

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

LETO 1995 / 1-2

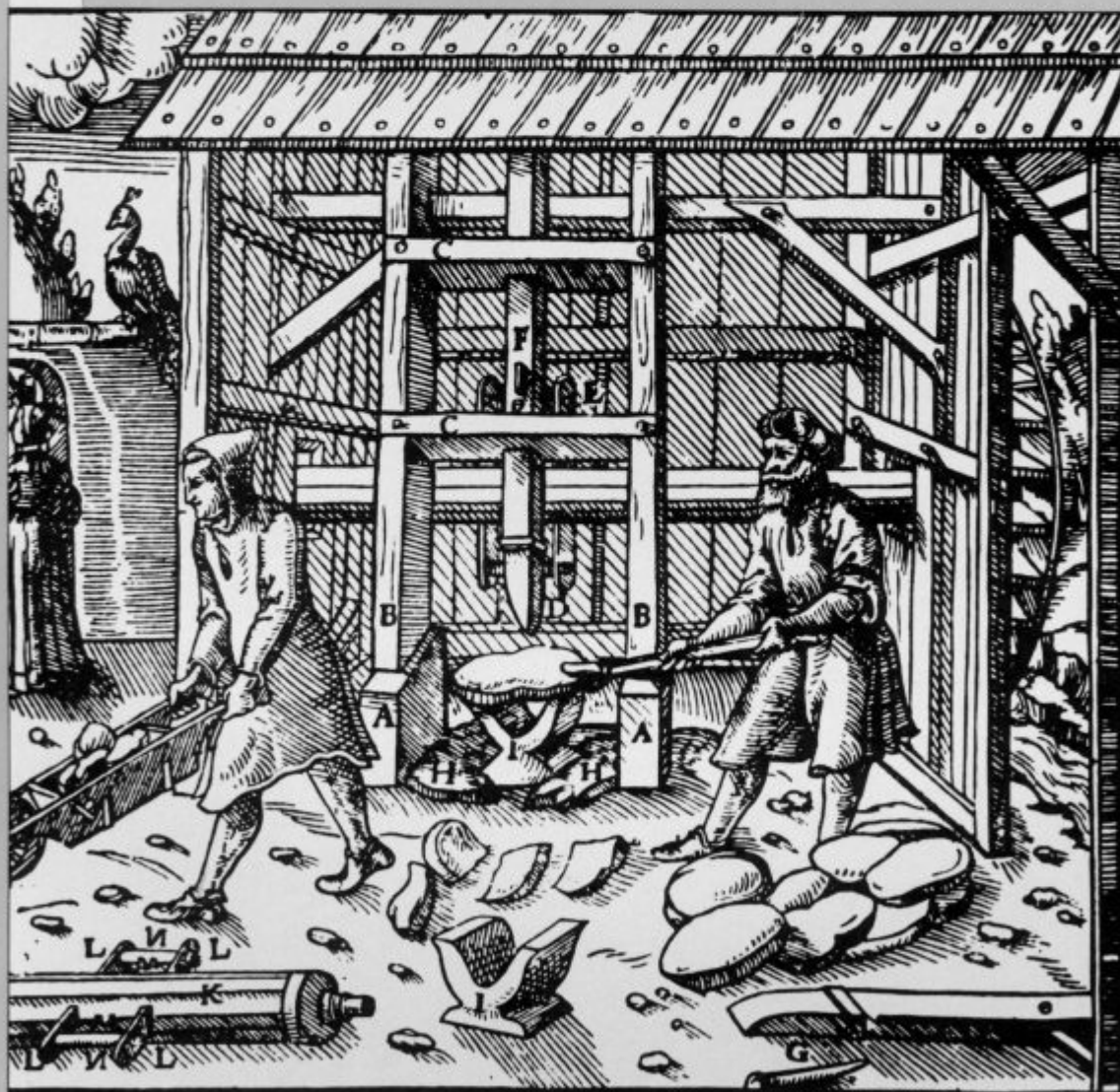
ZBORNIK PREDAVANJ

45. POSVETOVANJE O METALURGIJI IN KOVINSKIH GRADIVIH - 45th SYMPOSIUM ON METALLURGY AND METALLIC MATERIALS

2. POSVETOVANJE O MATERIALIH - 2nd SYMPOSIUM ON MATERIALS

14. SLOVENSKO VAKUUMSKO POSVETOVANJE - 14th SLOVENIAN VACUUM CONFERENCE

5.-7. OKTOBER 1994 - OCTOBER 5-7, 1994 - PORTOROŽ, SLOVENIJA



KOVINE
ZLITINE
TEHNOLOGIJE

LETNIK
VOLUME

29

ŠTEV.
NO.

1-2

STR.
P.

1-353

LJUBLJANA
SLOVENIJA

JAN. - JUN.
1995

ISSN 1518-0010

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

– WORDSTAR, verzija 4, 5, 6, 7 za DOS

– WORD za DOS ali WINDOWS

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

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

Celoten rokopis članka obsega:

– naslov članka (v slovenščini in angleščini),

– besedilo članka,

– povzetek (v slovenščini in angleščini),

– ključne besede (v slovenščini in angleščini),

– preglednice,

– slike (risbe ali fotografije),

– podpise k slikam (v slovenščini in angleščini),

– pregled literature,

– podatke o avtorju.

Članek naj bi bil čim krajši in naj bi obsegal v povprečju 6–8 tiskanih strani, praviloma pa največ 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 in nekaterih dodatno še dovoljenih enot.

Označevanje posameznih veličin mora biti v skladu s priporočili ISO.

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

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

V preglednicah naj se – kjer je le mogoče – ne uporabljajo izpisana imena veličin, ampak samo ustrezni simboli. Napisi morajo biti dvojezični.

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 po možnosti treba priložiti izvorne fotografije, ki so ostre, kontrastne in primerno velike.

Vsi podpisi k slikam (v slovenščini in angleščini) naj bodo zbrani na posebnih listih 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 literaturni vir).

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

– pri knjigah navajamo: avtorja, naslov knjige, ime založbe in kraj ter leto izdaje (po potrebi tudi določene strani);

– pri člankih v revijah navajamo: avtorja, naslov članka, ime revije in kraj izhajanja, letnik, leto, številko ter strani.

Avtorji naj rokopisu članka priložijo povzetek v omejenem obsegu do 10 vrstic v slovenščini in angleščini.

Rokopisu morajo biti dodani tudi podatki o avtorju:

– ime in priimek,

– akademski naslov in poklic,

– ime delovne organizacije, v kateri dela,

– naslov stanovanja in telefonska številka.

Uredništvo KZT si pridržuje pravico:

– odločanja o sprejemu članka za objavo,

– strokovne ocene in morebitnega predloga za krajšanje ali izpopolnitev,

– terminološke in jezikovne korekture.

Rokopisi člankov ostanejo v arhivu uredništva Kovine, zlitine, tehnologije.

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

|| 229280

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

Izdajatelj (Published for):

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

Soizdajatelji (Associated Publishers):

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

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

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

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

Urednik (Editor):

mag. Aleš Lagoja

Tehnični urednik (Technical Editor):

Jana Jamar

Lektorji (Linguistic Advisers):

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

Uredniški odbor (Editorial Board):

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

Mednarodni pridruženi člani uredniškega odbora (International Advisory Board):

prof. Hans Jürgen Grabke, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Deutschland
prof. Thomas Bell, Faculty of Engineering School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, Birmingham, UK
prof. Jozef Zrník, Technická Univerzita, Hutnícka fakulteta, Košice, Slovakia
prof. Bija 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 Vojvodič-Gvardjančič

Naslov uredništva (Editorial Address):

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE
IMT Ljubljana
Lepi pot 11
61000 Ljubljana, Slovenija
Telefon: +386 61 125 11 61
Telefax: +386 61 213 780
Žiro račun: 50101-603-50316 IMT pri Agencija Ljubljana

Oblikovanje ovitka: Ignac Kofol

Stack: Majda Kuraš

Tisk: Gorenjski tisk, Kranj

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.



999607175



BESEDA GLAVNEGA UREDNIKA

Ob novem letniku znanstvene revije *Kovine zlitine tehnologije* smo se odločili za uvedbo nekaterih novosti, ki naj bi privedle do njene močnejše mednarodne uveljavitve. V ta namen je bil izvoljen nov uredniški odbor, ki vključuje poleg domačih še ugledne tuje strokovnjake s področij kovinskih materialov, polimerov, keramike in materialov za elektroniko. Ob tako visoki obletnici je prav, da se ozremo na prehojeno pot. Revija je pričela izhajati leta 1967 kot *Železarski zbornik*. Nastal je, ker je stroka spoznala, da brez kakovostnega glasila, ki bi bilo odsev raziskovalno razvojnega dela, ni pričakovati napredka stroke in njene uveljavitve v slovenskem in v mednarodnem prostoru. Zbornik je imel težko mladost; da je obstal in rasel, je bila predvsem zasluga prvega glavnega urednika Jožeta Arha, ki je sam v njem objavljaval in animiral druge avtorje za objavo v časih, ko reference še niso bile eno od meril za kakovost dela raziskovalcev. Tisk so financirala podjetja v sklopu Slovenskih železarn in Metalurški inštitut Ljubljana.

Z gospodarsko krizo, ki je pretresla železarne, se je močno zmanjšal obseg raziskovalno razvojnega dela na področjih metalurgije in kovinskih materialov, posebno v podjetjih. To je ogrozilo izhajanje *Železarskega zbornika*, ki pa vendar ni ugasnil. Zasluga za to gre tudi novemu uredništvu z Alešem Lagojo, ki je kot glavni urednik nasledil J. Arha. Končno je prevladalo stališče, da materiale: kovine, keramiko in polimere družijo več, kot ločuje. Zato so metalurška društva in revije z dolgo tradicijo v razvitih državah razširila področje dela tudi na druge materiale. Podoben razvoj smo srečali tudi v Sloveniji, njegov odsev je bila ustanovitev društva za materiale in v prvi stopnji sprememba naslova revije tako, da je bolj odprta že po naslovu tudi drugim materialom in njihovim tehnologijam. Zbornik je dobil novo ime *Kovine zlitine tehnologije* in tudi novo sodobnejšo obleko. Do skrajnosti pa se je zaostрил problem financiranja izhajanja revije, čeprav prihranek pri tiskarskih stroških zanjo ne more spremeniti nobene bilance v podjetjih; omejitev bralnosti pa ima dolgoročno lahko samo slabe posledice za nivo stroke v podjetjih, njen ugled v Sloveniji in v inozemstvu. Prevladala je zdrava odločitev in sprejet je bil predlog, da izhajanje revije *Kovine zlitine tehnologije* materialno omogoči konzorcij, v katerem so podjetja Acroni Jesenice, Impol Slovenska Bistrica, Metal Ravne, Talum Kidričevo, Slovenske železarne d.d. Ljubljana in Kemijski inštitut ter Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana. Novo uredništvo se vodstvom teh podjetij in inštitucij zahvaljuje za zrelo odločitev. Pomoč, ki jo daje znanstvenemu tisku Ministrstvo za znanost in tehnologijo, ter objava reklam, bodo dopolnile sredstva iz konzorcija. Novemu uredništvu bo s tem dana možnost, da več pozornosti nameni strokovni in znanstveni rasti revije ter uresničenju zamisli, ki jo le deloma izraža sedanji naziv in ne ustreza več povsem vsebini v njej objavljenih del. Pričakovati je, da bo naraščajoče število objavljenih del s področja keramike in polimerov zahtevalo tudi novo poimenovanje revije. Odločitev o tem bo seveda v rokah konzorcija, ki financira njeno izhajanje.

Novo uredništvo se bo trudilo za kakovostno rast revije in njen večji prodor v mednarodno javnost, zato so bili v razširjeno uredništvo imenovani nekateri strokovnjaki iz tujine. Prizadevnost, delo in dobre želje uredništva niso zadostne za rast, njen temelj so kakovostna objavljena dela, ki vzbujajo zanimanje bralcev. Zato novo uredništvo vabi v avtorski kolektiv vse, stare in nove avtorje, inženirje in raziskovalce na področju materialov, njihovih tehnologij in uporabe, da objavljajo v reviji *Kovine zlitine tehnologije* teoretske in praktične rezultate iz svojega dela. Le pri zadostnem številu člankov, ki so ponujeni v objavo, je mogoča selekcija, ki je potrebna za kakovostno rast revije in večanje njene odmevnosti.

45. POSVETOVANJE O METALURGIJI IN KOVINSKIH GRADIVIH

2. POSVETOVANJE O MATERIALIH

14. SLOVENSKO VAKUUMSKO POSVETOVANJE

3. - 5. oktober 1994, Portorož

ZBORNİK

Posvetovanje so organizirali:

INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE IN TEHNOLOGIJE, LJUBLJANA
KEMIJSKI INŠTITUT, LJUBLJANA
INŠTITUT JOŽEF STEFAN, LJUBLJANA
SLOVENSKO DRUŠTVO ZA MATERIALE
SLOVENSKO KEMIJSKO DRUŠTVO: SEKCIJI ZA KERAMIKO IN POLIMERE
DRUŠTVO ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE

Programski odbor Posvetovanja:

A. Križman, TF Univerza v Mariboru, F. Vodopivec, IMT Ljubljana,
I. Kosec, OMM-FNT, Univerza v Ljubljani, S. Ažman, ACRONI Jesenice, F. Grešovnik,
Metal Ravne, M. Jesenko, IMT Ljubljana, D. Kolar OKKT-FNT, Univerza v Ljubljani,
T. Malavašič, KI, Ljubljana, J. Gaperič, US, Ljubljana

Posvetovanje je finančno podprlo:
Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije

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

Uvodna beseda

Za sodelovanje na 45. Posvetovanju o materialih in tehnologijah, 2. Posvetovanju o materialih in 14. Slovenskem vakuumskem posvetovanju je bilo veliko zanimanja. Dokaz je pričujoči zbornik, ki prinaša dela, predstavljena na posvetovanju, katera so recenzenti ocenili kot dovolj kakovostna in izvirna. Kakovost in izvirnost prihajata v zborniku do izraza v močnejši meri, kot na samem posvetovanju, kjer so imeli govorniki omejen čas za predstavitev svojega dela.

Raziskovanje na področju materialov obsega sintezo, metodologijo, karakterizacijo ter obnašanje pri predelavi in uporabi. Ob upoštevanju realnih prilik in možnosti je odsev usmerjanja tega raziskovanja v slovensko industrijsko okolje, če ne zgleden, vsaj sprejemljivo kakovosten. S tem v zvezi bi lahko zapisal tudi, da je zadovoljiva udeležba raziskovalcev in tehnologov iz industrije. V avtorskih skupinah, skupaj s kolegi iz akademske raziskovalne sfere so pripravili številne prispevke. Vendar pa samostojen delež raziskovalcev iz industrijskega okolja še ni zadovoljiv. V Sloveniji so vendar številna podjetja, ki jih možnost preživetja prisiljuje, da se ukvarjajo z materiali resneje in bolj sistematično kot nekdanj. Vse kaže, da se bodo razmere izboljšale šele, ko se bodo lahko raziskovalci in razvojniki v industriji v večji meri kot doslej posvetili svojim osnovnim nalogam in pri svojem delu ustrezno tudi močneje angažirali raziskovalce iz akademske sfere.

Sodelovanje vabljenih predavateljev iz tujine je močno dvignilo predvsem znanstveni nivo posvetovanja. Pri mnogih udeležencih je odprlo nove poglede na njihovo dosedanje delo ali nakazalo poti in načine kako ga izboljšati. Istočasno pa so se s prisotnostjo kakovostnih udeležencev iz tujine vzpostavile različne oblike sodelovanja, vse od možnosti analiz na dragih, pri nas neobstoječih napravah, preko zamisli o novih raziskovalnih idejah do pravega raziskovanja v skupnih projektih.



Vsebina objavljenih prispevkov posega na zelo široko področje, vse od reakcij v trdnih materialih, talinah in raztopinah, v katerih materiali nastajajo, preko vpliva pogojev sinteze in sestave na lastnosti, do obnašanja materialov pri industrijski uporabi in vpliva te uporabe na lastnosti.

Približno enakovredno in razvoju v Sloveniji ustrežajoče so zastopana vsa temeljna področja: kovine, polimeri, keramika in vakuumaska tehnika, vendar pa usmeritev ni povsod enaka. Ponekod je večji, drugod manjši poudarek na temeljnem raziskovanju oziroma na industrijski uporabi znanja. Posebej velja omeniti kakovostna in številna dela mladih raziskovalcev, ki so dokaz, da je na področju materialov program vzgoje mladih raziskovalcev učinkovit.

Kakovost in število prispevkov sta dokaz, da se posvetovanje o materialih utrjuje kot ena od osrednjih periodičnih znanstveno strokovnih prireditev v Sloveniji. Prepričan sem, da bo prav s poudarkom na kakovosti raziskovalnega dela in njegovi relevanci, za slovensko okolje posvetovanje o materialih počasi vendarle tudi globlje prodrlo v zavest javnosti in bo glas o njem v večji meri segel iz čisto raziskovalne in razvojne industrijske in akademske sfere. Pomena in potrebe javnih delovnih manifestacij raziskovalne sfere se zaveda Ministrstvo za znanost in tehnologijo, ki je materialno podprlo organizacijo posvetovanja in izdajo zbornika.

Prof. dr. Franc Vodopivec

**Nagrajeni mladi raziskovalci za najboljši raziskovalni dosežek predstavljen
na 45. Posvetovanju o metalurgiji in kovinskih gradivih in
2. Posvetovanju o materialih na 14. Slovenskem vakuumskem posvetovanju,
Portorož 3.–5. oktober 1994**

Tomaž Godicelj, dipl. ing. metalurgije, rojen 15. maja 1968, je nagrajenec za področje kovinski materiali. Na posvetu je predstavil delo: »Modelne raziskave razogljichenja talin«.

Tomaž Godicelj se je rodil 15. maja 1968 v Celju. Osnovno šolo je obiskoval v Štorah, Srednjo tehniško šolo pa v Celju. Leta 1988 je vpisal študij metalurgije na FNT – Odsek za metalurgijo. Diplomiral je marca 1994. Že med študijem je sodeloval pri raziskovalnem delu na Katedri za metalurško procesno tehniko. V okviru mednarodnega sodelovanja med TU Clausthal – Inštitut za železo in livarstvo ter Univerzo v Ljubljani – Katedra za metalurško procesno tehniko, je v njihovih laboratorijih izdelal praktični del diplomskega dela. Z modelnimi raziskavami je proučeval proces razogljichenja taline železogljik v odvisnosti od mesta dovoda kisika v kovinsko kopel. Diplomsko delo je izdelal pod mentorstvom prof. dr. J. Lamuta in prof. dr. ing. K. Koch-a. Po končanem pripravništvu se je zaposlil v jeklarni v Štorah.



Manica Ulčnik, dipl. ing. kem. teh. je nagrajenka za področje polimeri. Predstavila je delo: »Interakcije v mešanica polimerov na osnovi poliesteruretanov«.

Manica Ulčnik se je rodila 26. 4. 1968 v Brežicah. Po končani Srednji kemijski šoli v Celju je leta 1987 vpisala študij kemijske tehnologije na Tehniški fakulteti v Mariboru. Diplomirala je leta 1992 in podiplomski študij nadaljuje na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo v Ljubljani. Kot nova raziskovalka je zaposlena na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo v Mariboru. Leta 1993 je bila izvoljena za asistentko tehnoloških disciplin in sodeluje v pedagoškem procesu pri predmetih Pregled tehnologij z osnovami ekologije ter Blago in tehnološki razvoj. Rezultate dosedanjih raziskav s področja mešanic polimerov je objavila v nekaterih delih kot avtorica in soavtorica. V času podiplomskega študija se je izpopolnjevala na Swedish Pulp and Paper Research Institute na Švedskem in na École des Mines v Franciji.



Dr. Maja Remškar je bila rojena 9. maja 1960 v Ljubljani.

Študij fizike na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo v Ljubljani je zaključila septembra 1985 z diplomom: »Elektrooptični efekt v kristalih LiNbO_3 «. Takoj po diplomi se je zaposlila v Iskri – Centru za elektrooptiko na Oddelku za laserske daljinomere.

Leta 1987 je vpisala podiplomski študij fizike kot mlada raziskovalka na Institutu »Jožef Stefan« in magistrirala novembra 1990 z delom: »Elektronsko-mikroskopske raziskave tankih plasti Ag-Sn«. Doktorat iz fizike s področja tunelske in elektronske mikroskopije dihalogenidov prehodnih kovin je zagovorila spomladi 1994.

Sedaj je zaposlena na IJS kot podoktorska sodelavka na Odseku za fiziko trdne snovi.



