka itd.).

### 3 Kvantifikacija mikrostrukture polimernih kompozita

Metodama za određivanje mikrostrukturnih parametara bavi se tzv. materijalografija koja se može definirati kao istraživačka metoda u znanosti o materijalima.

Materijalografija obuhvaća optičko istraživanje mikrostrukture s ciljem kvalitativnog i kvantitativnog opisa<sup>3</sup>. Kvantitativni opis mikrostrukture polimernih kompozita najčešće obuhvaća određivanje volumnog udjela, veličine i raspodjele ojačala u matrici. Klasične kvantita-

<sup>1</sup> Mr.sc. Šuhreta HUSIĆ, dipl.inž.stroj.  
Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu  
Zavod za materijale  
10000 Zagreb, Ivana Lučića 5

tivne metode za određivanje volumnog udjela neke faze u strukturi (površinska  $A_A$ , linijska  $L_L$ , točkasta  $P_p$  analiza) mogu se vrlo uspješno primjeniti i na analizatoru slike uz neke prilagodbe mogućnostima računala. Sliku dobivenu sa svjetlosnog mikroskopa (binarnu sliku) treba pripremiti prije mjerenja. Postoji niz matematičkih algoritama koji omogućuju poboljšanje mikrostrukturne slike i njenu prilagodbu za mjerenje. Analizator slike raspolaže s različitim instrukcijama za obradbu binarne slike, koje mogu sliku izoštriti, obojati, erodirati, dilatirati, popuniti itd. Da bi računalo moglo "razlikovati" pojedine faze u strukturi kompozita mora postojati dovoljan kontrast među njima.

### 3.1 Opis ispitivanih materijala

Za kvantifikaciju mikrostrukture polimernih kompozita analizom slike odabrane su tri vrste polimernih kompozita na bazi epoksidne smole (isti tip smole) ojačane jednosmjerno raspoređenim ugljičnim vlaknima. Ispitivani materijali s različitim sadržajem i različitim srednjim promjerom ( $d$ ) iste vrste ugljičnih vlakana označeni su brojevima 1, 2 i 3.

Polimerni kompoziti s mehaničkog stajališta promatraju se kao anizotropni materijali sa različitim mehaničkim karakteristikama u različitim smjerovima. Budući da su kod ovih ispitivanih polimernih kompozita ugljična vlakna jednosmjerno raspoređena u epoksidnoj matrici, kompozit je ortotropan s glavnim osima ortotropije L (longitudinalno - duž vlakna) i T (transferzalno - okomito na smjer vlakna). Stoga će se izmjereni moduli elastičnosti  $E_L$  i  $E_T$ , modul smicanja  $G_{LT}$  i Poissonov koeficijent  $\nu_{LT}$  razlikovati u tim smjerovima za pojedine polimerne kompozite (tablica 1)<sup>4</sup>.

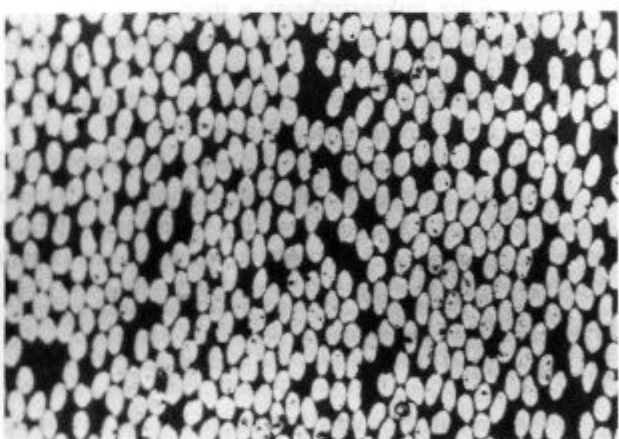
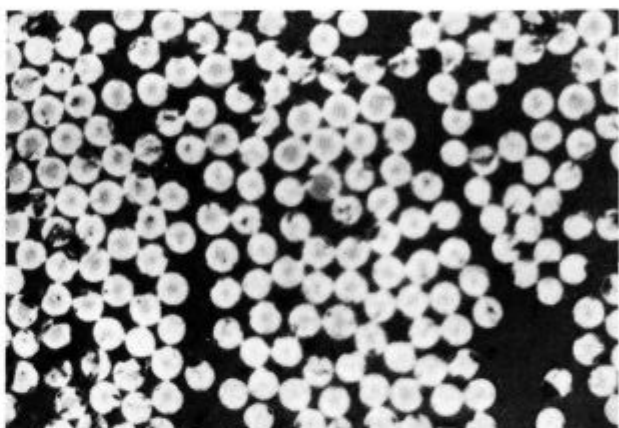
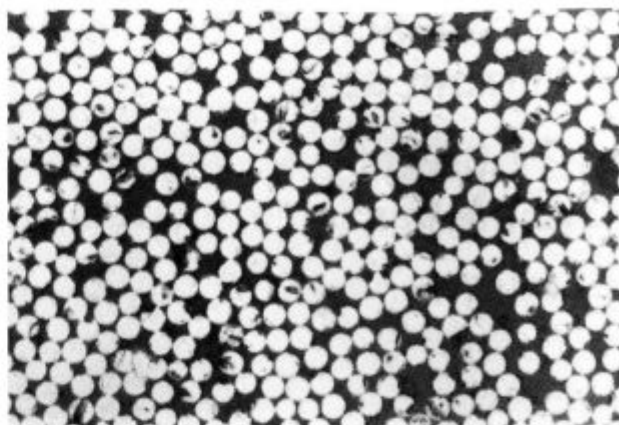
**Tablica 1:** Mehanička svojstva ispitivanih polimernih kompozita  
**Table 1:** Mechanical properties of polymeric composites tested

Oznaka materijala	$E_L$ GPa	$E_T$ GPa	$G_{LT}$ GPa	$\nu_{LT}$	$d$ $\mu\text{m}$
MATERIJAL 1	127	9	5	0.364	5.52
MATERIJAL 2	155	23	10	0.333	7.40
MATERIJAL 3	186	28	8	0.188	8.53

### 3.2 Priprema uzoraka za mikroskopiranje

Uspješna primjena analizatora slike uvjetovana je kvalitetom binarne slike, tj. priprema uzoraka za mikroskopiranje mora biti adekvatno provedena.

Klasična tehnika pripreme metalografskih uzoraka koja je primjenjena na uzorcima ispitivanih polimernih kompozita na bazi epoksidne smole ojačane jednosmjerno raspoređenim ugljičnim vlaknima pokazala se vrlo prikladnom. Uzorci su rezani okomito na smjer prostiranja ugljičnih vlakana. Postupak brušenja je proveden automatski sa SiC-brusnim papirom veličine zrna 320, 500, 1000 i 4000, a poliranje dijamentnom pastom veličine zrna jedan mikrometar<sup>5</sup>. Nakon poliranja uzorci su isprani destiliranom vodom, zatim alkoholom i



**Slika 1:** Mikrografije poprečnog presjeka uzoraka A (a), B (b), C (c) (binarna slika)

**Figure 1:** Micrograph of cross-section of samples A (a), B (b), C (c) (binary image)

(1a, 2400:1; 1b, 2400:1; 1c, 1200:1)

osušeni u struji toplog zraka. Tako pripremljeni uzorci pogodni su za optičku mikroskopiju (slika 1)<sup>4</sup>.

### 3.3 Rezultati određivanja volumnog udjela

Kad bi se vršilo određivanje na idealnom modelu polimernog kompozita ojačanog jednosmjerno raspoređenim vlaknima i kad se pri tom ne bi pojavile

sistematske i slučajne greške, kao ni greške mjerenja, vrijedilo bi da je:

$$V_V = A_A = L_L = P_P \quad (1)$$

odnosno za bilo koju primijenjenu metodu, na bilo kojem mjernom mjestu poprečnog presjeka, dobili bi točnu vrijednost volumnog udjela. U stvarnosti, naravno, toga nema, a valjanost rezultata ovisi o više čimbenika.

Određivanje volumnog udjela ugljičnih vlakana u epoksidnoj matrici izvršena su na tri različita uzorka A, B, C (slika 1a, 1b, 1c) ispitivanih polimernih kompozita na deset slučajno odabranih mjesta svakog uzorka, a sažeti rezultati prikazani su tablično (tablica 2)<sup>4</sup>.

Tablica 2: Volumni udio ugljičnih vlakana u epoksidnoj matrici  
Table 2: Volume fraction of carbon fibres in an epoxy matrix

Oznaka uzorka	A <sub>A</sub> %	L <sub>L</sub> %	P <sub>P</sub> %	V <sub>V</sub> %
A	64.84	64.70	64.39	64.64
B	51.87	55.06	55.90	54.27
C	66.52	67.23	67.43	67.06

Kako su sva vlakna poredana u istom smjeru, volumni udio vlakana u kompozitu jednak je površinskom udjelu tih vlakana u bilo kojem poprečnom presjeku uzorka, uz uvjet da su svi poprečni presjeci identični<sup>6</sup>. Srednje vrijednosti volumnog udjela ugljičnih vlakana u epoksidnoj matrici analiziranih uzoraka određen je kao aritmetička sredina volumnih udjela dobivenih na osnovi triju različitih metoda mjerenja (površinska A<sub>A</sub>, linijska L<sub>L</sub> i točkasta P<sub>P</sub>) prema izrazu:

$$V_V = \frac{A_A + L_L + P_P}{3} [\%] \quad (2)$$

Statističkom obradom dobivenih rezultata analizom mikrostrukturne slike pokazalo se da je površinska analiza optimalni način kvantificiranja volumnog udjela ugljičnih vlakana u epoksidnoj matrici.

Na temelju izmjerenih mehaničkih svojstava i dobivenih rezultata određivanja kvantitativnih mikrostrukturnih parametara ispitivanih polimernih kompozita može se kvalitativno objasniti korelacija između mikros-

trukture i mehaničkih svojstava. Najbolja mehanička svojstva ima polimerni kompozit označen brojem "3", budući da ima najveći volumni udio (tablica 2) i srednji promjer ugljičnih vlakana (tablica 1) u epoksidnoj matrici. Mikrografija uzorka C (slika 1c) prikazuje ravnomjernu raspodjelu ugljičnih vlakana u epoksidnoj matrici što također bitno utječe na postignuta mehanička svojstva polimernog kompozita.

#### 4 Zaključak

Procjena mikrostrukture je polazište u istraživanju korelacije između mikrostrukture i mehaničkih svojstava polimernih kompozita. Eksperimentalni rezultati određivanja volumnog udjela, veličine i raspodjele ugljičnih vlakana u epoksidnoj matrici analizom slike, te ispitivanja modula elastičnosti, modula smicanja i Poissonovog koeficijenta pokazuju da postoji korelacija između mikrostrukture i mehaničkih svojstava vlaknima ojačanih polimernih kompozita.

Analizom slike mogu se vrlo uspješno kvantificirati mikrostrukturni parametri vlaknima ojačanih polimernih kompozita uz uvjet kvalitetne pripreme uzoraka za mikroskopiranje. Pouzdani rezultati i ušteda pri radu u slučaju većeg broja istovrsnih ispitivanja pokazuju prednosti takvog načina procjene mikrostrukture polimernih kompozita.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> G. Jenkinson, *Introduction to the Operation and Capabilities of Image Analysis Systems*, Part I, Cambridge Instruments Limited, Cambridge, 1987
- <sup>2</sup> LECO 2001 Image Analysis System Operator's Manual, Version 2.01, Kirchheim, 1992
- <sup>3</sup> E. Hornbogen, *Feine grobe und fraktale Gefuege*, *Prakt. Metallographie*, 23, 1986, 257-267
- <sup>4</sup> Š. Husić, *Istraživanje povezanosti strukture i mehaničkih svojstava polimernih kompozita*, *Magistarski rad*, Zagreb, 1994
- <sup>5</sup> Struers, *Preparation of Composites*, Struers Tech. A/S, Rodovre, 1992
- <sup>6</sup> F. J. Guild, J. Summerscales, *Microstructural image analysis applied to fibre composite materials: a review*, *Composites*, 24, 1993, 5, 383-393



# Kvantifikacija mikrostrukture polimernih kompozita analizom slike

## The Quantification of the Microstructure of Polymeric Composites by Image Analysis

Š. Husić<sup>1</sup>, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavu - accepted for publication: 1996-01-22

*Mikrostruktura utječe na mehanička svojstva materijala. Kvalitativna i kvantitativna procjena mikrostrukture temelji se na analizi slike. Novi razvoji tehnika obradbe slike i podataka učinili su analizu slike prikladnom i za kvantificiranje vlaknima ojačanih polimernih kompozita. Ovaj članak prikazuje pripremu uzoraka za optičku mikroskopiju i primjenu analize slike za kvantifikaciju mikrostrukturnih parametara.*

*Ključne riječi: kvantifikacija mikrostrukture, polimerni kompoziti, analiza slike, mehanička svojstva*

*The microstructure affects the mechanical properties of materials. Qualitative and quantitative evaluation of the microstructure is based on the image analysis. Recent developments in image acquisition and data processing techniques have made the image analysis suited to the quantification of fibre-reinforced composite materials.*

*Key words: quantification of the microstructure, polymeric composites, image analysis, mechanical properties*

### 1 Uvod

Svojstva polimernih kompozita određuju se neovisno o njihovoj mikrostrukturi, i ako se zna da su njome značajno određena. Razlog tome je u složenosti jednoznačnog opisivanja mikrostrukture. Za jednoznačno definiranje mikrostrukture materijala nije dovoljan samo vizualni pregled, već je za tu namjenu potrebno kvantificirati parametre mikrostrukture u njenom sveukupnom volumenu, služeći se pri mjerenju samo dvodimenzionalnim prostorom, tj. pripremljenom površinom uzorka. Najčešće veličine koje se određuju jesu volumni udio i veličina ojačala u polimernoj matrici.

U svijetu se primjenjuju različite metode za kvantifikaciju mikrostrukture polimernih kompozita ojačanih vlaknima. Jedna od najsuvremenijih je metoda automatske obradbe mikrostrukturne slike pomoću analizatora slike.

### 2 Analiza slike

Dio kvantitativne materijalografije koji se bavi dobivanjem bročano izraženih veličina, količina, oblika i raspodjele mikrostrukturnih konstituenata upotrebom dvodimenzionalne mikrostrukturne slike, naziva se analiza slike. To je tehnika za klasifikaciju i kvantifikaciju mikrostrukturne slike.

#### 2.1 Analizator slike

Danas se pod pojmom analize slike razumijevaju automatizirani postupci obradbe slike, kojima se postiže

veće iskorištenje klasifikacijom i kvantifikacijom pojava ili elemenata unutar nje. Obradba slike, koja se često miješa s analizom slike, odnosi se na prilagodbu slike za njenu preglednost ili pomoć pri analizi. Zahvaljujući brzom razvoju moderne kompjutorske tehnologije (hardware) i brzom rastu specijalizirane programske podrške (software) danas je na tržištu velik broj sustava za analizu slike tzv. analizatora slike.

Analizator slike sastavljen je iz dijelova koji služe za: prihvatanje slike, obradbu slike, mjerenja i prikaz rezultata mjerenja<sup>1</sup>. Načelo rada tog automatiziranog sustava zasniva se na mjerenju razlike razina sivila u slici koje postoje između prisutnog detalja i pozadine slike. Uređaj za prikupljanje podataka je televizijska kamera vezana s nizom detektora koji analogne signale pretvaraju u digitalne. Digitalizirana slika sadrži obično 512 x 512 ili više slikovnih elemenata, tzv. piksela, sa 256 razina sivila, ovisno o intenzitetu osvjetljenosti svakog piksela<sup>2</sup>.

Mjerenje i obradba podataka obavlja se specijaliziranim programima ili se mogu koristiti standardni programi.

Rezultati se mogu prikazati ili pohraniti na različite načine (printer, disk, monitor, traka itd.).

### 3 Kvantifikacija mikrostrukture polimernih kompozita

Metodama za određivanje mikrostrukturnih parametara bavi se tzv. materijalografija koja se može definirati kao istraživačka metoda u znanosti o materijalima.

Materijalografija obuhvaća optičko istraživanje mikrostrukture s ciljem kvalitativnog i kvantitativnog opisa<sup>3</sup>. Kvantitativni opis mikrostrukture polimernih kompozita najčešće obuhvaća određivanje volumnog udjela, veličine i raspodjele ojačala u matrici. Klasične kvantita-

<sup>1</sup> Mr.sc. Šuhreta HUSIĆ, dipl.inž.stroj.  
Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu  
Zavod za materijale  
10000 Zagreb, Ivana Lučića 5

tivne metode za određivanje volumnog udjela neke faze u strukturi (površinska  $A_A$ , linijska  $L_L$ , točkasta  $P_P$  analiza) mogu se vrlo uspješno primjeniti i na analizatoru slike uz neke prilagodbe mogućnostima računala. Sliku dobivenu sa svjetlosnog mikroskopa (binarnu sliku) treba pripremiti prije mjerenja. Postoji niz matematičkih algoritama koji omogućuju poboljšanje mikrostrukturne slike i njenu prilagodbu za mjerenje. Analizator slike raspolaže s različitim instrukcijama za obradbu binarne slike, koje mogu sliku izoštriti, obojati, erodirati, dilatirati, popuniti itd. Da bi računalo moglo "razlikovati" pojedine faze u strukturi kompozita mora postojati dovoljan kontrast među njima.

### 3.1 Opis ispitivanih materijala

Za kvantifikaciju mikrostrukture polimernih kompozita analizom slike odabrane su tri vrste polimernih kompozita na bazi epoksidne smole (isti tip smole) ojačane jednosmjerno raspoređenim ugljičnim vlaknima. Ispitivani materijali s različitim sadržajem i različitim srednjim promjerom ( $d$ ) iste vrste ugljičnih vlakana označeni su brojevima 1, 2 i 3.

Polimerni kompoziti s mehaničkog stajališta promatraju se kao anizotropni materijali sa različitim mehaničkim karakteristikama u različitim smjerovima. Budući da su kod ovih ispitivanih polimernih kompozita ugljična vlakna jednosmjerno raspoređena u epoksidnoj matrici, kompozit je ortotropan s glavnim osima ortotropije L (longitudinalno - duž vlakna) i T (transferzalno - okomito na smjer vlakna). Stoga će se izmjereni moduli elastičnosti  $E_L$  i  $E_T$ , modul smicanja  $G_{LT}$  i Poissonov koeficijent  $\nu_{LT}$  razlikovati u tim smjerovima za pojedine polimerne kompozite (tablica 1)<sup>4</sup>.

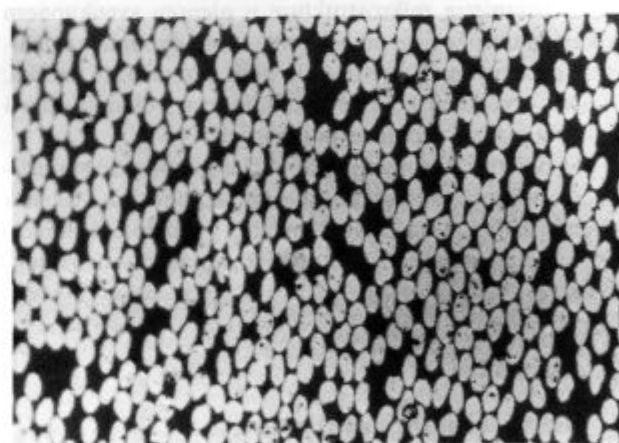
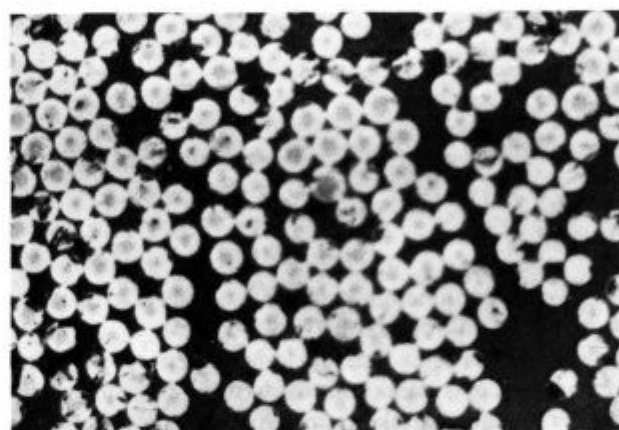
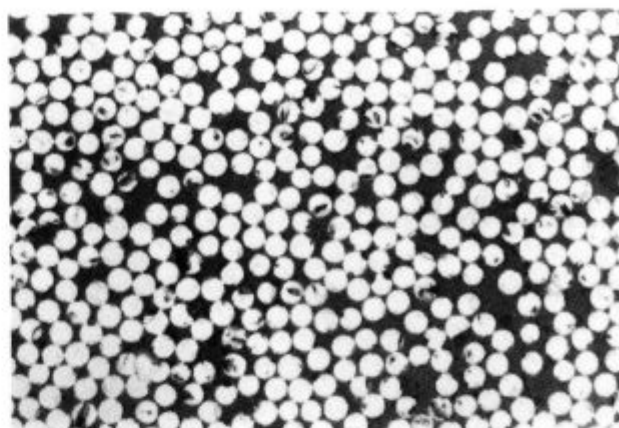
**Tablica 1:** Mehanička svojstva ispitivanih polimernih kompozita  
**Table 1:** Mechanical properties of polymeric composites tested

Oznaka materijala	$E_L$ GPa	$E_T$ GPa	$G_{LT}$ GPa	$\nu_{LT}$	$d$ $\mu\text{m}$
MATERIJAL 1	127	9	5	0.364	5.52
MATERIJAL 2	155	23	10	0.333	7.40
MATERIJAL 3	186	28	8	0.188	8.53

### 3.2 Priprema uzoraka za mikroskopiranje

Uspješna primjena analizatora slike uvjetovana je kvalitetom binarne slike, tj. priprema uzoraka za mikroskopiranje mora biti adekvatno provedena.

Klasična tehnika pripreme metalografskih uzoraka koja je primjenjena na uzorcima ispitivanih polimernih kompozita na bazi epoksidne smole ojačane jednosmjerno raspoređenim ugljičnim vlaknima pokazala se vrlo prikladnom. Uzorci su rezani okomito na smjer prostiranja ugljičnih vlakana. Postupak brušenja je proveden automatski sa SiC-brusnim papirom veličine zrna 320, 500, 1000 i 4000, a poliranje dijamentnom pastom veličine zrna jedan mikrometar<sup>5</sup>. Nakon poliranja uzorci su isprani destiliranom vodom, zatim alkoholom i



**Slika 1:** Mikrografije poprečnog presjeka uzoraka A (a), B (b), C (c) (binarna slika)

**Figure 1:** Micrograph of cross-section of samples A (a), B (b), C (c) (binary image) (1a, 2400:1; 1b, 2400:1; 1c, 1200:1)

osušeni u struji toplog zraka. Tako pripremljeni uzorci pogodni su za optičku mikroskopiju (slika 1)<sup>4</sup>.

### 3.3 Rezultati određivanja volumnog udjela

Kad bi se vršilo određivanje na idealnom modelu polimernog kompozita ojačanog jednosmjerno raspoređenim vlaknima i kad se pri tom ne bi pojavile



sistematske i slučajne greške, kao ni greške mjerenja, vrijedilo bi da je:

$$V_V = A_A = L_L = P_P \quad (1)$$

odnosno za bilo koju primijenjenu metodu, na bilo kojem mjernom mjestu poprečnog presjeka, dobili bi točnu vrijednost volumnog udjela. U stvarnosti, naravno, toga nema, a valjanost rezultata ovisi o više čimbenika.

Određivanje volumnog udjela ugljičnih vlakana u epoksidnoj matrici izvršena su na tri različita uzorka A, B, C (slika 1a, 1b, 1c) ispitivanih polimernih kompozita na deset slučajno odabranih mjesta svakog uzorka, a sažeti rezultati prikazani su tablično (tablica 2)<sup>4</sup>.

Tablica 2: Volumni udio ugljičnih vlakana u epoksidnoj matrici  
Table 2: Volume fraction of carbon fibres in an epoxy matrix

Oznaka uzorka	A <sub>A</sub> %	L <sub>L</sub> %	P <sub>P</sub> %	V <sub>V</sub> %
A	64.84	64.70	64.39	64.64
B	51.87	55.06	55.90	54.27
C	66.52	67.23	67.43	67.06

Kako su sva vlakna poredana u istom smjeru, volumni udio vlakana u kompozitu jednak je površinskom udjelu tih vlakana u bilo kojem poprečnom presjeku uzorka, uz uvjet da su svi poprečni presjeci identični<sup>6</sup>. Srednje vrijednosti volumnog udjela ugljičnih vlakana u epoksidnoj matrici analiziranih uzoraka određen je kao aritmetička sredina volumnih udjela dobivenih na osnovi triju različitih metoda mjerenja (površinska A<sub>A</sub>, linijska L<sub>L</sub> i točkasta P<sub>P</sub>) prema izrazu:

$$V_V = \frac{A_A + L_L + P_P}{3} [\%] \quad (2)$$

Statističkom obradom dobivenih rezultata analizom mikrostrukturne slike pokazalo se da je površinska analiza optimalni način kvantificiranja volumnog udjela ugljičnih vlakana u epoksidnoj matrici.

Na temelju izmjerenih mehaničkih svojstava i dobivenih rezultata određivanja kvantitativnih mikrostrukturnih parametara ispitivanih polimernih kompozita može se kvalitativno objasniti korelacija između mikros-

strukture i mehaničkih svojstava. Najbolja mehanička svojstva ima polimerni kompozit označen brojem "3", budući da ima najveći volumni udio (tablica 2) i srednji promjer ugljičnih vlakana (tablica 1) u epoksidnoj matrici. Mikrografija uzorka C (slika 1c) prikazuje ravnomjernu raspodjelu ugljičnih vlakana u epoksidnoj matrici što također bitno utječe na postignuta mehanička svojstva polimernog kompozita.

#### 4 Zaključak

Procjena mikrostrukture je polazište u istraživanju korelacije između mikrostrukture i mehaničkih svojstava polimernih kompozita. Eksperimentalni rezultati određivanja volumnog udjela, veličine i raspodjele ugljičnih vlakana u epoksidnoj matrici analizom slike, te ispitivanja modula elastičnosti, modula smicanja i Poissonovog koeficijenta pokazuju da postoji korelacija između mikrostrukture i mehaničkih svojstava vlaknima ojačanih polimernih kompozita.

Analizom slike mogu se vrlo uspješno kvantificirati mikrostrukturni parametri vlaknima ojačanih polimernih kompozita uz uvjet kvalitetne pripreme uzoraka za mikroskopsiranje. Pouzdani rezultati i ušteda pri radu u slučaju većeg broja istovrsnih ispitivanja pokazuju prednosti takvog načina procjene mikrostrukture polimernih kompozita.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> G. Jenkinson, Introduction to the Operation and Capabilities of Image Analysis Systems, Part I, Cambridge Instruments Limited, Cambridge, 1987
- <sup>2</sup> LECO 2001 Image Analysis System Operator's Manual, Version 2.01, Kirchheim, 1992
- <sup>3</sup> E. Hornbogen, Feine grobe und fraktale Gefuege, *Prakt. Metallographie*, 23, 1986, 257-267
- <sup>4</sup> Š. Husić, Istraživanje povezanosti strukture i mehaničkih svojstava polimernih kompozita, *Magistarski rad*, Zagreb, 1994
- <sup>5</sup> Struers, Preparation of Composites, Struers Tech. A/S, Rodovre, 1992
- <sup>6</sup> F. J. Guild, J. Summerscales, Microstructural image analysis applied to fibre composite materials: a review, *Composites*, 24, 1993, 5, 383-393



# Sočasno merjenje Poissonovega in relaksacijskega modula viskoelastičnih materialov v odvisnosti od časa

## Simultaneous Measuring of the Time Dependent Poisson Ratio and the Relaxation Modulus

T. Skitek<sup>1</sup>, R. Cvelbar, M. Samarin in I. Emri, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Polimerni in kompozitni materiali postajajo vse pomembnejši tudi na inženirskih področjih. Da bi lahko predvideli napetostno-deformacijsko in deformacijsko-napetostno stanje takih materialov, potrebujemo v linearnem viskoelastičnem področju najmanj štiri materialne funkcije. Osnovni materialni funkciji za popis konstitutivnih enačb za napetostno-deformacijsko stanje sta strižni  $G(t)$  in volumski  $K(t)$  modul. Strižni modul relaksacije je relativno lahko izmeriti, medtem ko je merjenje volumskega modula izredno težavno, če že ni nemogoče. Vendar sta ti materialni funkciji povezani z nateznim modulom relaksacije  $E(t)$  in Poissonovim modulom  $\nu(t)$ , ki sta eksperimentalno veliko lažje določljiva, še bolj pomembno pa je to, da lahko oba določimo na enem preizkušancu pri isti meritvi. Tako se nam napake, ki jih naredimo pri ločenih preizkusih, ne seštevajo. Za ta namen je bila razvita posebna naprava, katere delovanje je opisano v tem delu.*

*Ključne besede: Poissonov modul, modul relaksacije, mehanske lastnosti*

*Polymeric and composite materials are gaining importance in different engineering fields. In order to predict stress-strain and strain-stress state of such material, say in linear viscoelastic domain, one needs at least four material functions. For the octahedral form of the constitutive equations for stress-strain state two material functions are shear,  $G(t)$ , and bulk,  $K(t)$ , moduli. It is relatively easy to measure the shear relaxation modulus, however, it is extremely difficult, if not impossible, to determine accurately the bulk modulus. This two material functions are related to relaxation modul in tension,  $E(t)$ , and Poisson ratio,  $\nu(t)$ , which are experimentally much more easily accessible and they can be both determined on one specimen by the same experiment. For that purpose a special apparatus, described in this work, has been developed.*

*Key words: Poisson ratio, relaxation modulus, mechanical properties*

### 1 Uvod

Uporaba polimerov in kompozitov v zadnjih letih močno narašča tudi na konstrukcijskih področjih. V primerjavi s kovinskimi materiali imajo namreč mnogo ugodnejše razmerje med maso in nosilnostjo ter izjemno dobre dušilne lastnosti. Prav ti dve lastnosti sta jim utri pot v vesoljsko, letalsko in avtomobilsko industrijo. Za slednjo je pomembna tudi možnost natančne množične proizvodnje, ki jo omogočata postopka brizganja in ekstruzije. Pomembno prednost pred kovinami imajo ti materiali predvsem pri impulznih obremenitvah. Visoko orientirani polietilen, na primer, absorbira pri impulzni obremenitvi skoraj štiridesetkrat več energije kot najboljšo jeklo.

Za vse konstrukcijske aplikacije je potrebno izdelati analizo napetostno-deformacijskega stanja materiala pri danih robnih pogojih. V okviru veljavnosti linearne teorije viskoelastičnosti potrebujemo v ta namen najmanj štiri materialne funkcije. Dve za primer, ko je obremenitev deformacija, in dve za obremenitev v obliki napetosti. Če uporabimo oktaedrični zapis konstitutivnih enačb, so te materialne funkcije strižni modul  $G(t)$  in volumski modul  $K(t)$  ter strižni modul lezenja  $J(t)$  in

volumski modul lezenja  $B(t)$ . Vse štiri materialne funkcije predstavljajo odziv materiala na enotsko koračno obremenitev. Za  $G(t)$  in  $K(t)$  sta to koračna strižna in volumska deformacija, za  $J(t)$  in  $B(t)$  pa strižno in tlačno napetostno stanje.

Med tem ko je merjenje  $G(t)$  in  $J(t)$  relativno enostavno, je merjenje  $K(t)$  in  $B(t)$  izjemno zahtevno, če ne celo nemogoče. V praksi se zato ponavadi odločimo za merjenje enosnega relaksacijskega modula  $E(t)$  (Youngovega modula) in Poissonovega modula. Če  $E(t)$  in  $\nu(t)$  transformiramo v Laplace-ov prostor, lahko potem izračunamo  $G(t)$  in  $K(t)$ :

$$\bar{G}(s) = \frac{\bar{E}(s)}{2(1+s\bar{\nu}(s))} \quad (1)$$

$$\bar{K}(s) = \frac{\bar{E}(s)}{3(1-2s\bar{\nu}(s))} \quad (2)$$

Tukaj so  $\bar{E}(s)$ ,  $\bar{\nu}(s)$ ,  $\bar{K}(s)$  in  $\bar{G}(s)$  Laplace-ove transformiranke pripadajočih materialnih funkcij v časovnem prostoru. Reševanje enačb (1) in (2) je na žalost numerično nestabilno. Stabilno rešitev dobimo samo pri zelo natančnem poznavanju  $E(t)$  in  $\nu(t)$ . Izkušnje so pokazale, da je to možno samo, če merimo oba modula istočasno<sup>1</sup>.

V prispevku je predstavljena merilna naprava za sočasno merjenje  $E(t)$  in  $\nu(t)$  ter rezultati uvodnih meritev na preizkušancih iz mehkega poliuretana.

<sup>1</sup> Tanja SKITEK, dipl.inž.stroj.  
Fakulteta za strojništvo  
Center za eksperimentalno mehaniko  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 6

## 2 Teoretične osnove

Relaksacijski modul  $E(t)$  je definiran kot odziv materiala na obremenitev v obliki enoosne koračne deformacije:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 h(t); h(t < 0) = 0 \text{ in } h(t \geq 0) = 1 \quad (3)$$

$E(t)$  opisuje spremembo enoosne napetosti v odvisnosti od časa:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = \frac{\frac{F(t)}{a_0 b_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}} \quad (4)$$

kjer je  $\sigma(t)$  enoosna napetost,  $\varepsilon_0$  velikost koračne relativne deformacije preizkušanca v vzdolžni smeri,  $F(t)$  sila, ki se pojavi zaradi obremenitve v vzdolžni smeri,  $b_0$  debelina preizkušanca,  $a_0$  širina preizkušanca,  $\Delta l$  vzdolžna deformacija in  $l_0$  dolžina neobremenjenega preizkušanca.

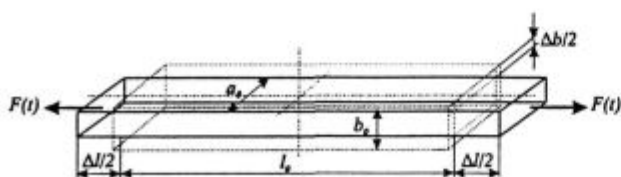
Poissonov modul opisuje spremembo prečne deformacije s časom:

$$\nu(t) = \frac{\varepsilon_2(t)}{\varepsilon_0} = -\frac{\frac{\Delta b(t)}{b_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}} \quad (5)$$

kjer je  $\varepsilon_2(t)$  prečna relativna deformacija preizkušanca,  $\Delta b(t)$  prečna deformacija in  $b$  debelina preizkušanca. Veličine, predstavljene v enačbah (4) in (5), so prikazane na **sliki 1**.

Deformacija v prečni smeri  $\Delta b(t)$  je praviloma zelo majhna, lahko je celo istega velikostnega reda kot toleranca, s katero je bil preizkušalec izdelan. Iz tega razloga je zelo pomembno, da se lokacija merjenja prečne deformacije med preizkusom ne spreminja. To lahko dosežemo tako, da preizkušalec obremenimo na obeh koncih istočasno. V tem primeru center preizkušanca, teoretično, ne spremeni svoje lokacije. Shematično je to prikazano na **sliki 1**. V primeru, da material ni izotropen in/ali presek ni konstanten, se bo središče preizkušanca seveda premaknilo. Natančnost izdelave preizkušanca je zato izjemno pomembna.

Veličini, ki ju je potrebno spremljati med meritvijo, sta sila  $F(t)$  in prečna deformacija  $\Delta b(t)$ .



Slika 1: Shematski prikaz obojestranskega obremenjevanja preizkušanca

Figure 1: Schematic of the specimen deformed simultaneously from both sides

## 3 Naprava

Naprava, ki zadovoljuje prej omenjene zahteve, je shematsko prikazana na **sliki 2**.

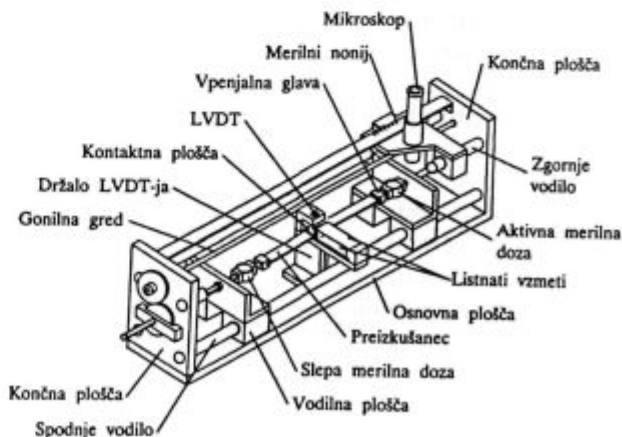
Obremenitev preizkušanca je izvedena z elektromotorjem, ki je napajan z usmernikom (**slika 3**). Elektromotor je preko elastične sklopke pritrjen na gonilno gred. Z zobniki in navojnimi vreteni na obeh končnih ploščah pretvorimo zasuk elektromotorja v enoosno deformacijo preizkušanca. Le-ta je na obeh koncih vpet v vpenjalni glavi, ki sta pritrjeni na dve identični dozi za merjenje sile. Vedno je aktivna ena doza. Velikost deformacije vseh mehanskih delov, ki so pritrjeni na preizkušalec, mora biti enaka, kar zagotovimo s simetrijo vseh mehanskih delov, ki so na obeh koncih pritrjeni na preizkušalec. Velikost konstantne deformacije preizkušanca izmerimo nedotično z mikroskopom in merilnim nonijem, katerega natančnost je  $\pm 0,02$  mm. Prečno deformacijo merimo z induktivnim merilnikom pomikov (LVDT), ki je pritrjen na listnati vzmeti. LVDT ima merilno območje  $\pm 0,625$  mm in natančnost  $\pm 4,4$   $\mu$ m. Z merilno dozo z merilnimi lističi, ki jo imamo sedaj na razpolago, lahko merimo maksimalno silo 60 N, natančnost pa je  $\pm 0,27$  N celotne skale<sup>3</sup>. Sedaj je maksimalna hitrost obremenjevanja 1,5 mm/s. Temperaturna komora in s tem regulacija temperature še ne deluje.

Bolj podroben opis naprave je podan v posebnem poročilu<sup>2</sup>.

## 4 Uvodne meritve

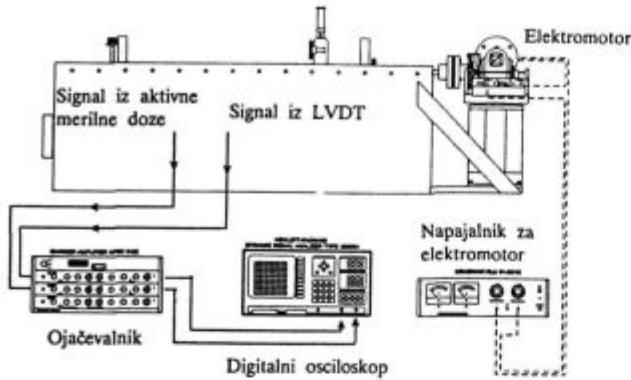
Uvodne meritve so bile izvedene na preizkušancih iz mehkega PU. Napetostna signala iz aktivne merilne doze in LVDT-ja vodimo preko ojačevalnika na digitalni osciloskop (shematski prikaz je na **sliki 3**), kjer signala posnamemo na disketo ter ju z računalniškim programom<sup>3</sup> prevedemo v modul relaksacije  $E(t)$  in Poissonov modul  $\nu(t)$ .

Namen uvodnih meritev je bil spoznati se z napravo ter določiti in analizirati šibke točke v merilni verigi.



Slika 2: Shema merilne naprave

Figure 2: Schematic of the measuring apparatus



Slika 3: Merilna veriga  
Figure 3: Experimental setup

Rezultati ene od meritev so prikazani na **sliki 4**. Meritev je bila izvedena pri sobni temperaturi na mehkem PU. Deformacija v vzdolžni smeri je bila 3,07%.

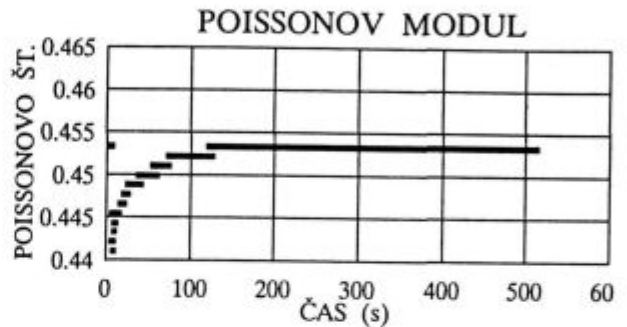
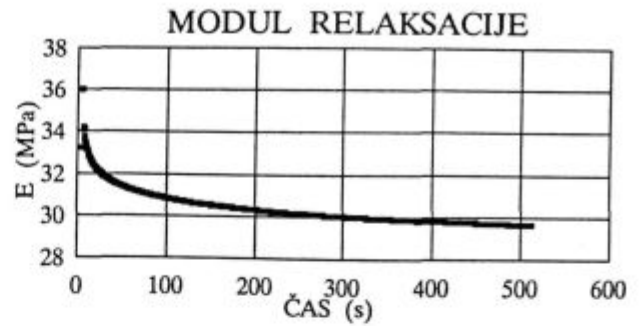
Rezultati meritev modula relaksacije so zadovoljivi. Problemi se pojavijo pri merjenju kontrakcije (prečne deformacije) in s tem pri določanju Poissonovega modula. Pri tem pa imamo dva problema. Prvi je ločljivost digitalnega osciloskopa. Iz drugega diagrama na **sliki 4** je razvidno, da dobimo v vertikalni smeri na intervalu od  $\nu=0,44$  do  $\nu=0,453$  samo 12 diskretnih vrednosti. Tako je v območju spreminjanja Poissonovega modula ločljivost nekaj manj kot 10%. Drugi problem pa je natančnost LVDT-ja. Celotna kontrakcija preizkušanca je pri sobni temperaturi zelo majhna (približno  $50 \mu\text{m}$ ). Natančnost obstoječega LVDT-ja je le  $4,4 \mu\text{m}$ , kar je približno 10% celotne spremembe debeline preizkušanca. Ta natančnost in ločljivost digitalnega osciloskopa tako omogočata meritve z 20% gotovostjo.

Za dobro meritev bi morali imeti senzor z veliko natančnostjo. LVDT nameravamo zamenjati z optično metodo in s tem izboljšati natančnost merjenja prečne deformacije.

## 5 Sklep

Naprava za merjenje modula relaksacije in Poissonovega modula ni optimizirana. Glavne naloge, ki jih je v prihodnosti potrebno narediti na napravi, so:

- postaviti merilni sistem, ki bo omogočal merjenje prečne deformacije z veliko natančnostjo
- konstruirati temperaturno komoro za vzdrževanje konstantne temperature med meritvijo



Slika 4: Rezultati uvodnih meritev  
Figure 4: Results of the preliminary measurement

- povečati hitrost obremenjevanja in
- dokupiti ali konstruirati novo dozo za merjenje sile.

Naprava bo, ko bo optimizirana, omogočala hkratno merjenje Poissonovega modula in modula relaksacije v odvisnosti od časa v temperaturni komori s kontrolirano temperaturo. Rezultati meritev v laboratoriju bodo skupaj z meritvami na drugih napravah uporabljeni za nadaljnje raziskave določevanja mehanskega spektra materialnih funkcij in za nadaljnji razvoj Knauss-Emri-jeve teorije nelinearne viskoelastičnosti.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> N. W. Tschoegl, A research program on the effect of pressure on the mechanical properties of polymers, *Final Report-Part II*, California Institute of Technology, Pasadena, USA, October 1984
- <sup>2</sup> M. Samarin, Analiza obremenitvenega dela, Popis stanja, zagon elektromotorja in smernice za nadaljnje delo, *CEM-SR-95-8*, FS-Ljubljana, Ljubljana, maj 1995
- <sup>3</sup> T. Skitek, Umerjanje senzorjev. Senzor sile in prečne deformacije, *CEM-SR-95-9*, FS-Ljubljana, Ljubljana, junij 1995



# Dušilne lastnosti konstrukcijskih polimerov in kompozitov

## Damping Properties of Structural Polymers and Composite Materials

M. Brodar<sup>1</sup>, I. Emri, Center za eksperimentalno mehaniko, FS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Polimerni in kompozitni materiali imajo nekaj pomembnih prednosti pred kovinskimi. Njihova prednost se pokaže predvsem v primerih, ko je konstrukcijski element ali konstrukcija obremenjena dinamično. Zaradi ugodnejšega razmerja med nosilnostjo in maso materiala imajo konstrukcije, narejene iz polimernih in kompozitnih materialov, višje lastne frekvence. Druga pomembna prednost je njihova izjemna sposobnost disipacije energije. Disipirana energija lahko povzroči dvig temperature materiala, ta pa spremembo njegovih mehanskih lastnosti. Z dvigom temperature se nosilnost materiala zmanjša, dušilne lastnosti pa se največkrat povečajo. Opisane mehanizma zaenkrat ne znamo matematično popisati, zato je vedenje materiala pri neki obremenitvi potrebno preveriti eksperimentalno. V prispevku je predstavljena merilna veriga in metodologija določanja dušilnih lastnosti materiala z metodo histereze. Analizirane so prednosti in omejitve te metode.*

*Ključne besede: polimeri, viskoelastičnost, dušenje, histereza, faktor dušenja*

*Polymers and composite materials have some distinct advantages in comparison to traditional metallic materials. This becomes particularly apparent in structural applications that are loaded dynamically. Due to the better strength to mass ratio (in comparison to the metallic materials, including aluminum) structures made out of polymers and polymer based composites have higher natural frequencies. Another important advantage of these materials is the capability to dissipate large amounts of energy through the internal damping. This, however, can cause a significant raise of materials temperature. This furthermore results in the excessive change in material (mechanical) properties. The strength of the material is decreased and the internal damping is usually increased. At the state of present knowledge these phenomena can not be modeled mathematically. It is therefore necessary to be investigated experimentally. In this paper the experimental setup and the methodology for determining materials damping properties, using the hysteresis method, is presented.*

*Key words: polymers, viscoelasticity, damping, hysteresis, loss factor*

### 1 Uvod

Polimeri in kompoziti na njihovi osnovi so značilni viskoelastični materiali. V primeru, ko polimerne materiale uporabimo za gradnjo konstrukcijskih elementov, moramo dobro poznati njihove mehanske lastnosti, da lahko določimo napetostno-deformacijsko stanje konstrukcijskega elementa oziroma cele konstrukcije. Ena od pomembnih mehanskih lastnosti materiala je faktor dušenja, ki podaja njegovo sposobnost disipiranja energije. V praksi ponavadi govorimo o "notranjem dušenju" materiala. Ta njegova lastnost nas zanima predvsem iz dveh razlogov:

*Prvič.* V primerih, ko je konstrukcija obremenjena dinamično, se del mehanske energije zaradi notranjega dušenja materiala disipira v obliki toplote. Del te energije, ki je sorazmeren velikosti notranjega dušenja, se iz materiala prenese na okolico, del pa dvigne temperaturo materiala. Zaradi tega dviga se spremenijo, kot je znano, njegove mehanske lastnosti. Porušna trdnost in modul se v ekstremnih primerih lahko zmanjšata tudi za sto tisočkrat. Prav iz tega razloga je potrebno za dinamično obremenjene polimerne materiale poznati odvisnost njihovih mehanskih lastnosti od oblike, velikosti in frekvence

obremenjevanja. Eden od dobrih pokazateljev spreminjanja mehanskih lastnosti zaradi dinamičnih obremenitev je faktor dušenja.

*Drugič.* Polimerne materiale se pogosto uporablja kot izolacijske elemente v dinamično obremenjenih konstrukcijah. Če naj bo tak dušilni konstrukcijski element optimalen, je potrebno izmeriti njegovo sposobnost dušenja pri različnih režimih obremenjevanja.

Dušilne lastnosti materialov in izdelkov lahko določimo na več načinov. Vse metode spremljajo odziv materiala na dinamične obremenitve. Prvi primer je enkratna vzbuditev z impulzno obremenitvijo, kjer kot odziv spremljamo lastna nihanja preizkušanca. Drug princip določevanja dušilnih lastnosti so merilne metode s prisilnim vzbujanjem, ki so lahko zunaj ali v področju resonance konstrukcijskega elementa ali konstrukcije. Zunaj področja resonance lahko preizkušamo s kontrolirano amplitudo sile ali pa deformacije. Med metode določevanja faktorja dušenja s prisilnim vzbujanjem spada tudi metoda histerezne zanke, ki omogoča spremljanje dušenja v linearnem in nelinearnem področju vedenja materiala. Ta metoda je najbolj univerzalna, zato smo jo tudi v naših raziskavah uporabili za spremljanje dušenja viskoelastičnih materialov v odvisnosti od oblike in velikosti dinamične obremenitve.

Cilj tega prispevka je predstaviti omenjeno metodo histerezne zanke in merilno verigo za določanje faktorja dušenja polimernih in kompozitnih materialov. Pred-

<sup>1</sup> Maksimiljan BRODAR, dipl.inž.stroj.  
Fakulteta za strojništvo  
Center za eksperimentalno mehaniko  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 6

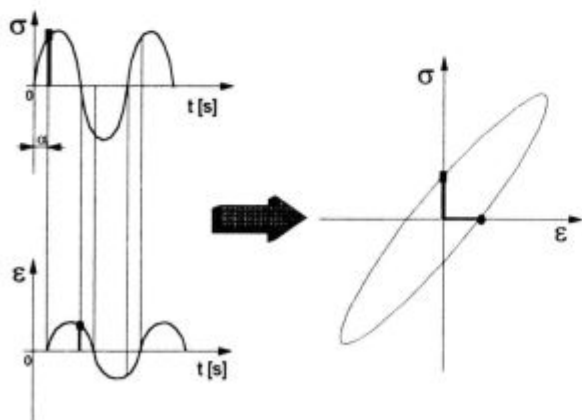
stavljeni so tudi rezultati meritev, s katerimi smo analizirali natančnost in zanesljivost metode pri uporabi razvite merilne verige.

## 2 Metoda histerezne zanke

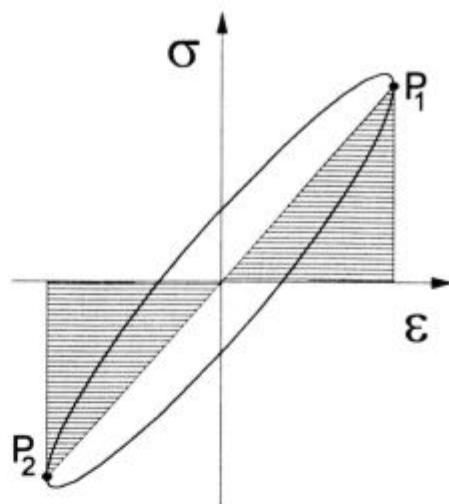
Pri dinamični obremenitvi elastičnega materiala je odziv vedno v fazi z obremenitvijo. Z drugimi besedami, faznega zamika med napetostjo in specifično deformacijo ni. Če z enako obremenitvijo obremenimo viskozno tekočino, bo odziv materiala zamaknjen glede na obremenitev za  $\pi/2$  <sup>5</sup>. Pri viskoelastičnih materialih (npr. polimerih) je fazni zamik odvisen od vrste viskoelastičnega materiala in frekvenca in je po velikosti, teoretično, v območju med 0 in  $\pi/2$ .

Meritev kota faznega zamika  $\alpha$  daje torej možnost direktnega sklepanja o dušilnih lastnostih materiala. Čim večji je kot faznega zamika  $\alpha$ , tem večja je dušilna sposobnost preizkušane materiala. Pri majhnem dušenju je težko meriti fazni zamik in je merilni pogrešek relativno velik. Zaradi tega to metodo izboljšamo tako, da iz napetostnega in deformacijskega signala napravimo histerezno zanko. Ta metoda je edina, ki omogoča zvezno spremljanje dušilnih lastnosti materiala pri katerikoli velikosti obremenitve. Pri harmonični obremenitvi elastičnega materiala se mehanska energija,  $W_{meh}$ , shrani v materialu, in ga kasneje ob razbremenitvi zapusti v enaki obliki, torej kot mehanska energija. Pri viskoelastičnih materialih t.i. "shranjeno elastično energijo" sočasno spremlja "disipirana energija",  $W_{dis}$ , ki je rezultat notranjega dušenja. Tej disipaciji rečemo tudi histerezna izguba. Disipirana energija (toplota) je skozi cikel obremenitve in razbremenitve povezana s histerezo in podana s ploskovnim integralom zanke, oblikovane v  $\sigma(t)$ - $\epsilon(t)$  diagramu. To pomeni, da je disipirani del mehanske energije enak površini, ki jo določa histerezna zanka, prikazana na **sliki 1**.

V področju veljavnosti linearne teorije viskoelastičnosti (LTV) je oblika histerezne zanke elipsa, predstavljena na **sliki 1**. Deformacija in napetost v materialu sta:



**Slika 1:** Fazni zamik  $\alpha$   
**Figure 1:** Phase shift  $\alpha$



**Slika 2:** Shranjena mehanska energija v območju LTV  
**Figure 2:** Stored mechanical energy

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

in

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \alpha(\omega)) \quad (2)$$

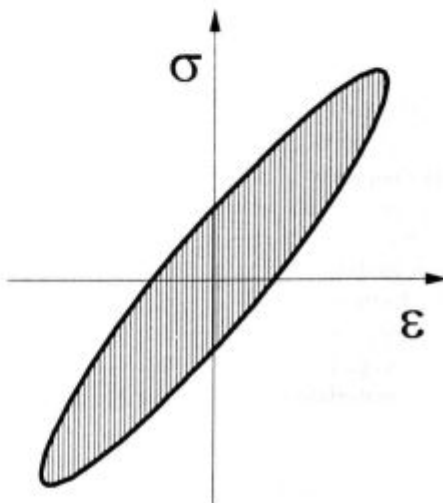
Pri tem je  $\alpha$  fazni zamik,  $\epsilon$  spec. deformacija,  $\sigma$  napetost,  $\omega$  krožna frekvenca in  $t$  čas.

Presečišči središčne premice in elipse, predstavljene na **sliki 2**, podajata meji, znotraj katerih integriramo silo na predpisani poti, da dobimo deformacijsko delo. Pri tem upoštevamo simetričnost elipse:

$$W_s = 2 \int_0^{P_1} \sigma(t) d\epsilon(t). \quad (3)$$

$P_1$  je zgornje presečišče med središčno premico in elipso.

Površina zanke je enaka specifični izgubljeni (disipirani) energiji oz. toploti. V principu je ta energija enaka



**Slika 3:** Disipirana mehanska energija v območju LTV  
**Figure 3:** Dissipated mechanical energy



ploskovnemu integralu histerezne zanke, predstavljene na **sliki 3**:

$$W_{dis} = \oint \sigma(t) d\varepsilon(t) \quad (4)$$

Enačba (4) je osnovna enačba histerezne pojave. Histerezni pojav razumemo kot čisto izgubo energije, ki se pojavi v celotnem nihaju obremenitve in razbremenitve materiala. Razmerje med disipirano in deformacijsko energijo je definirano kot faktor dušenja:

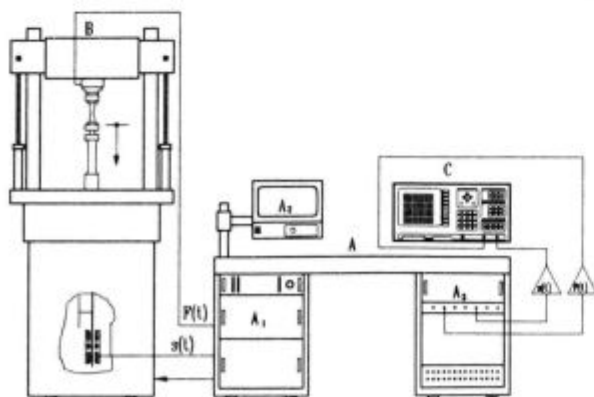
$$\Lambda = W_{dis} / W_s \quad (5)$$

V območju LTV je dušenje lahko določljivo z analitičnimi metodami, če le poznamo amplitude deformacije in sile ter frekvenco obremenjevanja. V praksi je material skoraj vedno obremenjen zunaj področja LTV. To pomeni, da obremenitev začne vplivati na mehanske lastnosti materiala. Tedaj postane vedenje viskoelastičnega materiala nelinearno. Dušilne lastnosti v tem primeru lahko zaenkrat ugotovimo le eksperimentalno z meritvami in numerično integracijo histerezne zanke.

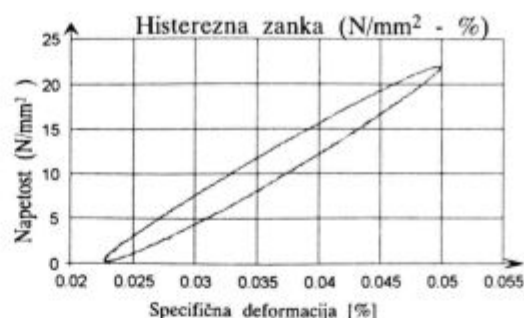
### 3 Opis merilne verige

Eksperimentalno določanje faktorja dušenja z metodo histereze zahteva merilno napravo, ki omogoča digitalno spremljanje obremenitve in odziva materiala. Znotraj posameznega cikla je potrebno hkrati odčitati ustrezno število diskretnih vrednosti izmerjene napetosti in pripadajoče deformacije enoosno obremenjenega preizkušanca. Iz obeh signalov je nato potrebno sestaviti histerezno zanko in v skladu z enačbami (3), (4) in (5) izračunati faktor dušenja. Merilna veriga, ki smo jo sestavili v našem centru, je shematično prikazana na **sliki 4**. Sestavljajo jo naslednje komponente:

- hidravlično orodje za vpetje vzorca
- računalniško vodena dinamična preizkuševalna naprava SCHENCK VHS 56 HYDROPLUS (hitrost obremenjevanja do 20 m/s, maksimalna sila do 25 kN in maksimalna frekvenca obremenjevanja 300Hz)
- digitalni osciloskop in
- računalnik.



**Slika 4:** Shematski prikaz merilne verige  
**Figure 4:** Experimental setup



**Slika 5:** Izmerjena histerezna zanka  
**Figure 5:** Measured hysteresis loop

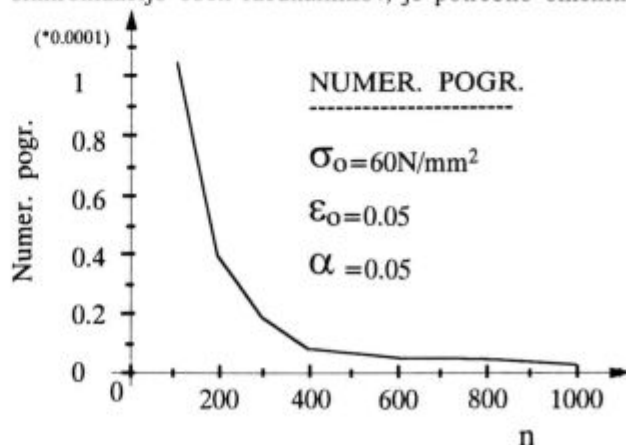
Osrednji element merilne verige predstavlja dinamična preizkuševalna naprava SCHENCK VHS 56, označena z **B**, ki ima vgrajene senzorje in pripadajoče ojačevalnike za merjenje sile in pomika (deformacije). Merilna naprava ima vgrajen lastni procesor (računalnik), ki omogoča "on-line" spremljanje procesa obremenjevanja preizkušanca. Interni računalnik merilne naprave je preko RS232 vmesnika paralelno povezan z "zunanji" računalnikom, (na **sliki 4** ni prikazan) s katerim lahko programiramo internega. Zunanji je poleg tega namenjen spremljanju in analizi izmerjenih vrednosti, ki so najprej shranjene v digitalnem osciloskopu - **C**. Ta je povezan z računalnikom preko vmesnika IEEE488. Oba računalnika delujeta paralelno, kar omogoča izvajanje dinamičnih meritev v praktično poljubnih obremenitvenih razmerah.

Za izvajanje "histereznih meritev" je bil razvit poseben računalniški program<sup>6</sup>.

### 4 Diskusija in sklep

Razvita merilna veriga omogoča sprotno spremljanje dušilnih lastnosti med samim procesom obremenjevanja preizkušanca. Na **sliki 5** je prikazan primer izmerjene histerezne zanke.

Poleg programerskih problemov, ki so bili povezani s sinhronizacijo obeh računalnikov, je potrebno omeniti



**Slika 6:** Numerični pogrešek pri izračunu fazne zakasnitve v odvisnosti od števila diskretnih točk  
**Figure 6:** Numerical error in phase shift calculations as a function of the number of discrete points

problem gostote digitalizacije izmerjenih vrednosti. Število diskretnih točk, s katerimi popišemo posamezni izmerjeni signal in s tem histerezo zanko, vpliva na eni strani na natančnost izračuna disipirane energije, na drugi strani pa na frekvenco, s katero spremljamo spreminjanje notranjega dušenja med procesom obremenjevanja. S povečevanjem števila diskretnih točk se povečuje čas, potreben za analizo, kar avtomatično zmanjša frekvenco, s katero lahko spremljamo histerezne zanke, in s tem spreminjanje notranjega dušenja materiala. Na **sliki 6** je prikazana odvisnost numeričnega pogoška pri ovrednotenju faktorja dušenja od števila diskretnih točk, ki popisujejo histerezo zanko. Iz diagrama je razvidno, da je potrebno število diskretnih točk večje od 1000.

Prekomerno povečevanje števila točk postane nesmiselno zaradi omejene natančnosti digitalizacije. Pri osembitnih digitalnih osciloskopih je napaka digitalizacije približno 0,5%.

Predstavljena merilna veriga omogoča spremljanje notranjega dušenja materialov med samim procesom utrujanja. Namenjena je študiju vpliva velikosti in oblike dinamične obremenitve na mehanske lastnosti viskoelastičnih materialov in razvoju matematičnega modela za napovedovanje trajnosti dinamično obremenjenih polimernih materialov. Omogoča tudi rutinske meritve za določanje dušilnih lastnosti materialov.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> N. W. Tschoegl, *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1989
- <sup>2</sup> D. Nashif, I. G. Jones, J. P. Henderson, *Vibration damping*, John Wiley & Sons, New York, 1985
- <sup>3</sup> P. Brown, *Handbook of Plastics Test Methods*, Longman Scientific & Technical, 1991
- <sup>4</sup> I. Emri, M. Muršič, *Naprava za testiranje izolacijskih lastnosti viskoelastičnih materialov*, zbornik, *Mehanizmi i mašine*, Subotica, 1985
- <sup>5</sup> J. J. Aklonis, W. J. MacKnight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, 2th Edition, John Wiley & Sons, New York, 1983
- <sup>6</sup> M. Brodar, *Ugotavljanje dušilnih lastnosti polimerov*, diplomska naloga, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana, 1995

# Adaptacija viskoelastičnega relaksometra

## Adaptation of Viscoelastic Relaxometer

A. Kralj<sup>1</sup>, I. Emri, Center za eksperimentalno mehaniko, Ljubljana  
N.W. Tschoegl, California Institute of Technology, Pasadena, California

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Mehanske lastnosti polimernih in kompozitnih materialov na njihovi osnovi so zelo odvisne od temperature in tlaka. V prispevku je predstavljena merilna naprava, ki omogoča spremljanje hkratnega vpliva obeh veličin na strižni relaksacijski modul. Predstavljeni so tudi rezultati preliminarnih meritev na vzorcih iz naravne gume.*

*Ključne besede: polimeri, relaksacija, relaksometer*

*Mechanical properties of polymers and polymer based composites are significantly influenced by temperature and pressure. This paper presents an apparatus for simultaneous measurements of shear relaxation modulus under combined influence of pressure and temperature. The results on preliminary measurements on the specimens from natural rubber are also presented.*

*Key words: polymers, relaxation, relaxometer*

### 1 Uvod

Mehanske in druge fizikalne lastnosti materialov na osnovi polimerov se lahko znatno spremenijo s časom, in to lahko resno vpliva na njihove mehanske lastnosti. Časovna odvisnost polimernega materiala je pod močnim vplivom njegove temperature in tlačne obremenitvene zgodovine, ki ji je bil izpostavljen med postopkom izdelave npr. brizganjem, ekstrudiranjem, ipd., še posebej pa ob koncu. To je še posebej značilno za termoplastične smole.

Temperaturno odvisno vedenje polimerov je danes relativno dobro raziskano, malo pa je znanega o vplivu tlaka. Znano je<sup>1-7</sup>, da je v principu učinek naraščajočega tlaka ekvivalenten učinku padajoče temperature. Na **sliki 1** je shematično prikazan vpliv tlaka in temperature na strižni modul polimernega materiala. Povišanje atmosferskega tlaka ima na material podoben učinek kot znižanje temperature.

Pred leti so ta pojav podrobno raziskovali Fillers in Tschoegl<sup>3</sup> ter Moonan in Tschoegl<sup>5</sup>. Njihovo delo je bilo omejeno na elastomerne materiale. Danes tako ni na voljo skoraj nobenih podatkov o vedenju neelastomernih materialov pod vplivom hidrostatičnega tlaka. Znano pa je vendarle, da hitre spremembe tlaka, podobno kot hitre spremembe temperature, zapustijo majhne "zaostale" spremembe volumna, ki jih spremljajo precejšnje spremembe mehanskih in drugih fizikalnih lastnosti materiala (Kovacs<sup>4</sup>, Struik<sup>6</sup>, Sullivan<sup>7</sup>). Ta pojav, ki je znan pod imenom fizikalno staranje, je pri uporabi polimernih materialov v konstrukcijske namene izjemnega pomena.

Nepravilno izbrani tehnološki postopek (recimo preveč hitra sprememba temperature ali tlaka) lahko pozneje med eksploatacijo povzroči nezaželeno krivljenje izdelka, razpoke in celo njegovo porušitev.

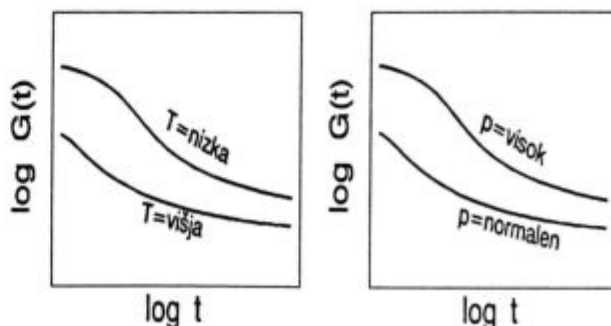
Zanimivo je, da pride do teh pojavov tudi, če izdelek ni mehansko obremenjen.

V prispevku je predstavljena merilna naprava za analizo hkratnega vpliva temperature in tlaka na mehanske lastnosti konstrukcijskih polimerov, ki ga bomo v nadaljevanju imenovali *relaksometer*. Ta nam bo omogočal tudi simulacijo temperaturno-tlačnih razmer, ki se pojavijo v fazi predelave polimernih materialov in s tem njihovo optimizacijo. Projekt predstavlja nadaljevanje raziskav, ki jih je eden izmed avtorjev (N. W. Tschoegl<sup>1</sup>) izvajal na elastomernih materialih.

### 2 Relaksometer

Pri razvoju relaksometra nam je za osnovo rabila naprava, ki jo je pred leti razvil eden izmed avtorjev prispevka<sup>1</sup>. Naprava je sestavljena iz treh komponent: a) visokotlačne posode s sistemom za ustvarjanje tlaka, b) izotermalne komore in c) mehanizma za merjenje strižnega modula relaksacije  $G(t)$ .

$G(t)$  se izkaže kot najprimernejša materialna funkcija za analizo vpliva tlaka in temperature na mehanske lastnosti polimernih materialov. Izračunamo jo namreč iz



**Slika 1:** Vpliv temperature in tlaka na strižni modul  $G(t)$  polimernega materiala

**Figure 1:** Temperature and pressure influence on the shear relaxation modulus  $G(t)$  of a polymeric material

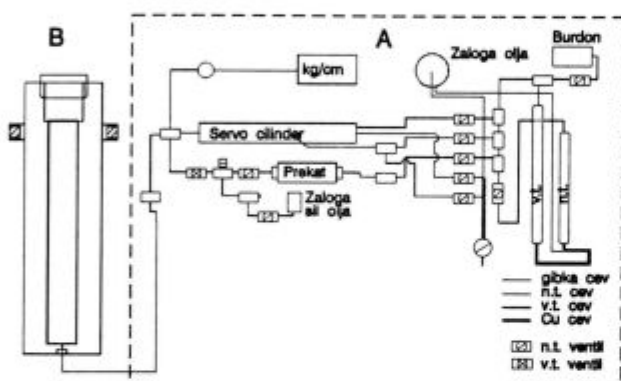
<sup>1</sup> Aleš KRALJ, dipl.inž.stroj.  
Center za eksperimentalno mehaniko  
1000 Ljubljana, Cesta na Brdo 49

odziva materiala na koračno spremembo strižne obremenitve, ki v območju majhnih (teoretično infinitezimalnih) obremenitev ne povzroči spremembe volumna, ki bi v nasprotnem primeru lahko interferirala s spremembo volumna, ki jo povzročita tlak in temperatura.

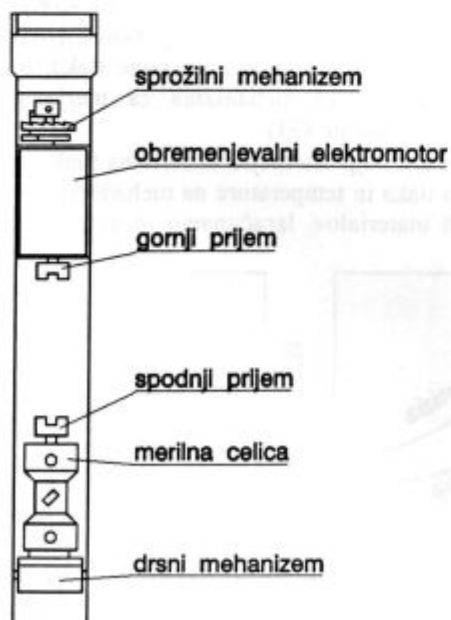
### 2.1 Sistem za ustvarjanje tlaka

Sistem za ustvarjanje tlaka je shematično prikazan na **sliki 2**.

Sestavljajo ga visokotlačna posoda **B** in sistem za ustvarjanje tlaka **A**. Podrobni opis obeh delov je predstavljen v posebnem poročilu<sup>8</sup>. Visokotlačna posoda je dimenzionirana do 1000 MPa. Za ustvarjanje tlaka je uporabljeno silikonsko olje, katerega viskoznost se pri teh pritiskih bistveno ne spremeni. Zelo pomembno je tudi, da olje pri teh tlakih ne penetrira v preizkušaneec.



**Slika 2:** Visokotlačna posoda - **B** s sistemom za ustvarjanje tlaka - **A**  
**Figure 2:** Pressure chamber **B**, with the system for pressurization **A**



**Slika 3:** Naprava za merjenje strižnega modula relaksacije  $G(t)$   
**Figure 3:** Apparatus for measuring shear relaxation modulus  $G(t)$

### 2.2 Naprava za merjenje strižnega modula relaksacije $G(t)$

Preizkušaneec je vstavljen v posebno napravo, ki omogoča njegovo koračno obremenitev v obliki deformacije in spremljanje spreminjanja torzijskega momenta. Naprava, ki je shematično prikazana na **sliki 3**, je med meritvijo skupaj s preizkušancem nameščena v visokotlačni posodi. Obremenitev preizkušaneca izvedemo s sprožilnim mehanizmom in enosmernim elektromotorjem. Sprožilni mehanizem je vrsta poševnih zob, v katere se zatakne zatič in tako po izklopu obremenitvenega elektromotorja zagotovi trajni zasuk vzorca. Na zobeh je mogoče mehansko omejiti zasuk na poljubnega od petih možnih kotov med 2 in 15°.

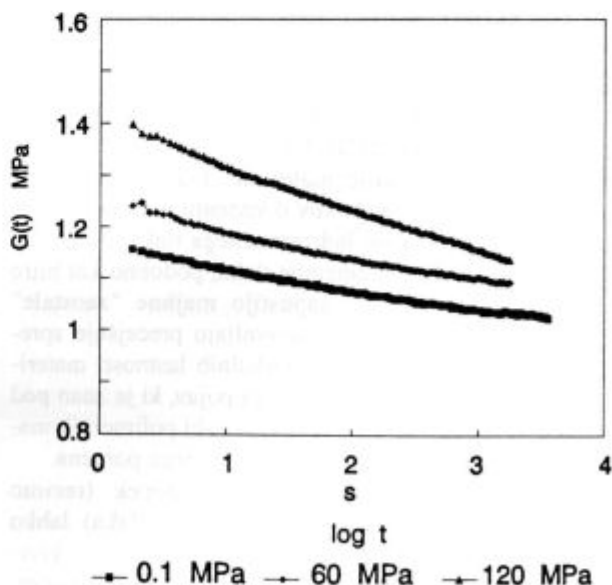
Spreminjanje torzijskega momenta v odvisnosti od časa zaznava merilna celica, ki je na spodnjem delu naprave. Razbremenitev preizkušaneca lahko izvedemo s pomočjo odbojnega magnetnega polja, ki dvigne permanentni magnet pritrjen na zatič in ga tako izvleče iz zoba. Tako lahko z vzvratnim delovanjem motorja postavimo zasuk vzorca v izhodišče. To nam omogoča, da napravo resetiramo brez odpiranja tlačne posode.

### 2.3 Izotermalna komora

Tretji del merilne naprave predstavlja termostatisirana kopel, v katero je potopljena celotna tlačna posoda. Izotermalna komora je zaenkrat v razvoju. Komora bo zagotavljala konstantno temperaturo v območju od -40 do +120°C z natančnostjo 0,01°C.

## 3 Preliminarne meritve

Merilno napravo smo preizkusili z meritvijo na vzorcu iz naravne gume pri sobni temperaturi (24°C).



**Slika 4:** Preliminarna meritve  $G(t)$  vzorca iz naravne gume izmer:  $\phi$  10,4 x 58 mm  
**Figure 4:** Preliminary measurement of  $G(t)$  on a natural rubber sample with dimensions:  $\phi$  10,4 x 58 mm

Na **sliki 4** so prikazani rezultati meritev pod tlaki (od spodaj navzgor):  $p=p_{atm}$ ,  $p=60$  MPa in  $p=120$  MPa. Vsaka izmerjena vrednost predstavlja povprečje 100 odčitkov znotraj desetinke sekunde (frekvenca odčitavanja je bila torej 1kHz). Prikazani rezultati jasno prikazujejo analogijo med vplivom tlaka in temperature na mehansko vedenje polimernih materialov. Višji tlaki imajo podoben učinek kot znižanje temperature, t.j., strižni modul materiala se poveča. Vse tri krivulje, prikazane na **sliki 4** prikazujejo v bistvu različne odseke sumarne relaksacijske krivulje.

#### 4 Diskusija in sklep

Merilna naprava zaenkrat omogoča meritve do 200 MPa. Pri višjih tlakih se je pojavil problem tesnjenja na zamenljivem tesnilu, skozi katerega so iz visokotlačne posode speljani električni kabli, ki povezujejo merilnik torzijskega momenta z ojačevalnikom in računalnikom. Za doseganje višjih tlakov bo ta del potrebno rekonstruirati. Manjši problemi so se pojavili tudi pri vpenjanju vzorcev, kar je bilo uspešno rešeno z novo konstrukcijo vpenjal.

V naslednji fazi bo naprava dopolnjena z izotermalno komoro, kar bo omogočilo študij hkratnega vpliva temperature in povišanega tlaka. Poleg osnovnih raziskav na področju matematičnega modeliranja napetostno-deformacijskih zvez v nelinearnem področju so take meritve potrebne tudi za optimizacijo tehnoloških postopkov brizganja in ekstruzije.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup>N. W. Tschoegl, The Effect of Pressure on Mechanical Properties of Polymers - *Final Report - Part 1*, 1984
- <sup>2</sup>J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, New York, John Wiley, 1980
- <sup>3</sup>R. W. Fillers & N. W. Tschoegl, The effect of pressure on the mechanical properties of polymers, *Trans. Soc. Rheol.*, 1977, 21, 51-100
- <sup>4</sup>A. J. Kovacs, Transition vitreuse dans les polymeres amorphes. Etude phenomenologique. *Adv. Polymer Science*, 1964, 3, 394-507
- <sup>5</sup>W. K. Moonan & N. W. Tschoegl, The effect of pressure on the mechanical properties of polymers. *Macromolecules*, 1983, 16, 55
- <sup>6</sup>L. C. E. Struik, *Physical aging in amorphous polymers and other materials*, Elsevier Amsterdam, 1978
- <sup>7</sup>J. L. Sullivan, Creep and physical aging of composites, *Comp. Sci. Tech.*, 1990, 39, 207-232
- <sup>8</sup>A. Kralj, Zbiranje podatkov iz relaksometra, Center za eksperimentalno mehaniko, TR-8-95, Ljubljana, 1995



# Vpliv vrste pospeševalca na lastnosti bromiranega epoksidnega preprega in laminata

## Influence of the Type of Accelerator on the Properties of Brominated Epoxy Prepreg and Laminate

F. Barborič<sup>1</sup>, Donit Tesniti, Medvode  
M. Žigon, Kemijski inštitut, Ljubljana  
F. Rovan, Donit Laminati, Medvode

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Pri standardnem impregnacijskem sistemu, sestavljenem iz bromirane epoksidne smole in dicianodoamida kot zamreževalca, smo študirali vpliv vrste pospeševalca na reaktivnost preprega in na stopnjo zamreženosti epoksidne smole v laminatu. Smolni sistem v prepregu oz. laminatu smo opredelili z izključitveno kromatografijo (SEC), tekočinsko kromatografijo (HPLC), Fourier-transformirano infrardečo (FTIR) spektroskopijo, termomehansko analizo (TMA) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) ter evalvirali vpliv dveh pospeševalcev, benzil-N,N-dimetilamina in 2-metilimidazola na zamreževanje epoksidne smole z dicianodiamidom.

Ključne besede: prepreg, laminat, bromirana epoksidna smola, zamreževanje, SEC, HPLC, FTIR, TMA, DSC

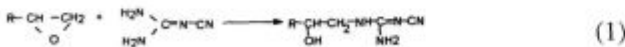
The influence of the type of accelerator on prepreg reactivity and on the degree of cross-linking of epoxy resin in laminate was studied with a standard impregnation system including a brominated epoxy resin and dicyandiamide as a cross-linking agent. On the base of the characterisation of resin's system in prepreg and laminate by size exclusion chromatography (SEC), liquid chromatography (HPLC), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermomechanical analysis (TMA) and by differential scanning calorimetry (DSC), the influence of two accelerators, benzyl-N,N-dimethylamine and 2-methylimidazole on the cross-linking of epoxy resin with dicyandiamide was evaluated.

Key words: prepreg, laminate, brominated epoxy resin, cross-linking, SEC, HPLC, FTIR, TMA, DSC

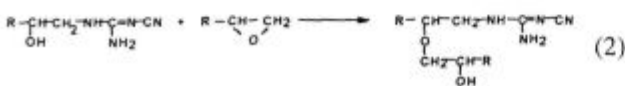
### 1 Uvod

Pri izdelavi preprega med procesom impregnacije delno reagira smolna matrica do t.i. "B-stanja", v katerem je vezivo v trdnem stanju, vendar topno in taljivo. Z nadaljnjo predelavo preprega med procesom stiskanja pri visokih temperaturah poteče zamreževanje do končne stopnje. Laminati morajo ustrezati definiranim tehničnim zahtevam mednarodnih standardov, zato njihova izdelava zahteva natančno selekcijo meril in obvladovanje tehnoloških parametrov. Potek zamreževanja epoksidnih smol z dicianodiamidom je odvisen predvsem od vrste pospeševalca, temperature, molskih razmerij reaktantov in od uporabljenega topila. Reakcijski mehanizem postane ob velikem številu spremenljivk kompleksen in je še danes predmet intenzivnih raziskav<sup>1-3</sup>.

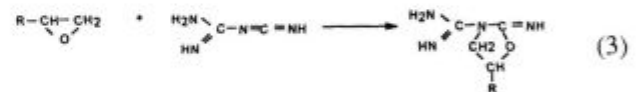
Nesporno je, da je glavna reakcija epoksidne smole z dicianodiamidom (DICY) adicija amino skupin DICY na epoksidno skupino



in zaetrenje sekundarne -OH skupine



Nekateri avtorji navajajo tudi reakcijo cikloadicije v oksazolidine



in reakcijo karbodiimida tautomerne oblike DICY pri višjih temperaturah v spojine, ki vsebujejo >C=O in >C=N- skupine<sup>4</sup>. Prispevek različnih pospeševalcev pri poteku reakcij naj bi bil omejen zgolj na povečanje reakcijske hitrosti, vendar pa so raziskave pokazale, da vrsta pospeševalca vpliva tudi na potek reakcij, npr. pri povečani vsebnosti benzil-N,N-dimetilamina (BDMA) nastaja več oligomernih etrskih struktur kot pri drugih pospeševalcih.

V našem delu predstavljamo študij vpliva vrste pospeševalca na lastnosti preprega in laminata. Za primerljivost in uporabnost rezultatov smo v skladu s tehnološkimi parametri, ki omogočajo izdelavo industrijskih laminatov za tiskana vezja, ki ustrezajo ISO standardom, delež pospeševalcev BDMA in 2-metilimidazola (2MI) prilagodili enaki začetni reaktivnosti impregnacijske mešanice (enak čas želiranja).

## 2 Eksperimentalno delo

### 2.1 Impregnacija in stiskanje

Za pripravo impregnacijske mešanice smo uporabili komercialno dostopno bromirano epoksidno smolo (epoksidni ekvivalent 440 g/mol, vsebnost broma 18,5%,

<sup>1</sup> F. Barborič, dipl.inž.kem.  
Donit Tesniti, d.o.o.  
1215 Medvode, C.kom.Staneta 38

vsebnost suhe snovi 80%), stekleno tkanino (gramatura 200 g/m<sup>2</sup>), BDMA, 2MI in 10%-no raztopino DICY v metilglikolu, metilglikol in aceton tehnične kakovosti. Impregnacijska mešanica 1: 2,8% DICY in 0,07% 2MI; impregnacijska mešanica 2: 3,0% DICY in 0,194% BDMA, izraženo na maso smole.

Impregnacija je potekala v industrijskem obsegu na vertikalnem impregnacijskem stroju Caratsch, stiskanje pa v laboratorijski stiskalnici (tlak = 40 - 42 bar, temperaturni program stiskanja: 4 min do 117°C, 25 min pri 117°C, 10 min do 175°C, 60 min pri 175°C, hlajenje 3 ure od 175°C do 45°C, uporabljeni so bili štirje listi preprega z 42,5% smole). Vzorce prepregov smo med analizami hranili v hladilniku pri 3°C.

## 2.2 Analize smole in prepregov

*Talilna viskoznost:* talilni viskozimeter Eprecht, konus  $\alpha = 2^\circ$ , temperatura = 170°C

*Čas želiranja s TMA:* termomehanski analizator Mettler, modul TMA 40

*Spremljanje procesa mehčanja in taljenja s TMA:* termomehanski analizator Mettler, modul TMA 40

*Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC):* diferenčni dinamični kalorimeter Perkin Elmer DSC 7

- spremljanje reakcije: temperaturno območje 20-270°C, hitrost segrevanja 10°C/min

- določanje  $T_g$  zamrežene smole: temperaturno območje 20-160°C, hitrost segrevanja 20°C/min

*Izključitvena kromatografija (SEC):* tekočinski kromatograf HP1090, DAD detekcija, 6 PL kolon (PLgel 10  $\mu$ m mixed, PLgel 5  $\mu$ m mixed, 2 x PLgel 5  $\mu$ m z nominalno velikostjo por 10 nm in 2 x PLgel 5  $\mu$ m z nominalno velikostjo por 5 nm), eluent tetrahidrofurano s pretokom 0,75 ml/min pri temperaturi 40°C; vzorci: 0,1% raztopina v tetrahidrofurano, kalibracija s polistirenskimi standardi

*Epoksidni ekvivalent:* titrimetrično po DIN 16945

*Tekočinska kromatografija (HPLC):* tekočinski kromatograf HP 1090, DAD detekcija, kolona Hypersil ODS 5  $\mu$ m, 200 x 4,6 mm, eluent THF : voda=40 : 60 do 100% v 75 min, pretok = 1 ml/min; vzorci: 0,1% raztopina v tetrahidrofurano

*Določanje vsebnosti DICY s HPLC:* tekočinski kromatograf HP 1090, DAD detekcija, kolona Hypersil ODS 5  $\mu$ m, 200 x 4,6 mm, eluent metanol : voda 70 : 30, pretok = 1 ml/min; vzorci: pripravljene s solventno ekstrakcijo DICY z metanolom iz 0,1% raztopine smole v

tetrahidrofurano, metoda eksterne standardizacije (ESTD)

*FTIR spektroskopija:* FTIR spektrometer Bio-Rad FTS 60, vzorci KBr tablete ali film iz raztopine, število posnetkov = 32, ločljivost = 2 cm<sup>-1</sup>

## 2.3 Analize laminatov

*FTIR spektroskopija:* FTIR spektrometer Bio-Rad FTS 60, abrazija vzorca in KBr tableta, število posnetkov = 32, ločljivost = 2 cm<sup>-1</sup>

*Določanje temperature steklastega prehoda ( $T_g$ ):* predlog IEC publikacije 249, poglavje 4.5.2; termomehanski analizator, modul TMA 40: temperaturno območje 25-200°C, hitrost segrevanja 10°C/min

*Določanje izcedka:* odrez izcedka in določanje deleža, izraženega na celokupno maso laminata, s tehtanjem; analitska tehtnica Mettler PC 2000

*Določanje površinske upornosti:* metoda IEC 249-1-2.2

*Določanje električne jakosti:* metoda IEC 249-1-2.8

*Določanje vodovpojnosti:* metoda IEC 249-1-4.4

## 3 Rezultati in diskusija

Iz rezultatov testiranja reaktivnosti smolnega sistema (Tabela 1) so razvidne precejšnje razlike v talilni viskoznosti, kljub majhnim razlikam v časih želiranja. Vpliv vrste pospeševalca se torej kaže v izraziti spremembi kemoreoloških karakteristik smolnega sistema.

Razlike v začetku in poteku mehčanja med vzorcema, ki jih podajamo v Tabeli 2, so značilne za različno stopnjo polimerizacije polimernega veziva<sup>5</sup>. Rezultati steklastega prehoda  $T_{g1}$ , določeni z DSC, kažejo podobno relacijo. Na osnovi nižje entalpije zamreževanja bromirane epoksidne smole pri vzorcu preprega FR-4 (BDMA) in dejstva, da se  $T_r$ ,  $T_z$  in  $T_{g2}$ , med vzorcema ne razlikujejo bistveno, lahko sklepamo, da je pri izdelavi preprega obseg reakcije z BDMA večji kot z 2MI. DSC krivulja preprega FR-4 (BDMA) kaže tudi bolj razpotegnjen bimodalni eksotermni vrh, ki nakazuje kombinacijo različnih reakcijskih mehanizmov zamreževanja.

Primerjava rezultatov SEC za vzorce bromirane epoksidne smole in delno zamrežene smole prepregov (tabela 3, slika 2) potrjuje ugotovitve na podlagi določanja reaktivnosti in termičnih karakteristik. Delež D<sub>0</sub>T<sub>0</sub>BEpEp oz. DGEBA, ki med impregnacijo reagira z DICY, je pri prepregu FR-4 (BDMA) nižji kot pri

**Tabela 1:** Reaktivnost impregnacijskih mešanic in prepregov

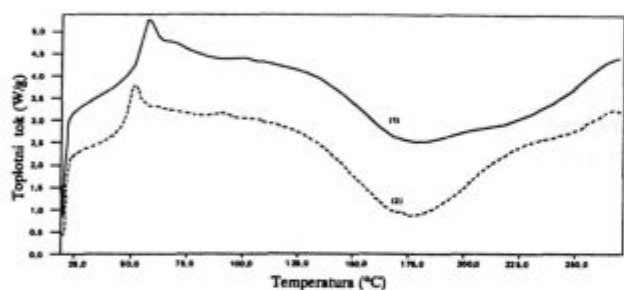
**Table 1:** Reactivity of impregnation mixtures and prepregs

	Impregnacijska mešanica z 2MI		Impregnacijska mešanica z BDMA		Prepreg FR-4 (2MI)	Prepreg FR-4 (BDMA)
	po 1 h	po 24 h	po 1 h	po 24 h		
Čas želiranja (170°C), s	263	258	258	228	141	133
Čas želiranja (170°C)-TMA, s	/	/	/	/	328	301
Talilna viskoznost, mPas	/	/	/	/	94720	163840



**Tabela 2:** Termične karakteristike prepregov  
**Table 2:** Thermal characteristics of prepregs

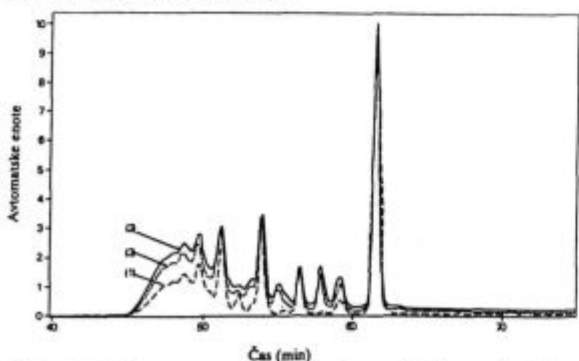
	Prepreg FR-4 (2MI)	Prepreg FR-4 (BDMA)
Začetek mehčanja, °C	59	63
"Onset" temperatura mehčanja, °C	65,8	73,4
"Endset" temperatura mehčanja, °C	82,6	93,9
Sredina intervala mehčanja, °C	74,2	83,7
Temperatura steklastega prehoda delno zamržene smole $T_{g1}$ , °C	48,2	54,7
Začetek reakcije $T_1$ , °C	90,5	98,3
Temperatura pri maksimumu reakcije $T_r$ , °C	177,8	179,3
Konec reakcije $T_z$ , °C	268,2	269,8
Entalpija zamreževanja $\Delta H$ , J/g	103,7	81,5
Aktivacijska energija zamreževanja $E_a$ , kJ/mol	78,4	51,5
Red reakcije $n$	1,92	1,26
Temperatura steklastega prehoda zamržene smole $T_{g2}$ , °C	129,6	127,9



**Slika 1:** DSC krivulje zamreževanja prepregov: (1) FR4 (BDMA) in (2) FR4 (2MI)

**Figure 1:** DSC curves of the cross-linking of prepregs: (1) FR4 (BDMA) and (2) FR4 (2MI)

prepregu FR-4 (2MI). Visoka ločljivost uporabljenega seta kolon nam omogoča, da registriramo pojav novih vrhov pri časih eluiranja 57, 9, 55,0 in 53,3 min, ki jih pripisujemo adicijskim produktom DGEBA in DICY v začetni fazi zamreževanja.