Vsebina

KOVINSKI MATERIALI - METALLIC MATERIALS

High Temperature Corrosion of Steels by Chlorides and Deposits from Waste Incineration

Grabke H. J., E. Reese, M. Spiegel 22

Mikrostruktura, duktilnost in spinodalno razmešanje v zlitinah Fe₂₈Cr₁₀-16Co Microstructure, Ductility and Spinodal Decomposition in Fe₂₈Cr₁₀-16Co Alloys

Vodopivec F. 31

Modeliranje mehanizma tvorbe dušikovih oksidov pri zgorevanju fosilnih goriv Modelling Mechanism of the Nitrogenous Oxides by the Combustion of the Fossil Fuels

Koroušič B. 37

Influence of Tempering Temperature and Bulk Carbon Content on Grain Boundary Segregation in 2.6Cr-0.7Mo-0.3V Steel

Janovec J., P. Ševc, M. Koutník 40

Temperaturno polje v ingotu The Temperature Field in Ingots

Kosec B., F. Pavlin, M. Dretnik, S. Žnidarič 45

Preiskava kovinskih materialov s pomočjo DTA

DTA Study of Metallic Materials

Medved J., A. Smolej, A. Rosina, M. Pristavec 48

Generator mreže za modeliranje strjevanja teles zapletenih oblik z dvojno recipročno metodo robnih elementov

Mesh Generator for Modelling Complex Bodies Solidification by the Dual Reciprocity Boundary Element Method

Košir A., B. Šarler 50

Vpliv postopka izdelave na mikrostrukturo predzlitine Al-Ti-B

The Influence of Manufacturing on the Microstructure of Al-Ti-B Alloy

Zupanič F., A. Križman, G. Lojen, T. Bončina, I. Anžel, S. Spaič 54

Mikrostruktura hitro strjenih trakov zlitine Cu-Zr

Microstructure of Rapidly Solidified Ribbons of Cu-Zr Alloy

Anžel I., A. Križman, T. Bončina, F. Zupanič, G. Lojen, L. Kosec, B. Šuštaršič 57

Razogljčenje in rekristalizacija neorientirane elektro pločevine

Decarburization and Recrystallization of Non-oriented Electrical Steel Sheet

Steiner Petrovič D., M. Jenko, F. Vodopivec, F. Marinšek 62

Modelne raziskave razogljčenja talin

Model Investigations of the Melt Decarburization Process

Godicelj T., J. Lamut, K. Koch, J. Falkus 65

Analiza temperaturnega polja pri indukcijskem segrevanju

Temperature Field Analysis by Induction Heating

Štok B., M. Pokorn, N. Mole 70

Oksidacija in zaščita ogljikovih kompozitov Oxidation and Protection of Carbon/Carbon Composites <i>Nardin V., R. Turk, G. Borchardt</i>	76
Carbothermal Synthesis of Submicrometer β-SiC Powder Using Double Precursor Reaction Mixture Pridobivanje submikronskega β -SiC prahu s karbotermično sintezo reakcijske mešanice dvojnega prekursorja <i>Kevorkijan V.</i>	79
Sinteza intermetalne zlitine NiAl 12,5 Synthesis of NiAl 12,5 Intermetallic Alloy <i>Torkar M., B. Šuštaršič</i>	82
About the Determination of the Mould Oscillation Parameters in Continuous Casting of Steel <i>Ferketić V., J. Krajcar, A. Ivančan</i>	85
Vpliv homogenizacijskega žarjenja na preoblikovalne lastnosti zlitin vrste AlMgSi Influence of Homogenization Annealing on the Workability of AlMgSi Alloys <i>Smolej A., V. Dragojević, R. Kučič</i>	88
Pregled in rezultati uporabljenih novih vrst ognjeodpornih gradiv v Jeklarni ACRONI Examination and Results of the Newly Used Refractory Materials in Steelworks ACRONI <i>Klinar M.</i>	92
Določanje preostale življenjske dobe parovodov Assessment of Residual Lifetime of Steam Pipelines <i>Vojvodič Gvardjančič J., F. Vodopivec</i>	95
Izbira lomnih testnih metod za karakterizacijo drobnozrnatega mikrolegiranega jekla Nioval 47 Selection of Fracture Test Methods for the Characterization of Fine Grained Micro Alloyed Steel Nioval 47 <i>Vojvodič Gvardjančič J.</i>	100
SSCC-Dependance on Residual Stresses in HSLA Steel <i>Malina J., V. Novosel-Radović, M. Malina</i>	106
Vpliv vključkov v materialu elektrod na njihovo vedenje v močnem električnem polju The Influence of Inclusions in Electrode Material to Their Behaviour in Strong Electric Field <i>Nemanič V., L. Županc-Mežnar, M. Žumer</i>	109
Razširjene perspektive navarjanja močno legiranih nanosov Even Better Prospects for Surfacing of High-alloyed Deposits <i>Kejžar R.</i>	113
Vpliv sestave oplaščenja na varilnotehnične lastnosti elektrode Influence of Electrode Coating Composition on Welding Characteristics <i>Kejžar R., B. Kejžar</i>	117

Kvaliteta abrazijsko odpornih navarov Quality of Abrasion - Resistant Surfacing <i>Kejžar R., V. Živkovič</i>	120
Povezava anizotropije in procesa izdelave pločevin in trakov za globoko vlečenje iz Al in njegovih zlitin Relationship between Anisotropy and Deep Drawing Process of Sheet and Strip from Aluminium and its Alloys <i>Vasevska T.</i>	123
Mikrostrukturne značilnosti vakuumskega spoja volfram karbidnih zrn s konstrukcijskim jeklom Microstructural Characteristics of Vacuum Brazing of WC-Co Particles and Structural Steel with Cu-based Brazing Alloy-Powder <i>Šuštaršič B., V. Leskovšek, A. Rodič</i>	130
Razvoj in uporabnost domačih kompleksnih cepiv za sivo litino z lamelastim grafitom - II. del Development and Usability of Domestic Complex Inoculants for Grey Cast Iron with Flake Graphite <i>Uršič V., I. Surina, S. Semenič, M. Tonkovič-Prijanovič</i>	137
Rudarske verige v uporabi - preizkus novih jekel Testing of New Steels for Coal Mine Chains <i>Legat F., A. Lagoja</i>	141
Uporabnost metalurških žlinder v gradbeništvu Application of Metallurgical Slags to Civil Engineering <i>Mladenovič A., N. Vižintin</i>	144
Ekstrakcija huminskih kislin iz talnih vzorcev ter uporaba pri čiščenju industrijskih odpadnih voda Extraction of Humic Acids from Soils and their Use in the Industrial Waste Water Treatment <i>Petač H.</i>	147
Pasivni postopki čiščenja metalurških izcednih voda - preliminarni testi Passive Treatment of Metallurgical Drainage - Preliminary Work <i>Obal M., S. Rozman, A. Osojnik, M. Kolenc</i>	151
Korozijska obstojnost jeklene litine s povečano vsebnostjo Si Corrosion Resistivity of Si-bearing Cast Steels <i>Godec B., L. Vehovar, I. Zakrajšak</i>	154
Vpliv varovalne atmosfere na kvaliteto laserskih zvarov Influence of a Protective Atmosphere on Laser Weld Quality <i>Spruk S., L. Koller, B. Praček, M. Mozetič, M. Jenko</i>	157
The Influence of Oxide and Sulphide Inclusions in Microalloyed Structural Steels on the Mechanism of Hydrogen Induced Cracking Vpliv oksidnih in sulfidnih vključkov v mikrolegiranih konstrukcijskih jeklih na mehanizem z vodikom inducirane pokanja <i>Vehovar L., S. Ažman</i>	161

KERAMIKA, STEKLO, OGNJEVARNA GRADIVA - CERAMICS, GLASS AND FIRE RESISTIVE MATERIALS

Development of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3,x}$ -based Permanent Magnets

Reinsch B., G. Petzow 166

Electrokinetic Characterization of Ceramic Suspension

Bišćan J., M. Kosec 170

Processing and Properties of SiAlON Ceramics for Structural Applications

Procesiranje in lastnosti SiAlON konstrukcijske keramike

Haviar M. 176

Nitriranje Sm10-Fe85-Nb5 zlitine

Nitrogenation of Sm10-Fe85-Nb5 Alloy

Saje B., S. Kobe-Beseničar, D. S. Edgley, A. E. Platts, I. R. Harris 180

HDDR postopek kot metoda za pripravo visokokoercitivnih NdDyFeB prahov, dopiranih z ZrO_2

HDDR Process as a Method for Preparing High Coercive ZrO_2 Doped NdDyFeB Magnetic Powders

Dimc F., S. Kobe-Beseničar, B. Saje 184

Dielektrične značilnosti spojin tipa $\text{Ba}_{6-x}\text{RE}_{8+2/3x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (RE=La-Gd)

Dielectric Features of the $\text{Ba}_{6-x}\text{RE}_{8+2/3x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (RE=La-Gd)

Valant M., D. Suvorov 188

Raziskave mikrostrukture in dielektričnih lastnosti v sistemu $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ - LaAlO_3

Microstructure and Dielectric Properties in the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ - LaAlO_3 System

Škapin S., M. Valant, D. Suvorov, D. Kolar 191

Interakcije katodnega materiala na osnovi $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ in ZrO_2 trdnega elektrolita

Interaction of $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ Based Cathode Material with ZrO_2 Solid Electrolyte

Kuščer D., M. Hrovat, J. Holc, S. Bernik, D. Kolar 194

Določitev kalcijevih kromatov $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0,5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ z rentgensko difrakcijo, optičnim in elektronskim mikroskopom

Determination of Calcium Chromates $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0,5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ and $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ with Powder Diffraction, Optical and Electron Microscope

Bole M., B. Mirtič 197

Determination of the Solubility of Ce and La in BaTiO_3 by Quantitative WDS Electron Probe Microanalysis

Določanje topnosti Ce in La v BaTiO_3 s kvantitativno WDS elektronsko mikroanalizo

Samardžija Z., D. Makovec, D. Kolar 200

Razvoj mikrostrukture v grobozrnati korundni keramiki

Microstructure Development in Coarse Grain Alumina Ceramics

Kosmos Š. A., L. I. Belič, D. Sušnik, D. Kolar 203

Strukturna analiza ploskovnih napak v oksidni keramiki

Structural Analysis of Planar Faults in Oxide Ceramics

Rečnik A., D. Kolar 206

Nizkotlačno injekcijsko brizganje reakcijsko vezane keramike na osnovi aluminijevega oksida Low Pressure Injection Molding of Reaction Bonded Alumina (RBAO) Ceramics <i>Sajko M., T. Kosmač, S. Novak</i>	211
Vpliv dodatka Al_2O_3 na mikrostrukturo, mehanske in električne lastnosti trdnega elektrolita ZrO_2/Y_2O_3 The Influence of Al_2O_3 Addition on the Microstructure, Mechanical and Electrical Characteristics of ZrO_2/Y_2O_3 Solid Electrolyte <i>Sušnik D., J. Holc, M. Hrovat, T. Kosmač, S. Zupančič</i>	214
Nizkoenergijski pospeševalnik pri analizah materialov Low-energy Accelerator for Materials Analysis <i>Budnar M., A. Cvelbar, P. Panjan, P. Pelicon, Ž. Šmit, B. Zorko</i>	217
Korozija kromita v kromitno magnezitnih gradivih The Chromite Corrosion in Magnesia-chrome Refractories <i>Mirtič B.</i>	220
POLIMERI - POLYMERS	
Pseudoživa polimerizacija akrilnih monomerov s PVC-ksantatnim makroinicijatorjem Pseudoliving Polymerization of Acrylic Monomers with PVC-Xanthate Macroinitiator <i>Huskič M., A. Šebenik</i>	224
Morfologija prepletenih polimernih mrež v odvisnosti od vgrajenih ionskih skupin The Dependence of the Morphology of Interpenetrating Polymer Networks on the Ionic Groups Incorporated in the Polymer Backbone <i>Anžlovar A., I. Anžur, T. Malavašič</i>	227
Optimiranje pogojev za imobilizacijo tripsina na površino membrane iz celuloznega acetata Optimization of Terms for the Immobilization of Trypsin on the Surface of Cellulosic Acetate Membrane <i>Bezjak A., Č. Stropnik</i>	230
Friedel-Crafts-ove reakcije na površini membran iz polisulfona Friedel-Crafts Reactions on the Surfaces of Polysulphone Membranes <i>Verko N., Č. Stropnik</i>	233
Interakcije v mešanicah polimerov na osnovi poliestereuretanov Interactions in Polymer Blends Based on Polyesterurethanes <i>Ulčnik M., B. Žerjal, T. Malavašič</i>	236
Študij mehanskih lastnosti PP/EPM in PP/EPDM mešanic Study of the Mechanical Properties of PP/EPM and PP/EPDM Blends <i>Musil V., A. Senčar</i>	240
Modifikacija PP/SAN mešanic Modification of PP/SAN Blends <i>Radonjič G., V. Musil</i>	243

Pregled in kriteriji za izbiro toplotnoizolacijskih materialov Review and Criteria for Choosing Thermal Insulation Materials <i>Radonjič G., V. Musil</i>	247
Elastični izbruh in porazdelitev molskih mas v kavčukih Spurting Effect and Molecular Weight Distribution in Rubbers <i>Kralj Novak M., Z. Šušterič, N. Trček</i>	251
Raztezanje talin polimerov Elongation of Polymer Melts <i>Žerjal B.</i>	256
Uporaba načrtovanja poskusov in modeliranja z nevronske mreže pri določitvi recepture premaza z optimalnimi reološkimi in mehanskimi lastnostmi Optimization of Rheological and Mechanical Properties of Paint Using Methods of Experimental Design and Neural Network Modeling <i>Leskovšek N., L. Tušar, M. Tušar</i>	258
Študij zamreževanja nasičenega poliestra s heksametoksimetilmelaminom z infrardečo spektroskopijo Study of the Crosslinking Saturated Polyester with Hexamethoxymethyl-Melamine by Infrared Spectroscopy <i>Leskovšek N., Z. Crnjak Orel, B. Orel</i>	260
Skrčitev tanke plasti raztopine polimera v asimetrično porozno membrano pri fazni inverziji Shrinkage of the Thin Layer of the Polymer Solution to Asymmetric Porous Membrane at Phase Inversion Process <i>Stropnik Č., L. Germič</i>	263
Priprava membran iz delno kristaliničnega poliamida 6,6 Preparation of Membranes from Semicrystalline Polyamide 6,6 <i>Germič L., L. Hausvald, V. Nežmah, Č. Stropnik</i>	266
Poliestri za praškaste premaze Polyesters for Powder Coatings <i>Dražumerič P., T. Malavašič</i>	269
Sinteza in karakterizacija bromiranih poliuretanov Synthesis and Characterization of Brominated Polyurethanes <i>Mirčeva A., T. Malavašič</i>	271
Vpliv vrste katalizatorja na kinetiko zamreževanja bromiranih epoksidnih smol Influence of the Type of Catalyst on the Kinetics of Cross-linking of Brominated Epoxy Resins <i>Žigon M., T. Malavašič, F. Barborič, F. Rovar</i>	274
Sinteza poliuretanov z mezogeno enoto v stranski verigi Synthesis of Polyurethanes with a Mesogenic Unit in the Side-Chain <i>Brecl M., T. Malavašič</i>	277
Študij zamreževanja butilnega kavčuka The Study of the Crosslinking of the Butyl Rubber <i>Fajdiga B., B. Novak, T. Marinović</i>	279

Reološke lastnosti dinamično zamreženih zlitin PP/EPDM Rheology of Dynamically Crosslinked Alloys PP/EPDM <i>Marinović T.</i>	282
Interakcije med polikloroprenom in poliuretanskimi kationomeri Interactions between Chloropren Rubber and Polyurethane Cationomers <i>Dimitrievski I.</i>	284
Določevanje Hugginsovega interakcijskega parametra pri nabreknjenju elastomerov s pomočjo teorije gumene elastičnosti Determination of the Huggins' Interaction Parameter for Elastomeric Swelling Using the Theory of Rubber Elasticity <i>Šuštar M., Z. Šušterič, L. Čadež, M. Kezele</i>	288
VAKUUMSKA TEHNIKA IN TANKE PLASTI - VACUUM TECHNIQUE AND THIN FILMS	291
Ultra in ekstremni visoki vakuum Ultra and Extreme High Vacuum <i>Gasperič J.</i>	292
Photoelectron Spectroscopy of Clean Surfaces and Ultra Thin Films <i>Pervan P.</i>	300
Interkalacija srebra med naparevanjem na kristale TaS₂, NbSe₂ in NbS₂ Intercalation of Silver during Deposition onto TaS ₂ , NbSe ₂ and NbS ₂ <i>Remškar M., A. Prodan, Z. Škraba, V. Marinković</i>	306
Študij reakcij v večplastnih strukturah Study of Interfacial Reactions in Multilayer Structures <i>Panjan P., A. Cvelbar, B. Navinšek, P. Pelicon, M. Budnar, B. Zorko, M. Remškar, G. Dražič, A. Zalar</i>	309
Meritve električne upornosti v tankih plasteh Cr med oksidacijo Electrical Resistivity Measurement in Thin Cr Films during Oxidation <i>Cvelbar A., P. Panjan, B. Navinšek, T. Mrdjen, A. Zalar</i>	313
Študij rasti titanovega silicida A Study of Titanium Silicide Growth <i>Godec M., P. Panjan, A. Cvelbar, B. Navinšek, A. Zalar</i>	315
Električna izolacija amorfnih Fe-Ni prahov Electrical Insulation of Amorphous Fe-Ni Powders <i>Brecelj F., K. Zupan</i>	319
Visokopospešeno testiranje elektromigracije Highly Accelerated Electromigration Test <i>Maček M., A. V. Kordesch</i>	322

Vpliv atmosfere na termični razkroj gelov za pripravo železo-oksidnih magnetnih materialov	
Influence of Atmosphere on Thermal Decomposition of Gels for Iron Magnetic Oxide Preparation	
<i>Zupan K., J. Maček</i>	326
AES karakterizacija poroznosti tankih Au prevlek na kontaktih za miniaturne releje	
AES Characterization of Porosity of Au Thin Layers on Contacts for Miniature Relays	
<i>Koller L., S. Spruk, D. Railič</i>	329
Vpliv dispergirnega sredstva in veziva na lastnosti zaslonov s P-43	
Influence of Surface Active Agent and Binder Concentration on CRT Screens with P-43	
<i>Županc Mežnar L., V. Nemanič, M. Žumer</i>	333
Preizkusi anaerobnega lepila za izdelavo vakuumskih komponent	
Testing of an Anaerobic Glue for Making Vacuum Tight Joints	
<i>Pregelj A., M. Drab, J. Slokan, A. Paulin</i>	336
Layer Structure of a High-T_c Superconducting Cuprate; an Electron Diffraction Study	
<i>Milat O.</i>	339
Preiskava železo-oksidnih magnetnih prahov z metodo AES	
AES Characterisation of Iron Oxide Magnetic Powders	
<i>Zupan K., A. Zalar, B. Praček</i>	342
Nov način razpoznavanja masnih spektrov	
New Approach to Mass Spectra Recognition	
<i>Belič I., L. Gyergyek</i>	345
REDNI PRISPEVEK	
Izboljšanje mehanskih lastnosti spajkanih spojev s kompozitno spajko	
Improvement of Mechanical Properties of Brazed Joints with Composite Filler Metal	
<i>Zorc B., L. Kosec</i>	350

Seznam avtorjev

- Anžel I., 54, **57**
Anžlovar A., **227**
Anžur I., 227
Ažman S., 161
- Barborič F., 274
Belič I., 203, **3451**
Bernik S., 194
Bezjak A., **230**
Bišćan J., **170**
Bole M., **197**
Bončina T., 54, 57
Borchardt G., 76
Brecelj F., **319**
Brecel M., **277**
Budnar M., **217**, 309
- Crnjak-Orel Z., 260
Cvelbar A., 217, 309, **313**, 315
- Čadež L., 288
- Dimc F., **184**
Dimitrievski I., **284**
Drab M., 336
Dragojević V., 88
Dražič G., 309
Dražumerić P., **269**
Dretnik M., 45
- Edgley D. S., 180
- Fajdiga B., **279**
Falkus J., 65
Ferketić V., 85
- Gasperič J., **292**
Germič L., 263, **266**
Godec B., **154**
Godec M., **3151**
Godícelj T., **65**
Grabke H. J., **22**
Gyergyek L., 345
- Harris I. R., 180
Hausvald L., 266
Haviar M., **176**
Holc J., 194, 214
Hrovat M., 194, 214
Huskić M., **224**
- Ivančan A., 85
- Janovec J., **40**
Jenko M., 62, 157
- Kejžar B., 117
Kejžar R., **113**, **117**, **120**
Kevorkijan V., **79**
Kezele M., 288
Klinar M., **92**
Kobe-Beseničar S., 180, 184
Koch K., 65
Kolar D., 191, 194, 200, 203, 206
Kolenc M., 151
Koller L., 157, **329**
- Kordesch A. V., 322
Koroušić B., **37**
Kosec B., **45**
Kosec L., 57, 350
Kosec M., 170
Kosmač T., 211, 214
Kosmos-Šventner A., **203**
Košir A., **50**
Koutnák M., 40
Krajcar J., 85
Kralj-Novak M., **251**
Križman A., 54, 57
Kučić R., 88
Kuščer D., **194**
- Lagoja A., 141
Lamut J., 65
Legat F., **141**
Leskovšek N., **258**, **260**
Leskovšek V., 130
Lojen G., 54, 57
- Maček J., 326
Maček M., **322**
Makovec D., 200
Malavašič T., 227, 236, 269, 271, 274, 277
Malina J., **106**
Malina M., 106
Marinković V., 306
Marinović T., 279, **2821**
Marinšek F., 62
Madved J., **48**
Milat O., **339**
Mirčeva A., **271**
Mirtič B., 197, **220**
Mladenović A., **144**
Mole N., 70
Mozetič M., 157
Mrdjen T., 313
Musil V., **240**, 243, 247
Nardin V., **76**
- Navinšek B., 309, 313, 315
Nemanič V., **109**, 333
Nežmah V., 266
Novak B., 279
Novak S., 211
Novosel-Radović V., 106
- Obal M., **151**
Orel B., 260
Osojnik A., 151
- Panjan P., 217, **309**, 313, 315
Paulin A., 336
Pavlin F., 45
Pelicon P., 217, 309
Pervan P., **300**
Petač H., **147**
Petzow G., 166
Platts A. E., 180
Pokorn M., 70
Praček B., 157, 342
Pregelj A., **336**
Pristavec M., 48
Prodan A., 306

Radonjič G., **243, 247**
Raišič D., 329
Rečnik A., **206**
Reese E., 22
Reinsch B., **166**
Remškar M., **306, 309**
Rodič A., 130
Rosina A., 48
Rovan F., 274
Rozman S., 151

Saje B., **180, 184**
Sajko M., **211**
Samardžija Z., **200**
Semenič S., 137
Senčar A., 240
Slokan J., 336
Smolej A., 48, **88**
Spaič S., 54
Spiegel M., 22
Spruk S., **157, 329**
Steiner-Petrovič D., **62**
Stropnik Č., 230, 233, **263, 266**
Surina I., 137
Sušnik D., 203, **214**
Suvorov D., 188, 191

Šarler B., 50
Šebenik A., 224
Ševc P., 40
Škapin S., **191**
Škraba Z., 306
Šmit Ž., 217
Štok B., **70**
Šuštar M., **288**

Šuštaršič B., 57, 82, **130**
Šušterič Z., 251, 288

Tonkovič-Prijanovič M., 137
Torkar M., **82**
Trček N., 251
Turk R., 76
Tušar L., 258
Tušar M., 258

Ulčnik M., **236**
Uršič V., **137**

Valant M., **188, 191**
Vasevska T., **123**
Vehovar L., 154, **161**
Verko N., **233**
Vižintin N., 144
Vodopivec F., **31, 62, 95**
Vojvodič-Gvardjančič J., **95, 100**

Zakrajšak I., 154
Zalar A., 309, 313, 315, 342
Zorc B., **350**
Zorko B., 217, 309
Zupan K., 319, **326, 342**
Zupančič S., 214
Zupanič F., **54, 57**

Žerjal B., 236, **256**
Žigon M., **274**
Živkovič V., 120
Žnidarič S., 45
Žumer M., 109, 333
Županc-Mežnar L., 109, **333**

Kovinski materiali
Metallic Materials

High Temperature Corrosion of Steels by Chlorides and Deposits from Waste Incineration

Grabke H. J.,¹ E. Reese, M. Spiegel, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, FRG

The oxidation rate of low and high alloy steels is greatly accelerated by the presence of chlorides, e.g. in the incineration of chlorides containing coal or waste. This is caused by the mechanism of 'active oxidation' which follows the reaction path: (i) reaction of the chloride deposited on the scale with Fe_2O_3 or Cr_2O_3 to ferrate or chromate and chlorine, (ii) penetration of chlorine through the scale to the oxide/metal interface, (iii) reaction to $FeCl_2$, which evaporates, diffuses outwards and (iv) is oxidized on its way to Fe_2O_3 , which opens the cracks and pores, forming a loose unprotective scale. The chlorine partially returns to the oxide/metal interface and forms $FeCl_2$ again, catalyzing the reaction circuit which is named 'active oxidation', since no protective scale is formed. This mechanism is decisive for the corrosion of low alloy steels below fly ash deposits in flue gases at about $500^\circ C$. Such deposits consist of silicates, sulfates, and some chlorides, the contact of chlorides and scale leads to this kind of attack. Presence of SO_2 in the atmospheres causes Cl_2 formation in the deposits and enhanced attack. Presence of HCl in the atmosphere accelerates the attack more severely, due to conversion of sulfates to chlorides, in this case the additional presence of SO_2 is favorable, since it stabilizes the sulfates. At higher temperatures $\geq 600^\circ C$, the mechanism of 'hot corrosion' becomes effective, the fluxing of oxide scales by molten sulfates, but less deleterious than 'active oxidation' by chlorides. The mechanisms of the complex chemical interactions between atmosphere, deposits, oxide scale and steels are presented for the lower temperature range $\leq 500^\circ C$ on low alloy steels, and for the higher temperatures on high alloy Cr-Ni steels.

Key words: high temperature corrosion, low and high alloy steels, incineration atmospheres containing HCl and SO_2

1. Introduction

The high temperature corrosion of steels by chlorine and chlorides plays a detrimental role in power plants where municipal waste or coal containing chlorides are used as a fuel. In the incineration atmospheres of such plants, rapid wastage is observed of the heat exchanger tubes which are generally made of low alloy steels. The tubes are covered with thick layers of deposits, formed by deposition of fly ash on the oxide scale of the steel surface. In many failure cases one has observed a layer of the condensed chloride $FeCl_2$ at the metal/oxide interface and the oxide layer above the chloride precipitates was very porous and loose, i.e. it could not serve as a protective layer¹.

Effects of HCl and chlorides on the high temperature oxidation of iron and steels have been studied before^{2,6}. The most striking effect in these studies is the rapid response of the corrosion phenomena on the introduction of the chlorine containing contamination into the environment. As soon as sodium chloride was introduced, as a vapour into the oxidizing atmosphere or as a grain on to the oxide scale of a steel^{2,3}, the oxidation behaviour was strongly affected. A vibrational technique indicated that the main effect is a considerable damage of the oxide scale², in a hot stage microscope blistering and cracking of the oxide scale was observed upon depositing sodium chloride on

the sample³. In thermogravimetric studies one observed an immediate acceleration of the oxidation rate upon introduction of HCl into the gas flow, see **Figure 1**, or upon deposition of

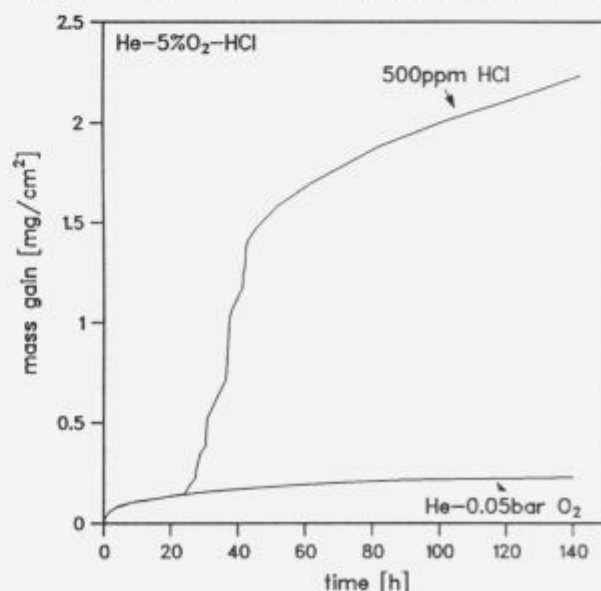


Figure 1: Mass gain of the 2% Cr-1Mo-steel at $500^\circ C$ in He- O_2 and in He- O_2 -500ppmHCl after preoxidation for 24 h

¹ Prof. Hans Jürgen Grabke
Max-Planck-Institut für Eisenforschung
Düsseldorf, FRG

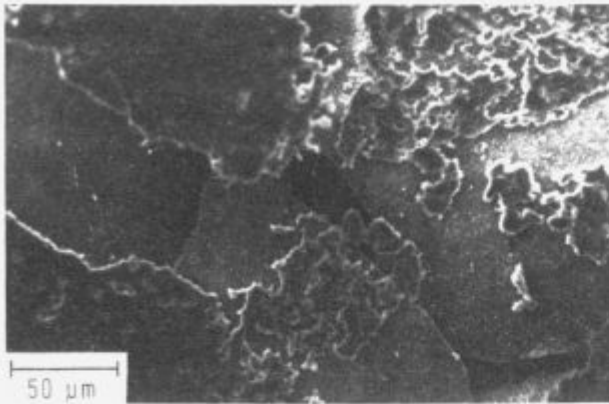


Figure 2: Morphology of an oxide scale on the 21/4 Cr-Mo-steel after 'active oxidation'. SEM photo, top view

some sodium chloride onto the preoxidized sample^{5,6}. After that introduction of the chlorine containing contamination, the oxide scale is not adherent and protective but very loose and porous, see Figure 2. Since in this state there is no 'passivation' by a protective oxide layer, the oxidation in the presence of chlorine containing contaminants has been denominated 'active oxidation'^{7,8}. Under certain conditions metals, e.g. Ni, even ignite in oxidizing-chlorinating atmospheres⁹. The mechanism and kinetics of the 'active oxidation' of a low alloy steel will be described later, it will be demonstrated that a reaction circuit occurs between oxide/metal interface and scale surface which is catalyzed by chlorine. One aim of the studies was to find the rate controlling step of this circuit, in order to develop ways and means to retard and suppress the process of 'active oxidation'.

2. Experimental

The studies on high temperature corrosion by chlorides^{5,6} and by fly ash deposits¹⁰ were conducted in a flow apparatus combined with a thermobalance (Figure 3). The flow apparatus served for the cleaning and dosing of the gases He, O₂, SO₂ and HCl by capillary flow meters. The thermobalance had a horizontal specimen holder so that solid salts or fly ash could be deposited on the surface of the steel. The steel specimens of the size 20x10x2 mm³ were ground with SiC, polished with a diamond paste and cleaned in acetone. Generally, the specimens were preoxidized in He-O₂, and then the salt or fly ash

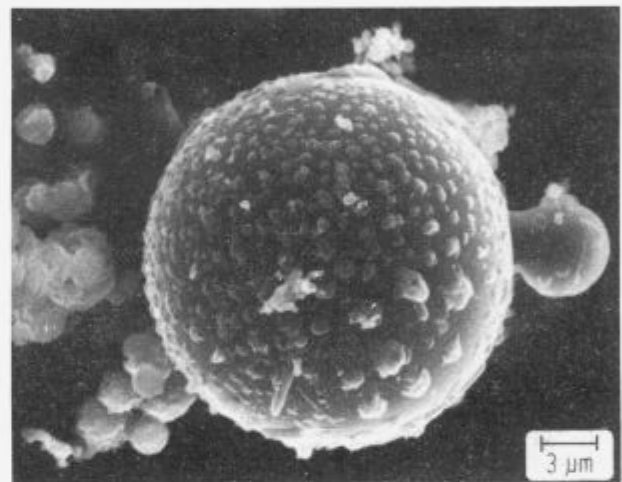
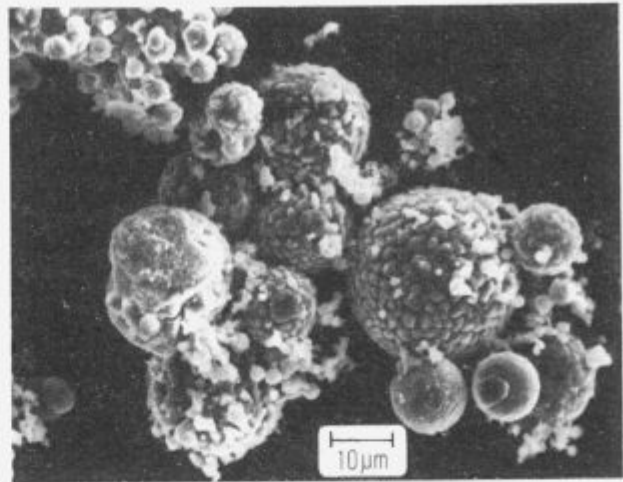


Figure 4: Scanning electron micrographs of the fly ash deposits - silicate spheres covered with sulfates and chlorides

was deposited onto the scale of the upper side of the specimen. This could be done in-situ, during an experiment at reaction temperature^{5,6}, but in most cases the experiment was interrupted to distribute the deposit evenly onto the sample¹⁰.

Helium was used as a carrier gas, since this allows a very sensitive measurement free of vibrations and disturbances¹¹ and 0.05 or 0.13 bar O₂ were added. The SO₂-addition was made by a flow of He-1%SO₂. The HCl was added by saturating a partial flow of He in hydrochloric acid at a controlled temperature and subsequent removal of the water vapour by phosphor pentoxide. The gas mixtures, He-O₂, He-O₂-SO₂, He-O₂-HCl or He-O₂-SO₂-HCl were introduced into the reaction chamber of the thermobalance through a capillary, the thermobalance itself was flushed and protected by a counterflow of He (see Fig. 3).

The compositions of the steels investigated are given in table 1, the phases found in the fly ash used, which was obtained from a waste incineration plant, are listed in table 2. The fly ash consists mainly of spheric hollow silicate particles covered with sulfates and chlorides (Figure 4), which condense on these glass balls during cooling and deposition. This kind of distribution, offering a high surface area in such deposits renders the sulfates and chlorides rather reactive for transformations by reactions with the gas atmosphere.

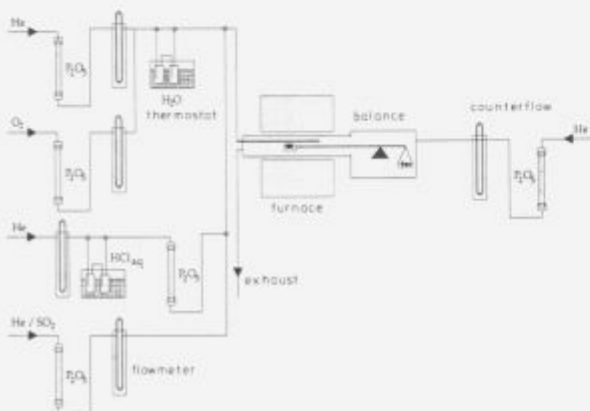


Figure 3: Schematics of the experimental set up for thermogravimetric experiments with deposits on the sample, flow apparatus for cleaning and dosing the gases and horizontal balance

Table 1: Compositions of the investigated steels (in wt%)

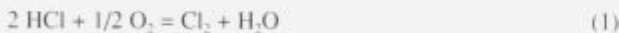
21/4 Cr-1Mo	2.21 Cr,	0.91 Mo,	0.43 Mn,	0.1 C
12CrMoV	11.9 Cr,	1.27 Mo,	0.32 V,	0.18 C
20Cr-12Ni	19.8 Cr,	11.2 Ni,	1.76 Si,	0.07 C
25Cr-20Ni	25.6 Cr,	20.5 Ni,	1.85 Si,	0.1 Nb, 0.45 C

Table 2: Phases in the fly ash deposit

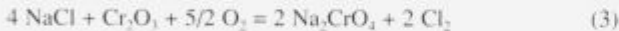
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Akermanit
(K,Na) ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₂	Langbeinit
K ₂ SO ₄ , CaSO ₄	(K, Na)Cl

3. Mechanism of the 'active oxidation'

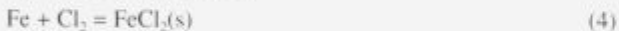
The mechanism of the 'active oxidation', i.e. the oxidation of steel accelerated by the presence of chlorine, can be understood on the basis of some thermodynamic fundamentals and some experimental observations. Firstly, chlorine can be formed from the oxidation of HCl, catalyzed by the oxides (Weldon process) of the scale:



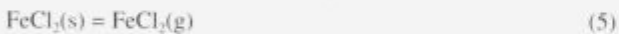
or from the reaction of condensed chlorides, such as NaCl with oxides of the scale, e.g.



If the chlorine can penetrate the oxide scale somehow, chlorides of iron and the alloying elements can be formed at the scale/metal interface, since their formation pressure is exceeded and the oxygen pressure is low at this interface (see Figure 5), e.g. according to reaction



The metal chlorides at this interface have a considerable vapour pressure, for FeCl₂(s) at 500°C it is 4·10⁻⁵ bar, thus a continuous evaporation will take place



and the volatile chloride will diffuse outward through cracks and pores of the scale. On its way outward, regions of higher

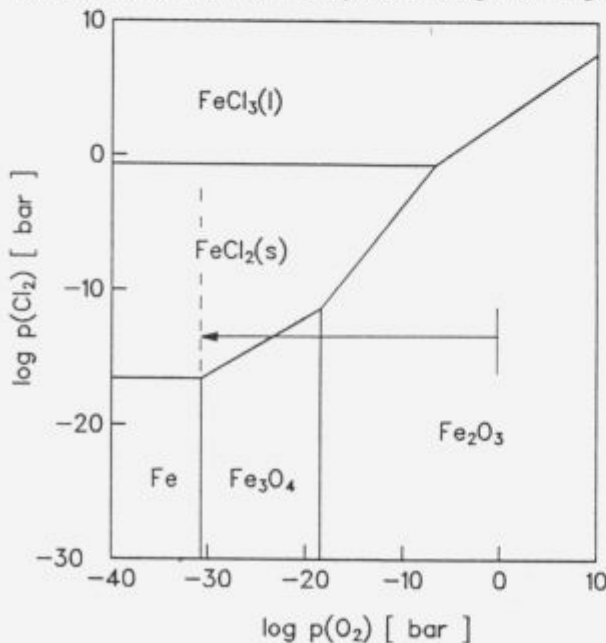


Figure 5: Phase stability diagram of the system Fe-O-Cl at 500°C at the pO₂ corresponding to the Fe/Fe₃O₄ phase boundary, FeCl₂(s) is stable

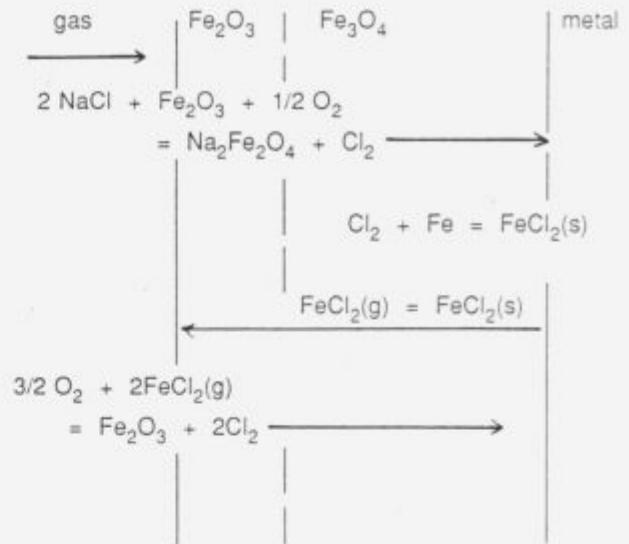
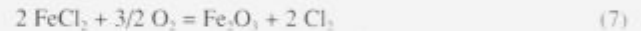


Figure 6: Schematics of the reaction circuit of 'active corrosion'

oxygen pressure are reached where the chloride is oxidized to Fe₃O₄ and/or Fe₂O₃



The reactions (1) or (2), (4), (5) and (7) comprise the main reaction path in the 'active corrosion' of iron and low alloy steels (Figure 6), as proven by the observations (i) of ferrates formed by interaction of solid alkali chlorides and scales on steels, (ii) of the formation of solid metal chlorides, mainly FeCl₂(g) at the oxide/metal interface and (iii) of the appearance of the scales after some time of 'active oxidation' - mainly Fe₂O₃ is observed in crystalline structures as they are typical for products of chemical transport reactions. The scale is virtually detached from the substrate, its adherence to the steel surface is minute and thus the Fe₂O₃ phase can be stable.

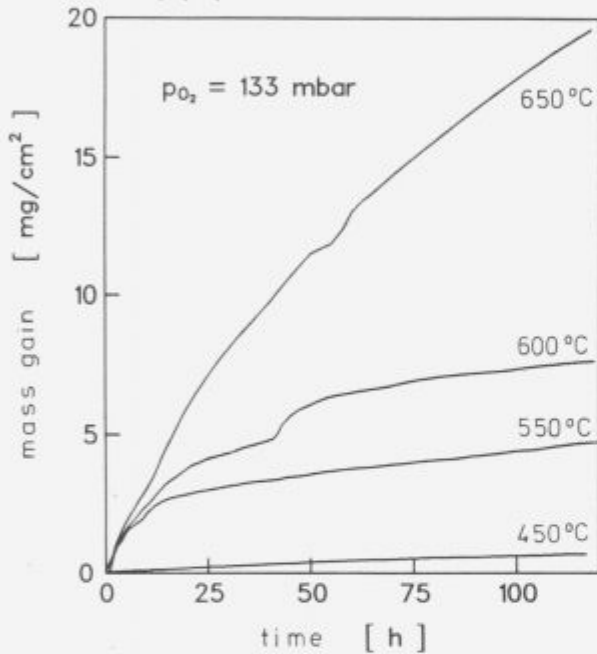
For high alloy steels the reaction path is similar, the chlorine stems from the reactions of HCl or chlorides with FeCr₂O₄ or Cr₂O₃, reaction (3), and the subsequent reactions (4), (5) and (7) prevail, since mainly FeCl₂ is formed, because its vapour pressure is highest (compared to NiCl₂, CoCl₂, CrCl₂ and CrCl₃). At high corrosion temperatures no solid chlorides of Fe and the alloying elements may be found at the oxide/metal interface, since the volatile species are formed immediately - then in a failure case only traces of the responsible element, i.e. Cl, might be detected¹².