**Slika 2:** SEC kromatogrami: (1) izhodna epoksidna smola, (2) prepreg FR4 (BDMA) in (3) prepreg FR4 (2MI)

**Figure 2:** SEC chromatograms: (1) initial epoxy resin, (2) prepreg FR4 (BDMA) and (3) prepreg FR4 (2MI)

**Tabela 3:** Strukturna analiza smole in prepregov  
**Table 3:** Structural analysis of resin and prepregs

	Izhodna epoksidna smola	Prepreg FR-4 (2MI)	Prepreg FR-4 (BDMA)
SEC, relativne ploščine vrhov, %			
$M_n$	665	737	761
$M_w$	1412	1507	1559
$D = M_w/M_n$	2,124	2,043	2,048
$D_0T_0BEpEp$	33,87	24,12	20,95
$D_1T_0BEpEp$	5,15	3,53	3,58
$D_1T_1BEpEp$	11,74+x	9,23+x	8,54+x
$D_2T_1CEpOH$	2,48+x	2,14+x	2,13+x
$D_2T_2BEpEp$	9,73+x	11,45+x	11,52+x
$D_3T_3BEpEp$	11,07+x	12,19+x	12,10+x
$D_4T_4BEpEp$	8,73+x	9,61+x	9,54+x
Drugi oligomeri $D_nT_mB(C)R_1R_2$	17,23	27,73	31,64
Epoksidni ekvivalent, g/mol	440	764	879
Vsebnost DICY, %	/	0,36	0,30
HPLC, relativne ploščine vrhov, %			
$D_0T_0BEpEp$	37,05	31,78	29,83
$D_1T_0BEpEp$	5,70	3,95	3,89
$D_1T_1BEpEp$	10,94	10,08	9,81
$D_2T_1CEpOH$	2,25	1,80	1,79
$D_2T_2BEpEp$	8,15	7,48	6,38
$D_3T_2CEpOH$	2,46	2,23	2,25
$D_3T_3BEpEp$	5,45	5,20	4,68
$D_4T_3CEpOH$	1,79	1,62	1,51
$D_4T_4BEpEp$	3,53	2,91	2,43
$D_5T_4CEpOH$	1,36	1,06	1,03
$D_5T_5BEpEp$	2,01	1,65	1,45
$D_6T_6BEpEp$	1,09	0,93	0,83
$D_7T_7BEpEp$	1,01	0,82	0,66
Drugi oligomeri $D_nT_mB(C)R_1R_2$	17,21	28,49	33,01

Legenda oznak:

$M_n$  = številčno povprečje molske mase

$M_w$  = utežno povprečje molske mase

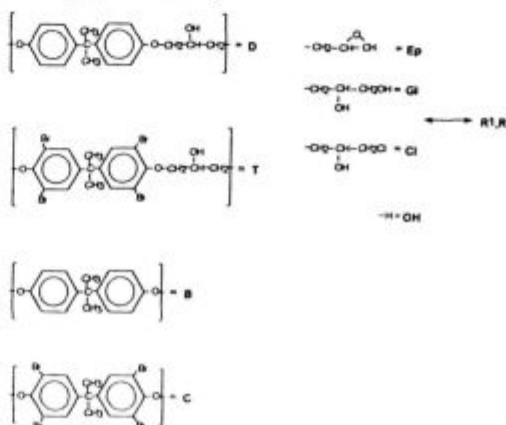
$D = M_w/M_n$  = indeks polidisperznosti

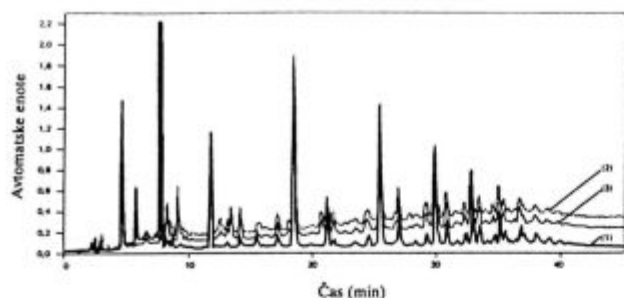
$x$  = prispevek nerazdvojenih komponent

$D_nT_mB(C)R_1R_2$  = oznaka komponente

$n$  = stopnja kondenzacije D

$m$  = stopnja kondenzacije T





**Slika 3:** HPLC kromatogrami: (1) izhodna epoksidna smola, (2) prepreg FR4 (BDMA) in (3) prepreg FR4 (2MI)

**Figure 3:** HPLC chromatograms: (1) initial epoxy resin, (2) prepreg FR4 (BDMA) and (3) prepreg FR4 (2MI)

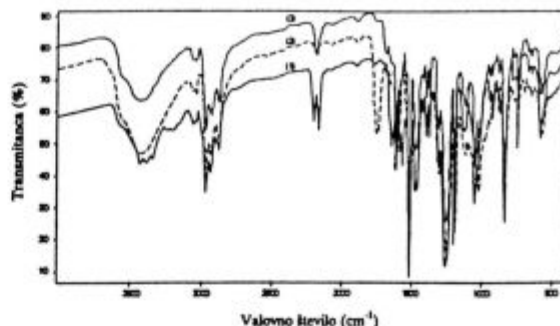
Na osnovi literarnih podatkov<sup>6</sup> in analize modelnih epoksidnih smol s HPLC smo asignirali nekatere signale v HPLC kromatogramih smole in smolnega sistema v prepregih (**tabela 3**, **slika 3**). Veliko število signalov kaže na kompleksnost poteka zamreževanja in na tvorbo komponent z različno funkcionalnostjo končnih skupin, kar so potrdile tudi raziskave z MALDI-MS in s kromatografijo pod kritičnimi pogoji (liquid chromatography under critical conditions - LCCC)<sup>7</sup>.

FTIR spektri iz prepregov izločene smole se med seboj bistveno ne razlikujejo. Značilni dublet  $-C\equiv N$  skupine pri 2195 in 2159  $cm^{-1}$ , ki pripada DICY, se med procesom impregnacije transformira v singlet, ki ga pripisujemo nitrilni skupini adicijskega produkta epoksid-DICY (reakcija 1) ali produkta, ki nastane pri eterifikaciji sekundarne  $-OH$  skupine (reakcija 2). Značilno je, da tudi pri laminatu, ko naj bi bila smola popolnoma zamrežena, v spektru še vedno zaznamo singlet pri 2178  $cm^{-1}$  (**slika 4**), kar se ujema z literarnimi podatki, da se med zamreževanjem pojavljajo produkti, ki niso sposobni tvoriti tautomerne karboimidne strukture<sup>4</sup>.

Razlike v reaktivnosti smolne matrice in razlike v termičnih karakteristikah in strukturi se najbolj značilno izražajo na končnem produktu - laminatu (**tabela 4**). Pri laminatu, ki je bil izdelan iz smolnega sistema z BDMA, opazimo bistveno nižjo stopnjo zamreženosti (nižji  $T_g$ ) in manjši izcedek, ki pa se lahko spremeni tudi v nezalost površine laminata, ki vodi v odstopanje od predpisane tolerance debeline.

**Tabela 4:** Analiza laminatov  
**Table 4:** Analysis of laminates

	Laminat FR-4 (2MI)	Laminat FR-4 (BDMA)
Temperatura steklastega prehoda $T_g$ , °C	118,1	113,1
Površinska upornost, $\Omega$	$4,85 \cdot 10^{13}$	$19,1 \cdot 10^{13}$
Prebojna napetost, kV	18 (2 s)	18 (2 s)
Vodovpojnost, mg	3,7	3,9
Izcedek, %	13,02	9,04



**Slika 4:** FTIR spektri: (1) impregnacijska mešanica, (2) laminat FR4 (BDMA) in (3) prepreg FR4 (BDMA)

**Figure 4:** FTIR spectra: (1) impregnation mixture, (2) laminate FR4 (BDMA) and (3) prepreg FR4 (BDMA)

#### 4 Sklepi

Študirali smo vpliv vrste pospeševalca na porazdelitev in povprečja molskih mas ter na reaktivnost bromirane epoksidne smole v prepregu in na zamreženost epoksidne smole v laminatu. Metode, ki smo jih uporabili, kažejo dobre medsebojne korelacije in so primerne za spremljanje poteka zamreževanja med industrijsko izdelavo laminatov za elektrotehnične namene. Na osnovi karakterizacije s kromatografijo, spektroskopijo in termičnimi analizami smo ugotovili, da s pospeševalcem BDMA v prvi fazi zamreževanja (izdelava preprega) dosežemo višjo stopnjo zamreženja kot z 2MI, kar se ujema z literarnimi podatki<sup>4</sup>. S tehničnega vidika pa uporaba 2MI pri izdelavi industrijskih laminatov za elektrotehnične namene omogoča lažje kontroliranje procesa impregnacije, še posebej zato, ker ni potrebno, tako kot pri BDMA, dolgotrajno čakanje na ustalitev reaktivnosti impregnacijske mešanice.

#### 5 Zahvala

Prispevek je del razvojnega projekta Razvoj in verifikacija kompozitov za uporabo v elektrotehnik, ki ga financirata Donit Laminati, d.o.o. in Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, za kar se jima zahvaljujemo.

#### 6 Literatura

- <sup>1</sup> M. Oprešnik, A. Šebenik, M. Žigon, U. Osredkar, *Vestn. Slov. Kem. Drus.*, 39, 1992, 33-46
- <sup>2</sup> A. Pfitzmann, A. Fischer, K. Fryauf, M. Fedtke, *Polym. Bull.*, 27, 1992, 557-564
- <sup>3</sup> M. Oprešnik, A. Šebenik, *Vestn. Slov. Kem. Drus.*, 38, 1991, 507-520
- <sup>4</sup> A. Pfitzmann, K. Schlothauer, M. Fedtke, *Polym. Bull.*, 27, 1991, 59-66
- <sup>5</sup> C. A. Smith, *Circuit World*, 12, 1985, 29-33
- <sup>6</sup> J. Schillgalies, M. Martin, *Epoxidharzsystem für Elektrotechnik und Mikroelektronik, 1. Tagung über Polymere für die Elektrotechnik/Elektronik*, 24-26 september 1985, Berlin
- <sup>7</sup> H. Pasch, R. Ünvericht, M. Resch, *Angew. Makromol. Chem.*, 212, 1993, 191-200

# Abrazijsko in erozijsko preskušanje polimernih materialov

## Abrasion and Erosion Testing of Polymers

J. Indof<sup>1</sup>, V. Ivušić, D. Indof; FSB, Zagreb, Hrvatska  
A. Bejuk; Trgometal, Zagreb, Hrvatska

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Pri raziskovanju polimernih materialov (npr. liti poliamid, ekstrudirani poliamid, ultravisokomolekulni polietilen) se uporabljajo običajne metode preskušanja na abrazijsko in erozijsko obrabo (npr. ASTM D 65-80). Analizirana je bila povezava mehanizmov obrabe pri prevladujoči abrazijski oziroma erozijski, korelacija z nekaterimi mehanskimi lastnostmi ter raziskana možnost razvrščanja preskušanih materialov z ozirom na odpornost proti obrabi pri dominantnih mehanizmi obrabe, tj. abrazijski in erozijski. Navedena je tudi vrsta primerov uporabe polimernih materialov v takih razmerah.

*Ključne besede:* polimerni materiali, poliamidi, polietilen, obraba, abrazijska obraba, erozijska obraba

Usual methods (such as ASTM G 65-80) were applied in wear resistance testing of several polymeric materials (e.g. cast nylon, extruded nylon and ultra high molecular polyethylene). Interaction of wear mechanisms in fighting abrasion and erosion wear, as well as their correlation with some mechanical properties were analysed. The possibility of ranking tested materials regarding their abrasion and erosion resistance was considered. Also, a number of application examples is listed.

*Key words:* polymeric materials, polyamides, polyethylene, wear, abrasion wear

### 1 Uvod

Polimere kakor tudi kompozite na osnovi polimerov vse pogosteje srečujemo kot konstrukcijske materiale. Ker so pri uporabi ti materiali pogosto izpostavljeni eroziji in abrazijski, jih je smiselno preskušati v razmerah, ko so prevladujoči mehanizmi abrazijske oziroma erozijske obrabe. Za preskušanje smo izbrali nekatere konstrukcijske plastomere in njihove kompozite (tabela 1).

**Tabela 1:** Pregled preskušanih materialov  
**Table 1:** Review of materials included in the research

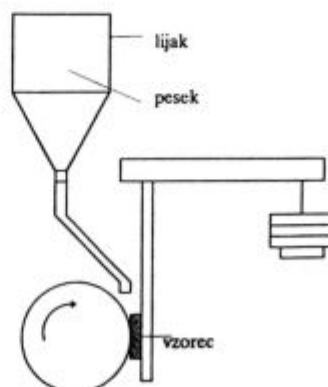
Naziv/opis	Kratice	Opomba
poliamid 6	PA6	ekstrudirani poliamid
ultravisokomolekulni polietilen	PE-UHMW	-
politetrafluoretilen	PTFE	(TEFLON)
polimetilmetakrilat	PMMA	-
poliuretanski elastomer	PUE	-
liti poliamid 6	PO6G	
liti kopolimer poliamidov 6 in 12	PA6/12G	
liti poliamid 6 z dodatkom olja	PA6G OIL	liti poliamid in njegovi kompoziti
liti poliamid z dodatkom grafita	PA6G Gf	
liti poliamid 6 s steklenimi vlakni	PA6G Gv	

Kratice so podane v skladu z mednarodnimi standardi (ki so pojasnjeni v <sup>1</sup>) oziroma so vzete iz publikacije proizvajalca preskušanih litih poliamidov<sup>2</sup>.

Izbrali smo metode preskušanja, primerne za delo v laboratoriju. Za študij abrazijske obrabe smo uporabili metodo po standardu ASTM D 65-80<sup>3</sup> (slika 1), za erozijsko preskušanje pa modificirano metodo, podobno standardu (slika 2).

Postopek pri abrazijski obrabi je tak, da med vzorec (polimerni material) in gumijasto kolo vnašamo kremenov pesek. Pri metodi po standardu ASTM D 65-80 abradiramo epruveto dimenzij 12x24x72 mm s peskom točno določenih lastnosti (glej standard). Pesek dovajamo med preskušane in kolo, ki je obloženo z gumo.

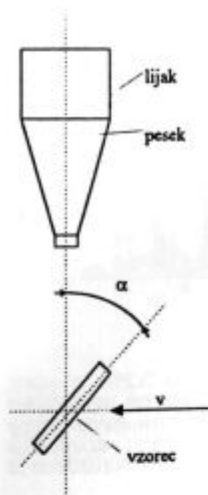
Pri metodi za erozijsko preskušanje smo uporabljali preskušance dimenzij 20x20x20 mm, ki se nahajajo na vrtljivi gredi in ob tem zadevajo pesek, ki prosto pada iz lijaka. Kot zadevanja peska, tj. abrazijskih delcev, se lahko spreminja od 0 do 90 stopinj.



kolo, obloženo z gumo

**Slika 1:** Naprava za abrazijsko preskušanje  
**Figure 1:** Equipment for abrasion wear resistance testing

<sup>1</sup> Dr. sc. Janez INDOF, dipl.inž.stroj.  
Fakultet strojarstva i brodogradnje  
Zagreb, Hrvatska



Slika 2: Naprava za erozijsko preskušanje  
Figure 2: Equipment for erosion resistance testing

Drugi podatki o metodah in izvajanju preskušanja so podani v literaturi <sup>3</sup> in <sup>4</sup>.

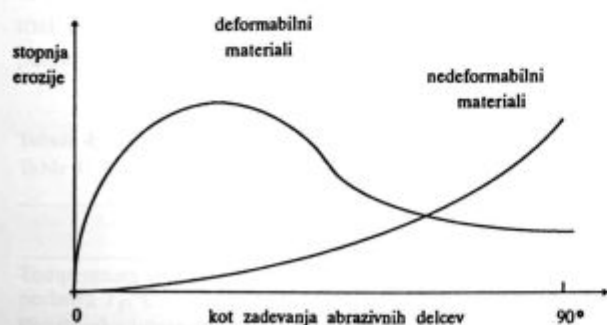
## 2 Abrazija in erozija polimernih materialov

Mehanizmi obrabe se pokažejo pri trenju in jih opazimo na površini, ki je obrabljena, in na delcih, ki nastajajo pri tem (sledovi obrabe na površini, velikost in oblika delcev in temu podobno).

V <sup>6</sup> je podana klasifikacija obrabe materialov. Številni notranji in zunanji dejavniki vplivajo na potek in intenzivnost obrabe materiala. Glavni dejavniki pri abraziji in eroziji so naslednji.

Abrazija nastane pri neposrednem delovanju trdih delcev oziroma neravnin površine, t.j. delcev, ki se pod obremenitvijo gibljejo vzdolž površine trdega telesa (vzorca). To obliko obrabe lahko smatramo kot mikro-rezanje trdega telesa z gibajočimi se delci. Parametra, ki vplivata na intenzivnost take abrazivne obrabe, sta obremenitev in hitrost.

Na intenzivnost erozije med drugim vpliva kot, pod katerim abrazivni delci zadevajo ob površino vzorca, njihova energija in oblika delcev. Ta kot vpliva pri duktilnih materialih drugače kot pri krhkih (slika 3)<sup>7</sup>.



Slika 3: Vpliv kota zadevanja abrazivnih delcev<sup>7</sup>  
Figure 3: Degree of erosion compared to the angle of falling of abrasive particles

Upoštevati je tudi treba vpliv temperature in okolja, kar je z ozirom na strukturo polimernih materialov posebno pomembno.

## 3 Rezultati preskusov

Rezultati preskusov so podani v tabeli 2.

Tabela 2: Rezultati preskusov obrabe pri abraziji in eroziji  
Table 2: Results of abrasion and erosion testing

Lastnost Material	Erozija, V (cm <sup>3</sup> )			Skupno V (cm <sup>3</sup> )	Abrazija V (cm <sup>3</sup> )
	30°	60°	90°		
PA 6	0.0009	0.0002	0.0007	0.00041	0.0091
PE-UHMW	0.0012	0.0004	0.0003	0.00192	0.0105
PTFE	0.0017	0.0016	0.0006	0.00397	0.0149
PMMA	0.0075	0.0091	0.0080	0.00246	0.0359
PUE	0.0009	-	-	-	0.0017
PA 6 G	0.0018	0.0009	0.0007	0.0034	0.0238
PA 6/12 G	0.0011	0.0004	0.0007	0.0023	0.0075
PA 6 G OIL	0.0018	0.0013	0.0005	0.0037	0.0148
PA 6 G Gf	0.0022	0.0017	0.0006	0.0044	0.0077
PA 6 G Gv	0.0015	0.0010	0.0008	0.0033	0.0193

Cilj raziskave je bil, da poiščemo povezavo triboških lastnosti z nekaterimi mehanskimi. V tabeli 3 in 4 so podani odgovarjajoči podatki.

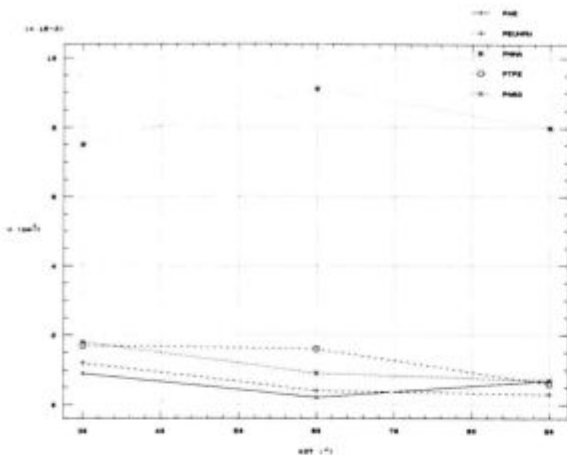
Tabela 3: Lastnosti nekaterih materialov: gostota, trdnost in modul elastičnosti  
Table 3: Properties - density, strength, modul of elasticity

Material	Lastnosti						
	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	R <sub>m</sub> (N/mm <sup>2</sup> )			E (N/mm <sup>2</sup> )		
		nateg	upogib	pritisk	nateg	upogib	pritisk
PA 6	1.13	80	-	-	3000	2400	-
PE-UHMW	0.954	24	-	-	900	1170	-
PTFE	2.2	21	-	-	410	410	-
PMMA	1.18	62	-	-	2700	2700	-
PUE	1.27	90	-	-	410	410	-
PA 6 G	1.15	80	142	122	3600	3300	4150
PA 6/12 G	1.14	64	118	99	2950	2700	2900
PA 6 G OIL	1.15	70	132	112	3475	3300	3650
PA 6 G Gf	1.19	66	107	89	3550	3100	2700
PA 6 G Gv	1.27	66	121	118	3650	3325	3050

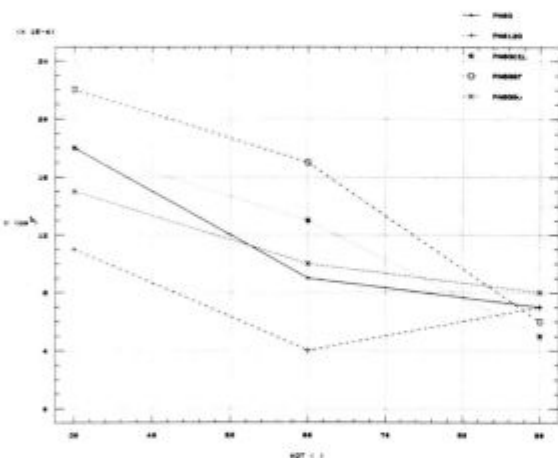
Tabela 4: Lastnosti nekaterih materialov: trdota, žilavost in raztezek  
Table 4: Properties - hardness, toughness and elongation

Material	Trdota		Žilavost		Raztezek %
	Shore D DIN 53505	DIN 53456 N/mm <sup>2</sup>	Izod J/m	Charpy kJ/m <sup>2</sup>	
PA 6	-	60	53	10	75
PE-UHMW	-	28	90	b.z.	100
PTFE	-	30	b.z.	b.z.	40
PMMA	-	100	32	2	5
PUE	-	38	133	b.z.	100
PA 6 G	81	86	-	8.2	30
PA 6/12 G	77	70	-	8.1	40
PA 6 G OIL	78	88	-	10.2	50
PA 6 G Gf	81	79	-	4.3	20
PA 6 G Gv	80	91	-	6.2	10

b.z. = brez zloma



**Slika 4:** Odvisnost erozije od vpadnega kota (za PA 6, PE-UHMW, PMMA, PTFE in PA 6 G)  
**Figure 4:** Erosion and angle of incidence - mutual relation (for PA 6, PE - UHMW, PMMA, PTFE and PA 6 G)



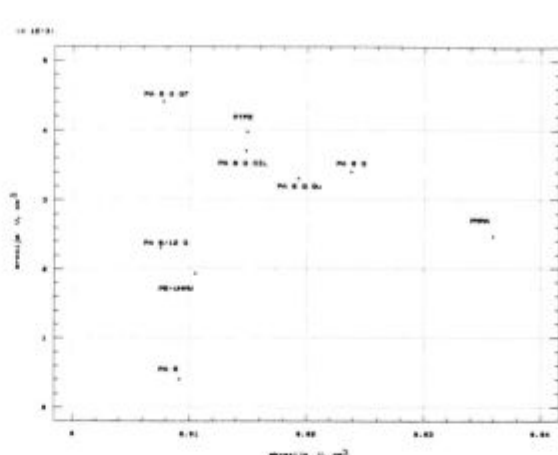
**Slika 5:** Odvisnost erozije od vpadnega kota (za PA 6 G, PA 6/12 G, PA 6 G OIL, PA 6 G Gf in PA 6 G Gv)  
**Figure 5:** Erosion and angle of incidence - mutual relation (for PA 6 G, PA 6/12 G, PA 6 G OIL, PA 6 G Gf and PA 6 G Gv)

Materiali so v tabelah 2, 3 in 4 navedeni s kraticami, ki odgovarjajo tabeli 1. Isto velja tudi za tabelo 5.

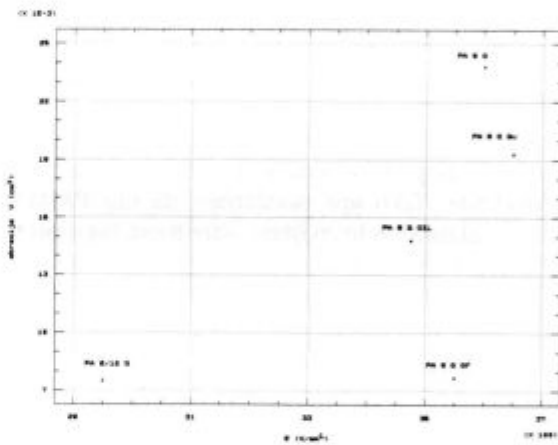
Na osnovi podatkov iz tabel 2, 3 in 4 se lahko pripravijo različni grafični prikazi. Kot primer naj rabijo prikazi na slikah 4, 5 in 6.

#### 4 Diskusija rezultatov in sklepi

Podatki iz tabel in grafične predstavitve teh podatkov omogočajo razsežno diskusijo in iz nje izhajajoče sklepanje. Najprej opozarjamo na sliko 3 ter rezultate iz tabele 2 oziroma njihovo predstavitev na slikah 4 in 5. Izkaže se, da se dobljeni rezultati ujemajo s splošno zakonitostjo vedenja duktilnih in krhkih polimernih materialov pri eroziji. Kot zgled vzemimo krhki PMMA (slika 4) in duktilni PA 6 G OIL.



**Slika 6:** Abrazija in erozija - vzajemna povezava  
**Figure 6:** Abrasion and erosion - mutual relation



**Slika 7:** Povezava abrazije in modula elastičnosti  
**Figure 7:** Abrasion and modulus of elasticity - mutual relation

Med drugim lahko na osnovi rezultatov preskušanja primerjamo vedenje materialov pri abraziji oziroma eroziji z drugimi lastnostmi preskušanih materialov. Tako se npr. lahko primerjata obraba pri abraziji in modul elastičnosti (slika 7).

Razen možnosti povezave abrazije in nekaterih mehanskih lastnosti (slika 7) je možno tudi razvrščanje preskušanih materialov (tabela 5).

Nižja številka pomeni boljšo odpornost proti obrabi.

Podatki iz tabele 5 nam omogočajo sklepanje, da so nekateri od preskušanih materialov enako primerni za uporabo pri abraziji kot tudi pri eroziji. V zvezi s tem posebno izstopa liti poliamid PA 6/12 G. Razen tega lahko sklepamo, kateri materiali imajo npr. majhno obrabo pri abraziji, vendar niso enako dobri pri eroziji. Taki materiali so: PA 6 G Gf, PA 6 - ekstrudirani, in v določeni meri PE - UHMW. Tak način vedenja lahko pojasnimo s strukturo oziroma sestavo posameznega materiala.

Očitno je npr., da dodajanje grafita (PA 6 G Gf) povpravlja drsne lasnosti ter na ta način zmanjšuje abrazijsko, na drugi strani pa izzove večjo obrabo pri eroziji, in to zaradi navzoče nehomogenosti materiala. Lahko namreč sklepamo, da nehomogenosti vodijo do manjše odpornosti pri udarjanju oziroma lajšajo trganje drobcev materiala (pri eroziji delci udarjajo ob površino materiala).

**Tabela 5:** Razvrščanje preskušanih materialov  
**Table 5:** Rank - list of tested materials

Material	Abrazijska	Erozija
PA 6	4	5
PE-UHMW	5	7
PTFE	7	9
PMMA	10	8
PUE	1	1
PA 6 G	9	3
PA 6/12 G	2	1
PA 6 G OIL	6	4
PA 6 G Gf	3	6
PA 6 G Gv	8	2

Pri drugih omenjenih materialih (PA 6 - ekstrudirani in PE - UHMW) povečanje vsebine kristalne faze vodi do boljšega vedenja pri abrazijski kot pa pri eroziji.

**Slika 6** na neki način pojasnjuje pravkar omenjeno. Bolje kot je razvidno iz **tabele 5**, lahko sklepamo o vplivu strukture. Tako npr. poudarjajo, da ima PMMA (amorfnost struktura) zelo majhno odpornost tako proti abrazijski kot tudi proti eroziji ter očitno ni uporaben za konstrukcije, pri katerih prihaja do abrazijskih oziroma erozijskih pojavov. Na **sliki 6** opažamo tudi vpliv neho-

mogenosti, ker ima npr. PA 6 G Gv (liti poliamid 6 s steklenimi vlakni) veliko obrabo pri eroziji. Podobno ima tudi PTFE (skoraj 100 odstotna kristalna struktura) zaradi možnosti trganja večjih delcev zelo majhno odpornost proti erozijski obrabi.

Navedeni podatki kakor tudi informacije iz prakse in literature kažejo, da se nekateri od preskušanih polimernih materialov zelo uspešno uporabljajo za oblaganje površin, ki so izpostavljene abrazijski in eroziji (npr. PE-UHMW, za izdelavo drsnih ležajev in drugih drsnih elementov pa npr. PA 6, PA 6/12 G, PA 6 G OIL, transportnih valjev, npr. PA 6 G OIL). Pri izbiri materialov za omejene namene lahko, vsaj orientacijsko, rabijo podatki, podani v **tabeli 5**.

Razvidno je tudi, da z eksperimentalnim delom pridobljeni podatki omogočajo izvajanje vrste sklepov in tudi odpirajo nova vprašanja.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> Vidoša-Rastović B., Kratice i simboli organskih polimera i njihovih karakterističnih svojstava, *Polimeri*, 15, 1994, 3, 89-92
- <sup>2</sup> Katalog podjetja AKRIPOL-Trebnje, Slovenija
- <sup>3</sup> ASTM G 65-80
- <sup>4</sup> Kriegl E., *Chemie-Ingenieur-Technik*, 40, 1968, 1/2, 31-36
- <sup>5</sup> Indof D., *Diplomsko delo*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1994
- <sup>6</sup> Bejuk A., *Diplomsko delo*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1995
- <sup>7</sup> Jakovljević M., Utjecaj kuta upada abraziva na otpornost eroziji materijala za turbinske lopatice, *Magistrsko delo*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1993
- <sup>8</sup> Bitter J. G. A., *Wear*, 6, 1963, 5-21 in 169-190

# Študij alkoksidnih prekursorjev keramike na osnovi $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$

## A Study of Alkoxide Precursors of $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ Based Ceramics

B. Malič<sup>1</sup>, I. Arčon, M. Kosec, A. Kodre, M. Hribar, M. Štuhec, IJS Ljubljana  
R. Frahm, Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, DESY, Notkestrasse 85, Hamburg, Nemčija

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Amorfne prekursorje keramike  $PbZrO_3$  in  $PbTiO_3$  smo pripravili po alkoksidnem sol-gel postopku iz svinčevega acetata in titanovih in cirkonijevih alkoksido. Nastale komplekse smo hidrolizirali s prebitkom vode. Hlapne stranske produkte smo analizirali s plinsko kromatografijo. Z rentgensko absorpcijsko spektroskopijo (EXAFS) smo študirali lokalno urejenost okolice kovinskih atomov v hidroliziranih prekursorjih.*

*Ključne besede:  $PbZrO_3$ ,  $PbTiO_3$ , prekursorji, EXAFS*

*Amorphous precursors for  $PbZrO_3$  and  $PbTiO_3$  ceramics were prepared from lead acetate and the transition metal *n*-propoxide in *n*-propanol or *n*-butoxide in *n*-butanol and hydrolysed with an excess of water. GLC analysis of volatile products was performed in order to follow the reaction between the acetates and alkoxides. EXAFS analysis was used for establishing the local environments of metal atoms in hydrolysed Pb-Zr and Pb-Ti precursors.*

*Key words:  $PbZrO_3$ ,  $PbTiO_3$ , precursors, EXAFS*

### 1 Uvod

Alkoksidna sol-gel sinteza večkomponentnih keramičnih materialov vodi do večje homogenosti v primerjavi s sintezo iz konstitutivnih oksidov v trdnem stanju pod pogojem, da ima že heterometalni kompleks stehiometrijo ciljne spojine. Vendar pa med osnovne probleme alkoksidgega postopka uvrščamo nepoznavanje tako ključnih parametrov sinteze in strukture heterometalnih kompleksov, kot tudi lokalne urejenosti okolice kovinskih atomov v amorfnih prekursorjih<sup>1</sup>.

Po alkoksidnem sol-gel postopku smo iz propoksidov in butoksidov sintetizirali  $PbZrO_3$  in  $PbTiO_3$ . Ugotovili smo, da je potek termičnega razpada in kristalizacije  $PbZrO_3$  odvisen od vrste alkoksida, ki smo ga uporabili za sintezo. Pri termičnem razpadu prekursorja Pb-Zr, sintetiziranega iz cirkonijevega propoksida, pride do izrazite separacije faz, medtem ko se pri butoksidnem prekursorju homogenost ohrani, kot nam kažejo rezultati rentgenske analize<sup>2</sup>. Različen potek kristalizacije pripisujemo različni strukturi prekursorjev Pb-Zr. Pri prekursorjih Pb-Ti vpliva vrsta alkoksida v manjši meri na termični razpad in kristalizacijo  $PbTiO_3$ <sup>3</sup>.

V delu so opisani rezultati študija reakcij v tekoči fazi in lokalne urejenosti okolice kovinskih atomov amorfnih hidroliziranih prekursorjev Pb-Zr in Pb-Ti, s katerimi skušamo pojasniti razlike v njihovem termičnem razpadu in kristalizaciji.

### 2 Eksperimentalno delo

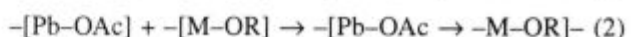
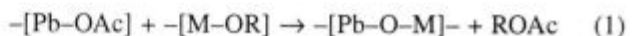
Amorfne prekursorje  $PbZrO_3$  in  $PbTiO_3$  smo sintetizirali iz brezvodnega svinčevega acetata in cirkonijevega oziroma titanovega *n*-propoksida v *n*-propanolu ali *n*-butoksida v *n*-butanolu. Reakcije smo zaradi občutljivosti alkoksido za zračno vlago izvajali v atmosferi suhega inertnega plina. Svinčev acetat se je v vseh primerih raztopil pod 60°C. Bistre rumene raztopine smo refluktirali 1 uro. Hlapne stranske produkte reakcije smo oddesilirali. Raztopine smo hidrolizirali pri sobni temperaturi z 10 mol vode na mol svinčevega acetata. Nastale oborine smo sušili pri 60 in 150°C.

Hlapne produkte reakcije smo analizirali z <sup>1</sup>H NMR in plinsko kromatografijo (5% FFAP na Chromosorb W, TC, He) z metilfeniletrom kot notranjim standardom.

Meritve EXAFS spektrov Pb L3, Zr K robov in Ti K robov smo izvedli na postajah EXAFS II in ROEMO na sinhrotronu DESY (Hamburg).

### 3 Rezultati in diskusija

Ker je svinčev acetat netopen v *n*-propanolu in *n*-butanolu<sup>4</sup>, lahko poteče raztapljanje acetata v prisotnosti alkoksido prehodnih kovin v alkoholih le z reakcijo. Predpostavili smo stehiometrične reakcije. V splošnem poteče reakcija med acetatom in alkoksidom z eliminacijo estra (enačba 1)<sup>1</sup>. Možna je tudi adicijska reakcija (enačba 2)<sup>5</sup>.



<sup>1</sup> Dr. Barbara MALIČ  
Inštitut Jožef Stefan  
1001 Ljubljana, Jamova 39

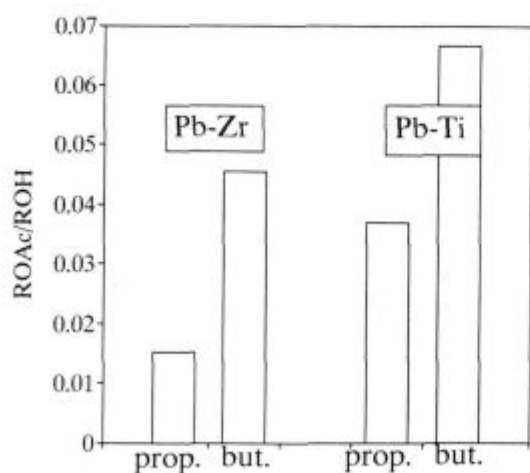
S plinsko kromatografijo smo v destilatih potrdili prisotnost alkilacetatov, kar pomeni, da je potekla reakcija eliminacije estra. Reakcijskih produktov zaradi velike občutljivosti za zračno vlago nismo mogli analizirati. Ne glede na to je semikvantitativna primerjava rezultatov možna, saj se sestavi azeotropnih mešanic razlikujeta za nekaj odstotkov<sup>4</sup>. Razmerja alkilacetat / alkohol za posamezne prekurzorje so predstavljena na **sliki 1**. Delež alkilacetata v destilatih je odvisen tako od vrste kovinskega atoma M, kot od vrste alkoksidne skupine. Tako je molsko razmerje n-propil acetat/n-propanol za kompleks Pb-Zr enako 0,015, za kompleks Pb-Ti pa 0,037, razmerje n-butil acetat/n-butanol za kompleks Pb-Zr 0,045 in za kompleks Pb-Ti 0,067. Pri kompleksih Pb-Zr poteče reakcija z eliminacijo estra (1) v manjši meri kot pri kompleksih Pb-Ti.

Ne glede na vrsto kovinskih atomov poteče reakcija z eliminacijo estra v manjšem obsegu pri n-propoksidnih kompleksih v primerjavi z n-butoksidnimi. Sinteza n-propoksidnih kompleksov poteče torej v večji meri z reakcijo adicije acetata. Vezi med svinčevimi in cirkonijevimi oziroma titanovimi atomi so v večji meri acetatne mostovne in v manjši meri okso mostovne.

Nasprotno pa sinteza n-butoksidnih kompleksov poteče v večji meri z eliminacijo estra. Večji delež vezi med svinčevimi in cirkonijevimi oziroma titanovimi atomi je v tem primeru okso mostovna vez in v manjši meri acetatna mostovna vez.

S hidrolizo in polikondenzacijo heterometalnih kompleksov smo pripravili produkte, ki jih opišemo s splošno formulo  $PbMO_x(OAc)_y(OR)_w(OH)_z$ . Produkti so rentgensko amorfni. Prisotnost acetatnih in hidroksilnih skupin v produktih smo potrdili z infra rdečo spektroskopijo<sup>2</sup>. Metoda ni selektivna za določanje alkoksidnih skupin, ki so v skladu z literturnimi podatki lahko prisotne tudi po hidrolizi<sup>1</sup>.

Lokalno urejenost okolice kovinskih atomov v hidroliziranih in posušenih kompleksnih Pb-Zr in Pb-Ti

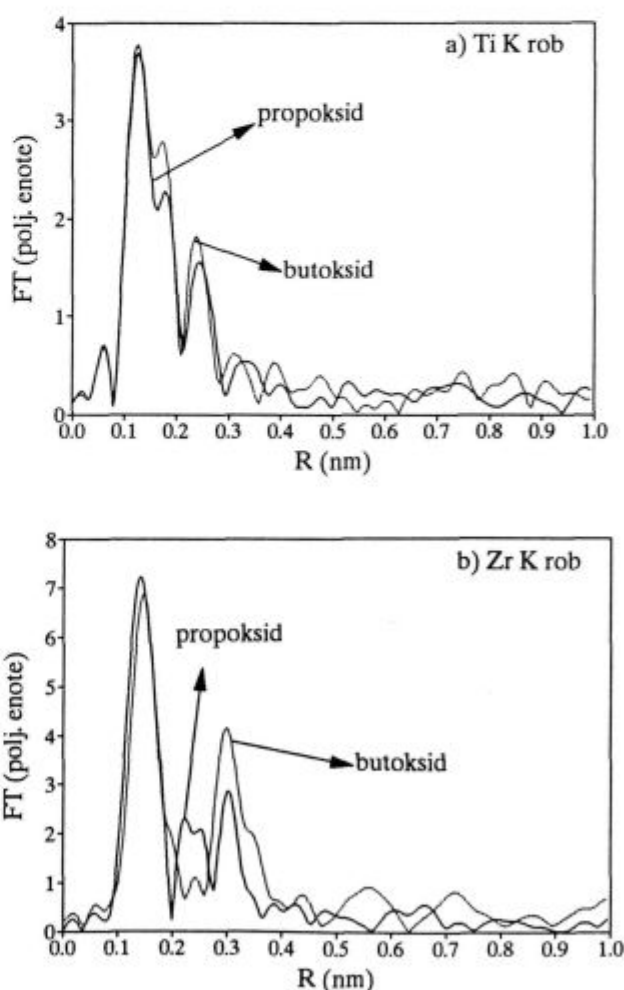


**Slika 1:** Razmerje alkilacetat/alkohol (ROAc/ROH) v destilatih pri sintezi Pb-Zr in Pb-Ti prekurzorjev

**Figure 1:** Alkylacetate/alcohol (ROAc/ROH) ratio in distillates for Pb-Zr and Pb-Ti precursors

smo študirali z rentgensko absorpcijsko spektroskopijo (EXAFS). Rezultati analize<sup>6</sup> so zbrani v **tabeli 1**. Zaenkrat v literaturi še ni podatkov o analizi EXAFS podobnih alkoksidnih kompleksov, obstajajo le za enostavne alkoksidge.

Ugotovili smo, da vrsta alkoksidge ne vpliva na okolico svinčevih atomov, malo vpliva na okolico titanovih atomov (**slika 2a**) in izrazito na okolico cirkonijevih atomov (**slika 2b**). Spektre EXAFS slednjih smo zato natančneje obdelali. V Fourierjevi transformiranki cirkonijevega spektra EXAFS vidimo v obeh alkoksidnih prekurzorjih lupino kisikovih atomov na razdalji 0,212 do 0,217 nm in lupino cirkonijevih atomov na razdalji 0,341 nm od cirkonija. V propoksidnem prekurzorju je nadalje prisotna dodatna plast cirkonijevih atomov na razdalji 0,291 nm, kar predstavlja izrazito strukturno razliko med prekurzorjema. V okolici svinčevih atomov smo identificirali le plast kisikov na 0,239 nm. Na osnovi opisanih rezultatov ne moremo potrditi vezi med svinčcem in cirkonijem.



**Slika 2:** Fourier-jevi transformiranki a) Ti in b) Zr spektra EXAFS v n-propoksidnih in n-butoksidnih prekurzorjih

**Figure 2:** Fourier transforms a) Ti and b) Zr EXAFS spectra of n-propoxide and n-butoxide precursor



**Tabela 1:** Koordinacijske sfere kovinskih atomov v alkoksidnih prekurzorjih Pb-Zr in Pb-Ti

Rob	n-propoksid			n-butoksid	
	Lupina	Atom	R(nm)	Atom	R(nm)
<b>prekurzor Pb-Zr</b>					
Zr K	1	O	0,212	O	0,217
	2	Zr	0,291	-	-
	3	Zr	0,341	Zr	0,341
Pb L <sub>3</sub>	1	O	0,239	O	0,239
<b>prekurzor Pb-Ti</b>					
Ti K	1	O	0,173	O	0,173
	2	O	0,190	O	0,190
	3	Ti	0,300	Ti	0,300
	4	Pb	0,337	Pb	0,337
Pb L <sub>3</sub>	1	O	0,221	O	0,221
	2	O	0,232	O	0,239
	3	Ti	0,337	Ti	0,338

R - razdalja med centroma atomov

Titanovi atomi so v obeh prekurzorjih obkroženi z dvema lupinama kisikovih atomov na 0,173 in 0,19 nm, z lupino titanovih atomov na 0,3 nm in lupino svinčevih atomov na razdalji 0,337 nm. Vez med titanovimi in svinčevimi atomi je torej v prekurzorjih Pb-Ti potrjena. Razdalje Ti - Ti in Ti - O se ujemajo z rezultati Babonneauja in sodelavcev za Ti n-butoksid<sup>7</sup>.

#### 4 Sklepi

Komplekse Pb-Zr in Pb-Ti smo sintetizirali iz svinčevega acetata in cirkonijevih oziroma titanovih n-propoksidov in n-butoksidov. Hlapne organske komponente sinteze smo analizirali s plinsko kromatografijo in amorfne hidrolizirane produkte z rentgensko absorpcijsko (EXAFS) spektroskopijo. Rezultati nam kažejo, da vrsta alkoksidne skupine izrazito vpliva na delež organskih skupin v heterometalnih kompleksih in na lokalno urejenost kovinskih atomov v hidroliziranih produktih. Predvsem pri n-propoksidnih in n-butoksidnih prekurzorjih Pb-Zr so opisane strukturne razlike verjetna osnova različnih potekov kristalizacije PbZrO<sub>3</sub>.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.*, 93, 1993, 1205
- <sup>2</sup> B. Malič, M. Kosec, B. Orel, sprejeto v objavo v *Silicates Industriels*
- <sup>3</sup> B. Malič, M. Kosec, Kristalizacija PbTiO<sub>3</sub>, sintetiziranega po alkoksidnem sol-gel postopku, *I. posvetovanje o materialih, Portorož, 6.-8. 10. 1993*, povzetek
- <sup>4</sup> *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press West Palm Beach, 1977/78
- <sup>5</sup> L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 271, M. J. Hampden-Smith, W. G. Klemperer, C. J. Brinker (Materials Research Society, Pittsburgh, 1992) 15
- <sup>6</sup> E. A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, D. Haskel, *Physica*, B 208-209, 1995, 117
- <sup>7</sup> F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, C. Sanchez, C. Cartier, M. Verdager, *Inorg. Chem.*, 27, 1988, 3166



# Kristalizacija plasti $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ na platinski plasti in na plasti svinčevega titanata

## Crystallisation of $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Layer on Platinum Layer and on Lead Titanate Layer

U. Delalut<sup>1</sup>, M. Kosec, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*V delu poročamo o vplivu plasti svinčevega titanata na platinski elektrodi na temperaturo kristalizacije in na razvoj mikrostrukture plasti PLZT. Plasti svinčevega titanata in plasti PLZT (9,5/65/35) smo pripravili po alkoksidnem sol-gel postopku. Pri kristalizaciji plasti PLZT na platinski elektrodi se je razvil rozetni tip mikrostrukture, v kateri sta bili perovskitni in piroklorni fazi. Vmesna plast svinčevega titanata je omogočila rekristalizacijo piroklorne faze v perovskitno in razvoj drobnozrnate mikrostrukture plasti PLZT. Vmesna plast svinčevega titanata je omogočila znatno znižanje temperature kristalizacije perovskitne faze.*

*Ključne besede: sol-gel, tanke plasti, PLZT*

*Results on crystallisation behaviour and microstructure development of sol-gel derived PLZT (9,5/65/35) thin films, deposited on platinum electrode and on seeding layer of lead titanate, are presented. Microstructure of PLZT films crystallised on platinum electrodes is of rosette type and the films contain perovskite phase and residual pyrochlore phase. Crystallisation of PLZT films on lead titanate seeding layer, results in fine grained perovskite microstructure. By using this method temperature of crystallisation of perovskite phase is significantly lowered.*

*Key words: sol-gel, thin films, PLZT*

### 1 Uvod

PLZT 9,5/65/35 je poznan relaksor z izrazitim elektrooptičnim učinkom, zato je v obliki tankih plasti zanimiv material za integracijo v mikromehanske in elektrooptične elemente<sup>1</sup>. Na lastnosti feroelektričnih tankih plasti PLZT močno vpliva njihova mikrostruktura<sup>2</sup>. Največkrat uporabljena podlaga za nanos tankih plasti je silicijeva rezina s plastjo platine, ki rabi kot elektroda, vendar se na taki podlagi razvije rozetni tip mikrostrukture plasti PLZT<sup>3</sup>. Avtorji navajajo, da tanka kristalizirana plast na platinski elektrodi spremeni potek kristalizacije na njo nanesene amorfne plasti<sup>4</sup>. Namen našega dela je bil, da preučimo vpliv vmesne plasti svinčevega titanata na razvoj mikrostrukture in na fazno sestavo tanke plasti PLZT.

### 2 Eksperimentalno delo

Sol PLZT, z 10% prebitkom PbO glede na nominalno sestavo  $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ ,  $x = 0,095$ , smo pripravili z reakcijo brezvodnega lantanovega in svinčevega acetata ter titanovega in zirkonijevega n-propoksida v topilu 2-metoksietanol. V zaščitni atmosferi suhega argona pri temperaturi 118°C izhodne snovi zreagirajo in tvorijo bistro rumeno raztopino - sol, ki jo refluktiramo (2h, 124°C) in nato destiliramo, da odstranimo hlapne stranske produkte reakcij ter dosežemo njeno koncentracijo 0,5 mol/l. Po enakem postopku smo pripravili tudi sol svinčevega titanata brez prebitka PbO,

v koncentracijah 0,5M, 0,25M, 0,125M in 0,0625M. Po eno plast solov svinčevega titanata različnih koncentracij smo s tehniko spin-coating (3000obr./min, 1 min.) nanesli na podlage Pt/Si, jih pirolizirali pri 350°C 1 minuto in jih nato žgali pri 550°C 20 minut. Na tako pripravljene podlage smo nato nanesli pet plasti PLZT. Vsako naneseno plast smo pirolizirali pri 350°C 1 minuto. Enak postopek nanašanja PLZT smo ponovili na podlagi Pt/Si brez plasti svinčevega titanata. Pripravljene tanke plasti smo nato potisnili v vročo peč in jih žgali pri različnih temperaturah v zraku.

Tanke plasti smo analizirali z metodo rentgenske difrakcije, vrstičnim elektronskim mikroskopom in Rutherfordovo spektroskopijo povratnega sipanja.

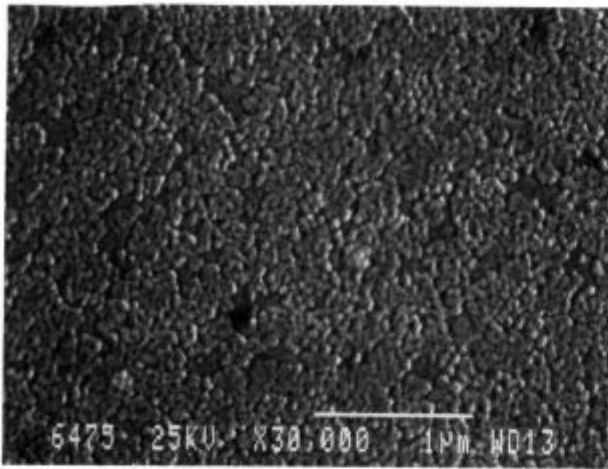
### 3 Rezultati in diskusija

Plasti svinčevega titanata, ki smo jih pripravili iz solov različnih koncentracij, razvijejo po žganju pri 550°C drobnozrnate mikrostrukture. Z metodo Rutherfordove spektroskopije povratnega sipanja smo izmerili, da je debelina plasti 12 nm pri  $c_M = 0,0625M$ , 24 nm pri  $c_M = 0,125M$ , 75 nm pri  $c_M = 0,25M$  in 180 nm pri  $c_M = 0,5M$ . Čeprav so debeline plasti zelo odvisne od koncentracije sola, se to ne kaže v velikosti zrn v plasti svinčevega titanata. Značilna mikrostruktura plasti svinčevega titanata je prikazana na **sliki 1**.

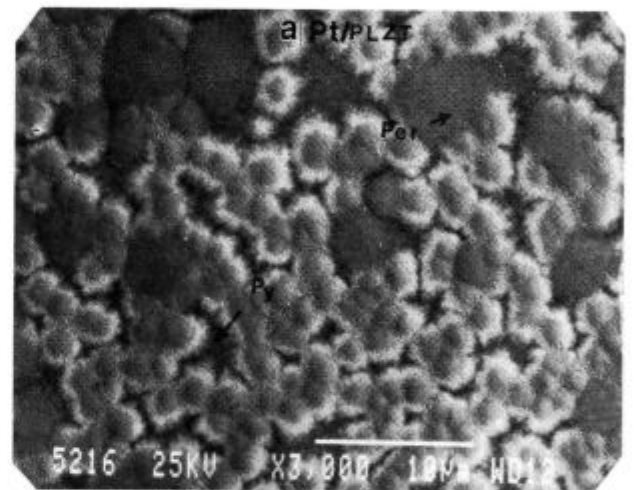
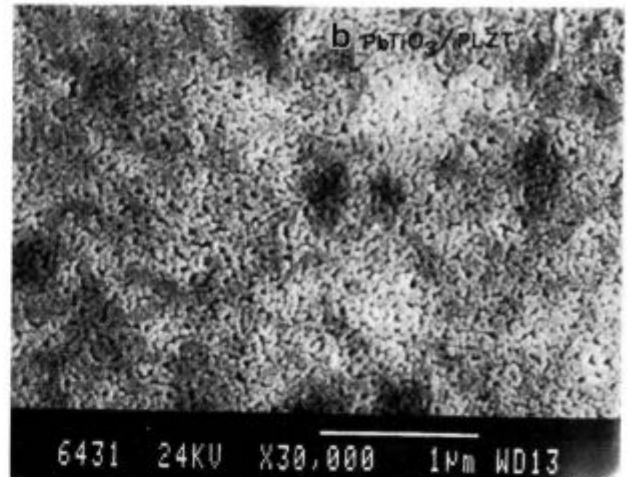
Na plasteh svinčevega titanata smo kristalizirali tanke plasti PLZT. Potek kristalizacije plasti PLZT na platinski elektrodi in na plasti svinčevega titanata je prikazan na **sliki 2**.

S **slike 2** je razvidno, da je pri kratkih časih žganja potrebna temperatura 800°C, da ne opazimo več piro-

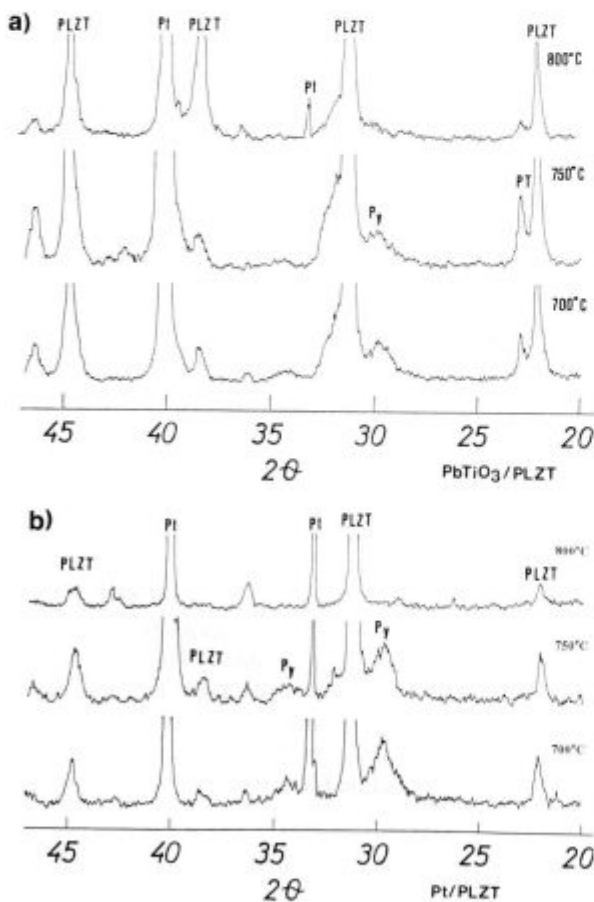
<sup>1</sup> Uroš DELALUT, dipl.inž.kem.tehn.  
Inštitut Jožef Stefan  
1111 Ljubljana, Jamova 39



**Slika 1:** SEM posnetek plasti PbTiO<sub>3</sub> ( $c_M = 0,0625M$ ), žgane 20 minut pri 550°C v zraku  
**Figure 1:** SEM micrograph of a PbTiO<sub>3</sub> layer ( $c_M = 0,0625M$ ), fired at 550°C for 20 minutes in air



**Slika 3:** Posnetki SEM mikrostruktur plasti PLZT na platini (a) in na plasti svinčevega titanata ( $c_M = 0,0625M$ ) (b). Plasti so bile žgane 30 minut pri 800°C  
**Figure 3:** SEM micrographs of PLZT films on platinum (a) and on a seeding layer of lead titanate ( $c_M = 0,0625M$ ) (b). Films were fired at 800°C for 30 minutes in air

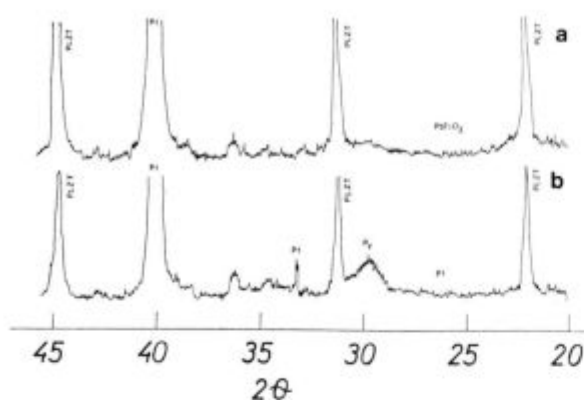


**Slika 2:** Rentgenski difraktogrami plasti PLZT na plasti svinčevega titanata ( $c_M = 0,0625M$ ) (a) in na platini (b) v odvisnosti od temperature. Plasti so bile žgane 10 minut na zraku  
**Figure 2:** XRD spectra of PLZT films on a seeding layer of lead titanate ( $c_M = 0,0625M$ ) (a) and on platinum (b) as a function of temperature. Films were fired for 10 minutes in air

klorne faze. Kristalizacija tanke plasti poteka prek transformacije piroklorne faze v perovskitno. Iz intenzitet uklonov lahko sklepamo, da je delež piroklorne faze manjši pri tankih plasteh z vmesno plastjo svinčevega titanata.

Posnetki SEM plasti PLZT nam kažejo bistveno razliko med mikrostrukturami plasti PLZT na platini in na svinčevem titanatu. Na **sliki 3** je vidno, da tudi najtanjša vmesna plast svinčevega titanata omogoča razvoj drobnozrnate mikrostrukture in popolno kristalizacijo perovskitne faze, medtem ko na platini še vedno opazimo piroklorno fazo v rozetnem tipu mikrostrukture.

Razvoj dveh različnih tipov mikrostruktur si razlagamo z razlikami pri procesih nukleacije v plasti PLZT. Iz literature<sup>4,5</sup> je znano, da je nukleacijska energija za plasti PZT na platini znatno višja, kot je energija, potrebna za rast zrn. Rozetna mikrostruktura plasti PLZT, ki se razvije na platinski podlagi, je torej posledica majhnega števila jeder, ki hitro rastejo v amorfno ali piroklorno okolico. Popolna transformacija v perovskitno



**Slika 4:** Rentgenski difraktogrami plasti PLZT na a) svinčevem titanatu in b) platini. Plasti so bile žgane 20 ur pri 600°C

**Figure 4:** XRD spectra of PLZT films on a seeding layer of lead titanate ( $c_M = 0,0625M$ ) (a) and platinum (b). Films were fired at 600°C for 20 hours in air

strukturo je zavrta zaradi odparevanja PbO med procesom žganjem. Z vmesno plastjo svinčevega titanata se nukleacijska energija zmanjša, zato je število jeder veliko, rast zrn pa omejena. Razvita mikrostruktura je drobnozrnata in brez preostale piroklorne faze.

Na podlagi teh sklepanj bi morale tanke plasti PLZT na plasti svinčevega titanata kristalizirati pri nižjih temperaturah kot tiste na platini, zato smo žgali tanke plasti PLZT na platini in na svinčevem titanatu 20 ur pri 600°C. Na **sliki 4** so prikazani rentgenski difraktogrami tako pripravljenih plasti. Rezultati poskusa nam kažejo,

da lahko z uporabo vmesne plasti svinčevega titanata znižamo temperaturo kristalizacije perovskitne faze na 600°C, medtem ko na platini ne poteče popolna transformacija piroklorne faze v perovskitno.

#### 4 Sklep

Karakterizacija plasti PLZT na platini in na svinčevem titanatu nam pokaže bistvene razlike v poteku kristalizacije in razvoju mikrostrukture. Rezultati nam kažejo, da že zelo tanka vmesna plast svinčevega titanata močno zniža temperaturo kristalizacije perovskitne faze v plasti PLZT in omogoča tvorbo drobnozrnate mikrostrukture brez zaostale piroklorne faze. Znižanje temperature kristalizacije je pomembno, ker se tako izognemo pretiranemu odparevanju svinčevega oksida in rekristalizaciji platinske elektrode.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> V. K. Seth, W. A. Schulze, Fabrication and characterization of ferroelectric PLZT 7/65/35 ceramic thin films and fibers, *Ferroelectrics*, 112, 1990, 283-307
- <sup>2</sup> K. D. Preston, G. H. Haertling, Microstructural investigation of acetate derived PLZT films, *Integrated Ferroelectrics*, 1, 1992, 89-98
- <sup>3</sup> K. No, D. S. Yoon, J. M. Kim, SEM and Auger studies of a PLZT thin film, *J. Mater. Res.*, 8, 1993, 245-248
- <sup>4</sup> C. K. Kwok, S. B. Desu, Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process, *J. Mater. Res.*, 8, 1993, 339-344
- <sup>5</sup> B. Tuttle et al., Ferroelectric thin film microstructure development and related property enhancement, *Ferroelectrics*, 151, 1994, 11-20



# Mikrostrukturne raziskave v binarnem sistemu Sm-Ti

## Microstructural Investigation in the Sm-Ti Binary System

B. Saje<sup>1</sup>, Magneti Ljubljana

S. Spaić, Univerza v Ljubljani, Oddelek za materiale in metalurgijo

M. Valant, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Z metodami diferenčne termične analize (DTA), svetlobne mikroskopije, vrstične elektronske mikroskopije (SEM), energijsko disperzno spektrometrijo (EDS) in rentgensko fazno analizo (XRD) so sistematično raziskovane zlitine v sistemu Sm-Ti. Zlitine so bile pripravljene z obločnim pretaljevanem čistih izhodnih komponent. Zaradi visokega parnega tlaka samarija in visokega tališča titana so nominalne zatehte vsebovale prebitke redke zemlje. Raziskave so pokazale, da v sistemu Sm-Ti nastopa v zelo razširjenem koncentracijskem območju topnostna vrzel v raztaljenem stanju in s tem pogojena vrstitev dveh nonvariančnih reakcij:

- monotektične pri temperaturi okoli 1652°C na strani titana ( $L_2 \Rightarrow \beta_{Ti} + L_1$ ) in

- eutektične pri temperaturi 1056°C na strani samarija ( $L \Rightarrow \gamma_{Sm} + \beta_{Ti}$ ).

Poleg teh reakcij je ugotovljen tudi polimorfizem zlitin, ki je posledica alotropskih premen obeh zlitinskih elementov - Ti in Sm. Na podlagi raziskav je podan tudi verjetni potek binarnega faznega diagrama Sm-Ti, ki v dostopni literaturi še ni opisan.

*Ključne besede:* binarni fazni diagram, Sm-Ti, mikrostruktura

*Alloys in the binary Sm-Ti system were investigated by means of differential thermal analysis (DTA), optical and scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS) and X-ray diffractometric (XRD) phase analysis. The alloys in the range of  $Sm_xTi_y$  ( $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ) were prepared by means of arc melting of pure components and the samples were prepared for microstructural investigations by standard metallographical technique. It was shown that in this system an immiscibility gap and two nonvariant reactions occur:*

- a monotectic one around 1650°C on the Ti side ( $L_2 \Rightarrow \beta_{Ti} + L_1$ ) and

- an eutectic one at 1056°C on the Sm side ( $L \Rightarrow \gamma_{Sm} + \beta_{Ti}$ ).

*Besides, polymorphic transitions of the alloys were observed as a result of the allotropic transitions of both alloying elements - Sm and Ti. A tentative binary Sm-Ti phase diagram is also presented.*

*Key words:* binary phase diagram, Sm-Ti, microstructure

### 1. Uvod

Sodobne zlitine s posebnimi lastnostmi so navadno večkomponentne, pri katerih zagotovimo zahtevane lastnosti s sintezo načrtovane mikrostrukture, z dodatkom modifikacijskih ali zlitinskih elementov. Kot zlitinski ali modifikacijski elementi se (npr. pri posebnih aluminijevih zlitinah za letalstvo) v zadnjem času najbolj pogosto uporabljajo poleg titana še elementi redkih zemelj, od teh še posebej Sm. Za uspešno načrtovanje mikrostrukture in s tem pogojenih fizikalnih lastnosti zlitin je nepogrešljivo poznavanje vsaj binarnih faznih diagramov sodelujočih zlitinskih komponent oziroma interakcij med njimi.

Binarni fazni diagram Sm-Ti v dostopni literaturi do sedaj ni bil opisan, nekaj podatkov je na voljo le v<sup>1</sup>. Potek faznega diagrama je po analogiji mogoče predvideti s študijem poznanih faznih diagramov Ti z Nd in Gd<sup>2</sup>, ki v vrsti redkih zemelj ležita najbližje Sm. Oba tvorita s Ti monotektični sistem brez vmesnih intermetalnih faz.

Namen predstavljenega dela je bil raziskati binarni fazni diagram Sm-Ti, katerega rezultate bi bilo možno uporabiti kot izhodišče pri študiju konstitucije in načrtovanju večkomponentnih zlitin s posebnimi lastnostmi.

### 2 Eksperimentalno delo

Kot izhodne komponente smo uporabili čiste elemente, in sicer Sm (99.98, Johnson Matthey) in Ti (99.99, Ventron), iz katerih smo zatehtali sestave v koncentracijskem območju  $Sm_xTi_y$  ( $0 < x < 1$  in  $0 < y < 1$ , kjer je  $y = 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03, 0.10, 0.30, 0.50, 0.70, 0.90, 0.95, 0.97, 0.98, 0.99, 1.00$  in pripadajoči  $x$ ). Pripravljeni vzorci so bili večkrat pretaljeni v elektroobločni peči (pri parcialnem tlaku Ar 500 mbar) s čimer smo zagotovili mikro in makro homogenost pripravljene zlitine. Kot "geter" za nečistoče v Ar smo uporabili čisti Zr.

Pripravljeni vzorci so bili preiskani z DTA (Netzsch, Bähr; pri hitrosti segrevanja/ohlajanja 10°C/min v argonu), optično mikroskopijo, vrstičnim elektronskim mikroskopom (EPMA JEOL JXA 840 A) opremljenim z EDS kvantitativnim analizatorjem, ter z rentgensko fazno analizo na analizatorju Philips 1460 s  $CuK\alpha$  anodo. Rentgenski spektri so bili analizirani s komercialnim računalniškim programom.

### 3 Rezultati in diskusija

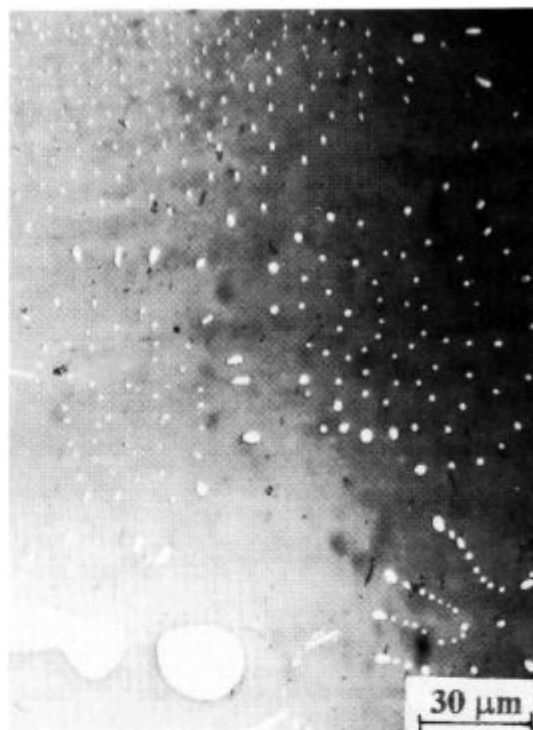
DTA in mikrostrukturna karakterizacija sistematično izbranih zlitin (navedenih v eksperimentalnem delu) sta pokazali, da je po pričakovanju binarni sistem Sm-Ti monotektičnega tipa. To zanesljivo potrjujejo tako temperature DTA- vrhov, kakor tudi izoblikovanje makro in

<sup>1</sup> Dr. Boris SAJE, dipl.inž.met.  
Magneti Ljubljana, d.d.  
1000 Ljubljana, Stegne 37



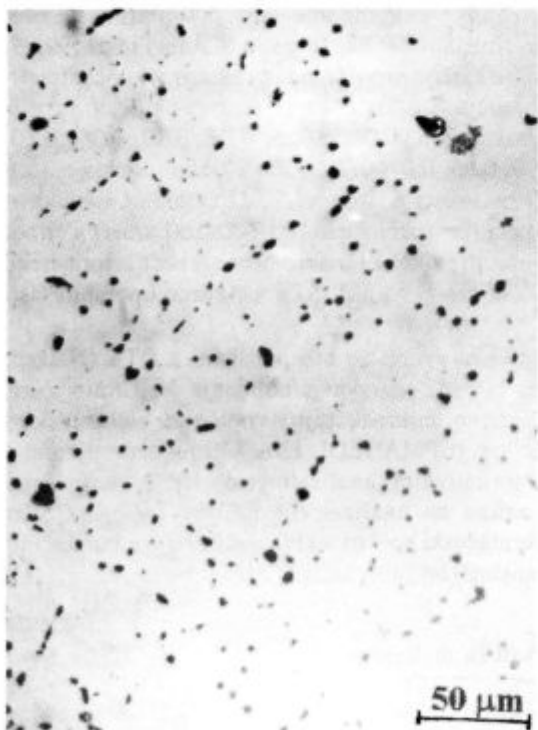
**Slika 1:** Mikrostruktura Sm-Ti zlitine (svetlo Ti, temno Sm, prikaz razmešanja enofazne taline na spodnjo plast, bogato s samarijem -  $L_{(Sm)}$  in zgornjo, bogato s titanom -  $L_{(Ti)}$ )

**Figure 1:** The microstructure of Sm-Ti alloy (light Ti, dark Sm, the appearance after solidification from immiscibility gap). One phase liquid (L) forms lower Sm-rich layer ( $L_{(Sm)}$ ) and upper Ti-rich layer ( $L_{(Ti)}$ )



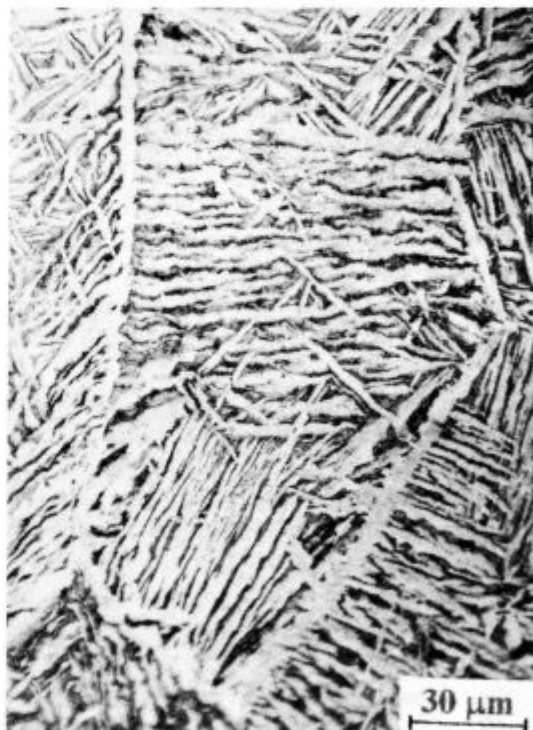
**Slika 3:** Mikrostruktura Sm-Ti zlitine (matrica Sm, Ti prim, Ti paličasti - evtektski)

**Figure 3:** Microstructure of Sm-Ti alloy (Sm matrix, Ti primary, Ti eutectic)



**Slika 2:** Mikrostruktura heterogenega zloga (Ti+Sm) v zgornji, s titanom bogati plasti (matrica Ti)

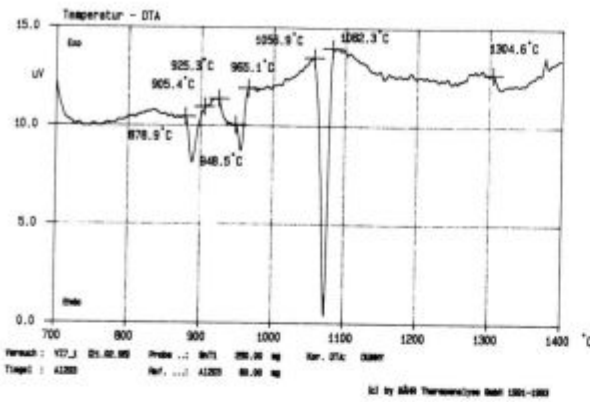
**Figure 2:** Microstructure of the Ti-rich layer from Fig. 1 (Sm in Ti matrix)



**Slika 4:** DTA zlitine Sm-Ti (sestava Sm90Ti10)

**Figure 4:** DTA of Sm-Ti alloy (Sm90Ti10 composition)





Slika 5: Mikrostruktura  $\beta_{Ti}$  (posledica alotropne premene)  
Figure 5: Microstructure of  $\beta_{Ti}$  (allotropic transformed)

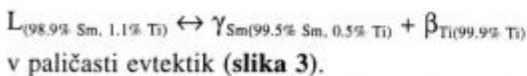
mikrostrukture ter konstitucija in morfologija mikrostrukturnih sestavin posameznih zlitin.

Za monotektični tip sistema značilna topnostna vrzel v raztaljenem stanju je ugotovljena pri temperaturi okrog 1650°C in zelo širokem koncentracijskem področju od 2.5 do 97.8 mas.% Ti.

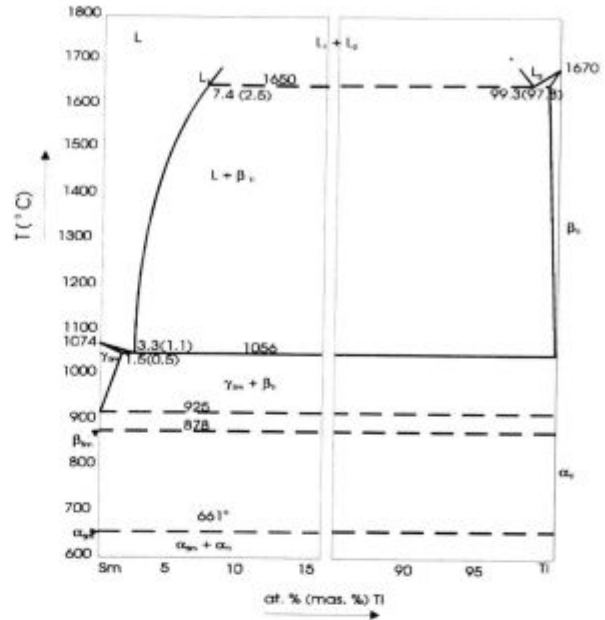
Iz slike 1 je razvidno, da pride dejansko do razmešanja enofazne taline na dve talini  $L_{(Sm)}$  in  $L_{(Ti)}$ , ki se zaradi gravitacijskega izcejanja strdita v spodnjo plast, bogato s samarijem in zgornjo bogato s titanom. Kot kažejo ostra črta ločnica med plastmi, morfologija mikrostrukturnih sestavin v spodnji s samarijem bogati plasti, ter pojav heterogenega zloga (Ti+Sm) v zgornji, s titanom bogati plasti (slika 2), je proces razmešanja potekal v raztaljenem stanju, kar potrjuje monotektski značaj faznega diagrama Sm-Ti.

S termično-metalografskimi raziskavami so pri temperaturi monotektikale (okrog 1650°C) ugotovljene naslednje značilnosti monotektične reakcije, ki sloni na strjevanju taline, obogatene s Ti ( $L_2(97.8\% \text{ Ti}, 2.2\% \text{ Sm}) \rightarrow L_1(97.5\% \text{ Sm}, 2.5\% \text{ Ti}) + \beta_{Ti}(99.4\% \text{ Ti}, 0.6\% \text{ Sm})$ ), kar pomeni, da se topnostna vrzel razpenja v faznem diagramu praktično preko 95 %.

Iz taline, bogate s Sm ( $L_1$ ) v spodnji plasti, se pri ohlajanju z nadaljnjim razmešanjem izloča  $\beta_{Ti}$ . To se nadaljuje vse dotlej, dokler talina ne doseže kritične sestave pri temperaturi 1056°C, nakar le-ta končno non-variantno razpade po reakciji:



Poleg teh dveh reakcij pri strjevanju se pojavijo tudi termični vrhovi pri DTA in trdnem (slika 4), ki so v zvezi s polimorfizmom zlitin v sistemu Sm-Ti in potrjeni z rentgensko fazno analizo: pri 925°C alotropna premena  $\beta_{Sm}(hgz) \leftrightarrow \gamma_{Sm}(tck)$ , pri 878°C alotropna premena  $\alpha_{Ti}(hgz)$



Slika 6: Možni potek faznega diagrama Sm-Ti  
Figure 6: A tentative diagram Sm-Ti binary phase diagram

$\leftrightarrow \beta_{Ti}(tck)$  (slika 5) in pri 661°C alotropna premena  $\alpha_{Sm}(romb) \leftrightarrow \beta_{Sm}(hgz)$ .

Možen potek faznega diagrama na podlagi navedenih rezultatov je prikazan na sliki 6.

#### 4 Sklepi

Raziskave so pokazale, da v sistemu Sm-Ti nastopa v zelo razširjenem določenem koncentracijskem območju topnostna vrzel v raztaljenem stanju in s tem pogojena zvrstitev dveh nonvariantnih reakcij:

- monotektične pri temperaturi okoli 1652°C na strani titana ( $L_2 \Rightarrow \beta_{Ti} + L_1$ ) in
- evtektične pri temperaturi 1056°C na strani samarija ( $L \Rightarrow \gamma_{Sm} + \beta_{Ti}$ ).

Poleg teh dveh reakcij pri strjevanju se pojavi tudi polimorfizem zlitin: pri 925°C alotropna premena  $\beta_{Sm} \rightarrow \gamma_{Sm}$ , pri 878°C alotropna premena  $\alpha_{Ti} \rightarrow \beta_{Ti}$  in pri 661°C alotropna premena  $\alpha_{Sm} \rightarrow \beta_{Sm}$ .

Na podlagi raziskav je podan tudi verjetni potek binarnega faznega diagrama Sm-Ti, ki v dostopni literaturi še ni bil opisan.

#### 5 Literatura

- 1 B. Reinsch, Diplomarbeit, Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart, 1991
- 2 Binary Alloys Phase Diagrams, 2nd ed., T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kasprzak eds., ASM, Metals Park, Ohio, 1990



# Nitriranje zlitine $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ modificirane s Ta

## Nitrogenation of Ta Modified $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Alloy

B. Saje, Magneti Ljubljana

B. Reinsch, Max Planck Institute for Metals Research, PML, Stuttgart, Germany

S. Kobe-Beseničar, D. Kolar, IJS Ljubljana

I. R. Harris, School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, United Kingdom

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Opisan je postopek nitriranja zlitine Sm-Fe-Ta, ki se lahko uporablja za pripravo trajnih magnetov na osnovi Sm-Fe nitrida. Uporabljena je bila zlitina s 5 at.% Ta. Analiza absorpcije dušika v zlitino pri povišani temperaturi je pokazala, da je optimalno področje nitriranja za ta tip zlitine med 400 in 500°C. Iz difuzijskih eksperimentov na tankih poliranih ploščicah so bili izračunani parametri nitriranja. Primerjava rezultatov je pokazala, da se difuzijski parametri za stehiometrično  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in Sm-Fe-Ta zlitino razlikujejo v aktivacijski energiji in pred eksponentialnem faktorju. Aktivacijska energija za stehiometrično zlitino je  $82 \pm 8$  kJ/mol s frekvenčnim faktorjem  $1.7 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s in aktivacijska energija za Sm-Fe-Ta zlitino je  $92 \pm 11$  kJ/mol s frekvenčnim faktorjem  $5.3 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s. Časi, v katerih se je zlitina z velikostjo delcev okrog 10 μm popolnoma nitrirala, so bili okrog 6 ur, kar je manj, kot bi pričakovali glede na izračunane parametre. Ker so bili izračuni narejeni s predpostavljenimi sferičnimi delci z uniformno porazdelitvijo velikosti zrn smo razliko pripisali napakam na mletem prahu.

Ključne besede: Sm-Fe-Ta, trajno magnetne zlitine, nitriranje

The nitrogenation behaviour of Sm-Fe-Ta based alloy, which can be used for preparation of Sm-Fe-N based permanent magnets has been described. The  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  alloy with 5 at.% of Ta addition which leads to the nearly Fe free alloy in the as-cast state was used. Thermopiezic analysis revealed that nitrogenation has to be carried out within the temperature range of 400 to 500°C. Comparison of the data provided by the diffusion experiments conducted on the thin polished plates of the annealed  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  and as-cast Sm-Fe-Ta alloy revealed some minor differences in the activation energy for nitrogenation and preexponential frequency factors between the two investigated alloys. Activation energy for  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  alloy was determined to be  $82 \pm 8$  kJ/mole with frequency factor of  $1.7 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s and activation energy for Sm-Fe-Ta alloy  $92 \pm 11$  kJ/mole with frequency factor of  $5.3 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s. The nitrogenation times to obtain fully nitrated alloy were for the powder with average grain size of 10 μm around 6 hours which is less than predicted by calculations assuming spherical powder particles with uniform grain size distribution. The discrepancy between the idealized powder used for theoretical calculations and real powder was attributed to the condition of the milled powder.

Key words: Sm-Fe-Ta, permanent magnets alloys, nitrogenation

### 1 Uvod

Trajni magneti na osnovi  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$  ( $d \approx 0.3$ ) intersticijske ternarne faze veljajo za potencialno zanimive za uporabo v plastomagnetih. V primerjavi z  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ima  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$  faza višjo Curijevo temperaturo in polje anizotropije, pri čemer je magnetizacija nasičenja le za okrog 10% nižja<sup>1</sup>.

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$  se tvori pri nitriranju  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  faze v različnih plinskih medijih ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ali  $\text{N}_2+\text{H}_2$ ) pri značilnih procesnih parametrih 400-500°C in 1 bar<sup>2-3</sup>.

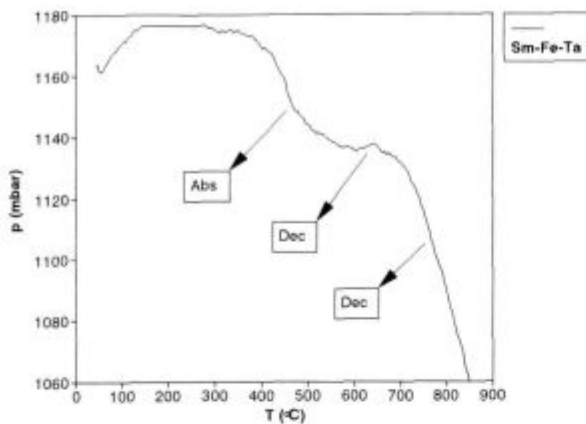
Podatki o difuzijskih parametrih, navedenih v literaturi, si za lito ali homogenizirano zlitino nasprotujejo. Navedena aktivacijska energija nitriranja v čistem dušiku je v območju od 66 do 133 kJ/mol in frekvenčni faktor ( $D_0$ ) od  $1.02 \cdot 10^{-6}$  do  $1.95 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s<sup>4-7</sup>. Podatkov za zlitino, modificirano s Ta, ni na voljo.

Namen tega dela je bil primerjati izračunane in eksperimentalne podatke za nekatere difuzijske parametre nitriranja lite in homogenizirane stehiometrične zlitine ter jo primerjati z zlitino, modificirano s Ta.

### 2 Eksperimentalno delo

Zlitina je bila pripravljena z obločnim pretaljevanjem izhodnih elementov - Sm (99.9, Johnson Matthey), Fe (99.9, Ventron) in Ta (99.9, Plansee). Stehiometrična  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  zlitina je bila dodatno homogenizirana en teden na 1100°C s čimer smo dosegli skoraj enofazno sestavo. Temperatura nitriranja je bila določena s termo-piezo analizo, to je merjenjem padca tlaka dušika v reaktorju s konstantnim volumnom v temperaturnem območju od sobne temperature do 850°C. Zlitine so bile nitrirane pri 1 baru čistega dušika v temperaturnem območju 350 do 550°C različne čase (od 1 do 16 ur) in preiskane z optično in vrstični elektronsko mikroskopijo. Aktivacijska energija in frekvenčni faktorji so bili izračunani iz meritev globine nitrirane plasti. Za študij nitriranja prahu je bila zlitina z dodatkom Ta tudi mleta v krogličnem mlinu in nitrirana različne čase pri 1 baru čistega dušika na temperaturi 450°C. Nitriran prah je bil analiziran z vrstično elektronsko mikroskopijo, rentgensko difrakcijo (XRD Philips, Cu K $\alpha$  izvor) in termomagnetno analizo (TMA, Manics DSM 8, horizontalni Faradayev princip,  $H_{ext} = 100$  kA/m, Ni standard).

<sup>1</sup> Dr. Boris SAJE, dipl.Inž.met.  
Magneti Ljubljana d.d.  
1000 Ljubljana, Stegne 37



**Slika 1:** Padec tlaka dušika v odvisnosti od temperature (merjeno s termopiezo analizatorjem) za Sm-Fe-Ta zlitino. Prvi padec tlaka (Abs) je bil pripisan absorpciji dušika v  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  fazo, porast tlaka (Dec) razpadu  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$  v Fe in Sm-nitrid, drugi padec tlaka (Dec) od 700 do 850°C pa razpadu  $\text{TaFe}_2$  faze

**Figure 1:** TPA trace of the Sm-Fe-Ta alloy. The features on the graph correspond to absorption of nitrogen (Abs), decomposition of already formed  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$  into SmN in Fe and decomposition (Dec) of  $\text{TaFe}_2$  (from 700 to 850°C)

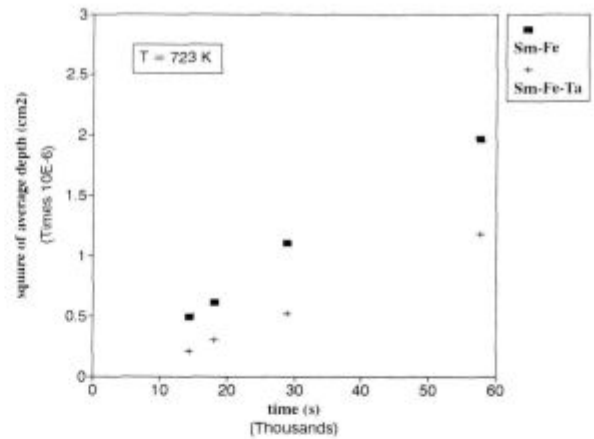
### 3 Rezultati in diskusija

Za določitev temperature nitiranja je bil uporabljen termo piezo analizator. Iz rezultatov ki so prikazani na **sliki 1**, sta razvidna dva glavna temperaturna območja absorpcije dušika. Prvega (od 350 do 550°C) smo pripisali absorpciji dušika v  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  fazo in drugega (od 700°C dalje) razpadu  $\text{TaFe}_2$  faze. Iz odvoda  $dp/dT$  je bila izračunana temperatura 450°C kot primerna za nitiranje. Desorpcija pri 650°C je bila pripisana razpadu nitrida  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$  v SmN in Fe.

Rezultati difuzijskih eksperimentov so prikazani na **slikah 2** in **3**. Kvadrat povprečne debeline nitridne plasti (in torej hitrost difuzije) je v stehiometrični zlitini rahlo večji (**slika 2**). Iz meritev debeline difuzijske plasti na vzorcih, nitiranih različne čase in pri različnih temperaturah, so bile z linearno regresijsko analizo izračunane aktivacijske energije in frekvenčni faktor (**slika 3**). Aktivacijska energija nitiranja za Sm-Fe zlitino je  $82 \pm 8$  kJ/mol s frekvenčnim faktorjem  $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  in aktivacijska energija nitiranja za Sm-Fe-Ta zlitino je  $92 \pm 11$  kJ/mol s frekvenčnim faktorjem  $5.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Izračunana vrednost za Sm-Fe zlitino leži v območju že objavljenih vrednosti. Očitna je le razlika med obema zlitinama, vendar z upoštevanjem napak obeh izračunanih vrednosti ni možno z gotovostjo trditi, da modifikacija s Ta bistveno vpliva na difuzijske parametre.

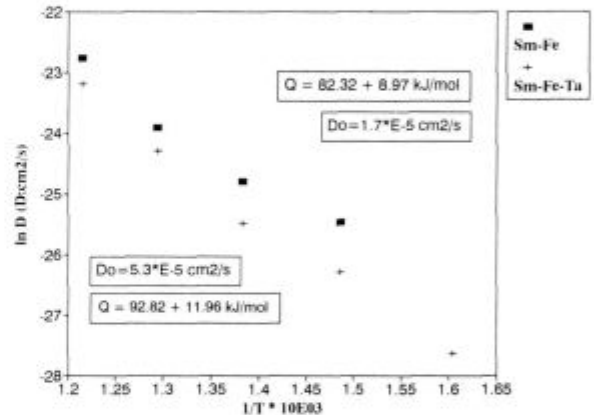
Iz dobljenih podatkov je bilo po enačbi, objavljeni v<sup>7</sup> možno izračunati, da bi bil potreben čas za nitiranje sferičnih delcev s premerom 10  $\mu\text{m}$  okoli 10 h.

Za magnetne meritve in nitiranje smo torej uporabili mlet prah povprečne velikosti okoli 10  $\mu\text{m}$  (Cilas Alcatel). Zaradi nepravilne morfologije, porazdelitve veli-



**Slika 2:** Kvadrat debeline nitridne plasti v odvisnosti od časa za Sm-Fe in Sm-Fe-Ta zlitini pri temperaturi 723 K

**Figure 2:** Square of the average nitrogen layer depth vs. time at 723 K for Sm-Fe and Sm-Fe-Ta alloys



**Slika 3:**  $\ln D$  vs.  $1/T$  za Sm-Fe in Sm-Fe-Ta zlitini in ustrezni izračuni za aktivacijsko energijo nitiranja ( $Q$ ) in frekvenčni faktor ( $D_0$ )

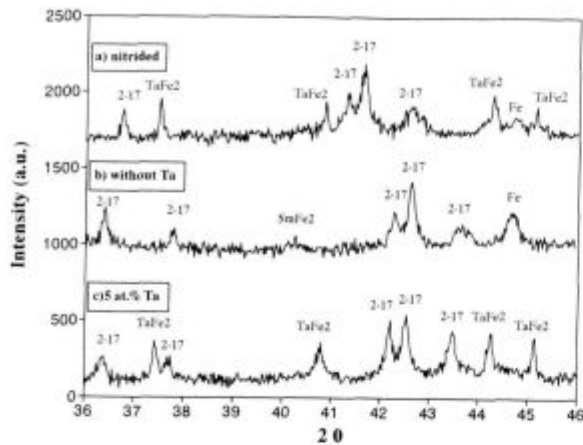
**Figure 3:**  $\ln D$  vs.  $1/T$  with corresponding calculations of nitrogeneration activation energy ( $Q$ ) and frequency factor ( $D_0$ ) for the Sm-Fe and Sm-Fe-Ta alloy

kosti zrn in površinskih napak vnesenih med mletjem, smo pričakovali odstopanje časov nitiranja od izračunanih.

Difraktogram prahu, nitiranega 10 ur (**slika 4a**), je pokazal karakterističen premik vrhov zaradi ekspanzije  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  celic, v primerjavi z difraktogramom nenitriranega prahu (**slika 4c**).

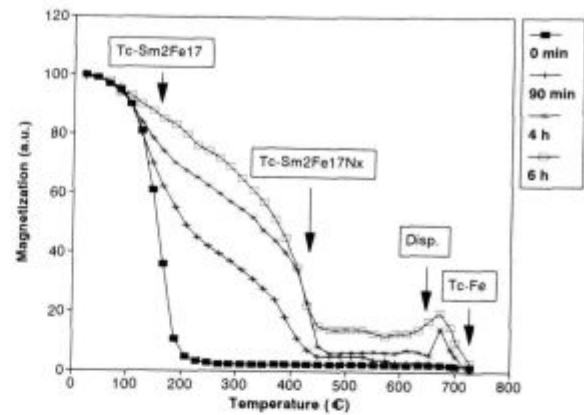
$\text{TaFe}_2$  faza se med nitiranjem ni spremenila, niti ni opaznega Fe vrha v Sm-Fe-Ta zlitini z razliko od lite Sm-Fe (**slika 4 b/c**). Rahel Fe vrh je možno opaziti na difraktogramu nitirane zlitine (**slika 4a**). Ker je bila povprečna temperatura nitiranja prenizka za termični razpad nitrida, je možno pojav tega Fe razložiti s površinskimi pojavi, kot je poročal Platts in drugi<sup>2</sup> ali pa je posledica primarnega nezreaganega Fe.