In this mechanism of 'active corrosion' one step is still not fully elucidated, i.e. the penetration of chlorine from reactions (1), (2), (3) etc. through the oxide scale. It was mentioned already, that the active oxidation starts with nearly no incubation time after introduction of HCl or deposition of chlorides on the scale. Thus, solid state diffusion and also grain boundary diffusion can be excluded for the transport of chlorine to the interface, even molecular diffusion through cracks and pores of the scale cannot bring about the transport necessary to explain the abrupt increase of oxidation rate (Figure 1). Somehow the chlorine itself must effect the creation of fast diffusion paths, possibly through grooves and fissures at grain boundaries. Such effect has been observed in the growth of magnetite in steam at 200-300°C under the influence of chlorides¹¹. For the high temperature oxidation such effect of chlorine, however, has not been clearly proven, due to the fast loosening and disintegration of the oxide scale.

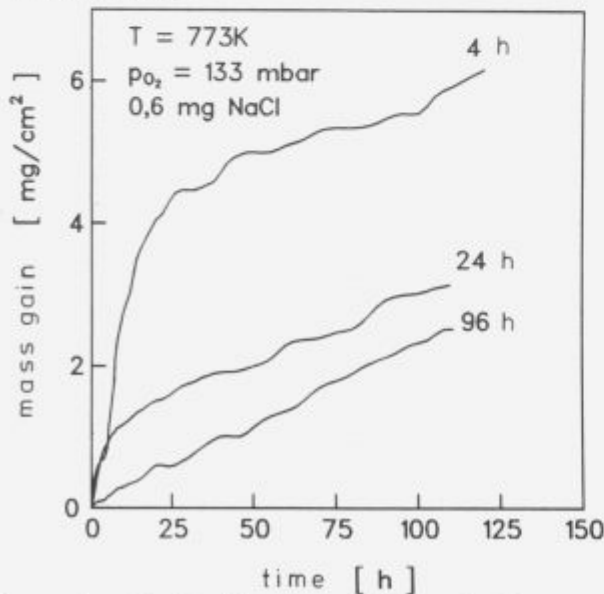
4. Kinetics of the 'active oxidation' of a low alloy steel

The kinetics of the 'active oxidation' was investigated in detail on a $2\frac{1}{2}$ Cr-1Mo-steel¹⁵, the samples were always preoxidized in He-0.133 bar O₂, in most cases for 24 h, and then the active oxidation was started by depositing NaCl as a powder on to the oxide scale.

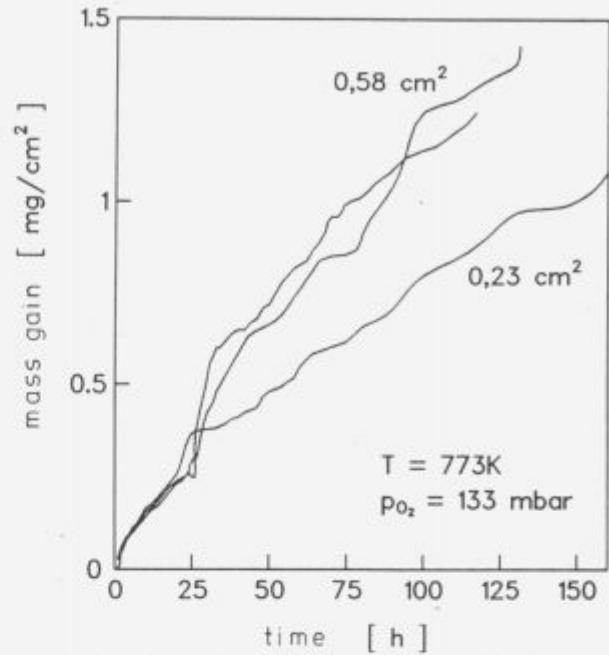
The temperature dependence was studied by experiments at 450°C, 550°C, 600°C and 650°C (Figure 7a), a logarithmic plot of the rates (after 100 h) vs 1/T yields an activation energy which closely corresponds to the enthalpy of FeCl₂-evaporation. The variation of the preoxidation time 4 h, 24 h, and 96 h, leads to different oxide layer thicknesses in the start of 'active oxidation', the higher the preoxidation time and the thickness was, the smaller was the initial acceleration (Figure 7b). Obviously, the rate is inversely proportional to the thickness of the scale.



a) mass gain vs time after preoxidation and addition of NaCl at different temperatures



b) mass gain vs time after different preoxidation times, i.e. for different scale thicknesses

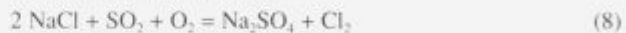


c) mass gain vs time, after preoxidation and spreading of NaCl on different area sizes of the specimen

Figure 7: Kinetics of the chloride induced active oxidation of the $2\frac{1}{2}$ Cr-1Mo-steel at 500°C

Variation of the area covered with NaCl showed that the rate of 'active oxidation' is proportional to that area (Figure 7c), whereas variation of the amount of NaCl at constant area did not affect the rate.

The rate of active oxidation is nearly independent of the gas flow rate, a small decrease was observed with increasing flow rate. This effect can be ascribed to the more effective removal of Cl₂ from the reaction circuit with increasing gas flow. Further, the rate varies only to a little extent, if the equilibrium chlorine pressure at the oxide surface is varied. According to reaction equation (2) the chlorine pressure is proportional to pO₂^{1/2}, the dependence of the oxidation rate is much less. The chlorine pressure can also be varied by addition of SO₂, according to the reaction equation



the chlorine pressure in equilibrium is proportional to pSO₂ - the effect on the oxidation rate is much less. It can be concluded that the amount of Cl₂ available is not decisive, since the accessible interfacial area beneath the surface area covered with NaCl is also covered with FeCl₂(s). Obviously, the rate of FeCl₂(g) diffusion through the oxide scale is rate controlling for the overall process of 'active oxidation', this is in agreement with the temperature dependence and the inverse dependence on the oxide thickness. The rate would correspond to the outward diffusion flow of FeCl₂(g) through the open spaces in the oxide scales, pores, fissures and/or cracks, whatsoever. The diffusional flow is given by

$$j(\text{FeCl}_2) = \epsilon \cdot \frac{D(\text{FeCl}_2)}{d} (p'(\text{FeCl}_2) - p''(\text{FeCl}_2))$$

where ϵ is a labyrinth factor, resulting from the open space free for outward FeCl₂ diffusion, $D(\text{FeCl}_2)$ is the diffusivity of FeCl₂(g) and $p(\text{FeCl}_2)$ its partial pressure, at the interior interface ' and at the surface ". The latter value will be virtually zero so that one obtains

$$2 \frac{dn(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{A dt} = j(\text{FeCl}_2) = \epsilon \frac{D(\text{FeCl}_2)}{d} \cdot p'(\text{FeCl}_2)$$

where the rate of Fe_2O_3 formation (per unit area) is related to the outward flux of FeCl_2 . The temperature dependence mainly results from the temperature dependence of $p'(\text{FeCl}_2)$ which is the vapour pressure of $\text{FeCl}_2(\text{s})$. The temperature dependence of the diffusivity of $\text{FeCl}_2(\text{g})$, i.e. of a volatile species in the gas phase is negligible ($\approx T^{1/2}$), thus the experimental result, that the activation energy of 'active oxidation' is similar to the enthalpy of FeCl_2 -evaporation is sensible. This result confirms the rate control by outward diffusion of $\text{FeCl}_2(\text{g})$ through a porous oxide scale. The knowledge of the rate-controlling step allows a discussion on ways and means to retard the 'active oxidation'.

5. Corrosion of the low alloy steel beneath deposits

In these experiments¹⁰ the samples were also preoxidized for 24 h and then a certain amount of deposit was placed on the oxide scale. An immediate acceleration of the mass increase was observed but the rate of mass gain levels off, till after about 100 h it is nearly equal to the rate without deposits (Figure 8). Investigation of the samples after the experiment clearly showed that active oxidation had taken place - beneath a loose, badly adherent oxide scale Fe_2O_3 was observed locally and the deposits were overgrown by Fe_2O_3 . The chlorine which catalyzed the active oxidation stems from the reaction of the mixed

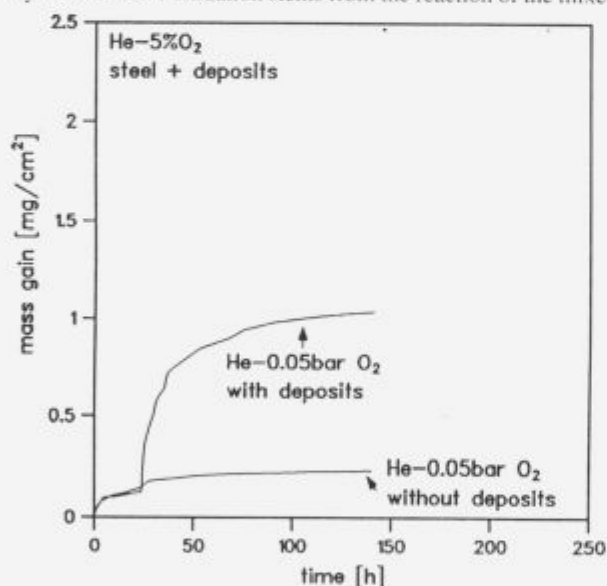
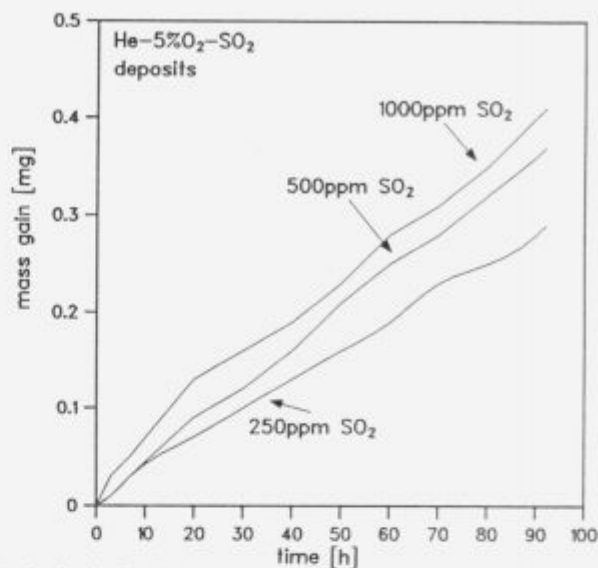


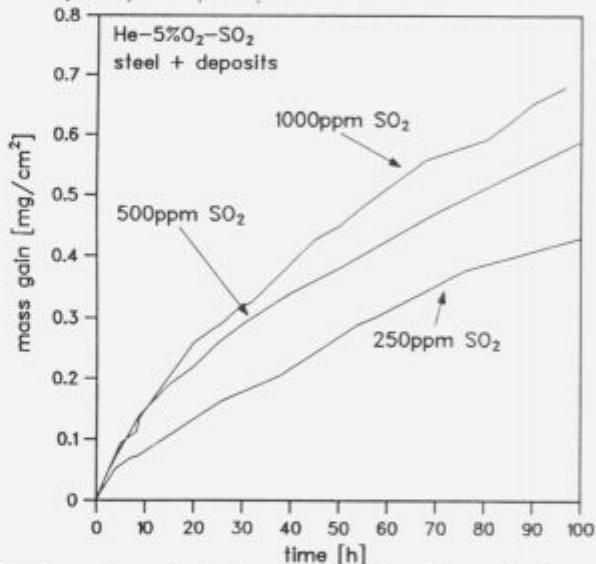
Figure 8: Mass gain of the 21/4 Cr-1Mo-steel after preoxidation in He- O_2 at 500°C without and with fly ash deposits, put on after 24h

chlorides (K,Na)Cl in the deposits with the Fe_2O_3 in the oxide scale. Since only the (K,Na)Cl which is in direct contact with the scale can react in this solid state reaction, the chlorine formed will be lost after some time and the reaction fades away. The experiments are not very well reproducible, since the amount of (K,Na)Cl in the deposit which is in contact with the scale will vary from experiment to experiment.

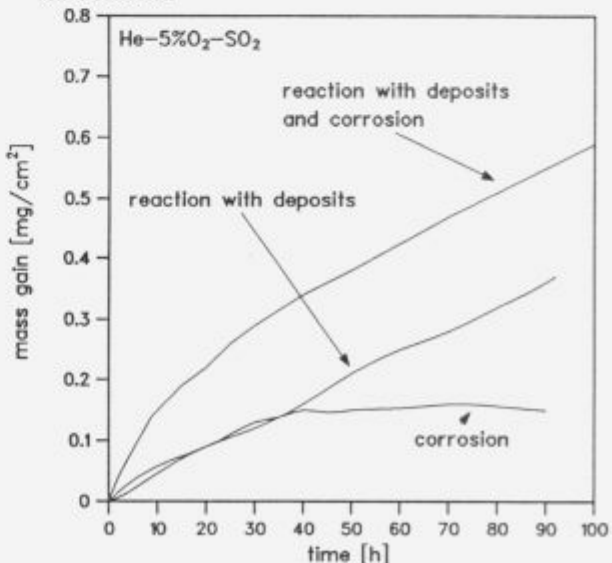
The effect of sulfur dioxide SO_2 on the system deposit/scale/steel sample had to be investigated in two kinds of thermogravimetric experiments: firstly the interaction of He- O_2 - SO_2 with the deposit was studied, then the interaction with the whole system. The exposure of deposits to the atmospheres with different SO_2 partial pressures showed a mass increase, which is somewhat enhanced with increasing $p\text{SO}_2$ (Figure 9a). The



a) of only the fly ash deposit by sulfation



b) of the steel sample with fly ash deposit by sulfation and enhanced 'active corrosion'



c) differentiation of both effects, on deposit and on steel sample

Figure 9: Effects of SO_2 on the mass gain at 500°C

exposure of preoxidized samples with deposits shows that the addition of SO_2 accelerates the mass gain, again, after the first acceleration due to the chlorides in contact with the scale (Figure 9b). Obviously again chlorine is generated by the interaction of chlorides in the deposit with SO_2 and O_2 according to reaction (8). This acceleration is minor, since most of the chlorine generated within the deposit will not reach the scale/metal interface but will be lost to the atmosphere.

The mass gain continues at a relatively high rate but one must consider that this effect is mainly caused by the interactions of SO_2 and deposits, see Figure 9a. These interactions lead to the formation of pyrosulfates, which were detected in the deposits after these experiments. The pyrosulfates form by the reaction



they are liquid at reaction temperature. If the melt of Na- and K-pyrosulfates reaches the scale, it will be converted to a complex sulfate

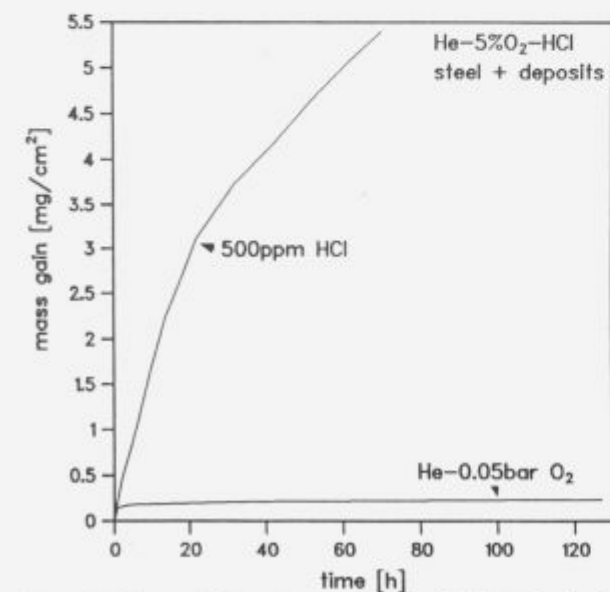
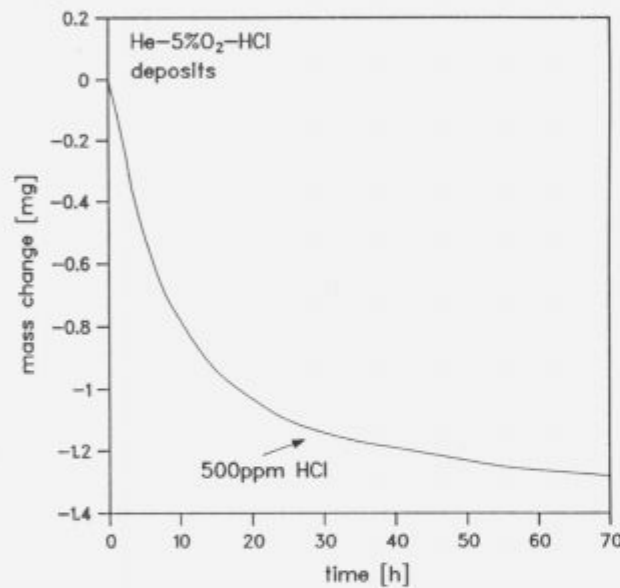
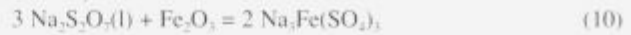


Figure 10: Effects of HCl on the mass change at 500°C a) of only the fly ash by transformation of sulfates to chlorides b) of the steel sample with fly ash deposit, by strongly enhanced 'active corrosion'



which was detected after the experiments. Such reaction certainly destroys the oxide scale on the steel.

Also the effect of hydrogen chloride HCl on the system deposit/scale/steel sample at first had to be investigated by studying the interaction of He-O₂-HCl and deposit separately. In such experiments a considerable decrease of mass was observed (Figure 10a). In contrast, the corrosion rate is strongly accelerated by the presence of HCl (Figure 10b), after the experiment FeCl₃ was found beneath a loose oxide layer, which indicates 'active oxidation'. The mass change of the deposit can be explained by the reaction of HCl with the mixed sulfate in the deposit



which causes a mass loss.

By this reaction a lot of chlorides are generated, also at the interface deposit/scale and the interaction of these chlorides with the scale leads to Cl₂-formation and enhanced 'active oxidation'. The conversion of the mixed sulfate to CaSO₄ has been proven by analysis of the deposit after the experiment (Figure 11). The SO₂ generated by reaction (11) may also diffuse to the scale/metal interface and causes formation of some FeS which was detected after this experiment.

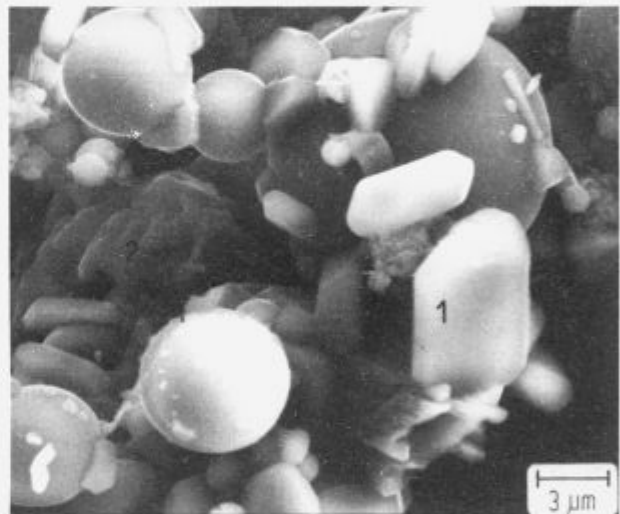
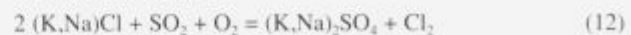
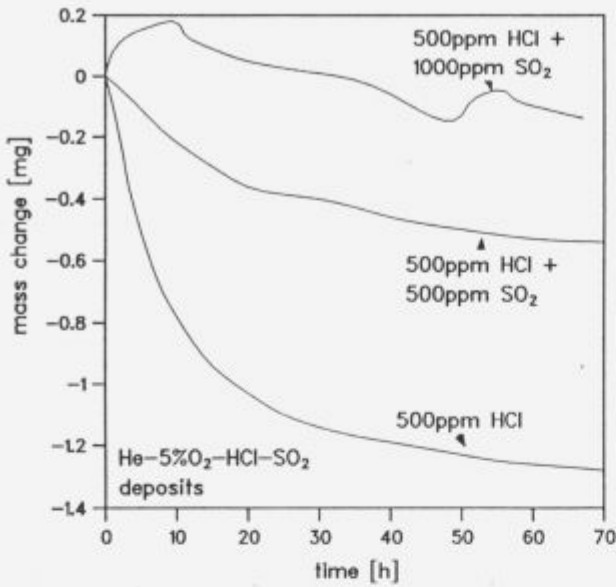


Figure 11: SEM micrograph after exposure in He-O₂-HCl, crystals of CaSO₄ (1) and salt crusts of (K,Na)Cl (2) are observed

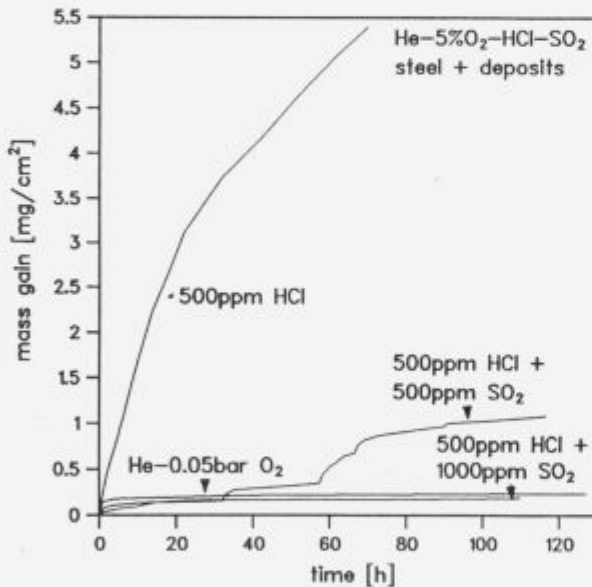
Finally, the combined effect of SO₂ and HCl in the interaction with the deposit and on the corrosion of the steel beneath deposit and scale was investigated. The mass loss of the deposit caused by HCl is clearly decreased by the presence of SO₂ in the atmosphere (Figure 12a). Obviously, the equilibrium of reaction (11) which would cause mass loss is shifted by the SO₂ to the left side, and additionally a sulfation of chlorides takes place, as could be seen from the analysis of the deposit after the exposure, according to



The chlorine is generated by these reactions within the deposit, not at the deposit/scale interface and thus most of it diffuses to the atmosphere and only a small part into the scale and to the scale/metal interface. Thus, the 'active oxidation' is much less in the presence of SO₂ and HCl than in the presence of HCl alone, increasing SO₂-addition effectively decreases the mass gain (Figure 12b)!



a) of only the fly ash, where sulfation and chlorination come to an equilibrium with not much change



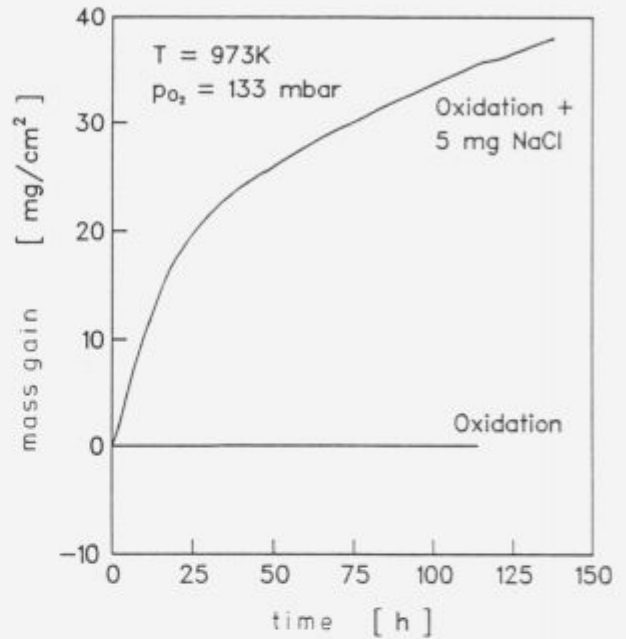
b) of the steel sample beneath the deposits, where chlorination and 'active oxidation' is increasingly suppressed with increasing SO₂-addition

Figure 12: Effects of SO₂ and HCl on the mass change at 500°C

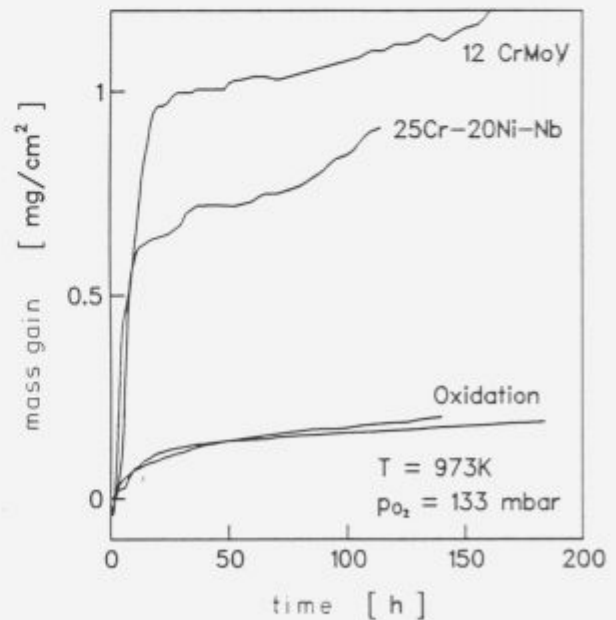
6. Chloride induced 'active oxidation' of high alloy steels

Thermogravimetric studies of the oxidation of some high alloy steels, a 12%CrMoV-steel, a 20Cr-12Ni-steel and a 25Cr-20Ni-steel, were conducted at 700°C as described before, by preoxidizing the steels in the horizontal balance for 24 h and then depositing some NaCl on to the oxide scale. As in the case of the low alloy steel an immediate strong acceleration of the mass gain rate was observed (Figure 13a, b), which leveled off after some hours. The oxide scale after such experiments was very loose and porous (Figure 14) and consisted mainly of Fe₂O₃ - the phases FeCr₂O₄ and Cr₂O₃ which could be detected after the preoxidation were not found (by XRD) after the 'active

oxidation'. Obviously, also for these steels this mechanism applies and the chlorine stems from the reaction of the chloride with the FeCr₂O₄ or Cr₂O₃ of the initial scale, according to reaction (3). Also for the steels the species mainly evaporating is FeCl₂(g), due to its vapour pressure which is higher than that of the other alloying metals. The oxidation of the evaporating FeCl₂(g) leads to the porous unprotective scale of Fe₂O₃.



a) of the 20Cr-12Ni-steel



b) of the 12CrMoV-steel and 25Cr-20Ni-steel

Figure 13: Mass gain upon oxidation of high alloy steels in He-O₂ at 700°C with and without NaCl - deposited after 24 h preoxidation as a powder on 0.58 cm²

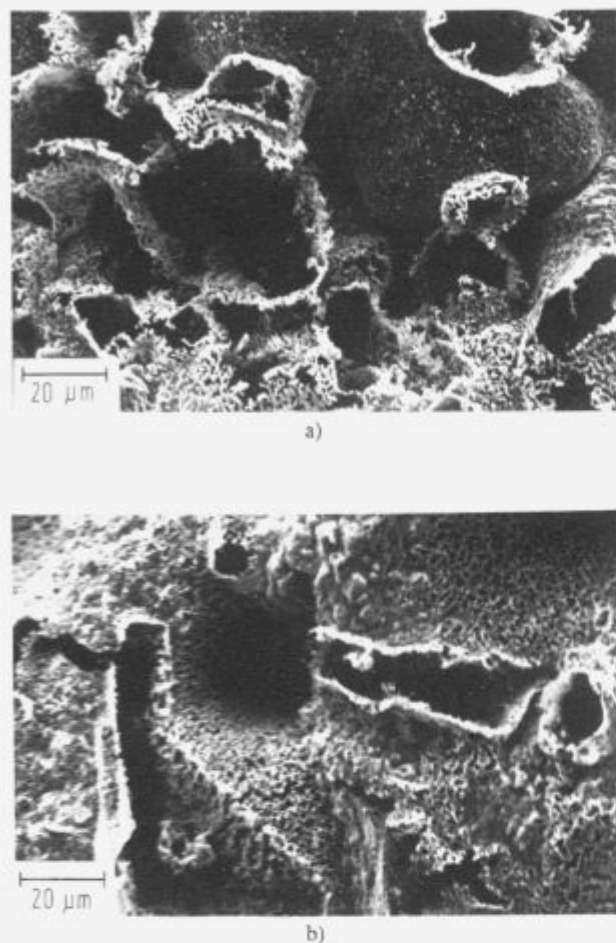


Figure 14: Scanning electron micrographs (top view) of high alloy steel samples of the 'active oxidation' in He-O₂ with NaCl-deposits
 a) 12CrMoV-steel
 b) 25Cr-20Ni-steel

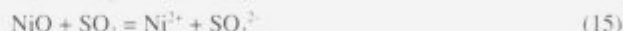
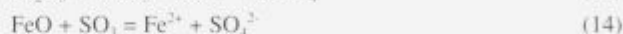
The 20Cr-12Ni-steel showed comparatively very rapid 'active oxidation', this could be explained by the fact that after preoxidation this steel had formed only a very thin oxide layer, the two other steels had an oxide layer about 5-6 times thicker. The thicker oxide layer is of advantage concerning susceptibility against the chlorine induced 'active oxidation', since as has been shown before, the rate controlling process, i.e. the FeCl₂-evaporation and diffusion through the scale is inversely proportional to the thickness of the scale. Thus, in this case a more rapid oxide growth is favourable to get a better protection whereas usually the alloys are considered as the best ones concerning corrosion resistance on which a very thin, dense layer is growing.

It may be noted that the resistance against chloride induced and accelerated oxidation is of importance for the automotive exhaust system, when in winter salt is strewn on the streets and may deposit on the hot tubes and mufflers. The 20Cr-12Ni-steel was used widely and had turned out to be very susceptible.

7. Corrosion of high alloy steels beneath 'fly ash' deposits

Several chromia forming high alloy steels (not all are listed in table 1) were tested by exposures below deposits at 600°C after a preoxidation for 5 h in N₂-O₂, either in N₂-O₂, N₂-O₂-SO₂,

N₂-O₂-HCl or N₂-O₂-SO₂-HCl for 360 h¹⁴. In the preoxidation scales of FeCr₂O₄ and Cr₂O₃ were formed. After the exposures beneath deposits at 600°C in all cases melts had formed at the deposit/oxide interface, as could be seen by microscopical examination after removal of the deposits. Depending on the presence of SO₂ or HCl in this melt either sulfates or chlorides prevail, and acidic fluxing of the scale is possible, i.e. a dissolution of the chromia under formation of Cr³⁺ ions¹⁵ or the chloride induced 'active corrosion'. The attack in N₂-O₂ beneath deposits led to nearly equal attack of all steels (some basic fluxing by PbO was detected). In the exposures with N₂-O₂-SO₂ a sulfate melt is formed, the formation of SO₃ is catalyzed in the deposit and acidic fluxing of the oxide scale can take place, according to



where the equations (14) and (15) are meant for the dissolution of spinels. Since the solubility of Cr₂O₃ in acidic melts is relatively low¹⁵, the attack is tolerable. However, the attack beneath the deposits is deleterious in N₂-O₂-HCl! The HCl from the atmosphere transforms the sulfates in the deposit to chlorides, e.g. according to reaction (11). The alkali chlorides and sulfates form a melt which attacks the scales under formation of chromates and chlorine, and the latter initiates the 'active oxidation'. The attack is so severe, since molten chlorides are present and can intensely interact with the oxide scale.

In contrast, in the exposures in N₂-O₂-HCl-SO₂ the equilibrium of reaction (11) stays at the left side, the sulfates remain stable and no chloride containing melt is formed. In this case, again 'acidic fluxing' occurs which is much less deleterious than the 'active oxidation' in the presence of HCl but in absence of SO₂.

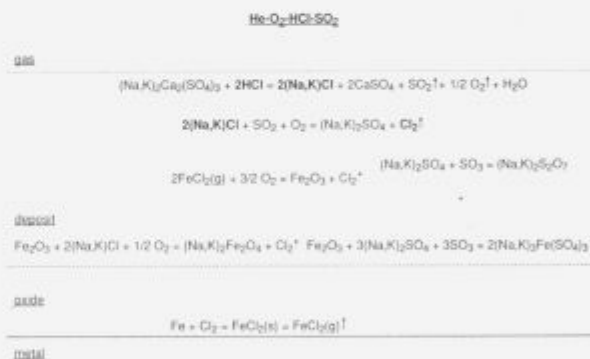


Figure 15: Schematics of the main reactions in and below the deposits

8. Conclusions

In the presence of HCl in the atmosphere or chlorides as deposits the oxidation of iron and steels is strongly accelerated. FeCl₂(s) is found at the oxide/metal interface and the loose, porous scale consists of Fe₂O₃. Since the scale is not protective, an 'active oxidation' takes place.

The mechanism of 'active oxidation' comprises the steps: formation of chlorine at the scale surface, penetration of chlorine (or Cl⁻) into the scale to the oxide/metal interface, formation of chlorides of the alloy components, mostly FeCl₂ which continuously evaporates and is oxidized to Fe₂O₃ and Fe₃O₄ during its diffusion to the scale surface - forming a nonprotective scale. The chlorine partially returns to the scale/metal interface,

thus a reaction circuit exists in which chlorine acts as a catalyst, accelerating the oxidation.

Most striking is the very rapid penetration of the chlorine from the scale surface to the scale/metal interface, the chlorine itself pushes its way through the oxide by cracking, grain boundary grooving or fissuring.

After the start, the rate of the 'active oxidation' is controlled by the outward diffusion of $\text{FeCl}_2(\text{g})$ through the open ways in the scale to the surface, i.e. it depends on the open space, on the diffusivity of $\text{FeCl}_2(\text{g})$ and vapour pressure of the $\text{FeCl}_2(\text{s})$ and is inversely proportional to the thickness of the oxide scale.

Fly ash from waste incineration plants is composed of silicate balls covered with sulfates and chlorides. Deposition of such fly ash on steel samples leads to 'active oxidation', induced by chlorides in contact with the oxide scales.

The effect of SO_2 in the atmosphere on the active oxidation beneath deposits was studied, a modest increase of oxidation rate was observed, due to the conversion of chlorides to sulfates which liberates some chlorine. Further, the SO_2 converts sulfates to pyrosulfates, which may form a melt, attacking the scales.

The effect of HCl in the atmosphere on the oxidation beneath deposits is very deleterious. By the presence of HCl sulfates in the deposit are converted to mixed chlorides, which react with the oxide scale under formation of chlorine inducing 'active oxidation'.

The combined effect of HCl and SO_2 is less harmful, since the presence of SO_2 shifts the equilibria in the deposit to enhanced stability of the sulfates. In this temperature range the sulfates are harmless compared to the chlorides.

At somewhat higher temperatures chromia forming steels are applied. But also by the reaction of Cr_2O_3 (or FeCr_2O_4) with chlorides chlorine is generated, penetrating into the oxide scales and causing 'active oxidation'. Different steels were investigated, and the inverse dependence on the oxide scale thickness was confirmed. A steel, forming a relatively thin scale was found to be very susceptible to active oxidation. If not only pure chlorides but a fly ash is deposited on steels at $\geq 600^\circ\text{C}$, melts of sulfates and chlorides are formed in any case at the deposit/oxide

interface. The possible reactions depend on the SO_2 and HCl content of the atmosphere, which determines the sulfate/chloride ratio in this melt. In the case of an oxidizing atmosphere containing only SO_2 , which is oxidized to SO_3 , acidic sulfate melts result and the acidic fluxing of chromia scales is minute. In the case of an oxidizing atmosphere containing only HCl, sulfates in the deposit are transformed to chlorides and the contact molten chlorides/oxide scale generates much chlorine - leading to detrimental 'active oxidation'.

Surprisingly, the situation is less dangerous in the simultaneous presence of SO_2 and HCl, since in the presence of SO_2 , the sulfates are stabilized and the chloride induced 'active oxidation' is suppressed. The 'acidic fluxing' of chromia scales is negligible in this temperature range.

References

- ¹ H. J. Grabke: Fundamental Mechanisms of the Attack of Chlorine, HCl and Chlorides on Steels and High Temperature Alloys, in: *Incinerating Municipal and Industrial Waste*, Ed. R. W. Bryers, Hemisphere Publ. Corp. 1991, 161-177
- ² D. Bruce, P. Hancock: *J. Inst. Met.* 97, 1969, 140
- ³ P. Hancock, R. C. Hurst, A. R. Sollars: in 'Chemical Metallurgy of Iron and Steel', The Iron and Steel Inst. London 1973, 415
- ⁴ D. Bramhoff, H. J. Grabke, E. Reese, H.-P. Schmidt: *Werkstoffe u. Korros.* 41, 1990, 303
- ⁵ E. Reese, H. J. Grabke: *Werkstoffe u. Korros.* 43, 1992, 547
- ⁶ E. Reese, H. J. Grabke: *Werkstoffe u. Korros.* 44, 1993, 41
- ⁷ M. J. McNallan, W. W. Liang, S. H. Kim, C. T. Kang: in 'High Temperature Corrosion' ed. R. A. Rapp NACE 1983, 316
- ⁸ Y. Y. Lee, M. J. McNallan: *Metallurg. Trans* 18A, 1987, 1099
- ⁹ K. Hauffe, J. Hinrichs: *Werkstoffe u. Korros.* 21, 1979, 954
- ¹⁰ M. Spiegel, H. J. Grabke: *Materials and Corrosion* 46, 1995, 121
- ¹¹ H. J. Grabke, W. Auer, M. J. Bennett, F. Bregani, F. Gesmundo, D. J. Hall, D. B. Meadowcroft, S. Mrowec, J. F. Norton, W. J. Quadackers, S. R. J. Saunders, Z. Zurek: *Werkstoffe u. Korros.* 44, 1993, 345
- ¹² H. J. Grabke, E. M. Müller: *Werkstoffe u. Korros.* 41, 1990, 226
- ¹³ J. Robertson, J. E. Forrest: *Corros. Sci.* 32, 1991, 521, 541
- ¹⁴ M. Spiegel, H. J. Grabke: *Proceed. UK Corrosion EUROCORR '94*
- ¹⁵ R. A. Rapp: *Corrosion NACE* 42, 1986, 568

Mikrostruktura, duktilnost in spinodalno razmešanje v zlitinah Fe₂₈Cr₁₀-16Co

Microstructure, Ductility and Spinodal Decomposition in Fe₂₈Cr₁₀-16Co Alloys

Vodopivec F¹, IMT Ljubljana

Kljub razmeroma enostavni osnovni sestavi so tehnične zlitine železa, kroma in kobalta za permanentne magnete kompleksen material. V njih je mogoče le s kontrolo nečistoč in dodatkom sekundarnih legirnih elementov preprečiti nastanek γ in σ faze in doseči mikrostrukturo iz faze α , ki omogoča doseganje magnetnih lastnosti. Toplotna obdelava daje najbolj primerno spinodalno strukturo, ustvari najboljšo duktilnost, z vlečenjem pa se ustvari magnetna anizotropija in izboljšajo se magnetne lastnosti. Zlitine so pri temperaturi ambienta krhke, deformacija z vlečenjem je mogoča le pri povišani temperaturi, kjer drsenje zamenja dvojčenje.

Ključne besede: FeCrCo zlitine, mikrostruktura, duktilnost, spinodalna premena, magnetne lastnosti

In spite of the relatively simple basic composition technical iron-chromium-cobalt alloys for permanent magnets are a complex material. Only with a careful control of impurities and the addition of secondary alloy elements the formation of phases γ and σ is prevented and a microstructure of ferromagnetic phase α is obtained. A proper combination of thermal treatment for spinodal decomposition and a wire drawing deformation producing magnetic anisotropy gives the best magnetic properties. The alloys are brittle by room temperature and the deformation is performed at increased temperature, where twinning is replaced by shearing deformation.

Key words: FeCrCo alloys, microstructure, ductility, spinodal decomposition, magnetic properties

1. Uvod

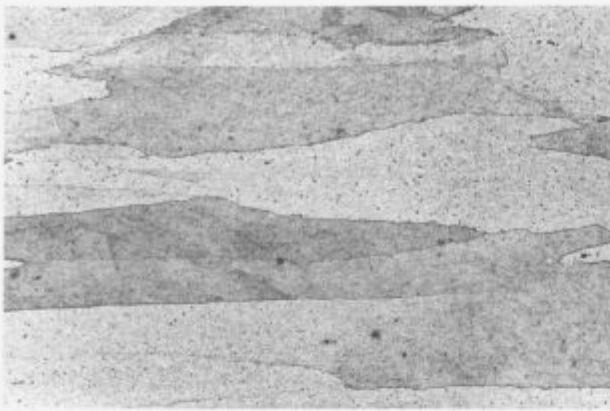
Te zlitine dobijo sposobnost za zadržanje magnetizma, torej permanentno magnetnost s spinodalnim razmešanjem, pri katerem se trdna raztopina kroma in kobalta v železu, torej feromagnetna α faza, razdeli v dve fazi. Obe ohranita osnovno kristalno mrežo, vendar se ena obogati s kobaltom (α_1), druga - matriks, pa s kromom⁽¹⁻¹⁸⁾. Zaradi spremembe sestave se spremeni parameter kristalne mreže, to ustvari notranje napetosti, ki ohranijo usmerjenost elementarnih magnetnih (Weissovih) domen doseženo z zunanjim magnetenjem. Anizotropnost v magnetnih lastnostih, torej boljše lastnosti v aksialni kot v radialni smeri, dosežemo s hladno deformacijo ali pa z ohlajanjem v magnetnem polju, kar spremeni obliko faze α_1 . Podatki iz literature kažejo, da z zelo počasnim ohlajanjem dosežemo zelo dobre magnetne lastnosti. Naše izkušnje kažejo, da dobi zlitina Fe₂₈Cr₁₆Co pri ohlajanju v magnetnem polju, ki se industrijsko uporablja za AlNiCo zlitine, nekajkrat slabše lastnosti kot pri kombinaciji žarjenja za spinodalno razmešanje-deformacija-staranje. Zato prve variante nismo upoštevali pri naših raziskavah. Zadovoljive magnetne lastnosti je mogoče doseči le,

če je začetna mikrostruktura izključno iz feromagnetne faze α in ima zlitina zadostno duktilnost. Pri temperaturah, ki so potrebne za žarjenje za doseg magnetnih lastnosti, je pri zlitinah Fe₂₈Cr₁₆Co obstojna feromagnetna α faza. Kobalt širi polje stabilnosti neferomagnetne γ faze, podoben vpliv imajo tudi nečistoče v tehničnih zlitinah, npr. ogljik, mangan in dušik. Po drugi strani pa je zlitina Fe₂₈Cr₁₆Co naravno malo duktilna in občutljiva za nastanek popolnoma neduktilne σ faze. Zato je potrebno zlitine legirati z elementi, ki odpravijo možnost nastanka γ in σ faze. Članek je pripravljen kot povzetek osnovnih spoznanj o mikrostrukturi, spinodalnem razmešanju in duktilnosti. Poleg podatkov iz literature⁽¹⁻¹⁸⁾ so uporabljeni nekateri že objavljeni podatki⁽¹⁹⁻²⁵⁾ pa tudi še neobjavljeni izsledki.