Termomagnetna analiza (TMA) popolnoma, delno in ne-nitiranih prahov je prikazana na **sliki 5**. Razvidno je,



**Slika 4:** Difraktogrami a) nitrirane Sm-Fe-Ta zlitine, b) stehiometrične Sm-Fe nenitrirane zlitine in c) nenitrirane Sm-Fe-Ta zlitine

**Figure 4:** XRD traces of a) nitrated Sm-Fe-Ta alloy, b) as cast  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  alloy and c) as cast Sm-Fe-Ta alloy. Note the absence of the Fe peak in the as cast Sm-Fe-Ta alloy and the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  peak shift for nitrated and Ta modified powder



**Slika 5:** Termomagnetna analiza  $\text{Sm-Fe-Ta}$  prahu, nitriranega v dušiku različne čase, z označenimi Curijeve temperature  $T_c$  posameznih faz. Porast magnetizacije (Disp) pri okrog  $650^\circ\text{C}$  je bil pripisan razpadu  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$  faze

**Figure 5:** TMA traces of Sm-Fe-Ta powders nitrated for various times. Steps on the curves correspond to the Curie temperatures of the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  and Fe phases. The magnetisation increase (Disp) at  $650^\circ\text{C}$  was attributed to disproportionation of the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$  phase

da imajo samo krivulji na diagramu "0 min" (stehiometrična  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ) in "6 h" (popolnoma nitrirana,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.7}$  faza) po eno koleno, ki ustreza eni  $T_c$  - torej magnetno enofazni strukturi. Druge krivulje odgovarjajo dvofaznim zlitinam s po dvema  $T_c$ . Curiejeva temperatura  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.7}$  ostaja praktično konstantna (okoli  $480^\circ\text{C}$ ) ne glede na čas nitiranja, kar kaže na to, da se tudi pri kratkih časih nitiranja ne tvori skorja z nizko vsebnostjo dušika, ampak plast, ki je z dušikom že nasičena.  $T_c$  sredice ( $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ) s časom nitiranja narašča skozi območje od  $200$  do  $300^\circ\text{C}$ . Premik  $T_c$  sredice lahko razložimo z ekspanzijo, ki jo povzroča nitrirana skorja ali pa s kombinacijo vpliva napetosti in difuzijske plasti z vmesnimi koncentracijami dušika, kot je bilo pokazano v sistemu Sm-Fe-Nb<sup>8</sup>. Glede na rezultate termomagnetne analize je prah popolnoma nitriran že po 6 urah (pri navedenih procesnih parametrih), kar ni v skladu z izračuni, v katerih so definirani temperatura, čas, tlak dušika in povprečna velikost zrn. Razlika je torej v parametrih, ki v izračunih niso upoštevani - to so, nepravilna morfologija prahu, verjetne razpoke, geometrijski faktor, porazdelitev velikosti zrn in površinsko stanje mletega prahu. Porast magnetizacije  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$  faze pri temperaturi nad  $630^\circ\text{C}$  (torej nad Curiejevo temperaturo (slika 5)) je bil pripisan tvorbi sekundarnega Fe kot posledica termičnega razpada nitrida na SmN in Fe.

#### 4 Sklepi

Na podlagi analize absorpcije dušika v Sm-Fe-Ta zlitino je bila iz odvoda  $dp/dT$  izračunana temperatura  $450^\circ\text{C}$  kot primerna za nitiranje.

Primerjava podatkov, dobljenih s študijem nitiranja Sm-Fe in Sm-Fe-Ta zlitin, je pokazala razlike v difuzijskih parametrih zlitin. Aktivacijska energija nitiranja za Sm-Fe zlitino je  $82 \pm 8$  kJ/mol s frekvenčnim faktorjem  $1.7 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s in za Sm-Fe-Ta zlitino  $92 \pm 11$  kJ/mol s frekvenčnim faktorjem  $5.3 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s. Razlika med izračunanimi časi, potrebnimi za nitiranje zlitine in realnimi pa je bila pripisana parametrom, ki v izračunih niso upoštevani - to so, nepravilna morfologija prahu, verjetne razpoke, geometrijski faktor, porazdelitev velikosti zrn in površinsko stanje mletega prahu.

Temperatura razpada nitrida  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$ , ki je bila določena s termo-piezo analizo pri okoli  $650^\circ\text{C}$ , je bila potrjena s termomagnetnimi meritvami.

#### Literatura

- <sup>1</sup> J. M. D. Coey, Sun Hong, *J. Magn. Magn. Mat.*, 87, 1990, L251
- <sup>2</sup> A. E. Platts, I. R. Harris, J. M. D. Coey, *J. Alloys and Compounds*, 185, 1992, 251
- <sup>3</sup> B. Saje, A. E. Platts, S. Kobe Beseničar, I. R. Harris, D. Kolar, *IEEE Trans. Magn.*, 30, 1994, 690
- <sup>4</sup> J. M. D. Coey, J. F. Lawler, Sun Hong, J. E. M. Allan, *J. Appl. Phys.*, 69, 1991, 3007
- <sup>5</sup> H. Kaneko, T. Kurino, H. Uchida, *Proc. 7th Int. Symp. Mag. Anisotropy and Coercivity in Re-TM Alloys*, Canberra, 1992, 320
- <sup>6</sup> R. Skomski, J. M. D. Coey, *J. Mat. Eng. Perf.*, 2, 1993, 241
- <sup>7</sup> J. M. D. Coey, R. Skomski, S. Wirth, *IEEE Trans. Magn.*, 28, 1992, 2332
- <sup>8</sup> B. Saje, S. Kobe Beseničar, D. S. Edgley, A. E. Platts, I. R. Harris, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 180



# Spremljanje procesov transporta vlage v gradbenih materialih z nevtronsko radiografijo

## Monitoring of Moisture Transport Processes in Building Materials by Neutron Radiography

T. Nemeč<sup>1</sup>, J. J. Rant, IJS Ljubljana  
V. Apih, Zavod za gradbeništvo-ZRMK, Ljubljana  
B. Glumac, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Nevtronska radiografija je zelo uporabna metoda za določanje vlage in vodik vsebujočih snovi v laboratorijskih vzorcih poroznih gradbenih materialov. Večina navadnih gradbenih materialov je namreč bolj ali manj prozornih za nevtrone. Vodik pa ima velik atenuacijski koeficient za nevtrone, zato je vlaga v nevtronografskih slikah gradbenih materialov dobro vidna. Z nevtronsko radiografijo lahko zaznamo od nekaj 0,1% do 5% vlage, odvisno od debeline in prozornosti preiskovanega vzorca. Naše raziskave na reaktorju Triga Mark II v Ljubljani imajo cilj določiti vrsto procesa transporta vlage v različnih materialih, tudi takih, zaščitenih s hidrofobnimi snovmi, in opisati ta proces s transportnimi enačbami. Za kvantitativno določevanje vsebnosti vlage z umeritveno krivuljo pripravljamo standarde, npr. keramiko z znano vsebnostjo vlage. Sliko 3-D notranje zgradbe vzorca in porazdelitve vlage lahko dobimo tudi z računalniško podprto nevtronsko tomografijo z novo kamero s hlajenim CCD detektorjem.*

*Ključne besede: nevtronska radiografija, gradbeni materiali, hidrofobni materiali, transport vlage*

*Neutron radiography is a very useful method for determination of moisture and hydrogenous material in laboratory samples of porous building materials. Most of common building materials are more or less transparent to neutrons while hydrogen has a large attenuation coefficient for neutrons what makes moisture easily observed in neutronographic images of building materials. By neutron radiography 0.1% up to 5% moisture content can be observed in materials, depending on the thickness and transparency of investigated sample. The aim of present research at the Ljubljana Triga Mark II reactor is to determine the type of process of moisture transport in various materials including also samples treated with hydrophobic agents and to describe this process with transport equations. For quantitative determination of moisture content by a calibration curve standard ceramic samples with known moisture content are prepared. A 3-D internal structure of sample and distribution of moisture can be examined by computed neutron tomography using a new camera with cooled CCD detector.*

*Key words: neutron radiography, building materials, hydrophobic materials, moisture transport*

### 1 Uvod

Preiskava gradbenih materialov z nevtronsko radiografijo (NR) je v svetu že dobro vpeljana metoda. Raziskovali so predvsem transport vode in vpliv dodanih hidrofobnih zaščitnih sredstev na ta proces<sup>1,2</sup>. Zaradi specifičnih interakcij termičnih nevtronov z vodikom lahko z NR dobro ločimo vodo ter vodik vsebujoče materiale od drugih materialov. Večina gradbenih materialov, kot so beton, opeka, silikatna opeka, keramika ter pesek, zemlja in tudi večina kovin, je bolj ali manj prozorna za nevtronsko sevanje. Vlaga, kemijsko vezana voda, hidroksidi ter hidrofobne organske snovi so v gradbenih materialih dobro vidni. Zaznamo lahko od 0,1% do 5% vlage, odvisno od debeline in prozornosti preiskovanega materiala. V **tabeli 1** so za primerjavo zbrani linearni atenuacijski koeficienti termičnih nevtronov za nekatere gradbene materiale in vodik vsebujoče snovi. Za zdaj je uporaba nevtronske radiografije za raziskave v gradbeništvu omejena na preiskave tankih laboratorijskih vzorcev. Delež sipanih nevtronov narašča z debelino plasti vodika vsebujočega materiala in tako poslabša kontrast ter ločljivost posnetka.

Naše raziskave na reaktorju Triga Mark II imajo cilj pojasniti proces transporta vlage v različnih materialih, tudi takih, zaščitenih s hidrofobnimi snovmi, ter popisati te procese s transportnimi enačbami<sup>3,4</sup>. Za kvantitativno določevanje vsebnosti vlage z umeritveno krivuljo pripravljamo standarde, tj. opeke z znano vsebnostjo vlage.

**Tabela 1:** Linearni atenuacijski koeficienti termičnih nevtronov za nekatere gradbene in tehnične materiale ter nafto in vodo<sup>3</sup>

**Table 1:** Thermal neutron linear attenuation coefficients of a few common building and technical materials, oil and water<sup>3</sup>

material	gostota (g cm <sup>-3</sup> )	linearni atenuacijski koeficient (cm <sup>-1</sup> )
beton	2,50	0,12
opeka	1,75	0,34
keramika	1,81	0,27
železo	7,86	1,14
nafta	0,88	3,08
voda	1,0	3,67

### 2 Eksperimentalne metode

Kot izvor nevtronov uporabljamo termalno kolono reaktorja TRIGA Mark II. Premer curka nevtronov na obsevalnem mestu je 12 cm, kar nas omejuje na preisk-

<sup>1</sup> Tomaž NEMEČ, dipl.inž.kem.  
Inštitut Jožef Stefan  
1111 Ljubljana, Jamova 39

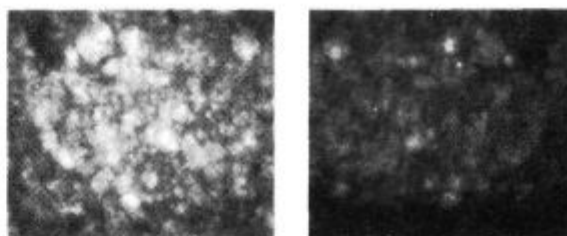
ovanje majhnih vzorcev. Večje vzorce preiskujemo tako, da jih večkrat zaporedoma preslikamo. S preiskavo vzorcev z nevtroni dobimo na detektorju sliko prepuščenih nevtronov, opazujemo mesta, kjer se nevtroni atenuirajo na vzorcu. Pri nevtronski radiografiji je detektor slike radiografski film, konverter nevtronov pa gadolinijeva folija ali medicinski scintilatorski zaslon iz Gd dioksisulfida<sup>5</sup>. Časi obsevanja so za razne kombinacije film-konverter različni, od nekaj minut do 90 minut, ločljivost posnetka je nekaj 10  $\mu\text{m}$ . Počrnitev filma je sorazmerna nevtronski dozi, največja je v nevtronskem curku, kjer ni atenuacije nevtronov, manjša pa za preiskovanim objektom. Počrnitev kvantitativno ovrednotimo z mikrodenzitometrom. Pri obdelavi meritev upoštevamo popravke zaradi nehomogenosti nevtronskega curka ter prispevkov ozadja gama sevanja ter sipanih nevtronov v vzorcu. Delež sipanih nevtronov na vzorcu narašča z njegovo debelino in poslabša kontrast ter ločljivost slike. Močna atenuacija nevtronov in vpliv sipanja omejujeta debelino vlažnega vzorca, ki ga lahko še preiskujemo, na 5 cm.

Pri nevtronski radiografiji s hlajeno CCD kamero posnamemo sliko nevtronskega curka, objekta v nevtronskem curku ter ozadja. Čas ekspozicije s CCD kamero je zelo kratek, manj kot 1 minuta, ločljivost posnetka pa je 30  $\mu\text{m}$ . Preiskujemo lahko le majhne objekte premera  $\approx 3$  cm. Konverter je tanek zaslon iz Gd dioksisulfida, detektor svetlobe pa je hlajena CCD matrica. Podatki se odčitajo v računalnik PC-386 in pretvorijo v digitalno obliko. S programsko opremo krmilimo delo kamere in odčitamo podatke, ter jih obdelamo-normaliziramo sliko.

Pri računalniško podprti nevtronski tomografiji preiskovani objekt rotiramo pred kamero ter posnamemo več zaporednih slik pri različnih kotih. Detekcija slike in obdelava podatkov je enaka kot v radiografskem načinu dela s CCD kamero. S programsko opremo iz posameznih slik sestavimo tomografsko sliko vzorca, rezultat je 3D slika objekta v prerezu. Snemanje, skupaj s časom, potrebnim za obdelavo podatkov, traja več ur, ločljivost posnetka pa je reda velikosti 100  $\mu\text{m}$ . Preiskujemo lahko le objekte premera  $< 3$  cm.

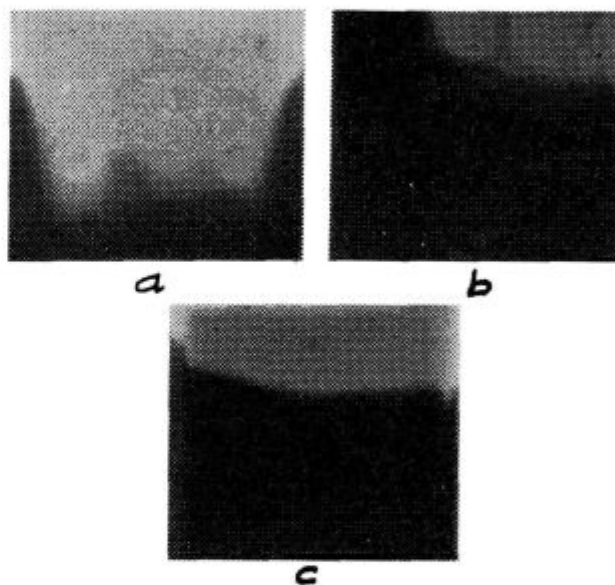
### 3 Rezultati in diskusija

Preučujemo prenos vlage v standardnih vzorcih betona, opeke in silikatne opeke. Z nevtronsko radiografijo lahko določimo profil vlage v vzorcu in tako spremljamo pomikanje fronte vode po vzorcu. Z uporabo hlajene CCD kamere lahko slikamo s kratko ekspozicijo (nekaj sekund) in tako opazujemo tudi hitre transportne procese. Transport vlage je močno upočasnjeno ali celo povsem zaustavljen v vzorcih, ki so preparirani s hidrofobnimi organskimi snovmi. Uporabnost metode za študij procesov transporta vlage v vzorcih je prikazana na slikah 1 in 2. Procese transporta vlage v različnih vzorcih bomo popisali s transportnimi enačbami, npr. difuzijsko enačbo.



**Slika 1:** Nevtronografski posnetek suhega in v vodo namočenega vzorca betona. Fronta vode potuje navzgor po vzorcu. Detekcija vode v betonu je težka zaradi kemijsko vezane vode ter nehomogenosti vzorca, zato lahko preiskujemo le do  $\approx 3$  cm debele vzorce

**Figure 1:** Neutron radiographic image of dry and wetted concrete sample, water front is ascending the wetted sample. Detection of moisture in concrete is difficult due to chemically bonded water and the non-homogeneity of the material. This limits the investigation to only up to  $\approx 3$  cm thick samples



**Slika 2:** Nevtronografski posnetek silikatnih opek. Opeka *a* je preparirana s hidrofobnimi snovmi, ki se uporabljajo za hidroizolacijo gradbenih materialov, zato je transport vlage v vzorcu upočasnjeno. V opekah *b* in *c* je prenos vlage neenakomeren zaradi nehomogenosti vzorcev. Za kvantitativno določanje vsebnosti vlage z umeritveno krivuljo pripravljamo standarde z znano vsebnostjo vlage. Kot popravke upoštevamo nehomogenost nevtronskega curka ter prispevek sipanih nevtronov na počrnitev slike

**Figure 2:** Neutron radiographic image of silicate bricks. Brick *a* is treated with hydrophobic agents used for hydroisolation of building materials, what limits the moisture transport in the sample. Non-homogeneous transport of water in bricks *b* and *c* is due to non-homogeneity of the samples. Samples with known moisture content are prepared for a calibration curve for quantitative determination of moisture content. Non-homogeneity of neutron beam and the contribution of scattered neutrons to film optical density are taken into account as correction factors

### 4 Sklepi

Nevtronska radiografija je primerna za laboratorijske preiskave, kjer lahko raziskujemo transportne procese prenosa vlage v standardnih vzorcih gradbenih materialov. Kvalitativne meritve so v svetu že uveljavljene, za



kvantitativno delo pa moramo upoštevati popravke in pripraviti umeritveno krivuljo z meritvami standardnih vzorcev. Z uvajanjem raznih kombinacij scintilatorskih konverterjev za termične nevtrone ter hitrih medicinskih filmov lahko znatno zmanjšamo čas ekspozicije ter tako spremljamo tudi dinamične procese. Še bolj skrajšamo čas ekspozicije z uporabo hlajene CCD kamere, s katero lahko posnamemo tudi 3D tomografske posnetke. Z našo kamero smo omejeni le na preiskave dovolj tankih in majhnih vzorcev.

## 5 Literatura

<sup>1</sup> F. Peterka, Z. Hrdlička, Application of Neutron Radiography to Building Industry, *Neutron Radiography(3)*, Proc. World Conf., Osaka,

T. Nemeč, et al.: Spremljanje procesov transporta vlage v ....

1989, (Eds. S. Fujine et al.), Kluwer Publ. Co., Dordrecht, 1990, 653-659

<sup>2</sup> J. Tywoniak, J. Pražak, T. Šlonec, F. Peterka, Feuchtemessungen mittels Neutronenradiographie, *Bautenschutz + Bausanierung*, 14, 1991, 20-23

<sup>3</sup> J. Rant et al., Applications of Neutron Radiology Methods in Civil Engineering and the Building Materials Industry, *Proc. 3rd Meeting of the Nuclear Society of Slovenia*, Rogaška Slatina, 1994, 401-408

<sup>4</sup> J. Rant et al., Applications of Neutron Radiology Methods in Civil Engineering and in the Study of Moisture Transport in Porous Building Materials, *Proc. Int. Conf. "In-Service Inspection"*, Pula, 1995, 117-124

<sup>5</sup> Special Issue of IAEA Atomic Energy Review on Neutron Radiography, *Atomic Energy Review*, 15, 1977, 2, 123-364



# Masni pretoki v betonu med sušenjem

## Mass Transfer in Drying Concrete

J. Šelih<sup>1</sup>, Gradbeni inštitut ZRMK, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Članek poroča o raziskavi spreminjanja vsebnosti vode v nasičenem betonu med sušenjem s poudarkom na začetni fazi, kjer je vsebnost vode visoka, in za katero je v literaturi le malo podatkov. Eksperimentalno in numerično smo preiskali betonske cilindre iz normalnega in lahkega nosilnega betona, ki so bili izpostavljeni sušenju na zgornji površini. V lahkem betonu so prisotni višji začetni nivoji vsebnosti vode, istočasno pa so hitrosti sušenja višje kot v normalnem betonu. Visoke, konstantne vrednosti hitrosti sušenja opazimo v začetni fazi sušenja tako med eksperimentom kot z numerično simulacijo. Predstavljeni numerični model temelji na posplošeni matematični formulaciji masnega in toplotnega prenosa v poroznih materialih, njegovi rezultati za sušenje pa se ujemajo z eksperimentalnimi podatki znotraj pričakovane negotovosti vhodnih podatkov.*

*Ključne besede: beton, porozen material, sušenje, gravimetrična metoda, numerična simulacija, prenos mase in toplote*

*Moisture content changes during drying of saturated concrete are investigated experimentally and numerically in the present study. The emphasis is placed on the initial stage, where water contents are high. Cylinders made of normal and lightweight concrete were exposed to drying. Higher initial water content levels, and larger drying rates are present in lightweight concrete. Large, constant drying rates in concrete are observed both experimentally and numerically in the initial stage of drying. Numerical model developed is based on a generalized mass and heat transfer formulation for porous media. The numerical results obtained agree with the experimental data within the uncertainty of the input data.*

*Key words: concrete, porous medium, drying, gravimetric method, numerical simulation, heat and mass transfer*

### 1 Uvod

Procesu izsuševanja je med svojo uporabno dobo izpostavljena velika večina betonskih konstrukcij. Količina proste (kemično nevezane) vode v betonu, ki ostane v porah strjenega betona po končanem procesu hidratacije, se zato spreminja tako s krajem kot s časom. Več mehanskih lastnosti, ki vplivajo na konstruktivno varnost betona, kot na primer tlačna in natezna trdnost ter modul elastičnosti, je odvisnih od vsebnosti vode v betonu zaradi interakcije trdne matrice in porne vode. Prav tako so s prisotnostjo vode povezani začetek in hitrost procesov propadanja betona, kot so krčenje zaradi sušenja, ki vodi k razpokanju materiala, korozija, zmrzovanje/odtajanje in eksplozivna porušitev betona med požarom.

Določevanje nivojev količine proste vode v betonu lahko zato odločilno pripomore k izboljšani oceni odpornosti in trajnosti materiala. Ta informacija lahko vpliva na izbiro preventivnih strategij v fazi načrtovanja ter omogoči razvoj ustreznih tehnik vzdrževanja, ki se uporabljajo med uporabno dobo konstrukcije. Ker so visoki nivoji vsebnosti vode, ki so prisotni med sušenjem na začetku procesa, odločilni za začetek in hitrost procesov propadanja, jim je potrebno posvetiti posebno pozornost.

Namen projekta, ki ga predstavljamo, je razvoj numeričnega modela za simulacijo masnih pretokov v nasičenem betonu med sušenjem. Razviti model smo preskusili s primerjavo rezultatov simulacije in eksperimentalno dobljenih podatkov za več vrst betona.

Poudarek je na začetni dobi sušenja, kjer so vsebnosti vode visoke, kar ima za posledico nizko odpornost betona. Uporaba lahkega nosilnega betona je vedno bolj pogosta, saj se zaradi manjše prostorninske mase občutno zmanjša lastna teža, dimenzije konstrukcije in poraba materiala, kar vpliva na večjo ekonomičnost gradnje. Zato smo eksperimentalne preiskave zasnovali tako, da je omogočila oceno vpliva vrste agregata na mehanizem sušenja.

Beton sestavljata dve porozni komponenti, agregat in cementni kamen. Obe komponenti ter njuna interakcija odločilno vplivata na strukturo, fizikalne karakteristike ter vedenje kompozitnega materiala. Poleg obeh komponent imajo na vedenje kompozitnega materiala velik vpliv tudi stična območja med agregatnimi delci in cementnim kamnom.

Za razliko od navadnih mineralnih imajo lahki agregati iz ekspandiranega skrilavca ali gline celičasto strukturo, visoko poroznost in grobo površino. Pri agregatih z grobo površino je potrebno upoštevati poleg nastanka stičnega območja tudi druge pojave, ki so posledica medsebojnega vpliva cementnega kamna in agregata. Eden izmed njih je tudi tako imenovano "mehansko zaklinjanje"<sup>1</sup>, ki nastane po strjevanju cementne paste, ki je prodrla v votlinice in odprte pore na površini agregatnih delcev. Strjena cementna pasta deluje kot sistem majhnih moznikov, ki zagotavlja odlično povezavo med cementnim kamnom in agregatom, ter s tem zmanjšuje prepustnost in izboljšuje mehanske lastnosti lahkega betona. V normalnem betonu predstavlja stično območje najšibkejši sestavni člen kompozitnega materiala, saj je lokalni vodocementni faktor stičnega območja višji kot v cementnem kamnu. Prepustnost betona je zato višja, trdnost pa nižja. V primerjavi z normalnim betonom ima

<sup>1</sup> Dr. Jana ŠELIH, dipl.inž.gradb.  
Gradbeni inštitut ZRMK  
1000 Ljubljana, Dimičeva 12

lahak nosilen beton kljub manjši prostorninski masi zato skoraj enakovredne mehanske lastnosti.

Velik razpon velikosti por in znaten delež mezopor v cementnem kamnu z velikostjo med 1 in 25 nm ima za posledico veliko notranjo specifično površino betona reda velikosti  $10 \text{ m}^2/\text{g}^2$  ter permeabilnost med  $10^{-16}$  in  $10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Zaradi velike specifične površine je velik delež tekoče vode v adsorbiranem stanju. Fizikalno realističen model za opis sušenja betona mora biti zato zmožen opisati tok proste vode, gibanje adsorbirane vode ter gibanje vodne pare in zraka. Prav tako morajo biti vključene v model energijske spremembe, povezane z izhlapevanjem tekoče vode, ki spremljajo masni pretok. Perre in Degiovanni<sup>4</sup> sta razširila Whitakerjevo<sup>5</sup> formulacijo s tem, da sta vključila gibanje vezane vode. S tem njuna formulacija zadošča navedenim pogojem, numerični model, ki ga predstavljamo v tem članku, pa je zato osnovan na podobnem konceptu.

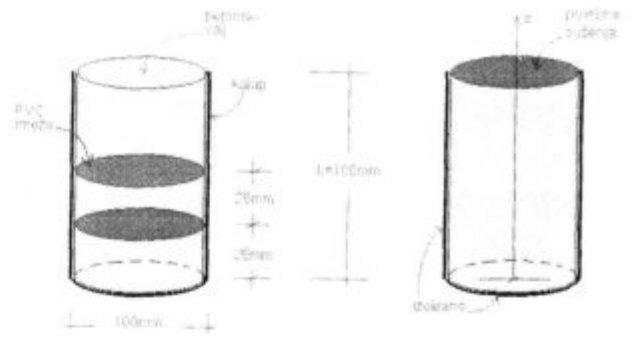
## 2 Eksperimentalni postopek

Količino vode smo merili v betonskih cilindrih s premerom in dolžino 100 mm z gravimetrično tehniko. Detajlni podatki o sestavi lahkega in normalnega betona, ki se razlikujeta po tipu uporabljenega grobega agregata (naraven gramoz za normalen, in agregat iz ekspandiranega skrivilavca za lahek nosilen beton) in lastnostih svežega betona, so zbrani v <sup>6</sup>.

Cilindri so ostali pokriti s plastično folijo 12 ur po vlivanju. Po tem času smo jih postavili v vlažno komoro. Po končani dobi negovanja, med katero je hidratacija cementa potekala pri relativni vlažnosti 100%, smo cilindre izpostavili sušenju pri konstantni temperaturi  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  in relativni vlažnosti  $50 \pm 5\%$ . Tako med negovanjem kot med sušenjem so cilindri ležali pokončno s površino sušenja na vrhu, plastičnih kalupov pa med tem časom nismo odstranili. Na ta način so bočne in spodnja stranica izolirane, kar je omogočalo le enodimenzionalni masni pretok v smeri vzdolžne osi cilindra. Čas sušenja je bil med 0 in 90 dni, merjenja vsebnosti vode pa so potekala pri 0, 1, 3, 7, 28 in 90 dnevih sušenja.

Pred merjenjem lokalnih vsebnosti vode je bilo potrebno cilinder razlomiti na diske z debelino 25 mm. Lomljenje cilindra smo olajšali s plastjo tanke PVC mreže, ki je v betonu ustvarila rušilno površino, in smo jo vgrajevali v cilinder vsakih 25 mm (slika 1). Za oceno vpliva mreže na masni pretok smo izvedli ločen preizkus, katerega rezultati kažejo, da je vpliv mreže na pretok vode zanemarljiv<sup>6</sup>. Isti preskus nam pokaže, da je natančnost meritve med 5 in 10%.

Po razlomu cilindra na diske smo vsakega stehali, ga 3 dni sušili na  $95^\circ\text{C}$  ter ponovno stehali. Nadaljnja tehtanja suhih diskov so pokazala, da se njihova teža ne spreminja za več kot 0.1%. Razlika med "mokra" in "suha" teža je količina vode v disku, ki predstavlja njeno lokalno vsebnost. S tem lahko določimo razporeditev količine vode ob vzdolžni osi cilindra  $x$  za vsak čas



Slika 1: Shematična predstavitev preskusnega cilindra  
Figure 1: Schematic representation of the cylinder tested

sušenja. Kot je razvidno s slike 1, leži orientacija osi  $x$  v smeri od izoliranega konca proti površini sušenja.

## 3 Matematična formulacija masnih in toplotnih pretokov v poroznem materialu

Uporabljena matematična formulacija masnih in toplotnih pretokov temelji na povprečenju fizikalnih količin na reprezentativnem elementarnem volumnu (REV)<sup>5</sup>. Celotna formulacija je opisana v <sup>6</sup>, v tem razdelku pa podajamo le glavne vodilne enačbe. REV sestavljajo trdna, tekoča, vezana in plinasta faza, ki jih označujemo z indeksi  $s$ ,  $l$ ,  $b$  in  $g$ . Volumski deleži vseh faz so povezani z enačbo:

$$\epsilon_s + \epsilon_l + \epsilon_b + \epsilon_g \quad (1)$$

Plinasta faza je sestavljena iz vodne pare in zraka, ki ju označujemo z indeksoma 1 in 2.

V računu masnih pretokov obravnavamo trdno fazo kot togo in negibno, saj je vpliv krčenja zaradi sušenja na masne pretoke v betonu zlasti v začetku sušenja majhen, spremembe porne strukture zaradi hidratacije po začetku sušenja pa zanemarimo.

Kontinuitetno enačbo za celotno količino vode lahko zapišemo v obliki:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_l(\epsilon_l + \epsilon_b) + \epsilon_g \bar{\rho}_1^g) + \Delta(\rho_b \bar{v}_b + \rho_1 \bar{v}_1 + \bar{\rho}_1^g \bar{v}_1) = 0, \quad (2)$$

kjer je  $\bar{v}_1$  povprečen vektor hitrosti tekoče faze,  $\rho_1$  pa gostota tekoče vode.  $(\bar{\rho}_1^g \bar{v}_1)$  je celotni masni pretok vodne pare v plinasti fazi,  $\bar{\rho}_1^g$  pa notranje povprečje gostote vodne pare v plinasti fazi. Gibanje vezane (adsorbirane) vode je difuziven proces, kjer je gibalna sila gradient koncentracije aktiviranih vodnih molekul, zato je masni pretok vezane vode  $(\rho_b \bar{v}_b)$  sorazmeren gradientu vsebnosti vode.

Gibanje vodne pare sledi enačbi:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}_1^g \epsilon_g) + \nabla(\bar{\rho}_1^g \bar{v}_1) = \bar{m}_1 + \bar{m}_b \quad (3)$$

$\bar{m}_1$  in  $\bar{m}_b$  sta hitrosti izhlapevanja tekoče in vezane vode.

Hitrosti tekoče in plinaste faze lahko opišemo z Darcy-jev zakonom. Delni pritisk vodne pare je v

primerjavi s celotnim pritiskom plinaste faze majhen, zato lahko privzamemo, da se plinasta zmes vede kot idealni plin. Dokler je prosta tekoča voda prisotna, definiramo razliko pritiskov plinaste in tekoče faze kot kapilarni pritisk, ki je funkcija vsebnosti vode v poroznem materialu.

Toplotno energijsko enačbo lahko zapišemo kot:

$$(\rho c_p) \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + ((c_p)_l \rho_l \bar{v}_l + (c_p)_p \bar{\rho}_b \bar{v}_b + \rho_g^e c_p^e \bar{v}_g) \cdot \nabla \bar{T} + \Delta h_{vap} (\bar{m}_l + \bar{m}_b) + h_s \bar{m}_b - \bar{\rho}_b \bar{v}_b \cdot \nabla h_s = \nabla (\lambda_{eff} \nabla \bar{T}) \quad (4)$$

$\Delta h_{vap}$  je specifična toplota uparjenja,  $h_s$  diferencialna toplota vsrka,  $\lambda_{eff}$  efektivna toplotna prevodnost,  $(\rho c_p)$  pa predstavlja povprečen produkt specifičnih toplot in gostot po REV.

Med celotnim procesom sušenja predpostavljamo, da je sistem v lokalnem termodinamičnem ravnotežju. Delni pritisk vodne pare je tako funkcija vsebnosti vode ter temperature.

Za prestopna koeficienta toplotnega in masnega pretoka  $\alpha$  in  $\beta$  predpostavljamo, da sta konstantna po površini sušenja ter s časom. Skupni masni in toplotni tok na površini sušenja lahko zapišemo z enačbama:

$$(\rho_l \bar{v}_l + \rho_b \bar{v}_b + \bar{\rho}_l^e \bar{v}_l) \cdot \mathbf{n}_{boun} = \beta (\bar{\rho}_l^e - \rho_{l\infty}) \quad (5)$$

in

$$\lambda_{eff} \nabla \bar{T} + \Delta h_{vap} (\rho_l \bar{v}_l + \rho_b \bar{v}_b) + h_s \rho_b \bar{v}_b \cdot \mathbf{n}_{boun} = \alpha (\bar{T} - T_\infty), \quad (6)$$

kjer je  $\mathbf{n}_{boun}$  enotni vektor, normalen na površino sušenja,  $\rho_{l\infty}$  in  $T_\infty$  pa sta delni pritisk vodne pare in temperatura okolja. Skupni pritisk plinaste faze na površini sušenja je konstanten z vrednostjo atmosferskega pritiska, na izolirani površini pa so masni in toplotni pretoki nični. Na začetku procesa sušenja predpostavljamo, da sta temperatura in pritisk plinaste faze po obravnavanem telesu konstantna, kapilarni pritiski pa zadoščajo pogoju hidrostatsičnega ravnotežja.

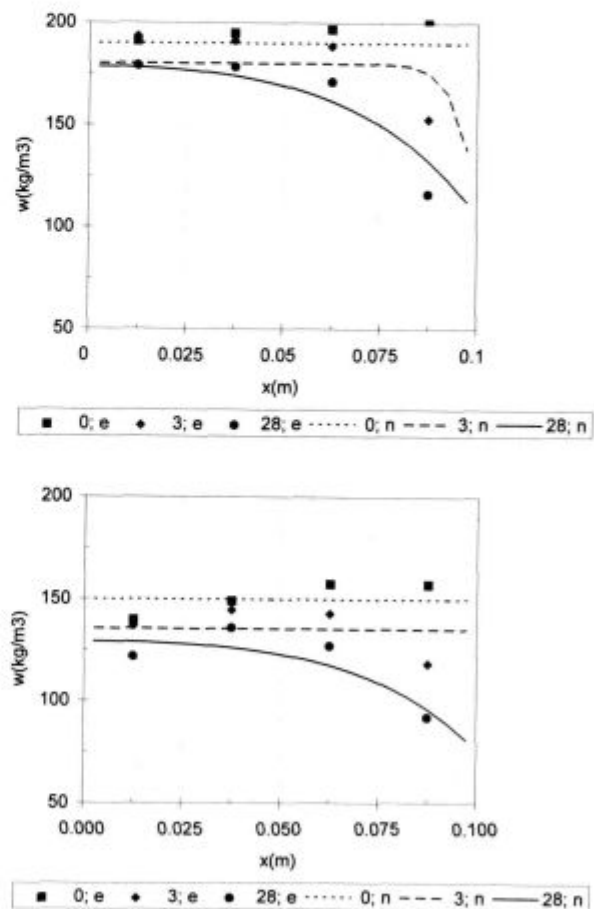
Za prostorsko diskretizacijo vodilnih diferencialnih enačb (2), (3) in (4) smo uporabili formulacijo kontrolnih volumnov<sup>7</sup>, kar zagotavlja v računu kontinuiteto pretokov na stiku kontrolnih volumnov. Vodilne enačbe integriramo prostorsko po kontrolnem volumnu ter po časovnem intervalu, kjer uporabimo polno implicitno shemo. Koeficienti, ki se pojavljajo v vodilnih enačbah, so močno odvisni od neznanih količin na koncu časovnega koraka, zaradi česar moramo znotraj vsakega časovnega koraka uporabiti iterativni postopek. Detajli numeričnega algoritma so zbrani v <sup>6</sup>. Razviti numerični model je večdimenzionalen. Zaradi enosmerne narave eksperimenta pa smo za izračun rezultatov, ki so predstavljeni v naslednjem razdelku, uporabili enodimenzionalno verzijo modela.

#### 4 Rezultati in diskusija

Funkciji, ki opisujeta sorpcijsko izotermo in difuzijski koeficient vezane vode, sta izbrani tako, da sta od-

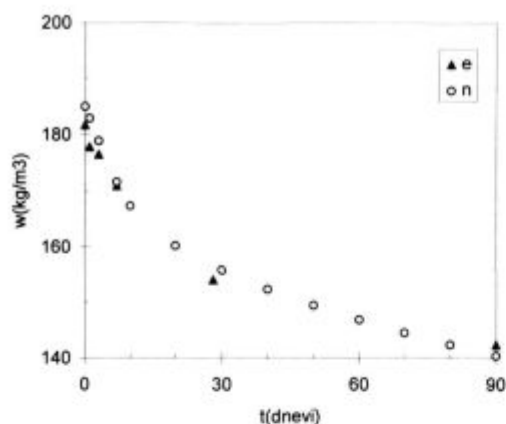
visni le od enega parametra, ireducibilne vsebnosti vode, ki označuje vrednost, nad katero prosta tekoča voda lahko obstaja. Izbira drugih konstitutivnih zvez, koeficienta masnega prestopa, specifične permeabilnosti, poroznosti in ireducibilne saturacije je podrobno opisana v <sup>6</sup>. Vrednosti začetnih nivojev vsebnosti vode, uporabljenih v numerični simulaciji, izhajajo iz eksperimentalnih podatkov. Funkciji za opis relativne permeabilnosti plinaste in tekoče faze in odvisnost kapilarnega pritiska privzamemo po <sup>8</sup>.

Na **sliki 2** so prikazane spremembe prostorske razporeditve vsebnosti vode  $w$  s časom, kjer predstavlja  $w$  maso vode v enoti volumna betona. Vidimo lahko značilne razlike v vedenju normalnega in lahkega betona. Tip agregata občutno vpliva na začetne nivoje vsebnosti in na dinamiko samega procesa sušenja. Vsebnost vode je na začetku sušenja višja v lahkem betonu, s povprečno vrednostjo  $190 \text{ kg/m}^3$  za vodocementni faktor ( $v/c$ ) 0,6, povprečna vrednost začetne vsebnosti v normalnem betonu pa je pri enakem  $v/c$   $150 \text{ kg/m}^3$ . Hitrost sušenja je



**Slika 2:** Vpliv vrste agregata na razporeditev količine vode v cilindru pri 0, 3 in 28 dnevih sušenja; eksperimentalni (e) in numerični (n) rezultati za 3 dni negovan beton z vodocementnim faktorjem 0,6: a) lahek, b) normalen beton

**Figure 2:** Influence of aggregate type upon moisture content profiles at 0, 3 and 28 days of drying; experimental (e) and numerical (n) results for 3 days moist cured concrete with water to cement ratio of 0,6: a) lightweight, b) normal weight concrete



Slika 3: Spremembe povprečne vsebnosti vode s časom: primerjava eksperimentalnih (e) in numeričnih (n) rezultatov za 1 dan negovan lahek nosilen beton z vodocementnim faktorjem 0,4

Figure 3: Changes of average moisture content with time: comparison of experimental (e) and numerical (n) results for 1 day moist cured lightweight concrete with water to cement ratio of 0,4

večja v lahkem nosilnem betonu. Sklepamo lahko, da daje lahki beton zaradi svoje zgradbe masnemu toku manjši upor, njegova prepustnost pa je zato višja.

V splošnem lahko opazimo, da se oblika profila razporeditve vsebnosti v začetku sušenja ne spreminja, medtem ko vrednosti vsebnosti vode močno padajo. Hitre spremembe vsebnosti in spremljajoče visoke, skoraj konstantne hitrosti sušenja lahko opazimo v prvih dnevih sušenja. Hitrost sušenja se začne spreminjati med 3 in 7 dnevi, ko opazimo blizu površine sušenja močno povečane gradientne količine vode in znižane povprečne vsebnosti vode po celotnem cilindru. To pomeni, da kapilarni tok v poroznem materialu ni več možen, in porna voda se giblje zaradi gradientov koncentracij.

Na sliki 3 je razvidna primerjava eksperimentalno in numerično dobljenih povprečnih vrednosti vsebnosti za en dan negovan lahek beton z  $v/c$  0,4. Ujemanje numeričnih in eksperimentalnih vrednosti je znotraj 3% za celotno analizirano časovno območje. Razlika med fazama sušenja je izrazita, saj so značilne vrednosti hitrosti sušenja, ki je sorazmerna naklonu krivulje na sliki 3, 0,18  $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ dan})$  za prvo, in 0,02  $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ dan})$  za drugo fazo do 90 dni sušenja.

Ujemanje eksperimentalnih in numeričnih podatkov je za vse analizirane primere znotraj negotovosti vhodnih podatkov, uporabljenih v simulaciji, in natančnosti merilne tehnike. V splošnem so razlike večje pri nizkih vrednostih vsebnosti vode, kjer dosežejo njihove vrednosti 20%.

## 5 Sklepne pripombe

Eksperimentalne in numerične raziskave sušenja smo izvedli na cilindrih, izpostavljenih sušenju na eni strani, narejenih iz normalno težkega in lahkega betona z različnimi vodocementnimi faktorji ter časi negovanja.

Visoko, konstantno hitrost sušenja smo opazili v začetni fazi sušenja za vse preskušene vrste betona. Dokler je hitrost sušenja konstantna, se oblika prostorske razporeditve vsebnosti vode med sušenjem ne spreminja. Takšno vedenje je opisano v literaturi za porozne materiale, različne od betona, za beton pa poroča o podobnem vedenju le Hashida<sup>9</sup>. Začetna faza traja od 3 do 7 dni. Obstoj konstantne hitrosti sušenja v tej fazi nam pokaže, da je v porah betona prisoten kapilaren tok proste tekoče vode. Po koncu prve faze sušenja opazimo postopen prehod iz območja prevladujočega kapilarnega toka v območje, kjer je prevladujoči gibalni mehanizem difuzija. Začne se druga faza sušenja, kjer so vsebnosti vode vzdolž celotnega cilindra močno zmanjšane, gradienti v bližini površine sušenja pa se povečajo.

Normalno težak beton ima v primerjavi z lahkim nosilnim betonom z enakim vodocementnim faktorjem in časom negovanja nižje začetne vsebnosti vode. To je posledica grobe porozne strukture lahkega agregata in uporabljenega mešalnega postopka, v katerem lahek agregat predhodno namočimo. Med sušenjem so spremembe vsebnosti vode s časom večje za lahek beton.

Razviti numerični model temelji na posplošeni formulaciji masnih in toplotnih pretokov v poroznem materialu ter daje kot rezultat prostorsko razporeditev vsebnosti vode, temperatur in njihovih sprememb s časom. S tem modelom smo simulirali vedenje vseh vrst betona, ki so bile eksperimentalno preskušene, in kot rezultat smo dobili razporeditve vsebnosti v določenih časovnih presledkih. Model je močno odvisen od uporabljenih konstitutivnih zvez, ki morajo biti določene eksperimentalno. Njegovi rezultati se ujemajo z eksperimentalnimi podatki znotraj negotovosti vhodnih podatkov, konstitutivnih relacij ter napake merilne tehnike.

## 6 Zahvala

Članek predstavlja del raziskav, ki so potekale v okviru doktorskega študija avtorice na University of New Brunswick v Kanadi. Avtorica se zahvaljuje Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije za financiranje njenega študija v tujini.

## 7 Literatura

- <sup>1</sup> M. H. Zhang in O. E. Gjorv, Microstructure of the interfacial zone between lightweight aggregate and cement paste, *Cement & Concrete Research*, 20, 1990, 610-618
- <sup>2</sup> J. F. Daian, Condensation and isothermal water transfer in cement mortar: Part I - pore size distribution, equilibrium water condensation and imbibition, *Transport in Porous Media*, 3, 1988, 563-589
- <sup>3</sup> P. K. Mehta, *Concrete: structure, properties and materials*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, ZDA, 1986
- <sup>4</sup> P. Perre in A. Degiovanni, Simulation par volumes finis des transferts couplés en milieux poreux anisotropes: séchage du bois à basse et à haute température, *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 33, 1990, 2463-2478
- <sup>5</sup> S. Whitaker, Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: a theory of drying, *Advances in Heat Transfer*, 13, 1977, 119-200

- <sup>6</sup> J. Šelih, Movement of water during drying of fully saturated concrete, doktorska disertacija, University of New Brunswick, Fredericton, Kanada, 1994
- <sup>7</sup> S. V. Patankar, *Numerical heat transfer and fluid flow*, Hemisphere Publ. Corp., New York, NY, ZDA, 1980

- <sup>8</sup> A. E. Scheidegger, *The physics of flow through porous media*, University of Toronto Press, Toronto, Kanada, 1974
- <sup>9</sup> H. Hashida, K. Tanaka, in M. Koike, Moisture distribution in concrete before and after application of the finish, *Building Research and Practice*, 5, 1990, 303-308





# Termična analiza cirkonijevih gelov

## Thermal Analysis of Zirconia Gels

J. Maček<sup>1</sup>, B. Novosel, M. Marinšek, V. Francetič, Fakulteta za kemijo in kem. tehnol., Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Cirkonijevi geli so bili pripravljani po metodi gel-precipitacije iz metanolne raztopine cirkonijevega tetraklorida. Zamenjava vode z metanolom kot reakcijskim medijem nam omogoča boljšo kontrolo procesov hidrolize in kondenzacije cirkonijeve začetne snovi, ter s tem možnost vplivanja na kemijsko sestavo pripravljenih cirkonijevih gelov. Narava hidratiziranega cirkonijevega oksida po geliranju je močno odvisna od trenutnih razmer v reakcijski zmesi, t.j. koncentracije cirkonijevih ionov v raztopini, sestave reakcijske zmesi, hitrosti mešanja in temperature ter od množine vode razpoložljive za hidrolizo. Ugotovili smo, da lahko s spreminjanjem začetnega razmerja metanola in vode vplivamo na način vezave vode v geliranem produktu.*

*Ključne besede: cirkonijevi geli, termična analiza, kristalizacija, nestehiometričen cirkonijev oksid*

*The zirconia gels were prepared by the method of gel-precipitation from a methanol solution. The substitution of water by methanol provides a reaction medium in which better control of the hydrolysis and condensation reactions of the zirconium precursor and thus also better control of the final properties of dried zirconia gels could be obtained. The nature of the hydrated zirconia gels obtained during the gelation process is strongly influenced by the conditions of the reaction mixture, e.g. concentration of the zirconium precursor, the mixing rate, temperature and particularly by the amount of water added. Water bonding and arrangement in the formed gel is strongly influenced by the initial methanol to water molar ratio.*

*Key words: zirconia gels, thermal analysis, crystallization, nonstoichiometric zirconia*

### 1 Uvod

Sol-gel tehnike priprave kovinskih oksidov in stekel imajo pred drugimi metodami priprave nekaj pomembnih prednosti. Omogočajo dobro kontrolo mikrostrukture ter relativno enostavno pripravo produktov pri nizkih temperaturah. Za pripravo cirkonijevega oksida kot izhodne snovi za različna področja njegove nadaljnje uporabe (npr. specialna kermika, katalizatorski nosilec, ali v kompozitih z drugimi keramičnimi materiali,...) je bila intenzivno študirana gel-precipitacijska metoda<sup>1</sup>.

Med segrevanjem amorfnih cirkonijevih gelov nad 400°C se ti kristalinično uredijo. Kristalizacija cirkonijevega oksida poteka preko metastabilne tetragonalne faze, ki med segrevanjem postopoma preide v nizektemperaturno-stabilno monoklinsko kristalno strukturo<sup>1-3</sup>. Različni avtorji razlagajo nastanek tetragonalne strukture v prvi stopnji kristalizacije cirkonijevega oksida kot posledico vpliva velikosti zrn  $ZrO_2$ <sup>3</sup>, nestehiometričnosti<sup>1,7,8</sup>, strukturne podobnosti med amorfnim gelom in tetragonalno fazo<sup>1</sup>, vpliva pH vrednosti ali prisotnosti anionskih dodatkov med gel-precipitacijo<sup>5</sup>.

### 2 Eksperimentalni del

Hidratiziran cirkonijev oksid smo pripravili iz metanolnih raztopin cirkonijevega klorida (0,143M) z različnim molskim razmerjem cirkonijevih ionov in vode ( $Zr^{4+}:H_2O = 1:0,68$  do  $1:16,18$ ). Dobljen cirkonijev gel smo odfiltrirali in pred termično analizo sušili v vakuumu dve uri. Termična analiza gelov (TG, DTG in

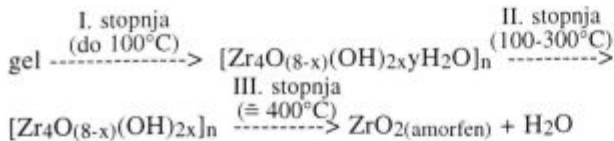
DTA) je potekala v dinamični atmosferi argona (segrevalna hitrost 4 K/min), nasičeni z vodno paro pri 30°C. Produkti so bili okarakterizirani tudi z metodo BET (Ströhlein) in rentgensko praškovo difraktometrijo (Philips PW-1710).

### 3 Rezultati in diskusija

Gel-precipitacijska metoda je ena izmed možnih tehnik priprave hidratiziranega cirkonijevega oksida. Na lastnosti produktov, pripravljenih po tej metodi, vpliva mnogo parametrov, kot so: pH suspenzije, hitrost mešanja, temperatura, koncentracija, solvacijski medij itd. Za spremljanje vpliva različnih začetnih parametrov na karakteristike sušenja pripravljenih cirkonijevih gelov ter s tem možnost napovedi mikrostrukturnih in površinskih lastnosti končnega produkta so še posebej primerne termoanalitične metode.

Rezultati termične analize svežih cirkonijevih gelov, pripravljenih z različnimi začetnimi razmerji  $Zr^{4+}:H_2O$ , so prikazani v tabeli 1. Cirkonijeve gele lahko glede na dobljene krivulje TG in DTG ter dehidracijske lastnosti in glede na pogoje priprave posameznih vzorcev razdelimo v dve skupini. Vzorca, ki so bili pripravljani iz raztopin, v katerih je začetno molsko razmerje cirkonijevih ionov in vode preseglo izračunano teoretično vrednost potrebno za popolno hidrolizo začetne snovi ( $Zr^{4+}:H_2O > 1:4$ , Z4-Z6) v temperaturnem intervalu 30-700°C, kažejo tri stopnje izgube mase. Kot je opisal Blesa<sup>4</sup>, lahko reakcijsko shemo dehidracije cirkonijevih gelov zapišemo kot:

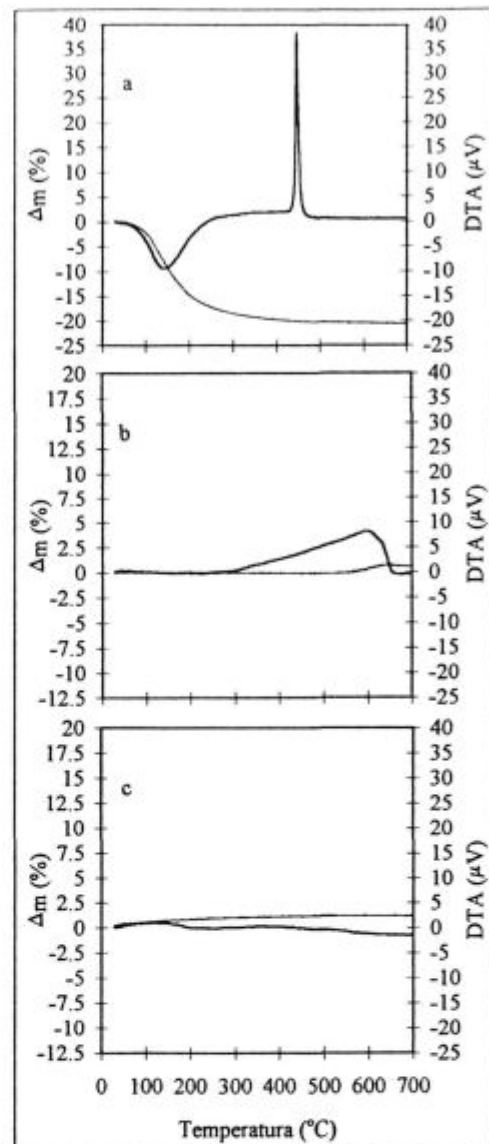
<sup>1</sup> Prof.dr. Jadran MAČEK  
Fakulteta za kemijo in kem. tehnol.  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 5



Izguba mase v prvi stopnji dehidracije, ki je posledica odhlapevanja metanola in vode, adsorbirane na površini, je močno odvisna od načina priprave gela (**Tabela 1**). V drugi stopnji dehidracije je izguba mase posledica eliminacije fizikalno vezane vode v porah gela. Med segrevanjem delno posušenega gela nad 300°C poteče kondenzacija med preostalimi nevezanimi hidroksilnimi skupinami (tretja stopnja). Po drugi strani pa v primeru cirkonijevih gelov, pripravljenih iz začetnih raztopin, v katerih začetno molsko razmerje ne preseže vrednosti  $\text{Zr}^{4+}:\text{H}_2\text{O} = 1:4$ , nam rezultati TG kažejo, da sta I. in II. stopnja dehidracije združeni v en sam zelo širok dehidracijski proces (vzorci Z1-Z3).

Po končani kondenzaciji nevezanih hidroksilnih skupin poteče kristalizacija. Kristalizacija hidratiziranega cirkonijevega oksida poteče zaradi prednostne nižje površinske energije preko metastabilne tetragonalne strukture, ki pri nekoliko povišanih temperaturah ali z daljšim časom segrevanja preide v termodinamsko stabilno monoklinsko strukturo. Iz **tabele 2** je razvidno, da je delež tetragonalne strukture v bolj hidratiranih gelih večji, kar je v skladu z literturnimi podatki<sup>5</sup>.

Na stabilizacijo kristalne strukture ima bistven vpliv tudi dinamična atmosfera v kateri se hidratiziran cirkonijev oksid kalcinira<sup>1</sup>. Če se hidratiziran cirkonijev oksid, pripravljen iz raztopine z malo vode, segreva v inertni atmosferi brez kisika, kristalizira kot črn prah v popačeni tetragonalni strukturi. Med ponovnim segrevanjem v oksidativni atmosferi ta črn prah postane zopet bel, kar spremlja povečanje mase in eksotermen toplotni efekt (**slika 1**). Iz povečanja mase, ki naj bi bila posledica vezave kisika, smo določili empirično formulo nestehiometričnega cirkonijevega oksida;  $\text{ZrO}_{2-x}$  (x se spreminja glede na eksperimentalne pogoje med 0 in 0,04). Stabilizacijo tetragonalne oblike v prvi fazi kristalizacije nekateri avtorji razlagajo kot posledico njene strukturne podobnosti z amorfim gelom<sup>1</sup>. Z nevtronsko difrakcijo je bilo ugotovljeno, da atomi cirkonija v amorfem gelu niso razporejeni povsem naključno, temveč se za posamezno ravnino gela ponavljajo na določenih specifičnih mestih (med sosednjima ravninama ni karakterističnih medatomskih razdalj). Ker so specifične razdalje

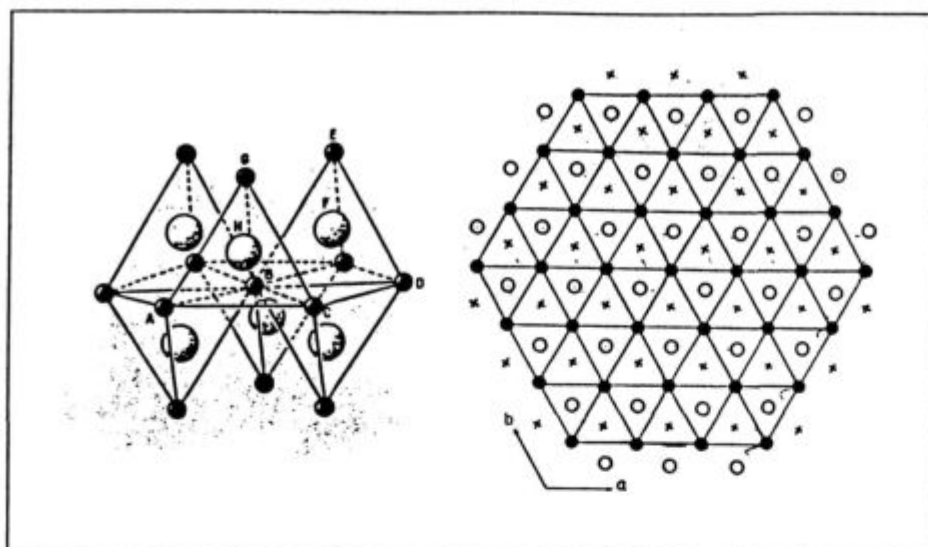


**Slika 1:** TG(-), DTA(-) krivulje vzorcev: a) Dehidracija (endoter.) in kristalizacija (eksoter.) cirkonijevega gela med segrevanjem v argonu (vzorec Z6); b) Povečanje mase med segrevanjem nestehiometričnega oksida v kisikovi atmosferi (v argonu kalciniran vzorec Z1); c) Nestehiometričnost v bolj hidratiranih vzorcih ni bila opažena (vzorec Z6)

**Figure 1:** Typical TG(-), DTA(-) curves for zirconia: a) Dehydration (endothermic) and crystallization (exothermic) of fresh zirconia gel in argon (Z6 sample); b) Recovery of oxygen by the black oxide in oxygen atmosphere (in argon calcined gel, Z1 sample); c) No nonstehiometry was observed in water rich samples (Z6 sample)

**Tabela 1:** Izgube mas in temperature procesov med segrevanjem zirkonijevih gelov

Vzorec	Začetno razmerje molZr <sup>4+</sup> : molH <sub>2</sub> O	Izguba mase (%) in temperatura procesa (°C)					
		I. stopnja		II. stopnja	III. stopnja		
Z1	1:0.68	25.19; 84.3		(I.+II. stopnja)	2.98	457.0	
Z2	1:1.18	28.46; 74.8		"	2.54	447.0	
Z3	1:2.17	33.77; 49.2		"	1.72	436.4	
Z4	1:4.19	28.43	42.8	22.76	228.4	2.10	391.6
Z5	1:8.18	28.13	42.8	24.04	231.6	1.60	390.4
Z6	1:16.18	27.91	42.8	23.94	234.8	1.53	388.4



Slika 2: Tetragonalna struktura cirkonijevega oksida in predlagan model ravnine amorfne cirkonijevega oksida (● = cirkonijevi atomi, O = kisikovi atomi nad Zr ravnino, x = kisikovi atomi pod Zr ravnino)<sup>1</sup>

Figure 2: Representation of tetragonal zirconia and suggested model for amorphous zirconia (● = Zr atoms, O = oxygen atoms situated above the Zr plane, x = oxygen atoms situated under the Zr plane)<sup>1</sup>

med cirkonijevimi atomi v amorfne gelu identične razdalji med cirkonijevimi atomi v tetragonalni strukturi, je bil predpostavljen dvodimenzionalen model strukture amorfne gela ter način stabilizacije tetragonalne oblike cirkonijevega oksida (slika 2)<sup>1</sup>. Cirkonijevi atomi, ki se po kalcinaciji in stabilizaciji tetragonalne kristalne oblike nahajajo na robovih ravnin, v primerjavi z notranjimi atomi, nimajo enakega števila sosednjih kisikovih atomov. S tem se atomsko razmerje O/Zr z velikostjo ravnin spreminja. Za dobljeni produkt bi lahko odgovarjala ravnina premera  $\approx 2\text{nm}$ . Z večanjem ravnin se razmerje O/Zr približuje vrednosti 2, kar pomeni, da nestehiometrija v "velikih" kristalnih ni možna. Z večanjem kristaliniteta in izgubo nestehiometričnosti je tudi stabilizacija tetragonalne strukture cirkonijevega oksida vedno manj izražena.

Z uporabo metode BET smo določili specifično površino vzorcev pred kalcinacijo in po njej (tabela 2). Z večanjem množine vode v začetni reakcijski zmesi se specifična površina svežih gelov, kakor tudi kalciniranih oksidov, zmanjšuje. Zmanjševanje specifične površine gelov s presežkom vode je verjetno posledica načina povezovanja delcev sola v tridimenzionalno strukturo gela. V primeru, ko med potekom kondenzacijskih reakcij vsi cirkonijevi centri v tetramernem kompleksu niso popolnoma hidrolizirani, potekajo kondenzacijske reakcije v prednostnih smereh, kar je vzrok za nastanek mnogo bolj "odprte" strukture gela<sup>6</sup>. Nasprotno, popolnoma hidrolizirane specije med procesom kondenzacije rastejo in se povezujejo v sferične delce, s čimer se njihova specifična površina bistveno zmanjša.

Tabela 2: Kristalna struktura in karakteristične vrednosti specifične površine vzorcev, pripravljenih iz raztopin z različno vsebnostjo vode

Vzorec	Pogoji kalcinacije 700°C	Specifična površina (m <sup>2</sup> /g)		Kristalna struktura (pri 700°C)
		pred kalcinacijo	po kalcinaciji	
Z1	zrak, 30 min	19.9	30.1	m(50%) + t(50%)
Z2	zrak, 30 min	12.1	23.8	m(50%) + t(50%)
Z3	zrak, 30 min	10.6	22.2	m(50%) + t(50%)
Z4	zrak, 30 min	5.8	20.4	m(manj),t(večina)
Z5	zrak, 30 min	3.9	18.7	m(v sledeh), t
Z6	zrak, 30 min	1.4	15.2	m(v sledeh), t
Z1	argon, 30 min			t(nestehiometričen)
Z6	argon, 30 min			m(manj),t(večina)

m = monoklinski ZrO<sub>2</sub>, t = tetragonalni ZrO<sub>2</sub>

#### 4 Sklep

Cirkonijev dioksid z veliko specifično površino smo pripravili po metodi gel-precipitacije. Med segrevanjem cirkonijevih gelov le-ti izgubljajo maso v treh stopnjah, ki so povezane z odparevanjem metanola in vode s površine gela, izgubo fizikalno vezane vode, ujete v porah gela, in kondenzacijo preostalih nevezanih hidroksokupin. Po zadnji stopnji izgube mase gela poteče kristalizacija preko metastabilne tetragonalne strukture, ki je v večji meri stabilizirana v bolj hidratiranih gelih. Segrevanje gelov z manjšo množino vode v inertni atmosferi vodi do nastanka črnega nestehiometrijskega oksida, kateremu bi lahko pripisali podstehiometrično sestavo ZrO<sub>2-x</sub>, pri čemer x variira glede na eksperimentalne pogoje. S spreminjanjem začetne množine vode v metanolni raztopini lahko v veliki meri vplivamo na površinske lastnosti in mikrostrukturo pripravljenih produktov. Z manjšanjem množine vode v začetni reakcijski zmesi se specifična površina pripravljenih gelov (ter oksidov po segrevanju) bistveno zveča. Ustrezni pogoji priprave gelov, kontrola specifične površine, mikrostruk-

turnih ter kristalografskih lastnosti produktov omogoča njihovo nadaljnjo uporabo za katalizatorske nosilce.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> J. Livage, K. Doi and C. Mazieres, Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide, *Journal of The American Ceramic Society*, 51, 1968, 6, 349-353
- <sup>2</sup> S. Gutzov, J. Ponahlo, C. L. Lengauer and A. Beran, Phase Characterisation of Precipitated Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1994, 6, 1649-52
- <sup>3</sup> R. C. Garvie, The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystalline Size Effect, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, 4, 1238-43
- <sup>4</sup> B. H. Davis, Effect of pH on Crystal Phase of Zirconia Precipitated from Solution and Calcined at 600°C, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 1984, C-168
- <sup>5</sup> M. A. Blesa, A. J. G. Maroto, S. I. Passagio, N. E. Fizioliola and G. Rigoti, Hydrated Zirconium Oxide, *J. Mater. Sci.*, 20, 1985, 4601-609
- <sup>6</sup> M. Marinšek, B. Novosel and J. Maček, Dehydration of Zirconia-Gels Followed by Thermal Analysis, *23rd International Conference on Microelectronics, MIEL'95 and 31st Symposium on Devices and Materials, SD'95*, (I. Šorli, B. Kren, M. Limpel), Terme Čatež, Slovenia, 1995, 289-94
- <sup>7</sup> S. Aronson, Oxidation and Equilibrium in Nonstoichiometric Zirconium Dioxide Powder, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1961, 312-16
- <sup>8</sup> M. J. Torralvo, J. Soria, M. A. Alario, Nonstoichiometry and the Glow Phenomenon in Zirconia Gels, *Mater. Sci. Monogr.*, 10 (React. Solids, V2), 1982, 512-16

# Vpliv temperaturnega režima na termični razkroj gelov za pripravo železo- oksidnih magnetnih materialov

## Influence of Temperature Regime on Thermal Decomposition of Gels for Iron Magnetic Oxide Preparation

K. Zupan<sup>1</sup>, J. Maček, B. Novosel, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Iz reakcijske zmesi železovega III nitrata in dopanta v etilen glikolu smo pripravili gele. Kritična stopnja, ki sledi, je termični razkroj gela, pri katerem poteka zelo eksotermna reakcija. To je značilno za sveže gele ter liste, sušene pri 110°C. Odziv gelov na termično obdelavo v tej stopnji je odločilen za sestavo ter končne lastnosti produktov. Izmerili smo tudi magnetno nasičenje produktov, pripravljenih s termično obdelavo svežih gelov pri temperaturi 200°C, ter gelov, ki smo jih obdelali pri 110, 200 in 300°C.*

*Ključne besede: maghemit, magnetne lastnosti, toplotna obdelava*

*Gels were prepared from a reaction mixture of iron (III) nitrate, doping element in ethylene glycol. The critical step of the sol-gel route is the thermal decomposition of gel that is very exothermic process. Thermal properties of gels before and after drying were determined by TG/DTA analysis. Saturating magnetisation of products prepared by heat treatment of gels in the air at 200°C and in three steps at 110, 200 and 300°C were measured.*

*Key words: gamma iron oxide, magnetic, thermal treatment*

### 1 Uvod

Magnetni železovi oksidi so zanimivi zaradi svojih magnetnih in katalitskih lastnosti. Med njimi se  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemit) bolj široko uporablja pri magnetnih zapisih<sup>1</sup> ter kot katalizator oksidacijskih reakcij<sup>2</sup>. V primerjavi z  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit) in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetit) je  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kot katalizator pokazal največjo katalitsko aktivnost in selektivnost<sup>3</sup>.

Običajen način<sup>1</sup> priprave  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prične z reakcijo precipitacije železovih oksidov hidroksidov ( $\alpha$  ali FeOOH) ali železovega(II) hidroksida (Fe(OH)<sub>2</sub>). Sledijo operacije dehidracije, redukcije in previde oksidacije, pri katerih je njihov zaporedje odvisno od željene oblike in drugih karakteristik delcev.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pripravljamo lahko tudi s termičnim razkrojem različnih intermediatov, npr. citratov<sup>4</sup>, hidrazidokarbonatov<sup>5</sup> ter oksalatov<sup>6</sup>. Metoda sol-gel se že uporablja za pripravo nekaterih keramičnih materialov ter stekla<sup>7</sup>. Na podoben način, pri katerem je izhodna raztopina železov (III) nitrat nanohidrat v etilen glikolu, so poskušali pripraviti maghemitne prahove<sup>8</sup>, tanke plasti<sup>9</sup> in katalizator na kremenčevem nosilcu<sup>3</sup>.

Kritična stopnja pri pripravi  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je termični razkroj gela, ki je zelo eksotermen proces oziroma neke vrste zgorevalna sinteza, kjer nitrat nastopa kot oksidant, polimerna matrica pa kot reducent. Z analizo TG/DTA smo ugotovili, da sestava atmosfere pri termični obdelavi močno vpliva na nastanek produkta in njegove lastnosti. Zniževanje koncentracije kisika v nosilnem plinu (Ar)

omogoča kontroliran razkroj organske matrice in s tem onemogoča transformacijo  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>10</sup>.

Pri oblikovanju produkta je poleg prej omenjene sestave atmosfere pomembna tudi izbira režima, po katerem poteka termična obdelava. Študij termičnih lastnosti svežih gelov ter gelov, posušenih pri 110°C, je bil usmerjen k optimiranju njihove termične obdelave.

### 2 Eksperimentalno delo

Reakcijsko zmes železovega(III) nitrata nanohidrata v etilenglikolu (1:10) smo v zaščitni atmosferi argona segreti do 80°C ter pri tej temperaturi termostatalirali, dokler zmes ni gelirala (približno 2 uri). V osnovno zmes smo dodajali tudi dopante, v prvem primeru bor (20at.%) kot H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, v drugem pa cink (5at.%) kot Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Termične lastnosti svežih gelov ter gelov, sušenih pri 110°C, smo določali z metodo TG/DTA. Termogravimetrične analize smo izvedli na termoanalizatorju tipa Netzsch 409 STA v temperaturnem območju med 30 in 700°C. Segrevalna hitrost je bila 10 K/min. Vse termične analize gelov smo izvedli v atmosferi zraka.

Rentgenska praškovna analiza je bila posneta z rentgenskim praškovnim difraktometrom Philips PW-1710 (30 mA, 40 kV in CuK $\alpha$  radiacija). Za zasledovanje železovih oksidov v amorfnih produktih smo uporabili analizo IR (Perkin-Elmer 1710 FTIR).

Večjo množino produktov smo termično obdelali na dva načina. Prvo skupino svežih gelov (nedopiran **N**, dopiran z borom **B** in dopiran s cinkom **Zn**) smo segreti pri 200°C na zraku. To so nedopirani vzorec, vzorec, dopiran z 20 at.% bora in vzorec, dopiran s 5 at. % cinka. Drugo skupino vzorcev smo obdelali po stopenskem

<sup>1</sup> Mag. Klemenčina ZUPAN  
Univerza v Ljubljani  
Oddelek za kemijo in kem. tehn.  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 5

temperaturnem režimu (nedopiran  $N_s$ , dopiran z borom  $B_s$  in dopiran s cinkom  $Zn_s$ ). Gele smo najprej sušili 4 ure pri  $110^\circ\text{C}$ , jih nato zmelili in jih sušili razprostrte na večji površini 1,5 ure pri  $200^\circ\text{C}$ . Sledila je še kalcinacija v cevni peči pri  $300^\circ\text{C}$ . Vse stopnje so potekale na zraku. Tako pripravljenim produktom smo izmerili magnetne lastnosti z magnetometrom MANICS DSM-8.

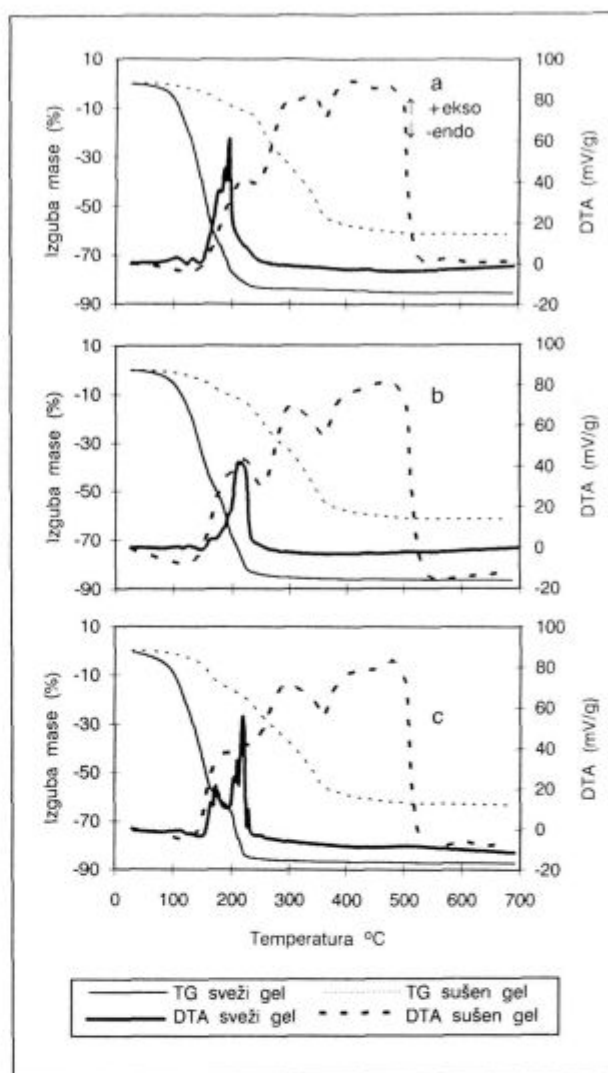
### 3 Rezultati in diskusija

Primerjava analiz TG/DTA svežih gelov ter gelov, sušenih pri  $110^\circ\text{C}$ , so pokazale, da sušenje močno spremeni njihove termične lastnosti (**diagram 1**). Sveži geli pričnejo izgubljati maso pri nižjih temperaturah, sušeni pa pri višjih temperaturah, kar je razvidno iz **tabele 1**. Pri svežih vzorcih se masa ustali do temperature  $250^\circ\text{C}$ , medtem ko sušeni vzorci izgubljajo maso do  $520^\circ\text{C}$ . Celotne izgube mase so pri svežih gelih od 87,8 do 85,1% pri sušenih pa od 63,3 do 61,3%. Pri sušenju izgubi gel predvsem vodo. Eksotermne toplotne spremembe se pri svežih gelih odvijajo v ožjem temperaturnem intervalu, t.j. od  $130$  do  $250^\circ\text{C}$ . Pri tem se procesi oksidacije in transformacije iz  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  v  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  prekrivajo, pri sušenih gelih pa potekajo v širšem temperaturnem območju od  $120$  do  $520^\circ\text{C}$ . Tretji maksimum DTA je med  $463$  in  $477^\circ\text{C}$  ob minimalnih spremembah mase in ga zato lahko pripišemo le prehodu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  v  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Značilno za analize DTA sušenih vzorcev je tudi, da se v celoti sprosti približno 10-krat več toplote, ker so zaradi manjše vsebnosti vode energijsko bogatejši kot sveži geli (**Tabela 1**).

**Tabela 1:** Termične lastnosti gelov

oznaka vzorca		$T_{\text{zač}}^\circ\text{C}$	DTG I $^\circ\text{C}$	DTG II $^\circ\text{C}$	DTG III $^\circ\text{C}$	celotna izguba mase (%)	$DTA_{\text{int}}$ mV/g
nedopiran svež		50	111	154	190	85.1	18.6
dop. z B svež		50	144	194	213	86.05	14.8
dop. z Zn svež		30	116	156	216	87.8	13.7
nedopiran sušen		100	173	247	350	61.3	128
dop. z B sušen		90	166	255	350	61.6	131
dop. z Zn sušen		80	159	239	350	63.3	122

Krivulji TG svežih, nedopiranih in s cinkom dopiranih gelov sta si podobni, nekoliko odstopa le krivulja TG svežega gela, dopiranega z borom, kjer so stopnje še manj izrazite in potekajo pri nekoliko višji temperaturi. Prisotnost dopantov bora ter cinka povroči premik eksotermnega vrha k višji temperaturi ( $220^\circ\text{C}$ ) in spremeni njegovo obliko. V našem predhodnem delu<sup>10</sup> smo ugotovili, da prisotnost dopanta bora znižuje intenziteto eksotermnih termičnih procesov. Krivulji TG vzorcev sušenih nedopiranih gelov in z borom dopiranih sta si zelo podobni. Sušen gel, dopiran s cinkom, pa izgublja maso pri nižjih temperaturah v prvi in drugi stopnji, medtem ko zadnja stopnja poteka enako kot pri sušenih nedopiranih gelih in tistih, dopiranih z borom, kar je pri-



**Diagram 1:** TG/DTA analize vzorcev: a) nedopiranih, b) dopiranih z borom in c) dopiranih s cinkom

**Figure 1:** TG/DTA analysis of samples: a) undoped, b) doped with boron and c) doped with zinc

kazano v **tabeli 1**. Pri analizi DTA so si eksotermni maksimumi vzorcev sušenih gelov podobni tako po intenziteti kot tudi po obliki.

Po termični obdelavi svežih gelov pri  $200^\circ\text{C}$  nastanejo kristalinični produkti. Pri vzorcih  $N$  in  $Zn$  sta prisotni obe modifikaciji  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , v vzorcu  $B$  je pa le  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Rentgenska praškovna analiza vzorcev, obdelanih po stopenjskem temperaturnem režimu, je v vseh vzorcih ( $N_s$ ,  $B_s$ ,  $Zn_s$ ) potrdila prisotnost obeh oblik  $\gamma$  in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . IR spektroskopija pokaže, da se po termični obdelavi pri  $300^\circ\text{C}$  v vzorcu pojavijo nihanja pri  $559$ ,  $448$  ter  $394\text{ cm}^{-1}$ , ki ustrezajo po literaturnih navedbah  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ter pri  $633$  in  $314\text{ cm}^{-1}$ , ki ustrezajo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>11,12</sup>. Pri vmesnih produktih, termično obdelanih pri  $110$  ter  $200^\circ\text{C}$ , IR analiza zgoraj omenjenih nihanj ni zaznala, rentgenska praškovna analiza pa je pokazala, da so produkti vmesnih stopenj amorfni. Pri stopenjskem

načinu termične obdelave nastane kristaliničen produkt šele pri 300°C.

**Tabela 2:** Magnetne lastnosti ter prisotne faze v vzorcih, obdelanih po različnem temperaturnem režimu

vzorec	$M_s$ , emu/g	prisotne faze
<b>N</b>	43.3	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>B</b>	60.8	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Zn</b>	46.6	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>N<sub>s</sub></b>	45.3	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>B<sub>s</sub></b>	31.4	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Zn<sub>s</sub></b>	52.6	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Magnetne meritve so v skladu z analizami TG/DTA in RTG. Vzorca **N** in **N<sub>s</sub>** imata podobno magnetno nasičenje ( $M_s$ ), t.j. 43,3 in 45,3 emu/g, ker je v obeh vzorcih nemagneten  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Maksimalni  $M_s$  60,8 emu/g ima vzorec **B** in vsebuje 81%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preračunano na čisti  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ki ima  $M_s$  75 emu/g<sup>9</sup>. Vzorec **B<sub>s</sub>** ima najnižjo vrednost magnetnega nasičenja, t.j. 31,4 emu/g. Kemijska analiza tega vzorca je pokazala, da se je vsebnost bora med sušenjem močno znižala v primerjavi z vsebnostjo bora v reakcijski zmesi (20 at%), kar je poslabšalo magnetne lastnosti. Vzorec **Zn** ima podobni  $M_s$  = 46,6 emu/g kot vzorca **N** in **N<sub>s</sub>** zaradi prisotnosti nemagnetnega  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vzorec **Zn<sub>s</sub>** ima najvišje magnetno nasičenje (52,6 emu/g) med stopenjsko obdelanimi vzorci. V tem vzorcu je analiza RTG pokazala najmanj  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tudi termični razkroj poteka pri nekoliko nižji temperaturi kot pri vzorcih **N<sub>s</sub>** in **B<sub>s</sub>**. Tak rezultat je možno razložiti, če predpostavimo, da se je cink pri sušenju vgradil v strukturo skupaj z železom in tako deloma preprečil prehod v  $\alpha$  obliko.

#### 4 Sklep

Pri enostopenjski termični obdelavi se procesi odvijajo v ožjem temperaturnem intervalu, intenziteta termičnih procesov pa je kritična za prehod iz  $\gamma$  v  $\alpha$  obliko. Toplotna obdelava svežih gelov pri 200°C je bolj

primerna za vzorce, dopirane z borom, pri nedopiranih in tistih dopiranih s cinkom, pa pride do prejetja in s tem do prehoda iz  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pri stopenjski termični obdelavi potekajo procesi v širšem temperaturnem intervalu, pri tem pa se sprosti več toplote na enoto mase vzorca. Stopenjska termična obdelava je delno primerna za pripravo vzorcev, dopiranih s cinkom, in neprimerna za nedopirane in tiste dopirane z borom.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> Craik D. J.: *Magnetic Oxides*, Part II, John Wiley & Sons, New York, 1975, 676-724
- <sup>2</sup> Kirk-Othmar: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3 rd Ed., vol. 13, John Wiley & Sons, New York, 1979
- <sup>3</sup> Ida T., et al.: Characterization of Iron Oxide in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst, *J. of Catal.*, 106, 1987, 428-39
- <sup>4</sup> Vallet M., X. Obrados, M. Pernet, J. Rodrigues and M. Medarde: Low Temperature Synthesis and Characterization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles, *IEEE Trans. Magn.*, 24, 1988, 2, 1829-31
- <sup>5</sup> Ravindranathan P. and K. C. Patil: A one-step process for the preparation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Mat. Sci. Lett.*, 5, 1986, 221-2
- <sup>6</sup> Ph. Tailhades, M. Bricu, P.Mollard, A. Russet, Y. Chassaingne, High Performances Boron doped  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles prepared from oxalic precursors, *IEEE Trans. Magn.*, 26, 1990, 63-65
- <sup>7</sup> Jonson D. W.: Sol-gel Processing of Ceramics and Glass, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 1985
- <sup>8</sup> Yamaguchi K., T. Fujii, S. Karanouchi, Y. Yamanobe and A. Ueno: Magnetic properties of Iron- Boron- Oxide and Iron-Phosphor oxide Glasses prepared by Sol-gel method, *IEEE Trans. Magn.*, 25, 1989, 3321-23
- <sup>9</sup> Takahashi N., N. Kakuta, A. Ueno, K. Yamaguchi, T. Fujii, T. Mizushima and Y. Udagava: Characterization of Iron Oxide thin film prepared by the Sol-gel method, *J. Mater. Sci.*, 26, 1991, 497-504
- <sup>10</sup> Zupan K., F. Breclj, E. Perman and J. Maček.: Sol-gel synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> traced by evolved gas analysis (EGA), *Kovine, zlitine tehnologije*, 28, 1994, 479-482
- <sup>11</sup> Mihajlova A., A. Andreev, D. Shopov and R. Dimitrova: Effect of the Precursor properties on Selectivity of Iron Based Catalysis in the Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene, *Appl. Catal.*, 40, 1988, 247-53
- <sup>12</sup> Srivastava A., P. Singh, V. G. Gunjekar and A. P. B. Sinha: Study of the thermal decomposition of Iron and Barium citrates, *Thermochim. Acta.*, 86, 1985, 77-84





# Meritve stopnje disociiranosti vodika s katalitičnimi sondami

## Measurement of Hydrogen Dissociation Degree with Catalytic Probes

M. Mozetič<sup>1</sup>, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko Ljubljana

M. Kveder, Fotona d.d., Stegne 7, 1000 Ljubljana

M. Drobnič, Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, 1001 Ljubljana

A. Pregelj, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 1001 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Opisujemo metodo za merjenje stopnje disociiranosti vodika pri sobni temperaturi. Senzor atomarnega vodika je majhna kovinska ploščica z razmeroma visokim rekombinacijskim koeficientom za reakcijo  $H + H \rightarrow H_2$ . Senzor je pritrjen na tanki žički termočlena. Na njegovi površini poteka rekombinacija atomov vodika, zato se senzor segreje. Temperatura senzorja je odvisna od celotnega tlaka in stopnje disociiranosti vodika. Iz izmerjenega tlaka in temperature senzorja izračunamo stopnjo disociiranosti. Z opisanim senzorjem lahko merimo stopnjo disociiranosti vodika v širokem območju tlakov od  $10^{-4}$  Pa do  $10^3$  Pa, vendar pa je natančnost meritev najboljša med  $10^{-2}$  Pa in  $10^2$  Pa. Opisana metoda omogoča lokalno merjenje stopnje disociiranosti vodika, senzor pa le malo vpliva na prvotno porazdelitev gostote atomov vodika. Najboljše rezultate dobimo v čistem vodiku, metoda pa je uporabna tudi v nekaterih mešanicih plinov, ki vsebujejo vodik.*

*Ključne besede:* atomarni vodik, katalitična sonda, vodikova plazma

*A method for determination of hydrogen dissociation degree at room temperature is described. A sensor of atomic hydrogen is a small disc made of a metal with a rather high recombination coefficient for the reaction  $H + H \rightarrow H_2$ . The sensor is connected to a pair of thermocouple wires. Due to recombination of hydrogen atoms on the disc surface, its temperature rises over the ambient temperature. The disc temperature depends on the total pressure and the degree of dissociation. The sensor can be used for determination of the dissociation degree in a wide pressure range from  $10^{-4}$  Pa to  $10^3$  Pa, but it gives most accurate results in the range between  $10^{-2}$  Pa and  $10^2$  Pa. The probes enable local measurements, and they cause little disturbance of the original distribution. The best results are obtained in pure hydrogen although the probes can be used also in a limited gas mixtures containing hydrogen.*

*Key words:* atomic hydrogen, catalytic probe, hydrogen plasma

### 1 Uvod

V zadnji letih se raziskovalci precej ukvarjajo s študijem interakcije nevtralnih atomov vodika s kovinskimi in nekovinskimi površinami. Atomarni vodik igra ključno vlogo pri nanosu tankih plasti diamanta<sup>1,2</sup>, nizkotemperaturnem čiščenju vakuumskih recipientov in elektroniki<sup>3,4</sup>, ter čiščenju arheoloških predmetov<sup>5,6</sup>.

Pri nizki temperaturi plina lahko dobimo veliko gostoto atomov vodika na dva načina: s termično disociacijo na močno ogreti volframski žarilni nitki<sup>7,8,9</sup>, ali pa v nizkotlačni vodikovi plazmi<sup>10,11,12</sup>. Zaradi enostavne metode se pri raziskovalnem delu največ uporablja termična disociacija, medtem ko pri industrijskih sistemih pogosteje uporabljamo nizkotlačno plazmo.

Za določitev gostote atomov vodika v eksperimentalni komori lahko uporabimo različne bolj ali manj natančne metode, npr. izračun<sup>13</sup>, spektroskopijo izsevane svetlobe<sup>14</sup>, ali pa masno spektrometrijo<sup>15</sup>. Natančnejše metode za določitev gostote atomarnega vodika temeljijo na absorpcijski spektroskopiji v vidnem in ultravijoličnem področju<sup>11,12,16</sup> in na katalitični rekombinaciji atomov vodika na kovinskih površinah<sup>17,18</sup>. Absorpcijska

spektroskopija je primerna za merjenje stopnje disociiranosti vodika pri najrazličnejših metodah generiranja atomarnega vodika, tudi pri visokoionizirani plazmi, vendar pa ni posebej krajevno občutljiva. Druga metoda je najprimernejša za merjenje stopnje disociiranosti v čisti mešanici  $H_2$  in  $H$ , s primerno sondo pa lahko izmerimo tudi prostorsko porazdelitev.

### 2 Katalitična sonda

Gostoto atomarnega vodika merimo s katalitično sondo. Njen sestavni del je nikljeva ploščica, na površini katere poteka intenzivna rekombinacija atomov vodika. Ploščica je pritrjena na tanki žički termočlena in je nameščena v komori, v kateri merimo gostoto vodikovih atomov. V principu lahko ploščico izdelamo iz kateregakoli materiala z visokim rekombinacijskim koeficientom, vendar pa so izkušnje pokazale, da je izbira materialov precej omejena. Pri dosedanjem eksperimentalnem delu se je najboljše obnesla sonda, izdelana iz polikristalinskega niklja.

Gostoto atomarnega vodika v okolici sonde lahko izračunamo na tri načine: iz poteka temperature sonde po vzklopu izvira atomarnega vodika, iz ravnovesne temperature sonde v mešanici  $H_2 + H$  ali pa iz poteka temperature sonde po izklopu izvira  $H$ . Pri nizkih tlakih je pri-

<sup>1</sup> Mag. Miran MOZETIČ  
Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko  
1001 Ljubljana, Teslova 30

poročljivo izračunati gostoto  $H$  iz poteka temperature sonde ob vklopu in izklopu izvira.

Ko vklopimo vir atomarnega vodika, se prične ploščica segrevati. Gostota toka delcev na površino je:

$$j = \frac{1}{4}nv, \quad (1)$$

kjer je  $n$  gostota atomov vodika v okolici sonde,  $v$  pa njihova poprečna velikost hitrosti:

$$v = \sqrt{\frac{8kT_0}{\pi m}} \quad (2)$$

Vsak atom prinaša površini energijo  $(1/2 W_v) \times \gamma$ .  $W_v$  je vezavna energija molekule vodika,  $\gamma$  pa verjetnost za rekombinacijo. Faktor  $1/2$  je zato, ker je molekula vodika sestavljena iz dveh atomov.

Atomi vodika, ki priletijo na površino, prinašajo ploščici energijski tok:

$$P = \frac{1}{2}W_v \gamma 2\pi r^2, \quad (3)$$

kjer je  $2\pi r^2$  celotna površina sonde.

Sprememba notranje energije ploščice v časovni enoti je:

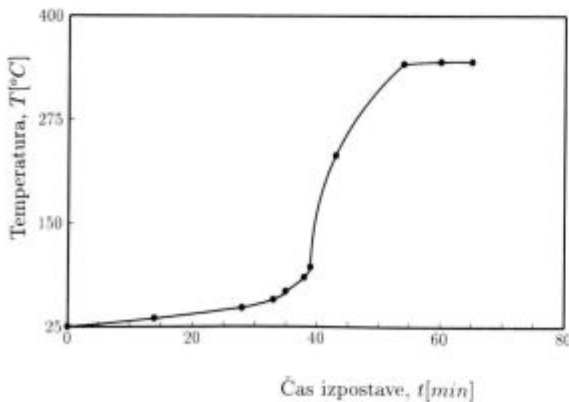
$$\frac{\Delta W_n}{\Delta t} = Mc_p \frac{\Delta T}{\Delta t}, \quad (4)$$

kjer je  $M$  masa ploščice in  $c_p$  specifična toplota materiala, iz katerega je izdelana ploščica. Ker je na začetku razlika med temperaturo ploščice in okolice majhna, lahko zanemarimo ohlajanje, zato velja  $P = \Delta W_n/\Delta t$  ali

$$\frac{1}{2}W_v \gamma 2\pi r^2 = Mc_p \frac{\Delta T}{\Delta t}. \quad (5)$$

Enačbo preuredimo in upoštevamo še (1) in (2) in tako dobimo enačbo (6):

$$n = \frac{4Mc_p \Delta T/\Delta t}{\sqrt{\frac{8kT_0}{\pi m}} \gamma W_v \pi r^2} \quad (6)$$



**Slika 1:** Povečanje temperature nikljeve sonde med njeno aktivacijo pri tlaku 0,8 Pa  
**Figure 1:** Increase of nickel probe temperature during its activation at the pressure of 0.8 Pa

Po nekem času postane temperatura sonde tako visoka, da ohlajanja ne moremo več zanemariti in enačba (6) ne velja več. Po daljšem času postane temperatura ploščice konstantna. Tedaj je energijski tok na sondo enak toku, ki iz nje odhaja. Sonda se ohlaja zaradi toplotne prevodnosti okoliškega plina, sevanja in odvajaja toplote po žicah termočlena. Vse tri prispevke lahko izračunamo in dobimo za stopnjo disociiranosti  $\chi$ <sup>19</sup>:

$$\chi = \frac{3k\alpha\Delta T}{\sqrt{2}\gamma W} + \frac{(1-\alpha)\sigma(T_s^4 - T_0^4)\sqrt{2\pi kT_0 m_a}}{p\gamma W} + \frac{2\lambda\Delta T\pi r^2\sqrt{2\pi kT_0 m_a}}{p\gamma W l A_p} \quad (7)$$

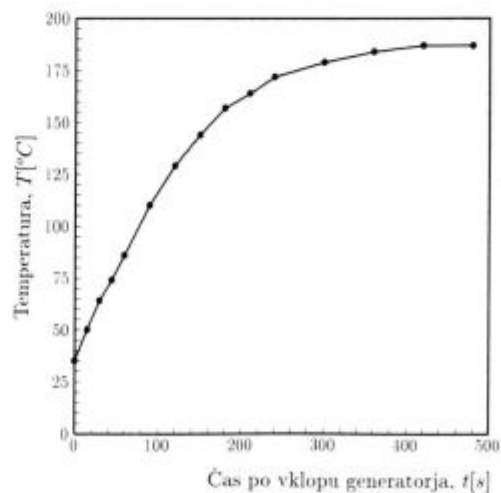
Sonda, ki je izpostavljena atomarnemu vodiku, se torej segreje do neke temperature  $T$  (značilno nekaj 100°C). Okoliški plin ima približno sobno temperaturo. Pri konstantni temperaturi je energijski tok na sondo  $P$  enak energijskemu toku s sonde. Energijski tok s sonde pri konstantni temperaturi lahko tudi izmerimo. Ko izklopimo izvir atomarnega vodika, začne temperatura ploščice padati. Sprememba notranje energije (= energijski tok s sonde) je  $Mc_p dT/dt$ , kjer je  $dT/dt$  časovni odvod temperature takoj po izklopu vira atomarnega vodika.