2. Mikrostruktura

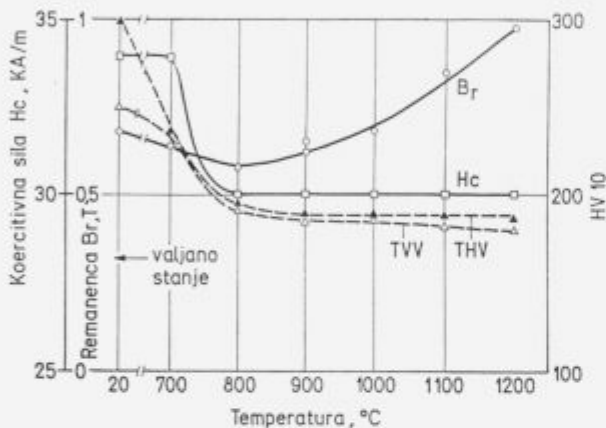
V področju temperature predelave zlitine z mikrostrukturo iz α faze statično rekristalizirajo le, če parcialna deformacija presega ca. 50%⁽²⁵⁾. To je pri valjanju praktično nemogoče doseči, je pa mogoče doseči pri ekstruziji, kjer so aktivni tudi dinamični procesi odprave deformacijske energije. Zato je mikrostruktura po vročem valjanju s temperature 1200°C iz velikih podolgovatih zrn (slika 1). Slika 2 kaže, da s temperaturo žarjenja močno raste remanenca, koercitivnost pa se do ca. 800°C, ko žarjenje

¹ prof. dr. Franc Vodopivec, dipl. inž.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 61000 Ljubljana



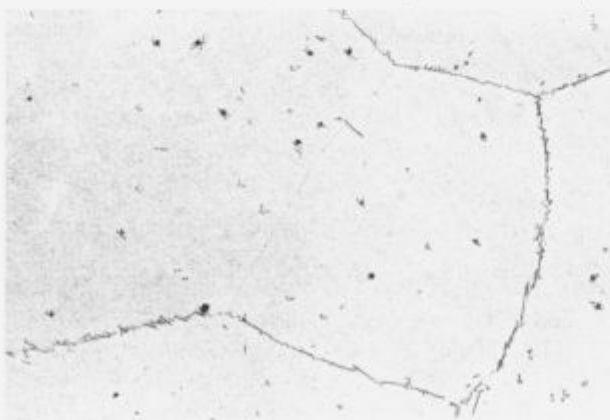
Slika 1: pov. 50x. Mikrostruktura zlitine Fe29Cr11Co po vročem valjanju s temperature 1200°C iz ingota z debelino 60 mm v lamelo z debelino 14 mm

Figure 1: 50x. Microstructure of the alloy Fe28Cr11Co after hot rolling with initial temperature 1200°C from a 60 mm bloc to a 14 mm plate



Slika 2: Vpliv temperature 30 min. žarjenja na trdoto (HV 10), remanenco (Br) in koercitivno silo (Hc). Izhodno stanje, zlitina na **sliki 1**
Figure 2: Influence of 30 min. annealing on hardness (HV 10), remanence (Br) and coercive force (Hc). Initial state alloy on **figure 1**

odpravi vso deformacijsko utrditev, zmanjša na konstantno vrednost. Ker je mogoče koercitivnost povečati z utrditvijo s hladno deformacijo, je razumljivo, da je začetna faza toplotne obdelave homogenizacija pri 1200°C, ki je še tehnološko spre-

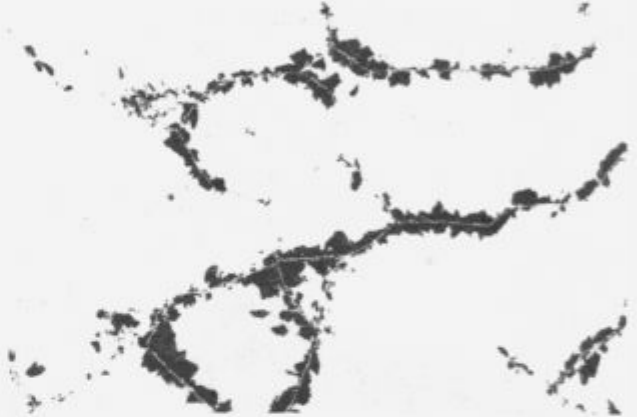


Slika 3: pov. 200x. Zlitina Fe28Cr16Co po 30 min. žarjenju pri 1250°C in gašenju. Opna γ faze po mejah nekaterih zrn α faze

Figure 3: 200x. Alloy Fe28Cr16Co after 30 min. annealing at 1250°C and quenching. A layer of γ phase on the boundaries of grains of phase α

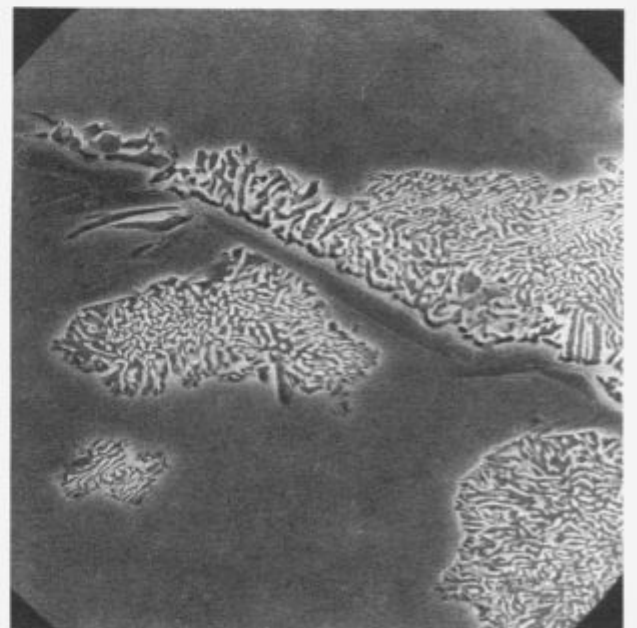
jemljiva. Faza γ se v tehničnih trikomponentnih zlitinah, v katerih sta npr. ogljik in mangan omejena z 0.03% oziroma 0.2%, pojavlja že pri temperaturi okoli 800°C, pri 950°C obsega do 1/3 mikrostrukture, pri 1200°C pa jo najdemo kot fino opno po mejah poligonalnih zrn α faze (**slika 3**), v katere je rekristalizirala mikrostruktura iz **slike 1**. Prisotnost in stabilnost te opne razlagamo z izcejanjem elementov, ki stabilizirajo γ fazo po kristalnih mejah. Že ta zelo majhna količina γ faze, pod 1%, pa zmanjša magnetne lastnosti za skoraj 20%, zato je škodljiva, pa čeprav je ta faza koristna za duktilnost. Od večjega števila preizkušenih, se je kot najbolj učinkovita zavora nastanka γ faze pokazal dodatek ca. 1% aluminija.

Faza σ se pojavlja v večji meri v zlitini Fe28Cr16Co kot v zlitini Fe28Cr10Co. Nastaja pri temperaturah od ca. 625 do 1000°C. Pri najnižjih temperaturah se kaže kot pahljačaste tvorbe po mejah zrn (**slika 4**), ki pri večji povečavi pokažejo spačeno mikromorfologijo lamelnega eutektoida (**slika 5**). Pri temperaturi 850°C je mikrostruktura pretežno iz σ faze, nekaj γ

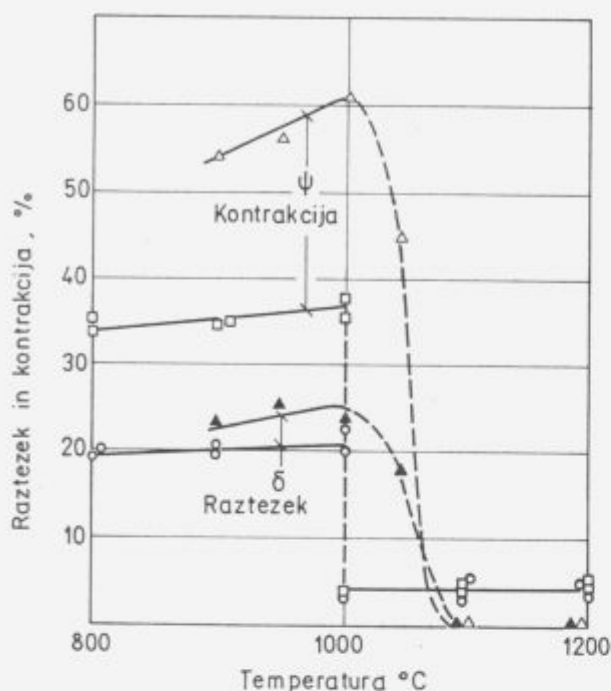


Slika 4: pov. 50x. Zlitina Fe28Cr16Co, gašena s 1200°C in žarjena 30 min. pri 700°C. Peresasta σ faza in tanka opna γ faze po mejah zrn α faze

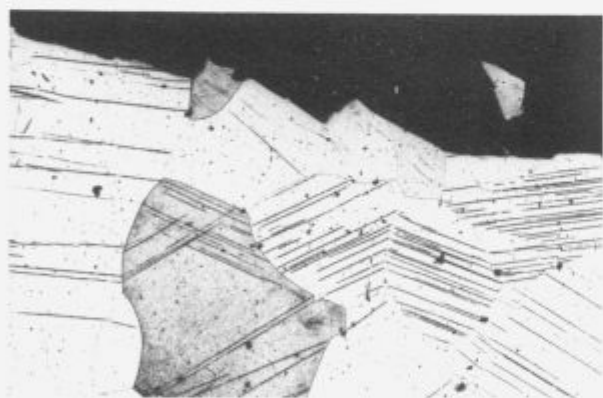
Figure 4: 50x. Alloy Fe28Cr16Co quenched from 1200°C and annealed 30 min. at 700°C. Featherlike σ and a thin layer of γ phase at the boundaries of grains of phase α



Slika 5: pov. 2000x. Spačeni eutektoidni habitus σ faze na **sliki 4**
Figure 5: 2000x. Degenerated eutectoid habitus of phase σ in **figure 4**



Slika 6: Zlitina vrste Fe29Cr11Co vroče valjana, žarjena 30 min. pri različnih temperaturah v razponu 800 do 1200°C in gašena. Vpliv temperature žarjenja na raztezek in kontrakcijo
 Figure 6: Alloy Fe29Cr11Co hot rolled, annealed 30 min. in temperature range 800 to 1200°C and quenched. Influence of annealing temperature on elongation and reduction of area



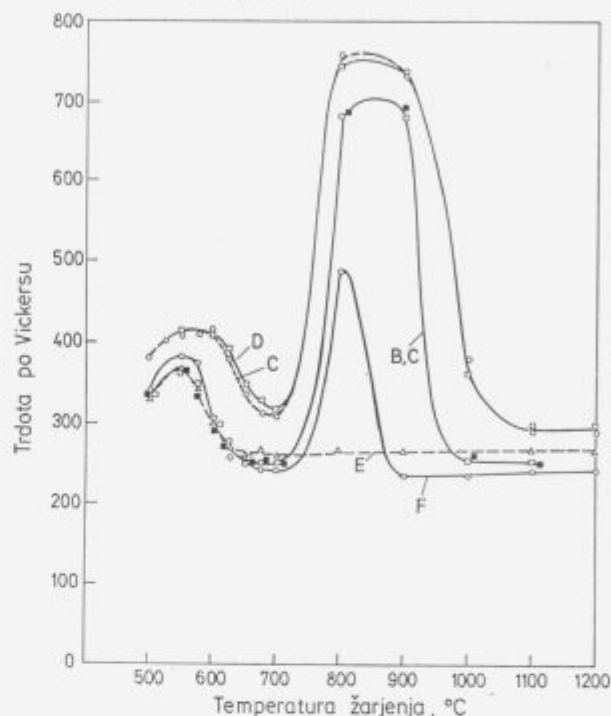
Slika 7: pov. 200x. Zlitina vrste Fe29Cr11Co žarjena 30 min. pri 1200°C, gašena in pretrgana z nateznim preizkusom. Deformacijski dvojčki ob površini preloma
 Figure 7: 200x. Alloy Fe29Cr11Co annealed 30 min. at 1200°C, quenched and fractured by tensile test. Deformation twins at the fracture surface

faze najdemo v zrnih in kot opno po mejah. Z dodatkom silicija, molibdena in verjetno tudi titana se stabilnost σ faze celo poveča, dodatek ca. 1% aluminija pa jo popolnoma odpravi.

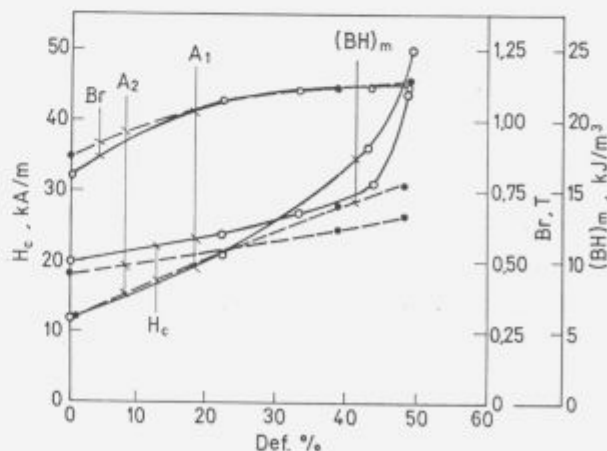
3. Duktilnost

Po vročem valjanju, ki ustvari mikrostrukturo podobno kot na sliki 1, ima zlitina kontrakcijo nad 40%, kar omogoča doseganje zadostne deformacije pri hladnem vlečenju, vendar pa daje taka mikrostruktura slabe magnetne lastnosti. Pri temperaturi med 1000 in 1150°C se izvrši rekristalizacija v poligo-

nalno mikrostrukturo (slika 3), duktilnost pa se močno zmanjša (slika 6). Vzrok je nagnjenost zlitine k deformaciji z dvojčenjem, ki ga kaže slika 7. Širina prehodnega področja in duktilnost po popolni rekristalizaciji sta odvisna od prisotnosti γ faze. Če je v mikrostrukturi ni, zlitini Fe28Cr10Co in Fe28Cr16Co pri sobni temperaturi po žarjenju pri 1200°C praktično nimata kon-

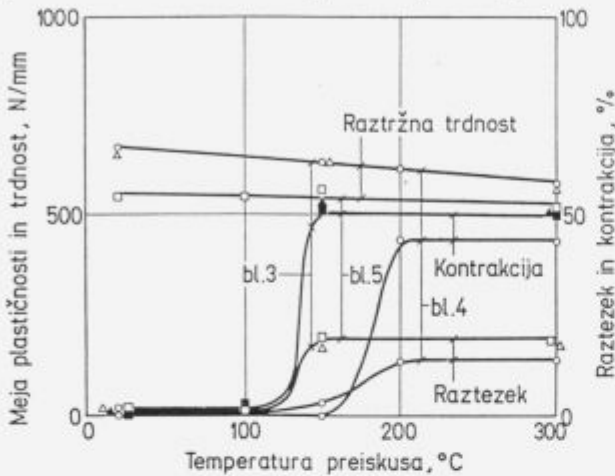


Slika 8: Zlitine vrste Fe28Cr16Co z dodatki silicija, molibdena, titana in aluminija. Trdota po 30 min. žarjenja pri 1200°C, gašenju, 30 min. žarjenju v razponu temperature 500 do 1100°C in gašenju. Nad ca. 700°C je trdota povečana zaradi nastanka σ faze, pod pa zaradi spinodalnega razmešanja
 Figure 8: Alloys Fe28Cr16Co with addition of silicon, molybdenum, titanium and aluminium. Hardness after 30 min. annealing at 1200°C, quenching, 30 min. annealing in temperature range 500 to 1100°C and quenching. Above 700°C the hardness is increased because of the formation of phase σ , below it because of the spinodal decomposition



Slika 9: Zlitina vrste Fe28Cr16Co. Vpliv stopnje deformacije z vlečenjem na magnetne lastnosti po delnem spinodalnem razmešanju pri 620 in 630°C in gašenju.
 Figure 9: Alloy Fe28Cr16Co. Influence of deformation with wire drawing on magnetic properties after partial spinodal decomposition at 630 and 620°C and quenching

trakcije. Na duktilnost vpliva tudi temperatura spinodalnega razmešanja. Pri zlitini Fe28Cr16Co pomembno zraste, če se spinodalna temperatura poviša od 610 na 620°C. Magnetne lastnosti rastejo s stopnjo deformacije pri vlečenju (slika 9) in v zlitini Fe28Cr16Co pri doseženi ca. 48% deformaciji še niso dosegle maksimuma. Ta je pri zlitini Fe28Cr10Co pri ca. 65-70% deformaciji. Krhkosti se je mogoče izogniti in doseči primerno duktilnost z deformacijo nad temperaturo, pri kateri se

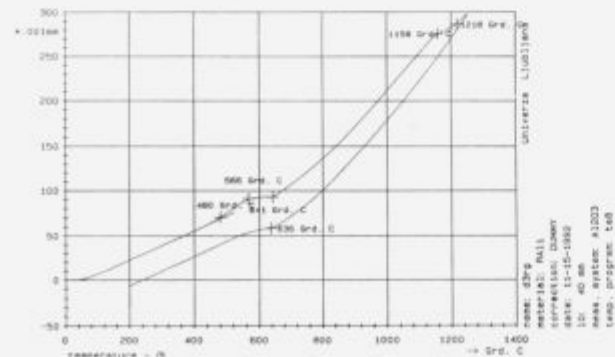


Slika 10: Zlitina Fe29Cr11Co. Vpliv temperature preizkušanja na raztezek in kontrakcijo. Toplotna obdelava: 30 min. 1200°C, gašenje
Figure 10: Alloy Fe29Cr11Co. Influence of testing temperature on elongation and reduction of area. Heat treatment: 30 min. annealing at 1200°C and quenching

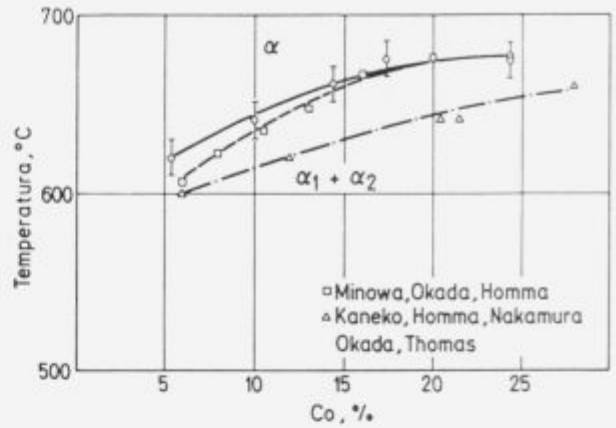
aktivira mehanizem deformacije z dvojnjenjem (slika 10). Ta temperatura znaša 150 do 250°C, odvisno od sestave zlitine in od velikosti zrn.

4. Spinodalno razmešanje

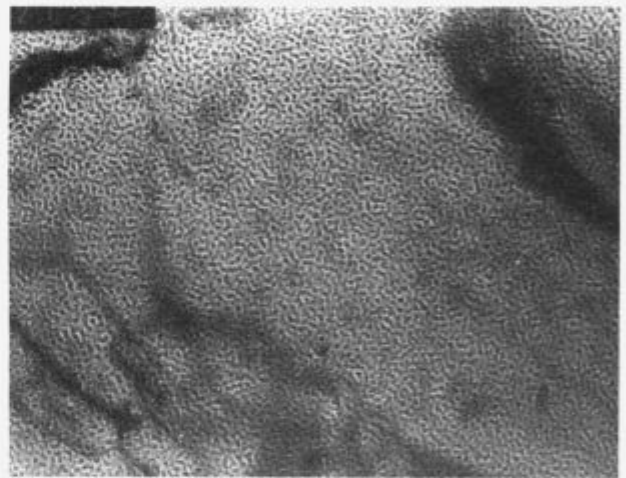
Spinodalno razmešanje je temeljna značilnost zlitin te vrste, ker jim daje lastnost permanentnega magnetizma. Temperaturno področje spinodalnega razmešanja je mogoče opredeliti po povečanju trdote pri temperaturi pod 650°C (slika 8), najlaže pa z dilatometrijo. Na dilatometrijskem zapisu se pokaže v zlitini z monofazno α mikrostrukturo razmešanje kot zastoj v enakomernosti spremembe specifične prostornine (slika 11). Z dilatometrijo določena temperatura spinodalnega razmešanja za zlitine Fe28Cr s 5 do 25% Co na sliki 12 se zadovoljivo



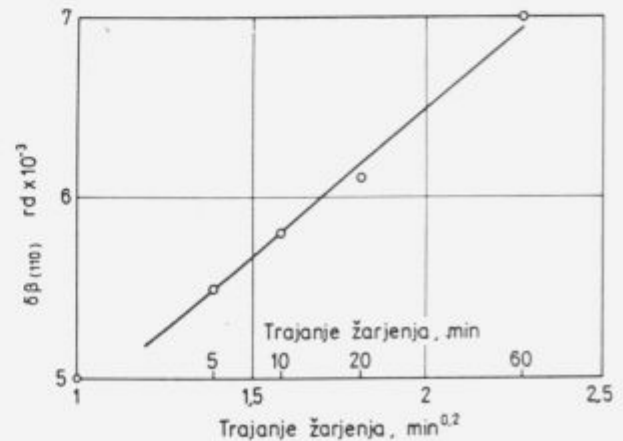
Slika 11: Zlitina vrste Fe28Cr16Co, žarjena 30 min. pri 1200°C in gašena. Dilatometrijski zapis pri segrevanju in ohlajanju
Figure 11: Alloy Fe28Cr16Co annealed 30 min. at 1200°C and quenched. Dilatometric recording by heating and cooling



Slika 12: Zlitine vrste Fe29Cr11Co. Vpliv vsebnosti kobalta na temperaturo začetka spinodalnega razmešanja določeno po različnih metodah
Figure 12: Alloy Fe29Cr11Co. Influence of the cobalt content on the spinodal decomposition temperature determined by different methods

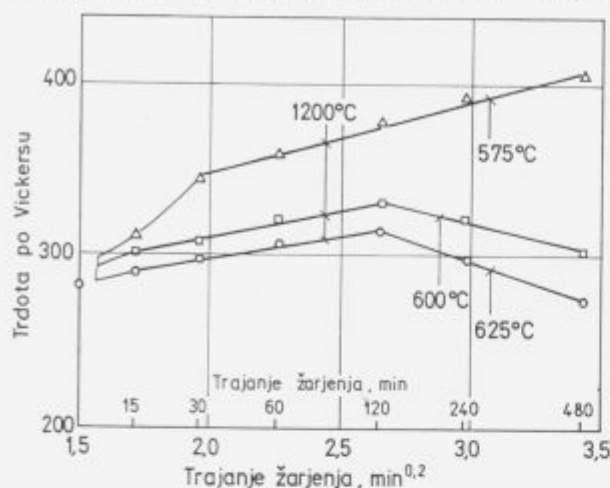


Slika 13: Zlitina vrste Fe29Cr11Co. Spinodalna struktura po homogenizaciji pri 1200°C, gašenju, 15 min. žarjenju pri 615°C in gašenju
Figure 13: Alloy Fe29Cr11Co. Spinodal structure after homogenisation at 1200°C, quenching, 15 min. annealing at 615°C and quenching

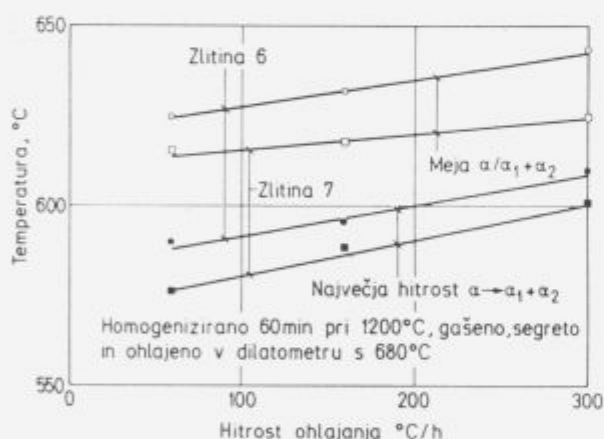


Slika 14: Zlitina vrste Fe29Cr11Co. Vpliv trajanja žarjenja pri 615°C na širino črte $\beta(110)$ na polovici njene višine
Figure 14: Alloy Fe29Cr11Co. Influence of annealing at 615°C on the width of the $\beta(110)$ line at half height

ujema s tisto, ki je bila določena z bolj zapleteno termomagnetno metodo. Kot je bilo že omenjeno, nastaja pri spinodalnem razmešanju fina struktura, pri kateri so sferične domene faze α obogatene s kobaltom enakomerno porazdeljene v matriksu α_2 (slika 13). Te domene poimenujemo zrna, čeprav



Slika 15: Zlitina vrste Fe₂₉Cr₁₁Co, žarjena pri 1200°C in gašena. Vpliv trajanja žarjenja pri treh temperaturah na trdoto
Figure 15: Alloy Fe₂₉Cr₁₁Co annealed at 1200°C and quenched. Influence of length of annealing by three temperatures on hardness



Slika 16: Zlitina Fe₂₉Cr₁₁Co. Odvisnost med hitrostjo ohlajanja v dilatometru in temperaturo začetka spinodalnega razmešanja
Figure 16: Alloy Fe₂₉Cr₁₁Co. Relationship cooling rate in dilatometer versus the spinodal decomposition temperature

to niso, ker od matriksa niso ločene s fazno mejo, temveč le z nekaj 10 nm širokim gradientnim področjem kroma in kobalta. Velikost zrn α je odvisna predvsem od temperature in manj, vendar ne nepomembno, od trajanja segrevanja ter pomembno selektivno vpliva na magnetne lastnosti. Velja pravilo, da višja temperatura spinodalnega razmešanja koristi remanenci in duktilnosti, nižja pa koercitivnosti. Spinodalno razmešanje povečuje trdoto. Vzrok je sprememba mrežnega parametra zaradi prerazdelitve kobalta in kroma med obe spinodalni fazi, zaradi katere rastejo prilagoditvene elastične napetosti. Znak teh napetosti je na primer sprememba širine $\beta(110)$ (slika 14). Spinodalno naraščanje trdote (ΔH) zaradi trajanja žarjenja t opisuje podobna parabola $\Delta H=K+t^{0.2}$ kot kinetiko izotermne rasti velikosti spinodalnih faz (slika 15). Evolucija trdote pri

izotermnem žarjenju pa je odvisna tudi od tvorbe kromovih karbidov in nitridov, ki so se raztopili pri homogenizaciji pri 1200°C.

Velja posebej omeniti nekoliko presenetljivo značilnost spinodalnega razmešanja v teh zlitinah. Kot pri vseh procesih v trdni fazi, je začetna temperatura razmešanja odvisna od hitrosti ohlajanja. Presenetljivo pa se temperatura razmešanja znižuje, torej raste podhladitev, ko se znižuje hitrost ohlajanja (slika 16). Razlaga je naslednja: spinodalna reakcija ni reakcija z nastajanjem in rastjo kali, kot so alotropske premene in izločilni procesi, je statistično razmešanje. V začetku reakcije so razlike v sestavi med obema fazama majhne in nestabilne, zato je aktiven tudi nasproten proces, ponovna homogenizacija. Zelo verjetno je pri počasnem ohlajanju proces ponovne homogenizacije bolj učinkovit, zato nastane stabilno razmešanje šele pri nižji temperaturi, ko je gonilna sila večja, zato je tudi večja podhladitev.

5. Sklep

V članku so kratko opisani dejavniki, ki vplivajo na mikrostrukturo in duktilnost in predstavljene so osnovne značilnosti procesa spinodalnega razmešanja trdne raztopine kroma in kobalta v α železu. Kljub razmeroma enostavni sestavi so tehnične zlitine železa, kroma in kobalta za permanentne magnetne zapleten material. V njih je mogoče le s kontrolo nečistoč in dodatkom sekundarnih legirnih elementov preprečiti nastanek neželenih γ in σ faze. Sprejemljive magnetne lastnosti je mogoče doseči pri mikrostrukturi iz faze α s pravo kombinacijo toplotne obdelave in deformacijo z vlečenjem. Zlitine so zaradi osnovne fazne sestave krhke pri temperaturi ambienta, zato je deformacija z vlečenjem mogoča le pri povišani temperaturi.

Pri raziskovanju so sodelovali: B. Arzenšek, B. Breskvar, D. Gnidovec, F. Grešovnik, Z. Lengar, M. Pristavec, M. Torkar in J. Žvokelj, ki se jim za pomoč zahvaljujem. Zahvaljujem se tudi Ministrstvu za znanost in tehnologijo, ki je raziskovanje materialno podprlo.

6. Literatura

- H. Kaneko, M. Homma and T. Minowa, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 12, 1976, 977-979
- G. Y. Chin, J. T. Plewes and B. C. Wonsiewicz, *J. Applied Physics*, 49, 1978, 2046-2048
- M. Okada, G. Thomas, M. Homma and H. Kaneko, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 14, 1978, 245-252
- B. C. Wonsiewicz, J. T. Plewes and G. Y. Chin, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 15, 1979, 950-956
- S. Yin, G. Y. Chin and B. C. Wonsiewicz, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 16, 1980, 139-146
- M. L. Green, R. C. Sherwood, G. Y. Chin, J. H. Wrenick and J. Bernardini, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 16, 1980, 1053-1055
- T. Minowa, M. Okada and M. Homma, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 16, 1980, 529-533
- W. Ervens, *Techn. Mitt. Krupp-Forsch. Ber.* 40, 1982, 109-116
- F. Zhu, P. Haasen and R. Wagner, *Acta Metall.* 34, 1986, 457-463
- S. Yin and N. V. Gayle, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 16, 1980, 526-528
- S. Yin, V. Gayle and J. E. Bernardini, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 16, 1980, 1050-1052
- T. S. Chin, C. Y. Chang and T. S. Wu, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 18, 1982, 781-788
- T. S. Chin, C. Y. Chang, T. S. Wu, T. K. Hsu and Y. H. Chang, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 19, 1983, 2035-2037
- H. Kaneko, M. Homma, N. Nakamura, M. Okada and G. Thomas, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 13, 1977, 1325-1327

- ¹⁵ H. Zijlstra, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 14, 1978, 661
- ¹⁶ M. Homma, M. Okada, T. Minowa in E. Hirikoshi, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 17, 1981, 3473
- ¹⁷ K. Chrost and J. Kladaš, *J. Magn. Magn. Mater.* 80, 1989, 359
- ¹⁸ S. Jin and G. Y. Chin, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 23, 1987, 3187
- ¹⁹ F. Vodopivec, M. Pristavec, J. Žvokelj, D. Gnidovec and F. Grešovnik, *Z. Metallkunde*, 79, 1988, 648-653
- ²⁰ F. Vodopivec, D. Gnidovec, B. Arzenšek, M. Torkar and B. Breskvar, *J. Magn. Magn. Mater.* 81, 1989, 369-373
- ²¹ F. Vodopivec, D. Gnidovec, B. Arzenšek, M. Torkar and B. Breskvar, *Železarski zbornik*, 23, 1989, 73-78
- ²² F. Vodopivec, D. Gnidovec, J. Žvokelj, D. Kmetič and A. Rodič, *Z. Metallkunde*, 81, 1990, 877-883
- ²³ F. Vodopivec, D. Gnidovec, M. Kmetič, A. Rodič and B. Breskvar, *Železarski zbornik*, 24, 1990, 91-97
- ²⁴ F. Vodopivec, D. Gnidovec, M. Torkar and B. Breskvar, *Informacije MIDEA*, 22, 1992, 3-8
- ²⁵ F. Vodopivec, J. Žvokelj, B. Breskvar, D. Gnidovec, A. Rodič and M. Torkar, *Z. Metallkunde*, 85, 1994, 207-212
- ²⁶ F. Vodopivec: MIEL-SD 94 ZREČE, september 1994

Modeliranje mehanizma tvorbe dušikovih oksidov pri zgorevanju fosilnih goriv

Modelling Mechanism of the Nitrogenous Oxides by the Combustion of the Fossil Fuels

Koroušič B¹, IMT Ljubljana

Pred sodobne procese zgorevanja fosilnih goriv se postavljajo ostre zahteve tako glede ekonomičnosti delovanja kakor tudi onesnaževanja okolja. V tej študiji bodo predstavljeni prvi rezultati bazne študije na področju tvorbe in ukrepov za zmanjšanje NO_x - emisij pri visoko temperaturnih procesih zgorevanja goriv. Dobljeni rezultati demonstrirajo uporabo sofisticiranih metod termodinamike kot zelo uporabnega orodja pri študiju procesa zgorevanja zlasti v cilju globljega razumevanja mehanizma tvorbe dušičnih oksidov, ki sodijo med pomembnejše onesnaževalce okolja pri zgorevanju fosilnih goriv.

Ključne besede: modeliranje tvorbe NO_x, zgorevanje fosilnih goriv

Modern combustion processes of the fossil fuels meet the relevant requirements for cost-effective operation and avoidance of environmental pollution. This article presents the first results of basic study into formation and reduction NO_x in high temperature processes of the combustion. The obtained results demonstrate use of the sophisticated methods of thermodynamics as one of the most important tools by the study of the combustion processes to better understanding the mechanism formation of the nitrogen oxides, as one of the most important pollutants in combustion of the fossil fuels.

Key words: NO_x modelling, combustion of the fossil fuels

1. Uvod

Pri zgorevanju fosilnih goriv, ki jih uporabljamo v industriji in pri proizvodnji električne energije nastajajo dimni plini s znatnim deležem škodljivih primesi¹.

Dimne pline, odvisno od vrste goriva (zlasti razmerja med C in H) delimo v dve skupini:

- Za okolje neškodljive spojine med katere štejemo: N₂, H₂O, O₂
- Za okolje bolj škodljive spojine kot so: CO₂, SO₂, CO ter oksidi dušika, zajeti s skupnim imenom NO_x.

Vsaka od omenjenih škodljivih primesi zasluži posebno poglavje, v tem predavanju se bomo omejili le na mehanizem tvorbe NO_x. Količine emisij NO_x v dimnih plinih so odvisne od številnih tehnoloških in aparaturnih parametrov, toda predvsem od vrste goriva in izvedbe gorilcev in se gibljejo v mejah 100 do 3000 mg/m³. V zadnjih 10 letih je prišlo do ogromnega napredka predvsem v konstrukcijski izvedbi kurišč in načinu zgorevanja in krmljenja in to posebej na področju zgorevanja plinskih in tekočih goriv^{2,3,4}.

Še vedno je zelo problematično področje zgorevanja trdnih goriv zlasti rjavih premogov in lignita^{5,6,7}. Čeprav je opazen velik napredek pri uvajanju primarnih kot tudi sekundarnih ukrepov, je potrebno poudariti, da zlasti sekundarni ukrepi igrajo dominantno vlogo pri velikih enotah, moči kurišč nad 300 MW.

2. Kako nastajo oksidi dušika pri zgorevanju fosilnih goriv?

Veliko število raziskav in študij, ki so bile izdelane v zadnjih 30 letih omogočajo dokaj jasen vpogled v mehanizme nastajanja dušikovih oksidov (glej **tabelo 1**).

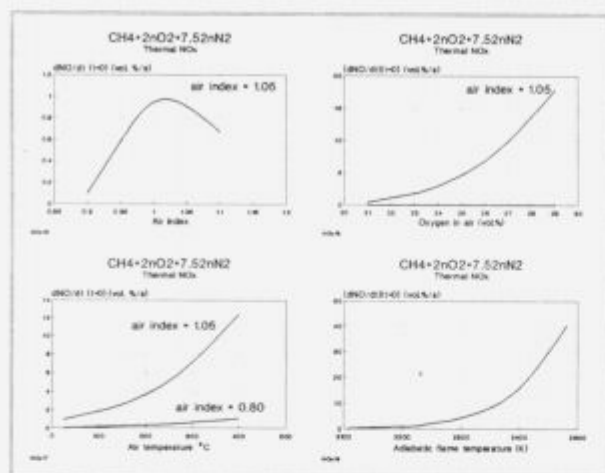
- Termični NO_x
- Promptni NO_x
- NO_x iz dušika v gorivu

2.1 Mehanizem nastanka termičnega NO_x

Termični NO_x igra izredno pomembno vlogo pri zgorevanju plinskih goriv, saj več kot 90% celotne emisije NO_x nastaja po tem mehanizmu.

Termični NO_x nastaja kot rezultat verižne reakcije treh reakcij, ki potekajo z različno hitrostjo. Prve teoretične osnove je postavil ruski znanstvenik Zeldovich že leta 1947 in po njem se danes imenuje ta mehanizem^{8,9}.

¹ prof. dr. Blaženko KOROUŠIČ
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 61000 Ljubljana



Slika 1: Nastanek dušikovega oksida NO
Figure 1: The formation of the nitrogenous oxide NO

Medtem ko je reakcija (1) endotermna ($\Delta H^\circ = 314 \text{ kJ/mol}$) sta reakciji (2) in (3) eksotermni s toplotnimi efekti: ($\Delta H^\circ = -134 \text{ kJ/mol}$) in ($\Delta H^\circ = -204 \text{ kJ/mol}$).

Vsaki reakcijski hitrosti v desno smer: k_1 , k_2 in k_3 ustreza tudi reakcijska hitrost v levo smer: k_{-1} , k_{-2} in k_{-3} . Natančna obdelava celotnega mehanizma pripelje do razširjene verzije enačbe Zeldovicha:

$$\frac{d(NO)}{dt} = 2(1 - \alpha^2) \left(\frac{k_1 \cdot N_e \cdot NO_e}{1 + \alpha \cdot K_1} \right) \quad (7)$$

pri čemer pomeni:

- NO = delež nastalega NO v času t in
- N_e , NO_e , O_2_e , OH_e = ravnotežna vsebnost N, NO, O_2 in OH pri temperaturi T

Numerična rešitev enačbe (7) narekuje najprej razvoj termodinamičnega modela za kompleksna izračunavanja ravnotežnih vsebnosti O_e , N_e , NO_e in OH_e pri različnih temperaturah in nato integracija enačbe (7) v izbranih časovnih mejah. Zaradi omejenosti prostora podajamo samo končne rezultate tovrstnih izračunavanj za primer zgorevanja metana z zrakom, pod različnimi pogoji kurjenja (slika 1).

2.2 Mehanizem nastanka promptnega NO_x in NO_x iz dušika v gorivu

Še bolj zapleten je mehanizem tvorbe NO_x iz dušika, ki se nahaja v gorivu. Kot je razvidno iz **tabele 1**, mehanizem tvorbe NO_x iz dušika, ki se nahaja v gorivu, poteka v fazah: najprej preko tki, primarne in sekundarne pirolize pri nizkih temperaturah (do približno 900°C).

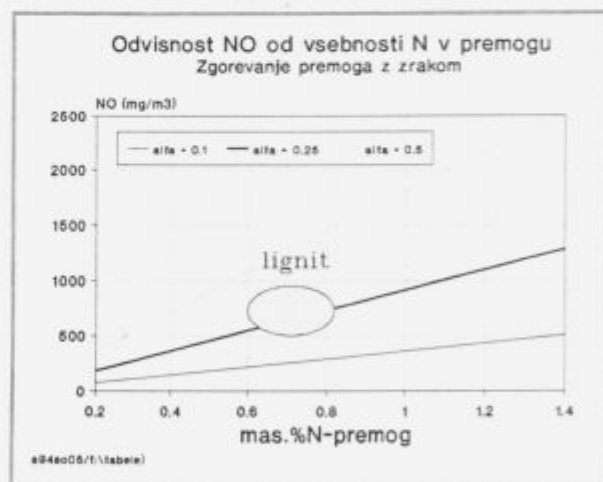
Pri tem izparljive snovi npr. v lignitu prehajajo v plinsko fazo in večji del dušika iz goriva prehaja v ogljikovodike in cijanide, ki naprej po zapletenih verižnih reakcijah tvorijo dušikove spojine.

Tabela 1: Teoretične napovedi količine nastalega NO pri zgorevanju trdnih goriv na zraku

Table 1: Theoretical prediction for the formation rate NO by combustion of coal in the air

Tip tvorbe	Reakcijski mehanizmi	št. en.	Mesto nastanka in vplivni parametri
Termični (vsa goriva)	a) O_2 - prebitek $O + N_2 \xrightarrow{k_1} NO + N$ $N + O_2 \xrightarrow{k_2} NO + O$	1 2	Plamen, cona za plamenom, vsebnost O_2 (disocijacija O_2), čas zadrževanja v reakcijski coni, Temperatura nad 1300°C
	b) prebitek goriva $N + OH \xrightarrow{k_3} NO + H$	3	
promptni (Fenimore) (vsa goriva)	$CN + H_2 \rightleftharpoons HCN + H$	4	Plamen, (O - in N - radikali), vsebnost O_2 , vpliv temperature
	$CN + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH$	5	
	$CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N$	6	
iz dušika v gorivu (premogi, težka olja)	Reakcije (4), (5) in (6) ter številne druge reakcije		plamen, vsebnost O_2 , čas zadrževanja

Istočasno s potekom homogenih reakcij v plinski fazi potekajo tudi heterogene reakcije na površini preostalega, še nezgorelega ogljika (koksa) in se del nastalega NO reducira nazaj v N_2 .



Slika 2: Teoretične napovedi hitrosti tvorbe NO pri zgorevanju metana na zraku v različnih pogojih

Figure 2: Theoretical prediction for the formation rate NO by combustion of the methane in the air

Količina nastalega NO je odvisna predvsem od temperature zgorevanja, vsebnosti kisika v reakcijskem prostoru in časa zadrževanja v coni visokih temperatur.

Kot kaže **slika 2** pri tem igra pomembno vlogo vsebnost dušika v premogu, kajti tako nastalem NO iz premoga se prišteva še termično nastali NO in je na ta način mogoče za konkretne pogoje zgorevanja dokaj natančno napovedati celotno količino nastalih dušičnih oksidov - oziroma NO_x .