Podobno kot v enačbi (5) lahko izračunamo stopnjo disociiranosti vodika v okolici sonde:

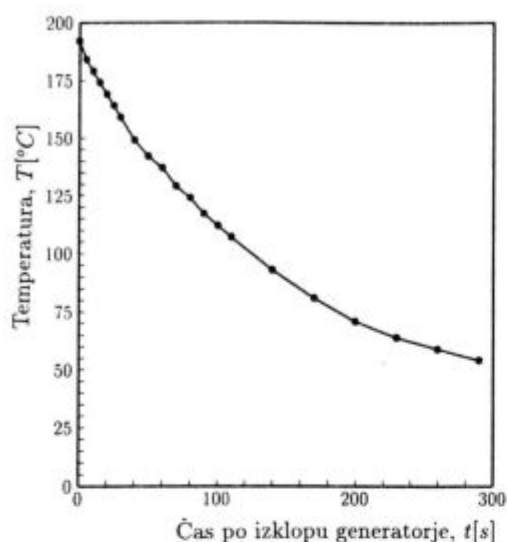
$$\chi = \frac{kT_0}{P} \frac{4Mc_p dT/dt}{\sqrt{\frac{8kT_0}{\pi m}} \gamma W \pi r^2} \quad (8)$$

### 3 Meritve

Za merjenje gostote atomarnega vodika smo uporabili visokovakuumski sistem, ki je podrobneje opisan drugje<sup>18</sup>. Končni tlak v sistemu je reda  $10^{-3}$  Pa. Merilno komoro smo izdelali iz kovarskega stekla, za izvir atomarnega vodika pa smo uporabili nizkotlačno razelek-

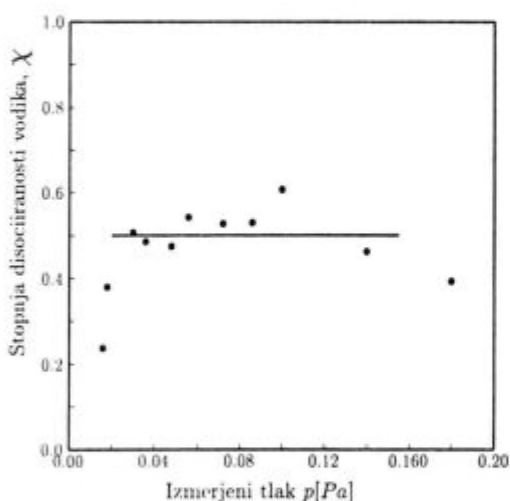


**Slika 2:** Ogrevanje nikljeve sonde pri tlaku 0,07 Pa. Pri času  $t=0$  smo vklopili izvir atomarnega vodika  
**Figure 2:** Heating of nickel probe at the pressure of 0.07 Pa. At  $t=0$  the atomic hydrogen source was turned on



Slika 3: Ohlajanje nikeljeve sonde pri tlaku 0,07 Pa. Pri času  $t=0$  smo izklopili vir atomarnega vodika

Figure 3: Cooling of nickel probe at the pressure of 0.07 Pa. At  $t=0$  the atomic hydrogen source was turned off

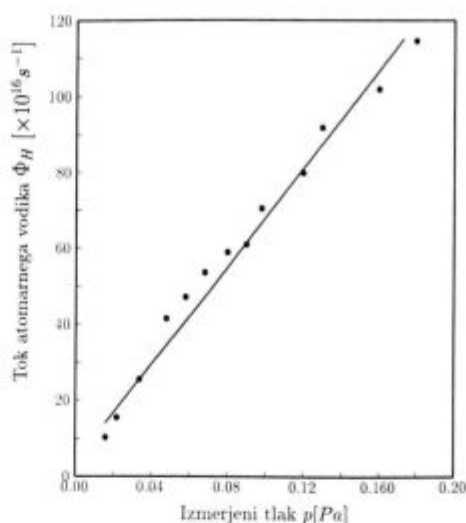


Slika 4: Stopnja disociiranosti vodika v okolici katalitične sonde v odvisnosti od tlaka

Figure 4: Hydrogen dissociation degree in the vicinity of catalytic probe vs pressure

tritev. Sondo smo izdelali iz nikeljeve ploščice premera 2 mm in debeline 0,1 mm, ki smo jo točkasto privarili na žici termočlena chromel - alamel premera 25  $\mu\text{m}$ .

Pred prvo meritvijo smo sondo najprej aktivirali pri tlaku 0,8 Pa. Potek temperature med aktivacijo je prikazan na sliki 1. Po uspešni aktivaciji smo merili potek temperature sonde po vklopu in izklopu vira atomarnega vodika, in to pri različnih tlakih v eksperimentalni komori. Na slikah 2 in 3 sta prikazani časovni odvisnosti temperature sonde po vklopu in izklopu vira  $H$  pri tlaku 0,07 Pa. Koncentracijo atomarnega vodika smo potem izračunali iz enačbe (8). Odvisnost koncentracije  $H$  od tlaka prikazujemo na sliki 4. Ko poznamo koncentracijo atomarnega vodika, lahko izračunamo še njegov pretok po enačbi:



Slika 5: Pretok atomarnega vodika skozi stekleno cev na mestu, kjer je nameščena sonda

Figure 5: Atomic hydrogen flow through a glass tube at the place where the probe is mounted

$$\Phi_H = \frac{\chi p S_{ef}}{kT_0}, \quad (9)$$

kjer je  $S_{ef}$  efektivna črpalna hitrost na mestu, kjer je pritrjena sonda. Odvisnost toka atomarnega vodika od izmerjenega tlaka je prikazana na sliki 5.

#### 4 Sklep

Opisali smo metodo za merjenje stopnje disociiranosti vodika. Metoda temelji na katalitični rekombinaciji atomov vodika na površinah, ki kemisorbirajo vodik. Prikazali smo meritve, ki smo jih opravili z nikeljevo sondo v območju tlakov med 0,02 Pa in 0,2 Pa. V teh razmerah je stopnja disociiranosti malo odvisna od tlaka in je približno 50%. Aktivacijo sonde smo morali opraviti pri višjem tlaku, 0,8 Pa, saj je nam pri nižjih tlakih ni uspelo aktivirati. Iz meritev stopnje disociiranosti, tlaka in črpalne hitrosti smo izračunali še tok atomarnega vodika skozi merilno komoro in ugotovili, da je med  $10^{17}$  in  $10^{18} \text{ s}^{-1}$ .

#### 5 Literatura

- W. Piekarczyk and S. Prawer, Role of atomic hydrogen in preventing surface reconstruction and  $sp^2$  bond formation during chemical vapour deposition of diamond, *Diamond Relat. Mater.*, 2, 1993, 41
- J. T. Glass and R. J. Nemanich, Effects of surface hydrogen on metal-diamond interface properties, *J. Appl. Phys.*, 73, 1993, 835
- Y. Matsuzaki and H. Ohtsuka, Observation of surface composition during ECR discharge cleaning in JFT-2M, *Jap. J. Appl. Phys.*, 25, 1986, L209
- F. Breclj and M. Mozetič, Reduction of metal oxide thin layers by hydrogen plasma, *Vacuum*, 40, 1990, 177
- S. Veprek, J. Elmer, C. Eckermann and M. Jurčik, Restoration and conservation of archeological artifacts by means of a new plasma chemical method, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1987, 2398

- <sup>6</sup> M. J. de Graaf, R. Severens, M. J. F. van de Sanden, D. C. Schram, H. J. M. Meijers and H. Kars, Hydrogen atom cleaning of archeological artefacts, *J. Nucl. Mat.*, 200, 1993, 380
- <sup>7</sup> L. Stobinski and R. Dus, Model of atomic hydrogen adsorption on thin gold film surface, *Vacuum*, 45, 1994, 299
- <sup>8</sup> L. Stobinski and R. Dus, Atomic hydrogen solubility in thin gold films and its influence on hydrogen thermal desorption spectra from the surface, *Appl. Surf. Sci.*, 62, 1992, 77
- <sup>9</sup> I. Čadež, C. Schermann, M. Landau, F. Pichou, D. Popvič and R. I. Hall, Hydrogen recombination on metals: vibrational excitation of desorbed molecules, *Zeit. f. Physik*, D 26, 1993, 328
- <sup>10</sup> M. Mozetič, M. Kveder, A. Pregelj and A. Paulin, Hydrogen plasma, *Infor. Midem*, 23, 1993, 112
- <sup>11</sup> D. K. Otorbaev, A. J. M. Buuron, N. T. Guerassimov, M. C. M. van de Sanden and D. C. Schram, Spectroscopic measurement of atomic hydrogen level populations and hydrogen dissociation degree in expanding cascaded arc plasmas, *J. Appl. Phys.*, 76, 1994, 4499
- <sup>12</sup> V. Schultz, T. Bornemann, D. Wagner and H. F. Dobeles, Detection of atomic hydrogen by a multiphoton lif technique, *Proc. Xth Int. Symp. Plasma Chemistry*, Bochum, 1991, 2.1-2
- <sup>13</sup> C. C. Goodyear and A. von Engel, Dissociation and ionization of hydrogen in high frequency discharges, *Proc. Phys. Soc.*, 79, 1962, 732
- <sup>14</sup> M. Pealat, J. P. Taran, M. Bacal and F. Hillion, *J. Chem. Phys.*, 82, 1985, 4943
- <sup>15</sup> M. Mozetič, Kako uporabiti masni spektrometer za karakterizacijo plazme? *Vakuumist*, 14, 1994, 3, 29
- <sup>16</sup> T. Kayaiwara, M. Inoue, T. Okada, K. Muraoka, M. Akazaki and M. Maeda, Measurements of density, surface recombination coefficient, and diffusion coefficient of hydrogen atoms by  $L_{\alpha}$  laser fluorescence spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, 56, 1985, 2213
- <sup>17</sup> M. Mozetič, M. Kveder, M. Drobnič, A. Paulin and A. Zalar, Determination of atomic hydrogen density with catalytic probes, *Vacuum*, 45, 1994, 1095
- <sup>18</sup> F. Breclj, M. Mozetič, K. Zupan and M. Drobnič, Behavior of catalytic probes at low pressure, *Vacuum*, 44, 1993, 459
- <sup>19</sup> M. Mozetič, Karakterizacija nizektočnih plazem z Langmuirjevimi sondami, *magistrsko delo*, Univerza v Mariboru, 1993
- <sup>20</sup> H. Wise and B. J. Wood, *Advances in Atomic and Molecular Physics*, ed. by D. R. Bates and I. Estermann, Academic Press, New York, 1967

# Določevanje velikosti stične ploskve med kroglo in kovinsko folijo pri obremenitvi z atmosferskim tlakom

## Determination of Real and Apparent Contact Area between a Sphere and Thin Metal Foil Loaded by External Pressure

V. Nemanič<sup>1</sup>, ITPO, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Bistven prispevek k termični izolativnosti diskretno podprte evakuirane strukture, uporabne kot izolacijski panel, predstavljata kontaktni upornosti med krogli, ki tvorijo podporo in med kroglo in kovinsko folijo. Za zadnji kontakt je dokaj težko izmeriti navidezno kontaktno površino ali napovedati dejansko velikost oz. efektivno toplotno prevodnost. Večina poznanih metod karakterizacije površine je namreč prilagojena za merjenje ravnih ploskev. S podatki o hrapavosti površine lahko uporabimo primeren teoretični model, ki da zvezo med silo in kontaktno upornostjo. V delu predstavljamo kombinirano testno metodo, ki daje posredno vpogled na dogajanje na meji med podporo in folijo, ko je ta obremenjena z atmosferskim tlakom. Iz dobljenih podatkov je moč napovedati optimalno razmerje med gostoto podpor in njihovo velikostjo v režimu, ko je kroglica deformirana elastično, folija pa tudi plastično.*

*Ključne besede: kontaktna termična upornost, krogla, tanka kovinska folija*

*In a thin-wall flat all metal panel with an array of supporting beads, solid state conduction is determined by internal, nearly "point" contacts between balls forming beads and between balls and the foil. For the last contact, it is difficult to measure apparent contact area and predict real contact area which determines contact conductance. Most of the standard methods of characterizing the surface require flat surface in order to predict contact resistance by appropriate theoretical model. Indirect method, based on analogy between electrical and heat current was applied in order to determine actual contact area between the ball and the foil when atmospheric pressure is applied to the foil. From the results, optimum between supporting ball dimension and separation between them can be found. The ball is deformed elastically, while the foil can be locally deformed plastically, too.*

*Key words: thermal contact conductance, spherical indenter, thin metal foil*

### 1 Uvod

Ideja ultra tankega termično izolativnega panela (VPI), **slika 1**, temelji na zmanjšanju vseh treh mehanizmov prenosa toplote: prevajanja po trdni snovi, prenosa v plinu in sevanju. Metode zmanjševanja slednjih dveh so poznane, saj jih izkoriščamo v dewarjevih in superizoliranih posodah. Prevajanje po trdni snovi je v opisanih primerih zmanjšano tako, da razmeroma debeli steni posod, valjaste ali okrogle oblike povezuje tanek vrat. Za vakuumski izolativni panel pa želimo uporabiti tanke stene, mestoma podprte s podporami s čim manjšo termično prevodnostjo<sup>1</sup>. Dodatne zahteve za podpore so vakuumске narave. Da bi lahko VPI, ki ima že sicer neugodno razmerje med geometrijsko površino in volumnom, v sprejemljivo kratkem času izčrpali do stabilnega vakuuma, morajo imeti stene in podpore majhno fizično površino. S to zahtevo se odpovemo podporam iz mikroporoznih snovi.

Nadaljnji izbor med primernimi materiali zajema snovi s čim manjšo toplotno prevodnostjo in čim večjim elastičnim modulom oz. točko porušitve. Takšne snovi so steklo in nekatere vrste keramike. Od možnih oblik podpor sem se omejil na kroglo oz. podpore, sestavljene iz večih krogel, ki tvorijo stabilno enoto.

Razmere pri dotiku dveh elastičnih krogel z različnima moduloma ( $E_1, \mu_1, E_2, \mu_2$ ), s polmeroma ( $r_1,$

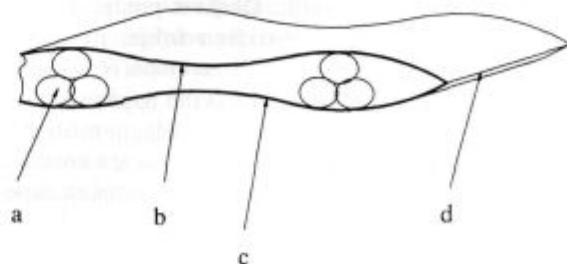
$r_2$ ), na kateri deluje sila  $F$ , z mehanskega vidika dobro opiše Hertzova formula, s pomočjo katere dobimo kot rezultat polmer stične ploskve<sup>2</sup>:

$$r_c = \sqrt[3]{\frac{3F}{4} \left\{ \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right\}^{-1} \cdot \left( \frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2} \right)} \quad (1)$$

Z vidika transportnih pojavov, bodisi da gre za električni ali toplotni tok, predstavlja močno zožena povezava med vodnikoma z radijem stičnega kroga  $r_c$ , tokovno omejitev, katere električno upornost  $R$  (ali toplotno prevodnost  $k_c$  izrazimo z:

$$R = \frac{\rho}{2r_c} \quad \text{oz.} \quad k_c = 2r_c \cdot \lambda_{\text{solid}} \quad (2)$$

$\rho$  - specifična električna upornost,  $\lambda_{\text{solid}}$  - specifična toplotna prevodnost



**Slika 1:** Shematski prikaz VPI a) podpora, b) tanka IR odbojna plast, c) folija, d) zvar

**Figure 1:** Schematic view of VPI: a) support - four ball bead, b) thin IR mirror, c) foil, d) weld

<sup>1</sup> Mag. Vincenc NEMANIČ, dipl.inž.fiz.  
Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko  
1111 Ljubljana, Teskova 30

V izpeljavi izrazov (2) je predpostavljeno, da sega vpliv zožitve daleč (v primerjavi z  $r_c$ ) v globino obeh vodnikov, (konstrukcija je dolga). Z minimalno numerično korekcijo veljata izraza tudi za prevodnost posamezne krogle. Preostali, večji del krogle prispeva k celotni upornosti skoraj zanemarljiv del.

Zgled za uporabnost obeh navedenih zvez je prevodnost (ali upornost) nasutja enakih elastičnih krogel, obremenjenih z zunanjim tlakom. Zaradi lažjega računa in predstave naj bodo zložene v kubičnem zlogu. Rezultat je zanimiv: prevodnost nasutja ni odvisna od velikosti kroglic. Ideja, da se celoten razpoložljivi prostor evakuirane reže napolni z nasutimi steklenimi kroglicami, je bila teoretično obdelana in realizirana. Težave pri evakuiranju dokaj zapolnjene reže do stabilnega visokega vakuumu pa so omejile njeno uporabnost na območje kriotemperatur<sup>3</sup>.

Vsaka plast kontaktov krogla - krogla (debelina plasti  $2r_0$ , specifična prevodnost krogle  $\lambda_{solid}$ ) iz izraza (2) pomeni za prehod toplote omejen koeficient prehoda toplote  $h_c$ :

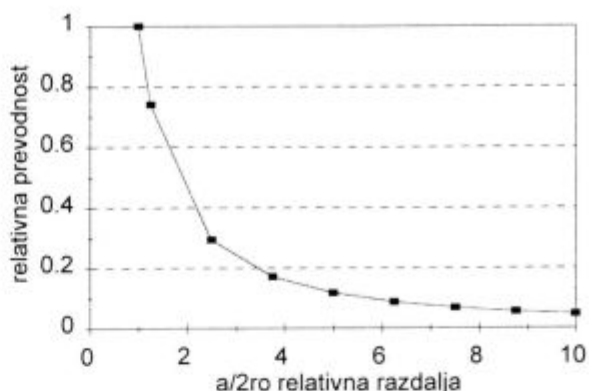
$$h_c = r_c \cdot \lambda_{solid} / 2r_0^2 \quad (3)$$

Izraz razumemo kot povprečno toplotno prehodnost skozi presek kvadratne ploskve debeline  $2r_0$ , oz. kocke, ki jo zaseda kroglica, ki tvori kontakt. Iz blagega naraščanja tlaka na mestu kontakta v odvisnosti od sile, izraz (1), je privlačna ideja, da od kroglic v nasutju ohranimo le tiste, ki so potrebne, da vzdržijo zunanji tlak. Nazorno si zamislimo, da se kocka spremeni v kvadratno prizmo s stranico  $a$ , s skoraj nespremenjeno višino ( $2r_0 - r_c^2/r_0 \approx 2r_0$ ), in nekoliko povečanim stičnim radijem, enačba (1). Korist spremembe je trojna:

- 1) zmanjšanje toplotne prehodnosti v razmerju, določenim z izrazom (1) in (3),
- 2) zmanjšanje mase,
- 3) povečanje prepustnosti reže za pretok molekul, kar bi omogočalo pripravo stabilnega izolativnega vakuumu v VPI tudi pri sobni temperaturi.

Oglejmo si na diagramu s **sluke 2** relativne prevodnosti krogel z večanjem medsebojne razdalje (nestabilna konfiguracija). Dokaj nizke vrednosti toplotne prehodnosti kontakta iz tabele nakazujejo, da ima lahko maksimalno obremenjena podpora, sestavljena iz para kroglic, nekajkrat nižjo prehodnost kot pa jih ima večje število manj obremenjenih v nasutju. Obakrat predpostavimo isto silo oz. enako veliko površino folije, na katero deluje zunanji tlak.

Nedvomno postanejo dejanski tlaki in napetosti v neposredni okolici kontakta omejitev pri večanju medsebojne razdalje. Analiza napetosti okoli Hertzovega kontakta pokaže, da je razlog za njegovo porušitev radialna napetost na robu (v praksi leži cona začetka razpoke nekoliko izven kontaktnega radija<sup>4</sup>). Če privzamemo za zgornjo mejo obremenitve za steklo Auerbachov kriterij, potem je dopustno obremeniti krogli s silo, ko je Hertzov radij (1) v mejah od  $0,025-0,03 r_0$ . V diagramu s **sluke 2** je varna meja, sicer nekoliko odvisna od velikosti krogel,



**Slika 2:** Zmanjševanje relativne prevodnosti ene plasti kontaktov, (dve kroglici) v odvisnosti od medsebojne razdalje  $a$ , (za nasutje steklenih krogel,  $a/2r_0=1$ , je prevodnost  $\lambda=13\text{mW/m.K}$ )

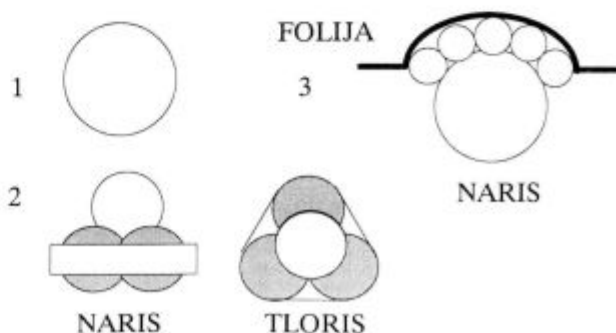
**Figure 2:** Decreasing of relative conductance of single layer of contacts (ball-ball) by an increasing of their relative distance

pri tlaku 1 bar enaka 6 do 7 premerov krogle<sup>4</sup>, po podatkih iz<sup>5</sup> za hrapavo površino pa celo 8 premerov. Pri prevodnosti nasutja  $18-20 \text{ mW/m.K}$ , (za kubični zlog celo le  $13 \text{ mW/m.K}$ ), je zmanjšanje za razred velikosti nedvomno zanimiva možnost.

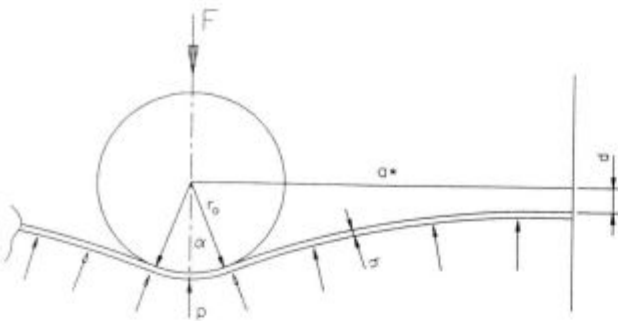
Doslej se še ni pojavilo vprašanje stabilnosti oz. tehnične izvedljivosti podpor. Nedvomno je nadgradnja velikega števila plasti možna pri nasutju krogel, v primeru diskretnih podpor pa ne, zaradi česar je uresničljiv le VPI iz enostavnih elementov, **slika 3**. Zanimajo nas torej izolativne lastnosti podpore, ki jo predstavlja:

1. ena sama krogla
2. izsek gosto zloženega zloga štirih krogel, shematsko predstavljenih na **sliki 1**
3. kombinacija krogel dveh različnih velikosti.

Omejitev prevodnosti predstavljajo v prvem primeru le zožitve na meji krogla - folija, v primeru 2 pa je tok omejen na plasti krogla-krogla (velja diagram na **sliki 2**) in s kontaktoma s folijo na vsaki strani podpore. Za oceno izolativnih lastnosti pa izrazi, ki smo jih smeli uporabiti v primeru Hertzovih kontaktov med kroglama, ne veljajo. Velikosti stičnega radija ne moremo izračunati



**Slika 3:** Možne enostavne oblike podpor, ki imajo za osnovo kroglo  
**Figure 3:** Some simple support design based on the spherical shape



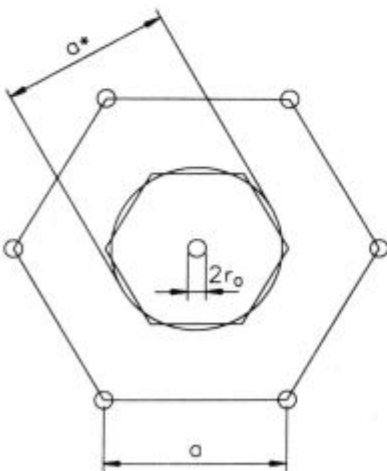
Slika 4: Razmere pri obremenitvi folije z zunanjim tlakom. Sila  $F$ , ki jo podpira krogla, je odvisna od efektivnega premera celice  $a^*$  na katero pritiska zunanji tlak

Figure 4: Contacting of the sphere and the foil Force  $F$  is determined by the cell area and external pressure

z enačbo (1), četudi ta velja za dotik krogle z ravnino ( $r_2 = \infty$ ) ali z vboklino, ki jo izrazimo z negativnim radijem.

Pri kontaktiranju (=evakuiranju) folije s kroglo se folija vede dokaj drugače kot elastični polprostor ali elastično telo. Prečna napetost v okolici kontakta lahko preseže elastične meje in tvori delno konformni kontakt, katerega prevodnost pa je dokaj težko napovedati. Upamo pa, da je velikost dejanske stične ploskve zaradi hrapavosti bistveno manjša od velikosti navidezne stične ploskve, ki jo na **sliki 4** vidimo označeno s kotom  $\alpha$ .

Če gledamo na kontakt kot pojav na meji ravnih ploskev, je navidezna stična ploskev definirana kot presek, kjer pride vodnik v stik z drugim vodnikom in se med kontaktiranjem z delovanjem sile ne spreminja. Podobno je definiran navidezni tlak, kot kvocient sile in navidezne ploskve. Zaradi neravnosti, bodisi hrapavosti ali valovitosti, je dejanska stična ploskev vedno manjša od navidezne. V primeru kontaktiranja folije, je navidezna stična ploskev določena z debelino in elastičnim modulom folije, velikostjo krogle in veli-



Slika 5: Tloris merilne ploskve za določitev kontaktne upornosti. Osnovno celico predstavlja 6 steklenih in merilna jeklena kroglica v sredini

Figure 5: Top view of the cell for contact resistance measurements. Measuring steel ball in the center is surrounded by 6 glass balls

kostjo celice, na katero pritiska zunanji tlak. Dejanska stična ploskev je zaradi hrapavosti obeh površin še vedno bistveno manjša od navidezne. Obe pa se z večanjem sile večata. Določitev obeh je možna le posredno:

- navidezne - z meritvijo odtisa na ukrivljenih kontaktnih ploskvah, ali določitvi sprememb na mestu kontakta po razklenitvi
- dejanske - preko električne ali toplotne prevodnosti, včasih tudi iz velikosti količnika trenja.

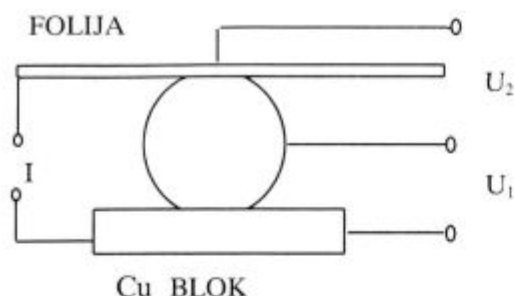
Metoda z meritvijo električne kontaktne upornosti je za izvedbo najlažja in daje za čiste površine natančne rezultate. Omejena je seveda na električne prevodnike. Meritev termične prevodnosti je za izvedbo bistveno težja, saj poteka v neizotermni okolici. Absolutne vrednosti toka pa so pri dielektrikih tudi zelo majhne. Za specifične potrebe je treba uporabiti več analitičnih metod, ki dajo vpogled in razumevanje kontaktiranja.

## 2 Eksperimentalni del

Namen eksperimentov je bil določitev navidezne in dejanske velikosti stične ploskve med kroglo in folijo, iz katere bi se dalo določiti velikost termične kontaktne upornosti, ko je krogla narejena iz neprevodnega materiala s podobnimi elastičnimi lastnostmi.

Za ustvarjanje razmer, podobnih tistim pri evakuiranju, sem izdelal stiskalnico, s katero sem na folijo izvajal enakomeren tlak. Od sedmih kroglic enakega premera, postavljenih na fiksna mesta šesterokotnika, sem za električne meritve izbral srednjo. Na njej so razmere glede prečne napetosti folije najbližje tistim, ki jih v VPI zunanji tlak izvaja na vsako od njih. Jeklena kroglica je bila kontaktirana na mestih, nakazanih na **sliki 5**, druge kroglice so bile steklene. Obtežbo na stiskalnici sem po stopnjah spreminjal v korakih, ki so pomenile povečanje tlaka za 0,1, in sicer od 0 do 1 bar. Zasnova meritev s spremenljivim tlakom omogoča določitev največje razdalje med podporami enostavneje kot v evakuiranem VPI, kjer lahko silo na kroglico spreminjamo le z medsebojno razdaljo med njimi.

Za določitev kontaktne upornosti med kovinsko folijo in kroglo, ki nastopa v vseh tipih podpor v VPI, sem uporabil električno analogno metodo, ko pri konstantnem toku merimo padec napetosti na samem kontaktu, **slika 6**. Izmerjene vrednosti med poznanima kovinama lahko z Wiederman-Franzovim zakonom uporabimo za dokaj točno napoved termične prevodnosti. Zaradi razmeroma majhnega navideznega tlaka, določenega predvsem z lastnostjo folije, lahko sklepamo, da se velikost dejanske stične ploskve ohrani tudi v primeru steklene ali keramične krogle s podobnim elastičnim modulom. Iz zveze (5) pa je razvidno, da je termična prevodnost odvisna predvsem od materiala z manjšo prevodnostjo, kar nakazuje, da je prispevek kontaktne upornosti med folijo in kroglo določljiv in primerljiv z velikostjo upornosti med kroglama.



Slika 5: Napetosti, ki jih merimo pri konstantnem toku I  
Figure 5: Contact voltages, measured at constant current I

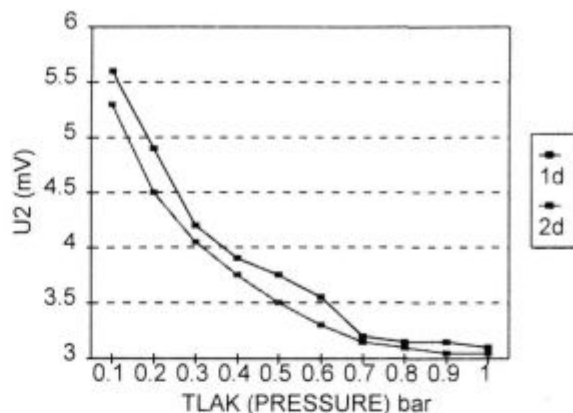
Za določitev navidezne stične ploskve sem na isti stiskalnici kroglo premazal s tanko plastjo metalografske diamantne paste (Metadi II, Buehler-Met, 1  $\mu\text{m}$ ) in jo med obremenitvijo zarotiral z ročico za kot cca. 20 stopinj. Nastale sledi sem na krogli in foliji opazoval s SEM in določil polmer največjega kroga, iz katerega sem določil velikost navidezne stične ploskve. Rezultat je bil enak kot v primeru, ko sem izmeril prečni profil kontaktnega mesta preko glavne smeri z mehničnim tipalom.

Konstantni tok skozi celo vezje je zagotavljal generator konstantnega toka (HP 6267B). Večino meritev sem opravil s tokom  $1,00 \pm 0,005$  A, ki sem ga spremljal z merjenjem padca napetosti (Keithley 173) na uporovni normalni. Izbrani tok je omogočal zanesljivo merjenje kontaktnih napetosti. Povečanje temperature na mestu kontakta, po izračuni preko električne moči, ni presegala 2K, kar pomeni, da je bil efekt gretja in s tem spremljajočih pojavov zanemarljiv. Za potrditev sem v izbranih točkah meril s tokom 0,1 A in 2 A, in dobil identične vrednosti napetosti. Zaradi pričakovane časovne odvisnosti kontaktne napetosti, sem le-to spremljal z natančnim voltmetrom (Keithley 197) in pisalnikom, drugi voltmeter (Keithley 195 A) je služil za vnos podatkov v računalnik za nadaljno obdelavo.

### 3 Rezultati

Navidezno stično ploskev sem določil z meritvijo sledi diamantnih zrn, kjer se je folija dotikala krogle, **slika 4**. Pri največjem tlaku 1 bar in razdalji med podporami ( $a/2r_0$ ) = 6, je bil premer navidezne stične ploskve  $1,3 \pm 0,05$  mm. Enako veliko navidezno ploskev sem dobil tudi iz oblike profila, ki se je na omenjeni razdalji ujema s profilom krogle. Navidezni tlak ( $5 \cdot 10^7$  Pa) je bil tako dosti manjši od Hertzovega tlaka (območje 1 GPa), ki bi se vzpostavil, če bi namesto folije vzeli debelo ploščo ali enako kroglo. Rezultat tudi pomeni, da se je folija v okolici kontakta dokaj preoblikovala, na kontaktni ploskvi pa ni sledi kontaktiranja.

Kontaktne upornosti je kljub razporeditvi stičnih mest na celotno navidezno ploskev primerljiva z upornostjo v primeru Hertzovega kontakta med jekleno kroglo in



Slika 6: Vedenje kontakta po dvakratnem obremenjevanju od 0,1 do 1 bar

Figure 6: Contact resistance versus external pressure in first two cycles from 0.1 to 1 bar

ravnino iz nerjavnega jekla. Za omenjen par bi bila kontaktne upornosti za čisti površini in opisanih pogojih po formulah (1)-(3) enaka 2,4  $\text{m}\Omega$ . Eksperimentalno določena vrednost, dobljena tako, da je bila folija na zunanji strani utrjena z nekaj mm debelim Cu blokom, je dala zadovoljivo ujemanje.

Spreminjanje kontaktne upornosti s tlakom pri prvem in drugem obremenjevanju sem prikazal na diagramu **slike 6**. Nadaljnji cikli so vse bolj izenačeni med seboj, ko rečemo, da je kontakt "vseden". Za doseganje vsake kontaktne upornosti pri izbranem tlaku je bilo treba čakati razmeroma dolgo, minimalno 10 minut. Domneva je, da sta med kontaktiranjem kontaktni površini med plastično deformacijo folije lahko drsili med seboj. Mehanizma tvorbe stabilnega kontakta sta tako lahko dva:

- plastično preoblikovanje vrhov, kjer je nastopil največji tlak,
- plastični tok folije na robovih kontakta, priključevanje in deformacija kontaktov na periferiji, kar spremlja utrjevanje folije in razbremenjevanje centra kontakta.

Spremljanje dejanskega dogajanja je zaradi majhne površine kontakta težavno, zato lahko o njem sklepamo le iz podatkov, ki kažejo na območje tlakov in napetosti. Za primerjavo dinamike utrjevanja kontakta v primeru bistveno manjše kontaktne ploskve sem folijo s hrbtni strani "utdil" z mehko prispajkanim bakrenim blokom, silo sem izvajal direktno nanj. Izmerjene kontaktne upornosti so bile pri sili 70 N, ki ustreza tlaku na folijo 1 bar med 3 in 4  $\text{m}\Omega$ . Analizo spremembe tokovnic zaradi dodanega bloka bi bilo možno opraviti s primernim simulacijskim programom. Po oceni pa bi dolga konstrikcija morala prinesiti le rahlo povečanje. Premer navidezne stične ploskve sem tokrat lahko razbral iz odtisa na foliji ( $2r = 0,5$  mm, kar da trdoto 178 po Brinellu, merjena mikrotrdota po Vickersu pa je dala vrednost 190), saj je le ta mehkejša od krogle (HCR.63-66).



#### 4 Sklep

Določil sem električno kontaktno upornost med pozlačeno folijo iz nerjavnega jekla in gladko jekleno kroglo v razmerah, kakršne nastanejo pri evakuiranju folije, podprte s periodično razporejenimi kroglicami. Iz električnih meritev smemo sklepati na odgovarjajočo toplotno prevodnost kovinskega kontakta. S predpostavko, da je mehanika kontakta, določena predvsem z lastnostmi folije, enaka tudi v primeru enako gladke keramične (in podobna v primeru steklene) krogle, moremo napovedati tudi toplotno prehodnost le tega.

Rezultat je eden od manjkajočih podatkov pri dimenzioniranju podporja, to je velikosti in gostoti krogel v evakuiranem VPI<sup>6</sup>. Le ta je ena od možnih rešitev izde-

lave tankih izolativnih struktur z navidezno prevodnostjo pod 4 mW/m.K, kar je skoraj za velikostni razred boljše kot pri materialih, ki so v uporabi danes.

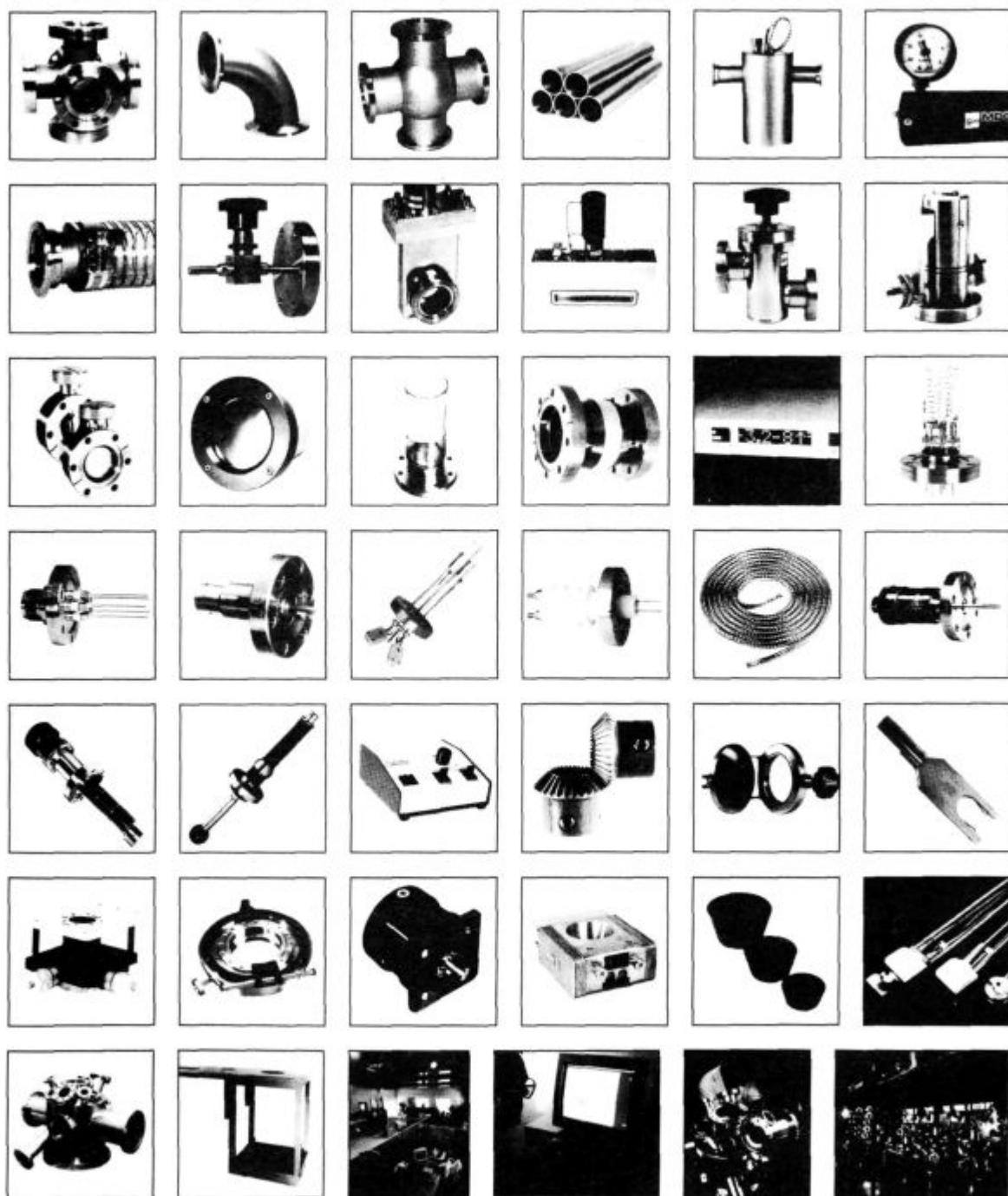
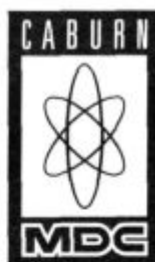
#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> D. Benson, T. Potter: Compact vacuum insulation embodiments, *USA patent* No. 5 107 649, 1992
- <sup>2</sup> K. L. Johnson: Contact mechanics, Cambridge University Press, 1985
- <sup>3</sup> C. K. Chan, C. L. Tien: Conductance of Packed Spheres in Vacuum, *J. Heat Transfer*, 2, 1974
- <sup>4</sup> K. L. Johnson, J. J. O'Connor, A. C. Woodward: The effect of the indenter elasticity on the Hertzian fracture of brittle materials, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 334, 1973
- <sup>5</sup> R. Mougiriot: Fracture indentation beneath flat and spherical punches, *J. Mater. Sci.*, 20, 1985
- <sup>6</sup> V. Nemanič: Vacuum insulating panel, *Vacuum*, 46, 1995, 8-10

# HIGH AND ULTRA-HIGH VACUUM COMPONENTS

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

## 1 CATALOGUE



### Head Office

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

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

### Berlin

Caburn-MDC  
Ostendstrasse 1  
D-12459 Berlin  
Germany

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

### Lyon

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

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

### Torino

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

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

# Zakaj kavčuki tečejo nenenewtonsko?

## Why Rubbers Flow in Non-Newtonian Manner?

Z. Šušterič<sup>1</sup>, Sava, Razvojno-tehnološki inštitut, Kranj

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Prikazan je poskus izpeljave empirično postavljenega in za kavčukove taline dobro veljavnega potenčnega zakona, ki podaja odvisnost viskoznosti od strižne hitrosti, iz bolj primarnih načel, t.j. dinamike molekularskih vozlov, ki je na osnovi nekaterih predpostavk obravnavana z metodami statistične mehanike. Smiselnost dobljenih rezultatov obenem pojasnjuje vzrok nenenewtonskega vedenja kavčukovih talin in podpira vlogo vozlov v reologiji kavčukov.*

*Ključne besede: kavčuki, molekularski vozli, potenčni zakon, statistična mehanika, viskoznost*

*An attempt is presented to derive the empirically constructed and for rubber melts well eligible power law, depicting viscosity dependence on shear rate, from more primary principles, i.e. dynamics of molecular entanglements, treated, upon certain assumptions, by the methods of statistical mechanics. The obtained sensible results both clarify the reason for non-Newtonian behaviour of rubber melts and provide support to the role of entanglements in rubber rheology.*

*Key words: molecular entanglements, power law, rubbers, statistical mechanics, viscosity*

### 1 Uvod

Kavčukove taline so nenenewtonske kapljevine, ker je njihova viskoznost odvisna od strižne hitrosti, in sicer z naraščajočo strižno hitrostjo pojema, kar je značilnost t.i. psevdoplastičnih kapljev. Splošno veljavna in fizikalno neoporečena reološka enačba stanja, kot je Newtonov viskoznočni zakon pri newtonskih kapljevinah, kjer je viskoznost neodvisna od strižne hitrosti, za nenenewtonske kapljevine ne obstaja, saj fenomenološko ni možno pojasniti odvisnosti viskoznosti od strižne hitrosti, ki je očitno posledica sprememb morfološke strukture.

Vendar se dajo kljub tem objektivnim omejitvam nenenewtonski učinki pri kavčukovih (in drugih polimernih) talinah presenetljivo dobro opisati s potenčnim zakonom, ki je nekakšna empirična posplošitev Newtonovega zakona<sup>1</sup>. Potenčni zakon predvideva sorazmerje strižne napetosti z neko potenco strižne hitrosti  $\sigma = K\dot{\gamma}^n$ , kjer je  $K$  konstanta in  $n$  eksponent potenčnega zakona,  $0 < n < 1$ . Iz tega sledi za viskoznost:  $\eta \equiv \sigma/\dot{\gamma} = K\dot{\gamma}^{n-1}$ . Za newtonske kapljevine je  $n = 1$ . Ker ima pri  $\dot{\gamma} = 0$  tako zapisana viskoznost singularnost namesto eksperimentalno ugotovljene končne vrednosti  $\eta_0$ , imenovane začetna viskoznost, so uvedene modifikacije, med katerimi posebno dobro velja praktično za vse kavčuke in v celotnem območju strižnih hitrosti odvisnost<sup>2,3</sup>:

$$\eta = \eta_0 / (1 + A\dot{\gamma})^{1-n}, \quad (1)$$

kjer je  $A$  konstanta. Odvisnost  $\eta(\dot{\gamma})$ , podana z enačbo (1), je logaritmčno prikazana na **sliki 1**.

Splošna veljavnost potenčnega zakona za kavčukove taline je precej nepričakovana, saj empirične zakonitosti določene oblike navadno veljajo le za konkretne snovi, za katere so bile postavljene, in še to v omejenih razmerah. Zato se upravičeno postavlja vprašanje, ali je

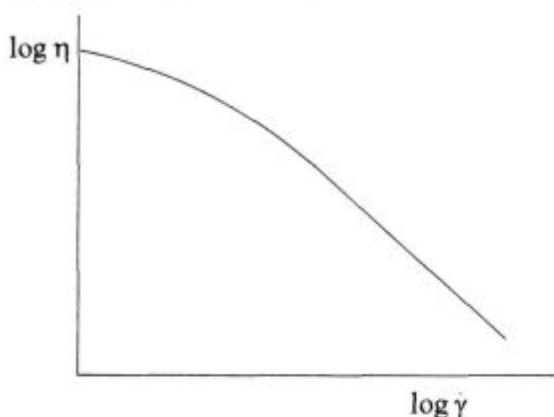
gornja enačba resnično le empirična izpeljava in njena splošna veljavnost pač slučajna, kar bi bilo presenetljivo naključje, ali pa morda obstajajo globlji teoretični razlogi za njen obstoj in veljavnost. Odgovor na to vprašanje je treba poiskati v temeljnih vzrokih za nenenewtonsko vedenje kavčukovih talin, t.j. v njihovi molekularski in morfološki zgradbi, ali natančneje, v porazdelitvi moljskih mas in molekularskih vozlov, ki jih vzajemno tvorijo večje molekule.

Namen tega dela je pokazati vzročno povezavo med strukturnimi značilnostmi in nenenewtonskim načinom tečenja kavčukovih talin ter prikazati poskus izpeljave potenčnega zakona oz. enačbe (1) na osnovi dinamike molekularskih vozlov z metodami statistične mehanike<sup>2</sup>. Za to so potrebne nekatere predpostavke, ki so preverjene z ugotavljanjem formalnega ujemanja enačb in kvantitativnega ujemanja z eksperimentalnimi merjenji na vrsti pogosto uporabljanjih kavčukov.

### 2 Teoretični del

Že dalj časa je poznano, da molekularski vozli v polimerih obstajajo, če je povprečna moljska masa večja od neke, za dani polimer značilne kritične moljske mase<sup>4,5</sup>. Pri njej se bistveno spremeni funkcijska odvisnost viskoznosti od moljske mase, in sicer preide iz linearne v potenčno odvisnost s potenco okoli 3,4. Vozli delujejo kot nekakšne drseče psevdo vezi, ki ne preprečujejo tečenja, vendar močno povečajo viskoznost. Temu v prid govori tudi od nič različna vrednost dinamičnega modula elastičnosti v frekvenčnem območju platoja<sup>6</sup>. Vozli neprestano nastajajo in izginjajo v nekakšnem dinamičnem ravnovesju, tako da je pri dani strižni hitrosti njihova gostota konstantna, pri njeni spremembi pa se ravnovesje ustali pri novi vrednosti gostote. Povprečne moljske mase komercialnih kavčukov so večinoma daleč iznad kritičnih moljskih mas, tako da so gostote vozlov v teh kavčukih znatne.

<sup>1</sup> Dr. Zoran ŠUŠTERIČ, dipl.inž.fiz.  
Sava, Razvojno tehnološki inštitut  
4000 Kranj, Škofjeloška 6



Slika 1: Odvisnost viskoznosti kavčukovih talin od strižne hitrosti  
Figure 1: Dependence of rubber melt viscosity on shear rate

Pri tečenju kavčukovih talin drsijo vozli po molekulah, vendar k viskoznosti, kot meri za upornost proti tečenju, prispevajo le tisti, ki drsijo s trenjem oz. katerih segmenti imajo nižjo kinetično energijo od višine potencialnih ovir, ki jih morajo pri svojem gibanju premagovati. Pri tem potencialne ovire izvirajo iz segmentov molekul, po katerih vozli drsijo. Vozli s takšnimi segmenti delujejo na molekule s potegom, torej s silo, in jih deformirajo, kar se fenomenološko kaže v upor proti zunanji strižni napetosti. Vozli s segmenti višjih kinetičnih energij od potencialne ovire, imenovane tudi *aktivacijska energija za viskozni tok*, če je podana za mol segmentov, ne prispevajo k upor proti tečenju. Z naraščajočo strižno hitrostjo gostota vozlov, ki prispevajo k upor proti tečenju, pojema, kar je razlog za pojemanje viskoznosti, ki je sorazmerna z gostoto takšnih vozlov.

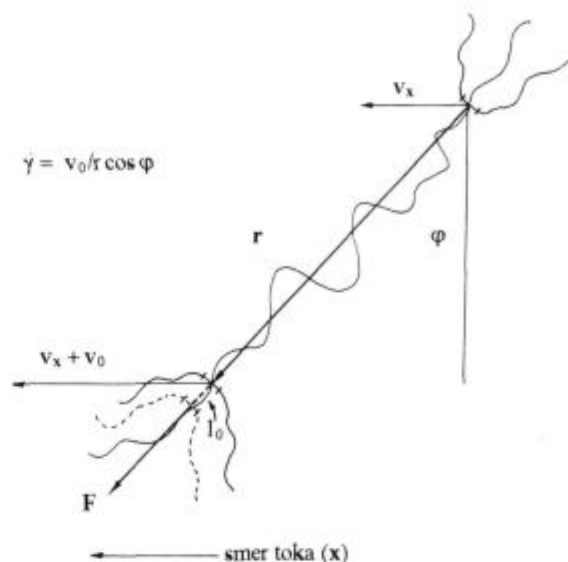
Znano je, da v neobremenjenih amorfnih kavčukih molekule nastopajo v obliki prepletenih gaussovskih klobčičev<sup>7</sup>, pri čemer je možno predpostaviti prosto in naključno gibanje njihovih segmentov z Maxwelllovo hitrostno porazdelitvijo:

$$w(v) = (3/2\pi \langle v^2 \rangle)^{3/2} \exp(-3v^2/2 \langle v^2 \rangle), \quad (2)$$

kjer je  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  kvadrat hitrosti, podan z enakovrednimi komponentami, in  $\langle v^2 \rangle$  povprečni kvadrat hitrosti. V strižnem toku, prikazanem s shematično podrobnostjo relevantnih drsečih segmentov dveh topološko sosednjih vozlov na **sliki 2**, se razmere nekoliko spremenijo<sup>2</sup>. Če je strižna hitrost toka  $\dot{\gamma}$ , se segment enega vozla giblje v smeri toka s hitrostjo  $v_0 = \dot{\gamma} r \cos \varphi$  glede na segment drugega, pri čemer je  $r$  trenutna razdalja med segmentoma in  $\varphi$  trenutni kot med  $r$  in pravokotnico na smer toka ( $x$ ). Ker je v povprečju  $v_0^2 \ll \langle v_x^2 \rangle$  in  $v_x = 3^{-1/2}v$ , preide hitrostna porazdelitev za segment s hitrostjo  $v_x + v_0$  v smeri toka  $v$ :

$$w(v, v_0) = (3/2\pi \langle v^2 \rangle)^{3/2} \exp\{-3[(v_x + v_0)^2 + v_y^2 + v_z^2]/2 \langle v^2 \rangle\} \approx w(v) \exp(-3^{1/2} v v_0 / \langle v^2 \rangle). \quad (3)$$

Delež vozlovnih segmentov pri strižni hitrosti  $\dot{\gamma}$  z nižjo kinetično energijo od kritične, enake višini potencialne ovire,  $E_c = m_s v_c^2/2$ , kjer je  $m_s$  masa segmenta, je enak kar verjetnosti, da ima segment s hitrostno porazde-



Slika 2: Mikroskopska shema sosednjih vozlov v strižnem toku  
Figure 2: Microscopic scheme of adjacent entanglements in shear flow

litvijo (3) nižjo hitrost od kritične  $v_c$ ,  $P(v < v_c)$ , ki je praktično enaka  $P(v \leq v_c)$ :

$$\begin{aligned} P(v \leq v_c) &= 4\pi \int_0^{v_c} w(v, v_0) v^2 dv = \\ &= P(v \leq v_c)_{v_0=0} \exp(-3^{1/2} v_c v_0 / 2 \langle v^2 \rangle) = \\ &= P(v \leq v_c)_{\dot{\gamma}=0} \exp(-3^{1/2} v_c \dot{\gamma} r \cos \varphi / 2 \langle v^2 \rangle). \end{aligned} \quad (4)$$

Aproksimacija v enačbi (4) je upravičena, ker je eksponent v enačbi (3) v povprečju zelo majhen, na primer pri strižni hitrosti  $10^3 \text{ s}^{-1}$ , ki je za kavčuke na meji dosegljivosti, je reda velikosti  $10^{-6}$ .

Viskozni tok je posledica skupnega dela množice vozlov oz. njihovih segmentov, ki s potegom delujejo na neko molekulo. Če v dolžinski enoti obstaja  $\xi$  vozlov s takšnim segmentom, bo verjetnost, da ima  $\xi$  segmentov  $v \leq v_c$ , dana kot:

$$P_\xi(v \leq v_c) = P^\xi(v \leq v_c)_{\dot{\gamma}=0} \exp(-3^{1/2} \xi v_c \dot{\gamma} r \cos \varphi / 2 \langle v^2 \rangle). \quad (5)$$

Pri delovanju s potegom na molekulo vozli opravijo delo, ki je v povprečju enako višini potencialne ovire  $E_c$ . Za deformacijo molekule oz. dela molekule med dvema sosednjima vozlova je po teoriji elastičnosti verigastih molekul potrebna sila  $F = 3kTr / \langle r^2 \rangle$ , kjer sta  $r$  in  $\langle r^2 \rangle$  vektor in povprečni kvadrat razdalje med vozlova,  $k$  Boltzmannova konstanta in  $T$  absolutna temperatura. Ker ustrezni segment danega vozla izvaja poteg z drsenjem, je smiselno predpostaviti, da sila deluje na dolžini približno enega molekulskega segmenta  $l_0$ , preden segment prestopi celotno potencialno oviro. Opravljeno delo je potem:

$$\int_r^{r+l_0} F dr = (3kT / \langle r^2 \rangle) \int_r^{r+l_0} r dr = 3kT l_0 / \langle r^2 \rangle = E_c, \quad (6)$$

saj je  $l_0 \ll r$ . Od tod sledi  $r = E_c \langle r^2 \rangle / 3kT l_0$ .

Strižna hitrost v enačbi (5) je podana za določeno razdaljo med sosednima vozlova  $r$ . Ker razdalje med sosednimi vozli niso enake, postane  $\dot{\gamma}$  povprečna strižna hitrost, če se v enačbo (5) namesto  $\dot{\gamma}$  vnese izraz  $\dot{\gamma} \langle r^2 \rangle / \langle r^3 \rangle$ , saj sta  $r$  in  $\langle r^2 \rangle$  med seboj sorazmerna,  $\langle r^2 \rangle$  pa je celokupno povprečje povprečnih kvadratov razdalj med sosednimi vozli. Z upoštevanjem tega ter sorazmernosti  $\langle r^2 \rangle$  z maso molekule med vozlova  $m_v$ ,  $\langle r^2 \rangle = \langle r^3 \rangle m_v / \langle m_v \rangle$ , in zveze  $m_s^{1/2} / l_0 = \langle m_v \rangle^{1/2} / \langle r^3 \rangle^{1/2}$ , ki izhajata iz statistike naključnega (gaussovskega) molekulskega klobčiča z velikim številom segmentov, nato pa še zveze  $v_c = (2E_c/m_s)^{1/2}$  in znanega rezultata statistične mehanike  $m_s \langle v^2 \rangle = 3kT$ , dobi enačba (5), izražena z molskimi vrednostmi, obliko:

$$P_{\xi}(v \leq v_c) = P_{\xi}(v \leq v_c)_{\dot{\gamma}=0} \exp[-6^{1/2} \xi \langle r^3 \rangle^{1/2} E_{Mc}^{3/2} M_v^{-2} \dot{\gamma} / 9\pi \langle M_v \rangle^{3/2} (RT)^2], \quad (7)$$

kjer je  $M_v$  molska masa dela molekule med vozlova,  $E_{Mc}$  molska kritična energija ali aktivacijska energija za viskozni tok in  $R$  plinska konstanta, pri čemer je  $\cos\phi$  smiselno zamenjan z njegovo povprečno vrednostjo v območju od  $-\pi/2$  do  $\pi/2$ ,  $\langle \cos\phi \rangle = 2/\pi$ .

Enačba (7) je zapisana za primer enakomerne mreže vozlov z enako molsko maso  $M_v$  vseh delov molekul med sosednimi vozli. Vendar, kot rečeno, molske mase delov molekul med vozli niso enake, temveč so podane z neko porazdelitvijo. Čeprav oblika porazdelitve ni natančno poznana, je glede na množico vozlov v kavčukovih talinah možno sklepati, da je ozka in zvezna. Predpostavljena porazdelitev, ki daje tudi smiselni končni rezultat, je naslednja<sup>2,3</sup>:

$$w(M_v) = CM_v^{2a-1} \exp[-aM_v^2 / \langle M_v^2 \rangle], \quad a > 0, \quad (8)$$

kjer je  $a$  parameter porazdelitve in  $C \equiv 2a^a / \Gamma(a) \langle M_v^2 \rangle^a$  normalizacijska konstanta, pri čemer je  $\Gamma$  gama funkcija. S to porazdelitvijo in verjetnostjo (7) je sedaj možno izračunati delež vozlov, ki prispevajo k uporabi proti tečenju, kot funkcijo strižne hitrosti, oz. razmerje teh vozlov pri strižnih hitrostih  $\dot{\gamma}$  in  $\dot{\gamma} = 0$ . To razmerje je dano kot:

$$P_{\xi}(v \leq v_c)_{\dot{\gamma}} / P_{\xi}(v \leq v_c)_{\dot{\gamma}=0} = 1 / (1 + B\dot{\gamma})^a, \quad (9)$$

kjer je

$$B \equiv 6^{1/2} \Gamma^2(a) \xi \langle r^3 \rangle^{1/2} E_{Mc}^{3/2} \langle M_v \rangle^{1/2} / 9\pi \Gamma^2(a+1/2) (RT)^2. \quad (10)$$

Ker je viskoznost sorazmerna z deležem relevantnih vozlov, je razmerje (9) enako razmerju viskoznosti pri strižni hitrosti  $\dot{\gamma}$  in začetne viskoznosti ( $\dot{\gamma} = 0$ )  $\eta/\eta_0$ :

$$\eta/\eta_0 = 1 / (1 + B\dot{\gamma})^a. \quad (11)$$

Enačba (11) ima enako obliko kot (1), vendar za njuno identičnost morata veljati identiteti  $a \equiv 1-n$  in  $B \equiv A$ . Če velja identiteta  $a \equiv 1-n$ , potem empirično postavljen eksponent potenčnega zakona  $n$  dejansko izvira iz porazdelitve vozlov, katere parameter  $a$  je podrejen enaki omejitvi kot  $n$ ,  $0 < a < 1$ . Zanimiv je mejni primer, ko gre  $a \rightarrow 0$  ( $n \rightarrow 1$ ) in po enačbi (11)  $\eta/\eta_0 \rightarrow 1$ , s

posledičnim newtonskim tokom. S pojemanjem parametra  $a$ , namreč, postaja porazdelitev (8) vse bolj gosta in ozka,  $\langle M_v \rangle$  pa se približuje vrednosti 0. Pri zelo visoki gostoti vozlov postane dinamično ravnovesje med izginjanjem in nastajanjem vozlov neodvisno od strižne hitrosti. To se v resnici zgodi, če povprečna molska masa taline preseže nekako 10-kratno vrednost kritične molske mase za nastanek vozlov, kar je tudi eksperimentalno potrjeno<sup>8</sup>.

Drugi mejni primer je, ko povprečna molska masa taline ne presega kritične molske mase za nastanek vozlov in le-ti ne obstajajo. Ker je tedaj  $\xi = 0$ , sledi  $B = 0$  ter  $\eta/\eta_0 = 1$  in tečenje je newtonsko, v skladu z realnostjo.

Enačba (11) se torej kvalitativno ujema z (1), formalno in v mejnih primerih. Vendar, da bi bilo ujemanje splošno, to je, da bi enačba veljala tudi kvantitativno v celotnem območju strižnih hitrosti, mora količina  $B$ , ki predstavlja snovno značilnost, imeti fizikalno smiselno vsebino in biti numerično enaka konstanti  $A$  iz enačbe (1). Smiselnost količine  $B$  je možno preveriti z analizo količin, ki jih  $B$  vsebuje, njeno numerično ujemanje z  $A$  pa računsko z izmerjenimi vrednostmi teh količin.

Veljavnost identitete  $B \equiv A$  predvideva neodvisnost količine  $B$  in s tem neodvisnost izraza  $E_{Mc}^{3/2} \langle M_v \rangle^{1/2}$  od strižne hitrosti. Toda, ker gostota vozlov z naraščajočo strižno hitrostjo pojema, vrednost  $\langle M_v \rangle^{1/2}$  narašča. To pomeni, da mora vrednost  $E_{Mc}$  z naraščajočo strižno hitrostjo pojemati, kar je v skladu z Eyringovo teorijo segmentnih skokov, ki predvideva odvisnost višine potencialne ovire ali aktivacijske energije za viskozni tok od strižne napetosti<sup>8</sup>. Po tej teoriji naj bi se pri neki strižni napetosti potencialna ovira za prehode segmentov v smeri delovanja napetosti znižala za neko vrednost, v nasprotni smeri pa zvišala za enako vrednost. Posledica je večje število prehodov segmentov v smeri delovanja napetosti, kar povzroča tok v tej smeri.

V prid smiselnosti vsebine  $B$  govori tudi analiza posameznih vsebovanih količin. S pojemanjem  $E_{Mc}$  in/ali naraščanjem temperature število vozlovnih segmentov  $v \leq v_c$  naglo pojema. Ker se začetna viskoznost  $\eta_0$  ravna po Arrheniusovem zakonu  $\eta_0 \propto \exp(E_{Mc}/RT)$ , vrednost  $\eta/\eta_0$  glede na enačbo (11) in obliko  $B$  s pojemanjem  $E_{Mc}$  in/ali naraščanjem temperature narašča in v hipotetičnem primeru, ko gre  $E_{Mc} \rightarrow 0$  in/ali  $T \rightarrow \infty$ , gre  $\eta/\eta_0 \rightarrow 1$ , kar je logičen rezultat.

Prav tako je logičen vpliv  $\langle M_v \rangle$ . Z naraščajočo gostoto vozlov se  $\langle M_v \rangle$  manjša. V mejnem primeru, ko gre  $\langle M_v \rangle \rightarrow 0$ , gre  $\eta/\eta_0 \rightarrow 1$ , kar je v skladu z realnostjo, t.j. newtonskim tečenjem talin z zelo velikimi molekulami in obravnavo mejnega primera ( $a \rightarrow 0$ ).

Ker je vse količine, zajete v  $B$ , možno določiti z merjenjem s tem, da je glede na definicijo količine  $\xi$  produkt  $\xi \langle r^3 \rangle^{1/2}$  enak kar dolžinski enoti, se da identiteto  $B \equiv A$  numerično preveriti neposredno. Možna pa je tudi obratna pot, ki je iz eksperimentalnih razlogov v tem delu prikladnejša. Po tej poti sta veljavnosti identitet  $a \equiv 1-n$

in  $B \equiv A$  predpostavljamo, iz eksperimentalno določenih količin  $n$ ,  $A$  in  $\langle M_v \rangle$  pa je izračunana vrednost  $E_{Mc}$ , ki mora za potrditev smiselnosti modela biti enaka aktivacijski energiji za viskozni tok, dobljeni s termično aktivacijsko teorijo.

### 3 Eksperimentalni del

Eksperimentalni del, ki je namenjen za preverjanje modela, sestavljata merjenje viskoznosti kavčukovih talin kot funkcije strižne hitrosti za določitev količin  $n$  in  $A$  iz enačbe (1) ter merjenje dinamičnega strižnega modula kavčukov  $G'$ , v frekvenčnem območju platoja za določitev količine  $\langle M_v \rangle$  z znano zvezo  $G' = \rho RT / \langle M_v \rangle$ , kjer je  $\rho$  gostota<sup>6</sup>. Merjenje viskoznosti je izvedeno s kapilarnim viskozimetrom (Göttfert), merjenje dinamičnega modula pa z instrumentom za določanje dinamičnih funkcij Rubber Process Analyser 2000 (Montanto). Vse meritve so izvedene pri 100°C na naslednjih kavčukih: naravnem kavčuku (NR) z masnim povprečjem molskih mas  $M_w = 2150000$  g/mol, določenim z gelsko prepustnostno kromatografijo (LC Hewlett-Packard 1090)<sup>9</sup>, stiren-butadienskem kavčuku (SBR) s 23,5% stirena in  $M_w = 513000$  g/mol, butadienskem kavčuku (BR) z  $M_w = 670000$  g/mol, butadien-akrilonitrilnem kavčuku (NBR) s 34% ACN in  $M_w = 310000$  g/mol, kloroprenskem kavčuku (CR) z  $M_w = 500000$  g/mol in butilnem kavčuku (IIR) z  $M_w = 500000$  g/mol. Gostote posameznih kavčukov so bile izmerjene piknometrično.

### 4 Rezultati in razprava

Rezultati so podani v tabeli 1.

**Tabela 1:** Eksperimentalno določene količine  $A$ ,  $n$ ,  $G'$ , in  $\rho$  ter izračunane vrednosti  $\langle M_v \rangle$  in  $E_{Mc}$  za kavčuke BR, NR, SBR, CR, NBR in IIR.

**Table 1:** Experimentally determined quantities  $A$ ,  $n$ ,  $G'$  and  $\rho$  with calculated values of  $\langle M_v \rangle$  and  $E_{Mc}$  for rubbers BR, NR, SBR, CR, NBR and IIR.

Kavčuk	$A/s$	$n$	$G'/MPa$	$\rho/kgm^{-3}$	$\langle M_v \rangle / gmol^{-1}$	$E_{Mc}/kJ mol^{-1}$
BR	0,34	0,20	0,15	920	19500	29
NR	0,64	0,13	0,21	910	13400	55
SBR	0,63	0,12	0,22	870	12200	56
CR	0,80	0,14	0,25	930	11500	66
NBR	1,47	0,30	0,26	955	11400	83
IIR	1,26	0,11	0,23	860	11600	91

Kot je bilo pričakovati, se dobljene vrednosti za posamezne kavčuke razmeroma dobro kvantitativno ujemajo z ustreznimi aktivacijskimi energijami za viskozni tok, dobljenimi z merjenjem temperaturne odvisnosti začetne viskoznosti in uporabo termično aktivacijske teorije viskoznosti<sup>8</sup>.

Aktivacijska energija za viskozni tok je v splošnem odvisna od gibkosti kavčukovih molekul, medmolekulskih interakcij in narave stranskih skupin. Glede teh značilnosti so vrednosti  $E_{Mc}$  iz **tabele 1** tudi smiselne in v pričakovanih razmerjih. Uporabljen BR, na primer, ima najbolj gibke molekule, je brez stranskih skupin in pretežno v cis-konfiguraciji, ki doprinaša zniževanju aktivacijske energije za viskozni tok. Zato je  $E_{Mc}$  tega kavčuka najnižja od vseh, določenih v tem delu. Molekule NR in kopolimera SBR imajo stranske skupine, butadienska komponenta slednjega pa je pretežno v trans-konfiguraciji. Rezultat tega je skoraj dvakrat višja vrednost  $E_{Mc}$  teh dveh kavčukov glede na BR, in to kljub temu, da je uporabljen NR v celoti cis-poliizopen. CR in NBR sta polarna kavčuka. Dipolni momenti ojačujejo medmolekulske interakcije, kar se posledično izraža v ustrezno višjih vrednostih  $E_{Mc}$ . Po pričakovanju ima najvišjo vrednost  $E_{Mc}$  IIR, saj ta kavčuk vsebuje dodana sredstva za preprečitev nizkotemperaturnega tečenja.

### 5 Sklep

Rezultati dela kažejo na to, da je ob uporabljenih predpostavkah in z metodami statistične mehanike možno "empirični" potenčni zakon izpeljati iz bolj primarnih načel in tako pojasniti njegovo dobro in splošno veljavnost pri kavčukovih talinah. S tem je dan tudi odgovor na vprašanje, zakaj kavčuki tečejo nenevtonsko. Razlog so očitno molekularni vzroki, njihova dinamika in porazdelitev, ki neposredno izhaja iz porazdelitve molskih mas in povprečij. Kvalitativno ujemanje modela z opažanji in smiselni kvantitativni rezultati, ki so v skladu tako s pričakovanji glede strukturnih karakteristik kavčukov kot s termično aktivacijsko teorijo viskoznosti, govore v prid poskusno in intuitivno postavljenim predpostavkam, obenem pa tudi samemu konceptu molekularnih vzrokov.

### 6 Literatura

- R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager: Dynamics of Polymeric Liquids, Wiley, New York, 1987, Chap. 4
- Z. Šušterič: To Shear Rate Dependence of Rubber Melt Viscosity By Statistical Mechanics, *Polimeri*, 15, 1994, 52-55
- Z. Šušterič: Derivation of the Power Law for Elastomeric Melts by Statistical Mechanics, *4th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials, EPF, Baden-Baden*, 1992
- W. W. Graessley: The Entanglement Concept in Polymer Rheology, *Adv. Polym. Sci.*, 16, 1974, 1-179
- M. Doi and S. F. Edwards: The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, Oxford, 1988, Chap. 5
- J. D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York, 1980, Chap. 10
- P. J. Flory: Statistical Thermodynamics of Random Networks, *Proc. R. Soc. Lond.*, A, 351, 1979, 351-380
- G. V. Vinogradov and A. Ya. Malkin: Rheology of Polymers, Mir, Moscow, 1980, Chap. 2
- N. Trček: *Interna poročila*, Sava, Razvojno-tehnološki inštitut, Kranj, 1994, 1995

# Characterization of Ultrathin Films by Surface Sensitive Methods

M. Milun<sup>1</sup>, Institute of Physics of the University Zagreb

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*This paper briefly reviews basic properties of ultrathin films of silver, gold and copper grown on vanadium in order to illustrate abilities of several selected surface sensitive techniques to solve a particular scientific problem. The results presented were obtained using angular-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, low electron energy diffraction, thermal desorption spectroscopy and work function change measurements. The set of problems addressed includes the film growth modes, quantization effects, influence of defects, temperature, impurities, substrate characteristics, etc.*

*Key words: surfaces, ultrathin films, quantum well states, electron spectroscopy, Au, Ag, Cu, V*

## 1 Introduction

Modern technologies are strongly dependent on products of electronic industries such as high-density integrated components, diverse sensors, computers and related products, optoelectronics, robotics, etc. The main components of most of those products are based on *thin metallic films* whose thickness is typically between several hundred to several thousand Å. Thin films play also a major role in a number of important catalytic processes of modern chemical industries. It has been the research of fundamental physical and chemical properties of thin films which enabled their implementation in contemporary technological development.

Nowadays, the focus of the research is shifted to even thinner films, i.e., to *ultrathin metallic films* (UTF) whose thickness may range up to several monoatomic layers. The main reason for this interest may be found in the fact that, generally, UTF are greatly influenced by their interaction with the substrate and also by their reduced dimensionality. The substrate interacts with the UTF via its surface. It may also be modified such as to modify the UTF properties in a desired way.

Thus ultrathin films open completely new perspective in the search for new materials with desired physical and chemical properties. Some of the recent examples are ultrathin metal layers with unusual structural, electronic, optical and magnetic properties<sup>1</sup>; super-conducting oxide films; two-dimensional surface alloys, etc. Sandwich structures consisting of alternating magnetic and non-magnetic metallic ultrathin films are also found to possess some technologically important properties. In particular, giant magnetoresistance found in some of these systems is expected to yield significant improvements for magnetic data storage. Within more general picture such systems may be regarded as the first examples of structural, electronic and magnetic engineering<sup>2</sup> on the atomic scale.

Systematic experiments on the preparation and characterization of UTF and modified substrate surfaces play

important step in the process of creating new materials designed for new technological applications as well as for implementation of new technologies, e.g., nano-technology. In particular, a detailed understanding of the fundamental interactions between substrate surfaces and adsorbing atoms (and molecules) is crucial. This understanding can only be acquired if both the surface and UTF properties and interactions are studied down to the atomic scale.

Experimentally, this goal may be fulfilled using surface sensitive techniques which probe structural, electronic and chemical features of a particular system. A great number of such techniques have been developed among which some are particularly popular. These are Scanning tunneling microscopy (STM), Ultraviolet and X-ray photoelectron spectroscopies (UPS and XPS), Auger electron spectroscopy (AES), Low electron energy diffraction (LEED), Work function change measurements (WFC) and Thermal desorption spectroscopy (TDS).

In this paper we focus on electron spectroscopies as a tool for characterization of metallic ultrathin films and apply them to study the interaction of the clean<sup>3,4,5</sup> and oxygen-polluted<sup>6,7</sup> V(100) surface with ultrathin films of copper<sup>8</sup>, gold<sup>9</sup> and silver<sup>10,11</sup>.

## 2 Experimental

The relevant experimental details of a large number of experiments presented here are given in the papers listed<sup>3,4,5,7,8,9,10,11</sup> in the reference list. Therefore, we give only a brief description of the apparatus. It consists of an ultrahigh vacuum chamber (base pressure below  $1 \times 10^{-10}$  mbar), a hemispherical electrostatic analyzer, an electron gun, an ion gun, an X-ray Mg/Al anode, a He discharge lamp, a LEED optics, a quadrupole mass spectrometer, several evaporation units for deposition of metals by resistive heating, a high-precision sample manipulator, a sample holder which enables one to cool (down to 30 K) and heat (up to 1500 K) the sample, and a liquid helium closed-loop cryostat. The geometrical arrangement of the sample, the electron gun and the analyzer was such, during Auger electron spectroscopy (AES) measurements,

<sup>1</sup> Dr. Milorad MILUN  
Institute of Physics of the University Zagreb  
41001 Zagreb, POB 304

**Table:** Several selected data of vanadium, copper, silver and gold

	Vanadium	Copper	Silver	Gold
packing	bcc	fcc	fcc	fcc
configuration	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s	4d <sup>10</sup> 5s	5d <sup>10</sup> 6s
affinity (eV)	0.57	1.23	1.30	2.31
electronegativity (eV)	1.6	1.9	1.9	2.5
ionization potential (eV)	6.74	7.72	7.57	9.22
lattice constant (nm)	0.303	0.361	0.409	0.408
atomic diameter (nm)	0.262	0.256	0.289	0.288
latent evaporation heat(kJ/mol)	456.06	304.60	254.05	336.81
surface free energy (J/m <sup>2</sup> )		1.9	1.3	1.4
(100) surface work function(eV)	4.1			

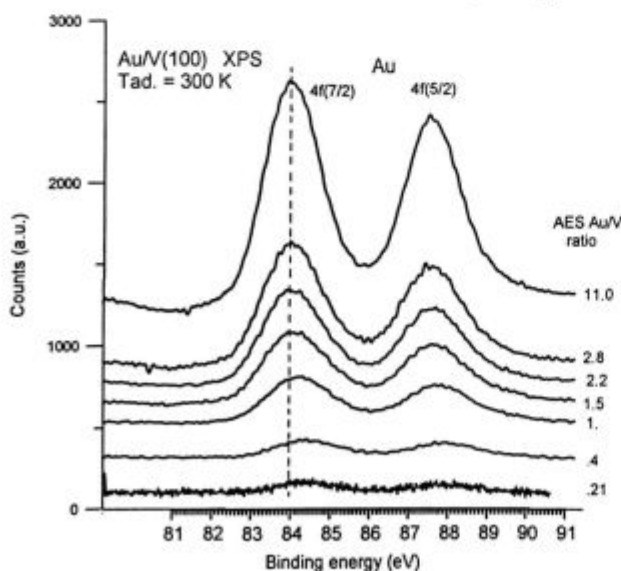
as to enable simultaneous deposition of a metal and recording of a selected Auger signal. We refer to this kind of experiments as the *in situ* measurements.

### 3 Results and discussion

Vanadium is an early transition metal of the bcc structure while copper, gold and silver have the fcc structure and belong to noble metals. The **Table** contains some of important data for these elements. Note how close are the values of atomic radii and lattice constants of silver and gold on one side and the electronegativity and affinity values of copper and silver on the other side. It is worthy to note that vanadium atomic radii is smaller than that of gold or silver but larger than that of copper. All these similarities and differences have their reflections in the properties of the respective ultrathin films.

#### X-ray photoelectron spectroscopy

Deposition of silver or copper on the clean V(100) surface does not induce core level shifts of either Ag<sup>10</sup> and Cu<sup>8</sup> or V<sup>10</sup> core levels, on the binding energy scale



**Figure 1:** XPS (MgK $\alpha$ ) spectra of Au 4f level taken at different gold coverages

referred to the Fermi level. This holds for a wide range of coverages, from a few percent to several nm thick films. Quite contrary, deposition of gold induces large core level shifts, as shown in **Figure 1** for Au 4f levels<sup>9</sup>. The deposition was performed at room temperature. As an indication for the amount of deposited gold the Au/V ratio, as measured by AES, is given for each of the spectra. A clear shift of 0.45 eV to lower binding energy (b.e.)  $E_B^F$  is found when going on from lowest to the highest coverage.

A possible explanation for the observed core level positions as a function of coverage may be found by taking into account a very simple model proposed by News<sup>12</sup> and applied to metal-on-metal systems by Jones and Roberts<sup>13</sup>. Within this model the valence s level of an ad-atom is broadened into a resonance. A position of the center of the resonance below the vacuum level may be estimated by adding the affinity to the ionization potential value of an ad-atom and dividing the sum by two. This is shown in **Figure 2a** for the 4s, 5s and 6s resonances of copper, silver and gold, respectively, and put into correlation with the V(100) Fermi level position (**Table**). The s resonances of Cu and Ag are centered approximately at the Fermi level value which suggests that there is no significant charge transfer between the vanadium substrate and silver or copper ad-atoms. In other words, the electronic interaction is very small or absent and therefore the initial state effects in these cases are absent. Since the position of the corresponding core levels (Cu 2p and Ag 3d) remains constant when referred to the Fermi level, throughout a wide range of coverages<sup>10,8</sup>, we may conclude that the final state effects, i.e., the intraatomic and the extraatomic screening induced by vanadium in a low coverage regime and by copper or silver in a large coverage regime is equal at all coverages. If one refers to the vacuum instead of the Fermi level one observes shifts of the Cu 2p or Ag 3d levels which follow the change of the work function of the sample at a particular coverage. The work function change for silver and copper reads 0.1 and 0.4 eV, respectively, in the coverage range of zero to several layers thick films

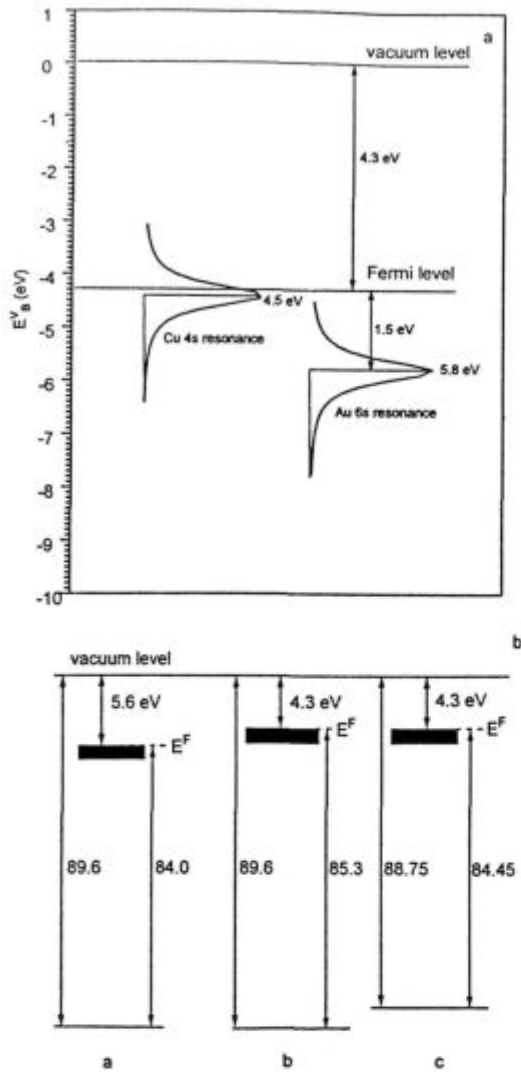
**Figure 2a** shows that the Au 6s resonance is centered 1.5 eV below the Fermi level of the substrate. Since the 6s level is originally only half-occupied a significant charge transfer from the substrate into the resonance takes place in order to fill the resonance up to the Fermi level. In other words, there is a net negative charge on a gold atom when adsorbed on the V(100) surface. This extra charge (initial state effect) should be manifested as a Au 4f level shift towards lower binding energies when compared to the bulk (thick Au film) value. This is not apparent in **Figure 1** where the Au 4f level energy is referred to the Fermi level. In order to observe this effect



## Auger electron and Thermal desorption spectroscopy, LEED

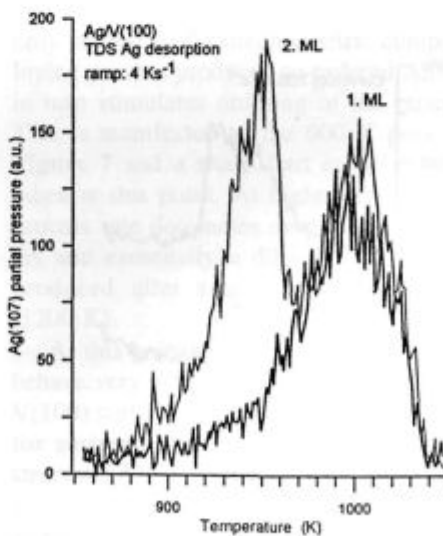
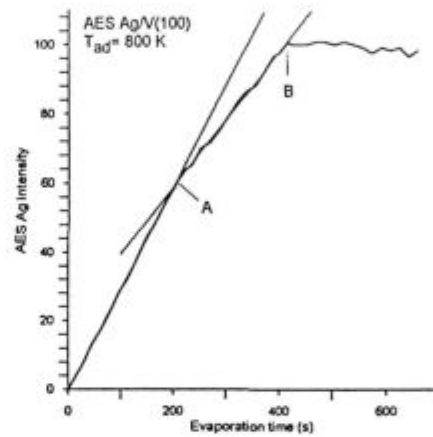
**Figure 3** shows the *in situ* measured AES spectrum of the Ag 348 eV signal as a function of evaporation time at a substrate temperature of 800 K and TDS spectra of the films represented by points A and B. (Detailed description of this system is given in refs'. 7,10,11.) The changes of the slope in points A and B correspond to coverages of 1 and 2 monolayers of silver grown in registry with the V(100) substrate, respectively, as suggested by the observed LEED patterns (which are equal to the pattern of the clean V(100) surface) and TDS spectra shown in **Figure 3**. After completion of the first layer the vanadium Auger signal at 470 eV is reduced to 80% of the initial value.

**Figure 4** shows the *in situ* measured<sup>8</sup> AES of the V(470eV) and Cu(60 eV) signals as a function of evapo-



**Figure 2:** Position of the *s*-resonance of copper and gold and the Fermi level of the V(100) surface with respect to the vacuum level. The Ag 5*s* resonance (not shown) is located 0.1 eV above the Cu 4*s* resonance. **b)** The Au 4*f*<sub>7/2</sub> level of an atom placed: (a) on the bulk Au specimen, (b) on the V(100) surface experiencing no interaction, and (c) on the V(100) surface, experimental situation

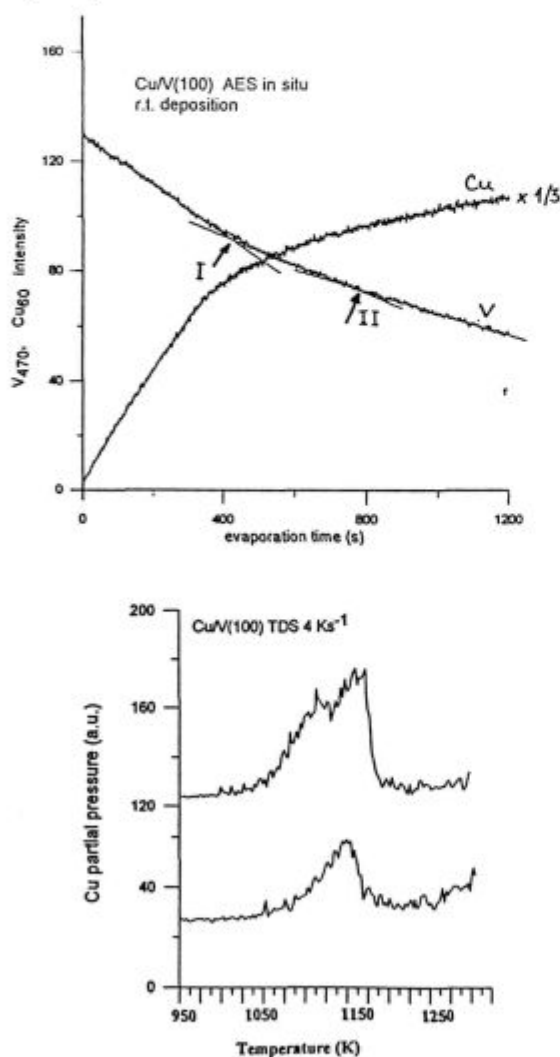
one should refer the binding energy of the Au 4*f* level to the vacuum level (see **Figure 2b**). Let us compare the lowest coverage with the highest coverage spectrum in **Figure 1**. In order to switch to the vacuum level we add the work function value measured at a respective coverage (4.3 eV for the small and 5.6 eV for the high coverage film) to the measured  $E_B^F$  and obtain 88.75 and 89.6 eV for the small and the high coverage film, respectively; **Figure 2b**, cases (c) and (a) respectively. Note that the b.e. change of 0.85 eV is less than the work function change of 1.3 eV, the value which should have been observed if there were no charge transfer. The difference of 0.45 eV (by this amount is the Au 4*f* level at the low coverage shifted to lower b.e.) is due to both the initial and the final state effects.



**Figure 3:** The *in situ* measured AES Ag(348 eV) signal during silver deposition on the V(100) surface kept at 800 K (upper panel) and the TDS spectra of the films taken at points A and B (lower panel). Both films show a 1x1 LEED pattern identical to the pattern of the clean, well annealed V(100) surface

ration time at a substrate temperature of 300 K and TDS spectra of the films represented by points 1 and 2 of the Auger curve. The V signal decreases linearly to the first change of the slope (point 1). In this point the LEED pattern equals the one of the clean V(100) surface and the TDS spectrum (shown in **Figure 4**) consists of one peak. Desorption of the film in the point of the estimated second change of the slope (point 2, there is no clear LEED pattern) gives rise to the two-peak structure. These observations could be interpreted as a formation of one Cu layer at point 1 and two layers at point 2 if it were not for the measured V(470 eV) intensity ratio at the zero and point 1 Cu coverage. This signal is reduced to 70% of the initial value, i.e., more than it was the case of the silver (80%) though Ag atoms are significantly larger (see **Figure 6**) and should screen vanadium surface more efficiently.

### Cu/V(100)



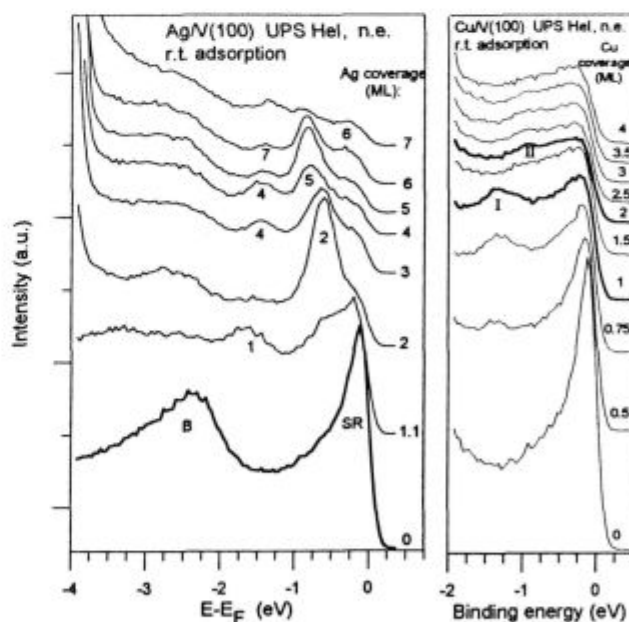
**Figure 4:** The *in situ* measured AES Cu(60 eV) and V(470 eV) signals during silver deposition on the V(100) surface kept at 300 K (upper panel) and the TDS spectra of the films taken at points 1 and 2 (lower panel). The point 1 film shows a 1x1 LEED pattern identical to the pattern of the clean, well annealed V(100) surface. The point 2 film shows a diffuse LEED picture

### Ultraviolet photoelectron spectroscopy and Quantum well states

This problem was solved using the angular resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy to search for the quantum size effects in these ultrathin films. **Figure 5** shows the normal emission spectra of Ag and Cu ultrathin films excited with the HeI light (21.2 eV)<sup>8</sup>. Each completed layer is characterized with a quantum well state (QWS)<sup>14</sup> which is due to s electrons confined within a potential well whose boundaries are the vanadium-noble metal interface on one side and the vacuum on the other side. The appearance of the fully developed first Ag QWS (peak I, **Figure 5**) corresponds to completion of the first Ag layer<sup>8</sup>, of the second QWS (peak 2, **Figure 5**) to the second Ag layer, etc.<sup>8</sup>. In the case of copper, the first QWS (peak I, **Figure 5**) appears at a half coverage of the point 1 in **Figure 4**, and the second QWS (peak II, **Figure 5**) appears at the coverage of point 1<sup>8</sup>. This strongly suggests that the point 1 coverage presents 2 monolayers of copper of the same structure as the underlying V(100) substrate. This places the completion of the first layer at the AES V value which is reduced to about 85% of the initial value, in accordance with the discussed atomic size effects.

### The film structure and TDS

There is, however, one question yet to be answered: why one observes (in **Figure 4**) only one Cu TDS peak

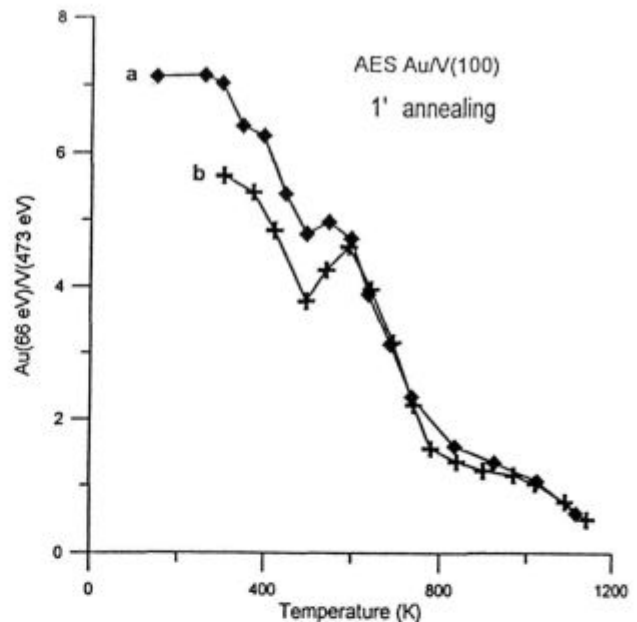


**Figure 5:** The HeI UPS spectra of ultrathin films of silver (left panel) and copper (right panel). Only near-to-the-Fermi level region is shown in order to emphasize the quantum well states. The labels 1, 2, 3, ..., and I, II assign quantum well states assigned to the one, two, three, ... layers thick films of silver and copper, respectively. The existence of several QWS indicates that the film growth is not perfect, i.e., there are film patches of different thickness. The lowest spectrum in both panels belongs to the clean V(100) surface. A strong surface resonance (SR) at the Fermi level and the bulk s band (B) are clearly seen

at the point 1 (i.e. 2 ML) Cu coverage? This may be explained by taking a look at the "hard-sphere" models for 2 ML films of Ag and Cu on the V(100) surface shown in **Figure 6**. Copper (silver) atom is smaller (larger) than vanadium atom. As a consequence, Cu (Ag) atoms of the first layer sit deeper (higher) in the surface layer than vanadium atoms would do. The same applies to the second layer so that Cu atoms of the second layer are almost in contact with the topmost vanadium layer (there is a distance of only 0.01 nm), which is by far not the case with the second silver layer atoms. Note that the model in **Figure 6** does not take into account the established 7% surface inward relaxation<sup>15</sup> of the V(100) surface layer which, when transferred to the topmost copper layer, would bring it into direct contact with V atoms. Therefore, one may not expect a large difference between desorption energies of the first and the second Cu layer. Indeed, the observed Cu TD peak for the 2 ML film is rather broad and asymmetric (compare the Ag TD spectra in **Figure 3**). In addition, at temperatures needed for Cu desorption a segregation process of oxygen and carbon from the vanadium bulk takes place and certainly influences both the structure and binding energy of the films. This is not the case during desorption of silver films. It should also be mentioned that no alloying of either V and Ag or V and Cu have been observed at all studied temperatures.

#### Alloying

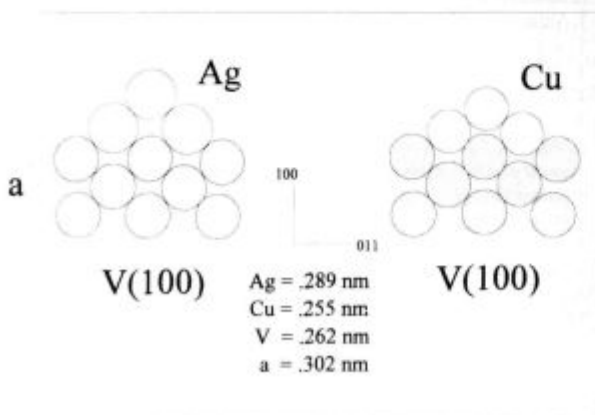
Contrary to the above systems, gold ultrathin films alloy with vanadium (details are given in ref. 9). **Figure 7** shows the behaviour of the AES Au(60 eV)/V(470 eV) ratio measured during annealing of two films deposited at 120 K (a) and 300 K (b). The films were annealed for 1 min. at indicated temperatures. Both curves show a minimum at 450 K followed by a maximum at 600 K. Above 600 K a permanent decrease of the ratio is observed which however does not reach zero even at 1200 K. The concomitantly measured TDS spectra showed that Au did not desorb during annealing at any of the temperatures. At the same time the UP spectra of the



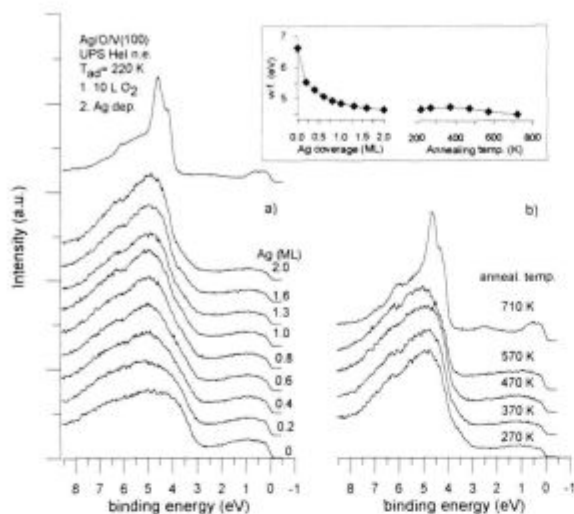
**Figure 7:** The Au(66 eV)/V(473 eV) AES intensity ratio as a function of annealing of a film deposited at 120 K (a) and a film deposited at 300 K (b). The only sharp LEED pattern was obtained in both cases after an annealing at 600 K. The LEED pattern was very complicated

films<sup>9</sup> (not shown) show the Au 5d band lineshape- and position change from the bulk Au bands (at low temperatures) to the atomic like spectra (at high temperatures). The first significant changes were observed at 470 K and at 600 K they became very strong. When we also take into account the LEED (see caption of **Figure 7**) and the XPS results of annealing experiments<sup>9</sup> (not shown) we make a model for the gold/V(100) interaction: up to 300 K substrate temperature the gold films grow producing unordered layers. Above 300 K layers slowly transform into clusters. Above 450 K an alloying channel is activated. Since gold and vanadium may produce alloys of only several Au/V stoichiometric compositions<sup>16</sup>, the alloying process produces an ordered AuV interface which in turn stimulates ordering of the remaining Au layers. This is manifested as the 600 K peak in the curves of **Figure 7** and a sharp (but complicated) LEED pattern taken at this point. At higher temperatures the alloying process rate dominates over the ordering of the overlayers and eventually a diluted gold-in-vanadium alloy is produced after annealing at very high temperatures (1200 K).

At this point we may conclude that silver and copper behave very differently from gold when deposited on the V(100) surface. Data in the **Table** suggest that the reason for such a difference should be looked for not in the structural but rather in the electronic properties: gold has significantly higher electron-affinity, electro-negativity and ionization potential values than copper and silver and in particular vanadium. Thermodynamic data like free surface energy and latent heat of evaporation should also be taken into account when discussing growth modes and desorption energies. In some convenient



**Figure 6:** A "hard-sphere" model for the first two ordered layers of copper (right) and silver (left)



**Figure 8 a):** The He I UP spectra (normal emission) taken during silver deposition on the V(100) surface preexposed to 10 L O<sub>2</sub> at 220 K (saturation coverage). **b)** The He I UP spectra (normal emission) of the highest coverage silver film in a) taken after annealing at indicated temperatures. The inset shows the w.f. behaviour during the silver deposition and annealing. The top spectrum in a) is of the 2 ML Ag film on the clean V(100) surface

cases these data may be brought together with the photoemission data like in the Z+1 model<sup>17</sup> to provide more information on such rather complex systems like metallic ultrathin films on metallic substrates.

#### *Influence of impurities: oxygen and Ag UTF<sup>7</sup>*

In order to test the behaviour of silver films under the influence of chemisorbed oxygen, the V(100) surface was firstly exposed to 10 L O<sub>2</sub> (saturation coverage) at 220 K and secondly the equivalent of two silver layers was gradually deposited at the same substrate temperature. **Figure 8a** shows the UP spectra taken during the silver film deposition. The inset shows the w.f. change during the deposition. The w.f. decreases significantly and to a value somewhat higher (0.3 eV) than that of the 2 ML Ag film on the oxygen-free V(100) surface. This large w.f. change indicates that silver covers the O/V(100) surface rather efficiently. However, the UP spectra lineshapes of the silver films are well away from the spectra characteristic for the silver films deposited on the clean vanadium surface<sup>10,11</sup>: for comparison, the top spectrum in **Figure 8a** is of the well-ordered 2 ML silver film deposited on the clean V(100) surface. Obviously, the influence of the chemisorbed oxygen on the structure of silver films is tremendous: no ordering of the films takes place at this temperature when oxygen is chemisorbed on the V(100) surface. Annealing of the final coverage film of **Figure 8a** (2 ML Ag film deposited on the oxygen - precovered V(100) surface) is presented in **Fig-**

**ure 8b**. The annealing up to 570 K does not induce significant changes. Above this temperature the film restores gradually its ordered structure and after an annealing at 710 K no oxygen derived emission may be seen in the UP spectrum<sup>7</sup>. At the same time the silver valence band exhibit the lineshape of the well ordered 2 ML film on the V(100) surface.

#### 4 Concluding remarks

We have used a number of surface sensitive techniques to characterize ultra-thin films of Ag, Cu and Au deposited on the V(100) surface. These were: UPS, XPS, AES, TDS, LEED, and WFC. Though neither of the methods has atomic resolution (like the STM) the information obtained is, however, on the microscopic scale.

We have not stressed the influence of substrate surface steps and terraces on the film growth, an issue which can be studied in a great detail with the help of the STM. Still, a number of fine features in the spectra of the methods used in this work depend on the nature and concentration of defects.

In conclusion, the use of these methods provides one very rich information on the electronic, structural and chemical properties of metallic ultrathin films.

#### Acknowledgments

This work was supported by the Ministry of Science and Technology of the Republic of Croatia (Project 1-03-056).

#### 5 References

- 1 A. J. Freeman, C. L. Fu, S. Ohnishi and M. Weinert, *Electronic and Magnetic Structure of Solid Surfaces*, in *Polarized Electrons in Surface Physics*, Edt. R. Feder, World Scientific Publishing Co., Singapore 1985
- 2 see e.g., *Physics Today*, April 1995, *Magnetolectronics*
- 3 T. Valla, P. Pervan and M. Milun, *Surface Sci.*, 307/309, 1994, 843
- 4 P. Pervan, T. Valla and M. Milun, *Solid State Commun.*, 89, 1994, 917
- 5 B. Perić, T. Valla, M. Milun and P. Pervan, *Vacuum*, 46, 1995, 1181
- 6 L. Šiller, P. Pervan and M. Milun, *Fizika*, 23, 1991, 221
- 7 T. Valla, P. Pervan and M. Milun, *Applied Surface Sci.*, 89, 1995, 375
- 8 T. Valla, P. Pervan and M. Milun, *Phys. Rev. B* submitted
- 9 T. Valla, P. Pervan and M. Milun, *Surface Sci.*, 307/309, 1994, 576
- 10 T. Valla and M. Milun, *Surface Sci.*, 315, 1994, 81
- 11 T. Valla, P. Pervan and M. Milun, *Vacuum*, 46, 1995, 1223
- 12 D. News, *Phys. Rev.*, 178, 1969, 1123; however, for a detailed discussion on the core-level binding energy shifts and the reference level problem see: W. F. Egelhoff, Jr. *Surface Sci. Rep.*, 6, 1986, 253
- 13 J. P. Jones and E. W. Roberts, *Surface Sci.*, 69, 1977, 185
- 14 F. J. Himpsel, *Phys. Rev.*, B 44, 1991, 5966, and references therein
- 15 V. Jensen, J. N. Andersen, H. B. Nielsen and D. L. Adams, *Surface Sci.*, 116, 1982, 66
- 16 M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958
- 17 P. Steiner, S. Hufner, N. Martensson and B. Johansson, *Solid State Commun.*, 37, 1981, 73

# Razvojna dejavnost v steklarski industriji

## Research and Development in Glass Industry

S. Binder<sup>1</sup>, Steklarna Hrastnik

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Ključne besede: raziskave, razvoj, steklarska industrija*

*Key words: research, development, glass industry*

Steklarstvo ima v Sloveniji dolgo in bogato zgodovino, saj je bilo v mnogočem odvisno od značilnosti tega obdobja.

Prve steklarne so se pojavile že v 16. stoletju. Letnica ustanovitve prve glažute, kot so takrat imenovali steklarne, ni poznana. Iz pisnih podatkov pa je možno ugotoviti, da je leta 1526 že obratovala.

In če si je steklarstvo še v 17. stoletju z veliko mero previdnosti utrjevalo svoj položaj na teh tleh, je doživelo pravi razmah v 18. in 19. stoletju. Kot gobe po dežju so se v predelih bogatih z lesom, porajale vedno nove glažute. Zato so bila področja Pohorja porasla z glažutami, niso pa bile redke tudi na Kočevskem, Kranjskem in celo na Notranjskem, Dolenjskem in Goriškem. Steklarne so bile izredno velik porabnik goriva - lesa, zato je intenzivno izkoriščanje okoliških gozdov postopoma privedlo skoraj vse takratne glažute do likvidacije oziroma zaprtja.

Le redki lastniki so imeli srečo, znanje in možnost pravočasno preseliti svoje "gozdne" glažute na področja, bogata s premogom, ki so ga ravno v tem času pričeli odkrivati v naših krajih.

Malokateremu je znano, da je iz teh razlogov pričela obratovati leta 1821 steklarne v Zagorju in leta 1824 steklarne v Trbovljah.

Korenine Steklarne Hrastnik segajo v leto 1779 v kraj Polana pod Lisco. Leta 1802 je bila prestavljena v Jurklošter, in končno leta 1860 v Hrastnik, kjer popolnoma prenovljena stoji še danes.

Danes je v Sloveniji pet steklarn: Steklarna Herpelje, Steklo, Slovenska Bistrica, Steklarna Boris Kidrič, Rogaška Slatina, Steklarska šola, Rogaška Slatina in Steklarna Hrastnik. Tekoča in plinasta goriva so v celoti nadomestila premog, zato lokacija in eksistenca steklarn nista več odvisni od neposredne bližine energijskega vira, ampak od programa, kvalitete, poslovnosti in razvoja na vseh področjih.

Steklarstvo je danes uveljavljena panoga, ki ima domovinsko pravico v vseh ekonomijah sveta. Največji razmah je doživela ravno v najrazvitejših državah, predvsem zaradi izjemne kapitalne intenzivnosti in zaradi narave samega materiala - stekla.

Vsako leto "obrača" steklo milijarde dolarjev, podobne vsote pa so vezane na opremo in druge spremljajoče panoge.

Proizvodnja stekla je torej panoga, ki je deležna pozornosti in interesa kapitala izjemnih razsežnosti. Možnosti, ki jih nudi steklo na trgu kot konkurenčni proizvod drugim alternativnim materialom, so izjemne, vendar ne neomejene. Steklo je vedno izpostavljeno konkurenci, kovini, papirju, umetnim materialom, tekstilu itd..

Steklarstvo je zato prisiljeno iskati vedno nove rešitve, nove tehnologije in nove možnosti za utrjevanje in izboljševanje.

Slovenska steklarska industrija pokriva potrebe po steklenih izdelkih le v zelo majhnem spektru, tako po namembnosti kot tudi po količini. Smo proizvajalci stekla za "pogrnjeno mizo" - gostinskega stekla, stekla za razsvetljavo in embalažnega stekla.

Kljub temu smo v nacionalnem gospodarstvu pomembna panoga, saj zaposlujemo 3500 delavcev, ustvarimo 100 mio USD prihodka in 55 mio USD neto deviznega priliva.

Žal je slovenski trg s stališča absorpcijske sposobnosti znatno premajhen, zato je naša usoda za preživetje in razvoj najmanj evropski trg in več. Ta pozicija nas postavlja ob bok svetovni konkurenci, slovenske gospodarske in politične značilnosti pa nas silijo v konkurenčni boj z najboljšimi v Evropi in v svetu.

Naša usoda torej ni tekmovanje z nerazvitim svetom, naši konkurenti so najboljši, najrazvitejši in najsposobnejši.

Perspektiva steklarstva v Sloveniji je odvisna od naše sposobnosti in prilagodljivosti, fleksibilnosti in poslovnosti v smislu kvalitetnega vključevanja v svetovne programske smeri, tehnologijo, razvoj in investiranje.

Razpad jugoslovanskega trga nas je odločno potisnil v svetovni prostor. Ogromno energije je bilo potrebno vložiti v iskanje nadomestnih trgov, ki smo jih praviloma našli v evropskem in ameriškem prostoru. Danes lahko z gotovostjo trdimo, da je bil ključni dejavnik uspeha programska prenova podjetij in dvig kakovosti izdelkov.

Razvoj v mnogoterih panogah pojmujejo kot proces iskanja novih izdelkov, materialov in tehnologij. Ko govorimo o razvoju v steklarski panogi, imamo pri tem v mislih predvsem razvoj novih izdelkov oziroma izdelkov

<sup>1</sup> Stojan BINDER, dipl.inž.  
Steklarne Hrastnik p.o.  
1430 Hrastnik Cesta 1.maja 14

novih oblik, ki mnogokrat bistveno posegajo v nivo tehnološkega znanja.

Naše podjetje je bilo v preteklosti dominanten proizvajalec drobnega embalažnega stekla za potrebe (v glavnem) "jugo" trga. Z razpadom le-tega smo se morali obrniti v Evropo, kjer smo ugotovili, da na tem področju nimamo nikakršnih možnosti. Zato smo se preusmerili in našli tržno nišo v posebni maloserijski embalaži oziroma posodah, kjer je vsebnost tehnološkega znanja v končnem izdelku nekajkrat večja kot pri proizvodnji klasičnih steklenic.

Sodimo, da smo za uvajanje tovrstne proizvodnje oziroma za razvoj izjemno zahtevnih proizvodov v zadnjih dveh letih porabili preko 2 mio DEM, pri čemer proces razvoja najzahtevnejših proizvodov še vedno ni končan.

Kupci zahtevajo za svoje proizvode vedno nove, mogoče in nemogoče oblike steklenih posod, katerih proizvodnja meji na skrajne proizvodne zmožnosti. Tovrstno tehnologijo obvladujejo le redke, najboljše evropske steklarne.

Cena izdelka postaja drugotnega pomena, pomembnejša je usposobljenost podjetja za tako proizvodnjo.

Podobna razmišljanja veljajo za ročno proizvodnjo razsvetljavnega stekla, katerega velik proizvajalec je poleg Stekla iz Slovenske Bistrice tudi naše podjetje.

Nizka cena domačega dela v primerjavi z zahodnoevropskimi steklarnami nam je v preteklosti na stežaj odprla vrata v evropski tržni prostor. Tržna orientacija vzhodnoevropskih steklarn in dinamična rast cene domače delovne sile pa je v zadnjem času dramatično spremenila razmere. Jasno je, da ne moremo več konkurirati Vzhodnoevropejcem. Izhod smo ponovno našli v tehnološko najzahtevnejši proizvodnji, ki so jo do nedavnega obvladovali le steklarji iz zahodnoevropskih podjetij.

Proizvodnja mnogokrat meji na področje umetniških unikatnih izdelkov, ki pa zaradi maloserijske proizvodnje še vedno ne sodi sem. Ključni dejavnik uspešnosti je usposobljenost steklarjev za tovrstno proizvodnjo. Osnovni pogoj za uspeh so delovne izkušnje, poznavanje lastnosti steklene mase in tehnologije dela. Poseben izziv predstavlja v tej proizvodnji opalno in barvno steklo. Zaradi zahtevnosti in zagotavljanja kvalitete sta ključni problem kemikov, ki so odgovorni za taljenje stekla. Pogosto pa laboratorijske analize ne dajo natančnih usmeritev za rešitev problema. Le tesno sodelovanje kemijskih tehnologov, projektantov peči in dolgoletne praktične izkušnje topilničarjev zadovoljivo rešujejo te probleme.

Proizvodnja za "pogrnjeno mizo" je področje, ki je vrednostno najmočnejše zastopano v slovenskem steklarstvu. Proizvodnja teče na avtomatskih linijah ali povsem ročno v vseh steklarnah, razen v Slovenski Bistrici, in z naslednjimi kvalitetami stekla: svinčev kristal, kristalin in kvalitetno steklo Na-Ca.

Razvojna problematika je navzven močno podobna tisti v proizvodnji embalažnega in razsvetljavnega stekla.

Posebno poglavje pa je dodelava teh izdelkov. Vprašanje brušenja, kislinskega poliranja in vseh mogočih tehnik dekoriranja je ključnega pomena za prodajo tovrstne proizvodnje.

Ekologija predstavlja danes osrednje vprašanje pri oceni primernosti tehnologije v okolju. Dušikovi oksidi in druge spojine, ki nastajajo pri zgorevanju fosilnih goriv so resen izziv za naša podjetja. Tehnološke in konstrukcijske spremembe talilnih peči že nekaj let zaposlujejo najvidnejše tuje in domače strokovnjake. Dodatno upihovanje kisika za izgorevanje zemeljskega plina danes pri nas ni več novost, zato smo prepričani, da bo razvojno-raziskovalno delo strokovnjakov s tega področja že v tem letu obrodilo sadove.

Fluoridi, ki nastajajo pri taljenju opalnega stekla, so drugi problem, ki je že danes postal skrajno kritičen. Opalne črepinje, ki vsebujejo mnogo teh strupenih snovi so nezaželen odpadki, zato morajo podjetja poskrbeti za absolutno reciklažo opalnega stekla ob sočasnem reševanju s tem nastajajočih tehnoloških problemov. Tudi na tem področju so vidni uspehi tehnologov, kar zagotovo izpričuje pozitiven odnos steklarn do okolja.

Vsem trem proizvodnim skupinam je praviloma skupna tehnološko najzahtevnejša komponenta - kvalitetno steklo. Steklo je material, katerega taljenje in priprava za proizvodnjo zahteva vrhunsko usposobljene strokovnjake, kar pa danes z ozirom na strateške preusmeritve naših steklarn že predstavlja resen problem.

Sistematičnega raziskovalno-razvojnega dela na področju kemije in tehnologije stekla, razen v okviru proizvajalcev steklenih izdelkov samih, v Sloveniji do začetka 90-ih let ni bilo. Razvojne dejavnosti so potekale v okviru tovarniških laboratorijev in z individualnim sodelovanjem posameznih uporabnikov - tovarn z ustrezno raziskovalno institucijo - pri reševanju konkretnih nalog. Začetek sodelave vseh steklarjev pri skupnem raziskovalnem projektu, ki ga je prvič financiralo Ministrstvo za znanost in tehnologijo, je pomenil projekt "Kontrolirana kristalizacija Li-alumosilikatnih stekel" (1990-92), ki se je nato nadaljeval z aplikativnim projektom "Karakterizacija surovin, lastnosti talin in stekla za izboljšanje tehnologije in ekologije proizvodnje stekla". Med izvajanjem navedenih projektov so se jasno izoblikovale usmeritve raziskovalno-razvojnih dejavnosti s področja stekla. Le-te lahko razdelimo v štiri pomembne skupine:

1. pridobivanje osnovnih spoznanj o vrstah, sintezi in lastnosti stekel
2. pridobivanje aplikativnih spoznanj, ki so v zvezi s karakterizacijo surovin, tehnološkim procesom izdelave različnih vrst stekel in doseganjem zelenih lastnosti
3. stalno izobraževanje strokovnih kadrov ter
4. ekologija.

Temeljna znanja o strukturi in sintezi stekla so nedvomno osnova za nadaljnji razvoj steklarstva v Sloveniji. Veliko osnovno znanje je pogoj za aplikativni način, pri katerem želimo temeljna znanja pretvoriti v nov izdelek,

tehnologijo in inovacijo. Pred tovrstnimi izzivi je danes celotna slovenska steklarska industrija. Pogoj za izvajanje tako osnovnih kot tudi aplikativnih raziskav ter prenosa doseženih rezultatov v tehnologijo pa so predvsem ustrezni kadri.

Na tem mestu velja poudariti bistveno razliko med raziskovalno dejavnostjo v steklarstvu in drugimi gospodarsko pomembnimi panogami v Sloveniji, npr. kovinsko-predelovalno industrijo.

Steklarstvo se razlikuje predvsem po tem, da je segmente, ki predstavljajo raziskovalno-razvojno dejavnost, potrebno šele vzpostaviti in jih povezati v funkcionalno celoto. Da bi celoten projekt, ki je širšega družbenega pomena, lahko izvedli, je potrebno zagotoviti ustrezno sofinanciranje dejavnosti tako s strani države v bistveno večjem obsegu kot do sedaj, kot tudi uporabnikov. V začetni fazi bo raziskovalno delo pretežno potekalo na

inštitutih: IJS, Kemijski inštitut, ZRMK, nato pa naj bi s pomočjo izšolanih kadrov, pridobljene opreme in znanja predvsem aplikativno usmerjene raziskave izvajale v predlaganem novoustanovljenem Centru za raziskave stekla. Ob tem je potrebno ponovno poudariti, da je nujno potrebno področje silikatov vpeljati tudi v dodiplomski študij tako na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo, kot tudi na novo ustanovljeni smeri Materiali v okviru Fakultete za montanistiko.

Imperativ slovenske steklarske industrije je tehnološko zahtevna proizvodnja estetsko oblikovanih izdelkov, v katerih je delež materialnih stroškov čim manjši. Za osvajanje tehnologije bomo morali poskrbeti v podjetjih sami, od države pa pričakujemo, da bo poskrbela za sistem izobraževanja, ki bo omogočal usposabljanje vrhunskih strokovnjakov, ter podporo pri znanstveno-raziskovalnem delu s področja stekla.





# Lomna varnost jeklenih konstrukcij po različnih merilih

## Fracture Safety of Steel Structures by Different Criteria

J. Vojvodič Gvardjančič<sup>1</sup>, IMT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*V prispevku so opisani lomnomehanski preizkusi in faktorji, ki vplivajo na kritično velikost makrostrukturnih napak. Določena je referenčna temperatura ničelne duktilnosti  $RT_{NDT}$  za drobnozrnata mikrolegirana jekla ACRONI Jesenice. Prikazana je odvisnost referenčnega faktorja intenzitete napetosti  $K_{IR}$  od referenčne temperature ničelne duktilnosti  $T_{NDT}$ , s katero lahko med seboj primerjamo različna jekla s stališča njihove varne uporabe pri nizkih temperaturah.*

*Ključne besede: mehanika loma, udarna žilavost po Charpyju, lomna žilavost  $K_{IC}$ , J integral, temperatura ničelne duktilnosti, "drop weight" preskus, referenčna temperatura ničelne duktilnosti, drobnozrnata mikrolegirana jekla*

*The fracture mechanics tests and factors which affect the critical size of the macrostructure defects are described. The reference nil-ductility temperature  $RT_{NDT}$  is determined for fine-grained micro-alloyed steels manufactured in ACRONI Jesenice. The relation between reference stress intensity factor  $K_{IR}$  and reference nil ductility temperature  $T_{NDT}$  is established. This dependence enables to compare various steels according to the safe use at low temperatures.*

*Key words: fracture mechanics, Charpy -V impact toughness, fracture toughness  $K_{IC}$ , J integral, nil-ductility temperature, Drop Weight test, reference nil-ductility temperature, fine grained microalloyed steels*

### 1 Uvod

Z uporabo visokovrednih jekel se vse bolj uveljavljajo modernejše metode dimenzioniranja. V inženirski praksi se srečujemo s tujimi predpisi, ki zahtevajo obravnavo konstrukcij na podlagi izračunov in analiz mehanike loma. Naši predpisi o tlačnih posodah zahtevajo preiskave lomne žilavosti za I. in II. razred tlačnih posod.

Principe mehanike loma moramo upoštevati tudi pri obravnavi nosilnosti konstrukcij, obremenjenih na utrujanje, oziroma v primerih, ko je potrebno določiti preostalo trajnost konstrukcije ter obliko in stopnjo popravila starih konstrukcij.

Medtem ko klasična inženirska mehanika predpostavlja, da se bo konstrukcija vedla duktilno, in je v skladu s tem razvila metode dimenzioniranja, pa se mehanika loma ukvarja predvsem s krhko obliko porušitve. To, kar loči mehaniko loma od klasičnega gledanja, je predpostavka, da v konstrukciji obstajajo napake, največkrat v obliki razpok, ki so prisotne bodisi od vsega začetka ali pa nastanejo med obratovanjem. Za dimenzioniranje konstrukcij po mehaniki loma je potrebno poznati velikost napake, kar nikakor ni primer pri klasičnem dimenzioniranju.

V splošnem imamo dve stopnji kontrole. Prva je napovedovanje kritične velikosti razpoke. Če je dejansko ugotovljena razpoka manjša od kritične, je konstrukcija pri dani obtežbi stabilna, drugače pa ne. Obratno pa lahko določimo tudi kritično obtežbo pri dani velikosti razpoke. Tako dobimo odnos med nosilnostjo in velikostjo razpoke. Druga stopnja je napovedovanje njene

rasti. Napovemo, v kolikšnem času se bo razpoka neke začetne dolžine, katere velikost je pogojena z metodami preiskav brez porušitve, razširila do kritične velikosti. Lahko tudi predpišemo časovne intervale v katerih je potrebno konstrukcijo pregledovati in ugotavljati morebitno širjenje razpok. Vse metode lomnomehanske ocenitve temeljijo na primerjavi sile razvijanja razpoke z odpornostjo proti rasti razpoke v materialu.

Namen tega članka je zato predstaviti lomnomehanske preizkuse in faktorje, ki vplivajo na kritično velikost makrostrukturnih napak. Kot primer bo prikazan izračun kritične velikosti notranje napake v plašču reaktorske posode, eksperimentalno pa bo določena tudi referenčna temperatura ničelne duktilnosti za slovenska drobnozrnata mikrolegirana jekla.

### 2 Lomnomehanski preizkusi

Mehanika loma se je kot znanstvena veda izoblikovala v dvajsetih letih tega stoletja, njen razvoj pa delimo v tri faze, ki jih po Tysonu<sup>1</sup> lahko poimenujemo kot izkustveno, linearno-elastično ter elasto-plastično. Vsaka od teh faz karakterizira razvoj specifičnih preizkusnih metod za ocenjevanje kovinskih materialov.

Izkustvena faza sega v začetke tega stoletja, ko je francoski metalurg Charpy leta 1901 prvič izmeril udarno žilavost jekla. Svoj vrh je dosegla z raziskavami lomov ladij vrste Liberty<sup>2</sup>. Najpomembnejši rezultat teh raziskav je bila ugotovitev, da pri jeklih s pretežno feritno mikrostrukuro, udarna žilavost po Charpyju 28 J približno ustreza prehodu v krhko stanje. Ta ugotovitev je bila utemeljena s primerjavo izmerjenih udarnih žilavosti po Charpyju z videzi prelomov pločevin, iz katerih so bile izdelane ladje Liberty. Zaradi svoje enostavnosti in cenenosti je preizkusna metoda udarne žilavosti po

<sup>1</sup> Dr. Jelena VOJVODIČ GWARDJANČIČ, dipl.inž.gradb.  
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije  
1000 Ljubljana, Lepi pot 11

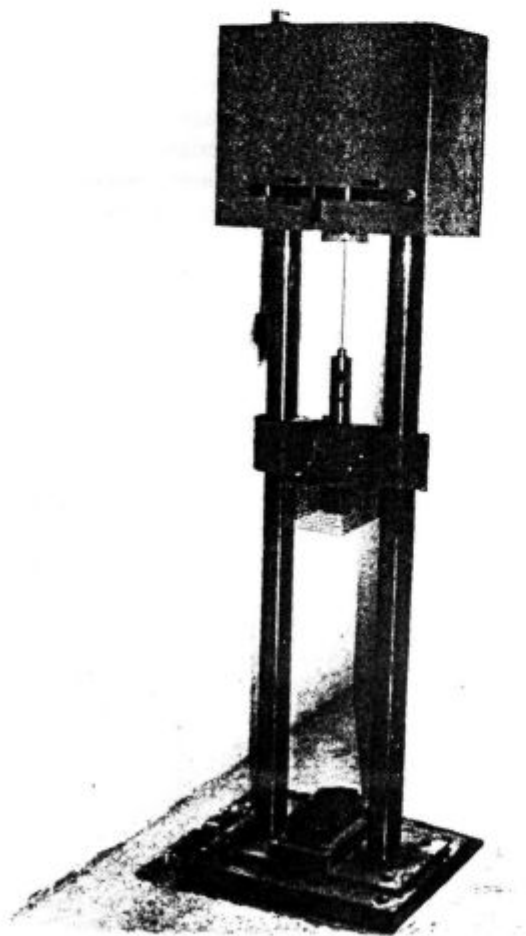
**Tabela 1:** Standardizirane lomnomehanske preskusne metode

Standard	Preizkusna metoda	Opomba
ASTM E 23	Udarna žilavost po Charpyju (j)	Udarni; majhni preizkušanci; topa zareza; merimo absorbirano energijo.
ASTM E 436	Drop-weight tear	Udarni; plošča debeline 3,2 do 19,1 mm; plitva vtisnjena zareza; merimo delež strižne deformacije (videz preloma).
ASTM E 604	Dynamic tear	Udarni; plošča debeline 4,8 do 15,9 mm; globoka vtisnjena zareza; merimo absorbirano energijo.
ASTM E 208	Drop-weight NDT	Udarni; plošča debeline 15,9 do 25,4 mm; ostra zareza; merimo prehodno temp.
ASTM E 399	Lomna žilavost pri ravninskem deform. (Plain-strain fract. toughness)	Poljubna hitrost obremenjevanja; spremenljiva debelina preizkušancev; ostra utrujenostna razpoka; merimo K
ASTM E 813	Elastoplastična žilav. J-integral (Elastic-plastic toughness)	Poljubna hitrost obremenjevanja; spremenljiva debelina preizkušancev; ostra utrujena razpoka; merimo J
BS 5762	COD	Počasno obremenjevanje; velika debelina preizkušancev (full section); ostra utrujenostna razpoka; merimo odpiranje razpoke

Charpyju v veljavi tudi v današnjem času, v instrumentirani izvedbi pa je celo pridobila na pomenu.

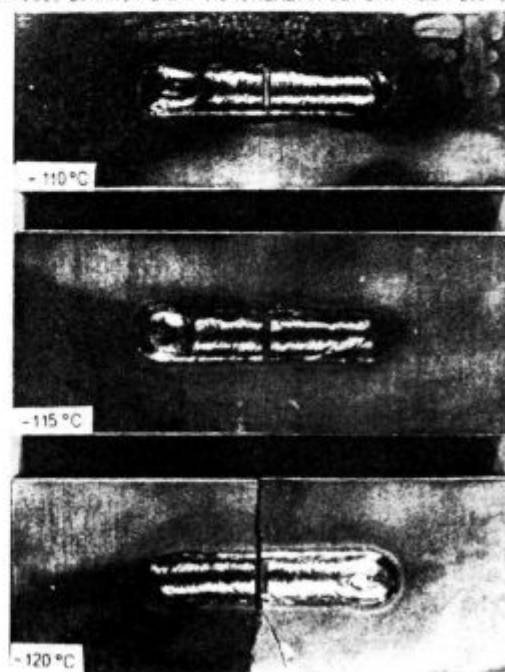
Inženirska obravnava problema loma, ki bi vključeval tako spremenljivo velikost napak v materialu, kot tudi nivo napetosti, je v petdesetih letih pripeljala Pellinija in njegove sodelavce<sup>3</sup> do razvoja diagrama za analizo loma (Fracture Analysis Diagram, FAD) ter s tem povezanega preskusa merjenja temperature ničelne duktilnosti (nil

ductility temperature,  $T_{NDT}$ ). Temperatura ničelne duktilnosti je po Pelliniju tista, pri kateri že majhna razpoka povzroči lom pri dinamični obremenitvi blizu napetosti tečenja. Naprava za izvedbo "drop weight" preskusa je prikazana na **sliki 1**, preizkušanci pa na **sliki 2**. Večje razpoke povzročijo lom pri ustrezno nižji napetosti. Z naraščanjem temperature nad  $T_{NDT}$  žilavost narašča, pri čemer se večje razpoke lahko zaustavljajo pri napetostih, ki so nižje od napetosti tečenja. Preizkusna metoda s padajočim bremenom<sup>4</sup>, s katero določamo temperaturo neduktilnega loma ( $T_{NDT}$ ), je značilna za izkustveno fazo razvoja lomne mehanike.

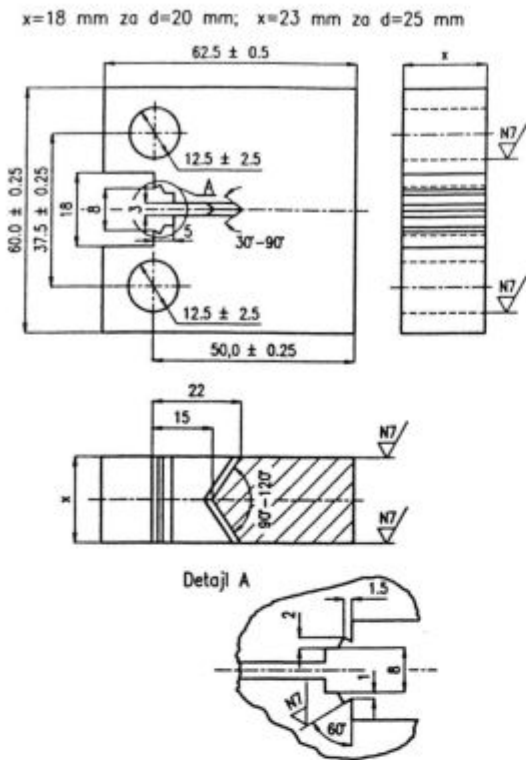


**Slika 1:** Naprava za izvedbo testa "drop weight"  
**Figure 1:** The device for Drop Weight Test

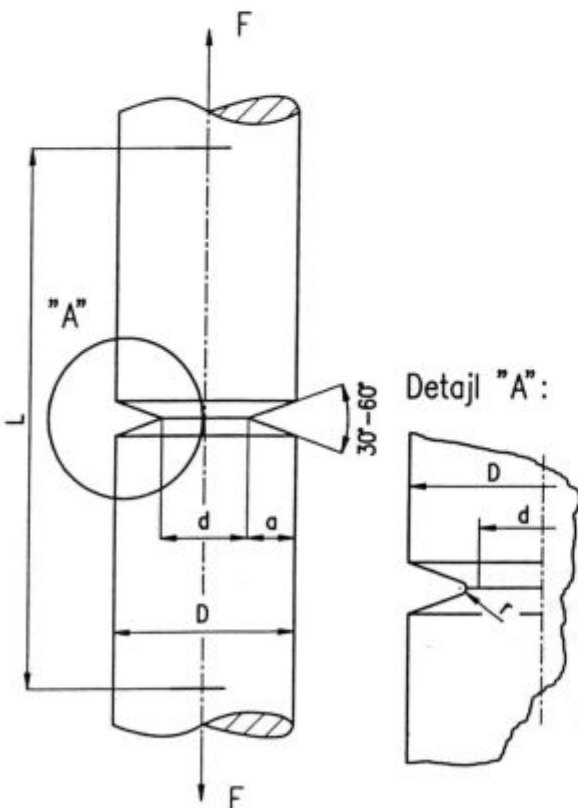
Č 0562, 25 mm, starano (10% HLADNA DEFORMACIJA 250 °C/30')



**Slika 2:** Preizkušanci DWT  
**Figure 2:** Drop Weight specimens



Slika 3: Geometrija preizkušanca CT za merjenje J integrala  
 Figure 3: Geometry of CT specimen for the measurement of the J integral



Slika 4: Nestandardni cilindrični natezni preizkušavec z zarezo po obodu ter utrujenostno razpoko v korenu zareze  
 Figure 4: Cylindrical round-notched tension specimen with fatigue crack in the notch root

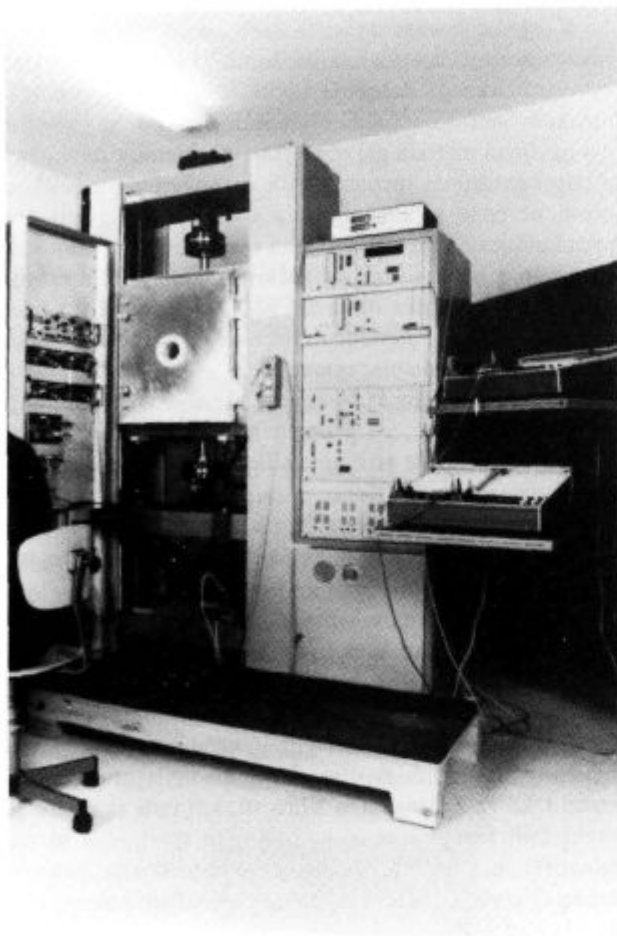
V zgodnjih sedemdesetih letih se je razvila najprej linearno-elastična mehanika loma (LEFM) z uvedbo standardiziranega merjenja lomne žilavosti  $K_{IC}$  pri ravninskem deformacijskem stanju. Postala je splošno uveljavljena metoda pri obravnavi problemov povezanih z napredovanjem utrujenostnih razpok. Če pa velikost plastične cone ni zanemarljiva v primerjavi z debelino preiskušancev<sup>5</sup>, razmer v konici razpoke ne moremo obravnavati z linearno mehaniko loma. Zato je bila razvita nelinearna mehanika loma (EPFM), ki razmere v konici razpoke opisuje z merjenjem odpiranja konice te razpoke (crack opening displacement, COD)<sup>6</sup> ali pa z izračunavanjem J integrala iz izmerjene obremenitve, odpiranja ustja razpoke ter njene geometrije<sup>7</sup>. CT preizkušavec za merjenje J integrala prikazuje **slika 3**, nestandardni cilindrični natezni preizkušavec z zarezo po obodu ter utrujenostno razpoko v korenu zareze pa je prikazan na **sliki 4**. Standardizirane lomnomehanske preizkusne metode so navedene v **tabeli 1**.

Kljub razvoju novih preizkusnih metod pa "stara" mehanika loma ni prav nič izgubila na svoji aktualnosti. V uporabi so številne empirične enačbe, ki povezujejo klasične mehanske lastnosti jekla, zlasti udarno žilavost po Charpyju pa tudi kontrakcijo in napetost tečenja jekla, z njegovo lomno žilavostjo. Znani so tovrstni empirični izrazi tako za zgornji nivo žilavosti, kot tudi za področje prehodnih temperatur in za področje spodnjega nivoja žilavosti, pri katerih se jekla vedejo skoraj povsem krhko. Vzrok za iskanje tovrstnih empiričnih izrazov lahko pripišemo dejstvu, da je merjenje lomne žilavosti pri nizkih temperaturah eksperimentalno zahtevno in zato tudi drago, medtem ko je določanje konvencionalnih mehanskih lastnosti jekel pri nizkih temperaturah razmeroma enostavno. **Sliki 5 in 6** prikazujeta merjenje J integrala pri nizkih temperaturah.

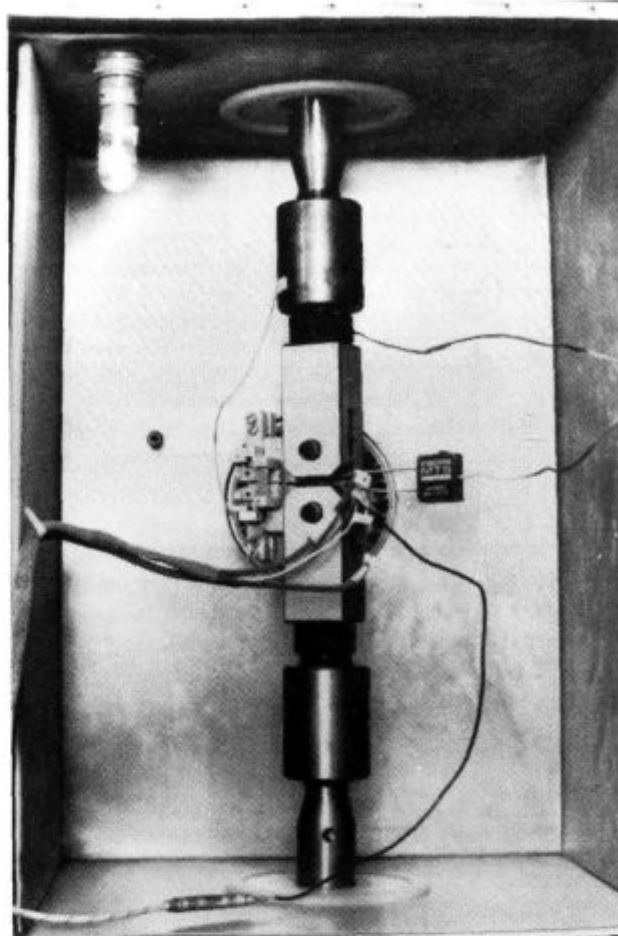
Upoštevati moramo tudi, da na primer ameriška priporočila za jeklene mostove<sup>8,9</sup> temeljijo na konceptih mehanike loma, specificirana pa so v obliki udarne žilavosti po Charpyju z V zarezo. Podobno temeljijo priporočila za jekla za izdelavo debelostenskih tlačnih posod nuklearnih reaktorjev<sup>10,11,12,29,30</sup> na zahtevani minimalni dinamični lomni žilavosti  $K_{ID}$ , dejansko pa so priporočila specificirana s temperaturo ničelne duktilnosti ( $T_{NDT}$ ) ter vrednostjo prečne razširitve udarne žilavosti po Charpyju<sup>13</sup>.

### 3 Kritičnost makrostrukturnih napak

Vse več je zahtev po obravnavi tovrstnih problemov z upoštevanjem mehanike loma; tako npr. naš predpis o tlačnih posodah<sup>14</sup> predpisuje za I. in II. razred preiskavo lomne žilavosti. Za bolj zahtevne konstrukcije, kot je reaktorska posoda v jedrski elektrarni Krško, so za kontrolo iradiacijskega efekta hitrih nevtronov na plašč reaktorja predpisani WOL preizkušanci (Wedge Opening Loading -  $K_{ID}$ ). Ocena dopustnih napak, ki jih ugotovljamo pri ultrazvočnih meritvah med remontu



Slika 5: Merjenje J integrala pri nizkih temperaturah  
Figure 5: Measurement of J integral at the low temperatures



Slika 6: Merjenje J integrala pri nizkih temperaturah  
Figure 6: Measurement of J integral at the low temperatures

jedrskega reaktorja, pa je predpisana z analizo, ki temelji na lomni žilavosti.

Merila sprejemljivosti makrostrukturnih napak v jeklenih konstrukcijah in elementih procesne opreme so določeni na osnovi izkušenj o nosilnosti ali pa na podlagi rezultatov sistematičnih eksperimentalnih preiskav s simuliranimi makrostrukturnimi napakami v podobnih razmerah kot so predvidene, da bodo nastopale v konstrukcijah.

Taki sklepi so v večini primerov omejeni na posamezne primere, določene z vrsto materiala, geometrijskimi razmerami, obremenitvami..., ali pa so celo netočni, saj so le rezultati poenostavitve in ekstrapolacij, ki pa ne veljajo splošno.

V vsakdanji praksi le v redkih primerih kritičnost makrostrukturnih napak določamo z analizo po teoriji mehanike loma. Vzrokov za to je več:

- eksperimentalno ugotavljanje lomnih karakteristik materiala je še vedno dokaj zahteven in drag postopek, ki ga z napredkom tako testnih metod kot tudi preiskav materiala brez porušitve uspevamo vse bolj poenostaviti. To velja za točno merjenje dimenzij in kontrolirano vnašanje razpok v preizkušance. Vendar

pa je izdelava preizkušancev draga, preizkusi, predvsem dinamični, pa zahtevni.

- število faktorjev, ki bi jih morali upoštevati pri točnejši analizi je precejšnje. Lomna žilavost je namreč odvisna od temperature, hitrosti deformacije, napetostnega stanja in lokalne mikrostrukture, kar še posebno velja za zvarjene spoje.

K temu je potrebno dodati, da so sicer razmere v področju veljavnosti linearne mehanike loma dokaj dobro raziskane, vendar pa so geometrijske razmere in mehanske lastnosti materialov v nosilnih delih le redko v tem področju. Za prakso je bolj zanimivo področje elasto-plastične mehanike loma. Še vedno niso zadovoljivo določene meje veljavnosti eksperimentalnih postopkov ugotavljanja lomnih karakteristik materiala z majhnimi preizkušanci. Za analizo tlačnih posodah in rezervoarjev uporabljamo koncept "puščanje pred zlomom" ("leak before break")<sup>15,16</sup>. V tem primeru bo rast razpoke med obratovanjem povzročila puščanje medija in napaka bo odkrita pred nevarno porušitvijo.

Kritičnost makrostrukturnih napak po teoriji mehanike loma določamo takole:

1. Določitev lomnih karakteristik vgrajenega materiala:
  - odvzem vzorcev materiala za izdelavo preizkušancev

- izdelava preizkušancev
  - preizkušanje in analiza rezultatov, določitev faktorja kritične intenzitete napetosti  $K_{IC}$ ,  $J$  integrala ali CTOD
2. Določitev napetostnega stanja v kritičnem prerezu z makroskopsko napako:
    - ugotavljanje geometrijskih razmer in napetosti po prerezu, posebej v konici napake
    - ugotavljanje vpliva okolja na nosilni prerez (temperatura, medij)
  3. Ugotavljanje karakteristik napak:
    - ocenitev vrste možnih napak
    - ocenitev geometrijskih razmer napak v prerezu
    - izbiranje tehnike ugotavljanja napak
  4. Izračun kritične velikosti napake

Pri zvarjenih konstrukcijah se morajo rezultati preizkusov točno nanašati na določeni del zvarjenega spoja, kakor tudi na dodatni material ob znani tehnologiji varjenja. Važen je tudi ustrezen način izdelave vzorca za ugotavljanje lomne žilavosti zvarjenega spoja. Vzorec naj bo takšen, da je možno izdelati preizkušane, ki ima vneseno razpoko, usmerjeno tako, da ustreza dejanskim razmeram, ki nastopajo v obremenjenem spoju. Zato moramo poznati geometrijo in orientacijo napak v zvarjenem spoju. Potrebujemo rezultate lomnih preiskav za toplotno vplivano področje in za najslabša področja v zvaru. Ker pa je TVP zelo ozko, je celo z današnjo tehniko preiskav brez porušitve (kombinacija ultrazvoka in radiografije) težko točno locirati napako. Poznati moramo tudi smer glavnih napetosti v zvarjenem spoju. Upoštevati moramo tudi vpliv zaostalih napetosti zaradi preoblikovanja in termičnih vplivov (rezanje, varjenje).

Pri lomnomehanskih preizkusih zvarjenih spojev preverimo področje, v katerem je bila locirana konica razpoke po opravljenem preizkusu z metalografsko metodo. Pri preiskavi lomne žilavosti zvarjenih spojev je za zanesljivo določitev potrebna statistična obravnava rezultatov preizkušanja, iz katere je mogoče določiti področje zanesljivosti. Lokalna krhkost in lokalna krhka področja lahko vplivajo na začetek loma, tako da je potrebno opraviti statistično analizo verjetnosti pojava nizkih vrednosti ali pa računati na zaustavitev v bolj žilavem sosednjem materialu. Razsip rezultatov je pri lomnomehanskih preiskavah kar precejšen.

Pri analizi kritične napake v zvarjenem spoju upoštevamo lomno žilavost tistega področja, ki ima najslabše lastnosti, ker predpostavljamo, da lahko leži napaka s svojo konico prav v tem področju oziroma se vanj lahko razširi. Empirična razmerja med lomno žilavostjo  $K_{IC}$  in udarno po Charpyju<sup>17,18,19,20</sup> kažejo, da materialu z večjo udarno žilavostjo pripada tudi večja lomna žilavost. Izpeljani so tudi empirični izrazi za toplotno vplivano področje in staljeni zvar. To nam lahko znatno poceni preiskave v zvarjenem spoju, če z udarno žilavostjo ugotovimo, katero področje (zvar, toplotno vplivano področje ali osnovni material) ima najslabše lastnosti.

Nekatere analize zahtevajo upoštevanje prave krivulje  $\sigma - \epsilon$  nateznega preizkusa za material blizu vrha razpoke, da bi se ugotovila meja tečenja in trdnost, s tem pa tudi, ali razpoka leži v področju z nižjo ali višjo trdnostjo glede na okoliški material (under/over matching)<sup>17</sup>.

Ameriška regulativa-ASME III in XI, ki obravnava nadzor pri izdelavi in obratovanju komponent jedrskih elektrarn, podaja primer praktične poenostavitve pri analizi napak v materialu, ki bi jo kazalo prenesti tudi na druga področja. Omenjeni napotki podajajo diagrame spodnje meje za vrednosti kritičnih faktorjev koncentracije napetosti. Diagram na **sliki 7** prikazuje funkcijsko odvisnost referenčnega faktorja intenzitete napetosti  $K_{IR}$  od temperaturne razlike  $(T - T_{NDT})$ , kjer pomeni  $T$  dejansko obratovalno temperaturo, to je temperaturo eksploatacije. S tem diagramom<sup>21</sup> je mogoče med seboj primerjati različna jekla s stališča njihove varne uporabe pri nizkih temperaturah. Tako je med dvema jekloma, ki imata pri neki temperaturi eksploatacije  $T$  enako lomno žilavost, bolj varno tisto, ki ima nižjo temperaturo  $T_{NDT}$ .

Kasnejše raziskave<sup>22,23,18</sup> so pokazale, da je potrebno namesto temperature ničelne duktilnosti  $T_{NDT}$  v temperaturno razliko  $(T - T_{NDT})$  uvesti pojem referenčne temperature ničelne duktilnosti  $RT_{NDT}$ , ki je odvisna tako od temperature ničelne duktilnosti  $T_{NDT}$ , kot tudi od temperature, ki ustreza določeni referenčni vrednosti udarne žilavosti po Charpyju oziroma prečni razširitvi. Po tej definiciji je v primeru, ko je pri temperaturi  $T + 33^{\circ}\text{C}$ , udarna žilavost po Charpyju  $\geq 68$  J in prečna razširitev  $\geq 0,89$  mm,  $RT_{NDT}$  enaka  $T_{NDT}$ . Če pa preje navedena pogoja nista izpolnjena, je  $RT_{NDT}$  definirana kot nižja od temperature, pri kateri je ali udarna žilavost po Charpyju enaka 68 J ali prečna razširitev enaka 0,89 mm.

Ugotovljeno je bilo na primer, da je  $RT_{NDT}$  za jeklo SA 533 B-1 v splošnem odvisna od vrednosti udarne žilavosti po Charpyju (t.j.  $RT_{NDT} \geq T_{NDT}$ ), medtem ko je  $RT_{NDT}$  za jeklo SA 508-2 zelo značilno odvisna od  $T_{NDT}$  (t.j.  $RT_{NDT} = T_{NDT}$ ). Oldfield<sup>24</sup> navaja, da je določevanje  $RT_{NDT}$  verjetno povezano z vrednostjo zgornjega nivoja žilavosti. Za nižje vrednosti zgornjega nivoja žilavosti je  $RT_{NDT}$  določena iz podatkov udarne žilavosti po Charpyju, medtem ko imajo materiali z višjimi vrednostmi zgornjega nivoja žilavosti  $RT_{NDT}$  enako  $T_{NDT}$ .

Diagram, ki prikazuje odvisnost referenčnega faktorja intenzitete napetosti  $K_{IR}$  od razlike  $(T - RT_{NDT})$ , je prikazan na **sliki 8**. Diagram je povzet po Marstonu<sup>25,26</sup>, obe krivulji, tako za  $K_{IC}$  kot tudi za  $K_{IR}$ , pa lahko zapišemo v naslednji obliki:

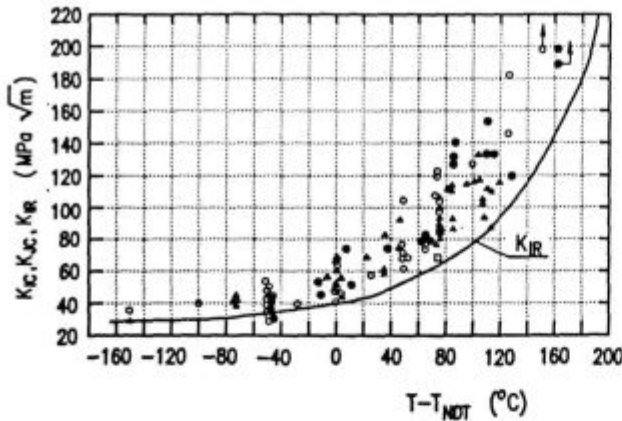
$$K_{IR} = 29,5 + 1,344 \exp(0,0261(T - RT_{NDT} + 89)) \quad (1)$$

oziroma:

$$K_{IC} = 36,5 + 3,084 \exp(0,036(T - RT_{NDT} + 56)) \quad (2)$$

kjer je enota za lomno žilavost  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ , temperatura pa je merjena v  $^{\circ}\text{C}$ .

Predpisi ASME uvajajo pojem  $K_{IR}$ , ki je spodnja meja za  $K_{IC}$  (statični),  $K_{ID}$  (dinamični) in  $K_{Ia}$  (zaustavitveni) kritični faktor koncentracije napetosti za materi-



Slika 7: Odvisnost referenčnega faktorja intenzitete napetosti  $K_{IR}$  od temperaturne difference ( $T - T_{NDT}$ )  
 Figure 7: Dependence of the reference stress intensity factor  $K_{IR}$  on the temperature difference ( $T - T_{NDT}$ )

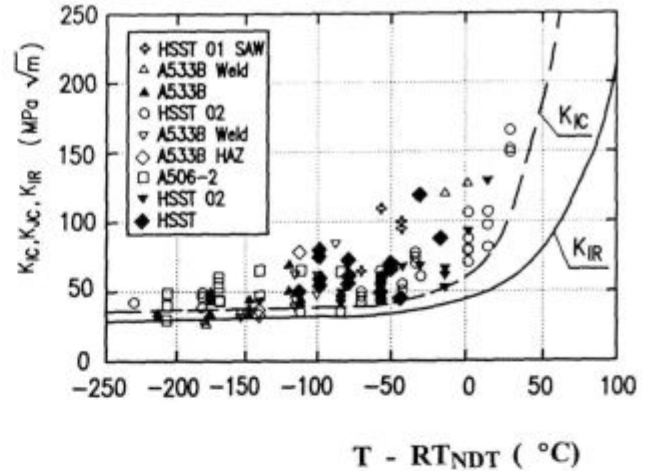
ale, ki ustrezajo pogojem regulative, je pa po vrednosti identična s spodnjo mejo  $K_{IR}$ . Pri analizi razpoke je potreben podatek o dejanskem faktorju koncentracije napetosti ob konici razpoke  $K_I$ , za katerega podaja omenjena regulativa tudi poenostavljene načine izračuna, seveda le za razmere, ki jih dobimo v debelostenskih cilindričnih posodah za idealizirano obliko in lego razpoke (elipsa v notranjosti, polelipsa na površini) in lineariziranim napetostnem diagramu v prerezu. Metoda je dobro uporabljiva tudi, ko se zaradi zunanjih vplivov (predvidena je sprememba zaradi radiacijskih poškodb s hitrimi nevtroni) spremeni  $RT_{NDT}$ . V tem primeru se z upoštevanjem predpisov ASTM E 185-Standard Recommended Practice for Surveillance Tests for Nuclear Reactor Vessels ugotovi zamik  $\Delta RT_{NDT}$ . Zamik izmerimo s serijo preizkušancev Charpy -V, izdelanih iz materiala, ki je bil izpostavljen nevtronskemu sevanju, in sicer glede na karakteristiko  $RT_{NDT}$  neobsevanega materiala.

#### 4 Določitev kritične velikosti notranje napake v plašču reaktorske posode

Kot primer bo prikazana določitev kritične velikosti notranje napake v plašču reaktorske posode v jedrski elektrarni Krško, ki jo je obdelal Horvat<sup>27,10,11,16</sup>. Geometrija reaktorske posode je prikazana na sliki 9. Račun je izveden v skladu z določili ASME XI-Rules for Inservice Inspection of Nuclear Power Plant Components.

Osnovni podatki:

- debelina plašča reaktorske posode,  $t = 168$  mm
- notranji premer posode 3353 mm
- osnovni material A 533 Grade B, class 1 (material vsebuje 0,08/0,07% Cu) in ima napetost tečenja 427 MPa pri 290°C, natezno trdnost 617 MPa ter referenčno temperaturo ničelne duktilnosti  $RT_{NDT} = -45^\circ\text{C}$

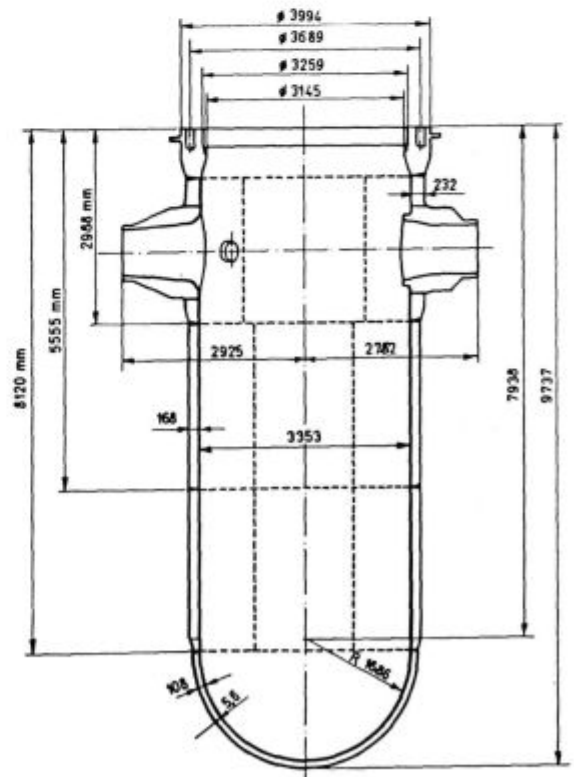


Slika 8: Krivulji ASME  $K_{IC}$  oz.  $K_{IR}$  po Marstonu<sup>25,26</sup>  
 Figure 8: ASME  $K_{IC}$  or  $K_{IR}$  curves of Marston<sup>25,26</sup>

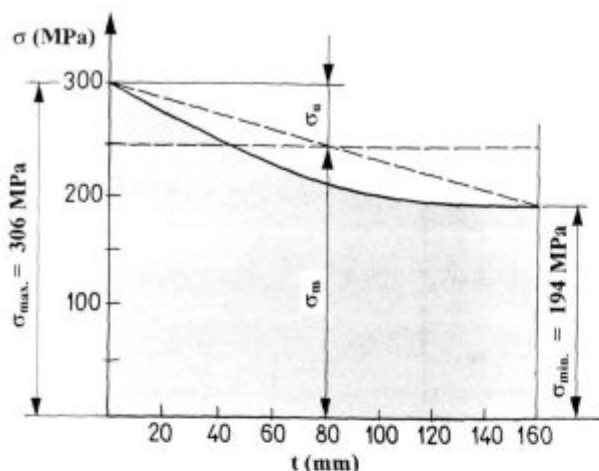
- plašč reaktorske posode bo v dobi trajanja sprejel  $1,7 \cdot 10^{19}$  hitrih nevtronov na  $\text{cm}^2$  površine
- temperatura materiala plašča posode je  $50^\circ\text{C}$

Slika 10 prikazuje diagram napetosti po debelini plašča reaktorske posode. Iz statičnega izračuna tlačne posode je razvidno, da je zaradi notranjega tlaka in temperaturnega gradienta to najbolj neugodna obremenitev. Nadalje predpostavimo notranjo napako (razpoko) eliptične oblike, kot jo prikazuje slika 11.

Postopek za določitev kritične velikosti notranje napake v plašču reaktorske posode  $a_{krit}$ , je naslednji<sup>27,11</sup>:



Slika 9: Geometrija reaktorske posode  
 Figure 9: Geometry of the reactor pressure vessel



Slika 10: Razporeditev napetosti po debelini plašča reaktorske posode  
Figure 10: Stress distribution in the wall thickness of a reactor pressure vessel

- Lineariziramo napetostni diagram po prerezu:
  - membranske napetosti:  
 $\sigma_m = (\sigma_{max} + \sigma_{min})/2 = (306 + 194)/2 = 250 \text{ MPa}$
  - upogibne napetosti:  
 $\sigma_u = (\sigma_{max} - \sigma_{min})/2 = (306 - 194)/2 = 56 \text{ MPa}$
- Izračunamo faktor intenzitete napetosti<sup>3</sup> za različna razmerja a/l z upoštevanjem dejanskih napetosti ob konici razpoke:

$$K_I = \sigma_m \cdot M_m \cdot \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{a/Q} + \sigma_u \cdot M_u \cdot \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{a/Q}, \quad (3)$$

kjer pomeni:

- $M_m$ , korekcijski faktor za membranske napetosti
- $M_u$ , korekcijski faktor za upogibne napetosti
- $Q$ , parameter, odvisen od oblike in položaja napake

Za notranjo razpoko  $a = 10, 20, 30$  in  $40 \text{ mm}$  dobimo vrednosti  $K_I$ , zbrane v tabeli 2.

Tabela 2: Faktor intenzitete napetosti za notranjo razpoko

Notranja razpoka								
$a_n$ (mm)	$2a/t$	$\sigma_m$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$M_m$	$M_u$	$Q$	$\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{a/Q}$	$K_I$ (MPa $\sqrt{m}$ )
10	0,125	250	56	1,01	0,56	1,6	0,140	40,08
20	0,250	250	56	1,03	0,68	1,6	0,198	58,52
30	0,375	250	56	1,10	0,74	1,6	0,243	76,88
40	0,500	250	56	1,25	0,83	1,6	0,280	100,52

Ko upoštevamo razpoko  $a > 40 \text{ mm}$ , preide notranja razpoka v površinsko. Zato računamo  $K_I$  za površinsko razpoko dimenzij  $a = 80, 100, 120$  in  $140 \text{ mm}$  in dobimo vrednosti, zbrane v tabeli 3.

Tabela 3: Faktor intenzitete napetosti za površinsko razpoko

Notranja razpoka								
$a_n$ (mm)	$2a/t$	$\sigma_m$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$M_m$	$M_u$	$Q$	$\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{a/Q}$	$K_I$ (MPa $\sqrt{m}$ )
80	0,500	250	56	1,22	0,4	1,6	0,396	130,4
100	0,625	250	56	1,28	0,3	1,6	0,443	149,2
120	0,750	250	56	1,40	0,2	1,6	0,485	175,2
140	0,875	250	56	1,60	0,1	1,6	0,524	212,5

- Določitev spodnje meje lomne žilavosti  $K_{Ia}$ :
  - a) za neobsevan material:  
Vrednosti odčitamo iz diagramov za spodnjo mejo lomne žilavosti in dobimo:

$$T - RT_{NDT} = 50^\circ\text{C} - (-45^\circ\text{C}) = 95^\circ\text{C}$$

$$K_{Ia} = 193 \text{ MPa} \sqrt{m}$$

- b) za obsevan material ( $2 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ ) dobimo zamik referenčne temperature ničelne duktilnosti:

$$\Delta RT_{NDT} = 60^\circ\text{C}$$

$$RT_{NDT} = -45^\circ\text{C} + 60^\circ\text{C} = +15^\circ\text{C}$$

$$T - RT_{NDT} = 50^\circ\text{C} - 15^\circ\text{C} = 35^\circ\text{C}$$

$$K_{Ia} = 70 \text{ MPa} \sqrt{m}$$

- Določitev dopustnih in kritičnih napak:
  - a) za neobsevan material:  
 $a_{krit.} = a_7 + (a_8 - a_7) \cdot (K_{Ia} - K_{I7}) / [(K_{I8} - K_{I7})] =$   
 $= 120 + 2 \cdot (192,5 - 175,2) / [(212,5 - 175,2)] = 128 \text{ mm}$   
 $l_{krit.} = 3 \cdot a_{krit.} = 3 \cdot 128 = 384 \text{ mm}$   
 $a_f \leq 0,1 \cdot a_{krit.} = 0,1 \cdot 128 = 12,8 \text{ mm} \dots$  dovoljena razpoka<sup>3</sup>

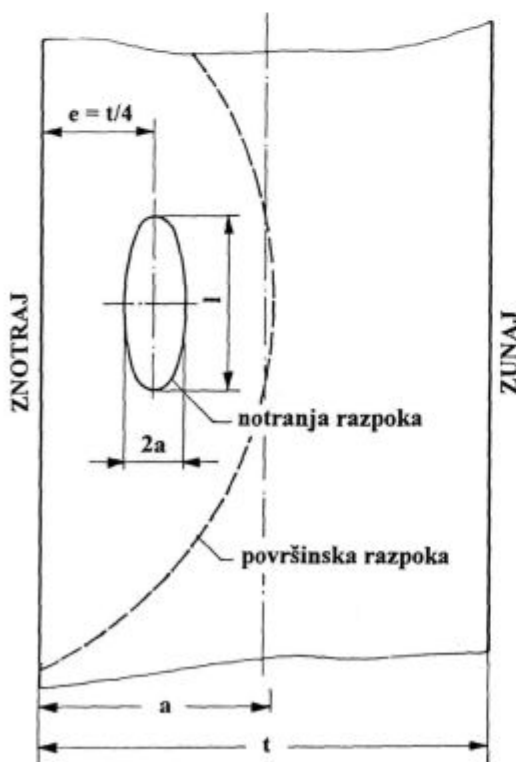
Rezultati so prikazani na sliki 12.

- b) za obsevan material:

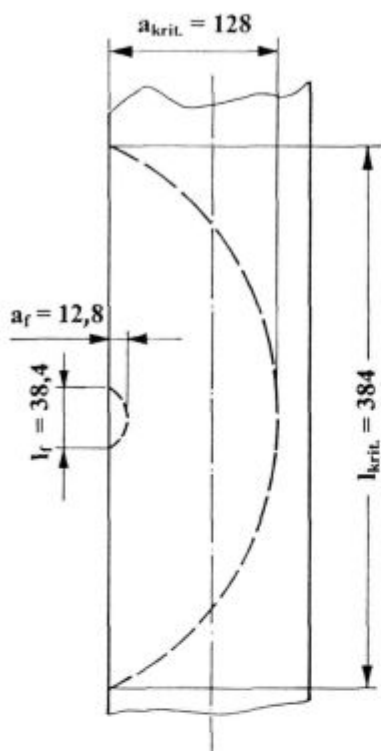
$$a_{krit.} = a_2 + (a_3 - a_2) \cdot (K_{Ia} - K_{I2}) / [(K_{I3} - K_{I2})] =$$

$$= 20 + (30 - 20) \cdot (70 - 58,52) / [76,88 - 58,22] =$$

$$= 26,8 \text{ mm}$$



Slika 11: Notranja in površinska razpoka eliptične oblike  
Figure 11: Internal and elliptical surface flaw



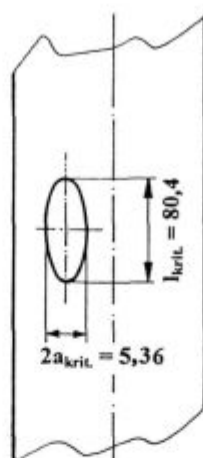
Slika 12: Dopustna in kritična napaka za neobsevan material  
Figure 12: Allowed and critical flaw for unirradiated material A 533

$$l_{krit.} = 3 \cdot a_{krit.} = 3 \cdot 26,8 = 80,4 \text{ mm}$$

$a_f \leq 0,1 \cdot a_{krit.} = 0,1 \cdot 26,8 = 2,68 \text{ mm}$  ... dovoljena razpoka

$$2 \cdot a_f = 2 \cdot 2,68 = 5,36 \text{ mm}$$

Rezultati so prikazani na sliki 13.



Slika 13: Dopustna in kritična napaka za obsevan material ( $1,7 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ )

Figure 13: Allowed and critical flaw for irradiated material A 533

Tabela 5: Rezultati nateznih preizkusov jekel pri sobni temperaturi

Vrsta materiala in debelina	Napetost tečenja	Natezna trdnost	Enakomer ni raztezek	Skrček	Dobavno stanje
	$\sigma_{TS}$ (MPa)	$\sigma_{TS}$ (MPa)	$e_0 \times 100$ (%)	$Z_0 \times 100$ (%)	$T_{NDT}$ (°C)
Č.0562 (80 mm)	355	579	18.25	70.80	-45
NIOVAL 47 (20 mm)	417	610	13.67	70.30	-72
NIOVAL 47 (65 mm)	417	629	14.00	62.80	-57
NIONICRAL 70 (20 mm)	737	787	7.50	72.50	-123
NIONICRAL 70 (50 mm)	726	790	7.33	74.00	-124
NIOMOL 490 K (60 mm)	414	516	15.33	79.25	-122
Č.0562 (25 mm)	366	553	14.30	69.70	-115
Č.1204 (30 mm)	265	458	21.00	56.40	-60
NIOMOL 490 K (25 mm)	522	604	10.90	78.80	-133
NIONICRAL 96 (50 mm)	1003	1070	3.80	63.40	-115

Izmerjene temperature ničelne duktilnosti s testom "drop weight" za dobavno in starano stanje jekel so zbrane v tabeli 6.

Tabela 6: Izmerjene temperature  $T_{NDT}$  s testom "drop weight"

Vrsta materiala in debelina	Dobavno stanje $T_{NDT}$ (°C)	Starano stanje $T_{NDT}$ (°C)
Č.0562(80 mm)	- 45	- 63
Nioval 47(20 mm)	- 72	-104
Nioval 47(65 mm)	- 57	-110
Nionical 70(20 mm)	-123	-135
Nionical 70(50 mm)	-124	-117
Niomol 490 K(60 mm)	-122	-126
Č.0562(25 mm)	-115	-120
Č.1204(30 mm)	- 60	-101
Niomol 490 K(25 mm)	-133	-145
Nionical 96(50 mm)	-115	-125

## 5 Referenčna temperatura ničelne duktilnosti za slovenska jekla

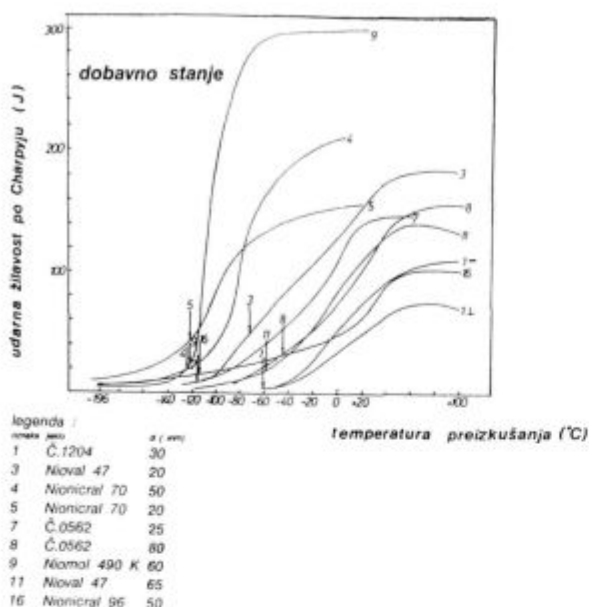
Prikazan računski postopek je primeren tudi za druge tlačne posode, zato smo izračunali referenčno temperaturo ničelne duktilnosti<sup>18</sup> tudi za drobnozrnata mikrolegirana jekla in konstrukcijska jekla ACRONI Jesenice. Kemična sestava jekel je zbrana v tabeli 4, rezultati nateznih preizkusov jekel pri sobni temperaturi pa v tabeli 5.

Tabela 4: Kemična sestava jekel v mas. %

Vrsta jekla (debelina)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	V	Al	N
NIOVAL 47 (20 mm)	0.19	0.42	1.40	0.013	0.005	0.13	0.10	0.04	0.050	0.07	0.078	0.006	
NIOVAL 47 (65 mm)	0.14	0.33	1.53	0.014	0.005	0.016	0.015	0.01	0.042	0.07	0.026	0.006	
NIONICRAL 70 (20 mm)	0.11	0.28	0.27	0.009	0.007	1.07	2.80	0.26	0.20	0.06	0.043	0.007	
NIONICRAL 70 (50 mm)	0.11	0.37	0.34	0.009	0.003	1.03	2.63	0.27	0.17	0.08	0.050	0.007	
NIONICRAL 96 (20 mm)	0.14	0.29	0.51	0.017	0.009	1.64	2.78	0.42	0.21	0.01	0.054	0.006	
NIOMOL 490 K (25 mm)	0.08	0.34	0.36	0.011	0.004	0.54	0.17	0.27	0.36	0.058	0.052	0.007	
NIOMOL 490 K (60 mm)	0.05	0.35	0.42	0.011	0.004	0.75	0.29	0.33	0.40	0.058	0.057	0.007	
Č.0562 (25 mm)	0.17	0.32	1.28	0.020	0.009	0.21	0.23	0.05	0.35	0.003	0.045	0.009	
Č.0562 (80 mm)	0.18	0.46	1.29	0.036	0.004	0.30	0.15	0.03	0.22	0.001	0.043	0.008	
Č.1204 (30 mm)	0.21	0.25	0.51	0.011	0.025	0.02	0.04	0.01	0.009	0.050	0.027	0.006	

V diagramih na slikah 14 in 15 so prikazane udarne žilavosti po Charpyju v odvisnosti od temperature preskušanja za dobavno in starano stanje jekel, v diagrame smo vnesli tudi izmerjene temperature ničelne duktilnosti  $T_{NDT}$ , določene s testom "drop weight". Prečne razširitve, izmerjene na preizkušancih po udarnem preizkusu žilavosti po Charpyju, so v odvis-

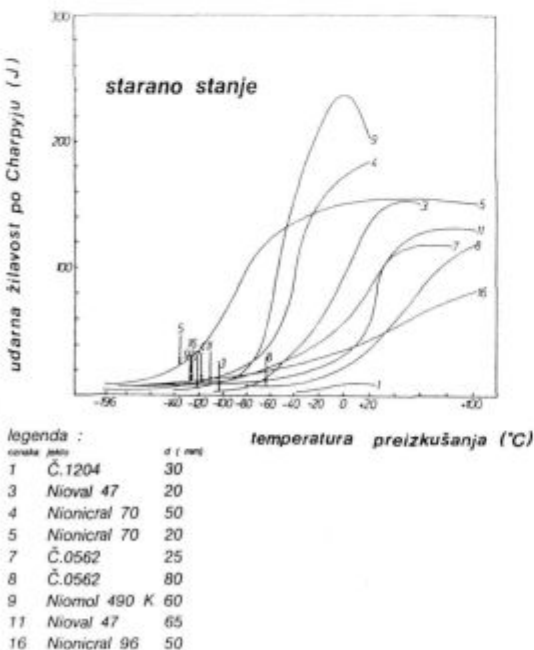




Slika 14: Odvisnost udarne žilavosti po Charpyju od temperature preizkušanja za jekla v dobavnem stanju. S puščicami so označene temperature  $T_{NDT}$

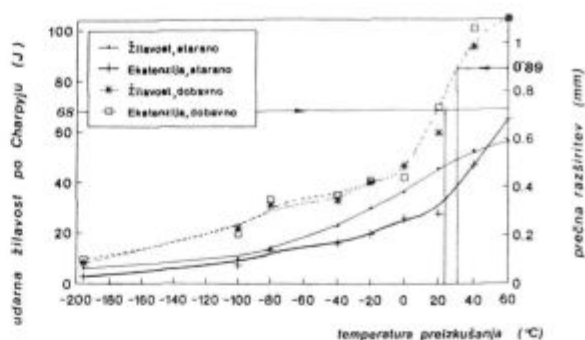
Figure 14: Relation between Charpy-V notch toughness and testing temperature for steels in as received condition. The arrows indicate the nil ductility temperatures

nosti od temperature preskušanja, prikazane v diagramih na slikah 16 in 17. V teh diagramih so vrisane tudi udarne žilavosti po Charpyju ter s puščicami označene temperature, ki ustrezajo žilavosti 68 J oziroma prečni razširitvi 0,89 mm.



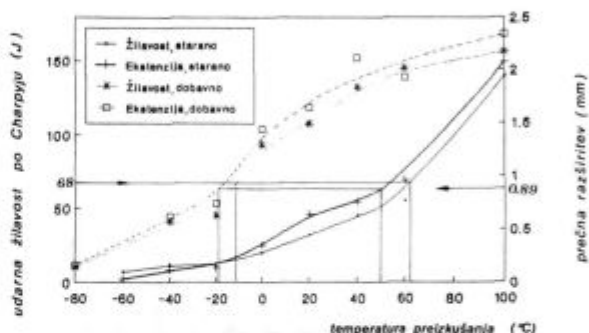
Slika 15: Odvisnost udarne žilavosti po Charpyju od temperature preizkušanja za jekla v staranem stanju. S puščicami so označene temperature  $T_{NDT}$

Figure 15: Relation between Charpy-V notch toughness and testing temperature for steels in as aged condition. The arrows indicate the nil ductility temperatures



Slika 16: Odvisnost prečne razširitve preizkušancev po udarnem preizkusu žilavosti po Charpyju za Nionical 96, d = 50 mm, od temperature preizkušanja

Figure 16: Dependence of the specimens lateral extension after impact Charpy -V test for Nionical 96, d = 50 mm on test temperatures



Slika 17: Odvisnost prečne razširitve preizkušancev po udarnem preizkusu žilavosti po Charpyju za Č.0562, d = 80 mm, od temperature preizkušanja

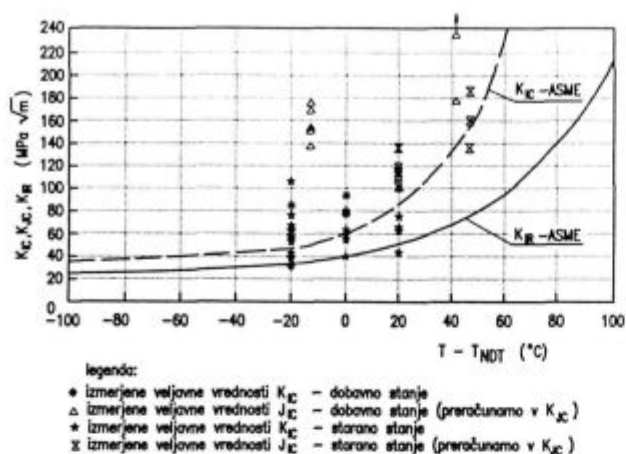
Figure 17: Dependence of the specimens lateral extension after impact Charpy -V test for Č.0562, d = 80 mm on test temperatures

V tabeli 7 so zbrane izmerjene referenčne temperature ničelne duktilnosti  $RT_{NDT}$ , ki smo jih določili po prej opisanem merilu<sup>5</sup>.

Tabela 7: Referenčne temperature ničelne duktilnosti  $RT_{NDT}$

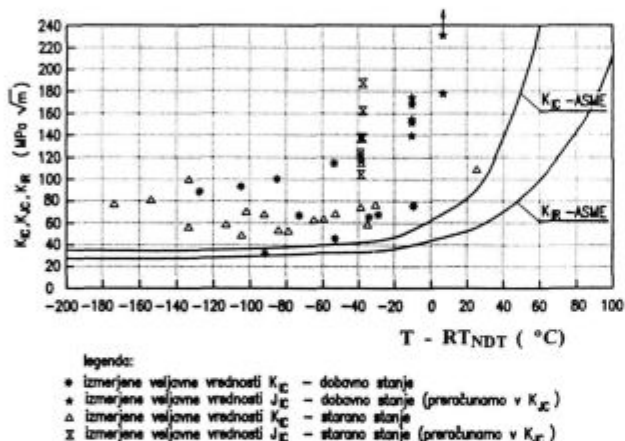
Vrsta materiala in debelina	$RT_{NDT}$ (°C)			$RT_{NDT}$ (°C)		
	$T_{NDT}$	68J	0.89mm	$T_{NDT}$	68J	0.89mm
Č.0562 (80 mm)	-45*	-43	-52	-63	+29	+18*
NIOVAL 47 (20 mm)	-72*	-87	-82	-104	-45*	-41
NIOVAL 47 (65 mm)	-57	-38*	-38	-110	+7	+2
NIONICAL 70 (20 mm)	-123*	-147	-153	-135*	-147	-162
NIONICAL 70 (50 mm)	-124	-114*	-110	-117	-71*	-58
NIOMOL 490 K (60 mm)	-122*	-157	-154	-126	-98	-111*
Č.0562 (25 mm)	-115	-63	-82*	-120	-8	-36
Č.1204 (30 mm)	-60	+12*	-	-101	>>12*	-
NIOMOL 490 K (25 mm)	-133	-119*	-115	-145	-113	-111
NIONICAL 96 (50 mm)	-115	-9*	-3	-125	+29	-

\* odločilne vrednosti



Slika 18: Odvisnost referenčnega faktorja intenzitete napetosti  $K_{IR}$  od temperature difference ( $T - T_{NDT}$ )

Figure 18: Dependence of the reference stress intensity factor  $K_{IR}$  on the temperature difference ( $T - T_{NDT}$ )



Slika 19: Odvisnost referenčnega faktorja intenzitete napetosti  $K_{IR}$  od referenčne temperature ničelne duktilnosti ( $T - RT_{NDT}$ )

Figure 19: Dependence of the reference stress intensity factor  $K_{IR}$  on the nil ductility reference temperature ( $T - RT_{NDT}$ )

Izmerjene vrednosti  $K_{IC}$  za dobavno in starano stanje v odvisnosti od temperature difference ( $T - T_{NDT}$ ) so prikazane v diagramu na **sliki 18**. Iz tega diagrama sledi, da so izmerjene vrednosti lomne žilavosti  $K_{IC}$  ( $K_{JC}$ ) skoraj v vseh primerih višje od referenčnih vrednosti  $K_{IR}$ , niso pa tudi nad krivuljo  $K_{IC}$ . Zato smo v diagramu na **sliki 19** prikazali še izmerjene vrednosti  $K_{IC}$ , tako za dobavno kot tudi za starano stanje, v odvisnosti od referenčne temperature ničelne duktilnosti  $RT_{NDT}$ . Iz diagrama  $K_{IR}$  v odvisnosti od ( $T - T_{NDT}$ ) na **sliki 18** torej sledi, da so izmerjene vrednosti lomne žilavosti  $K_{IC}$  ( $K_{JC}$ ) skoraj v vseh primerih višje od referenčnih vrednosti  $K_{IR}$ , ne pa tudi višje od krivulje  $K_{IC}$ . S tem je uporaba referenčne temperature ničelne duktilnosti  $RT_{NDT}$  tudi utemeljena, saj iz diagrama na **sliki 19** lahko ugotovimo, da so z izjemo ene vrednosti za jeklo Č.1204 vse izmerjene vrednosti lomne žilavosti  $K_{IC}$  ( $K_{JC}$ ) nad ustrezno krivuljo  $K_{IC}$ .

## 6 Sklep

Naše raziskave dokazujejo, da je za določevanje nizkotemperaturne meje uporabnosti obravnavanih jekel primernejša referenčna temperatura ničelne duktilnosti, ki jo določamo iz temperaturne odvisnosti udarne žilavosti po Charpyju. Ta metoda je že uveljavljena v nuklearnem inženirstvu.

V takšnem primeru je odvisnost med izmerjenimi vrednostmi  $K_{IC}$  deformacijsko starih jekel ter temperaturno diferenco med temperaturo eksploatacije in referenčno temperaturo ničelne duktilnosti ( $T - RT_{NDT}$ ) v skladu s standardno krivuljo ASME.

Prikazan izračun kritične velikosti notranje napake v plašču reaktorske posode po ASME XI upošteva najnižje mejne vrednosti lomne žilavosti. V primeru, ko odkrijemo večje napake od dopustnih, izračunanih, moramo s preizkusi določiti dejanske lomne žilavosti. Upoštevati moramo tudi, da so zahtevane varnosti  $a_f < 0,1 a_{krit}$  za tlačne posode jedrskih reaktorjev izredno visoke.

Dobljeni rezultati vzbujajo optimizem, saj že z elastično lomnomehansko analizo dobimo uporabno oceno dejanskega vedenja konstrukcije. Z uporabo elastoplastične analize<sup>28,31,32</sup> pa pričakujemo še boljšo oceno.

## 7 Literatura

- <sup>1</sup> W. R. Tyson, Fracture Control- Current Issues, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 22, 1983, 2, 219-224
- <sup>2</sup> S. T. Rolfe and J. M. Barsom, Fracture and Fatigue Control in Structures, Applications of Fracture Mechanics, Prentice Hall, 1977
- <sup>3</sup> W. S. Pellini, 1971 AWS Adams Lecture: Principles of Fracture - Safe Design, *Welding Journal Research Supplement*, Part I.- March 1971, 91S-109S; Part II.- April 1971, 147S-162S
- <sup>4</sup> G. E. Dieter, Mechanical Metallurgy, New York, Mc Graw-Hill, 1986
- <sup>5</sup> V. Gliha, Lomna žilavost - merilo za ocenjevanje kritičnosti planarnih diskontinuitet, *Strojniški vestnik*, 1-2, 1979, 5-11
- <sup>6</sup> BS 5477, Method of Plane Strain Fracture Toughness Testing, British Standards Institution, 1977
- <sup>7</sup> ASTM E 813-88, Standard Test Method for  $J_{IC}$ , a Measure of Fracture Toughness, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 3.1, 1988
- <sup>8</sup> S. T. Rolfe and J. M. Barsom, Fracture and Fatigue Control in Structures, Applications of Fracture Mechanics, Prentice Hall, 1977
- <sup>9</sup> J. M. Barsom, Development of the Aashto Fracture Toughness Requirements for Bridge Steels, 1986
- <sup>10</sup> ASME Code, Section III., Nuclear Power Plant Components, 1992
- <sup>11</sup> ASME Code, Section XI, Article A-4000, Material Properties, 1992
- <sup>12</sup> W. J. Langford, Fracture Control in the Nuclear Power Industry, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 19, 1980, 115-123
- <sup>13</sup> ASTM A-370, Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Product
- <sup>14</sup> Pravilnik o tehničnih normativih za stabilne tlačne posode, *Uradni list*, 38/77, 11/80, 16/83
- <sup>15</sup> K. Hellan, Introduction to Fracture Mechanics, McGraw-Hill Book Company, 1985
- <sup>16</sup> Resolution of the Task A-11 Reactor Vessel Materials Toughness Safety Issue, U. S. Nuclear regulatory commission, NUREG-0744, Vol.2, Rev.1
- <sup>17</sup> I. Rak, Ocena in preprečevanje nastopa nenadnih popustitev zvarnih spojev na konstrukcijah s pomočjo mehanike loma, *Varilna tehnika*, 1-2, 1994, 16-23
- <sup>18</sup> J. Vojvodič Gvardjančič, Pogoji za prehod v krhki lom pri drobnozrnatih mikrolegiranih jeklih, doktorska disertacija, Ljubljana, 1993

- <sup>19</sup> J. Vojvodič Gvardjančič, B. Ule, S. Ažman, Fracture Toughness of Fine Grained Microalloyed Steels at Nil Ductility Temperature, *The 3rd European Conference on Advanced Materials and Processes*, Pariz, C. 364, 1993
- <sup>20</sup> B. Ule, J. Vojvodič Gvardjančič, M. Lovrečič Saražin, The effect of strain aging on the fracture toughness of some structural grade steels in the nil ductility temperature range, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1996
- <sup>21</sup> PVRC Recommendations on Toughness Requirements for Ferritic Materials, PVRC Ad Hoc Group on Toughness Requirements, WRC, Bulletin, 175, avgust 1972
- <sup>22</sup> NB-2330 Test Requirements and Acceptance Standards, NB-2331 Material for Vessels, ASME III., 1983
- <sup>23</sup> ASTM E-185-82, Recommended Practice for Surveillance Tests on Structural Materials in Nuclear Reactors
- <sup>24</sup> W. Oldfield, W. Server, NDTT, RT<sub>NDT</sub> and Fracture Toughness, A Study of Their Interrelationships Using a Large Data Base and Computer Models, ASTM STP 919, 1984, 129-141
- <sup>25</sup> I. Auen Stienstra D., Stochastic Micromechanical Modeling of Cleavage Fracture in the Ductile - Brittle Transition Region, a dissertation, 1990, Texas A & M University, Texas
- <sup>26</sup> Marston, T. U. ed., 1978, Flaw Evaluation Procedures, Background and Application of ASME Section XI, Appendix A, EPRI NP 719-SR, Electric Power Research Institute
- <sup>27</sup> D. Horvat, Analitični postopek določitve kriterija sprejemljivosti planarnih napak v materialu tlačne meje po ASME XI, *Zbornik posvetovanja ORKOM*, 1988, 54-63
- <sup>28</sup> Y. Hagiwara, I. Soya, K. Tanaka, Fracture Assessment of Welded Joints: Wide Plate Test with Welding Misalignments and Relation to Charpy Test, In Fracture Toughness of Weldments MPC-22, American Society of Mechanical Engineers, 1984
- <sup>29</sup> A. K. Richardson, W. L. Server, W. G. Reuter, Adequacy of Estimates and Variability of Fracture- Related Properties for Reactor Pressure Vessel Materials, *Int. J. Pressure Vessels and Piping*, 19, 1985, 299-315
- <sup>30</sup> Y. Tanaka, T. Iwadata, K. Suzuki, Small Specimen Measurements of Dynamic Fracture Toughness of Heavy Section Steels for Nuclear Reactor Pressure Vessels, *Int. J. Pressure Vessels and Piping*, 31, 1988, 221-236
- <sup>31</sup> D. M. Constantinescu, M. Manda, M. O. Stoica, St. Pastrama, A Three-Dimensional Equivalent Domain Integral Evaluation in Fracture Problems, *Proceedings 3rd International Conference on BOUNDARY and FINITE ELEMENT*, May 25-27, Constanza, Romania, Section I, 1995, 93-98
- <sup>32</sup> D. M. Constantinescu, Approximate Analytical Three-Dimensional Stress Field at the Crack Tip in a Thin Elastic Plate, *6th National Sympos. on Experimental Stress Analysis and Material Testing*, September 24-26, Craiova, Romania, 1992, 727-732



# Vpliv procesnih parametrov na polkontinuirno ulivanje

## The Influence of Process Parameters on the Continuous Casting

J. Mencinger<sup>1</sup>, B. Šarler, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Prenos toplote in snovi pri polkontinuirnem ulivanju opazujemo z numerično simulacijo, ki temelji na modelu kontinuumske mešanice. Model vsebuje ohranitvene enačbe za maso, gibalno količino in energijo. Računski postopek je zasnovan na metodi kontrolnih volumnov. Obravnavamo ulivanje ingotov z okroglim profilom, kjer predpostavimo osno simetrijo. V predstavljenem delu preučujemo vpliv hitrosti ulivanja in začetnega hitrostnega profila v kokili na temperaturno in hitrostno polje ingota iz čistega aluminija.*

*Ključne besede: kontinuirno ulivanje, model kontinuumske mešanice, numerične metode*

*Heat and mass transfer in the continuous casting is observed with the numerical simulation based on the continuum mixture model. This model contains the conservation equations for mass, momentum and energy. The control volume based method is used for the calculation. Only round ingots are considered thus axial symmetry is assumed. The influence of the casting speed and the initial velocity profile on the temperature and the velocity field in the ingot of pure aluminium are studied.*

*Key words: continuous casting, continuum mixture model, numerical methods*

### 1 Uvod

Polkontinuirno ulivanje je industrijski postopek, pri katerem talino ulivamo v kokilo brez dna (slika 1). V slednji se talina toliko ohladi, da iz nje 'izteka' s predpisano obliko. Postopek ulivanja določajo naslednji poglavitni procesni parametri: hitrost in temperatura ulivanja, pretok in temperatura hladilne vode, nivo taline v kokili, porazdelitev toka taline pri vstopu v kokilo itd. S spreminjanjem omenjenih parametrov v modelu procesa lahko opazujemo njihov vpliv na postopek ter tako določimo njihove tehnološko dopustne in morda tudi optimalne vrednosti, pri katerih je kvaliteta produkta najboljša. Težavnost fizikalnih meritev in visoki stroški spreminjanja parametrov ulivanja so razlog za izdelavo numerične simulacije postopka, ki omogoča preučevanje procesa z računalnikom.

### 2 Model kontinuumske mešanice

Za obravnavo procesa uporabimo model kontinuumske mešanice<sup>1,2</sup>, kjer definiramo volumska deleža kapljevinske ( $g_l$ ) in trdne faze ( $g_s$ ), tako da v vsaki prostorski točki velja:

$$g_s + g_l = 1 \text{ in } g_l = \begin{cases} 0 & \text{v trdni fazi} \\ 1 & \text{v kapljevinski fazi} \end{cases}$$

Analogno volumskim definiramo tudi masna fazna deleža ( $f_l$  in  $f_s$ ):

$$f_l = g_l \frac{\rho_l}{\rho} \text{ in } f_s = g_s \frac{\rho_s}{\rho}, \quad (1)$$

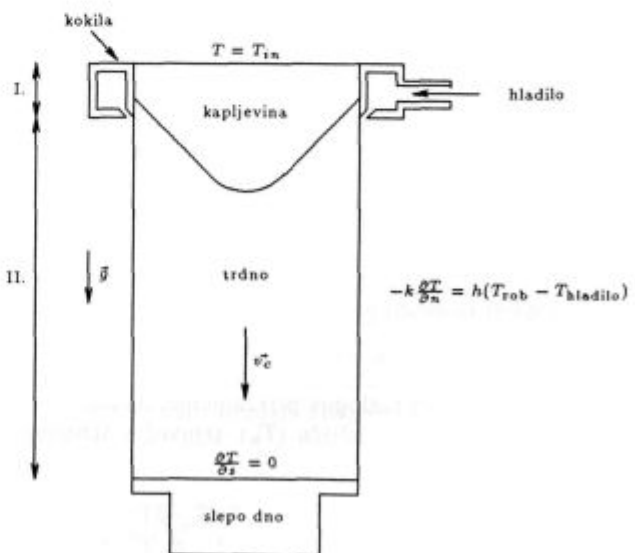
kjer z  $\rho$  označimo gostoto mešanice:

$$\rho = g_s \rho_s + g_l \rho_l.$$

Seštevanje ohranitvenih enačb za posamezno fazo privede do ohranitvenih enačb kontinuumske mešanice. Kontinuitetno enačbo tako zapišemo:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (2)$$

kjer je hitrost mešanice ( $\vec{v}$ ) definirana:



Slika 1: Shematski prikaz polkontinuirnega ulivanja. I.- območje primarnega hlajenja, II.- območje sekundarnega hlajenja  
Figure 1: A schematic explanation of the continuous casting

<sup>1</sup> Jure MENCINGER, dipl.inž.fiz.  
Fakulteta za strojništvo  
Laboratorij za dinamiko fluidov in termodinamiko  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 6

$$\vec{v} = f_s \vec{v}_s + f_l \vec{v}_l$$

Hitrostno polje opisuje ohranitvena enačba za gibalno količino:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + (\vec{v} \cdot \nabla)(\rho \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\eta \frac{\rho}{\rho_l} \nabla \vec{v}) + \rho \vec{g} - \frac{\eta \rho}{K \rho_l} (\vec{v} - \vec{v}_s), \quad (3)$$

kjer  $p$  označuje tlačno polje,  $\eta$  pa viskoznost. V enačbi (3) predstavlja zadnji (Darcy-jev) člen viskozni upor pri pretakanju tekočine skozi porozno snov. Z njim modeliramo medfazno področje, v katerem trdna faza predstavlja porozno matriko. Permeabilnost  $K$  modeliramo z relacijo (Carman-Kozeny):

$$K = K_0 \frac{g_l^3}{1 - g_l^2}$$

V primeru, ko mešanica vsebuje samo kapljevinsko fazo ( $g_l = 1$ ), velja  $K \rightarrow \infty$ ; enačba (3) postane tako običajna Navier-Stokesova.

Za izračun temperaturnega polja ( $T$ ) v ingotu uporabimo enačbo, ki opisuje transport entalpije ( $h$ ):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + (\vec{v} \cdot \nabla)(\rho h) = \nabla \cdot (k \nabla T) - \nabla \cdot [\rho (h_l - h)(\vec{v} - \vec{v}_s)], \quad (4)$$

pri čemer je entalpija mešanice definirana:

$$h = f_s h_s + f_l h_l, \quad h_l = \int_0^T c_l dT + L, \quad h_s = \int_0^T c_s dT, \quad (4)$$

kjer  $L$  označuje specifično talilno toploto. Koeficient toplotne prevodnosti  $k$  je definiran:

$$k = g_s k_s + g_l k_l$$

### 3 Poenostavitve

Privzamemo, da sta gostoti kapljevinske in trdne faze enaki ( $\rho_l = \rho_s = \rho$ ). Iz tega sledi tudi, da je volumski delež enak masnemu ( $f_l = g_l$  in  $f_s = g_s$ ). Temperaturno odvisnost gostote upoštevamo le v vzgonskem členu enačbe (3); uporabimo ti. Boussinesqov približek. Koeficient toplotne prevodnosti in viskoznost obravnavamo temperaturno neodvisno.

V najbolj enostavnem približku, ko vzamemo specifični toploti konstantni in enaki ( $c_l = c_s = c$ ), velja:

$$h = cT + f_l L \quad (5)$$

Zaradi računskih razlogov privzamemo, da fazni prehod ni pri temperaturi tališča ( $T_m$ ), temveč v temperaturnem intervalu širine  $2\delta T$ :

$$f_l(T) = \begin{cases} 0, & T < T_m - \delta T \\ \frac{1}{2}[T - (T_m - \delta T)]/\delta T, & T_m - \delta T < T < T_m + \delta T \\ 1, & T > T_m + \delta T \end{cases} \quad (6)$$

Primerno velikost  $\delta T$  določimo s poskušanjem.

### 4 Robni pogoji

Temperaturi gornjega roba ingota in ulivanja sta enaki. Na spodnjem robu privzamemo, da je normalni odvod temperature na robu enak 0 (Neuman-nov r.p.:  $\frac{\partial T}{\partial n} = 0$ ). Predpostavimo namreč, da je na veliki oddaljenosti od kokile ingot že skoraj ohlajen na temperaturo okolice in da so temperaturni gradienti zelo majhni v primerjavi s tistimi v okolici kokile.

Stranski rob razdelimo na dve področji. Prvo je področje primarnega hlajenja oziroma področje stika med ingotom in kokilo. Tu zapišemo robne pogoje v Robinovi obliki:

$$-k \frac{\partial T}{\partial n} = H(T_{\text{rob}} - T_{\text{hladilo}})$$

Zaradi krčenja ohlajene taline se med kokilo in ingotom pojavi zračna špranja. Posledica tega je znatno zmanjšanje koeficienta toplotne prestopnosti, kar poskusimo opisati z enačbo:

$$H = H_v^l H_n^{1-f_l}$$

kjer sta vrednosti  $H_n$  in  $H_v$  (za obravnavani primer) zapisani v literaturi<sup>3</sup>. Drugo je področje sekundarnega hlajenja. Tu gre za oblivanje ingota s hladilom (vodo). Zaradi še vedno visoke temperature ingota pride na njegovi površini do mehurnega vrenja hladila. Ko temperatura površine ingota ( $T_{\text{rob}}$ ) pade pod temperaturo vrelišča hladila ( $T_r$ ), slednje odvaja toploto predvsem s konvekcijo. Gostoto toplotnega toka ( $j$ ) na stranskem robu ingota, ki ga obliva hladilo, opisuje empirična relacija<sup>4</sup>:

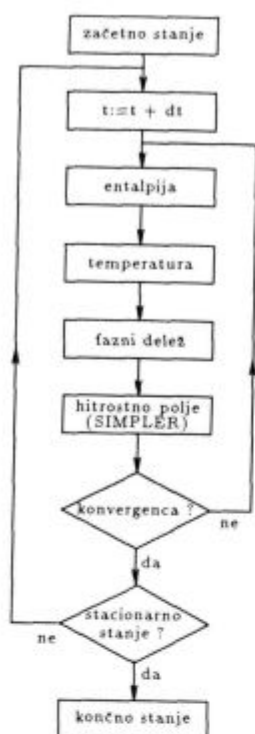
$$j[\text{W/m}^2] = (-1.67 \times 10^5 + 704T) \frac{Q^{\frac{1}{3}}}{\pi D} + 20.8 \max((T_{\text{rob}} - T_r)^3, 0),$$

kjer  $Q(\text{m}^3/\text{s})$  označuje volumski pretok hladila,  $\bar{T}(\text{K})$  povprečno temperaturo roba ingota in hladila ( $\bar{T} = 1/2(T_{\text{rob}} + T_{\text{hladilo}})$ ) in  $D(\text{m})$  presek ingota.

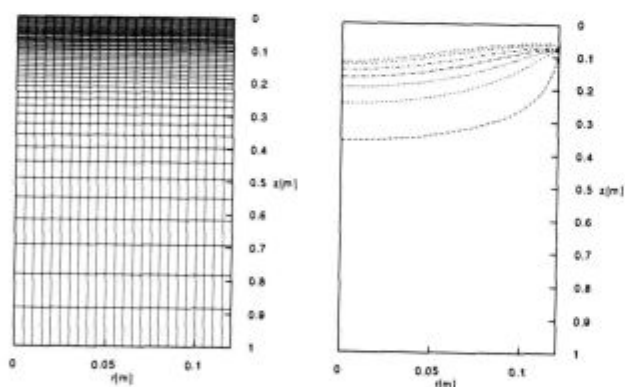
### 5 Računska shema

Model kontinuumske mešanice je primeren za računsko shemo, ker ni potrebno zasledovati položaja medfaznega roba. To omogoča uporabo fiksne računske mreže. Osnova simetrija prevede račun iz treh dimenzij v dve. Ingot razdelimo na pravokotne kontrolne volumne. Uporabimo neenakomerno, v gornjem delu zgoščeno računsko mrežo (slika 3, levo). Pričakujemo, da bodo gradienti polj, ki jih računamo, v gornjem delu ingota občutno večji kot v spodnjem.

Diskretizirane diferencialne enačbe zaradi njihove nelinearnosti rešujemo iteracijsko. Enačbe hitrostnega polja rešujemo s standardno računsko shemo SIMPLER<sup>5</sup>. Diagram poteka izračuna je viden na sliki 2. Računanje ustavimo, ko je relativna sprememba izračunanih polj v časovnem koraku zadosti majhna (v



Slika 2: Diagram poteka računskega postopka  
Figure 2: Flow chart of the calculation procedure



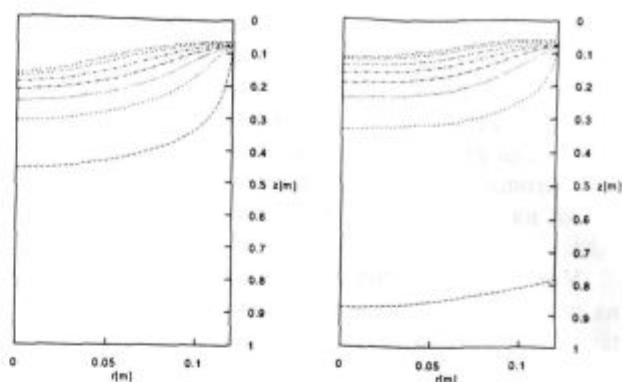
Slika 3: Levo: Računska mreža 24 x 46 elementov. Desno: Temperaturno polje v ingotu pri osnovnih parametrih ulivanja. Izoterme 400(100)900 K, 933 K. Najvišja izoterma prikazuje medfazni rob

Figure 3: Left: Grid with 24 x 46 nodes used for the calculation. Right: Temperature field in ingot for the reference values of parameters. Isotherms at 400(100)900 K, 933 K. The highest isotherm shows the boundary between phases

našem primeru manjša od  $10^{-5}$ ). Privzamemo, da smo tedaj izračunali stacionarno stanje.

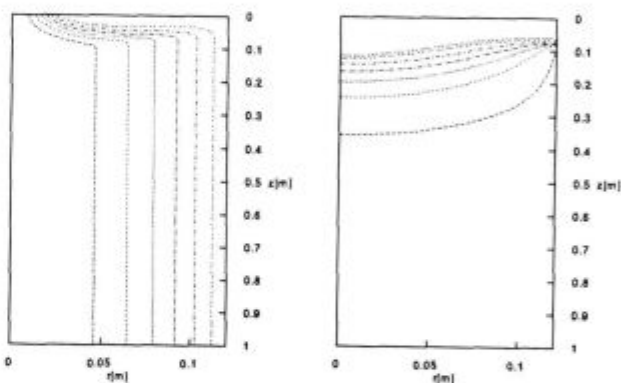
## 6 Rezultati

V prikazanih izračunih opazujemo vpliv spreminjanja hitrosti ulivanja in pretoka hladilne tekočine na ulivanje aluminija (snovne lastnosti:  $\rho = 2,7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $c = 9 \times 10^2 \text{ J/kgK}$ ,  $L = 3,99 \times 10^5 \text{ J/kg}$ ,  $T_m = 933 \text{ K}$ ).



Slika 4: Levo: Temperaturno polje v ingotu pri 1,5-kratni osnovni hitrosti ulivanja. Izoterme 400(100)900 K, 933 K. Desno: Temperaturno polje pri 2-kratnem osnovnem pretoku hladila. Izoterme: 300(100)900 K, 933 K

Figure 4: Temperature field in ingot for 1,5-times higher casting speed. Isotherms at 400(100)900 K, 933 K. Right: Temperature field for two times larger volume flow-rate of the cooling water. Isotherms at 300(100)900 K, 933 K



Slika 5: Levo: Tokovnice v ingotu pri spremenjeni porazdelitvi toka taline v kokilo. Tokovnice  $1,92 \times 10^{-6}$  ( $1,92 \times 10^{-6}$ ),  $1,54 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ . Desno: Temperaturno polje. Izoterme 400(100)900 K, 933 K

Figure 5: Left: Streamlines in ingot for different inflow profile. Streamlines at  $1,92 \times 10^{-6}$  ( $1,92 \times 10^{-6}$ ),  $1,54 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ . Right: Temperature field. Isotherms at 400(100)900 K, 933 K

Uporabljena širina temperaturnega intervala prehoda  $2\delta T$  je 2K, konstanta permeabilnosti  $K_0$  pa  $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ . Prvi izračun je bil izveden pri izbranih 'osnovnih' parametrih: višina kokile 0,08 m, radij kokile 0,12 m, hitrost ulivanja  $2,4 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ , volumski pretok hladila  $5,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$ , vstopna temperatura taline 935 K. Talina v tem primeru vstopa v kokilo enakomerno po celotnem preseku. Izračunano temperaturno polje prikazuje slika 3.

Pri povečani hitrosti ulivanja se izoterme po pričakovanju pomaknejo navzdol, skupaj z njimi pa tudi meja med trdno in kapljevinsko fazo (slika 4, levo). V primeru povečanja pretoka hladilne tekočine se že pojavi izoterma pri 300 K, medfazni rob pa se glede na osnovni izračun ne premakne bistveno (slika 4, desno). Vzrok za to je, da v robnih pogojih za območje primarnega hlajenja pretok hladilne tekočine ne nastopa.

**Slika 5** prikazuje rezultate izračuna v primeru, ko talina vstopa samo skozi sredinski del kokile s polmerom 0,024 m (masni pretok taline je enak kot pri osnovnem izračunu). Primerjava s **sliko 3** pokaže, da sprememba hitrostnega profila pri vstopu v kokilo pri preizkušeni (razmeroma majhni) hitrosti ulivanja nima opaznega vpliva na temperaturno polje in položaj medfaznega roba.

V prikazanih izračunih konvekcija ni opazno vplivala na razmere v ingotu. Pri povišani vstopni temperaturi taline pa to verjetno ne drži.

## 7 Sklep

Pravo vrednost prikazanih rezultatov bi lahko ocenili šele po primerjavi z dejanskimi eksperimenti. Poglavitno težavo predstavlja zapis realnih robnih pogojev. Poleg tega bo v prihodnje model potrebno dopolniti tudi z upoštevanjem enačb za ohranitev snovi. Tedaj bo možno opazovati pojav makrosegregacije, ki znatno vpliva na kvaliteto produkta.

## 8 Zahvala

Avtorja se zahvalujeta MZT in IMPOL, Slovenska Bistrica za podporo v okviru projekta Modeliranje kontinuirnega ulivanja in Modeliranje kontinuirnega ulivanja aluminijevih zlitin.

## 9 Literatura

- <sup>1</sup> W. D. Bennon, F. P. Incropera: A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 30, 1987, 2161-2170
- <sup>2</sup> W. D. Bennon, F. P. Incropera: Numerical analysis of binary solid-liquid phase change using a continuum model, *Numerical Heat Transfer*, 13, 1988, 227-296
- <sup>3</sup> M. Bouchard, P. Trambly (ed.) : Modelling of DC casting of aluminium alloys, production refining, Pergamon press, New York, 1990, 96-110 ; Katgermann, L., Flood, S. C., Langille, A. H.: Modelling of DC casting of aluminium alloys
- <sup>4</sup> D. C. Weckman, P. Niessen: A Numerical Simulation of the D. C. Continuous Casting Process Including Nucleate Boiling Heat Transfer, *Metallurgical Transactions B*, 13B, 1982, 593-602
- <sup>5</sup> S. V. Patankar: Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere, New York, 1980



# Ekspertni sistemi in pravila kalibriranja

## Expert Systems and Calibration Rules

B. Kumer<sup>1</sup>, Valjarna Štore  
R. Turk, OMM - NTF, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*Kalibriranje je postopek, ki temelji na izkustvenem znanju. Izkustveno, to je ekspertno, znanje lahko nova generacija informacijske tehnike uporablja z umetno inteligenco. Na tem področju se med drugim uveljavljajo tudi ekspertni sistemi, katerih naloga je izkoristiti izkustveno znanje v obliki pisanih pravil ter na osnovi le-teh pospešiti, voditi in kontrolirati proces kalibriranja.*

*Ključne besede: toplo valjani profili, kalibriranje, ekspertni sistemi*

*Calibration is a technique based on knowledge of experts. Such knowledge nowadays can be used with help of artificial intelligence. Artificial intelligence is the field where expert systems are used more and more. The main purpose of expert systems is to use written calibration rules and make the process of calibration faster and more controllable.*

*Key words: hot rolled profiles, calibration, expert systems*

### 1 Uvod

Preoblikovanje je znanstvena veda, pri kateri je jasno opaziti pomanjkanje eksaktnih matematičnih modelov. Med preoblikovanjem operiramo z gibanjem velikega števila "elementarnih delcev", ki med plastičnim stanjem tečejo v raznih smereh, vendar pa so med seboj tesno povezani.

Najpogosteje uporabljena oblika preoblikovanja je valjanje, pri katerem poskušamo iz izhodiščnega profila z vrsto prehodov skozi odprtine v valjih dobiti končni profil z želenimi strukturnimi in geometrijskimi lastnostmi.

Določitev zaporednih odprtin (kalibrov) v valjih, skozi katere mora iti obdelovanec, se imenuje kalibriranje.

Kalibriranje zaenkrat ni možno programirati in izvesti le z analitičnimi ali numeričnimi metodami. Posebno pri kalibriranju specialnih, nestandardnih profilov pridejo do izraza dolgoletne izkušnje kalibrerja - eksperta, ki se kažejo v obliki množice priročnih pravil (hevrstik). Računalniški programi, ki so osnovani na izkustvenem znanju kalibrerjev - ekspertov, se imenujejo EKSPERTNI SISTEMI.

### 2 Primerjava klasičnega kalibriranja z ekspertnim sistemom

#### 2.1 Klasično kalibriranje

Klasično kalibriranje predstavlja v valjarnah še vedno osnovo za določevanje kalibrskih vrst. To še posebno velja za valjanje specialnih profilov, ki jih ni mogoče primerjati s standardnimi (kvadratnimi, okroglimi...), pri

kalibriranju le-teh se v veliki meri že uporablja računalniška oprema.

Kalibriranje ni možno izvesti samo z analitičnimi ali numeričnimi metodami. Kalibrer je ekspert, ki si je z dolgotrajno prakso nabral znanje, s katerim izkustveno načrtuje kalibrsko vrsto. Pri vsakem vtiku se profil stopenjsko preoblikuje. Pri tem se palica podaljša, material pa intenzivno teče tudi v prečnih smereh. Znanje o snovnih in oblikovnih lastnostih valjanega materiala, ki odločilno vplivajo na konstrukcijo kalibrske vrste, si kalibrer pridobi na osnovi uspešnih in neuspešnih kalibracij. Vsak kalibrer si zgradi svoj osebni sistem kalibriranja in svojo lastno množico priročnih pravil ali hevrstik. Tudi v tujini prevladuje mnenje, da kalibrer potrebuje za uspešno delo vsaj dvajset let delovnih izkušenj.

Kadar prepozna kalibrer iz pomembnih lastnosti železnega profila podobnost z eno od že realiziranih kalibracij, potem sledi njegovo razmišljanje rutini. Rečemo lahko, da je njegovo razmišljanje vzorčno krmiljeno<sup>1</sup>. Po drugi strani je njegovo ravnanje tudi podobno planiranju: poskuša najprej razviti kalibrsko vrsto v eni smeri. Če gre, nadaljuje, če pa ne, se vrne h kakšni prejšnji točki in skuša od tu naprej razviti vrsto v drugi smeri. **Slika 1** prikazuje splošno smer, ki ji sledi, ko razvija kalibrsko vrsto<sup>1</sup>.

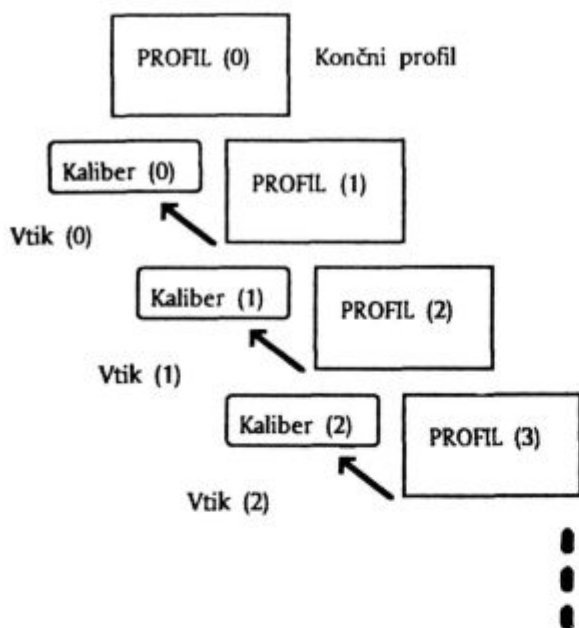
Poglavitni koncept, iz katerih kalibrer izhaja, je interakcija med pojmi:

- profil
- kaliber
- vtik.

Pri tem izhaja iz znanega, vnaprej podanega končnega profila (profil (0)) in stremljeva k še nepoznanemu začetnemu profilu.

Kadar pa se kalibrer sreča s primerom, ki mu je še nepoznan, napreduje bolj korakoma. Pri tem bolj ali manj uporablja pridobljeno praktično znanje, izkušnje in

<sup>1</sup> Boris KUMER, dipl.inž.  
METAL RAVNE, d.o.o., PE Štore - Valjarna  
3220 Štore, Železarska 3



Slika 1: Strategija kalibriranja  
Figure 1: Strategy of calibration

intuicijo. Pri tem se ne opira na teoretično (tehnično) znanje.

Iz tega se vidi, da je kalibriranje področje, ki je primerno za uporabo v ekspertnih sistemih.

## 2.2 Ekspertni sistemi

### 2.2.1 Ekspertni sistemi

Na znanju osnovani sistemi so računalniški programi, ki vsebujejo znanje v simbolični obliki, ločeno od programskega algoritma<sup>1</sup>. To znanje obsega tako imenovano formalno znanje ozke domene, dodatno pa še metaznanje - to so v bistvu strategije in heuristike, ki jih pri reševanju problemov iz te domene navadno uporabljamo. Znanje se nahaja v tako imenovani bazi znanja. Ta in mehanizem sklepanja - to je del sistema, v katerem se iz dejstev in pravil izpeljujejo nova dejstva - sta pri sistemih, ki so osnovani na znanju, strogo ločena. Na ta način se lahko takšen sistem dograjuje od prototipa do končnega sistema. Takšnemu sistemu je navadno dodana še pojasnjevalna komponenta, ki skrbi za to, da je sistem čim bolj transparenten. To je namreč zelo pomembno, kajti ljudje navadno ne zaupajo preveč napravam, katerih delovanje ne razumejo. Na znanju osnovan sistem s takšnimi lastnostmi se imenuje EKSPERTNI SISTEM.

Za izvedbo v obliki ekspertnega sistema so zlasti prikladna področja, pri katerih obstaja ekspertiza iz praktičnega znanja, heuristik in tako dalje - vse to je formalno znanje. Uporaba teoretičnega znanja (imenovanega tudi tehnično) zaenkrat še ni našla široke poti na to področje.

Gradnja ekspertnega sistema je načeloma preprosta. Poiskati je treba prikladno metodo predstavitve znanja in nato znanje kakega resničnega eksperta prenesti v sistem.

Praktična izvedba le-tega pa ni niti preprosta niti hitro izvedljiva.

Glavni dejavniki pri gradnji ekspertnih sistemov so naslednji<sup>1</sup>:

- *ekspert*: pri njem dobimo znanje; presoja tudi, ali je ekspertni sistem uspešen ali ne.
- *uporabnik*: njemu je ekspertni sistem namenjen. Z njim mu skušamo olajšati vsakodnevno delo.
- *inženir znanja*: to je nov profil v informatiki. Eksperti so namreč predvsem dobri delavci - usmerjeni strokovnjaki, nimajo pa sposobnosti oblikovanja informacij za računalniško podprte sisteme. Razpolagajo z zelo raznolikim in neformaliziranim znanjem, ki ga je treba najprej omejiti, formalizirati in zajeti, preden ga lahko vgradimo v bazo znanja. To pa je predvsem dolžnost inženirja znanja. Mora se seznaniti z mnogimi podrobnostmi z ekspertovega področja, seveda pa mora tudi obvladati "jezik" ekspertnih sistemov.

Kljub nekaterim težavam so ekspertni sistemi prvi in najuspešnejši projekt umetne inteligence, ki je leta in leta tavalala v temi med praktičnimi problemi in njihovo realizacijo.

### 2.2.2 Ekspertni sistemi pri preoblikovanju

Poleg standardnih tehničnih problemov, ki se pojavljajo pri razvoju ekspertnih sistemov (gradnja ekspertnega sistema, predstavitev znanja...), pride pri kalibriranju še posebno do izraza problem predstavitve oziroma opisovanja oblike profila ali kalibra<sup>1</sup>.

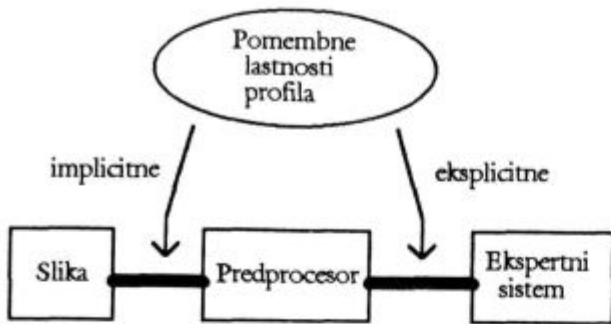
Pri kalibriranju dela kalibrer stalno s slikami profilov oziroma kalibrov. Le-te razume, to pomeni, da jih zna v vsakem trenutku točno kvalitativno in kvantitativno opisati. Temu pravimo v umetni inteligenci razumevanje slike<sup>1</sup>. Obstajata vsaj dve možnosti, kako realizirati razumevanje slike v računalniku<sup>1</sup>:

- (a) z *dopolnitvijo običajnih tehnik razpoznavanja vzorcev* (posredovanje slike kot zaporedja ničel in enic)
- (b) z *repertoarjem možnih lastnosti*, skupaj z metodo, ki bi jo lahko imenovali *razpoznavanje z generiranjem*; ta metoda se v zadnjem času čedalje bolj uveljavlja.

Naloga, ki bi jo moral ekspertni sistem za kalibriranje najprej rešiti, bi bilo torej spoznanje že znane oblike, ali pa izoliranje tistih elementov oblike, ki imajo največji vpliv na razvijajočo kalibrsko vrsto. *Razumevanje je v tem primeru vsekakor ciljno usmerjena aktivnost*, cilj pa je iskanje značilnosti elementov oblike. Ali so to ukrivljenosti, izbokline, vdrtine, preseki, ekscentričnosti sami, ali v kakršni koli kombinaciji - tega seveda ne moremo vedeti vnaprej.

Iz strokovne literature je možno razbrati, da obstaja veliko pravil, ki narekujejo postopek kalibriranja. Pravo vsebino pravil pa lahko določimo seveda šele po intenzivnem in ponavadi dolgotrajnem sodelovanju s pravim ekspertom.

Rezultati takšnega sodelovanja se kažejo v<sup>1</sup>:



Slika 2: Zgradba ekspertnega sistema za kalibriranje  
Figure 2: Scheme of expert system for calibration

- (a) razločevanju pomembnih in nepomembnih lastnosti profila
- (b) zmanjševanju številčnosti elementov, ki določajo obliko profila in
- (c) oblikovanju pravil in strategij postopka kalibriranja.

Slika 2 prikazuje potrebno strukturo ekspertnega sistema za kalibriranje. Slika končnega profila obdela predprocesor, ki izloči iz nje pomembne lastnosti; tako nastali kvalitativen in kvantitativen opis profila predstavlja vhodno informacijo v pravi ekspertni sistem<sup>1</sup>.

### 3 Oblikovanje pravil kalibriranja

V prejšnjem poglavju je bilo ugotovljeno, da je eden od bistvenih pogojev za uspešno delovanje ekspertnega sistema oblikovanje pravil postopka kalibriranja. Vir znanja pri oblikovanju pravil sta strokovna literatura in predvsem ekspert - kalibrer.

Obstaja več konceptov sistematizacije pravil kalibriranja, mi pa smo se odločili za koncept, katerega bistvo je, da celoten postopek izvaljanja profila od gredice do končnega profila razdeli na tri faze:

- faza, v kateri damo profilu grobo obliko
- faza, v kateri obliko postopno približujemo zahtevani obliki
- faza, v kateri zagotovimo končno obliko in dimenzije.

Tej delitvi primerno so tudi pravila kalibriranja razdeljena na štiri odgovarjajoče skupine, ki naj se imenujejo:

- I. Splošna pravila kalibriranja
- II. Pravila za pripravljalni del kalibrske vrste
- III. Pravila za srednji del kalibrske vrste
- IV. Pravila za končni del kalibrske vrste.

Znotraj teh skupin pa so pravila razdeljena še v tri podskupine, in sicer:

- A. Pravila o deformaciji in toku materiala med preoblikovanjem
- B. Pravila o projektiranju kalibrov in valjev
- C. Pravila o valjarski armaturi.

Hipotetičen princip kalibriranja v primeru takšne razdelitve pravil je prikazan na sliki 3, vendar pa kalibriranje v praksi ni tako idealno. Med svojim delom kalibrer večkrat zaide v slepo ulico in se mora vračati na začetno točko. Namen pravil kalibriranja in na njih osnovanega ekspertnega sistema pa je ravno v tem, da fazo kalibriranja časovno pospešijo, kalibrerju pa olajšajo, poenostavijo in vodijo delo. Trenutno število zbranih pravil je 103<sup>6</sup>, podana pa so v obliki kratkih zaključenih povedi (stavkov). Kjer je bilo lažje, so pravila podana v tabelarni ali slikovni obliki. Če pogledamo zasedenost posameznih skupin pravil kalibriranja, ugotovimo, da je najbolj zasedena skupina I. V tej so splošna pravila kalibriranja, ki so v pomoč pri konstruiranju celotne kalibrske vrste. To je tudi razumljivo, saj so pravila, ki so predstavljena oziroma "skrita" v strokovni literaturi, podana v zelo splošni obliki in ponavadi izhajajo iz čisto teoretičnih osnov (na primer pravilo o tečenju materiala z mest z manjšo hitrostjo na mesta z večjo hitrostjo ali pa pravilo o maksimalni možni redukciji).



Slika 3: Princip uporabe pravil kalibriranja  
Figure 3: Principle of using calibration rules

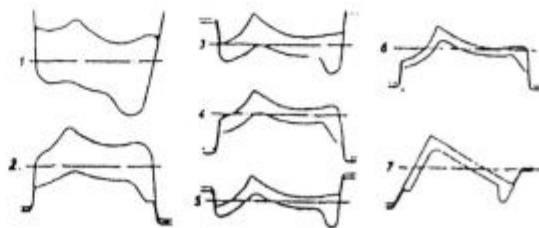
Manjše je število pravil v skupinah II, III in IV. Ta se nanašajo na posamezne dele kalibrske vrste. Manjše število teh pravil je normalno, saj te skupine zajemajo že bolj specializirana področja kalibrerjevega praktičnega znanja. Natančna razmejitev pravil, ki sodijo v skupine II, III ali IV je seveda skrajno težavna, vendar se lahko zadovoljimo z grobo delitvijo, po kateri zajema skupina II pravila za konstruiranje prvih dveh (treh) kalibrov, skupina IV pa pravila za konstruiranje predkončnega in končnega kalibra. Skupina III zadeva vse druge vmesne kalibre ali situacije.

Natančna razmejitev pravil, ki sodijo v skupine II, III ali IV je seveda skrajno težavna, vendar se lahko zadovoljimo z grobo delitvijo, po kateri zajema skupina II pravila za konstruiranje prvih dveh (treh) kalibrov, skupina IV pa pravila za konstruiranje predkončnega in končnega kalibra. Skupina III zadeva vse druge vmesne kalibre ali situacije.

Natančna razmejitev pravil, ki sodijo v skupine II, III ali IV je seveda skrajno težavna, vendar se lahko zadovoljimo z grobo delitvijo, po kateri zajema skupina II pravila za konstruiranje prvih dveh (treh) kalibrov, skupina IV pa pravila za konstruiranje predkončnega in končnega kalibra. Skupina III zadeva vse druge vmesne kalibre ali situacije.

### 4 Aplikacije pravil na izdelkih

V nadaljevanju bomo skušali določena pravila iz podskupin A in B (pravila o deformaciji in toku materiala ter pravila o projektiranju kalibrov) uporabiti pri konkretnem profilu. Kalibrska vrsta za ta profil je bila v preteklosti že razvita in tudi uspešno realizirana v praksi.



Slika 4: Kalibrska vrsta za kotnik 153 x 89 z izboklino  
Figure 4: Calibration for angle 153 x 89 with a bulb

Zanimivo bo videti, ali je možno "naša" pravila kalibriranja "videti" tudi v pričujoči kalibrski vrsti.

#### 4.1 Raznokraki kotnik z izboklino

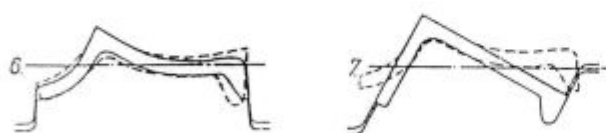
Ogledali si bomo raznokraki kotnik 153 x 89 z detajlom (izboklino) na koncu daljšega kraka<sup>5</sup> (slika 4). Pri razvijanju kalibrske vrste so si kalibrerji sicer lahko pomagali s standardnimi kalibrskimi vrstami za raznokrake kotnike, vendar pa so morali upoštevati tudi specifičnosti, ki jih pogojuje izboklina oziroma detajl na koncu kraka.

Predpostavljamo lahko, da pri konstruiranju te kalibrske vrste velja večina splošnih pravil kalibriranja iz skupine I (splošna pravila kalibriranja).

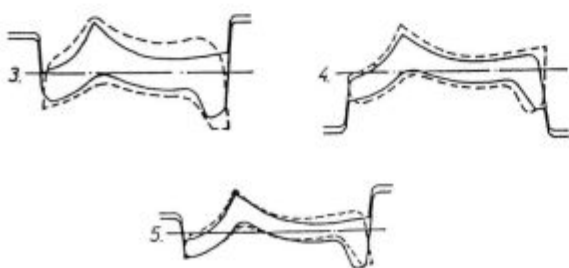
V kakšni meri lahko uporabimo pravila iz skupin II, III in IV, pa kaže analiza posameznih delov kalibrske vrste.

##### (1) Končni in predkončni kaliber (slika 5):

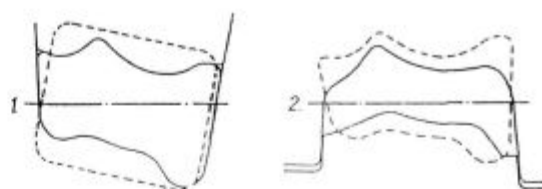
- višinska in bočna redukcija sta v obeh kalibrskih minimalni (IV.A3, IV.A4)
- neenakomerna redukcija po širini obeh kalibrov je zanemarljiva (IV.A5)
- pozicija končnega kalibra je takšna, da sta oba končna dela kalibra približno v isti višini (IV.B1)
- detajl na desni strani profila je v končnem kalibru obdelan v zaprtem delu (IV.B4)
- oster vogal na stičišču krakov je zagotovljen z nekoliko izrazitejšo višinsko redukcijo na tem delu kalibra (IV.B3) - profil je brez izrazitih stranskih ploskev, zato ni krčilnega kalibra (IV.B6)
- pozicija predkončnega kalibra je takšna, da v odnosu na končni kaliber zagotavlja izmenično obdelavo posameznih delov profila - v ta namen sta kraka primerno zvita (I.A17 - pravilo sicer izhaja iz



Slika 5: Končni (7.) in predkončni (6.) kaliber  
Figure 5: Final (7.) and prefinal (6.) caliber



Slika 6: Srednji del kalibrske vrste  
Figure 6: Middle part of calibration



Slika 7: Pripravljalni del kalibrske vrste  
Figure 7: Preparing calibers

skupine I, vendar odločilno vpliva na položaj predkončnega kalibra)

- predpostavimo lahko, da na valjih ogrodja, na katerem sta nameščena oba kalibra, ni podpritiska ali nadpritiska (IV.B8).

##### (2) Srednji del kalibrske vrste (slika 6):

- srednji koeficient podaljšanja raste od (pred)končnega kalibra proti začetnemu (III.A3; pravilo lahko preverimo le vizualno)
- deformacija po širini kalibra je v tem delu kalibrske vrste kar se da enakomerna (III.A4)
- krčilnih kalibrov ni (III.B4)
- nagib stranic se večja proti začetnemu kalibru (III.B5)
- predpostavimo lahko, da pritisk na valjih, na katerih se nahajajo kalibri, ne presega vrednosti 1%.

##### (3) Pripravljalni del kalibrske vrste (slika 7):

- redukcije (višinske ali bočne) so v pripravljalnem delu kalibrske vrste največje (II.A6, II.A7, II.A8)
- v prvih dveh (treh) kalibrskih je opravljen večji del neenakomerne deformacije po širini profila (II.A9)
- kalibri so konstruirani tako, da neenakomerno deformacijo izvedemo v razprtem položaju (II.B1)
- nagib stranic na drugem kalibru je maksimalen - okoli 50% ali celo več (II.B4)
- vhodni profil je ploščat in je nagnjen na desno stran - tako lažje zapolnimo spodnji desni kritični vogal v prvem kalibru in zagotovimo dovolj materiala za kasnejšo končno obdelavo tega dela profila (II.A5).

## 5 Komentar in sklepi

Strokovna literatura in diskusije z eksperti nam povedo, da obstaja velika množica pravil, ki narekujejo postopek kalibriranja. Do sedaj so bila ta pravila zavestno ali podzavestno oblikovana le v glavah kalibrerjev-ekspertov. Le-ti so na podlagi dolgoletnih izkušenj do potankosti obvladovali postopke kalibriranja profilov bolj ali manj zapletenih oblik.

Zbrana pravila smo skušali čim bolj enostavno oblikovati in sistematizirati. Pri tem smo se morali odločiti med dvema konceptoma sistematizacije pravil. Prvi narekuje delitev pravil glede na skupine profilov s karakterističnimi lastnostmi, ki najbolj vplivajo na razvoj kalibrske vrste. Brez delovnih izkušenj, le s strokovno lite-

raturu, pa je lastnosti profilov težko opredeljevati kot bolj ali manj pomembne, zato je tudi profile težko smiselno razdeliti na skupine, kar pa je prvi pogoj za uporabo omenjenega koncepta. Zato smo se odločili za drug koncept in pravila kalibriranja razdelili glede na posamezne faze procesa valjanja profila. Ob takem konceptu je bila literatura v večjo pomoč, lažje pa je bilo tudi opredeliti področja, ki jih posamezna skupina pravil zajema. Tako smo pravila glede na fazo valjanja razdelili na štiri glavne skupine (Splošna pravila kalibriranja, Pravila za pripravljalni del kalibrirske vrste, Pravila za srednji del kalibrirske vrste in Pravila za končni del kalibrirske vrste) glede na področje kalibriranja, ki ga zajemajo, pa še na tri podskupine (Pravila o deformaciji in toku materiala med preoblikovanjem, Pravila o projektiranju kalibrov in valjev ter Pravila o valjarski armaturi).

Velika večina vseh zbranih pravil je uporabnih pri kalibriranju vseh vrst profilov (94 pravil), manj pa je specializiranih pravil, ki se uporabljajo le pri kalibriranju npr. tračnic (2 pravili) ali profilov I (7 pravil). Skupno število vseh pravil in njihovo razmerje bi bilo v primeru sodelovanja kalibrerja - eksperta povsem drugačno, saj bi le-ta lahko posredoval številna specializirana pravila, ki jih je izoblikoval v svoji dolgoletni poklicni karieri.

Uporabnost zbranih pravil smo preverili še pri konkretnem profilu (raznokraki kotnik z izboklino). Pri tem ni šlo toliko za natančne preračune kalibrov, ampak bolj

za osnovne principe razvijanja kalibrskih vrst. Ugotovimo lahko, da je bila kalibrska vrsta za izbrani profil konstruirana z najmanj polovico od 103. zbranih pravil.

Težava, ki se zaradi neformaliziranega znanja kalibrerjev-ekspertov tudi pojavlja, pa je prenos znanja na prihodnje generacije kalibrerjev. Današnji trenutek v slovenskih valjarnah je namreč tak, da starejši kalibrerji odhajajo, znanje pa z njimi. Zato bi bila izgradnja ekspertnega sistema v naših pogojih tudi enkratna priložnost, da se zajeto znanje posreduje novi generaciji slovenskih kalibrerjev in jim omogoči kvalitetnejše delo.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> R. Turk, P. Bradač, M. Terčelj, I. Čretnik, F. Kaučič, I. Končan: Gradnja informacijskega sistema za izračun kalibrskih vrst, *Interno poročilo, Univerza v Ljubljani, FNT, VTO Montanistika*, Ljubljana, 1988
- <sup>2</sup> M. Čaušević: Obrada metala valjanjem, Veselin Masleša, Sarajevo, 1983
- <sup>3</sup> F. Kösters: Kalibrieren von schweren Profilen, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1971
- <sup>4</sup> J. Vojkovsky, J. Veščičik, A. Velsovsky: Priručka kalibréra ve válcovné profilu, SNTL, Praga, 1968
- <sup>5</sup> R. E. Beynon: Roll Design and Mill Layout, Association of Iron & Steel Engineers, Pittsburgh, 1956
- <sup>6</sup> B. Kumer: Oblikovanje pravil kalibriranja za ekspertne sisteme, *Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, FNT, VTO Montanistika*, Ljubljana, 1994



# Strženske žice za reparaturno vzdrževanje

## Flux-Cored Wires for Maintenance by Repair Welding

R. Kejžar<sup>1</sup>, ZRMK Ljubljana

M. Ogrizek, GRADIS - Strojno prometna operativa Ljubljana

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

*V industriji se vsakodnevno srečujemo z obrabo in lomi najrazličnejših strojnih delov in orodij. S hitro zamenjavo poškodovanih delov delno ublažimo škodo zaradi izpada proizvodnje. Ekonomsko najprimerneje pa je, da poškodovane strojne elemente obnovimo. Razvite tehnike in tehnologije varjenja in navarjanja omogočajo sprotno popraviljanje poškodovanih ali obrabljenih elementov strojev in naprav tako kakovostno, da ima obnovljeni del celo boljše mehanske in tribološke lastnosti ter je pogosto vzdržljivejši od novega. Popraviljanje z varjenjem in navarjanjem je večinoma najgospodarnejši način vzdrževanja v industriji. Za reparaturno vzdrževanje so posebno perspektivne strženske žice. So univerzalen dodajni material. Izdelamo jih lahko praktično za vse namene varjenja in navarjanja v industriji. Združujejo prednosti ročno obločnega varjenja z oplaščenimi elektrodami s prednostmi polavtomatskih in avtomatskih postopkov varjenja v zaščitnih medijih. Varjenje in navarjanje s strženskimi žicami je zato zanesljivo in produktivno, zvari in navari pa so zelo kvalitetni. Gospodarnejša izdelava in podaljševanje dobe trajanja strojnim elementom, napravam in delovnim sredstvom mora postati naša prvenstvena razvojna usmeritev.*

*Ključne besede: strženske žice, legiranje navara preko stržena - postopek MIG/MAG, strženske žice iz cevi in iz traku, kvaliteta in produktivnost navarjanja, obnavljanje obrabljenih strojnih delov z navarjanjem - vzdrževanje z navarjanjem*

*In industrial plants, wear and fracture of various machine parts and tools is a daily routine. Damage caused by stoppages on the production line can partly be diminished by a quick exchange of the parts damaged. The most cost-effective way is, however, to renovate the machine parts damaged. Welding and surfacing technologies already developed permit a prompt repair of damaged or worn-out machine elements on such a high-quality level that a part renovated may even have better mechanical and tribological properties and be often more wear-resistant than a new one. Repair carried out by welding and surfacing is in most cases the most cost-effective way of maintenance in industrial plants. For maintenance by repair welding, flux-cored wires seem to have very good prospects. They are a universal filler material. They can be manufactured for any welding and surfacing task in industrial plants. They combine advantages of manual arc welding with covered electrodes and of semiautomatic and automatic welding processes in shielding media. Welding and surfacing with flux-cored wires is, therefore, reliable and productive while welds and surfacings are of high quality. A more cost-effective manufacture and extension of life of machine elements, apparatuses and means of production should become our priority in development.*

*Key words: flux-cored wires, alloying of the surfacing by the core - MIG/MAG process, flux-cored wires in the form of a strip or a tube, quality and productivity in surfacing, renovation of worn-out machine parts by surfacing - maintenance by surfacing*

### 1 Prednosti strženskih žic

Strženske žice združujejo prednosti ročno obločnega varjenja z oplaščenimi elektrodami s prednostmi polavtomatskih in avtomatskih postopkov varjenja z golimi žicami v zaščitnih medijih (plinih ter pod žilindro in praškom).

Polnitev ima pri strženskih žicah iste naloge kot obloga pri oplaščenih elektrodah<sup>1-4</sup>:

- pomaga vzdrževati električni oblok (vsebuje komponente, ki izboljšajo ionizacijo obloka)
- sodeluje pri oblikovanju vara (varilna žilindra tudi prepreči zlivanje kopeli vara po varjencu) ter
- uravnava potek metalurških reakcij med varjenjem (s komponentami v polnitvi dezoksidiramo in legiramo var ter ščitimo raztaljeno kovino pred oksidacijo).

Varjenje s strženskimi žicami je zato zanesljivo, zvari pa so zelo kvalitetni. Ker dovajamo električni tok na žico pri varjenju s strženskimi žicami enako kot pri varjenju z masivnimi žicami, je varjenje s strženskimi žicami zelo produktivno (glej sliko 1) ter ga lahko razmeroma enostavno avtomatiziramo.

Naše in tuje raziskave so pokazale, da so strženske žice univerzalen, zelo zanimiv in perspektiven dodajni material. Izdelamo jih lahko praktično za vse namene varjenja in navarjanja v industriji<sup>4-9</sup>.

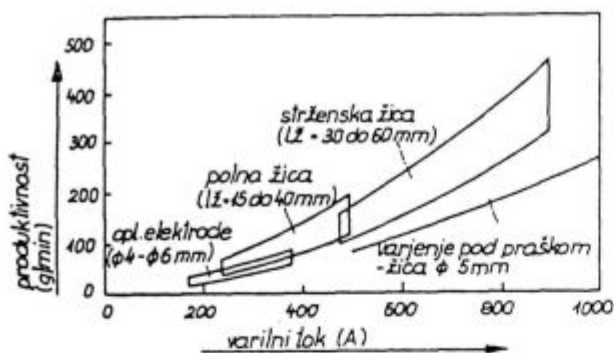
### 2 Boj proti obrabi z navarjanjem

#### 2.1 Strženske žice za navarjanje

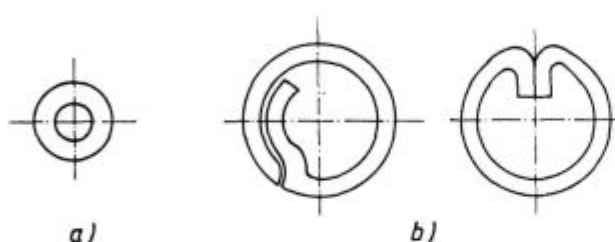
V industriji se vsakodnevno srečujemo z obrabo. Posledica je ogromna gospodarska škoda zaradi propadanja najrazličnejših delovnih sredstev, elementov strojev in naprav ter procesne opreme. Povečujejo jo pa še izpadi proizvodnje.

S hitro zamenjavo poškodovanih strojnih elementov lahko delno ublažimo škodo zaradi obrabe. Nemogoče oziroma predrago pa bi bilo, da bi imeli vse strojne dele, ki so izpostavljeni obrabi, stalno na zalogi. Znatno ceneje je, če obrabljene strojne elemente obnavljamo z navarjanjem. Razvite tehnike in tehnologije navarjanja omogočajo popraviljanje poškodovanih delov strojev in naprav tako kakovostno, da ima obnovljeni del celo boljše mehanske in tribološke lastnosti ter je vzdržljivejši od novega. Vse pogosteje se v industriji uveljavlja praksa, da obrabno obremenjene površine in robove novih strojnih delov, naprav in orodij oplemenitimo z

<sup>1</sup> Prof.dr. Rajko KEJŽAR, dipl.inž.kem.  
Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij  
1000 Ljubljana, Dimičeva 12



Slika 1: Vpliv varilnega toka na produktivnost pri obločnih postopkih varjenja  
 Figure 1: Influence of welding current on productivity in arc welding processes



Slika 2: Videz presekov strženskih žic: a) strženska žica iz cevi, b) strženski žici iz traku (najpogostejša načina zvijanja traku v žico)  
 Figure 2: Appearance of cross-sections of flux-cored wires: a) flux-cored wire made from a tube, b) flux-cored wire made from a strip (the two most frequent ways of folding a strip into a wire)

navarjanjem. Še bolj gospodarno pa je, če jih izdelamo iz cenejših žilavih jekel z navarjanjem obrabno odpornih prevlek<sup>10-19</sup>.

Za reparaturno vzdrževanje so posebno perspektivne strženske žice. Če z njimi varimo po postopku MIG/MAG, geometrija strojnih elementov skoraj ne vpliva na izvedbo popravila. Prednosti varjenja s strženskimi žicami pred varjenjem z masivnimi žicami po postopku MIG/MAG pa so še naslednje:

- večja produktivnost
- manjša nagnjenost k poroznosti varov (kvalitetnejši vari) in
- manj intenzivno uvarjanje v osnovo, kar je velika prednost, posebno pri navarjanju močno legiranih nanosov na konstrukcijska jekla.

Poznamo dve vrsti strženskih žic (slika 2).

Strženske žice iz cevi lahko izdelamo praktično povsem z enakimi dimenzijami kot iz masivne žice - do

φ 1,2 (1,0) mm. Njihova aplikacija na obstoječih varilnih strojih je tudi povsem enakovredna masivni žici. Nasprotno pa so strženske žice, izdelane iz traku, zelo občutljive pri pogonu na varilnih strojih zaradi nevarnosti odpiranja. Izdelava tankih dimenzij (pod φ 2,4 mm) in pobakritev je pri strženskih žicah iz traku problematična. Ker pa omogočajo skoraj neomejene možnosti legiranja, so posebno perspektivne za navarjanja ekstremno legiranih obrabno odpornih nanosov<sup>7-9,20,21</sup>.

Proizvajalci dodatnih materialov ponujajo v svojih katalogih že zelo pester izbor strženskih žic za navarjanje. Glede na sestavo navarov (po skupinah zlitin, DIN 8555) smo nekaj najbolj zanimivih strženskih žic za navarjanje obrabno odpornih prevlek zbrali v tabeli 1.

Iz table 1 je razvidno, da so obrabno odporni navari zelo močno legirani. Le čisti navari prvih treh strženskih žic vsebujejo manj kot 20% legiranih elementov. Ker legiramo navar pri navarjanju s strženskimi žicami po postopku MIG/MAG praktično samo preko stržena, je izdelava strženskih žic iz cevi omejena na strženske žice za navarjanje manj legiranih navarov. Strženske žice za navarjanje močneje legiranih navarov pa so izdelane iz traku.

Pri uvajanju navarjanja s strženskimi žicami v reparaturno vzdrževanje smo imeli s stržensko žico FILTUB DUR 16 (FIPROM, Jesenice), ki ustreza žici z oznako FC-DUR 600 (tabela 1), zelo lepe uspehe.

## 2.2 Praktični primeri reparaturnega vzdrževanja z navarjanjem s strženskimi žicami

### a) Navarjanje lopatic in strgal mešalnikov

Obrabljene robove lopatic in strgal v protitočnem mešalniku lahko navarjamo z oplaščenimi elektrodami ročno obločno ali s strženskimi žicami polavtomatsko po postopku MIG/MAG (slika 3).

### b) Navarjanje žlice nakladača

Tudi obrabljene robove in drsne ploskve žlice nakladača lahko obnovimo in zaščitimo pred obrabo z ročno obločnim navarjanjem z oplaščenimi elektrodami ali polavtomatsko po postopku MIG/MAG s strženskimi žicami. Ker so dolžine navarov in količina obrabno odpornega materiala, ki ga moramo navariti pri obnavljanju žlice nakladača, velike, je polavtomatsko navarjanje s strženskimi žicami nesporno znatno primernejše od

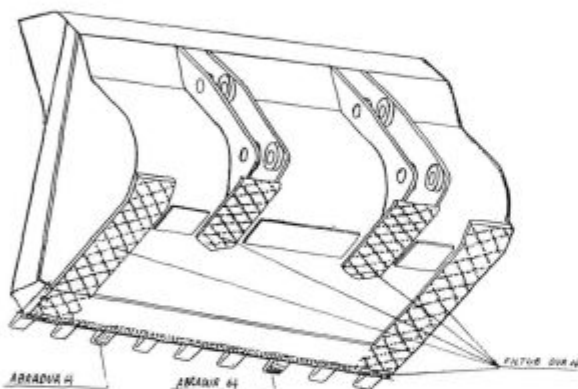
Tabela 1: Kemična sestava in koeficient obrabe za enoslojne in večslojne navare z izbranimi strženskimi žicami<sup>22,23</sup>

Oznaka strženske žice (22)	Sk. zlitine (DIN 8555)	Kemična sestava čistega navara (%)								Koef. obr. (%)	
		C	Si	Mn	Cr	W	Mo	Ti	Nb	1. sloj	3. sloj
FC-DUR Mn 14	7	1,0	0,5	14,0	3,5	-	-	-	-	-	-
FC-DUR 600	3(4)	0,5	0,9	1,6	6,0	1,5	1,5	-	-	50	35
FC-DUR 56 TC	6(21)	2,0	0,3	1,5	7,0	-	1,5	5,0	-	7	2
FC-DUR 58	10(21)	4,5	0,8	1,0	28,0	-	-	-	-	5	0,5
FC-DUR 59	10(21)	5,0	0,5	0,7	23,0	-	-	-	7,0	0,5	0,3
FC-DUR 64	10(21)	5,5	0,7	0,8	23,0	2,0	7,0	-	7,0	0,3	0,25





**Slika 3:** Videz navarjenih robov lopatic in strgala (spodaj)  
**Figure 3:** Appearance of surfaced blade edges and scraper edges (below)



**Slika 4:** Skica navarjenih delov žlice nakladača  
**Figure 4:** Sketch of surfaced parts of a loader shovel

ročno obločnega navarjanja z oplasčenimi elektrodami (slika 1).

Pri praktičnem obnavljanju žlice nakladača VOLVO 4600 smo ugotovili, da je varjenje s stržensko žico FILTUB DUR 16 ( $\phi$  1,6 mm) v zaščiti CO<sub>2</sub> (postopek MAG) približno 5-krat hitrejše od varjenja z ustreznimi oplasčenimi elektrodami (E DUR 600, ABRADUR 64 -  $\phi$  5 mm). Obnovljeni robovi in z navarjanjem protio-brabno zaščitene drsne plošče (slika 4) so tudi pri praktični uporabi žlice pokazali dobro obrabno odpornost. Praktični preizkus je še v teku, vendar že dosedanja opazovanja nakazujejo, da bi bilo primerno obrabno obremenjene robove in drsne plošče tudi pri novih žlicah nakladačev oplemenititi z navarjanjem.

### 3 Sklep

Za reparaturno vzdrževanje je zelo perspektivno navarjanje obremenjenih robov in površin. Posebno polavtomatsko navarjanje s strženskimi žicami daje zelo

vzpodbudne rezultate. Če z njimi varimo v zaščiti plinov (postopek MIG/MAG), geometrija strojnih elementov skoraj ne vpliva na izvedbo popravila.

Strženske žice so univerzalen dodajni material. Združujejo prednosti ročno obločnega varjenja z oplasčenimi elektrodami s prednostmi polavtomatskih in avtomatskih postopkov v zaščitnih medijih. Varjenje in navarjanje z njimi je zato zanesljivo in produktivno, zvari in navari pa so zelo kvalitetni.

Pri uvajanju navarjanja s strženskimi žicami v reparaturno vzdrževanje smo imeli s stržensko žico FILTUB DUR 16 (SŽ-ŽJ, FIPROM Jesenice) zelo lepe uspehe. Obnavljanje obrabljenih robov in zaščita drsnih površin žlice nakladača je potekala približno petkrat hitreje s stržensko žico po postopku MAG, kot z oplasčenimi elektrodami ročno obločno. Praktično ugotavljanje kvalitete navarov še ni končano, vendar je že iz dosedanjih opazovanj obnovljenih robov in oplemenitenih drsnih površin razvidna zelo dobra obrabna odpornost navarov (po 345 obratovalnih urah na navarjeni žlici še ni opaziti sledi obrabe).

### 4 Literatura

- <sup>1</sup> O. Morigaki, T. Matsumoto, Y. Takemoto: Development of basic type flux cored wire for high current CO<sub>2</sub> arc welding. *IIW Doc. XII-B-181-75*
- <sup>2</sup> D. Lončar: Stanje i tendencije razvoja zavarivanja punjenim žicama u SSSR-u. *Zavarivanje*, 1975, 2, 58-62
- <sup>3</sup> F. Matsuda, M. Ushio, T. Tsuji, T. Mizuta: Arc characteristics and metal transfer of flux-cored electrode in GMA welding. *Transactions of JWRI*, 9, 1980, 1, 39-46
- <sup>4</sup> R. Kejžar: Desoxydationsvorgänge in der Schweissnaht beim Schweißen mit Fülldrähten. *DVS Berichte*, 42, 1976, 247-264 Deoxidation processes by welding with cored wires. *IIW Doc. 212-365-76*
- <sup>5</sup> I. K. Pohodnja, V. N. Šlepakov: State of flux-cored wire-production in the USSR. *IIW Doc. XII-B-274-79*
- <sup>6</sup> B. E. Paton, N. M. Voropaj: Aktivne elektrode žice za mehanizirano elektroločno zavarivanje. *Zbornik referatov "Dodatni materijali za zavarivanje"*, Sarajevo 1983, 141-146
- <sup>7</sup> R. Kejžar: Razvoj dodajnih materialov v obliki strženskih žic (strženske žice - univerzalen dodajni material za varjenje, navarjanje, spajkanje in nabrizgavanje). *Varilna tehnika*, 33, 1984, 4, 104-108
- <sup>8</sup> G. Rihar: Razvoj strženskih žic za navarjanje. *Varilna tehnika*, 34, 1985, 4, 95-97
- <sup>9</sup> J. Tušek: Predlog razvrstitve strženskih žic. *Varilna tehnika*, 43, 1994, 4, 107-113
- <sup>10</sup> N. Vukelić: Reparaturno obnavljanje istrošenih in polomljenih strojnih elemenata. *Zbornik referatov "OMO 81"*, Split 1981, 327-342
- <sup>11</sup> Weld Surfacing and Hardfacing. The Welding Institute Abington, 1980
- <sup>12</sup> H. Uetz: Abrasion und Erosion. Carl Hanser Verlag München Wien, 1986
- <sup>13</sup> R. Kejžar: Razvoj varilnih postopkov obnavljanja in oplemenitenja površin. *Strojniški vestnik - Tribologija*, 31, 1985, 7-8, 179-183
- <sup>14</sup> R. Kejžar: Applicability of building-up processes to manufacture and restoration of tools. *Proceedings of the international conference on the joining of materials, JOM-4*, Helsingor 1989, 26-36
- <sup>15</sup> R. Kejžar: Produktivno navarjanje orodij. *Strojniški vestnik - Tribologija*, 36, 1990, 10-12, 217-220
- <sup>16</sup> R. Kejžar: Navarjanje močno legiranih nanosov na konstrukcijska jekla. *Varilna tehnika*, 41, 1992, 4, 96-101
- <sup>17</sup> R. Kejžar: Platiranje konstrukcijskih jekel z navarjanjem. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 28, 1994, 1-2, 95-100
- <sup>18</sup> R. Kejžar: Produktivno navarjanje obrabno odpornih prevlek. *Gradbeni vestnik*, 43, 1994, 6-8, 181-185

<sup>19</sup> R. Kejžar: Wear-resistance of built-up claddings. *Proceedings of the international conference on the joining of materials, JOM-7*, Helsinki 1995, 261-272

<sup>20</sup> J. Begeš: Strženske žice - nov dodajni material za polavtomatsko varjenje. *Varilna tehnika*, 34, 1985, 2, 35-39

<sup>21</sup> I. Lakota: Strženske žice nov proizvod Železarne Jesenice. *Varilna tehnika*, 42, 1993, 2, 45-51

<sup>22</sup> Dodajni materiali za varjenje. Katalog Železarne Jesenice, 1991

<sup>23</sup> Fülldräthe für die Auftragschweissung. Soudometal/Interweld

# Navarjanje posebnih Ni-zlitin na konstrukcijsko jeklo

## Surfacing of Special Ni-Based Alloys on a Structural Steel

R. Kejžar<sup>1</sup>, ZRMK, Ljubljana

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

Pri navarjanju močno legiranih nanosov ter zlitin na osnovi Ni in Co na nelegirana in malolegirana konstrukcijska jekla moramo zagotoviti čim manjše taljenje osnovnega materiala. To omogočajo postopki navarjanja z majhnim vnosom energije (TIG), ki pa niso zmogljivi. Pri zmogljivejših postopkih znižujemo uvarjanje (taljenje osnovnega materiala) z dodajanjem kovin v elektrodo oblogo (ročno obločno varjanje) oz. v varilni prašek (varjenje EPP). Tudi navarjanje s trakom in večžično elektrodo zelo ugodno vpliva na zmanjšanje uvarjanja v osnovno. Zaradi taljenja osnove pa posebnih Ni-zlitin z omejeno vsebnostjo železa (max. 5% Fe) nikakor ne moremo navarjati na konstrukcijsko jeklo enoplastno. V teh primerih je zaradi ekonomike priporočljivo navarjati vmesne plasti. Namesto dvo - ali tri plastnega navarjanja drage Ni-zlitine z legiranimi oplaščenimi elektrodami ali večžično Ni-elektrodo pod legiranimi aglomeriranimi praški je bolj gospodarno, da na konstrukcijsko jeklo navarimo najprej cenejšo plast niklja ter šele na vmesno plast drago, posebno Ni-zlitino.

**Ključne besede:** navarjanje, debelo oplaščene visokozmogljive elektrode, močno legirani aglomerirani varilni praški, posebne Ni-zlitine, navarjanje z večžično Ni-elektrodo, vmesne in vrhne plasti

When surfacing high-alloyed claddings and nickel and copper based alloys on unalloyed and low-alloy structural steels, care should be taken that melting of the parent metal is as low as possible. This is permitted by surfacing with low energy input (TIG), which, however, is not productive. With more productive processes, penetration, i.e. melting of the parent metal, is reduced by metal addition into the electrode cover (manual arc welding) and into the welding flux (submerged arc welding) respectively. Also surfacing with strip electrode and multiple-wire electrode has a very good influence on reduction of penetration into the parent metal. Owing to melting of the parent metal, special Ni-based alloys with limited iron content (max. 5% Fe) can in no way be surfaced on a structural steel in one layer. In this case it is recommended, because of cost-effectiveness, to surface intermediate layers. Instead of two-layer or three-layer surfacing of the expensive Ni-alloy with alloyed covered electrodes or submerged arc surfacing with multiple-wire electrode and with alloyed agglomerated fluxes, it is more cost-effective to surface, on a structural steel, first an intermediate layer of a cheaper Ni-layer and only then an intermediate layer of the special, expensive Ni-based alloy.

**Key words:** surfacing, thick-coated high-production electrodes, high-alloyed welding fluxes, special Ni-based alloys, surfacing with multiple-wire Ni-electrode, intermediate and upper layers

### 1 Izbira postopkov navarjanja

Postopki navarjanja omogočajo, da izdelamo iz posebnih korozijsko ali obrabno odpornih jekel in zlitin le tiste obremenjene ploskve in robove, ki se med obratovanjem obrabljajo zaradi kemičnih, mehanskih in toplotnih obremenitev. Ker je delež navara v primerjavi s celotno napravo, strojnim elementom ali orodjem večinoma zelo majhen (pod 10%), je ekonomično, da navarjamo izbrane ter najustreznejše in najkvalitetnejše nanose korozijsko in obrabno odpornih zlitin<sup>1-5</sup>.

Pri navarjanju močno legiranih nanosov ter zlitin na osnovi Ni in Co na nelegirana in malolegirana konstrukcijska jekla moramo zagotoviti čim manjše taljenje osnovnega materiala (**slika 1**).

Majhno uvarjanje (taljenje osnovnega materiala) omogočajo postopki z majhnim vnosom energije, npr. postopek TIG. Hiba teh postopkov pa je nizka produktivnost (**tabela 1**). Pri zmogljivejših postopkih znižujemo taljenje osnove (% uvara) z dodajanjem kovin v elektrodo oblogo oz. v varilni prašek.

**Tabela 1:** Produktivnost izbranih postopkov navarjanja

Postopek navarjanja	TIG	RO	MIG	EPP
Produktivnost (kg/h)	0,3-1,0	0,5-2,5	1,5-6,0	3,0-20,0

Posebno zahtevno je navarjanje Ni-zlitin z omejeno vsebnostjo železa (npr.: max. 5% Fe) na konstrukcijska jekla. Ta navarjanja so vedno večplastna. Zaradi ekonomike je priporočljivo navarjati po postopkih, za katere je značilno majhno taljenje osnovnega materiala (nizek % uvara) ter na konstrukcijsko jeklo navariti najprej plast niklja in šele na vmesno plast drago, posebno Ni-zlitino<sup>6</sup>.

### 2 Dodajni materiali

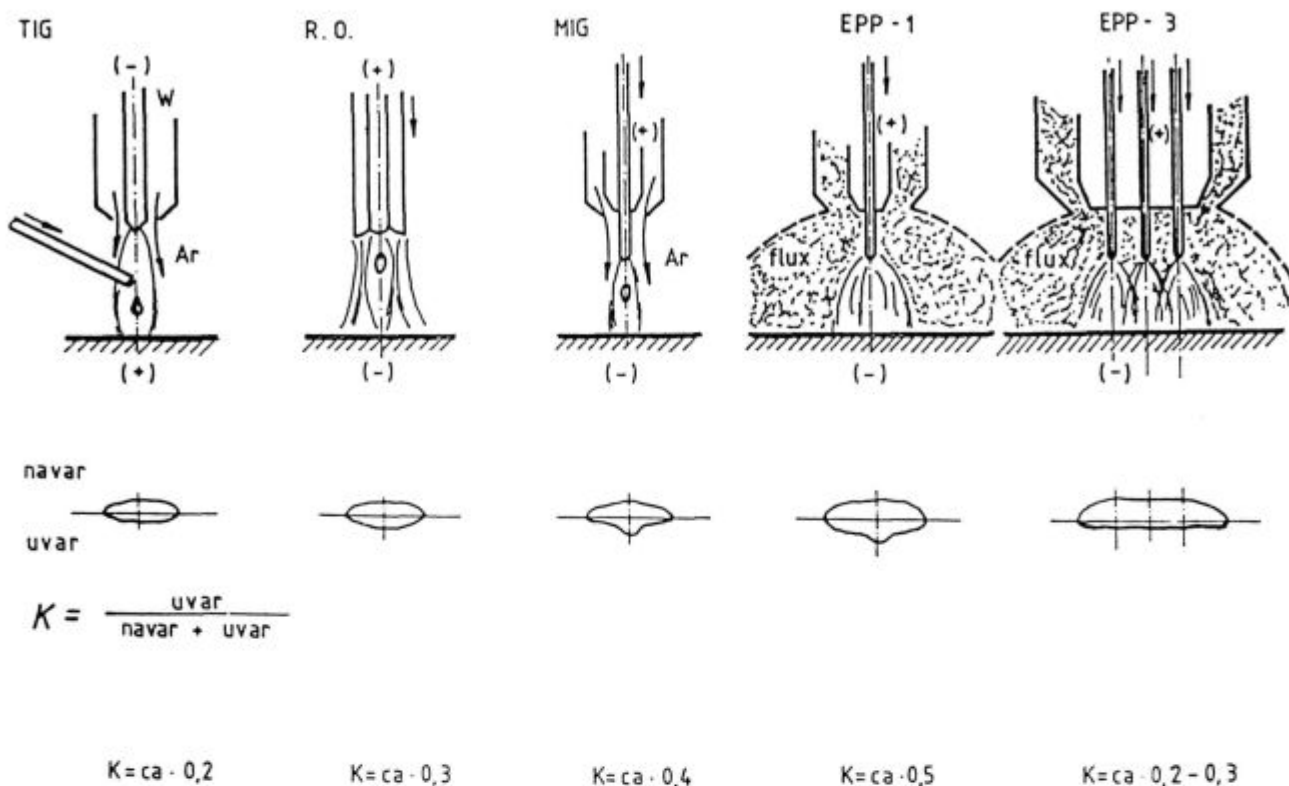
#### 2.1 Navarjanje po postopku TIG

Kot dodajni material za navarjanje Ni in Ni-zlitin po postopku TIG lahko uporabimo žice iz čistega niklja (Nikelin) in žice iz izbranih Ni-zlitin (Ravnin 4 in Nimonic C. 263; Železarna Ravne - **tabela 2**).

**Tabela 2:** Kemična sestava izbranih žic iz Ni in Ni-zlitin<sup>7-9</sup>

Dodajni material (TIG-post.)	C (%)	Cr (%)	Co (%)	Mo (%)	Ti (%)	Al (%)	Ni (%)	Ostalo (%)
Nikelin	-	-	-	-	-	-	ca.99	ca.1%Fe
Ravnin 4	0,1	19	-	-	-	-	ca.78	ca.1%Fe in 1%Mn
Nimonic C.263	0,06	20	20	5,8	2,2	0,5	ca.50	ca.1% Fe

<sup>1</sup> Prof.dr. Rajko KEJŽAR, dipl.inž.kem.  
Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij  
1000 Ljubljana, Dimičeva 12



Slika 1: Taljenje osnovnega materiala pri izbranih obločnih postopkih navarjanja  
Figure 1: Fusion of the parent metal in arc surfacing processes selected

Pri navarjanju Ni in Ni-zlitin na konstrukcijsko jeklo po postopku TIG moramo upoštevati prekrivanje varkov (slika 2).

Zaradi prekrivanja varkov je večvarkovni enoplastni nanos nehomogen in bolj legiran kot prvi varek (tabela 3).

Tabela 3: Kemična sestava večvarkovnega enoplastnega nanosa niklja na konstrukcijsko jeklo

Varek (postopek TIG)	-prvi	-drugi	-tretji	-četrti	-deveti	-deseti
%uvara (talj.osnove)	20	13,6	13,1	13,0	13,0	13,0
% Fe	20,6	14,3	13,8	13,8	13,8	13,8
% Ni	79,2	85,5	86,0	86,1	86,1	86,1

Sestavo varkov pri 50%-nem prekrivanju izračunamo po enačbi 1:

$$\% Me_n = (1-K) \cdot \% Me_{ev} + 0,4 K \cdot \% Me_{n-1} + 0,6 \cdot K \cdot \% Me_{OM}$$

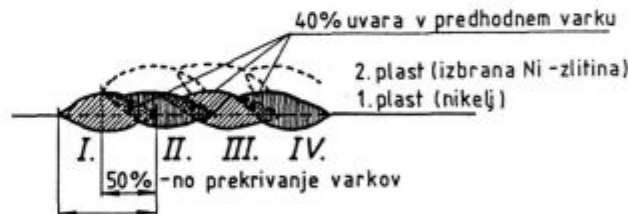
Legenda oznak:

$\% Me_{ev}$ ,  $\% Me_{OM}$ ,  $\% Me_n$  in  $\% Me_{n-1}$  - odstotni delež izbranega elementa v čistem varu, osnovnem materialu ter varkih "n" in "n-1".

K - koeficient mešanja

n - varek (-prvi, -drugi ... -deseti)

Da zagotovimo kar najboljšo homogenost celotnega nanosa, je priporočljivo navarjati drugo plast tako, da prvi varek navarimo na zadnji varek prve plasti (tabela 4).



Slika 2: Shema navarjanja ploskve po postopku TIG (uvar = 20%)  
Figure 2: Scheme of TIG surfacing of a surface (penetration = 20%)

Tabela 4: Kemična sestava druge plasti večvarkovnega nanosa niklja na konstrukcijsko jeklo

Varek (postopek TIG)	-prvi	-drugi	-tretji	-četrti	-deveti	-deseti
% Fe	3,6	2,7	2,7	2,7	2,7	3,5
% Ni	96,4	97,2	97,3	97,3	97,2	96,5

Če priporočila ne upoštevamo, bo druga plast večvarkovnega nanosa znatno bolj nehomogena (tabela 5).

Tabela 5: Kemična sestava druge plasti večvarkovnega nanosa niklja na konstrukcijsko jeklo

Varek (postopek TIG)	-prvi	-drugi	-tretji	-četrti	-deveti	-deseti
% Fe	4,9	2,9	2,7	2,7	2,7	2,7
% Ni	95,0	97,1	97,3	97,3	97,3	97,3

Iz **tabele 5** (neugoden razpored varkov) je razvidno, da pri navarjanju Ni in Ni-zlitin na konstrukcijsko jeklo po postopku TIG zadostuje že dvoplastno navarjanje, da vsebnost železa v vrhni plasti ne preseže 5 %.

## 2.2 Navarjanje z oplášenimi elektrodami

Za ročno obločno navarjanje Ni in Ni-zlitin na konstrukcijsko jeklo sta zanimivi elektrodi Superfonte Ni (Železarna Jesenice) in Fox SACA (Böhler). Elektroda Superfonte Ni je tanko oplášena, v elektrodni oblogi so poleg mineralnih komponent le dodatki za dezoksidacijo vara. Nasprotno pa je elektroda Fox SACA debelo oplášena z visoko vsebnostjo kovin za legiranje navara v elektrodni oblogi, kar zelo poveča izkoristek varjenja ( $\eta$ ) ter zaradi hlajenja kopeli vara znižuje taljenje osnovnega materiala (**tabela 6**).

**Tabela 6:** Osnovni podatki in kemični sestavi čistih varov za elektrodi Superfonte Ni in Fox SACA<sup>10,11</sup>

Elektroda	$\eta$ (%)	uvar (%)	C (%)	Cr (%)	Mo (%)	W (%)	Ni (%)	Ostalo
Superfonte Ni	98	40	-	-	-	-	ca.98	ca.1%Fe in 1%Mn
Fox SACA	180	22	0,06	17	17	5	ca.55	<5%Fe (ca.3%Fe)

Prekrivanje varkov tudi pri ročno obločnem navarjanju Ni in Ni-zlitin na jeklo pomembno vpliva na kemično sestavo in s tem tudi lastnosti zgornje plasti navara (**tabela 7 in 8**).

**Tabela 7:** Kemična sestava prve, druge in tretje plasti večvarkovnega nanosa niklja na konstrukcijsko jeklo

Varek (Superfonte Ni)	-					
	-prvi	-drugi	-tretji	-četrti	-deseti	-prvi*
prva plast						
% Fe	40,2	30,8	29,3	29,0	29,0	40,2
% Ni	58,8	68,2	69,7	70,0	70,0	58,8
druga plast						
% Fe	12,2	9,5	9,1	9,0	11,8	16,7
% Ni	86,8	89,5	89,9	90,0	87,2	82,3
tretja plast						
% Fe	5,3	3,7	3,4	3,3	4,1	7,3
% Ni	93,7	95,3	95,6	95,7	94,9	91,7

\* prvi varki pri najbolj neugodnem vrstnem redu navarjanja

Zaradi intenzivnega taljenja osnovnega materiala (% uvara) elektroda Superfonte Ni ni primerna za navarjanje niklja na konstrukcijsko jeklo. Vsaj triplastno navarjanje je potrebno, da bo vsebnost železa v zgornji navarjeni plasti pod 5% (**Tabela 7**). Za navarjanje Ni-zlitin na konstrukcijsko jeklo je znatno primernejša debelo oplášena močno legirana elektroda Fox SACA. Z njo že z dvoplastnim navarjanjem (pod pogojem, da je vsebnost železa v čistem varu pod 3%) zagotovimo zelo nizke vsebnosti železa v vrhni plasti (**Tabela 8** - izračun za 3%-no vsebnost Fe v čistem varu).

**Tabela 8:** Kemična sestava prve in druge plasti večvarkovnega nanosa posebne Ni-zlitine na konstrukcijsko jeklo

Varek (Fox SACA)	-					
	-prvi	-drugi	-tretji	-četrti	-deseti	-prvi*
prva plast						
% Fe	24,1	17,5	17,0	16,9	16,9	24,1
% Cr	13,3	14,4	14,5	14,5	14,5	13,3
% Mo	13,3	14,4	14,5	14,5	14,5	13,3
% W	3,9	4,2	4,3	4,3	4,3	3,9
% Ni	42,9	46,7	47,0	47,0	47,0	42,9
druga plast						
% Fe	6,1	5,1	5,0	5,0	6,0	7,6
% Cr	16,5	16,6	16,6	16,6	16,5	16,2
% Mo	16,5	16,6	16,6	16,6	16,5	16,2
% W	4,8	4,9	4,9	4,9	4,8	4,8
% Ni	53,2	53,8	53,8	53,8	53,3	52,3

\* prvi varki pri najbolj neugodnem vrstnem redu navarjanja

## 2.3 Navarjanje pod močno legiranimi praški

Za platiranje večjih površin in navarjanje daljših navarov posebnih Ni-zlitin na nelegirana in malo legirana konstrukcijska in cenena orodna jekla je zelo perspektivno navarjanje pod močno legiranimi aglomeriranimi praški. Posebno vzpodbudni so rezultati navarjanja pod legiranimi praški z večžično elektrodo<sup>6,12-15</sup>.

Za navarjanje Ni in Ni-zlitin na konstrukcijsko jeklo lahko uporabimo žice iz čistega niklja in izbranih Ni-zlitin (Nikelin, Ravnin 4, Nimonic C. 263 ... **tabela 2**). Izdelali pa smo tudi posebna legirana aglomerirana praška za navarjanje vmesnih slojev niklja (SM-Ni 200) in vrhne plasti posebne Ni-zlitine (SM-Ni Mo) na jeklo. Kemični sestavi čistega vara, za navarjanja s kombinacijami žica/prašek: Nikelin/SM-Ni 200 in Ravnin 4/SM-Ni Mo, sta podani v **tabeli 9**.

**Tabela 9:** Osnovni podatki in kemični sestavi čistih varov za navarjanje z večkratno elektrodo ( $\phi$  2 mm) pod legiranim aglomeriranim praškom (I = 200 A/žico, U = 40 V)

Varilni prašek	Varilna žica	$\eta$ (%)	uvar (%)	C (%)	Cr (%)	Mo (%)	W (%)	Ni (%)	Fe (%)
SM-Ni 200	Nikelin	200	20	pod0,1	-	-	-	ca.98	ca.1
SM-Ni Mo	Ravnin 4	220	20	pod0,1	18	18	5	ca.55	ca.1



**Slika 3:** Shema navarjanja ploskev z večžično elektrodo pod legiranimi aglomeriranimi praški  
**Figure 3:** Scheme of submerged arc surfacing of a surface with multiple-wire electrode and with alloyed agglomerated fluxes

Prekrivanje varkov je pri navarjanjih z večžično elektrodo nepomembno za kemično sestavo večvarkovno navarjenih nanosov. Tako izdelane prevleke so zato kemično homogene in zelo kvalitetne (slika 3 in tabela 10).

**Tabela 10:** Kemična sestava prvega in drugega večvarkovnega nanosa niklja (prva plast) in posebne Ni-zlitine (druga plast) na konstrukcijsko jeklo po postopku navarjanja z večkratno elektrodo (3 žice,  $\phi$  2 mm) pod legiranimi aglomeriranim praškom (I = 200 A/žico, U = 40 V)

Varek	-prvi	-drugi	-tretji	-četrti	-deseti	-prvi*
prva plast(Nikelin/SM-Ni 200)						
Fe	20,6	19,0	19,0	19,0	19,0	20,6
Ni	78,4	80,0	80,0	80,0	80,0	78,4
druga plast(Ravnin 4/SM-Ni Mo)						
Fe	4,6	4,3	4,3	4,3	4,6	4,9
Cr	14,4	14,7	14,7	14,7	14,7	14,4
Mo	14,4	14,7	14,7	14,7	14,7	14,4
W	4,0	4,1	4,1	4,1	4,1	4,0
Ni	60,0	59,6	59,6	59,6	59,3	59,7

\* prvi varki pri najbolj neugodnem vrstnem redu navarjanja

Sestavo varkov pri 10%-nem prekrivanju izračunamo po enačbi 2:

$$\%Me_n = (1-K)\%Me_{ev} + 0,1 \cdot K \cdot \%Me_{n-1} + 0,9 \cdot K \cdot \%Me_{OM}$$

Pri opisanem navarjanju z večkratno elektrodo pod močno legiranimi praški (tabela 10) zadostuje že dvoplastno navarjanje, da v zgornji navarjeni plasti vsebnost železa ne bo presegala zahtevane vrednosti (max. 5% Fe). Z navarjanjem cenejše plasti niklja na konstrukcijsko jeklo (navarjanje vmesne plasti) znatno zmanjšamo porabo dragih kovin (Mo, W ...) in istočasno zagotovimo tudi njihovo maksimalno izrabo, saj so dragi legirni elementi samo v zgornji navarjeni plasti, ki je kemično zelo homogena (tabela 10).

### 3 Sklep

Posebne Ni-zlitine lahko navarjamo na nelegirana in malolegirana konstrukcijska ter cenena orodna jekla po različnih varilnih postopkih. Navarjanje po postopku TIG je enostavno in kvalitetno, toda nemogoče. Primerno je le za manjša popravila. Nekoliko bolj zmožno je ročno obločno navarjanje. Z elektrodo Fox SACA dobimo zelo kvalitetne nanose. Za ekonomično navarjanje Ni-zlitin na konstrukcijska jekla pa bi morali

namesto elektorde Superfonte Ni razviti novo debelo opláščeno visokozmogljivo elektrodo za navarjanje vmesnih plasti. Za platiranje večjih površin in navarjanje daljših nanosov posebnih Ni-zlitin pa je posebno primerno avtomatsko navarjanje z večžično elektrodo (Nikelin, Ravnin 4 ...) pod visokozmogljivimi in močno legiranimi aglomeriranimi praški (SM-Ni 200, SM-Ni Mo...).

Hiba avtomatskega navarjanja z večžično elektrodo pod praškom so omejitve, vezane na geometrijo strojnih delov in naprav. Omenjeno težavo lahko premostimo s polavtomatskim navarjanjem s strženskimi žicami na Ni - osnovi po postopku MIG/MAG (primer: Soudometal/Interweld - strženska žica "C 95-0"; lit. 16).

### 4 Literatura

- R. Kejžar: Platiranje konstrukcijskih jekel z navarjanjem. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 28, 1994, 1-2, 95-100
- R. Kejžar: Navarjanje močno legiranih nanosov na konstrukcijska jekla. *Varična tehnika*, 41, 1992, 4, 96-101
- A. Diebold: Verschleiss- und Korrosionsminderung. *Schweisstechnik*, 32, 1978, 7, 129-133
- R. Kejžar: Izdelava in obnavljanje orodij z navarjanjem. *Zbornik seminarja "Materiali in sodobna izdelava"*, Ljubljana 1991, 117-136
- R. Kejžar: Hardfacing by Submerged Arc Welding. *Proceedings of the 2nd International Conference on Tooling "Neue Werkstoffe und Verfahren für Werkzeuge"*, Bochum 1989, 301-314
- R. Kejžar: Submerged Arc Surfacing with Multiple - Wire Electrode and Alloyed Agglomerated Fluxes. *Proceedings of the International Conference on the Joining of Materials, JOM 4*, Helsingor 1989, 273-279
- F. Grešnovnik: Razvojne tendence Železarne Ravne na področju proizvodnje materiala. *Zbornik savjetovanja o sadašnji i budućoj proizvodnji specialnih slitina u Željezari Ravne*, Kotlje 1989, 10 strani
- D. Dobi: Superlegure na bazi niklja. *Zbornik savjetovanja o sadašnji i budućoj proizvodnji specialnih slitina u Željezari Ravne*, Kotlje 1989, 40 strani
- S. Petovar: Tehnološke posebnosti izrade specialnih slitina. *Zbornik savjetovanja o sadašnji i budućoj proizvodnji specialnih slitina u Željezari Ravne*, Kotlje 1989, 10 strani
- Dodajni materiali za varjenje. *Katalog Železarne Jesenice 1991*
- Böhler Sweisszusatzwerkstoffe für Werkzeugstähle (s. 25)
- R. Kejžar: One-Layer Submerged Arc Surfacing of High-Alloyed Claddings with Single and Multiple Electrodes and with Alloyed Agglomerated Powders. *Proceedings of the International Conference on the Joining of Materials, JOM 6*, Helsingor 1993, 455-463
- R. Kejžar: Legirani aglomerirani praški za posebna navarjanja. *Rudarsko-metalurški zbornik*, 38, 1991, 2, 275-290
- R. Kejžar: Alloying Processes in Submerged Arc Surfacing with Alloyed Agglomerated Fluxes. *IIW Doc. 212-844-93*
- R. Kejžar: Some Results Referring to Alloying of Submerged Arc Surfacing in Multiple Electrode Welding. *IIW Doc. 212-813-92*
- Fülldrähte für die Auftragschweissung. *Soudometal/Interweld (s. 33)*

# Izdelava rezilnih robov orodij z navarjanjem

## Production of Cutting Edges by Surfacing

R. Kejžar<sup>1</sup>, ZRMK Ljubljana

L. Kosec, NTF - Oddelek za materiale in metalurgijo, Ljubljana

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

Prihodnost izdelave orodij je v oplemenitvenju delovnih površin in robov. Postopki navarjanja omogočajo izdelavo obremenjenih delov orodja (n.pr.: rezilnih robov) iz posebnih jekel in zlitin izbrane sestave glede na mehanske in toplotne obremenitve med obratovanjem. Rezilne robove je priporočljivo navarjati po postopkih z majhnim vnosom energije (n.pr.: TIG in ročno obločno). Pri produktivnejših postopkih nastopijo poleg razredčenja navara zaradi intenzivnega taljenja osnove še težave zaradi velike taline navara. Problem rešimo tako, da iztekanje taline omejimo s Cu-kokilo. Pri uporabi Cu-kokile pri navarjanju rezilnih robov dobimo lepo oblikovane navare. Stroški za mehansko obdelavo nožev po navarjanju so zato manjši. Navarjanje rezilnih robov z uporabo Cu-kokile je ekonomičnejše tudi zaradi manjše porabe dragih dodatnih materialov.

**Ključne besede:** orodna jekla, rezilna orodja, navarjanje robov s Cu-kokilo, ročno obločno, TIG, MIG/MAG in EPP-navarjanje; oplaščene elektrode, legirani aglomerirani praški in strženske zice

*Tool manufacture has a future in refining of working surfaces and edges. Surfacing processes permit manufacture of tool parts subject to strain, e.g. cutting edges, from special steels and alloys having a composition selected with regard to mechanical and thermal strains during service. It is recommended to surface cutting edges by processes with low heat input, e.g. TIG welding, manual arc welding. In more productive surfacing processes, namely, not only the surfacing gets diluted due to a large molten pool of the parent metal, but we also come up a difficulty due to a large molten pool. The problem can be solved by restricting the outflow of the molten pool by a copper mould. When using a copper mould in surfacing of cutting edges, nicely shaped surfacings are obtained. Cost of mechanical treatment of knives after surfacing is consequently lower. Surfacing of cutting edges with copper mould is more economic also due to lower consumption of expensive filler materials.*

**Key words:** tool steels, cutting tools; surfacing of edges with copper mould; manual arc surfacing, TIG surfacing, MIG/MAG surfacing, submerged arc surfacing; covered electrodes, alloyed agglomerated fluxes and flux-cored wires

### 1 Splošno o varjenju in navarjanju orodnih jekel

Orodna jekla so pogojno variva. Zaradi višje vsebnosti ogljika in legiranih elementov (Cr, Mo, V, W...) so zelo občutljiva za temperaturne spremembe, ki jih povzročimo z varjenjem in navarjanjem. Pri tem je posebno pomembna hitrost ohlajanja, ki je največja neposredno pod varom oz. navarom. Pri prehitrem ohlajanju lahko pride do nastanka neželenih kalilnih mikrostruktur, visokih notranjih napetosti in razpok. S predgrevanjem orodja, pravilno izbiro postopka in nadzorovanim ohlajanjem po navarjanju lahko preprečimo nastanek škodljivih mikrostrukturnih sprememb v navaru in njegovi okolici - toplotno vplivanem področju<sup>1-4</sup>.

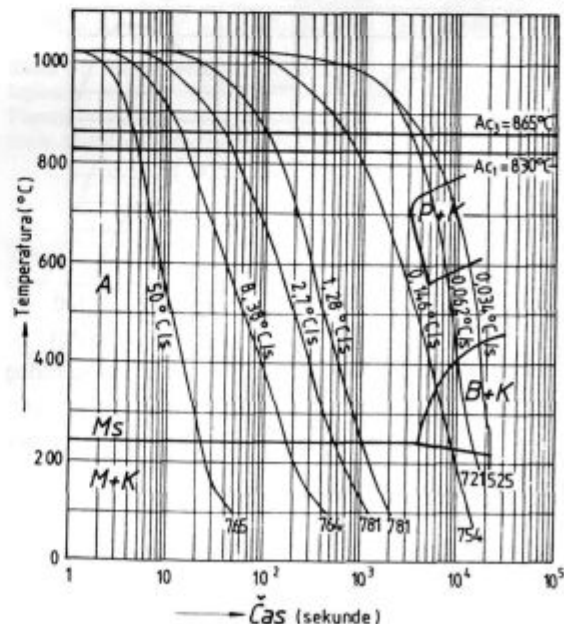
Določanje tehnologije obnavljanja izrabljenih in poškodovanih orodij z varjenjem in navarjanjem je pogosto zelo zahtevno. Le redko si lahko pomagamo z ekvivalentom ogljika<sup>5</sup>. Resnično vredne podatke za predvidevanje strukturnih sprememb zaradi vnosa toplote med varjenjem pa dobimo iz diagramov CCT (continuous cooling transformation)<sup>6-8</sup>.

Iz diagramov CCT je lepo viden vpliv hitrosti ohlajanja na mikrostrukturo in trdoto izbranega orodnega jekla. Pri prevelikih hitrostih ohlajanja nastajajo v navaru (če navarjamo z dodatnim materialom enake sestave, kot jo ima osnovno orodno jeklo) in njegovi okolici (TVP - toplotno vplivanem področju) kalilne mikrostrukture, kar povzroča nastanek notranjih napetosti ter tudi mikro

razpok, razpok v navaru in pod njim. Če temu dodamo še napetosti zaradi krčenja navara pri ohlajanju, pride pri nepravilno izbranem postopku in tehnologiji navarjanja zelo pogosto do odluščenja navarjenih plasti.

Orodja lahko obnavljamo na dva zelo različna načina:

Orodno jeklo za delo v vročem - UTOP Mo6	Kemijska sestava (%)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	W	Cu	Mo
Č. 4758	0,70	0,80	0,58	0,025	0,005	5,26	0,13	0,69	1,10	0,17	1,38



Slika 1: Diagram CCT za orodno jeklo Č.4758; Utop Mo6<sup>8</sup>  
Figure 1: CCT diagram of tool steel Č.4758; Utop Mo6<sup>8</sup>

<sup>1</sup> Prof.dr. Rajko KEJŽAR, dipl.inž.kem.  
Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij  
1000 Ljubljana, Dimičeva 12

- a) brez posebne toplotne obdelave pred navarjanjem in po njem
- b) s sferoidizacijskim žarjenjem pred navarjanjem in po njem ter kaljenjem in popuščanjem do željenih mehanskih lastnosti navarjenih delovnih površin in robov.

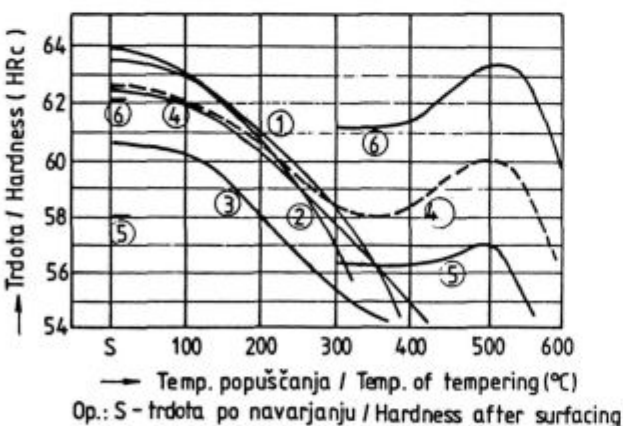
Obnavljanje orodij brez toplotne obdelave pred navarjanjem in po njem je zelo problematično. Primerno je le za manj zapletena orodja. Navarjati pa moramo preko celotnega delovnega robu, ker okolico navara z navarjanjem izžarimo, da postane mehkejša od navara.

Firma Böhler priporoča v navodilih za navarjanje orodij naslednje predgrevanje glede na vrsto in sestavo orodnega jekla<sup>9</sup>:

1 orodna jekla, kaljiva v vodi	100-250°C
2 orodna jekla, kaljiva v olju	100-300°C
3 orodna jekla, kaljiva na zraku (5% Cr)	150-250°C
4 (12% Cr)	400-500°C
5 orodna jekla za delo v vročem	200-400°C
6 hitrorezna jekla	400-500°C

Pri navarjanju s predgrevanjem po priporočilih firme Böhler dobimo trde zakaljene navare, ki jih lahko obdelujemo samo z brušenjem. Po navarjanju lahko navare, če je potrebno, še popuščamo na željeno trdoto (slika 2).

Pri zahtevnejših popravilih orodja pred navarjanjem sferoidizacijsko žarimo, da odpravimo neprimerno mikrostrukturo in notranje napetosti, navarjamo pa tako, da s predgrevanjem toliko upočasnimo hitrosti ohlajanja navara in TVP, da onemogočimo nastajanje neželenih kalilnih mikrostruktur. Tako obnovljena orodja moramo po navarjanju še toplotno obdelati - kaliti in popuščati do zahtevanih mehanskih lastnosti.



Slika 2: Trdote po navarjanju in popuščanju pri izbrani temperaturi<sup>8,9</sup>  
 Figure 2: Hardness values after surfacing and tempering at the temperature selected<sup>8,9</sup>

Tabela 2: Kemična sestava in obrabna odpornost navarov po postopku TIG

Navar (20%-ni uvar)	Kem.sestava enoslojnega navara					Obraba; Pip-disc (P <sub>N</sub> =1N; v=0,5 m/s; s=100 m)		
	%C	%Cr	%Mo	%W	%V	(mg)	povp.	ε* (%)
žica: OCR4 ex.	0,84	1,2	-	-	-	0,9; 1,2	1,05	68
žica: BRM 2	0,76	3,2	4,0	5,2	1,5	1,3; 1,2	1,25	81

## 2 Navarjanje rezilnih robov

Prihodnost izdelave orodij je v oplemenitenju obrabno obremenjenih površin in robov. Navadno je znatno gospodarneje, da s postopki navarjanja izdelamo obrabno odporne le delovne površine in robove, ves preostali del orodja pa je iz ustreznega konstrukcijskega ali cenenega orodnega jekla. Tako izdelano orodje je večinoma kvalitetnejše od tistega, ki je v celoti izdelano iz orodnega jekla, saj ima trde in obrabno odporne delovne površine in robove na žilavi osnovi - nosilnem konstrukcijskem jeklu.

Navarjanje na konstrukcijsko jeklo, to je platiranje z navarjanjem pri izdelavi orodij, je z vidika tehnologije navarjanja znatno manj zahtevno kakor obnavljanje orodij z navarjanjem. Pri izdelavi orodij bomo, če bo le mogoče, izbrali kot nosilni material dobro varivo konstrukcijsko jeklo.

Pri navarjanju močno legiranih nanosov na konstrukcijsko jeklo je izredno pomembna izbira dodatnega materiala in postopka navarjanja (Tabela 1).

Tabela 1: Produktivnost in uvarjanje v osnovo pri izbranih postopkih navarjanja

Postopek navarjanja	TIG	RO	MIG	EPP
Produktivnost (kg/h)	0,3-1,0	0,5-2,5	1,5-6,0	3,0-20,0
% uvara	10-30	20-40	30-50	20-80

Pri navarjanju na konstrukcijsko jeklo ne želimo taliti osnovnega materiala, temveč je glavni cilj, da na delovno površino ali rezilni rob orodja nanese obrabno odporno prevleko, ki pa mora biti kvalitetno spojena z osnovo<sup>10-16</sup>.

### 2.1 Navarjanje po postopku TIG

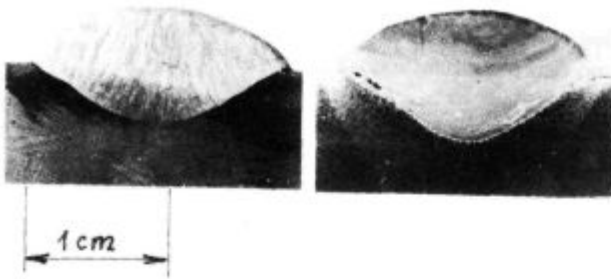
Rezilne robove je priporočljivo navarjati po postopkih z majhnim vnosom energije. Poleg majhnega uvara so prednosti navarjanja po postopku TIG tudi majhna varilna kopel, zato navarjanje robov ni problematično. Kot dodatni material za navarjanje uporabljamo legirane žice (tabela 2).

$$\epsilon^* \text{ (koeficient relativne obrabe) } = \frac{\text{Obraba navara (mg)} \cdot 100}{\text{Obraba primerjalnega vzorca (mg)}}$$

Obraba primerjalnega vzorca (konstrukcijsko jeklo): 1,7; 1,4... - povp. 1,55 mg.

Preseneča nas slaba obrabna odpornost navarov z žico BRM 2.





**Slika 3:** Videz preseka navara z enojno elektrodo ( $\phi$  3 mm) pod legiranim praškom: a) "U-Mo 6" in b) "BM-2" ( $I = 450$  A,  $U = 40$  V)  
**Figure 3:** Macrography of the cross-section of the submerged arc surfacing made with single electrode ( $\phi_{\text{wire}} = 3$  mm) and with alloyed fluxes: a) "U-Mo-6" and b) "BM-2" ( $I = 450$  A,  $U = 40$  V)



**Slika 4:** Videz preseka navara s trojno elektrodo ( $\phi$  1,6 mm) pod legiranim praškom: a) "U-Mo-6" in b) "BM-2" ( $I = 185$  A/žico,  $U = 44$  V)  
**Figure 4:** Macrography of the cross-section of the submerged arc surfacing made with triple electrode ( $\phi_{\text{wire}} = 1.6$  mm) and with alloyed fluxes: a) "U-Mo-6" and b) "BM-2" ( $I = 185$  A/wire,  $U = 44$  V)

## 2.2 Navarjanje pod legiranimi aglomeriranimi praški

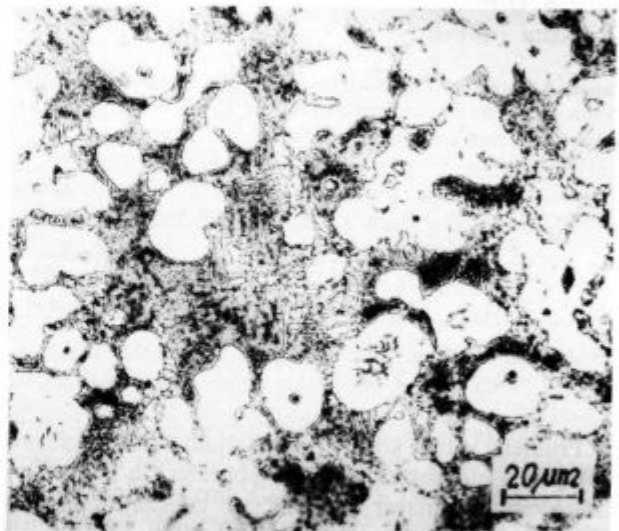
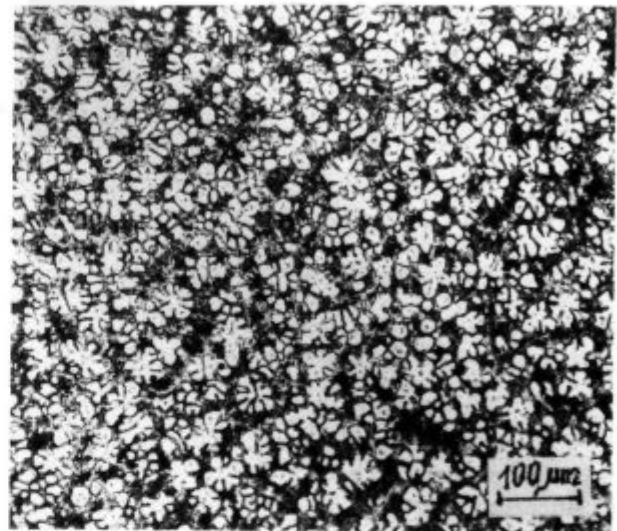
Pri produktivnejših postopkih nastopijo poleg razredčenja navara zaradi intenzivnega taljenja osnove, kar zelo uspešno rešujemo z dodatki kovin v elektrodo oblogo, visokoproduktivnimi in močno legiranimi aglomeriranimi praški ter strženskimi žicami, še težave zaradi velike taline navara<sup>17-24</sup>.

Navarjanje z večžično elektrodo pod legiranimi aglomeriranimi praški omogoča enoslojno nanašanje močno legiranih zlitin izbrane sestave na nelegirana in malolegirana konstrukcijska ter cenena orodna jekla. Za razvoj tehnike in tehnologije visokoproduktivnega navarjanja rezilnih robov smo izbrali legirana aglomerirana praška "U-Mo 6" in "BM-2", ki smo ju razvili za enoslojno navarjanje na konstrukcijsko jeklo z enojno elektrodo "EPP 2" (tabela 3 in slika 3).

**Tabela 3:** Kemijski sestavi enoslojnih navarov z enojno elektrodo pod močno legiranimi praškoma "U-Mo 6" in "BM-2" (žica: EPP 2,  $\phi$  3 mm;  $I = 450$  A,  $U = 40$  V)

Varilni prašek	uvar (%)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)	W (%)	V (%)
U-Mo 6	46	0,8	1,0	0,4	7,5	1,8	0,5	0,9
BM-2	42	1,0	0,4	0,4	5,5	5,0	6,5	2,0

Rezultati navarjanja s trojno elektrodo "VAC 60" pod legiranimi praškoma "U-Mo 6" in "BM-2" so podani v tabeli 4, videz navarov na plošči pa prikazuje slika 4.



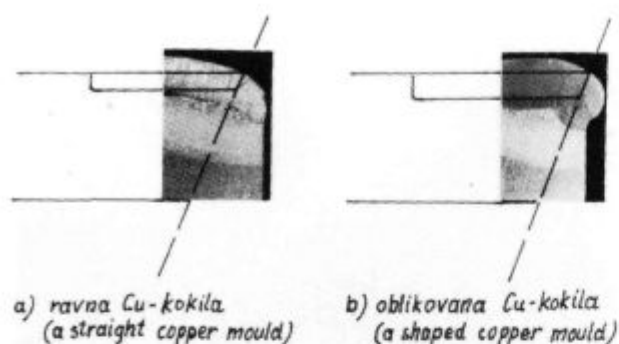
**Slika 5:** Mikrostruktura navara s trojno elektrodo "VAC 60" pod legiranim praškom "BM-2"

**Figure 5:** Microstructure of the submerged arc surfacing made with triple electrode "VAC 60" and with alloyed flux "BM-2"

**Tabela 4:** Kemijski sestavi enoslojnih navarov s trojno elektrodo pod močno legiranimi praškoma "U-Mo 6" in "BM-2" (žica: VAC 60,  $\phi$  1,6 mm;  $I = 185$  A/žico,  $U = 44$  V)

Varilni prašek	uvar (%)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)	W (%)	V (%)
U-Mo 6	10	1,5	1,5	0,5	14,3	3,4	0,7	1,7
BM-2	15	1,3	1,1	0,5	8,3	7,2	9,9	2,8

Zaradi velike količine karbidotvornih elementov (Cr, W in V) v navarih s trojno elektrodo - še posebno pri navarjanju pod praškom "BM-2" (glej tabelo 4) - dobimo z vidika abrazijske odpornosti zelo neugodno mikrostrukturo iz karbidnega eitektika (zmes karbidov, martenzita in zaostalega avstenita) ter ferita (slika 5).



Slika 6: Navarjen rezilni rob z uporabo Cu-kokile  
Figure 6: Surfaced cutting edge made with a copper mould

Vsebnost ogljika je glede na količino karbidotvornih elementov prenizka, da bi dobili mikrostrukturo s karbidi v martenzitni osnovi, kar bi zagotovilo dobro abrazijsko odpornost navarov. Rezultati meritev obrabne odpornosti navarov, ki smo jo ugotovili na tribometru "Amsler"<sup>25,26</sup>, so podani v tabeli 5.

Tabela 5: Rezultati meritev trdote in obrabe enoslojnih navarov s trojno elektrodo pod legiranimi praški ("U-Mo 6" in "BM-2") in njihovi koeficienti relativne obrabe "ε"

Varilni prašek	Trdote (HRC)		Obraba (Brus - H10; P <sub>N</sub> =200N/cm, v=1 m/s; t=1min)			
	Teme	Sredina	(mg)	povp.	ε (%)	
U-Mo 6	53	53	218,0; 126,1; 154,3	166,1	29	
BM-2	41	33	637,4; 638,0; 579,4	618,3	108	

Obraba primerjalnega vzorca (konstrukcijsko jeklo): 513,6; 632,8 ... - povpr. 573,2 mg

Problem velike kopeli pri navarjanju rezilnega robu lahko zelo elegantno rešimo z uporabo Cu-kokile<sup>27</sup>, s katero omejimo navar - preprečimo iztekanje taline ter oblikujemo navarjen rezilni rob (slika 6).

### 3 Sklep

Izdelava rezilnih robov orodij z navarjanjem pod legiranimi praški z večžično elektrodo je zelo produktivna. Postopek je perspektiven za orodjarstvo, predvsem pri izdelavi dolgih in ravnih rezilnih robov. Izpopolniti pa moramo še legiranje navara - zmanjšati količino karbidotvornih elementov in povečati vsebnost ogljika, da bomo dobili visoko abrazijsko odporne navare s karbidi v martenzitni osnovi.

Pri navarjanju rezilnih robov z uporabo Cu-kokile dobimo lepo oblikovane navare. Stroški za mehansko obdelavo nožev po navarjanju so zato manjši. Navarjanje rezilnih robov z uporabo oblikovane Cu-kokile je še posebno ekonomično tudi zaradi manjše porabe dragih

dodajnih materialov - za izdelavo rezilnega robu je potrebno odbrusiti manj navara (slika 6).

### 4 Literatura

- R. Kejžar: Izdelava in obnavljanje orodij z navarjanjem. Zbornik seminarja "Materiali in sodobna izdelava", Ljubljana 1991, 117-136
- R. Kejžar: Applicability of building-up processes to manufacture and restoration of tools. *Proceedings of the international conference on the joining of materials, JOM-4*, Helsingor 1989, 26-36
- R. Kejžar: Razvoj varilnih postopkov obnavljanja in oplemenitenja površin. *Strojniški vestnik - Tribologija*, 31, 1985, 7-8, 179-183
- R. Kejžar: Popravilo in izdelava orodij z navarjanjem. Zbornik s XXXIII. posvetovanja metalurgov v Portorožu, Ljubljana 1984, 93-95
- D. Seferijan: Metalurgija zavarivanja. Gradjevinska knjiga, Beograd 1969
- F. Wever, A. Rose, W. Peter, W. Strassburg, L. Rademacher: Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle. Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf 1961
- A. Schrader, A. Rose: De Ferri Metallographia II. Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf 1976
- Legirani alatni čelici. Katalog Železarne Ravne 122/83
- Böhler Schweißzusatzwerkstoffe für Werkzeugstähle
- R. Kejžar: Platiranje konstrukcijskih jekel z navarjanjem. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 28, 1994, 1-2, 95-100
- R. Kejžar: Refinement of working surfaces by submerged arc hardfacing. *Proceedings of the international conference on the joining of materials, JOM-5*, Helsingor 1991, 117-126
- R. Kejžar: Hardfacing by submerged arc welding. *Proceedings of the 2nd international conference on tooling "Neue Werkstoffe und Verfahren für Werkzeuge"*, Bochum 1989, 301-314
- R. Kejžar: Izdelava orodij z navarjanjem. Zbornik s 40. posveta o metalurgiji in kovinskih gradivih, Portorož/Ljubljana 1989, 201-224
- R. Kejžar: Izdelava in vzdrževanje orodij z navarjanjem. *Varilna tehnika*, 32, 1983, 4, 81-83
- R. Kejžar: Obnavljanje rezilnih robov in delovnih površin orodij. *Varilna tehnika*, 30, 1981, 2, 42-45
- Weld Surfacing and Hardfacing. The Welding Institute, Abington Hall Abington Cambridge CB 1 GAL, 1980
- R. Kejžar: Submerged arc surfacing with multiple - wire electrode and alloyed agglomerated fluxes. *Proceedings of the international conference on the joining of materials, JOM-7*, Helsingor 1995, 273-279
- R. Kejžar: Razširjene perspektive navarjanja močno legiranih nanosov. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 1-2, 113-116
- R. Kejžar: One-layer submerged arc surfacing of high-alloyed claddings with single and multiple electrodes and with alloyed agglomerated powders. *Proceedings of the international conference on the joining of materials, JOM-6*, Helsingor 1993, 455-463
- R. Kejžar: Some results referring to alloying of submerged arc surfacings in multiple electrode welding. IIW/IIIS Madrid 1992, Doc. 212-813-92 (15 strani)
- R. Kejžar: Navarjanje močno legiranih nanosov na konstrukcijska jekla. *Varilna tehnika*, 41, 1992, 4, 96-101
- R. Kejžar: Produktivno navarjanje orodij. *Strojniški vestnik - Tribologija*, 36, 1990, 10-12, 217-220
- J. Begeš: Strženske žice, nov proizvod Železarne Jesenice. *Varilna tehnika*, 34, 1985, 2, 35-39
- G. Rihar: Razvoj strženskih žic za navarjanje. *Varilna tehnika*, 34, 1985, 4, 95-97
- R. Kejžar, V.Živkovič: Kvaliteta abrazijsko odpornih navarov. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 1-2, 120-122
- R. Kejžar: Wear-resistance of built-up claddings. *Proceedings of the international conference on the joining of materials, JOM-7*, Helsingor 1995, 261-272
- R. Kejžar, M. Hrženjak: Izdelava orodij z navarjanjem v kokilo. *Kovine, zlitine, tehnologije*, 26, 1992, 1-2, 257-258

# Toplotne lastnosti eksotermno - izolacijskih materialov

## Thermal Properties of the Exothermic - Insulating Materials

J. Medved<sup>1</sup>, NTF-OMM, Ljubljana  
 J. Čevka, EXOTERM, Kemična tovarna Kranj  
 V. Gontarev, P. Fajfar, NTF-OMM, Ljubljana

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

*Eksotermno - izolacijski materiali delujejo eksotermno, izolacijsko ali kombinirano. Energija, ki se sprošča pri eksotermni reakciji in izolacijska sposobnost zmanjšujeta odvod toplote. Uporabljajo jih v jeklolivarnah, livarnah železovih zlitin, livarnah neželeznih kovin in drugod. Izdelani so v obliki posipnih sredstev ali že oblikovanih izdelkov (nastavki za napajalnike, plošče, obloge...). Preiskave eksotermno - izolacijskih materialov s pečjo Carbitec, DTA in termično analizo so pokazale prednosti uporabe teh materialov.*

*Ključne besede: eksotermno - izolacijski materiali, peč Carbitec, termična analiza, DTA*

*Exothermic - insulating materials act exothermally, isolatively and combinedly. The heat loss is reduced by the heat liberated during the exothermic reaction and by the insulating capability. They are manufactured as the powder agents or as the shaped products (feeder extension, plates, linings,...) and are used in the foundries (the steel, the iron-alloys and the non-ferrous foundries) and elsewhere. The benefits of the use of the exothermic - insulating materials have been shown by testing them in the Carbitec furnace and by the DTA and the thermal analysis respectively.*

*Key words: exothermic - insulating materials, Carbitec furnace, thermal analysis, DTA*

### 1 Uvod

Eksotermno - izolacijski materiali so že dolgo časa poznani v jeklolivarnah, livarnah železovih litin in tudi v livarnah neželeznih litin. Materiali, ki se uporabljajo pri izdelavi eksotermno - izolacijskih materialov, delujejo eksotermno, izolacijsko ali kombinirano. Toplota, ki se sprošča pri eksotermni reakciji, in izolacijska sposobnost teh materialov zmanjšujeta oziroma upočasnita odvajanje toplote v okolico, s tem pa se podaljša čas strjevanja taline. V livarnah lahko uporabimo manjše napajalnike z enakim učinkom napajanja, kar vpliva na izboljšanje izkoristka litine. Eksotermno - izolacijski nastavki za napajalnike morajo odgovarjati naslednjim zahtevam: ognjevzdržnost, eksotermnost, izolacijska sposobnost, gostota, trdnostne lastnosti, oblika in dimenzijska točnost ter vpliv na okolico.

Eksotermni materiali so sestavljeni iz mešanic, ki ob prisotnosti kisika eksotermno reagirajo. Eksotermni reaktant (navadno aluminij) z zgorevanjem sprošča toploto in jo oddaja v okolico. Del potrebnega kisika za reakcijo dovajamo s trdimi nosilci kisika, kot so  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Ba_2O$  itd. Drugi del potrebnega kisika za reakcijo pride iz zraka. Z različnimi dodatki lahko uravnavamo vžigno temperaturo in hitrost gorenja. Hitrost gorenja je v prvi vrsti odvisna od stehiometričnega razmerja med aluminijem in trdnimi nosilci kisika, njihovo reakcijsko sposobnostjo in zrnatosti mešanice.

Dva eksotermna (R 05, R 85) in dva izolacijska materiala (fer, izo) smo preiskovali s pečjo Carbitec, termično analizo in diferenčno termično analizo (DTA).

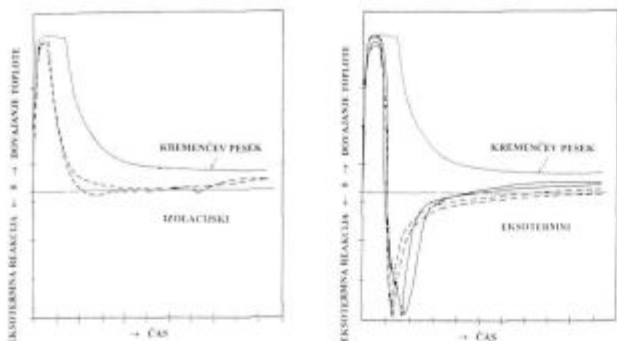
### 2 Rezultati opravljenih preiskav

#### 2.1 Peč Carbitec

Za preiskave in določevanje kakovosti eksotermno - izolacijskih zmesi je primerna metoda, katero izvajamo s pečjo Carbitec firme Carbolite. S takšno pečjo lahko primerjalno določimo toplotno tehnološke lastnosti vzorca iz preiskovane eksotermno - izolacijske zmesi. Za meritve izdelamo testno ploščo z dimenzijami 224 x 224 x 25 mm, ki jo položimo na segreto SiC ploščo v pečji Carbitec na temperaturo 1693 K. Regulacija peči je izvedena tako, da vzdržuje konstantno temperaturo SiC plošče. Z zasledovanjem porabe električne energije za vzdrževanje konstantne temperature SiC plošče dobimo značilno krivuljo, ki opisuje vedenje eksotermno - izolacijskih materialov.

Pri naših preiskavah smo ugotavljali kakovost različnih eksotermno - izolacijskih materialov in jih primerjali s čistim kremenčevim peskom, kot najpogostejšim formarskim materialom. Dobljeni rezultati meritev na peči Carbitec so podani na **sliki 1**. Iz krivulje je razvidno, da je za začetek eksotermne reakcije oziroma za začetek vpliva izolacije preiskovanega materiala potreben določen čas, ki smo ga poimenovali občutljivost in ga merimo v časovnih enotah ter je povezan s hitrostjo gorenja ter izolacijske sposobnosti eksotermno - izolacijske zmesi. S potekom eksotermne reakcije se zmanjša potrebna količina dovedene energije

<sup>1</sup> Mag. Jože MEDVED, dipl.inž.met.  
 NTF-OMM, Univerza v Ljubljani  
 1000 Ljubljana, Aškerčeva 12

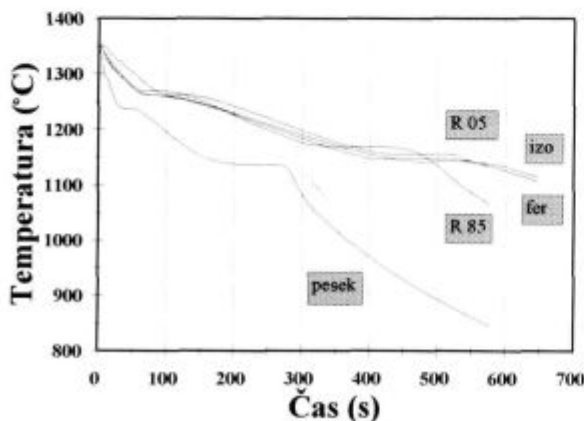


**Slika 1:** Krivulje Carbitec za eksotermno - izolacijske materiale  
**Figure 1:** Carbitec curves for exothermic - insulating materials

za vzdrževanje konstantne temperature SiC plošče. Po končani eksotermni reakciji je delež dovedene energije odvisen od izolacijskih sposobnosti zmesi.

Krivulje eksotermnih zmesi in čistega kremenčevega peska so podane na **sliki 1** (desno), iz katerih sta razvidna močan eksotermni odklon in dobra izolacijska sposobnost mešanice. Eksotermna reakcija poteče po določeni inkubacijski dobi, ki smo jo poimenovali občutljivost mešanice. Občutljivost mešanice je odvisna od gorljivosti in tudi od izolacijskih sposobnosti.

Toplotno tehnološke lastnosti čistih izolacijskih materialov za izolacijske napajalnike podajata krivulji "Carbitec" na **sliki 1** (levo). Občutljivost izolacijskih materialov je primerljiva z občutljivostjo eksotermnih. Čas, ki je potreben za popolno izolacijo SiC plošče, pa je za 2 do 3-krat daljši, kot je pri eksotermnih materialih. Pod popolno izolacijo smatramo razmere, pri katerih ni potrebno dovajati električne energije za vzdrževanje konstantne temperature SiC plošče. Tudi končna izolacijska sposobnost mešanice po 30 minutah preiskovanja je tako pri eksotermnih, kakor tudi pri izolacijskih mešanicah za nastavke napajalnikov, boljša od primerjalnega kremenčevega peska za 2 do 3-krat.



**Slika 2:** Ohlajevalne krivulje eksotermno - izolacijskih materialov  
**Figure 2:** Cooling curves for exothermic - insulating materials

## 2.2 Termična analiza

S termično analizo smo izdelali ohlajevalne krivulje bele temprane litine. Za meritve smo izdelali lončke oziroma nastavke z geometrijskim modulom strjevanja 0,83 cm in prostornino 97 cm<sup>3</sup> iz preiskovanih materialov. Lončki so bili izdelani iz vseh preiskovanih materialov. Vanje smo vgradili termoelement PtRh10 v horizontalni smeri.

Meritve smo izvedli v livarni bele temprane litine s stopnjo nasičenosti od 0,79 do 0,83. Značilne ohlajevalne krivulje za posamezne preiskovane materiale ter primerjava ohlajevalne krivulje za peščeno mešanico, izdelano po CO<sub>2</sub> postopku, so podane na **sliki 2**.

Iz slike ohlajevalnih krivulj je razvidno, da eksotermno - izolacijski materiali močno podaljšajo čas strjevanja taline glede na lonček iz peska.

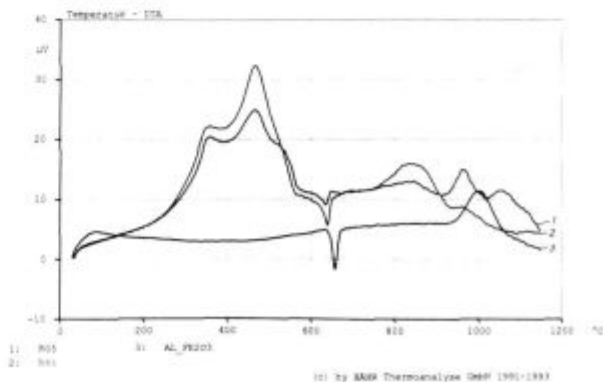
## 2.3 Diferenčna termična analiza (DTA)

Z DTA smo preiskovali eksotermne materiale zaradi ugotovljanja mehanizma eksotermne reakcije. Vzorce smo zatehtali tako, da je količina aluminija in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v vseh primerih enaka. Kot primerjavo smo preiskali tudi mešanico aluminija in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rezultati so prikazani na **sliki 3**.

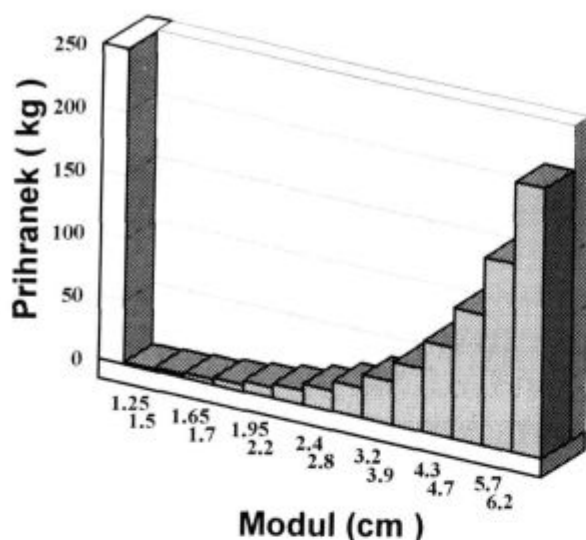
DTA krivulje materialov vsebujejo dve področji eksotermnih vrhov. Prvo področje med 300 in 500°C predstavlja alumofluoridne reakcije, kjer reagira del aluminija in dodani fluoridi. Drugo področje med 800 in 1000°C predstavlja alumotermično reakcijo med preostalim aluminijem in trdnim nosilcem kisika in kisikom iz zraka. Ta vrh zasledimo tudi na krivulji, ki predstavlja mešanico Al + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Endotermni vrh pri 660°C predstavlja taljenje aluminija.

## 3 Prihranek pri uporabi eksotermno - izolacijskih materialov

Uporaba eksotermno - izolacijskih materialov je tem bolj ekonomična, čim večji so stroški za izdelovanje kakovostne litine in tem večjo volumsko krčenje ima litina.



**Slika 3:** DTA eksotermnih materialov  
**Figure 3:** DTA for exothermic materials



Slika 4: Prihranek taline pri uporabi eksotermno - izolacijskih nastavkov za napajalnike

Figure 4: Melt saving by using of the exothermic - insulating feeder extensions

Prednost uporabe eksotermno - izolacijskih materialov ni samo pri ulivanju jeklotaline, temveč tudi pri drugih železovih in neželezovih litinah.

Prihranek pri uporabi eksotermno - izolacijskih nastavkov za napajalnike lahko izrazimo s preprostim izrazom:

$$\rho = \frac{1}{\eta_1} \left[ \frac{\Delta\eta}{\eta_0} (R-S) - E \right]$$

$\eta_0$  - izkoristek litine pred uporabo eksotermno - izolacijskih materialov

$\eta_1$  - izkoristek po uporabi eksotermno - izolacijskih materialov

$\Delta\eta = \eta_1 - \eta_0$

R - strošek izdelovanja litine (SIT/tono litine)

S - iz vrednotena vrednost povratnega materiala (SIT/tono litine)

E - dodatni stroški zaradi uporabe eksotermno - izolacijskih materialov

V prej navedenem izrazu so upoštevani samo neposredni stroški za izdelovanje taline na žlebu peči. Na splošno lahko razdelimo stroškovna področja na:

- stroški energije za taljenje litine, vzdrževanje temperature v zbiralnikih litine, vzdrževanje temperature litine v livnih pečeh,....

- stroški vhodnih surovin za vložek
- poraba ognjevzdornih materialov
- stroški transporta v livarni
- stroški brušenja
- stroški porabe bentonita glede na obremenitev formarske mešanice (kg litine/kg formarske mešanice)
- stroški delavcev.

Prihranek taline v kg in njegova matematična odvisnost od modula strjevanja je shematično prikazan na sliki 4.

#### 4 Sklep

Preiskave eksotermno - izolacijskih materialov s pečjo Carbitec, DTA in termično analizo so pokazale prednosti uporabe teh materialov. Ti materiali zaradi eksotermnih in izolacijskih sposobnosti močno podaljšujejo čas strjevanja taline. Dodatek izolacijskih komponent k eksotermnim mešanicam omogoča tudi dobro izolacijsko sposobnost eksotermnih materialov. Eksotermna reakcija poteka v dveh stopnjah: najprej pri nizkih temperaturah alumofluoridna, nato pa pri visokih še alumotermična reakcija.

V livarnah uporaba teh materialov zmanjšuje potrebno količino litine v napajalnikih in podaljšuje napajalno cono. Pri uporabi nastavkov za napajalnike se izkoristek taline bistveno izboljša. Možnost dobave tipiziranih izdelkov pa omogoča takojšnjo uporabo na formarskih linijah.

Uporabljene preiskovalne metode omogočajo optimalno sestavo ter konstantno kakovost pri proizvodnji eksotermno - izolacijskih materialov.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> K. Jürgen Grabb, H. Eppstein: Kostenvergleich von Naturspeisern und Speisern mit exotherm Einsätzen für Gusseisen mit Kuelgraphit, *Giesserei*, 77, 1990, 9, 312-316
- <sup>2</sup> The Foseco Foundryman's handbook, Ninth Edition, FOSECO (F.S.) Limited, Pergamon Press., 1986
- <sup>3</sup> Robert Wlodawer: Gelenkte erstarrung von Gusseisen, *Giesserei-Verlag GmbH, Düsseldorf* 1977
- <sup>4</sup> R. A. Johns: Einfache und zweckmässige Speisertechnik für Stahlguss, *Giesseri-Praxis*, 1981, 7, 115-126
- <sup>5</sup> F. Pavlin, A. Smolej, S. Malovrh, T. Kolenko: Usmerjeno strjevanje ulitkov z izolacijskimi masami, FNT Univerza v Ljubljani 1978
- <sup>6</sup> N. Wukovich, J. Briggs: Do your feeding aids pass the test, *Modern Casting*, 77, 1987, 9, 33-36



INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE  
IN TEHNOLOGIJE p.o.

INSTITUTE OF METALS  
AND TECHNOLOGIES p.o.

1000 LJUBLJANA, LEPI POT 11, POB 431,  
SLOVENIJA

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

## VACUUM HEAT TREATMENT LABORATORY

### Vacuum Heat Treatment

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

### ADVANTAGES

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

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

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

### TYPICAL APPLICATIONS

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

### QUALITY ASSURANCE

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

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

---

# Karakterizacija ognjevzdržnih materialov - opredelitev temperature uporabnosti

## Characterisation of Refractory Materials - Assessment of Service Temperature

M. Kovačević<sup>1</sup>, Nada Vižintin, Zavod za gradbeništvo-ZRMK, Ljubljana

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

*Ognjevzdržni materiali se razlikujejo po kemični, mineraloški in granulometrični sestavi ter po načinu oblikovanja. Glede na posamezne fizikalne in termične lastnosti ugotovljamo uporabnost materiala. Opredelitev temperature uporabnosti ognjevzdržnega materiala je odvisna od posameznih lastnosti materiala in od mesta njegovega vgrajevanja. Vrednotenje materiala oziroma izdelkov le na osnovi posameznih lastnosti ni zadostno. Uporabo ognjevzdržnega materiala je možno opredeliti le na osnovi kompletnih preskušanj za določen namen. Podan je pregled potrebnih preskušanj lastnosti za gosto oblikovane in izolacijske (lahke materiale) ter način vrednotenja.*

*Ključne besede: ognjevzdržni materiali, lastnosti, preskušanja, temperatura uporabe*

*Refractory materials differ with regard to their chemical, mineralogical and grain size composition as well as method of shaping. Their applicability can be established on the basis of several physical and thermal properties. Service temperature of refractory materials depends on several material properties and location of installation. Evaluation of materials or shaped products on the basis of their particular properties only is not sufficient. The assessment of maximal service temperature can be made after a careful analysis of the complete tests for a given material and purpose of application is performed. A survey of necessary tests for dense shaped and insulating (lightweight materials) and methods of evaluation are presented.*

*Key words: materials, refractories, properties, testing, service temperature*

### 1 Uvod

Med ognjevzdržne materiale, ki se uporabljajo za obloge v raznih pečeh in drugih toplotnih objektih, spadajo materiali, pri katerih je temperatura zmečkaišča nad 1500°C, to je nad SK 17. Za preskušanje ognjevzdržnih materialov in razvrstitev po kakovosti so pri nas še vedno veljavni standardi JUS, ki so bili v večji meri usklajeni z ISO.

Ognjevzdržne materiale razdelimo v skupine glede na temperaturo zmečkaišča ter kemično in mineraloško sestavo.

### 2 Razvrstitev ognjevzdržnih materialov

#### 2.1 Razvrstitev ognjevzdržnih materialov glede na temperaturo zmečkaišča (ognjevzdržnost)

Metoda preskušanja je po JUS B.D8.301, razvrstitev pa po JUS B.D6.100. Oba standarda sta usklajena z ISO.

Razvrstitev materialov:

- ognjevzdržni: 1500 do 1700°C
- visoko ognjevzdržni: 1700 do 2000°C
- zelo visoko ognjevzdržni (specialni): nad 2000°C.

#### 2.2 Razvrstitev ognjevzdržnih materialov po kemični sestavi oziroma po vsebnosti posameznih oksidov

Razvrstitev materialov je podana po JUS B.D6.201, ki je usklajen z ISO 1109.

**Visoko aluminatni materiali:** vsebnost  $Al_2O_3$  je nad 56% (m/m) pri skupini I in med 45 in 56% (m/m) pri skupini II. Glede na mineraloško sestavo oziroma na sestavo osnovnih surovin razvrstimo materiale še v mulitne, korundne in druge.

**Šamotni materiali:** vsebnost  $Al_2O_3$  je med 30 in 45% (m/m).

**Nizko aluminatni (pol-kisli):** vsebnost  $Al_2O_3$  je med 10 in 30% (m/m) in vsebnost  $SiO_2$  do 85% (m/m).

**Silikatni:** vsebnost  $SiO_2$  je med 85 in 93% (m/m).

**Silicijdioksidni:** vsebnost  $SiO_2$  je nad 93% (m/m).

**Bazični:** kjer je vsebnost MgO v magnezitni materialih nad 80% (m/m), v magnezitno-kromitnih med 55 in 85% (m/m), v krom-magnezitnih med 25 in 55% (m/m) ter v kromitnih  $Cr_2O_3$  nad 25% (m/m). Med bazične materiale spadajo tudi materiali na osnovi forsterita in dolomita.

**Specialni materiali:** v to skupino spadajo materiali na osnovi ogljika, grafita, cirkona, silicijevega karbida, nitridov, borida in izdelki na osnovi drugih oksidov, razen bazičnih.

#### 2.3 Razvrstitev ognjevzdržnih materialov glede na način oblikovanja in poroznost

Po JUS B.D6.101 in 210, ki sta usklajena z ISO 2245 in 2246, razdelimo materiale glede na surovine in proiz-

<sup>1</sup> Mag. Mihaela KOVAČEVIĆ, dipl.inž.kem.tehn.  
Zavod za gradbeništvo - ZRMK  
1000 Ljubljana, Dimičeva 12

vodnjo v oblikovance in mase. Mase nadalje razdelimo v betone in razne plastične mase. Glede na gostoto oziroma poroznost razdelimo ognjevdržne materiale v goste oblikovane (težke) in lahke (izolacijske). V izolacijske materiale spadajo tisti, pri katerih je skupna poroznost večja kot 45%. Med nje spadajo še tisti, izdelani na osnovi keramične volne, katerih sestava in uporaba je različna.

### 3 Preskušanje ognjevdržnih materialov

Dobro poznavanje materialov je osnova za pravilno opredelitev mesta vgradnje in temperature pri uporabi. Zato je potrebno pri oblikovancih in masah poznati:

kemijsko sestavo  
mineraloško sestavo  
teksturo materiala  
granulometrično sestavo  
(pri masah) tehnološke lastnosti (sušenje, žganje)  
fizikalne lastnosti:

- upogibno in tlačno trdnost
- prostorninsko maso
- obrabo
- skrčec pri sušenju in žganju
- dodatni skrčec pri temperaturi uporabe
- dilatacijo( $\alpha$ )
- zmeščišče, SK vrednost
- upogibno trdnost pri visokih temperaturah
- obstojnost pri visokih temperaturah pod obremenitvijo in časovnim vplivom
- obstojnost pri temperaturnih spremembah
- obstojnost pri vplivu atmosfere
- obstojnost na kemikalije in žlindre
- izolacijske lastnosti (toplotna prevodnost).

Metode preskušanja so podane v **JUS B.D8.100,200,300 - ISO, DIN.**

### 4 Določitev (ugotovitev) temperature uporabe

Za pravilno določitev namena uporabe (temperature uporabe, mesto vgradnje) ognjevdržnih materialov: oblikovancev, nabijalnih mas, betonov, izolacijskih materialov, je *potrebno poznavanje vseh prej naštetih lastnosti. Temperatura uporabe materialov je odvisna od posameznih vrednosti za navedene lastnosti.*

Izbira materiala samo po kemični sestavi oziroma vsebnosti  $Al_2O_3$  je pomanjkljiva. Pomembno je tudi poznati mineraloško sestavo (vsebnost korunda, mulita), gostoto materiala, naknadne skrčke, mehanske trdnosti. Od vrednosti teh lastnosti je odvisna obstojnost ognjevdržnega materiala.

#### 4.1 Preskušanja za določitev oziroma ocenitev temperature uporabe

Za ocenitev temperature uporabe je potrebno narediti vsaj naslednja preskušanja:

- zmeščišče (SK vrednost)
- dodatni skrčec
- obstojnost pod pritiskom v odvisnosti od temperature
- obstojnost pod pritiskom (različno) pri konstantni temperaturi in odvisnosti od časa.

Za ocenitev temperature uporabe ni zadostna samo ugotovitev SK vrednosti!

##### 4.1.1 Težki-gosti materiali

Za določitev klasifikacijske temperature ugotovimo dodatni linearni skrčec (v območju temperature uporabe) in obstojnost pod pritiskom v odvisnosti od temperature.

Za ugotovitev dodatnega skrčka segrevamo material od 12 do 24 ur pri temperaturi uporabe.

Dovoljeni linearni skrčec je: za predhodno žgane oblikovance 0%, za goste in lahke betone 1,5%, za "Ram" mase 2% in za plastične nabijalne mase 3%.

Pri preskušanju materialov na obstojnost pod pritiskom pri visokih temperaturah je obremenitev različna. Pri preskusu ugotovimo vrednosti:  $T_{0,5}$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_5$ , to je skrčec (posedanje) od najvišje točke (raztezka) pri segrevanju.

Za navedena preskušanja morajo biti mase, betoni predhodno odžgani na določeni temperaturi z zadrževanjem pri tej temperaturi pet ur.

Klasifikacijska temperatura je tista, pri kateri je dodatni skrčec v dovoljenih mejah in je vrednost  $T_2$  pri temperaturi, ki je enaka ali višja od te temperature. Klasifikacijska temperatura ni vedno oziroma ni temperatura uporabe.

Drugi faktorji, ki vplivajo na pravilno ocenitev temperature uporabe so: hitrost in način naraščanja skrčka (padanje krivulje) pri preskušanju obstojnosti pod pritiskom v odvisnosti od temperature, maksimalni raztezki pri segrevanju, obstojnost pod pritiskom pri konstantni, izbrani temperaturi v odvisnosti od časa. Upoštevati moramo tudi zunanje vplive, kot so: obremenitev v peči, atmosfera, vpliv talin, žlinder.

##### 4.1.2 Izolacijski materiali

Pri oblikovanih in predhodno žganih izdelkih določamo klasifikacijsko temperaturo z ugotavljanjem dodatnega linearnega skrčka. Preskušanece žgemo 24 ur pri določeni temperaturi (ocenjeni temperaturi uporabe). Klasifikacijska temperatura je tista, pri kateri je linearni skrčec manjši kot 2%. Klasifikacijska temperatura ni temperatura uporabe! Dejansko pa krčenje po 24 urah še ni končano, traja lahko še 100 ali več ur.

Temperatura uporabe je vsaj od 50 do 100°C nižja, odvisno od mesta uporabe.

Za bolj realno ocenitev temperature uporabe so potrebna dodatna preskušanja:



- obstojnost pod pritiskom v odvisnosti od temperature (obremenitev  $0,05 \text{ N/mm}^2$ )
- obstojnost pod pritiskom pri konstantni izbrani temperaturi v odvisnosti od časa (obremenitev  $0,02, 0,1, 0,3 \text{ N/mm}^2$ ).

Temperatura uporabe naj bi bila tista, pri kateri je hitrost krčenja pod  $0,01 \text{ \%}/\text{h}$ . Tudi pri izolacijskih materialih moramo, za bolj natančno ocenitev temperature uporabnosti, upoštevati podatke in zunanje vplive kot smo jih navedli v točki 4.1.1.

## 5 Sklep

Iz navedenih dejstev je razvidno, da je za pravilno ocenitev uporabnosti in izbor ognjevdržnega materiala

nujno narediti vsa preskušanja, ki lahko zagotovijo varno izbiro materiala. V praksi se večkrat dogaja, da se material izbira le na osnovi ene ali dveh lastnosti. Zaradi tega pride npr. do prehitrega propadanja obloge in do velikih poškodb v pečeh in drugih toplotnih objektih.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> Standardi: JUS B.D8.300 do 330, DIN 51010 do 51070, ISO 1109, 1127, 2245, 2246
- <sup>2</sup> PRE Refractory Materials-Recommendations 1990 - Federation Europeenne des Fabricants de Produits Refractaires, Zürich
- <sup>3</sup> Stahl-Eisen-Werkstoffblatt 913, 912, 917 - 1984
- <sup>4</sup> Harges/Kienow: Feuerfestkunde - Herstellung, Eigenschaften und Verwendung feuerfester Baustoffe, Springer-Verlag 1960
- <sup>5</sup> J. H. Chesters: Refractories: Production and Properties, The Metals Society London 1983



# Lasersko kaljenje s pretaljevanjem površinske plasti sive in nodularne litine

## Laser Surface Melt-Hardening of Gray and Nodular Iron

J. Grum<sup>1</sup>, R. Šturm, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana

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

*Postopek laserskega kaljenja s pretaljevanjem površinske plasti nam omogoča zelo natančno določanje globine modificirane plasti. Pri tem postopku namreč poznamo točen energijski vnos v material, zato so dane možnosti matematičnega napovedovanja globine in širine modificirane sledi pri danih obdelovalnih razmerah. Segrevanje nad temperaturo tališča in potem zelo hitro ohlajanje povzročata pri laserski toplotni obdelavi mikrostrukturne spremembe materiala, ki vplivajo na porast trdote. Rezultate matematične temperaturne funkcije smo preverili z eksperimentom in ugotovili dobro ujemanje, kar nam daje možnost zelo natančnega načrtovanja globine modificirane plasti z lasersko toplotno obdelavo v industriji.*

*Ključne besede: lasersko kaljenje, pretaljevanje površine, mikrostruktura, potek temperatur*

*The procedure of laser surface melt-hardening enables very accurate determination of the depth of the modified layer. In this procedure it is possible to know the exact energy input into the material, so the possibilities are given for mathematical prediction of the depth and width of the modified trace in the given heat treatment conditions. Heating above the melting point temperature and then very rapid cooling in laser heat treatment cause microstructure changes of the material which may result in an increase of hardness. The results of the mathematical temperature function were verified by experiments. A good correlation was established, which provides a possibility of very accurate planning of the modified layer depth in laser heat treatment in industrial conditions.*

*Key words: laser hardening, surface melting, microstructure, temperature distribution*

### 1 Uvod

Različne kvalitete sive in nodularne litine se veliko uporabljajo v industrijskih aplikacijah zaradi dobre livnosti, širokega spektra mehanskih lastnosti, obrabne odpornosti, dobre obdelovalnosti in cenenosti. S pretaljevanjem površinske plasti materiala obdelovanca iz litih želez pa lahko bistveno izboljšamo njihove obrabne lastnosti. Značilno za postopke pretaljevanja površine je, da segrejemo tanko površinsko plast nad temperaturo tališča materiala obdelovanca, ki mu sledi izredno hitro ohlajanje. Tako dosežemo zelene strukturne spremembe v površinski plasti. Lasersko pretaljevanje površine je ena najbolj obetavnih tehnik za mikrostrukturno modifikacijo površine materialov za izboljšanje njihove obrabne in korozijske odpornosti. Veliko tehnoloških razlogov opravičuje uporabo laserjev na tem področju, in sicer: natančna kontrola vnesene energije, možnost avtomatizacije, čistost procesa, majhna debelina modificirane plasti v primerjavi s klasičnimi postopki ter idealna kombinacija žilavega jedra in trde obrabno odporne lasersko pretaljene površine, kar je izjemnega pomena pri majhnih strojnih delih. Poleg tega pa lahko izvajamo utrjevanje površine na majhnih delih zahtevnih oblik, kar pri navadnih postopkih kaljenja ni možno.

Za lasersko toplotno obdelavo se največ uporabljajo CO<sub>2</sub> laserji velikih moči s kontinuirnim načinom delovanja. Ko laserski snop udari na površino kovinskega materiala, se en del svetlobe absorbira, drugi pa se odbije

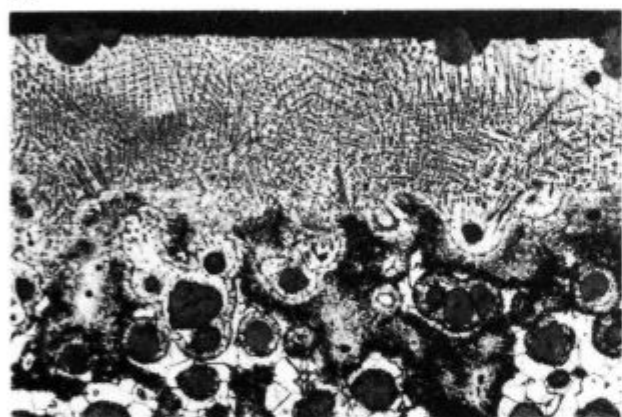
oziroma reflektira. Stopnja absorpcije laserske svetlobe v materialu obdelovanca je odvisna od vrste materiala, površinske obdelave, valovne dolžine in intenzitete laserske svetlobe ter temperature obdelovanca. Ker je absorptivnost laserske svetlobe pri kovinskih materialih pod temperaturo tališča zelo majhna, jo lahko povečamo s tankimi nanosi absorpcijskih premazov ali z ustrezno kemično obdelavo površine. V primerih, ko izvajamo postopke pretaljevanja površine, pa se absorptivnost laserske svetlobe poveča tudi za faktor 6 oziroma na 80%<sup>1,2</sup>. Zaradi povečane absorptivnosti navadno ni potrebna predhodna priprava površine z absorberji. S pretaljevanjem površine dosežemo tudi večjo globino modificirane plasti, kot pri navadnem kaljenju, kar je izjemno pomembno pri laserskih izviri majhnih moči.

S spreminjanjem lege gorišča optičnega sistema laserskega izvira proti površini obdelovanca oziroma s spreminjanjem lege zunaj žarišča ter hitrosti pomika obdelovanca dosežemo različne vnose energije na njegovo površino, kar povzroči različno hitrost segrevanja površinske plasti in s tem tudi različne globine modificirane plasti. Zaradi izredno kratkega časa interakcije laserskega snopa z materialom obdelovanca se segreje le tanka površinska plast. Po prenehanju delovanja laserskega snopa na obdelovalno mesto sledi samozakalitev s prevodom toplote v hladen del materiala. Proces hitrega segrevanja nad temperaturo transformacije privede pri navadnem kaljenju, kaljenju nad temperaturo tališča pri postopkih pretaljevanja, in potem dovolj hitrem ohlajanju do nastanka metastabilnih mikrostruktur, ki vplivajo na povečanje obratovalnih sposobnosti delov.

<sup>1</sup> Dr. Janez GRUM, redni prof.  
Univerza v Ljubljani  
Fakulteta za strojništvo  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 6

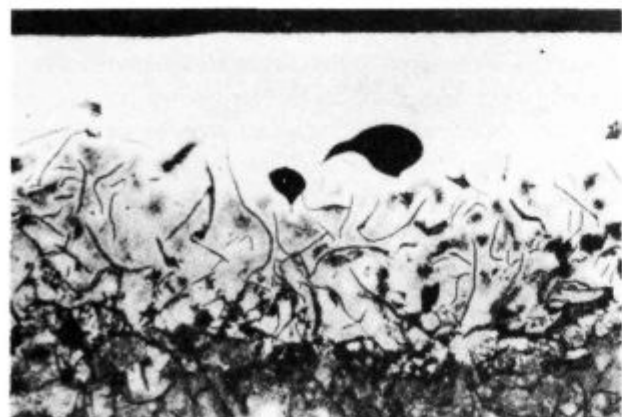
## 2 Izvedba poskusa

Pri laserski toplotni obdelavi smo z laserskim snopom ustvarili tak energijski vnos, da je prišlo do pretaljevanja površinske plasti perlitne sive litine SL200 in feritno-perlitne nodularne litine NL400. Za preizkus smo uporabili CO<sub>2</sub> laser z močjo 450 W. Laserski snop smo defokusirali glede na površino obdelovanca za 10 mm in tako dobili premer snopa na površini 1,266 mm z zeleno gostoto energije 35700 W/cm<sup>2</sup>. Bistveno drugačna mikrostruktura sive in nodularne litine je zahtevala tudi različne optimalne energijske vnose. Zato smo spreminjali hitrosti pomika obdelovanca proti laserskemu snopu v območju med 2 in 42 mm/s s korakom po 2 mm/s. Ugotovili smo, da morajo biti energijski vnosi precej manjši pri sivi litini zaradi neugodne oblike grafita, ki vplivajo na lokalno toplotno prevodnost perlitne osnove. Luske grafita s svojo obliko zadržujejo in s tem akumulirajo toplotno energijo v površinski plasti. Površino obdelovancev smo pred toplotno obdelavo kemično obdelali z Zn-fosfatom, ki poveča absorptivnost površine materiala za lasersko svetlobo in zagotavlja enakomeren vnos energije.



Slika 1: Mikrostruktura sledi po laserskem pretaljevanju površine, NL400, povečava 100 x

Figure 1: Cross-section of the laser surface melt-hardened trace, NL400, magnification 100 x

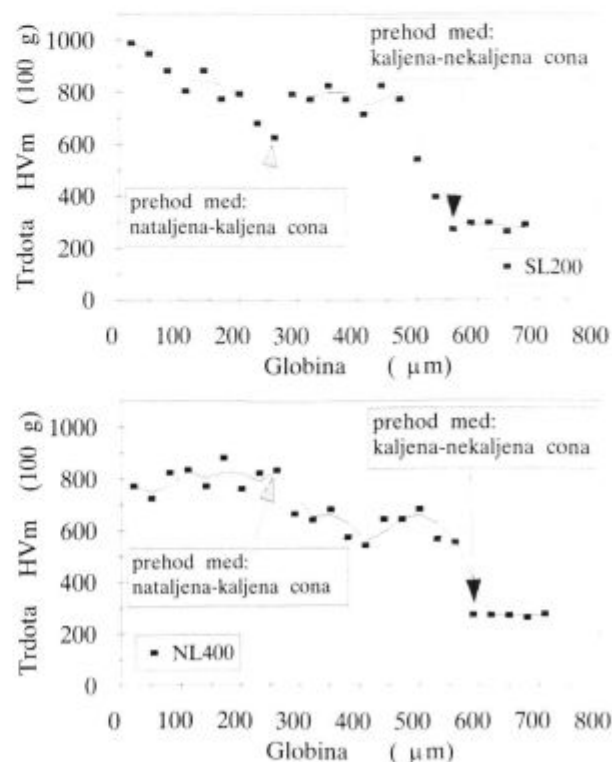


Slika 2: Mikrostruktura sledi po laserskem pretaljevanju površine, SL200, povečava 100 x

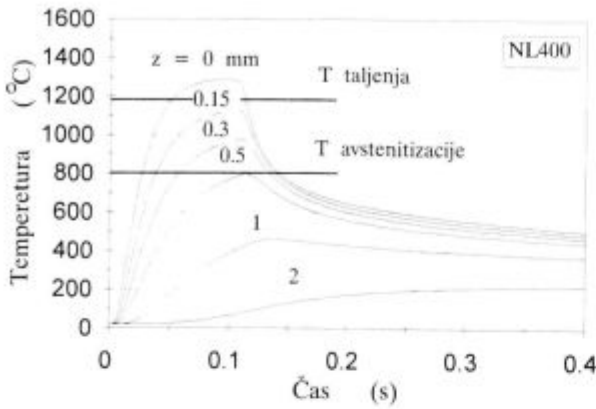
Figure 2: Cross-section of the laser surface melt-hardened trace, SL200, magnification 100 x

Po laserski toplotni obdelavi s pretaljevanjem površine dobimo modificirano površinsko plast, ki je sestavljena iz pretaljene in kaljene plasti. Pretaljena površinska plast je sestavljena iz zelo fine avstenitno-ledeburitne mikrostrukture. Na mikrostrukturo pretaljene plasti vplivajo interakcijski čas in velikost ter oblika grafita v osnovni mikrostrukturi. Tako lahko dobimo v pretaljeni plasti nodularne litine nepopolno raztopljene večje nodule grafita (slika 1). Pri sivi litini pa je prišlo do njene popolne raztopitve, pojavijo pa se plinski mehurji in razpoke (slika 2). Kaljena cona v sivi litini ima martenzitno mikrostrukturo, v kateri so luske grafita. Pri nodularni litini pa je mikrostruktura kaljene cone martenzitno-feritna z noduli grafita. Značilen pojav je nastanek martenzitnih lupin okoli nodulov grafita v feritni okolici.

Uspešnost modificiranja mikrostrukture površinske plasti smo potrdili tudi z meritvami mikrotrdote v prečnem prerezu na sled po globini modificirane plasti. Na sliki 3 je prikazan potek mikrotrdote za sivo in nodularno litino. Na diagramih na sliki 3 so s puščicami označene vizualno ocenjene globine prehoda med pretaljeno in kaljeno cono ter globine prehoda med kaljeno cono in področjem toplotno neobdelanega materiala. Mikrotrdota pri sivi litini je nekoliko višja v pretaljeni coni in postopoma pada od površine do kaljene cone zaradi zmanjševanja deleža cementita po globini. Mikrotrdota na površini je 1000 HV<sub>100</sub> in postopoma pada v pretaljeni coni do vrednosti 650 HV<sub>100</sub> na globini 250 μm. V kaljeni coni je mikrotrdota zelo enakomerna in je



Slika 3: Rezultati merjenja mikrotrdote  
Figure 3: Results of microhardness measurements



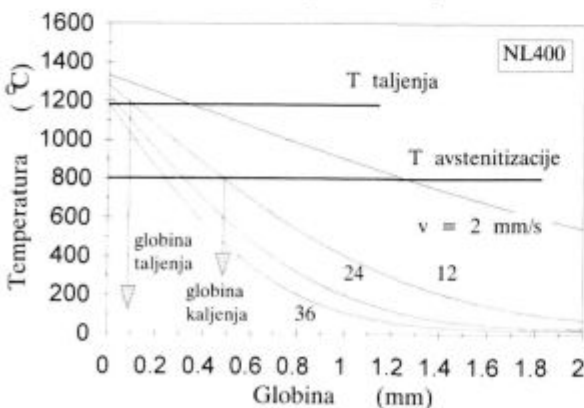
Slika 4: Potek temperatur na določenih globinah v odvisnosti od časa, NL400,  $v = 12$  mm/s

Figure 4: Temperature variation at different depths versus time, NL400,  $v = 12$  mm/s

okoli 800 HV<sub>100</sub>. Pri nodularni litini se zaradi zmanjšanja koncentracije ogljika v pretaljeni coni zniža tudi mikrotrdota na površini in je po celotni globini okoli 800 HV<sub>100</sub>. V kaljeni coni pa se mikrotrdota giblje med 600 in 700 HV<sub>100</sub>, kar pogojujemo s prisotnostjo feritno-martenzitne mikrostrukture.

### 3 Matematično napovedovanje globine modificirane plasti

Prednost laserskega kaljenja površinske plasti materiala pred klasičnimi postopki kaljenja je, da lahko opišemo potek temperature oziroma temperaturnega cikla na površini in tudi na izbranih mestih v globini z matematičnimi modeli. Ti so<sup>1-4</sup> za popis poteka temperature pri laserskem kaljenju zgrajeni tako, da upoštevajo spreminjanje obdelovalnih razmer in fizikalne lastnosti danega materiala. Na **sliki 4** imamo prikazane temperaturne cikle oziroma spreminjanje temperature pri gibajočem se laserskem izviru za opazovano točko na površini oziroma na izbranih globinah v odvisnosti od časa pri hitrosti pomika obdelovanca  $v = 12$  mm/s za nodularno litino NL400. Temperaturo tališča smo določili na osnovi izmerjenih ohlajevalnih krivulj,



Slika 5: Maksimalne temperature na določenih globinah po interakciji laserskega snopa, NL400

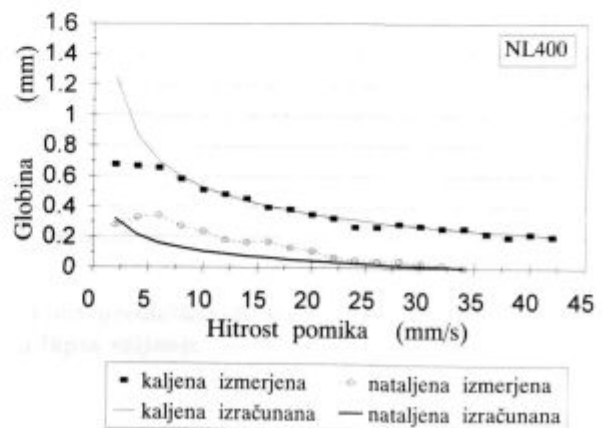
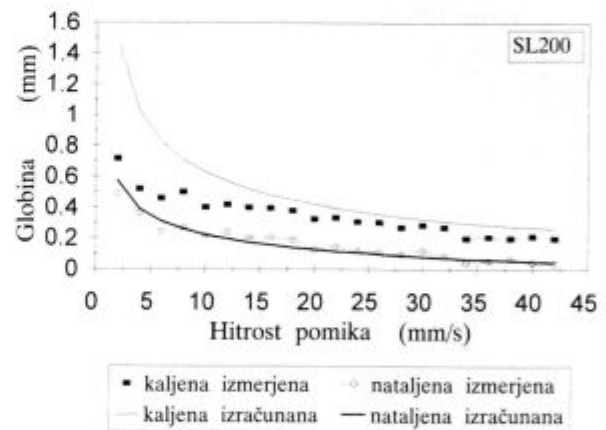
Figure 5: Maximum temperature at different depths after the laser beam interaction time, NL400

medtem ko smo temperaturo avstenitizacije povzeli iz diagramov stanj pri dani vsebnosti ogljika in silicija v litini.

Za posamezne hitrosti pomika obdelovanca smo po interakciji laserskega snopa določili maksimalne temperature na določenih globinah in tako tudi globino pretaljene in kaljene cone (**slika 5**). Tako smo lahko ugotovili, da je pri hitrosti pomika obdelovanca  $v = 12$  mm/s globina nataljene cone 0,1 mm in globina kaljene cone 0,5 mm.

Zbrani podatki o poteku temperature nam omogočajo določevanje obdelovalnih razmerah za zeleno globino modificirane plasti. Če upoštevamo še spreminjanje moči in stopnjo defokusacije laserskega snopa glede na površino obdelovanca, potem lahko izvajamo proces optimiranja laserskega kaljenja s pretaljevanjem površine<sup>5,6</sup>.

Primerjava rezultatov med eksperimentalno izmerjenimi globinami modificirane plasti in globinami, izračunanimi po matematičnem modelu, je prikazana na **sliki 6**. Polno izvlečene črte predstavljajo rezultate izračunane globine kaljene cone (zgornja črta) in globine pretaljene cone (spodnja črta). Rezultati merjenja glo-



Slika 6: Primerjava globin pretaljene in kaljene cone izračunanih z matematičnim modelom in globin izmerjenih po eksperimentu

Figure 6: Comparison between the depths of the melted and hardened zone calculated with a mathematical model and the measured depths after the experiment

bine pretaljene in kaljene cone so podani v istih diagramih s točkami. Merjenje dimenzij oziroma globin posameznih con smo izvedli na merilnem mikroskopu na mikrostrukturah, ki smo jih dodatno potrdili z merjenjem mikrotrdote. Ugotovili smo zelo dobro ujemanje rezultatov matematičnega izračuna globine pretaljene in kaljene plasti z eksperimentalnimi rezultati pri izbranih obdelovalnih razmerah, kar potrjuje uspešnost popisa temperature z matematičnim modelom. Nekoliko večje odstopanje teoretično določenih globin modificirane plasti od izmerjenih smo ugotovili pri kaljenju s pretaljevanjem površine sive litine. Vzrok za nastalo odstopanje je po našem mnenju potrebno iskati v luskasti obliki grafitu, ki zavira prevajanje toplote v globino. Pri premajhnih hitrostih pomika obdelovanca ( $v < 16$  mm/s) pride do prevelikega vnosa energije v površinsko plast, kar povzroča pregrevanje taline na višjo temperaturo ter mešanje in brizganje taline v pretaljeno plast, zaradi česar prihaja do povečanja hrapavosti površine oziroma celo do nastanka finih brazd na površini obdelovanca. To pa so že nepravilnosti pri toplotni obdelavi, ki jih matematični model ne zajema.

#### 4 Sklepi

Z laserskim kaljenjem s pretaljevanjem površinske plasti sive in nodularne litine smo dosegli izjemno povečanje trdote v pretaljeni površinski plasti, kar bistveno poveča obrabno odpornost tako modificiranih izdelkov. Mikrostruktura v pretaljeni plasti je izjemno fino in je sestavljena iz avstenita in ledeburita. Mik-

rostruktura v kaljeni plasti pa je odvisna od mikrostrukture matrice in od oblike grafitu (luske, noduli), v pretežni meri pa je martenzitna. Matematično modeliranje razmer pri segrevanju oziroma ohlajanju materiala s popisom temperatur po globini potrjuje, da lahko zelo uspešno izvajamo optimizacijo procesa glede na želeno globino pretaljene in kaljene plasti oziroma globino modificirane plasti. Eksperimentalni rezultati so potrdili, da je nodularna litina zelo ugodna za lasersko toplotno obdelavo, medtem ko je siva litina prav zaradi oblike grafitu znatno bolj zahtevna, če hočemo zagotoviti želeno kvaliteto površine in površinske plasti.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> M. Bertolotti (ed.): Physical processes in laser - materials interactions, Plenum press, New York and London, 1983
- <sup>2</sup> M. F. Ashby, V. E. Easterling: The transformation hardening of steel surfaces by laser beams - I. hypo-eutectoid steels, *Acta metall.*, 32, 1984, 11, 1935-1948
- <sup>3</sup> H. W. Bergmann: Current status of laser surface melting of cast iron, *Surface engineering*, 1, 1985, 2, 137-155
- <sup>4</sup> E. Geissler, H. W. Bergmann: Calculation of temperature profiles, heating and quenching rates during laser processing, Mordike L. (ed.): Laser treatment of materials, papers presented at the European conference on laser treatment of materials 1986, Bad Neuheim, Germany, 1987, 101-114
- <sup>5</sup> J. Grum, R. Šturm: Laserska toplotna obdelava sive in nodularne litine, *Konferenca "Inovativna avtomobilska tehnologija IAT'95"*, Radenci, Slovenija, 1995, 355-362
- <sup>6</sup> J. Grum, R. Šturm: Laser surface melt - hardening of gray and nodular irons, *Int. conference "Laser material processing"*, Opatija, Croatia, 1995, 165-172

# Vpliv silicija in analiznih odstopanj na tehnologijo valjanja dinamo trakov

## The Influence of Silicon Content and Analyse Deviations on the Hot Rolling Technology of the Silicon Steel Strips

R. Robič<sup>1</sup>, ACRONI d.o.o., Jesenice  
R. Turk, V. Nardin, NTF - OMM, Ljubljana

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

S pomočjo tlačnih cilindričnih preizkusov smo raziskovali preoblikovalnost nekaterih jekel za izdelavo elektroplöčevin v temperaturnem območju med 750 in 1200°C. V neposredni proizvodnji smo preučevali vpliv preoblikovalnosti omenjenih jekel na ravnost in geometrijo toplo valjanih trakov, na porazdelitev sil valjanja med prevleki in na obrabo delovnih valjev.

Ključne besede: jekla za elektroplöčevine, napetost tečenja, preoblikovalnost, toplo valjanje, obraba delovnih valjev

Axisymmetric compression tests were made for silicon steels deformability studies. Influence of specific deformability characteristics to shape and flatness of hot rolled strips, work rolls wear profile and rolling load distribution were examined during hot rolling.

Key words: silicon steels, yield stress, deformability, hot rolling, work rolls wear

### 1 Uvod

Z laboratorijskim eksperimentalnim delom in meritvami v neposredni proizvodnji smo preučevali preoblikovalnost nekaterih elektro jekel v toplem v temperaturnem območju med 750 in 1200°C. Za uspešno hladno predelavo dinamo trakov je pomembno, da geometrija toplo valjanih trakov (v nadaljevanju TVT), ki predstavljajo vložek za nadaljno hladno predelavo, ustreza. Neravnost in neustrezen prečni profil vzdolž TVT, ki poleg debeline in širine opisujeta geometrijo TVT, sta najpogostejša vzroka za težave pri hladnem valjanju. Geometrijo TVT pri toplem valjanju v celoti definira oblika aktivne valjčne reže zadnjega in predzadnjega prevleka, oba pa sta močno odvisna tudi od preoblikovalnih lastnosti valjanca.

Pri jeklih, iz katerih je izdelana dinamo pločevina, se preoblikovalne lastnosti v toplem močno spreminjajo že pri majhnih spremembah kemične sestave.

### 2 Eksperimentalno delo in pregled rezultatov

S pomočjo enostopenjskih cilindričnih stiskalnih preizkusov smo nekaterim jeklom različnih sestav izmerili napetosti tečenja v toplem. V tabeli 1 so navedene kemične sestave preiskovanih elektro jekel.

Na sliki 1 so prikazane napetosti tečenja v odvisnosti od deformacijske temperature. Preoblikovalnost preiskovanih jekel smo ovrednotili pri 25% deformaciji, preizkuse smo izvedli s hitrostjo deformacije 0,1 s<sup>-1</sup>.

Na osnovi analize krivulj tečenja lahko zapišemo:

1. Med legirnimi elementi ima na preoblikovalnost jekel za elektroplöčevine v toplem največji vpliv silicij.
2. Najizrazitejši vpliv količine silicija se kaže pri jeklih EV15. Preoblikovalnost teh jekel se s spreminjanjem sestave v območju predpisane analize močno spreminja (slika 1, krivulji za šarži 215682 in 214974). V tehnološkem predpisu izdelave jekla EV15 je količina silicija omejena na 1,3 do 1,69%.
3. Pri jeklih EV15 sta izraziti dve obliki krivulj, ki prikazujejo temperaturno odvisnost napetosti tečenja. Pri jeklih z vsebnostjo silicija večjo od 1,64% z zniževanjem deformacijske temperature napetosti tečenja zvezno naraščajo. Pri jeklih z manj kot 1,38% Si z zniževanjem temperature napetosti zvezno naraščajo do temperature blizu 950°C, nato do temperature 900°C močno padajo in pod to temperaturo ponovno zvezno naraščajo.
4. Pri elektro jeklih z več silicija (nad 1,7%) napetosti tečenja z zniževanjem temperature vedno znova zvezno naraščajo, vendar je vpliv silicija tudi pri teh jeklih velik. Z zniževanjem temperature se z večanjem silicija do temperature 950°C napetosti tečenja znižujejo, pri temperaturah nižjih od 900°C pa je ravno obratno.

### 3 Vpliv preoblikovalnosti jekel za elektroplöčevine na toplo valjanje

Preoblikovalnost jekla se pri toplem valjanju neposredno izraža v porazdelitvi in višini napetosti v valjčni reži. Napetostni profil določa (glede na velikost odvzema med prevlekom) silo valjanja, elastično deformacijo in obrabo delovnih valjev. Ti parametri pa skupaj s termično bombiranostjo delovnih valjev določajo obliko

<sup>1</sup> Roman ROBIČ, dipl.inž.  
ACRONI d.o.o., Jesenice  
4270 Jesenice, C. Štefcarjev 8

**Tabela 1:** Kemična sestava  
**Table 1:** Chemical composition

Oznaka jekla	Štev. šarže	Kemična sestava (%)								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Al
EV15	214974	0,015	1,64	0,18	0,01	0,007	0,16	0,44	0,24	0,393
EV15	215682	0,015	1,38	0,26	0,01	0,003	0,15	0,5	0,24	0,238
EV18Al	215630	0,02	1,82	0,21	0,01	0,005	0,14	0,62	0,18	0,551
EV21Al1000	215200	0,024	2,08	0,22	0,01	0,003	0,19	0,34	0,23	0,99

aktivne valjčne reže in s tem obliko prečnega profila valjanca.

*Vpliv preoblikovalnosti na silo valjanja*

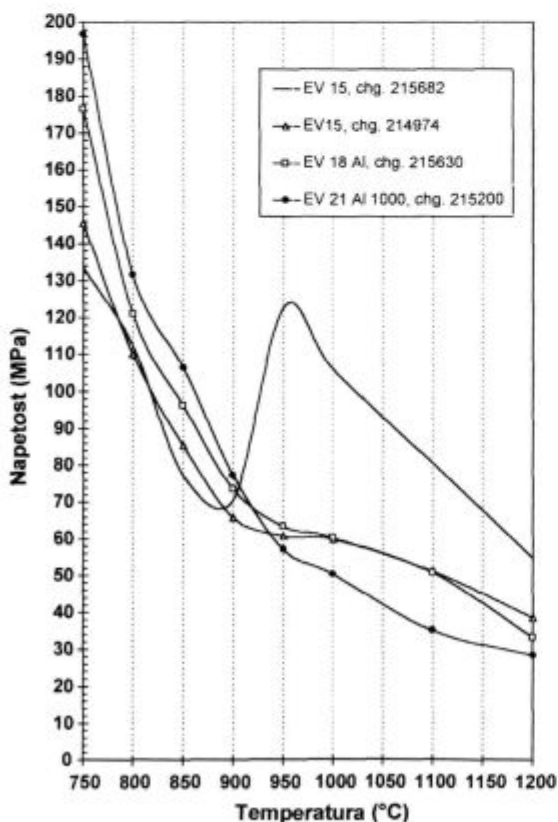
Pri jeklih EV15 z vsebnostjo silicija manjšo od 1,4% se zmanjšanje napetosti tečenja z zmanjšanjem temperature od 950 do 900°C kaže tudi v zmanjšanju sile valjanja (slika 2, označeno s puščicama). Tako hitro zmanjšanje sile valjanja ima za posledico rahlo valovitost traku, ki jo lahko pojasnimo s spremembo elastične deformacije delovnih valjev kar povzroči spremembo profila traku. Pri jeklih za elektropločevine z nad 1,7% Si se sila valjanja s padajočo temperaturo valjanja povečuje v celotnem temperaturnem območju valjanja (slika 3). To potrjuje, da napetosti tečenja z zniževanjem

deformacijske temperature zvezno naraščajo v celotnem temperaturnem območju toplega valjanja.

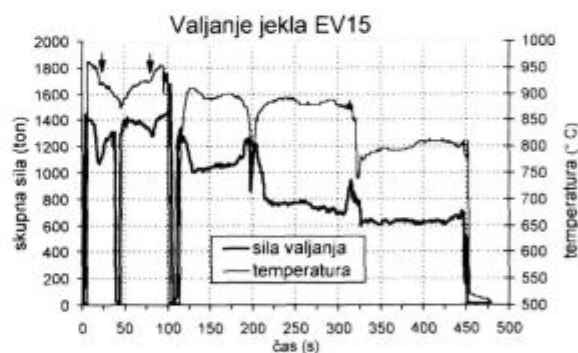
*Vpliv preoblikovalnosti na obrabo delovnih valjev*

Vpliv preoblikovalnosti jekel za elektropločevine na obrabo delovnih valjev smo preučevali na valjalnem ogrodju tipa Steckel. Na slikah 4 in 5 so prikazane oblike površine delovnih valjev, izmerjene v osni smeri valjev. Valje smo izmerili takoj po demontaži - tople, in pred ponovnim brušenjem - hladne. Izhodna oblika valjev je bila v obeh programih valjanja (EV15 in EV18Al) enaka - konkavna (-0,08 mm).

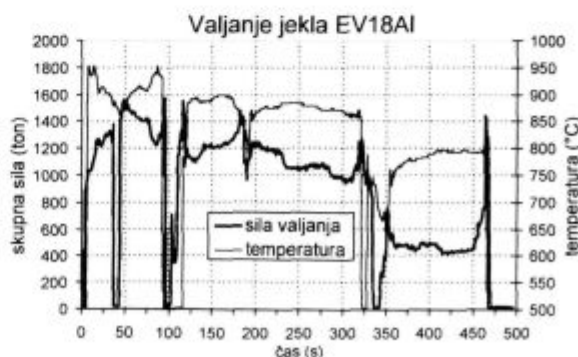
Pri toplen valjanju se robovi trakov v primerjavi s sredino intenzivneje ohlajajo in so zaradi tega hladnejši.



**Slika 1:** Odvisnost tečenja pri 25% deformaciji in hitrosti deformacije 0,1 s<sup>-1</sup> od temperature deformacije  
**Figure 1:** The influence of flow stress by 25% of deformation and strain rate of 0,1 s<sup>-1</sup> on temperature deformation

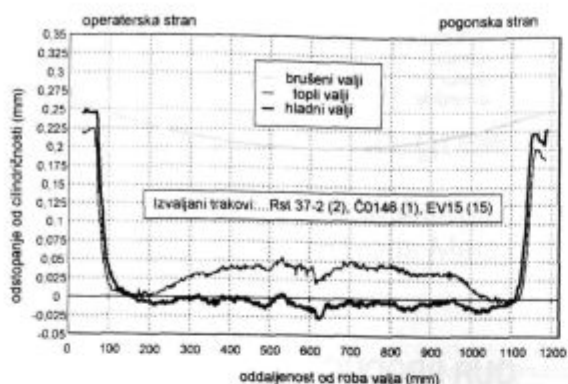


**Slika 2:** Krivulji temperature in sile valjanja, izmerjeni pri valjanju jekla EV15 z vsebnostjo Si 1,32%  
**Figure 2:** Rolling load and temperature curve, measured during hot rolling of silicon steel EV15, with 1,32% of silicon

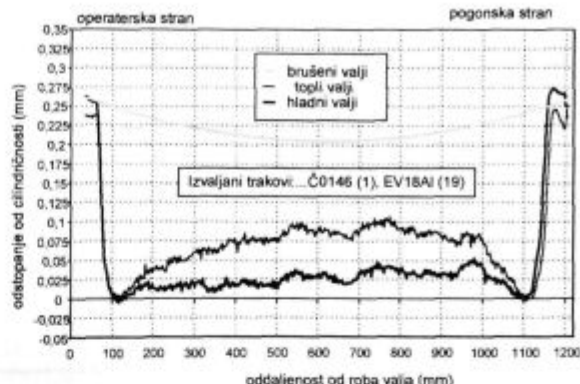


**Slika 3:** Krivulji temperature in sile valjanja, izmerjeni pri valjanju jekla EV18Al z vsebnostjo Si 1,94%  
**Figure 3:** Rolling load and temperature curve, measured during hot rolling of silicon steel EV18Al, with 1,94% of silicon





**Slika 4:** Oblika profila spodnjega delovnega valja, na katerem so bili izvaljani trakovi jekla za elektro pločevine EV15  
**Figure 4:** Steckel mill bottom work roll profiles measured before (initial profile) and after hot rolling of silicon steel EV15 strips



**Slika 5:** Oblika profila spodnjega delovnega valja, na katerem so bili izvaljani trakovi jekla za elektro pločevine EV18A1  
**Figure 5:** Steckel mill bottom work roll profiles measured before (initial profile) and after hot rolling of silicon steel EV18A1 strips

Valjanje jekel za elektro pločevine na ogrodju Steckel poteka v temperaturnem intervalu od 980 do 780°C.

Po valjanju jekel EV18A1 (slika 5) je obrabni žleb na mestih, kjer se valjajo robovi trakov, na delovnih valjih precej globlji kot v sredini valjev. S številom izvaljanih trakov se razlika med globino roba in sredino obrabnega žleba povečuje. Rezultat omenjene obrabe delovnih valjev je neugodna oblika aktivne valjčne reže, zaradi katere na toplem valjanju nastajajo robne odebelitve, ki povzročajo precejšnje težave in zmanjšanje izplena pri nadaljnji hladni predelavi. Pri jeklih EV18A1 so med valjanjem hladnejši robovi trakov trši od sredine (slika 1) in tu je potrebno iskati vzroke za izrazitejšo obrabo robov obrabnega žleba. S povečevanjem vsebnosti silicija postaja obraba robov obrabnega žleba izrazitejša, ker se razlike med trdotami robov in sredine trakov s povečano vsebnostjo silicija povečujejo.

Pri jeklih za elektro pločevine z vsebnostmi silicija nižjimi od 1,4% so med valjanjem hladnejši robovi trakov večinoma mehkejši v primerjavi s toplejšo sredino

(slika 1), zaradi česar je obraba delovnih valjev na mestih dotika hladnih robov manjša kot v sredini (slika 4).

#### 4 Zaključek

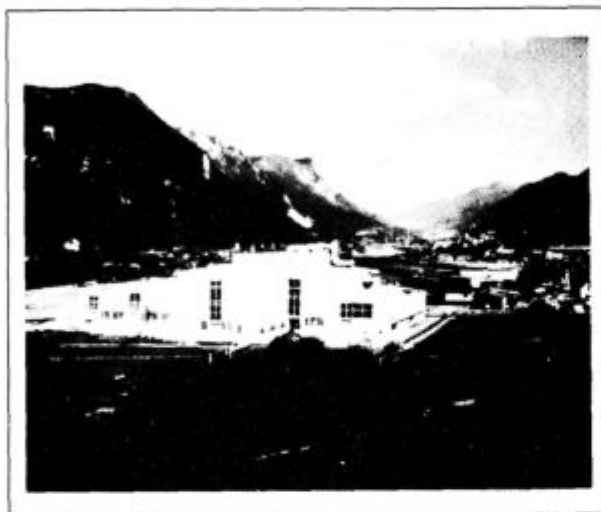
Z opisanim delom smo potrdili velik vpliv silicija na preoblikovalnost jekel za elektro pločevine. Ugotovili smo, da do največjih sprememb v preoblikovalnosti omenjenih jekel prihaja pri vsebnostih silicija med 1,3 in 1,7%. V praksi smo omenjene ugotovitve izkoristili za dodatno razumevanje pojavov pri toplem valjanju, obenem pa smo spremenili tehnologijo valjanja posameznih jekel za elektro pločevine. Temperature valjanja jekel z višjimi vsebnostmi silicija smo zvišali, temperature valjanja jekel z nižjimi vsebnostmi silicija pa znižali. Spremenili smo plane valjanja, kar se je odrazilo v znatnem zmanjšanju robnih odebelitev na hladno valjanih kolobarjih, ki so v preteklosti predstavljale največjo težavo pri izdelavi dinamo pločevine.

slovenske železarne 

# ACRONI

SŽ ACRONI d.o.o. Cesta železarjev 8, 4270 Jesenice  
tel. centrala: +386 64 861-441  
tel. direktor: +386 64 861-443  
tel. komerciala: +386 64 861-474  
Fax: +386 64 861-379  
Telex: 37219 ZELJIS SI

**Slovenija**



**ELECTRICAL SHEETS  
AND STRIPS**

**STAINLESS  
STEELS**

**MICROALLOYED  
STEELS**

**HIGH CARBON  
STEELS for hardening  
and tempering**

## OUR PRODUCTION PROGRAM INCLUDES:

- \* general structural steels
- \* finegrained and HSLA structural steels
- \* carbon and alloyed steels
  - for quenching and tempering
  - case hardening
- \* silicon steels for electrical sheets
- \* stainless steels
  
- \* hot rolled plates, wide and slit strips and bars
- \* cold rolled sheets, wide and slit strips
- \* cold rolled sections
- \* metal door posts
- \* blanks

## WE ALSO OFFER:

- \* hot and cold rolling
- \* blanking
- \* torch cutting by drawing
- \* straightening
- \* heat treating of plates, strips and sheets

# Transient Heat Transfer Process During Heating of Steel Billets

## Ogrevanje jeklenih gredic v nestacionarnih pogojih

M. Lalović<sup>1</sup>, Faculty of Metallurgy and Technology, Podgorica  
M. Bešić, Institute for ferrous Metallurgy, Nikšić

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

Experimental results on heat transfer process under transient conditions, during steel billets heating are presented in this paper. The heating process was carried out in industrial conditions, in a walking beam heavy oil fired furnace. A 10 m long square billet of low alloy steel (120 x 120 mm) was used as a sample. In order to analyse the distribution of the temperature through the furnace, experimental methods of temperature measuring, gas analysing, as well as calculation method of fuel combustion process were used.

Key words: steel billets, heating, distribution, of the temperature

Predstavljeni bodo rezultati poskusov preiskav toplotnih procesov prehoda, pogojev ogrevanja jeklenih gredic. Ogrevalni proces je opravljen v koračnih peči, v industrijskih pogojih. Peč je ogrevana z oljem. Analiziran je proces prenosa toplote v peči v odvisnosti od temperature peči in temperature gredic. Uporabljena je ugotavljanje mejnih temperatur, analiza plinske atmosfere in izračun parametrov procesa zgorovanja.

Ključne besede: jeklene gredice, ogrevanje, prenos toplote

### 1 Introduction

Walking beam furnaces belong to the continuous types of reheating furnaces for slabs and billets. Compared to other types of reheating furnaces, effective heat transfer surface is considerably greater and the time required to reach the final temperature, without excessive differences, is reduced<sup>1-6</sup>. **Figure 1** shows the position of the heated steel billets and the arrangement of the load elements on the furnace floor. The investigation of heat transfer was based on the determination of the composition and the temperature of combustion products, as well as on surface and center billet temperature<sup>6</sup>.

### 2 Results

The composition of the furnace atmosphere was determined for all three zones of furnace in a fixed point and calculated considering the values of the excess air coefficient ( $\lambda$ ). Results of calculation and some experimental data on the composition of combustion products, for  $\lambda = 1.14 - 1.18$ , are given in **Table 1**. The chemical composition of the fuel used is given in **Table 1**. Low content of CO (carbon monoxide) in waste gases (0.042 - 0.17 x 10<sup>-2</sup>%) shows that the process of fuel combustion is almost complete.

Different conditions of heating are shown in **Figure 2**. The surface and center billet temperature in dependence of the heating time is given in **Figure 3**. The curves in **Figure 4** show the optimal temperature profile as a function of the heating time.

**Table 1:** Results of combustion process calculation and some of experimental data (L and R - quantity of combustion air and combustion products; m<sup>3</sup>/kg; r(O<sub>2</sub>) - free oxygen content, vol %)

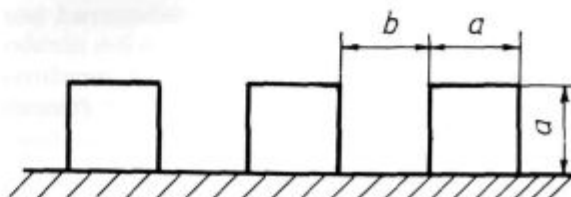
$\lambda$	Calculations			Experiments
	L	R	r(O <sub>2</sub> )	r(O <sub>2</sub> )
1.14	12.388	11.699	2.727	3.034
1.16	12.606	11.917	3.063	3.057
1.18	12.823	12.134	3.387	3.379

Elemental composition of the heavy oil: 84.719% C; 12.375% H; 1.541% S; 0.517% O; 0.219% N; 0.029% A (ash); 0.600% W (wet).

### 3 Concluding remarks

The experimental results may be used as base for heat transfer process investigations or as initial values in the mathematical modelling of transport phenomena during steel billets heating in walking beam furnaces fired by heavy oil.

On the base of the variation of furnace atmosphere temperature, as the well as variation of surface and center billet temperature, it is possible to determine the most convenient conditions for external and internal heat flow. One of the purposes of this work was to define the condition for heating without steel decarburization.



**Figure 1:** Disposition of heating billets in walking beam furnaces

<sup>1</sup> Dr.sc. Milisav LALOVIĆ  
Faculty of Metallurgy and Technology  
81000 Podgorica, Ul. Cetinjski p. bb., SRJ - Republika Crna gora

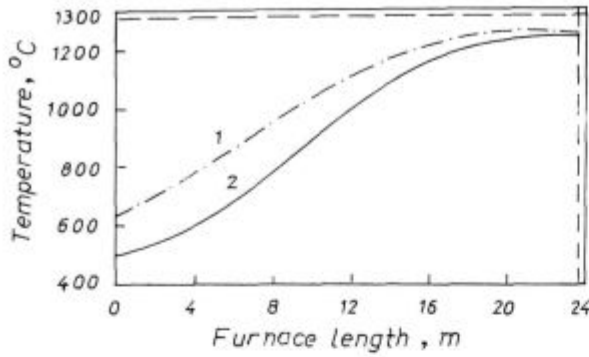


Figure 2: Variation of furnace atmosphere temperature along the furnace length: 1 - fired II and III zone, 2 - II zone partly fired

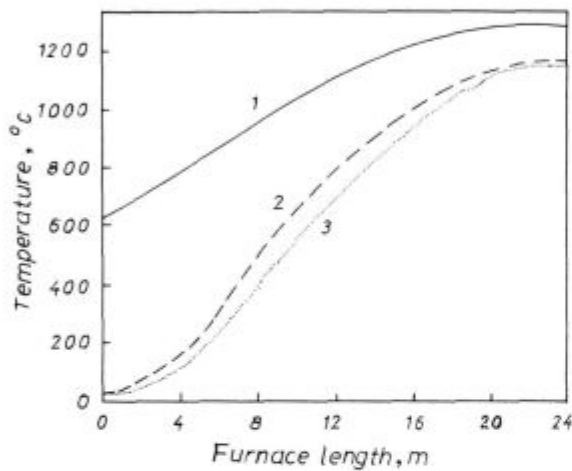


Figure 3: Furnace atmosphere temperature and billet temperature as function of furnace length: 1 - furnace atmosphere temperature, 2 - billet surface temperature, 3 - billet center temperature

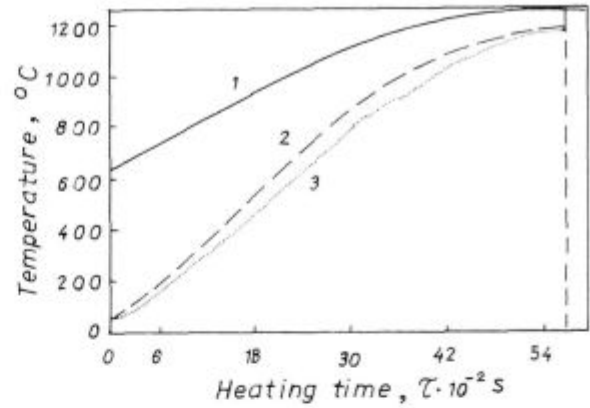


Figure 4: Furnace atmosphere temperature and billet temperature as function of heating time: 1 - furnace atmosphere temperature, 2 - billet surface temperature, 3 - billet center temperature

#### 4 References

- <sup>1</sup> C. Cone, *Iron and Steel Engineer*, 1980, 2, 52
- <sup>2</sup> I. Miyoshi, *Iron and Steel Engineer*, 1979, 5, 66
- <sup>3</sup> B. W. Keist, J. E. Toth, J. C. Lucia, *Industrial Heating*, 1985, 4, 10
- <sup>4</sup> G. Bocci, R. Sorestna, K. H. Kelvesjoe, *Iron and Steel Engineer*, 1985, 10, 23
- <sup>5</sup> V. G. Anufriev, A. T. Bulatov et al, *Stal'*, 1991, 3, 89
- <sup>6</sup> M. Lalović, *Doctoral thesis*, University of Montenegro, Podgorica, 1989

# Karakterizacija kavčukov z napravo RPA 2000

## Characterisation of Rubbers with the Instrument RPA 2000

M. Kralj-Novak<sup>1</sup>, Z. Šušterič, A. Mesec, Sava RTI, Kranj  
M. Žumer, Katedra za kemijsko inženirstvo, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana

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

*V delu je obravnavana odvisnost dinamičnih lastnosti kavčukov in kavčukovih zmesi od frekvence in amplitude deformacije ter temperature. Dinamične meritve so bile izvedene z napravo RPA 2000, firme Monsanto. Primerjane so dinamične lastnosti izbranih kavčukov glede na porazdelitve in povprečje molskih mas.*

*Ključne besede: kavčuki, dinamične lastnosti, porazdelitev molskih mas*

*The work deals with the dependence of the dynamic properties of rubbers and rubber compounds on amplitude of strain, frequency and temperature. Dynamic measurements were made by the Monsanto's instrument RPA 2000. Dynamic properties are compared with the molecular weight and molecular weight distribution of the same rubbers.*

*Key words: rubbers, dynamic properties, molecular weight distribution*

### 1 Uvod

Kavčuki so osnovna surovina v gumarstvu. Pri predelavi so kavčuki dinamično deformirani in njihove predelovalne lastnosti so odvisne od njihovih dinamičnih lastnosti. V splošnem je dinamične lastnosti surovih kavčukov težko meriti zaradi težav pri izdelavi vzorca. Te težave pa odpadejo pri novem Monsantoovem instrumentu za dinamična merjenja Rubber Process Analyser (RPA 2000), kjer je potreben le okrogli preiskovanec, izsekan iz kavčukove plošče.

Kavčukom se vmešajo različni dodatki z namenom doseganja zelenih lastnosti končnega izdelka. S tem nastane kavčukova zmes, ki ima drugačne lastnosti kot surovi kavčuki.

Namen dela je določiti dinamične lastnosti, podane z dinamičnimi funkcijami, dinamičnim strižnim modulom in strižnim modulom izgub pri različnih pogojih frekvence in amplitude deformacije ter temperature. S tem je možno sklepati na predelovalne lastnosti kavčukov.

Izvedene so bile meritve dinamičnega strižnega modula in strižnega modula izgub v odvisnosti od frekvence in amplitude deformacije ter temperature.

### 2 Teoretični del

Kavčuki so viskoelastične snovi, torej imajo hkrati lastnosti tekočin in trdnih snovi, delo zunanjih sil pri deformaciji je deloma shranjeno v obliki potencialne elastične energije, deloma pa je disipirano. Snovne količine so odvisne od časa<sup>1</sup>.

Vedenje viskoelastične snovi je linearno viskoelastično, če so snovne količine pri deformaciji funkcijsko neodvisne od deformacije ali deformacijske hitrosti<sup>2</sup>.

Boltzmannovo načelo superpozicije predpostavlja, da so ob linearnosti odgovorov snovi na posamezne infinitezimalne zaporedne obremenitve, le-ti aditivni in neodvisni od obremenitvene in deformacijske zgodovine snovi<sup>3</sup>. Vsaka sprememba deformacije  $\gamma$  povzroči spremembo napetosti  $\sigma$ . Če se deformacija zvezno spreminja, velja enačba:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{d\gamma(t')}{dt'} G(t-t') dt', \quad (1)$$

pri čemer je

$$G(t-t') = \varphi(t-t') + G_{\infty} \quad (2)$$

$G(t-t')$  je strižni relaksacijski modul,  $\varphi(t-t')$  relaksacijska funkcija ob času  $t \geq t'$  in  $G_{\infty}$  ravnovesni strižni modul. Ta integral se imenuje matematično integral Boltzmann-Volterra, fizikalno pa dedni integral, ker pove, kako je napetost v vsakem trenutku odvisna od pretečene zgodovine sprememb deformacij, to je od časa  $t = -\infty$  do danega trenutka ob času  $t$ . Relaksacijski modul  $G(t-t')$  predstavlja spominsko funkcijo. Relaksacijska funkcija  $\varphi(t)$  je monotono pojemajoča funkcija in pojava proti vrednosti nič. Relaksacijski modul pa pojava proti ravnovesnemu modulu  $G_{\infty}$ , ki je pri amorfnih kavčukih enak nič. Sicer pa je v splošnem  $G_{\infty}$  vrednost relaksacijske funkcije pri pogoju  $\varphi(\infty)=0$ . Vrednost  $G_{\infty}$  karakterizira napetost v snovi po končani relaksaciji.

Pri periodičnih deformacijah se deformacija in napetost harmonično spreminjata s časom. Z analizo periodičnih deformacij je mogoče s teorijo linearne viskoelastičnosti definirati dinamične funkcije. Pri periodičnih sinusnih deformacijah viskoelastičnih snovi deformacija zaostaja za napetostjo za fazni kot  $\delta$ . Fazni kot in razmerje amplitud napetosti in deformacije  $\sigma_0/\gamma_0$  sta snovni količini. Razmerje med disipirano in potencialno elastično energijo je podano z velikostjo faznega kota.

<sup>1</sup> Medka KRALJ-NOVAK, dipl.inž.fiz.  
Sava, Razvojno-tehnološki inštitut  
4000 Kranj, Škofjeloška 6

Pri meritvah z napravo RPA 2000 se merjeni vzorec na eni strani sinusno periodično strižno deformira z znano frekvenco in amplitudo deformacije, na drugi strani vzorca pa se meri navor, ki je sorazmeren napetosti v vzorcu.

Kompleksni zapis sinusnega spreminjanja deformacije in napetosti ima naslednjo obliko:

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (3)$$

in

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}, \quad (4)$$

kjer je  $\gamma^*(t)$  kompleksna deformacija,  $\sigma^*(t)$  kompleksna napetost in  $\omega$  frekvenca deformacije.

Ker je kompleksni dinamični strižni modul  $G^*$  definiran kot razmerje  $\sigma^*(t)/\gamma^*(t)$ , sledi:

$$G^* = \frac{\sigma^*(t)}{\gamma^*(t)} = \frac{\sigma_0^*}{\gamma_0^*} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0^*}{\gamma_0^*} \cos\delta + i \frac{\sigma_0^*}{\gamma_0^*} \sin\delta \quad (5)$$

Modul  $G^*$  se lahko razdeli na dve komponenti, na dinamični strižni modul  $G'$ , ki je realna komponenta kompleksnega modula in je v fazi z vsiljeno deformacijo, in na strižni modul izgub  $G''$ , ki je njegova imaginarna komponenta, in s faznim premikom  $90^\circ$  glede na vsiljeno deformacijo

$$G^* = G' + iG'' \quad (6)$$

Vrednost modula  $G'$  je merilo velikosti potencialne elastične energije na enoto volumna snovi v četrtini deformacijskega cikla, vrednost modula  $G''$  pa je merilo za izgubljeno delo.  $\tan\alpha$  je razmerje med  $G''$  in  $G'$  in se imenuje tangens izgub.

Oba modula sta odvisna od frekvence deformacije. Potek dinamičnih funkcij  $G'$  in  $G''$  v odvisnosti od frekvence podaja **slika 1** (Ferryjeva razdelitev frekvenčnega območja za nezamrežen elastomer poli n-oktil-

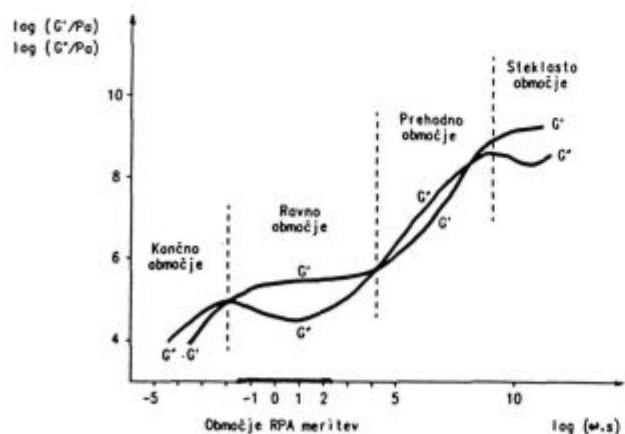
metakrilat pri  $100^\circ\text{C}$ )<sup>4</sup>.  $G'$  v celotnem frekvenčnem območju narašča, medtem ko  $G''$  prehaja skozi lokalne maksimume in minimume, vendar v splošnem narašča. Pri določenih frekvencah se vrednosti  $G'$  in  $G''$  izenačita in pri tej frekvenci se posamezno območje sklene. Od nižjih k višjim frekvencam si sledijo naslednja območja: končno, ravno, prehodno in steklasto.

V končnem območju imata  $G'$  in  $G''$  razmeroma nizke vrednosti. Z naraščajočo frekvenco obe vrednosti naraščata, tangens izgub je v celotnem končnem območju večji od ena. Frekvence nihanja so dovolj majhne, da se molekule lahko preurejajo, vozli ne omejujejo njihovega gibanja, temveč delujejo kot drseče psevdovezi.

V ravnem območju se  $G'$  s frekvenco malo spreminja, v celotnem pa le rahlo narašča. Molekule kot celota ne preurejajo več konformacij dovolj hitro. Frekvenci lahko sledijo manjši deli molekul, npr. tisti med posameznimi vozli. Vozli delujejo kot sekundarne psevdovezi. Če so povprečne molske mase večje, se ravno območje začne pri nižjih frekvencah. V prehodnem in steklastem območju je tudi gibanje delov molekul omejeno. Pri zmesih z aktivnimi polnili se ravno območje začne pri nižjih frekvencah kot pri surovih kavčukih, ker je zaradi sekundarnih vezi, ki jih tvorijo aktivna polnila gibanje molekul bolj omejeno.

Dinamične lastnosti kavčukov in zmesi so odvisne tudi od temperature<sup>1</sup>. Z naraščajočo temperaturo se povečuje prosti volumen in s tem gibljivost segmentov kavčukovih molekul, kar naj bi zmanjševalo vrednosti dinamičnih modulov. Klasične statistične teorije elastičnosti pa predvidevajo naraščanje dinamičnih modulov z naraščajočo temperaturo zaradi povečevanja entropije. Dejansko vedenje kavčukov in zmesi je odvisno od obeh nasprotujočih si vplivov.

Aktivna polnila tvorijo v zmesih mrežo sekundarnih vezi, ki delujejo ojačevalno, zato imajo polnjene zmesi bistveno večje vrednosti dinamičnih modulov.



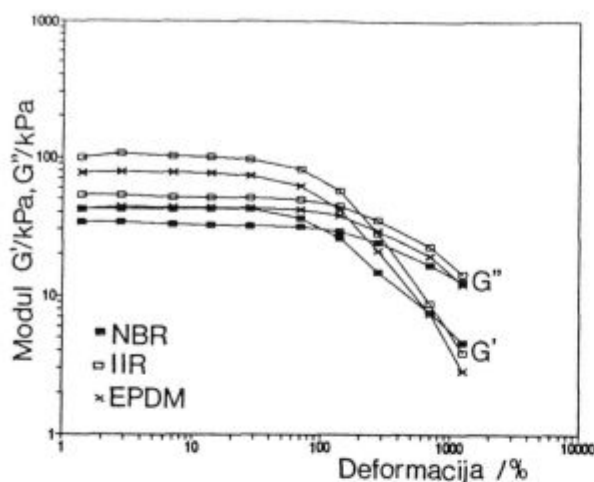
**Slika 1:** Ferryjev prikaz odvisnosti dinamičnih modulov značilnega nezamreženega polimera od frekvence po območjih. Na sliki je označeno območje meritev z napravo RPA 2000

**Figure 1:** Ferry's zones of viscoelastic behavior illustrated by dependence of dynamic modulus on frequency for uncrosslinked polymer. The RPA 2000 frequency range is marked on the frequency scale

### 3 Eksperimentalni del

V okviru eksperimentalnega dela so bile izvedene dinamične meritve za naravni kavčuk (NR) SMR CV 60, stiren-butadienska kavčuka (SBR-1 in SBR-2) Europrene 1500 G1, Ker 1500W, butadien-akrilonitrilni kavčuk (NBR) Krynac 27-50, polikloroprenski kavčuk (CR) Baypren 611, polibutadienski kavčuk (BR) Europrene cis, etilen-propilen-dienski kavčuk (EPDM) Dutral ter 6537, polizobutilen-izoprenski kavčuk (IIR) Ruski butyl 1675N in za standardne zmesi teh kavčukov brez vulkanizacijskih sredstev, mešanih po ustreznih standardih ISO in ASTM.

Meritve dinamičnih funkcij v odvisnosti od amplitude deformacije so bile izvedene v celotnem območju deformacij, to je do 1250% pri temperaturi  $100^\circ\text{C}$  in izbrani frekvenci  $1\text{ s}^{-1}$ , ki je v ravnem območju. Odvisnosti od frekvence so bile merjene v območju od  $0.03\text{ s}^{-1}$  do  $200\text{ s}^{-1}$  pri temperaturi  $100^\circ\text{C}$  in pri dovolj majhni de-



Slika 2: Odvisnost dinamičnih modulov od amplitude deformacije pri frekvenci  $1 \text{ s}^{-1}$  in temperaturi  $100^\circ\text{C}$  za kavčuke NBR, EPDM in IIR.  
Figure 2: Dependence of dynamic modulus on strain at frequency  $1 \text{ s}^{-1}$  and temperature  $100^\circ\text{C}$  for rubbers NBR, EPDM and IIR.

formaciji, da so bile meritve izvedene v območju linearne viskoelastičnosti.

Meritve temperaturne odvisnosti dinamičnih funkcij so bile narejene pri majhni deformaciji in frekvenci  $1 \text{ s}^{-1}$  v območju temperatur od  $40^\circ\text{C}$  do  $180^\circ\text{C}$ .

Vse te meritve so bile izvedene z napravo Rubber Process Analyser RPA 2000, firme Monsanto.

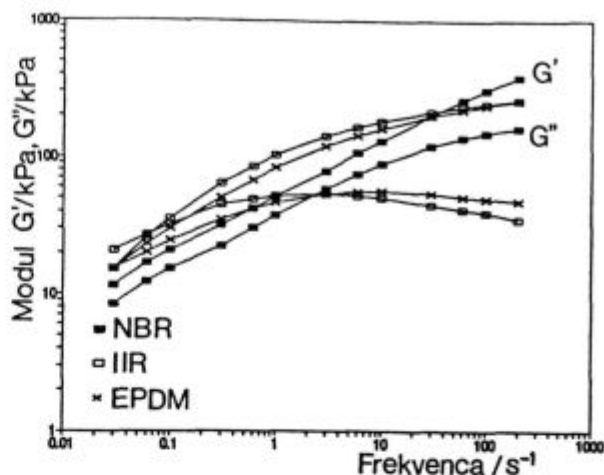
Porazdelitve molskih mas in ustrežna utežna povprečja molskih mas obravnanih kavčukov so bila določena z gelsko prepustnostno kromatografijo s tekočinskimi kromatografom LC-Hewlett-Packard 1090<sup>5</sup>.

#### 4 Rezultati in razprava

Rezultati meritev dinamičnih lastnosti v odvisnosti od deformacije dobro opredeljujejo območje linearne viskoelastičnosti, in sicer je to območje za kavčuke nekje do 20% deformacije (slika 2), medtem ko je za obravnane zmesi do 3% deformacije.

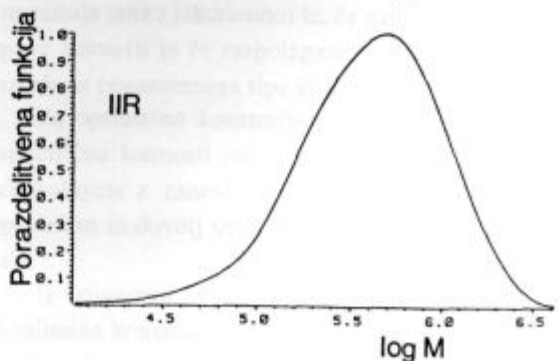
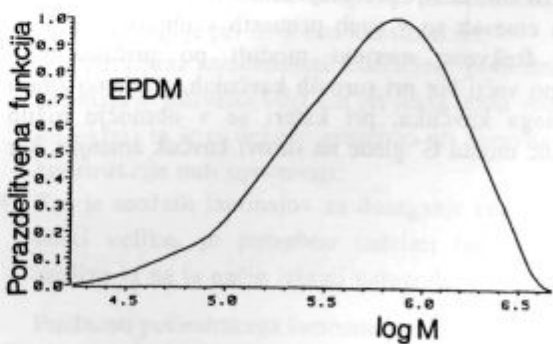
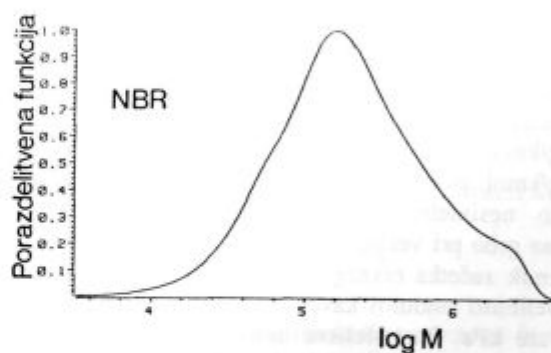
Rezultati meritev dinamičnih lastnosti v odvisnosti od frekvence za kavčuke (slika 3) kažejo, da velikosti in medsebojna razmerja modulov ustrezajo ravnemu frekvenčnemu območju, za nekatere kavčuke pa pri nizkih frekvencah preide ravno območje v končno območje.

Rezultati potrjujejo, da se ravno območje začne pri nižjih frekvencah, če je povprečna molska masa kavčuka večja. Prehod v ravno območje je opažen pri CR kavčuku pri frekvenci  $0.3 \text{ s}^{-1}$ , povprečna utežna molska masa  $M_w$  tega kavčuka pa je  $5.2 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$ , pri IIR kavčuku pri frekvenci  $0.06 \text{ s}^{-1}$ ,  $M_w = 5.8 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$  in pri EPDM kavčuku pri frekvenci  $0.03 \text{ s}^{-1}$ ,  $M_w = 7.8 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$ . Za BR kavčuk se vrednosti  $G'$  in  $G''$  že skoraj izenačita pri frekvenci  $0.06 \text{ s}^{-1}$ , pri nižjih frekvencah pa ponovno pride do razhajanj teh dveh vrednosti, čeprav se glede na velikost  $M_w = 6.0 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$  pri tej frekvenci pričakuje prehod v končno območje. Za kavčuke NR,

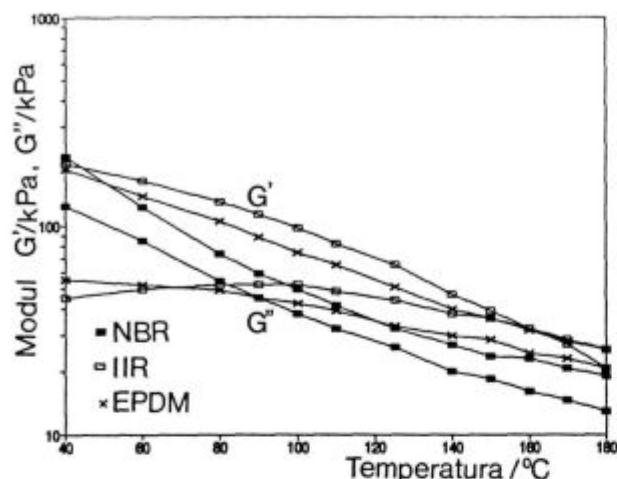


Slika 3: Odvisnost dinamičnih modulov od frekvence pri majhni amplitudi deformacije in temperaturi  $100^\circ\text{C}$  za kavčuke NBR, EPDM in IIR.

Figure 3: Dependence of dynamic modulus on frequency at small strain and temperature  $100^\circ\text{C}$  for rubbers NBR, EPDM and IIR.



Slika 4: Porazdelitev molskih mas za kavčuke NBR, EPDM in IIR.  
Figure 4: Molecular weight distributions for rubbers NBR, EPDM and IIR.



Slika 5: Temperaturna odvisnost dinamičnih modulov pri majhni amplitudi deformacije in frekvenci  $1 \text{ s}^{-1}$  za kavčuke NBR, EPDM in IIR

Figure 5: Temperature dependence of dynamic modulus at small strain and frequency  $1 \text{ s}^{-1}$  for rubbers NBR, EPDM and IIR

SBR-1, SBR-2 in NBR se pričakuje prehod v končno območje pri frekvencah, ki so nižje od  $0.03 \text{ s}^{-1}$ , povprečne utežne molske mase teh kavčukov pa so:  $8.2 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$ ,  $5.7 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$ ,  $5.2 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$  in  $4.0 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$ , posebnost NR, SBR in NBR kavčukov je izrazito nesimetrična porazdelitev molskih mas z značilno grbo pri večjih molskih masah, kar tudi vpliva na premik začetka ravnega območja k nižjim frekvencam. Velikosti modulov kavčukov se gibljejo od deset do nekaj sto kPa. Porazdelitve molskih mas za kavčuke NBR, EPDM in IIR prikazuje slika 4.

Pri zmesih so v vseh primerih v območju nastavljenih frekvenc merjeni moduli po pričakovanjih bistveno večji kot pri surovih kavčukih, z izjemo zmesi naravnega kavčuka, pri kateri se v območju nižjih frekvenc modul  $G'$  glede na surovi kavčuk zmanjša, kar

se lahko pripisuje močnemu zmanjšanju molskih mas pri mešanju naravnega kavčuka<sup>6</sup>. Rezultati meritev zmesi ležijo v ravnem območju. Za dve zmesi je opažen pri dovolj nizki frekvenci prehod ravnega območja v končno, in sicer za NR zmes pri  $0.1 \text{ s}^{-1}$  in za IIR zmes pri  $0.2 \text{ s}^{-1}$ .

Z višanjem temperature dinamični moduli za kavčuke in zmesi v okviru temperatur merjenja v splošnem pojemajo (slika 5). Moduli zmesi so v območju temperatur vulkanizacij, to je od  $130^\circ\text{C}$  do  $180^\circ\text{C}$ , skorajda neodvisni od temperature.

## 5 Sklep

Določene so bile dinamične lastnosti kavčukov in zmesi v odvisnosti od amplitude deformacije, frekvence in temperature. Za kavčuke je bil določen vpliv velikosti utežnega povprečja molskih mas in porazdelitve molskih mas na dinamične lastnosti. Za zmesi pa je bila določena sprememba dinamičnih lastnosti glede na uporabljene surove kavčuke zaradi vgrajenih dodatkov in mešanja.

Prednost meritev dinamičnih lastnosti z napravo RPA 2000 so hitre meritve in enostavna priprava vzorca. Dobljeni eksperimentalni rezultati se dobro ujemajo s teoretičnimi predvidevanji.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> J. D. Ferry: *Viscoelastic Properties of Polymers*, J. Wiley&Sons, New York, London, 1980, Ch.2, Ch.3, Ch.11
- <sup>2</sup> I. M. Ward: *Mechanical Properties of Solid Polymers*, J. Wiley&Sons, New York-London-Sydney-Toronto, Ch.5
- <sup>3</sup> G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin: *Rheology of Polymers*, Mir publishers, Moscow, 1980, Ch.1
- <sup>4</sup> O. Kramer, J. D. Ferry, *Science and Technology of Rubber*, F. R. Eirich, Academic Press, New York, 1978, Ch.5
- <sup>5</sup> N. Trček, *Interno poročilo*, Sava Kranj, 1995
- <sup>6</sup> I. Kadivec: *Vpliv načina masticiranja na lastnosti NR kavčuka*, Magistrsko delo, Ljubljana 1993



# Konstruiranje in optimizacija izdelkov iz poliestrskih laminatov

## Design and Optimization of Products Based on Polyester Laminates

M. Makarovič<sup>1</sup>, ZAG Ljubljana  
Frano B. Damjanić, FGG Ljubljana

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

*Konstruiranje in dimenzioniranje izdelkov iz polimernih laminiranih kompozitnih materialov zahteva drugačen način, kot smo ga bili vajeni pri izdelkih iz klasičnega konstrukcijskega materiala, kot so npr. jeklo oziroma homogeni polimerni materiali. V prispevku je prikazan način dimenzioniranja izdelkov iz laminiranih kompozitnih materialov in nekatere naše izkušnje pri dimenzioniranju konstrukcij iz poliestrskih laminatov. Prikazane so možnosti:*

1. izračuna mehanskih lastnosti in debelin posameznih plasti laminatov z različno armaturo in različnim razmerjem smola - armatura
2. izračun mehanskih lastnosti in debelin posameznih plasti že izdelanega laminata
3. računalniške analize odziva konstrukcije iz poliestrskega laminata na predvidene obtežbe z metodo končnih elementov, s katero je možno analizirati konstrukcijo po posameznih plasteh in v poljubnem številu točk.

*Ključne besede: poliester, laminati, konstruiranje*

*Design and dimensioning of products based on polymer laminated composite materials requires a different access as in the case of products based on classical structural materials such as steel or homogeneous polymeric materials. The way how to undertake a design of products made of laminated composite materials and some experiences gained with laminated polyester structures are presented within this paper. The following possibilities are shown:*

1. Calculation of mechanical properties and single laminate layer thicknesses in cases of various kinds of reinforcement and various resin to reinforcement ratios.
2. Calculation of mechanical properties and single laminate layer thicknesses of an already manufactured laminate.
3. Computer supported analysis of a polyester laminated structure response to foreseen loads by the finite elements method, allowing results for single laminate layers and an arbitrary number of nodes to be obtained.

*Key words: polyester, composites, design*

### 1 Uvod

Dimenzioniranje izdelkov iz poliestrskega laminata zahteva drugačen način, kot smo ga bili vajeni pri izdelkih iz klasičnega konstrukcijskega materiala kot je npr. jeklo. Potreben je predvsem iz naslednjih razlogov oziroma razlik med jeklom in poliestrskim laminatom kot konstrukcijskima materialoma:

- 1) Lastnosti jekla kot konstrukcijskega materiala so znane in standardizirane za razliko od poliestrskega laminata, kjer taka standardizacija ni možna in tudi ni smiselna, saj se z uporabo različnih smol, armatur in razporeditve le-teh lastnosti laminata lahko močno spreminjajo.
- 2) Postopki dimenzioniranja jeklenih konstrukcij so znani in prilagojeni možnim tehnologijam izdelave. Temeljijo predvsem na homogenosti in linearno elastičnem vedenju materiala ter pričakovanim relativno majhnim pomikom, ki so posledica visokih modulov elastičnosti.

Pri poliestrskih laminatih moramo upoštevati dejstvo, da je material v principu nehomogen, sestava slojevita in da je potrebno upoštevati tudi nelinearno odvisnost deformacije in napetosti. Poleg tega so tudi pomiki pri kon-

strukcijah iz poliestrskih laminatov navadno bistveno večji, kar je tudi vzrok za drugačne predpostavke oziroma robne pogoje pri izračunu konstrukcije.

- 3) Temperaturni razteznostni koeficient poliestrskega laminata je bistveno višji kot pri jeklu (reda velikosti 10 - krat) in je to dejstvo potrebno pri obravnavanju konstrukcije tudi upoštevati.
- 4) Ker je možnih laminatov za doseganje enake nosilnosti veliko, je potrebno izdelati tudi cenovno analizo in na ta način izbrati najugodnejšo varianto.

Prednosti poliestrskega laminata kot konstrukcijskega materiala lahko izkoristimo le, če natančno poznamo njegove lastnosti in če razpolagamo z zanesljivim načinom izračuna posameznega tipa konstrukcije.

Za optimalno konstruiranje, kjer so upoštevane vse specifične lastnosti poliestrskih laminatov, je potrebno razpolagati z zanesljivim in verificiranim računskim modelom in dovolj veliko podatkovnico lastnosti materiala.

Iz opisanega je razvidno, da je za uspešno oziroma kvalitetno konstruiranje potrebno tesno sodelovanje vsaj dveh oziroma treh ločenih strokovnih področij, in sicer matematično modeliranje in presoja nosilnosti, lastnosti materiala in sestava laminata ter tehnologija izdelave.

<sup>1</sup> Matjaž MAKAROVIC, dipl.inž.kem.tehn.  
Zavod za gradbeništvo  
1000 Ljubljana, Dimičeva 12

## 2 Matematično modeliranje

Učinkovit matematični model temelji na eni od numeričnih metod. Največ se uporablja metoda končnih elementov, vendar so v uporabi tudi druge metode. Ker so izdelki iz poliestrskih laminatov v glavnem tanki, je nujno potrebno, da je model razvit na *podlagi teorije velikih pomikov in velikih deformacij* (tem primeru se v tehnični mehaniki uporablja pojem, da model upošteva "geometrijsko nelinearnost"). Model mora imeti tudi možnost upoštevanja nelinearnega mehanskega vedenja materiala, kar pomeni, da se odnos napetosti in deformacije ( $\delta - \epsilon$  diagram), ki ni nujno linearen niti elastičen, lahko poda kot vhodni podatek za vsak material posebej.

Laminati so značilen večplastni material. Zaradi tega je nujno potrebno, da ima model *možnost prikazovanja vsake posamezne plasti*, da se lahko v analizi upošteva natančne debeline in pripadajoče lastnosti materiala. Poleg tega mora obstajati možnost *anizotropnega opisa posameznih plasti* zaradi ustreznega prikazovanja orientiranih armatur ("rowing", tkanina).

Zaradi natančnega opisa geometrije mora imeti model možnost ustreznega prikazovanja *lokalnih - posameznih ojačitev*, kot so npr. rebra ali dodatne plasti.

Ker mora model upoštevati možne velike pomike, mora biti narejen tako, da upošteva takoimenovano "*ne-konzervativno obtežbo*", to pomeni, da v analizi obtežba (kot so npr. pritiski, notranji ali zunanji) "spremlja" pomike konstrukcije.

## 3 Lastnosti osnovnih laminatov in debeline posameznih plasti

Z razvojem računskega modela, ki upošteva večplastno vgrajevanje usmerjenih ali neusmerjenih armatur oziroma lokalnih ojačitev konstrukcije, je potrebna podatkovnica možnih materialov bistveno zmanjšana saj ni več potrebe po podatkih o lastnosti sestavljenih laminatov.

Še vedno pa je paleta možnih materialov (laminatov za posamezne plasti) izredno velika, če upoštevamo, da je na razpolago veliko smol z različnimi lastnostmi in veliko različnih armatur ter predvsem, da lahko projektiramo laminat s tako rekoč poljubnim razmerjem smola - armatura.

Dodatni problem je sama izdelava laminata, saj v praksi le redko dosežemo projektirano sestavo laminata (razmerje med smolo in armaturo).

Pri dimenzioniranju konstrukcije moramo natančno poznati in upoštevati ne le zahtev glede mehanskih lastnosti, ampak tudi predvidene pogoje obratovanja, to je prisotnost agresivnih medijev, povišanih ali znižanih temperatur.

Le z upoštevanjem vseh parametrov konstrukcije in okolja lahko izberemo ustrezno vrsto poliestrske smole in armature.

Mehanske lastnosti in debelina laminata so določeni z lastnostmi surovin (poliestrske smole in armature),

vsebnostjo armature ter količine zračnih vključkov v laminatu.

### 3.1 Lastnosti utrjene poliestrske smole, ki vplivajo na lastnosti laminata

3.1.1 Najpomembnejši lastnosti sta natezni in tlačni elastični modul, ki definirata lastnosti laminata v območju dopustnih obremenitev.

3.1.2 Za določanje uporabnega področja (dopustnih obremenitev) je potrebno poznati celotno napetostno krivuljo ( $\delta - \epsilon$  diagram).

3.1.3 Gostota utrjene smole vpliva na debelino laminata.

3.1.4 Spremembe lastnosti pri povišani temperaturi vplivajo na temperaturno uporabno področje laminata.

3.1.5 Temperaturni razteznostni koeficient smole vpliva na dimenzijsko stabilnost laminata.

### 3.2 Lastnosti steklene armature, ki vplivajo na lastnosti laminata

3.2.1 Lastnosti neorientiranih steklenih vlaken (matta)

3.2.1.1 Površinska masa vpliva na debelino plasti

3.2.1.2 Enakomernost orientacije posameznih vlaken v vseh smereh določa enakomernost lastnosti laminata v vseh smereh.

3.2.1.3 Kvaliteta in količina apreture vplivata na mehanske lastnosti in debelino laminata.

3.2.1.4 Vsebnost vlage vpliva na mehanske lastnosti laminata

3.2.2 Lastnosti orientiranih steklenih vlaken

3.2.2.1 Masa šopa vlaken (rowing) na tekoči km (tex.) in število šopov na enoto širine vpliva na debelino plasti.

3.2.2.2 Kvaliteta in količina apreture vplivata na mehanske lastnosti in debelino laminata.

3.2.2.3 Vsebnost vlage vpliva na mehanske lastnosti laminata.

Iz navedenega sledi, da je možno tudi pri laminatih iz ene vrste smole in ene vrste armature na račun različnih vsebnosti armature in zračnih vključkov izdelati laminat z različnimi lastnostmi in različnih debelin.

Ker bi bila zbirka podatkov o lastnostih možnih materialov, dobljena na osnovi meritev, bistveno preobsežna in tudi tehnično težko izvedljiva, smo poskušali izdelati računsko metodo za izračun lastnosti laminatov na osnovi znanih lastnosti poliestrske smole in natančno izmerjenih lastnosti enega laminata z znano vsebnostjo armature.

V izračunu smo upoštevali:

- a) Izmerjene lastnosti utrjenih poliestrskih smol: diagram nateznih karakteristik, gostoto. Diagram nateznih karakteristik smo zaradi lažjega izračuna in potrebe po upoštevanju celotnega diagrama pri izračunu konstrukcije skrčili na minimalno število točk, ki pa še zadovoljivo opisujejo izmerjeno krivuljo.
- b) Lastnosti steklene "matte": površinska masa, vsebnost apreture

- c) Lastnosti referenčnega laminata: diagram nateznih karakteristik, vsebnost in lastnosti steklene armature, iz katere je bil konkreten laminat izdelan
- d) Predpostavljeno količino vgrajenih zračnih vključkov v laminatu

Za kontrolo izračuna smo izvršili serijo meritev laboratorijsko izdelanih laminatov s tremi različnimi vrstami poliestrskih smol in z različnimi vsebnostmi in vrstami steklenih armatur ("matta", "rowing", tkanina) z različnimi površinskimi masami oziroma masami na tekoči km.

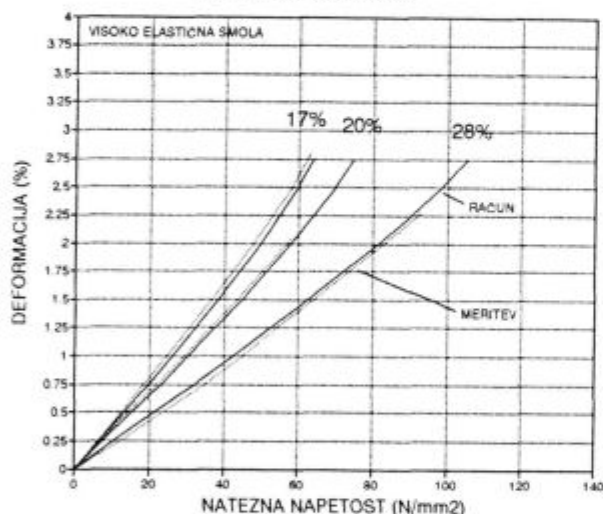
Poliestrške smole smo izbrali tako, da so bile zastopane smole z nizkim, srednjim in visokim nateznim elastičnim modulom.

Lastnosti laboratorijsko izdelanih laminatov so bile izmerjene za vsak preskušane posebej. Prav tako smo v računu upoštevali podatke o armaturi in vsebnosti armature, ki smo jih izmerili na vsakem preskušancu posebej po izvršenem nateznem preskusu. Rezultati nekaterih karakterističnih primerjav med izmerjenimi in izračuna-

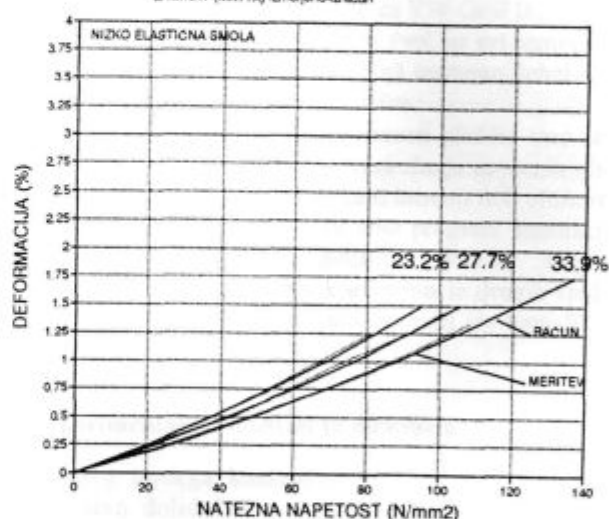
nimi vrednostmi nateznih karakteristik laminatov z različnimi armaturami, različnimi smolami in različnim razmerjem smola - armatura so podani v obliki  $\delta - \epsilon$  diagramov (slika 1 - 4).

Iz primerjave izmerjenih in izračunanih vrednosti je razvidno, da se izračunan potek krivulje natezna napetost - deformacija pri vseh testiranih primerih praktično popolnoma ujema z izmerjeno krivuljo pri določeni vsebnosti steklene armature. Nekoliko problematična je porušna trdnost laminata, kjer so odstopanja nekoliko večja. Če pa si malo bolj pozorno ogledamo izmerjene vrednosti pri različnih vsebnostih armature, opazimo, da so porušne trdnosti pri nekaterih preskušancih z višjo vsebnostjo armature nižje od porušnih trdnosti preskušancev z nižjo vsebnostjo armature. Tak odnos ni logičen in kaže na to, da imajo posamezni preizkušanci lokalne poškodbe ali deformacije, ki so vzrok, da je prišlo do predčasne porušitve. Torej so bolj verjetni računsko dobljeni podatki. Ne smemo pa zanemariti tudi dejstva, da so odstopanja pri meritvah lastnosti lamina-

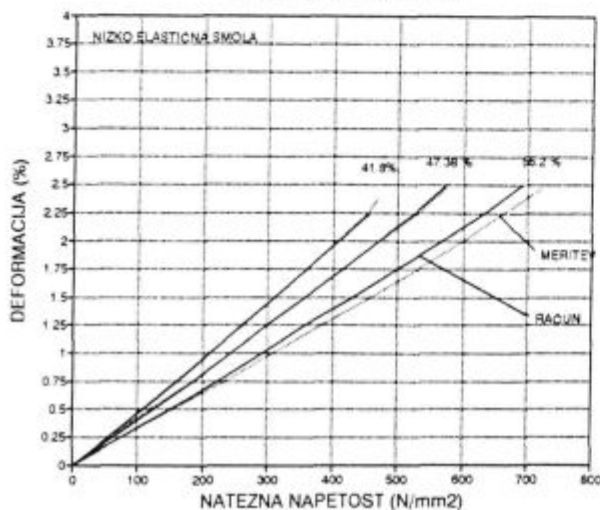
**NATEZNE KARAKTERISTIKE**  
LAMINAT (MATTA) izmerjeno-izračun



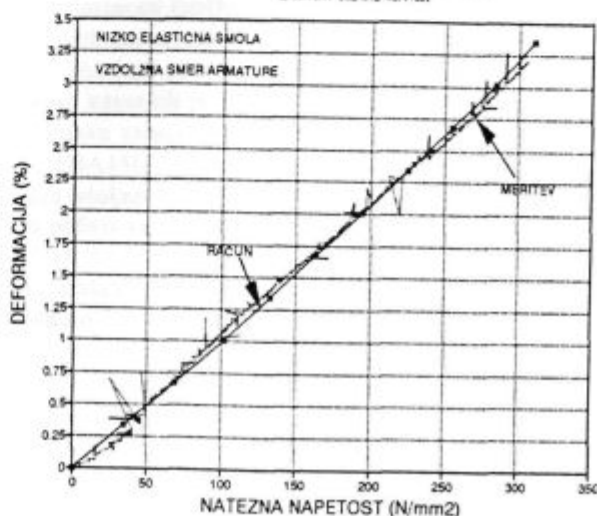
**NATEZNE KARAKTERISTIKE**  
LAMINAT (MATTA) izmerjeno-izračun



**NATEZNE KARAKTERISTIKE**  
LAMINAT (ROWING) izmerjeno-izračun



**NATEZNE KARAKTERISTIKE**  
LAMINAT - tkanina 45.4%at



tov po statističnem načinu, to je na večjem številu preizkušancev, navadno reda velikosti  $\pm 10 - 20\%$ .

Rezultati preskusov in analiz so pokazali, da je možno z računsko metodo dovolj natančno predvideti mehanske lastnosti in debeline laminatov s poljubnim deležem armature iz steklene "matte", "rowinga" oziroma tkanine ob upoštevanju lastnosti poliestrske smole in lastnosti referenčnega laminata. Z laboratorijsko izmerjenimi lastnostmi vzorcev in omenjene računske metode je možna tudi analiza že izdelanega sestavljenega

laminata, to je določitev mehanskih lastnosti posameznih plasti na osnovi izmerjenih debelin plasti, gostote sestavljenega laminata in znanih karakteristik vhodnih komponent.

V računsko analizo posameznih plasti oziroma sestavljenega laminata je poleg mehanskih lastnosti vključena tudi analiza stroškov materiala in dela ter za izdelavo predvidenega laminata potrebne količine smole in armatur ob upoštevanju predvidenih odpadkov.

# Material za zavorne obloge - jeklena vlakna da ali ne?

## Material for Non-asbestos Disc Brake Linings - with or without Steel Fibres?

Z. Stadler<sup>1</sup>, SINTER, Ljubljana

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

*Raziskave tornih in mehanskih lastnosti zavornih oblog brez dodatka jeklenih vlaken so pokazale, da so obloge dokaj enakovredne klasičnim z dodatkom jeklenih vlaken. Zaostajajo le v obrabnih lastnostih. Obraba oblog je bila povečana predvsem pri višjih hitrostih in obremenitvah.*

*Ključne besede: neazbestne zavorne obloge, brez jeklenih vlaken, torne lastnosti*

*The article describes friction and mechanical properties of the friction composite without steel fibre content. Results are with classic steel fiber formulation compared and find out that is able a good brake lining produced. There are some disadvantages in wear properties which are fair at high speed and charge.*

*Key words: non-asbestos friction composite, without steel fibres, friction properties*

### 1 Uvod

V zadnjem času gre razvoj neazbestnih materialov v smeri zmanjševanja vsebnosti jeklenih vlaken. Vzroki so znani: znižanje hrupnosti pri zaviranju, nižja toplotna prevodnost tornega kompozita, precej manjša obraba zavornega diska. Nekateri proizvajalci prisegajo na torne materiale z manj kot 10% jeklenih vlaken ali celo popolnoma brez njih<sup>1,2</sup>.

V prispevku navajamo rezultate razvojnega dela na področju neazbestnih tornih materialov, ki ne vsebujejo jeklenih vlaken. Nadomestili smo jih z bakrenimi vlakni in aktivnimi polnili. V prispevku so prikazane torne lastnosti oblog, njihova odpornost proti obrabi in primerjava teh z neazbestnim oblogami, v katerih so prisotna jeklena vlakna.

Meritve tornih in mehanskih lastnosti so bile narejene na zavornih ploščicah serijskih dimenzij in oblik. Pri preskušanju smo uporabili serijski zavorni sistem. Preskušali smo v realnih razmerah na avtomobilih.

### 2 Priprava vzorcev in opis preskusov

Laboratorijske mešanice za izdelavo zavornih oblog so bile narejene v laboratorijskem turbolentnem mešalniku TM 20, GOSTOL, ki omogoča intenzivno mešanje vlaknatih in praškastih komponent v suhem stanju. Za izdelavo torne mešanice smo uporabili surovine znanih proizvajalcev, kot npr. FERS, Španija (fenolne smole in frikcijski prah), STAX, Nemčija (jeklena in bakrena vlakna), BBU, Avstrija (korektorji frikcije), LAPINUS, Nizozemska (mineralna vlakna), itd. Izbrane surovine že uporabljamo v redni proizvodnji neazbestnih zavornih oblog v podjetju Sinter.

Iz tako pripravljene torne mase smo s toplim preobikovanjem pri tlaku 100 bar, temperaturi 130-170°C in v 6-10 min izdelali zavorne ploščice za VW Golf II., WVA št. 20889. Po dodatnem utrjevanju (več ur pri temperaturi nad 200°C) in brušenju le-teh na ustrezno debelino, so bile ploščice pripravljene za preskus.

Meritve tornih in obrabnih lastnosti ploščic smo izvedli na avtomatski napravi za preskušanje zavornih oblog Krauss RWS 75B pri konstantni hitrosti 660 obr/min in konstantnem tlaku. Uporabili smo program simulacij zaviranja v skladu s standardom P-VW 3212<sup>4</sup>. Odčitavanje vrednosti tornega koeficienta in drugih vrednosti (temperatura, obraba) smo opravili po navodilih istega standarda.

### 3 Eksperimentalni rezultati in diskusija

Sestavo tornega kompozita brez dodatka jeklenih vlaken smo dololočili na osnovi nekaterih prejšnjih poskusov<sup>3</sup> s sestavami, ki so vsebovale le bakrena vlakna. Na začetku so imele sestave nekoliko slabše mehanske lastnosti (strižna trdnost), ki smo jih s kasnejšimi spremembami sestave precej izboljšali. V tabeli 1 so prikazani rezultati poskusov tornih, obrabnih in mehanskih lastnosti zavornih ploščic brez vsebnosti jeklenih vlaken.

Oznake vzorcev v tabelah pomenijo:

L-SBA156: obloge, narejene iz mase s cca. 20% bakrenih vlaken in razmerjem hitro vezujoče FF smole proti počasi vezujoči 75:25.

SBA 111: obloge, narejene iz mase s cca. 20% bakrenih vlaken, višjo vsebnostjo abraziv in hitro vezujočo FF smolo.

SBA 113: obloge, narejene iz mase, ki vsebuje cca. 20% jeklenih vlaken, bakrena vlakna in hitro vezujočo FF smolo.

<sup>1</sup> Mag. Zmago STADLER, dipl.inž.  
SINTER, Raziskave in razvoj  
1000 Ljubljana, Cesta v Mestni log 100/9

**Tabela 1:** Torne in mehanske lastnosti vzorcev zavornih oblog

OZNAKA	L-SBA156	SBA 111
$\mu$ sr	0,312	0,33
$\mu$ K	0,32	0,37
$\mu$ F ( $^{\circ}$ C)	0,31(560)	0,26(550)
$\mu$ min	0,16	0,17
$\mu$ max	0,42	0,44
obraba (g)	1,4	2,2
silna pretrga (kN)	23	36
gostota( $g/cm^3$ )	2,4	2,45
odprta poroznost(vol.%)	13,2	10,3

Oznake v tabeli pomenijo:

$\mu$  sr - srednji torni koeficient

$\mu$  K - torni koeficient v hladnem ( $50^{\circ}$ C)

$\mu$  F - torni koeficient pri najvišji temperaturi, doseženi med preskusom

$\mu$  min - minimalni torni koeficient

$\mu$  max - maksimalni torni koeficient

obraba - podana kot povprečna izguba mase na ploščico.

V **tabeli 2** so navedene primerjalne vrednosti med zavornimi oblogami SBA 111, ki ne vsebujejo jeklenih vlaken, in oblogami SBA 113 z jeklenimi vlakni, ki predstavljajo eno od osnovnih sestav v podjetju Sinter.

**Tabela 2:** Primerjava tornih in mehanskih lastnosti zavornih oblog dveh sestav pri različnih specifičnih tlakih

OZNAKA	SBA 111 brez jekl.vl.		SBA 113 z jekl.vl.	
specif. tlak( $N/cm^2$ )	116	200	116	200
$\mu$ sr	0,33	0,33	0,315	0,307
$\mu$ K	0,37	0,32	0,33	0,29
$\mu$ F	0,26	0,28	0,37	0,33
$\mu$ min	0,17	0,16	0,20	0,17
$\mu$ max	0,44	0,41	0,40	0,39
obraba(g)	2,2	4,2	3,0	4,8
silna pretrga(kN)	36	27	36	33

Glavni problem, ki ga je bilo potrebno rešiti pri tornih oblogah brez dodatka jeklenih vlaken je bil padec trdnosti obloge in povečanje krhkosti. Bakrena vlakna ne morejo v celoti nadomestiti pozitivnih lastnosti jeklenih v smislu višje trdnosti obloge in večje odpornosti na obrabo. Moramo jih torej nadomestiti z drugimi vrstami vlaken, kot so: mineralna vlakna in polnili z vlaknato strukturo wolastonit in sepiolit. Večji dodatek bakrenih oz. medeninastih vlaken nam omejuje predvsem cena.

Sestava SBA 111 (**tabela 1**) ima dokaj ugodne torne in obrabne karakteristike ter predstavlja dobro osnovo za izdelavo zavornih oblog v tornem razredu FF po predpisu SAE J886 NOV90<sup>5</sup>. Predvsem sestava SBA 111 nima nič slabših mehanskih lastnosti (strižna trdnost) v primerjavi s standardnimi sestavami, ki vsebujejo jeklena vlakna (SBA 113), **tabela 2**. Primerjalno so rezultati meritev pri dveh različnih specifičnih tlakih za sestavi SBA 111 in SBA 113 prikazani v **tabeli 2**. Meritve pri spec. tlaku 200  $N/cm^2$  niso standardne in predstavljajo

ekstremne razmere preskušanja. Temperature na površini zavornega koluta so med testom občasno presegle  $600^{\circ}$ C.

Ugotavljamo, da ni pomembnejših razlik med obema sestavama SBA 111 in SBA 113, saj SBA 111 ne zaostaja niti v temperaturni stabilnosti tornega koeficienta pri višjih tlakih (primerjaj rezultate za  $\mu$  sr,  $\mu$  K in  $\mu$  F v **tabeli 2**). SBA 111 ima nekoliko višjo razliko v obrabi med preskusom pri različnih tlakih v primerjavi s sestavo SBA 113.

Simulacija zaviranja na napravi za preskušanje zavornih oblog Krauss RWS 75B ne da vedno realne slike o kvaliteti. Zaradi tega smo se odločili za dolgotrajnejši preskus v avtomobilu. Merili smo predvsem utežno in dimenzijsko obrabo. Izbrali smo dva različna avtomobila: VW GOLF II. in MB 230TE. Rezultati so podani v **tabeli 3**.

**Tabela 3:** Rezultati preskusov zavornih ploščic SBA 111 v realnih razmerah vožnje

OZNAKA	VW GOLF II. diesel	MB 230 TE
število prevoženih km med preskusom	16200	9000
obraba v (%)	21	100
teoretično možno štev. km, pri 2-3mm ostanka	45000	8000

Zavorne ploščice, ki so bile vgrajene v avtomobil znamke VW GOLF so bile enakomerno obrabljene. Disk je imel gladko in svetlečo površino. Tudi rezultati obrabe so bili zelo ugodni 45000 km in so primerljivi z običajnimi vrednostmi za zavorne obloge z jeklenimi vlakni, npr. SBA 113.

Ploščice, ki so bile vgrajene v MB 230 TE so nekoliko slabše prijemale, potreben je bil daljši pritisk na zavorni pedal. Voznik mercedesa je znan po ostri vožnji, saj avto poleg normalne vožnje uporablja tudi za trenig na reli progah. Omeniti moramo, da pri vozniku mercedesa nobene zavorne ploščice ne zdržijo več kot 15000 km (originalni rezervni del), obloge iz mase SBA 113 pa pribl. 11000-12000 km.

Ker je obraba odvisna predvsem od načina vožnje, lahko sklenemo, da sestava SBA 111 sicer kaže dokaj dobre torne lastnosti za avtomobile srednjega in nižjega razreda. Pri težjih in hitrejših avtomobilih je problem prekomerna obraba.

Neazbestne zavorne obloge brez dodatka jeklenih vlaken so pokazale vrsto dobrih lastnosti, ki jih ne moremo zanemariti pri končni oceni. Torne lastnosti so zelo dobre, tudi pri višjih tlakih, ne rjavijo, bistveno manj obrabljajo zavorni kolut in so manj hrupne pri zaviranju.

Pri oceni primernosti lahko torej zapišemo, da so zavorne obloge brez vsebnosti jeklenih vlaken primerne, vendar ne za vse avtomobile. Ker v obrabi nekoliko zaostajajo za tistimi, ki vsebujejo jekleno volno, so primerne predvsem za lažje in počasnejše avtomobile

srednjega in nižjega razreda. Smatramo, da so uporabna za izdelavo kolutnih zavor za zadnja kolesa, kjer so obremenitve dosti manjše, korozijska obstojnost pa je zelo dobrodošla.

Neugodno je tudi to, da v ceni praktično ni razlike glede na zavorne obloge z jeklenimi vlakni.

#### 4 Sklepi

1. Zavorne obloge, ki ne vsebujejo jeklenih vlaken (SBA 111), se v tornih in mehanskih lastnostih ne razlikujejo mnogo od oblog z jeklenimi vlakni (SBA 113).
2. Rezultati preskušanj v realnih razmerah vožnje v avtomobilih so pokazali, da imajo zavorne obloge brez jeklenih vlaken nekoliko večjo obrabo. Obraba je večja predvsem pri težjih in hitrejših avtomobilih.

3. Zavorne obloge brez jeklenih vlaken imajo več prednosti: so korozijsko bolj odporne, bistveno manj razijo (obrabljajo) zavorni kolot, kar smo dokazali na dolgotrajnem testu v avtomobilu VW Golf.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> G. C. Crosa, Futur Directions of Non-asbestos Disc Pads for Passengers Cars, *Proceedings of 5th AKZO Symposium*, Koenigswinter Germany, AKZO-NOBEL, 1994, IV(1-10)
- <sup>2</sup> Y. Sasaki, Development of Non-asbestos Friction Materials, *Proceedings of 5th AKZO Symposium*, Koenigswinter Germany, AKZO-NOBEL, 1994, VII(1-12)
- <sup>3</sup> Z. Stadler, Brezazbestni torni kompoziti, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 28, 1994, 1-2, 259-297
- <sup>4</sup> Prüfspezifikation: P-VW3212, Scheibenbremsbeläge, Reibwert - und Verschleissprüfung auf Reibwertprüfstand, Zentralnorm, Volkswagenwerke AG - Audi NSU Auto Union AG, 1978
- <sup>5</sup> Surface Vehicle Brake Systems Manual, Handbook Supplement SAE HS-24 1992 Edition, SAE, Warrendale, USA, July 1992





# Sintranje grobozrnate korundne keramike

## Sintering of Coarse Grained Alumina Ceramics

A. Šventner Kosmos<sup>1</sup>, L. I. Belič, IEVT Ljubljana  
D. Sušnik, IJS, Ljubljana

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

*Preučevali smo vpliv dodatkov iz sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> in izhodne kvalitete glinice na pripravo grobozrnate korundne keramike za spajanje s kovino. Vzorci smo pripravili z 2 mas.% dodatka in glinica, ki imata zelo različno zrnastost in obliko porazdelitve velikosti delcev. Opazovali smo zgoščevanje in razvoj mikrostrukture pri različnih temperaturah sintranja. Vzorci dosežejo v vseh primerih dovolj visoko gostoto, enakomernjša mikrostruktura z večjimi zrni se razvije pri bolj grobi glinici s široko in bimodalno začetno porazdelitvijo delcev.*

*Ključne besede: korundna keramika, rast zrn v korundni keramiki, dodatki v korundni keramiki*

*The additives from the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system and starting aluminas were selected for research of coarse grain alumina ceramics suitable for sealing with metal. Samples with 2 wt.% of an additive and two aluminas with a different particle size and particle size distribution were prepared. A densification and a microstructure development at different sintering temperatures were investigated. The alumina with wide and bimodal particle size distribution enables a uniform microstructure with coarser grains of dense alumina ceramics.*

*Key words: alumina ceramics, grain growth in alumina ceramics, additives in alumina ceramics*

### 1 Uvod

V profesionalni elektroniki se korundna keramika uporablja tudi za izdelavo spojev s kovino. Za spajanje po postopku MoMn je najbolj primerna keramika s povprečno zrnastostjo 15 - 20  $\mu\text{m}^1$ , ki vsebuje alumosilikatno fazo<sup>2</sup>, ki omogoča sintranje v prisotnosti taline in vpliva na razvoj mikrostrukture.

S sintranjem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v prisotnosti taline se je ukvarjalo veliko avtorjev<sup>2-7</sup>, ki so kot talino uporabljali anortitna stekla<sup>3-6</sup>, dodatke iz sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> in druge<sup>2</sup>.

Pri izbiri sestave taline za izdelavo keramike za spajanje s kovino za elektroniko smo bili omejeni s predpisanimi električnimi lastnostmi izdelka: dodatki alkalij niso dopustni, ker vplivajo na ionsko prevodnost in s tem močno znižajo prebojno trdnost. TiO<sub>2</sub>, na primer, zelo ugodno vpliva na zgoščevanje v začetni fazi sintranja, vendar postane polprevoden pri nadaljnji termični obdelavi izdelka v vlažnem vodiku in zato kot dodatek ni primeren<sup>8</sup>.

Izbir taline se zato zoži na dodatke iz sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> ali samo CaO-SiO<sub>2</sub>. V primerjavi s talino, ki vsebuje le kalcijev alumosilikat, bo viskoznost taline z MgO nekoliko večja, zato naj bi sintranje v talini potekalo nekoliko počasneje<sup>9</sup>.

Singh je preučeval zgoščevanje vzorcev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in kinetiko sintranja v prisotnosti taline CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ugotovil je, da je mikrostruktura bolj homogena v primeru, ko med talino in korundom ni reakcije<sup>3</sup>.

Buist je ugotovil, da hitrost rasti zrn pada z naraščanjem razmerja SiO<sub>2</sub>/CaO in s povečanjem ravnotežnega dihedralnega kota<sup>5</sup>. Pri temperaturi sintranja 1800 in

1900°C že po kratkem času doseže nad 20  $\mu\text{m}$  velika zrna; predpostavlja, da d<sup>3</sup> linearno narašča s časom.

Pomembno vlogo lahko igra reaktivnost nastale taline. Kostičeva<sup>10-11</sup> je dodatke za sintranje v talini razdelila na dodatke, ki povzročijo nastanek neravnotežne taline pri temperaturi sintranja, in dodatke, ki med sintranjem povzročijo nastanek ravnotežne taline. V tej skupini razlikuje reaktivno in nereaktivno talino. Za zgoščevanje je najbolj ugodna ravnotežna talina, ki ne reagira s korundnimi zrni.

Na mikrostrukturo sintrane keramike vpliva poleg pogojev izdelave in dodatkov v talini izbira izhodne glinice. Hodge<sup>12</sup> je ugotovil, da na mikrostrukturo ne vpliva le začetna velikost, ampak tudi porazdelitev velikosti delcev, bimodalna porazdelitev izhodnega prahu zagotavlja veliko bolj enakomerno mikrostrukturo in večja zrna kot ozka porazdelitev. Pri bimodalni porazdelitvi je gonilna sila za transport večja, zato zrna hitreje rastejo<sup>12</sup>.

Namen naših raziskav je bil pripraviti 98% keramiko Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ki bo gosta, grobozrnata in čim bolj homogena ter pripravljena s sintranjem pri temperaturah do 1700°C v zračni atmosferi. Zaradi uporabe mora taka keramika vsebovati zemljealkalijsko alumosilikatno talino.

### 2 Eksperimentalno delo

Pri delu smo uporabili glinici A 16 in CL 2500 proizvajalca Alcoa. Dodatke z izbranimi sestavami (**tabela 1**) smo pripravili s pretaljevanjem predhodno suho homogeniziranih prahov MgO, SiO<sub>2</sub> in CaCO<sub>3</sub>. Pretalili smo jih pri 1500°C v eni uri. Dobljena stekla smo zdrobili v ahatnem vibracijskem mlinu in mleli v ahatnem planetarnem mlinu 6 ur ter v atritorju 20 ur. Tako smo dobili dodatke s povprečno zrnastostjo približno 1  $\mu\text{m}$ .

<sup>1</sup> Dr. Alenka ŠVENTNER KOSMOS, dipl.inž.kem.tehn.  
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko  
1000 Ljubljana, Teslova 30

**Tabela 1:** Sestave dodatkov v mas.%

Dodatek	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>
F1	40,00	-	60,00
F2	30,00	10,00	60,00
F3	35,00	5,00	60,00

Iz obeh glin in dodatkov smo pripravili alkoholne suspenzije, ki smo jih homogenizirali v ahatnem planetarnem mlinu 1 uro. Zmes smo posušili, ročno granulirali ter stisnili v tablete premera 16 mm. Vzorce smo sintrali 4 ure pri temperaturah od 1550 - 1700°C v električni peči.

Sintranim vzorcem smo izmerili gostoto z Arhimedovo metodo v vodi, pripravili smo mikrostrukture, ki smo jih fotografirali na optičnem mikroskopu in izmerili velikost zrn z digitalizacijsko tablico in programom DIGI.

### 3 Rezultati in diskusija

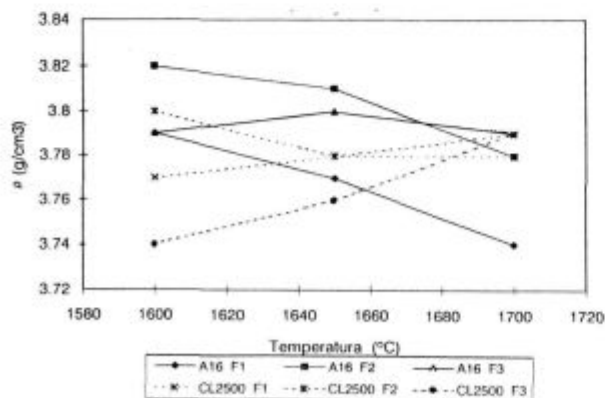
Spremljali smo zgoščevanje in razvoj mikrostrukture 98% korundne keramike v odvisnosti od:

- sestave taline
- izhodne zrnivosti in porazdelitve velikosti delcev glinice
- pogojev sintranja.

Po pregledu literature o sestavi dodatkov<sup>2</sup> in na osnovi faznih diagramov<sup>13</sup> smo izbrali osnovni dodatek iz sistema CaO-SiO<sub>2</sub>. Sestava dodatka (tabela 1) je blizu binarnega evtektika med CaO in SiO<sub>2</sub>.

Sestavi F2 in F3 sta modifikaciji sestave F1, ki smo jo spremenili tako, da smo ohranili količino SiO<sub>2</sub>, del CaO (5 oziroma 10 mas.%) pa smo zamenjali z MgO. Sestavi sta v bližini ternarnega evtektika pri 1320°C, ki ga omenja Kostičeva<sup>11</sup> kot sestavo, ki povzroči nastanek nereaktivne taline.

Za izdelavo vzorcev smo uporabili dve glinici z nizko vsebnostjo alkalij in različno zrnovostjo ter porazde-



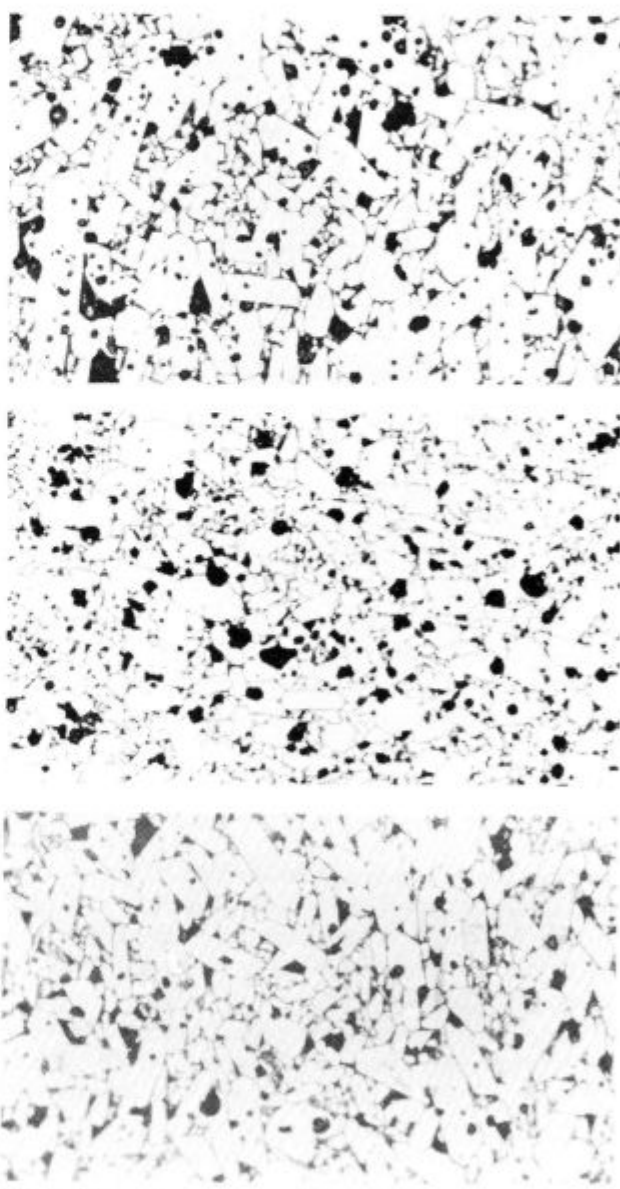
**Slika 1:** Vpliv dodatkov na zgoščevanje glinice A 16 in CL 2500 (čas sintranja 4 ure)

**Figure 1:** Influence of additives on densification of alumina A 16 and CL 2500 (sintering time 4 hours)

litivijo velikosti zrn: drobozrnato Alcoa A 16 z ozko in grobozrnato CL 2500 z bimodalno porazdelitvijo velikosti delcev. Glinica A 16 je aktivna in se brez dodatkov že pri temperaturi 1550°C sintra do gostote 3,91 g/cm<sup>3</sup> (98 % teoretične vrednosti). Nasprotno pa se glinica CL 2500 brez dodatkov ne zgosti niti pri 1750°C.

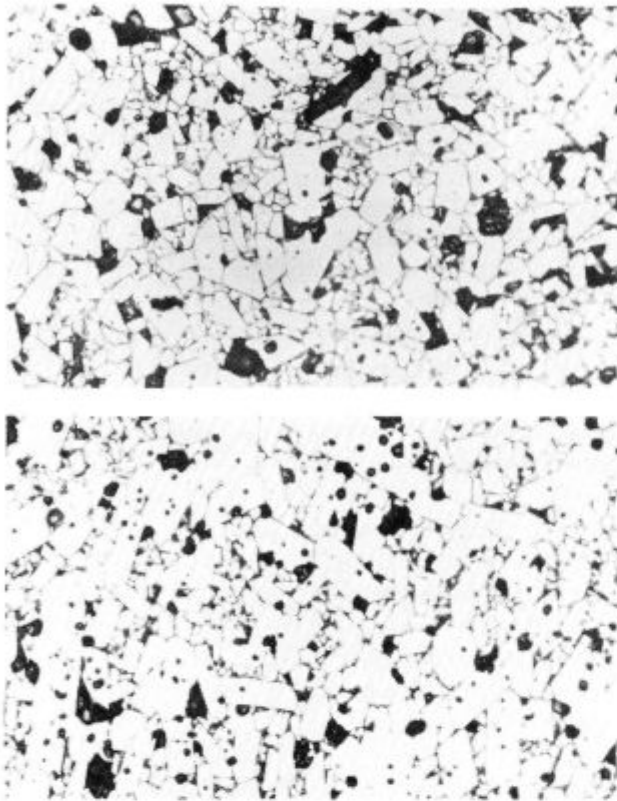
**Slika 1** prikazuje vpliv dodatkov na zgoščevanje obeh glin. Pri vseh dodatkih h glinici CL 2500 gostota s temperaturo narašča (**slika 1**) in doseže 95 ali več % teoretične vrednosti, le pri dodatku F2 je vidno rahlo padanje gostote pri 1650°C.

Pri glinici A 16 je za doseganje višje gostote optimalna nižja temperatura sintranja, pri kateri pa ne dobimo primerne velikosti korundnih zrn. Pri vseh dodat-



**Slika 2:** Mikrostruktura vzorcev glinice CL 2500 z različnimi dodatki, sintrano 4 ure pri 1700°C; **2a**): dodatek F1, **2b**): dodatek F2, **2c**): dodatek F3

**Figure 2:** Microstructure of alumina CL 2500 with different additives, sintered 4 h at 1700°C; **2a**): additive F1, **2b**): additive F2, **2c**): additive F3



**Slika 3:** Mikrostrukture vzorcev z dodatkom F1 v odvisnosti od uporabljene glinice, sintrano 4 ure pri 1700°C: **3a)** glinica A16, **3b)** glinica CL 2500

**Figure 3:** Microstructures of two different aluminas with additive F1, sintered 4 h at 1700°C: **3a)** alumina A16, **3b)** alumina CL 2500

kih gostota s temperaturo pada (**slika 1**), razen pri dodatku F3, kjer gostota do 1650°C s temperaturo narašča.

S **slike 1** je tudi razvidno, da so gostote pri vseh sestavah dodatkov pri temperaturi 1700°C dovolj visoke in praktično enake; zamenjava dela CaO z MgO na gostoto praktično ne vpliva.

Zrna najhitreje rastejo pri vzorcu z dodatkom F1, ki vsebuje poleg SiO<sub>2</sub> samo CaO (**slika 2**). Rast je tako hitra, da ostajajo pore v zrnih, precej pa je sorazmerno velikih por na stičiščih zrn. Pri sintranju v trdnem dodatku MgO povzroči bolj enakomerno mikrostrukturo in višjo gostoto. Tudi pri sintranju v prisotnosti taline, ki vsebuje MgO (vzorca F2 in F3), je rast zrn nekoliko počasnejša, delež por v zrnih se zmanjša in mikrostruktura je bolj enakomerna (**slika 2**). Predvidevamo, da to ni posledica reakcijskih produktov na mejah zrn, bolj verjeten je vpliv MgO na viskoznost.

**Slika 3** prikazuje odvisnost mikrostrukture od kvalitete izhodne glinice. Na razvoj mikrostrukture vpliva porazdelitev velikosti delcev v izhodni glinici. Drobnozrnata glinica A 16 ima zelo ozko začetno porazdelitev velikosti delcev, pri glinici CL 2500 pa je ta porazdelitev veliko širša in poleg tega bimodalna. Zrna pri ozki porazdelitvi delcev glinice rastejo zelo neenakomerno; v končni mikrostrukturi so zelo velika zrna v matrici finih zrn. Ozka porazdelitev v tem primeru zmanjša gonilno silo za transport, ki je posledica Ostwal-

dove pogrobitve. Pri uporabi bimodalnega izhodnega prahu velika razlika v velikosti delcev ugodno vpliva na Ostwaldov proces<sup>12</sup>. Končni rezultat je hitra rast večjih zrn na račun majhnih in relativno enakomerno velika zrna Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v končni mikrostrukturi.

#### 4 Ugotovitve

1. Za izdelavo grobozrnate korundne keramike za metalizacijo je najbolj primerna grobozrnata izhodna glinica z bimodalno začetno porazdelitvijo velikosti delcev. Taka glinica zagotavlja enakomernejšo in bolj grobo mikrostrukturo po sintranju.
2. Z dodatki iz sistema CaO/SiO<sub>2</sub> ali CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> nastane med sintranjem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alumosilikatna faza, ki omogoča doseganje primerne gostote in vpliva na rast zrn. Da dosežemo zahtevano rast zrn, mora talina vsebovati CaO, vendar je mikrostruktura precej neenakomerna. Za bolj enakomerno porazdelitev velikosti zrn je primerna zamenjava dela CaO z MgO.

Ob uporabi grobe glinice z bimodalno porazdelitvijo delcev in 2% dodatkov iz sistema CaO/SiO<sub>2</sub> dobimo s sintranjem pri 1700°C primerno velikost zrn (povprečno zrnovost približno 15 μm) že po kratkem času sintranja (4 ure). Če zamenjamo del CaO z MgO, so za podobno zrnovost potrebni daljši časi sintranja (12 ur), vendar je mikrostruktura v tem primeru bolj enakomerna.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> J. R. Floyd, Effect of Composition and Crystal Size of Alumina Ceramics on Metal to Ceramics Bond Strength, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 42, 1963, 2, 65-70
- <sup>2</sup> L. I. Belič, Reakcije na fazni meji keramika-metalizacijska plast, *Disertacija*, Univerza v Ljubljani, FNT, Oddelek za kemijo, 1992, 41
- <sup>3</sup> V. K. Singh, Sintering of Alumina in the Presence of Liquid Phase, *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 37, 1978, 2, 55-57
- <sup>4</sup> W. J. Huppmann, S. Pejovnik, S. M. Han, Rearrangement During Liquid Phase Sintering of Ceramics, *Processing of Crystalline Solids*, Edited by H. Polmour, R. H. Davis, Plenum Press, New York 1978, 233
- <sup>5</sup> D. S. Buist, The Kinetics of Grain Growth in Two-phase (Solid-Liquid) System, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 64, 1965, 173
- <sup>6</sup> P. L. Flaitz, Some Aspects of Liquid Phase Sintering of Alumina, *Ph. d. Dissertation*, University of California, Berkeley, CA, 1983
- <sup>7</sup> W. A. Kayser, M. Sprissler, C. A. Handwerker, J. E. Blendel, Effect of a Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 1987, 5, 339-43
- <sup>8</sup> T. Ikegami, K. Kotani, K. Eguchi, Some Roles of MgO and TiO<sub>2</sub> in Densification of a Sinterable Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 1987, 12, 885-90
- <sup>9</sup> N. P. Bansal, R. H. Doremus, *Handbook of Glass Properties*, Academic Press, Orlando 1986, 238, 290
- <sup>10</sup> E. Kostić, S. Kiš, S. Bošković, Liquid Phase Sintering of Alumina, *Powder Metall. Int.*, 19, 1987, 4, 27-29
- <sup>11</sup> E. Kostić, S. Bošković, S. J. Kiss, Reaction Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Presence of the Liquid Phase, *Ceramics International*, 19, 1993, 235-240
- <sup>12</sup> J. E. Hodge, The Effect of Particle Size Distribution on Liquid Phase Sintering in Alumina, *Ceram. Trans.*, 7, Sintering of Advanced Ceramics, Edited by C. A. Handwerker and J. E. Blendel, Cincinnati OH, 1988, 415-435
- <sup>13</sup> E. M. Lewin, C. R. Robbins, H. F. McMerdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, 1964, 219



# Članstvo v Eurolab Slovenija

Zoran Svetik

## USTANOVITEV SEKCIJE PRESKUSNIH LABORATORIJEV PRI ZITS

Sredi leta 1992 je iniciativna skupina sedmih predstavnikov preskusnih laboratorijev, Urada za standardizacijo in meroslovje (USM) in Zveze inženirjev in tehnikov Slovenije (ZITS) ustanovila Sekcijo preskusnih laboratorijev pri ZITS, ki predstavlja nacionalno vejo Evropske organizacije za preskušanje (EUROLAB) in je bila na generalni skupščini Eurolaba januarja 1993 sprejeta v članstvo kot opazovalka.

Kot opazovalka Slovenija ni imela nikakršnih obveznosti, s tem pa tudi ne možnosti aktivnega udeleževanja. V Eurolabu je Slovenijo zastopal direktor USM, pri čemer je USM kolikor je bilo mogoče tudi populariziral delo Eurolaba z objavami v Sporočilih in s spodbujanjem udeležbe na prireditvah Eurolab, kot je bila na primer organizacija udeležbe na Simpoziju Eurolab aprila 1994.

## SLOVENIJA – PRIDRUŽENA ČLANICA EUROLAB

Na zadnji skupščini, januarja 1996, je bil status Slovenije spremenjen v pridruženo članico. S tem se odpirajo povsem nove možnosti aktivnega sodelovanja, seveda pa tudi obveznost plačevanja članarine. Zato je napočil trenutek, da se Eurolab v Sloveniji vzpostavi kot širše interesno združenje preskusnih, analitskih in kalibracijskih laboratorijev. O namenu in prednostih, ki jih prinaša članstvo v takšnem združenju, preberite v nadaljevanju v *Izhodiščih za delovanje slovenskega združenja preskusnih in kalibracijskih laboratorijev, Eurolab Slovenija*.

## VABILO ZA VČLANITEV V EUROLAB SLOVENIJA

Če vas sodelovanje pod navedenimi pogoji zanima, odgovorite, prosimo na vprašalnik za včlanitev v Eurolab Slovenija, ki je objavljen na zadnjih straneh Sporočil, in ga izpolnjenega vrnite na Urad za standardizacijo in meroslovje, z oznako "EUROLAB Slovenija", do konca junija 1996.

V novembru 1996 (predvidoma 7. novembra 1996) nameravamo organizirati skupščino vseh laboratorijev, ki se želijo včlaniti v Eurolab Slovenija. Skupaj s skupščino bo potekal tudi seminar z naslovom: *Zagotavljanje kakovosti v laboratorijih*, ki bo obravnaval praktične vidike uvajanja sistema kakovosti v preskusne, analitske in kalibracijske laboratorije.

## Izhodišča za delovanje slovenskega združenja preskusnih in kalibracijskih laboratorijev, Eurolab Slovenija

### 1. Kaj je Eurolab Slovenija?

Informacijsko stičišče slovenskih preskusnih in kalibracijskih laboratorijev in uporabnikov njihovih storitev z mednarodnimi organizacijami in njihovimi interesnimi področji, predvsem z:

Eurolab (Organisation for Testing in Europe), Eurachem (združenje kemijskih laboratorijev), EAL (European Cooperation for Accreditation of Laboratories), EAC (European Cooperation for Accreditation of Certification Bodies), EOTC (European Organisation for Testing and Certification), OIML (Organisation International de Métrologie Legale), BIPM (Bureau International des Poids et Mesures), IMEKO (International Measurement Conference) v Sloveniji pa predvsem z Uradom Republike Slovenije za standardizacijo in meroslovje.

### 2. Poslanstvo in dejavnosti združenja Eurolab Slovenija:

- strokovno združevanje preskusnih, analitskih in kalibracijskih laboratorijev z namenom osveščanja in medsebojne izmenjave informacij, ki so pomembne za njihovo delovanje;
- prispevek Eurolab Slovenija k napredku družbe z izmenjavo informacij med skupnostjo laboratorijev in njihovimi uporabniki, s čimer osveščamo in zagotavljamo

- boljši prenos znanj in tehnologij iz preskusnih in raziskovalnih laboratorijev v industrijo (dvig konkurenčnih prednosti) in javni sektor (dviganje kakovosti življenja);
- zastopanje slovenskih laboratorijev napram akreditacijskemu organu in strokovnim vladnim službam, ki podeljujejo imenovanja (pooblastila) za opravljanje dejavnosti;
- zastopanje slovenskih laboratorijev v evropskem združenju Eurolab;
- razširjanje strokovno-tehničnih in pravnih informacij v slovenskem prostoru;
- organizacija strokovnih posvetov, konferenc in delavnic s področij, ki so pomembna za delovanje laboratorijev;

### 3. Osnovna interesna področja:

- zagotavljanje kakovosti v laboratorijih (zahteve standardov, trendi, interpretacija, praktične izkušnje pri izvedbi, problemi, uporaba na posameznih strokovnih področjih, ipd);
- validacija preskusnih metod in postopkov;
- interkomparacije in medlaboratorijsko primerjalno preskušanje;
- preskušanje v povezavi s certificiranjem proizvodov;
- merilna negotovost pri preskušanju in kalibracijah;
- drugo.

### 4. Ugodnosti članov (matične organizacije, ki imajo preskusne/kalibracijske laboratorije):

- popusti pri kotizacijah za udeležbo na mednarodnih simpozijih in delavnicah v organizaciji Eurolaba;
- signifikantni popusti pri udeležbi na domačih konferencah, posvetih, delavnicah;
- mednarodna promocija laboratorijev z objavo v imeniku evropskih laboratorijev, ki ga vsaki dve leti objavlja Eurolab;
- uporaba informacijskih orodij Eurolaba;
- Eurolab Slovenija predstavlja izhodiščno stično točko pri informiranju laboratorijev (tudi certifikacijskih organov) s področja delovanja Urada za standardizacijo in meroslovje (Slovenska akreditacija, standardizacija, meroslovje, regulativa, itd.);

### 5. Obveznosti članov:

- letna članarina, za poravnavo članarine slovenskega združenja v Eurolabu in minimalno administracijo (predlog za leto 1996: 10.000,00 SIT za organizacijo članico).

### 6. Predvidene operativne naloge v letu 1996:

- ustanovna skupščina;
- seminar Eurolab na temo zagotavljanja kakovosti v preskusnih in kalibracijskih laboratorijih v drugi polovici 1996 z vabljenimi predavanji;

### 7. Organizacijska oblika:

Predvidoma gospodarsko intersno združenje s sedežem v matični organizaciji predsedujočega člana, ki s tem nudi tudi sekretariat (administracija); izvršni odbor, skupščina in svet; definiran mandat predsedujočega člana. Pristop v članstvo s podpisom memoranduma in plačilom članarine.

# VPRAŠALNIK ZA VČLANITEV V EUROLAB SLOVENIJA

1. Podatki o organizaciji, ki želi postati član Eurolaba Slovenija  
(naziv, naslov, osnovna dejavnost, direktor)

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

2. Podatki o preskusnih / analitskih / kalibracijskih laboratorijih znotraj organizacije  
(naziv laboratorija, osnovno področje merjenja / preskušanja / analize / kalibracij)

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

3. Ime, priimek in delovno mesto osebe, ki bo predstavljala organizacijo v Eurolab Slovenija

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

4. Obkrožite podrobnejša interesna področja:

- zagotavljanje kakovosti v laboratorijih;
- validacija preskusnih metod in postopkov;
- interkomparacije in medlaboratorijsko primerjalno preskušanje;
- preskušanje v povezavi s certificiranjem proizvodov;
- merilna negotovost pri preskušanju in kalibracijah;
- drugo (opredelite):

5. Vaše pripombe v zvezi s predlaganim namenom in programsko zasnovo

\_\_\_\_\_

6. Ali ste pripravljeni plačevati predlagano članarino 10.000,00 SIT letno (celotna organizacija)?  
DA / NE

V

\_\_\_\_\_ (kraj in datum)

\_\_\_\_\_ (ime, priimek in podpis odgovorne osebe)







## IZDELUJE:

- nerjavna jekla
- jeklo za elektro pločevino
- nelegirana in legirana jekla
  - za poboljšanje
  - za cementacijo
- nelegirana, mikro in malolegirana konstrukcijska jekla
  
- toplo valjane pločevine, trakove in lamele
- hladno valjane pločevine, široke in vzdolžno razrezane trakove
- hladno oblikovane profile
- kovinske podboje za vrata
- izsekance
- varnostne ograje

**ELEKTRO PLOČEVINE  
IN TRAKOVI**

**NERJAVNA  
JEKLA**

**MIKROLEGIRANA  
JEKLA**

**VISOKO OGLJIČNA  
JEKLA za poboljšanje**

## NUDIMO TUDI STORITVE:

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