Literatura

- ¹ Williams, F. A.: *Combustion Theory*, Benjamin Cummings, Menlo Park, 1985
- ² Hein, K.: Fossil Fuel Utilisation, *Combust. Sci. and Tech.*, 93, 1993, 61, 27-39
- ³ Haupt, R., R. Oppenberg: Feuerungen in Dampf - und Heisswassererzeugern, *Gaswärme International*, 41, 1992, 10, 445-456
- ⁴ Bonn, B., H. Baumann: Kenntnisstand der N₂O Bildung in verschiedenen Feuerungsanlagen, *VDI Berichte*, 922, 1991, 17, 625-633
- ⁵ Schuster, H.: Minderung der NO_x - Emissionen aus Kraftwerkfeuerungen. VDI - Kolloquium Emissionsminderung bei Feuerungsanlagen SO₂ - NO_x - Staub, Essen, 10.-11. November 1983, VDI-Bericht, Nr. 495
- ⁶ Song, Y. H., Beer, J. M. and Sarofim, A. F.: Reduction of Nitric Oxide by Coal Char at Temperatures of 1250-1750 K, *Comb. Sci. Techn.*, 25, 1981, 237
- ⁷ Schulz, H. und Kremer, H.: Bildung von Stickstoffoxiden bei der Kohlenstaubverbrennung, *Brennstoff Wärmekraft BWK*, 37, 1985, 1/2, 29-35
- ⁸ J. Zel'dovich: The oxidation of nitrogen in combustion and explosions; *Acta Physicochimica URSS*, 21, 1946, 4, 577-628
- ⁹ Zel'dovich, Y. B., Sadovnikov, P. Y., and Frank-Kamenskii, D. A.: *Oxidation of Nitrogen in Combustion*, (translated by Shelef), Academy of Sciences of USSR, 1947

Influence of Tempering Temperature and Bulk Carbon Content on Grain Boundary Segregation in 2.6Cr-0.7Mo-0.3V Steel

Janovec J.,¹ P. Ševc, M. Koutník, Institute of Materials Research, Košice, Slovakia

The grain boundary segregation and the carbide precipitation in a 2.6Cr-0.7Mo-0.3V steel with different carbon contents (50, 600, and 1000 wt. ppm) tempered at 773, 823, 853, and 913 K for 540 ks were investigated. For this purpose, the methods of scanning and transmission electron microscopies as well as Auger electron spectroscopy were used. Dependences of the peak height ratios P120/Fe703, C272/Fe703, Cr529/Fe703, V473/Fe703, and Mo186/Fe703 on both the tempering temperature (for the steel with 1000 wt ppm C) and the bulk carbon content (at tempering temperature of 823 K) are presented. Maximum in the grain boundary concentration of phosphorus at 823 K was found. Enhancement of the P grain boundary segregation in the steel with reduced bulk carbon content and negative correlations between the grain boundary concentrations of phosphorus and carbon were stated. The influence of carbide particles on the grain boundary concentrations of Cr, V, and Mo was demonstrated. A good positive correlation between the portion of intergranular fracture and the P120/C272 peak height ratio was found.

Key words: low alloy steels, AES, TEM, SEM, EDX, grain boundary segregation, intergranular fracture

Introduction

Intergranular embrittlement of Cr-Mo-V steels is a long time ago known, but up to now frequently investigated phenomenon. Previously the relation between variations in the transition temperature and the grain boundary segregation of impurities was discovered and quantified¹. Consequently more models describing mechanism of the equilibrium segregation were supposed. Models of the co-segregation^{2,3} and the site competition^{4,5,6} are most familiar of them. Verification of these models^{7,8,9} and determination of both the impurity and the alloying elements effects in segregation^{10,11} are still topical tasks.

According to the co-segregation model proposed by Guttman the attractive interaction between a surface active impurity I and an alloying element M in the ternary Fe-M-I system is supposed^{2,3}. This interaction should lead to the enhanced segregation (co-segregation) of both the impurity I and the alloying element M at the grain boundary.

Representatives of the site competition model^{4,5,12} referred to a lack of evidence for the M-P co-segregation in the ternary Fe-based systems. They suppose a site competition between carbon and phosphorus at the grain boundary. Consequently, the activity of carbon in the ferrite matrix, precipitation of carbides and phosphides, partitioning of alloying elements between carbides

and matrix, and occurrence of dislocations around precipitates should be the main factors influencing the P segregation in the Fe-C-P-M system.

The investigation of multicomponent alloys^{13,14} is also important to facilitate a transfer of the theoretical findings to the praxis. Thus, the present work deals with a study of the grain boundary segregation in different modifications of a 2.6Cr-0.7Mo-0.3V steel during tempering. The main aim of the work is to quantify the influence of the tempering temperature and the bulk carbon content on the grain boundary concentrations of P, C, Cr, Mo, and V.

Experimental procedures

Three modifications of the 2.6Cr-0.7Mo-0.3V steel with different carbon contents (**Table 1**) were prepared by melting in a vacuum induction furnace. Small ingots (weight 1.5 kg) were hot forged into bars with square cross sections of 15x15 mm. Before austenitizing for 0.6 ks at 1513 K and tempering (**Table 2**) the samples were sealed in silica glass capsules. After austenitizing and tempering water cooling was used.

Table 1: Chemical composition of investigated steels (wt %)

Steel	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	P	S
A	0.100	0.70	0.27	2.62	0.69	0.33	0.014	0.006
B	0.060	0.65	0.29	2.66	0.70	0.31	0.013	0.006
C	0.005	0.64	0.24	2.63	0.69	0.34	0.017	0.006

¹ dr. sc. Jozef JANOVEC
Institute of Materials Research
Slovak Academy of Sciences
Watsonova 47, 04353 Košice, Slovakia

Table 2: Tempering of investigated steels

Steel	Tempering conditions	State
A	773 K / 540 ks	A1
	823 K / 540 ks	A2
	853 K / 540 ks	A3
	913 K / 540 ks	A4
B	823 K / 540 ks	B2
C	823 K / 540 ks	C2

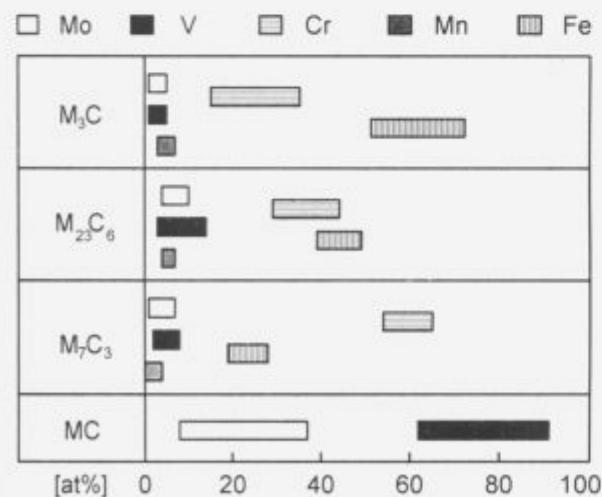
Carbide particles extracted in carbon replica were identified in transmission electron microscope (TEM) by means of electron diffraction and energy dispersive X-ray analysis (EDX).

After introduction into scanning Auger microprobe (SAM) the specimens were cooled to about 223 K and at a residual pressure of about 10^{-6} Pa they were fractured by impact. Using an Auger electron spectroscopy (AES) analyzer with incident beam energy of 5 keV, primary beam current of 20 μ A and incident beam size of 3 μ m the intergranular facets of fracture surfaces were analyzed. The peak height ratios (PHR) P120/Fe703, C272/Fe703, Cr529/Fe703, V473/Fe703, and Mo186/Fe703 were determined from the Auger electron spectra as a measure of the grain boundary concentrations of P, C, Cr, V, and Mo. In addition to the AES observations the fractographic analysis of fracture surfaces by means of scanning electron microscopy (SEM) was performed.

Results and discussion

Phase composition

Microstructures of all experimental states consist of the carbide particles distributed in the ferrite matrix. Altogether four different carbide types (Fe- and Cr-rich M₃C, M₇C₃, and M₂₃C₆ as well as MC containing V and Mo) were found in the investigated steels. Particles of Fe- and Cr-rich carbides had average size about 200 nm. MC particles about 40 nm. The ranges of Cr, Fe, Mo, V, and Mn contents in the identified carbides are documented in **Figure 1**.

**Figure 1:** Metal compositions of identified carbides

Significant changes in the phase composition of the A steel after tempering in the temperature range of 773-913 K were observed, **Table 3**. Only particles of the M₃C carbide were found in the microstructure of the A1 state. Carbides M₇C₃ and MC

begin to precipitate at 823 K (state A2). After tempering for 540 ks at 853 K the M₃C particles are fully dissolved. On the other hand, small (50 - 150 nm) metastable particles of M₂₃C₆^{15,16,17} were found in the states A2 and A3. No differences in the phase composition of the steels A and B after tempering for 540 ks at 823 K (M₃C, M₇C₃, M₂₃C₆ and MC) were found. In contradiction to these steels, the C steel tempered at the same conditions contains only MC carbide. This indicates, in accordance with^{17,18}, a loss of stability of the Fe- and Cr- rich carbides in steels with extremely reduced carbon content.

Table 3: Carbides identified in experimental states

State	Carbides
A1	M ₃ C
A2	M ₃ C + M ₇ C ₃ + M ₂₃ C ₆ + MC
A3	M ₇ C ₃ + M ₂₃ C ₆ + MC
A4	M ₇ C ₃ + MC
B2	M ₃ C + M ₇ C ₃ + M ₂₃ C ₆ + MC
C2	MC

Grain boundary segregation

Typical Auger electron spectra taken on the intergranular facets of the states A2, A4, and C2 are documented in **Figure 2**. Peaks of Fe, P, C, Cr, V, Mo, and O can be seen in the spectra. Heights of adequate peaks are comparable because the spectra were acquired at similar conditions. The peaks of phosphorus and carbon show the most evident differences. The vanadium and molybdenum peaks corresponding to the C2 state (**Figure 2c**) are evidently higher than those taken on the states A2 and A4 (**Figure 2a,b**). The oxygen peaks are present in all spectra due to contamination. Average values of the PHR P120/Fe703, C272/Fe703, Cr529/Fe703, V473/Fe703, and Mo186/Fe703 are documented in **Figure 3 and 4** as the functions of the tempering temperature and the bulk carbon content, respectively. Minimum five measurements were used at evaluation of PHR average values. The temperature dependence of the P120/Fe703 shows the maximum at 823 K (**Figure 3**). The grain boundary concentration of phosphorus increases with decreasing the bulk carbon content (**Figure 4**). Dependences of the C272/Fe703 on both the tempering temperature and the bulk carbon content show reverse courses in comparison with the adequate ones for the P120/Fe703. Only small changes in the Cr529/Fe703, V473/Fe703, and Mo186/Fe703 values with the tempering temperature and/or the bulk carbon content were observed. The results of AES and TEM measurements (**Figure 2, 3, 4, Table 3**) allow to determine the effects of individual elements in the grain boundary segregation.

Phosphorus. The occurrence of the maximum in the temperature dependence of the P120/Fe703 is in accordance with expectation¹. Tempering at 773 K for 540 ks was insufficient to reach the equilibrium segregation. On the other hand, the decrease of the P grain boundary concentration with tempering temperature in the range of 823-913 K indicates the equilibrium process⁴. However, to confirm this statement the kinetic experiments is necessary to perform. A competition between phosphorus and carbon for convenient sites on the grain boundary can not be excluded, because any changes in the grain boundary concentration of P were accompanied by reverse changes in the grain boundary concentration of C.

Carbon. Since the incident beam size is in diameter approximately 10x larger than the average size of the carbide particles, it is practically impossible to determine the contributions (amounts) of the segregated and the carbide carbons from the

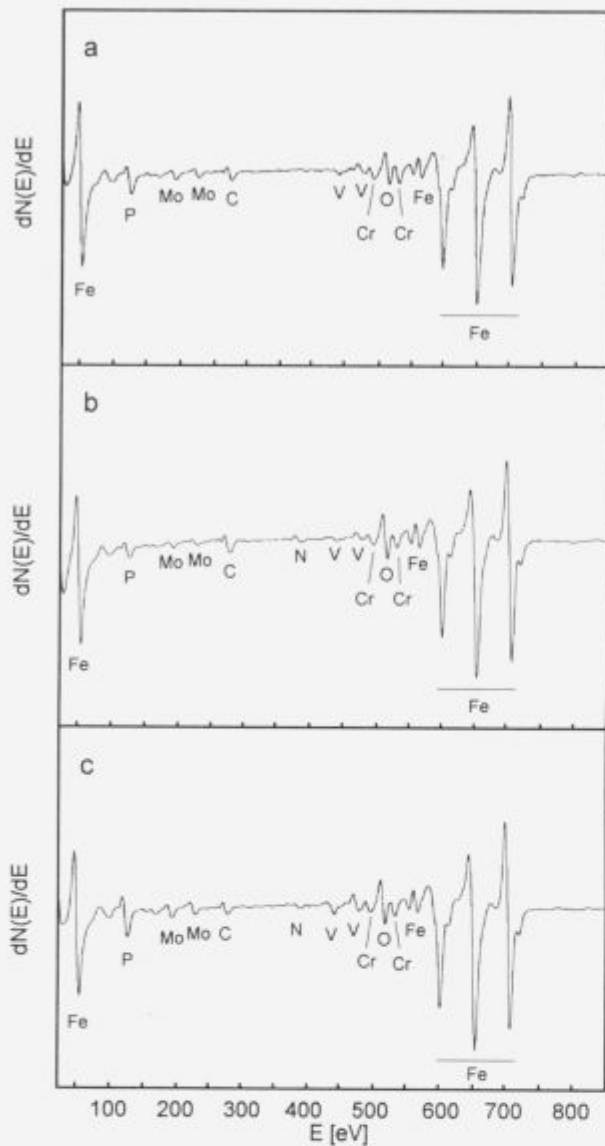


Figure 2: Typical Auger electron spectra taken on intergranular facets: a) state A2, b) state A4, c) state C2

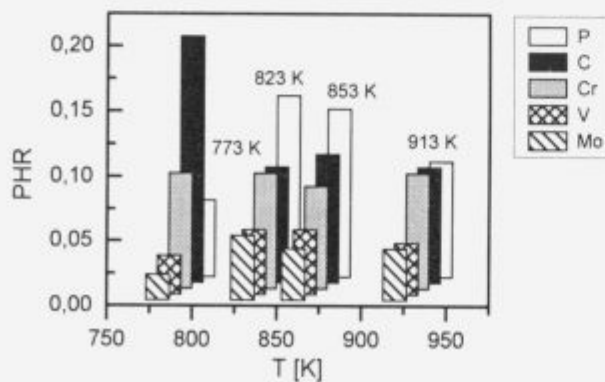


Figure 3: Grain boundary concentrations of P, C, Cr, V, and Mo as a function of tempering temperature

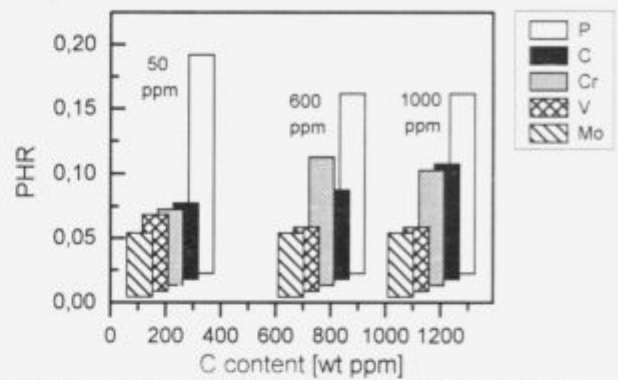


Figure 4: Grain boundary concentrations of P, C, Cr, V, and Mo as a function of bulk carbon content

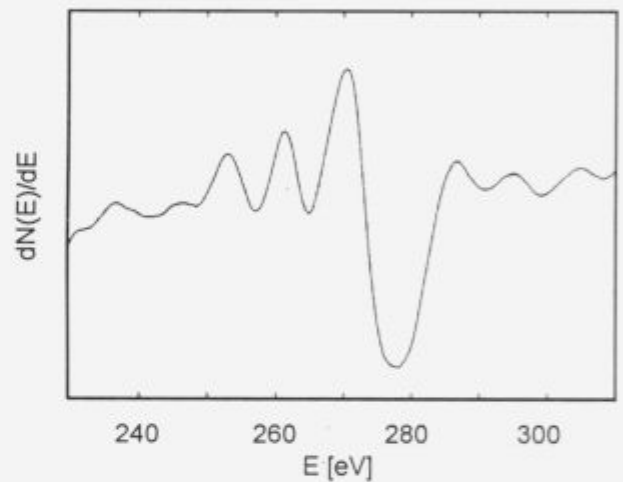


Figure 5: Carbide carbon Auger peaks (after¹⁹)

Auger electron spectra. This is fully acceptable for the A and B steels with large particles of the Fe- and Cr-rich carbides in microstructure. Such spectra contain three peaks of carbide carbon in the range of 255-272 eV, Figure 5¹⁹. For segregated carbon only one unsymmetrical peak at about 272 eV is typical. Implications of carbide carbon peaks only in spectra of the C2 state (Figure 5c) indicate that a significant portion of carbon can be classified as segregated one. Because of the higher C272/Fe703 value (Figure 3) and retarded development of the carbide phases during tempering at 773 K (Table 3) the larger portion of segregated carbon can also be expected in the A1 state. Similarity of carbon and alloying elements concentration profiles in Figure 3 and 4 confirms that grain boundary carbon in the states A2, A3, A4, and B2 originates mainly from the carbides.

Chromium. Excepting the C2 state, the grain boundary concentration of Cr did not vary in the investigated steels significantly. This is probably the influence of the grain boundary carbides. The absence of Cr-rich carbides in the C2 state led to a drop in the Cr529/Fe703 peak height ratio (Figure 4).

Vanadium. It is difficult to determine the origin of V identified at the grain boundary. Lower values of the V473/Fe703 for the A1 state (it does not contain MC carbide) and higher ones for the C2 state (contains the only MC carbide) indicate that fine particles of MC could also influence heights of the V peaks.

Molybdenum. The MC carbide contains up to 38 at.% Mo, what allows to consider MC particles as one of the important sources of Mo at the grain boundary. The second could be segregated Mo, because some correlation between changes in the grain boundary concentrations of P and Mo were observed (Figure 3). But, this is too weak to consider it as an evidence for the Mo-P cosegregation.

In general. The negative correlations between phosphorus and carbon grain boundary concentrations in dependence on the tempering temperature and/or the bulk carbon content were observed. Only weak changes in the Cr, V, and Mo grain boundary concentrations were found. These facts favour the site competition model of segregation in comparison with cosegregation one.

Fractographic aspects of segregation

On analyzed surfaces (an example for the B2 state is documented Figure 6) the portions of intergranular fracture (PIF) were determined. Dependences of PIF on the tempering temperature and the bulk carbon content are shown in Figure 7a and 8a, respectively. In accordance with expectation¹³, some correlations between the grain boundary concentration of P (dashed lines in Figure 7b and 8b) and the adequate PIF values were found. The PIF values showed evidently better correlations with values of PHR P120/C272 (solid lines in Figure 7b and 8b). Thus, a lack of carbon at the grain boundary has the same influence on an intercrystalline cohesion as an excess of phosphorus due to segregation. The effect described above can be particularly dangerous for the steels with an extremely reduced bulk carbon content.

Conclusions

The grain boundary segregation and the carbide precipitation in the 2.6Cr-0.7Mo-0.3V steels with 50, 600, and 1000 wt ppm carbon tempered at 773, 823, 853, and 913 K for 540 ks were investigated. Dependences of the peak height ratios P120/Fe703, C272/Fe703, Cr529/Fe703, V473/Fe703, and Mo186/Fe703 on both the tempering temperature (for the steel with 1000 wt ppm C) and the bulk carbon content (at tempering temperature of 823 K) were presented. The results can be summarized as follows:

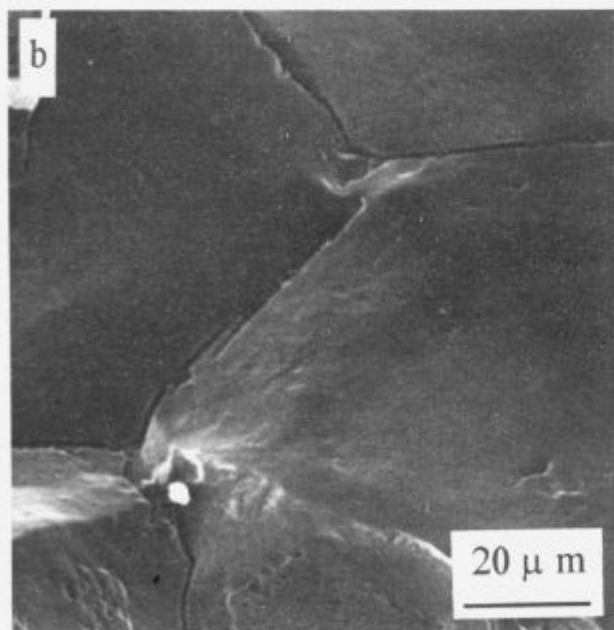
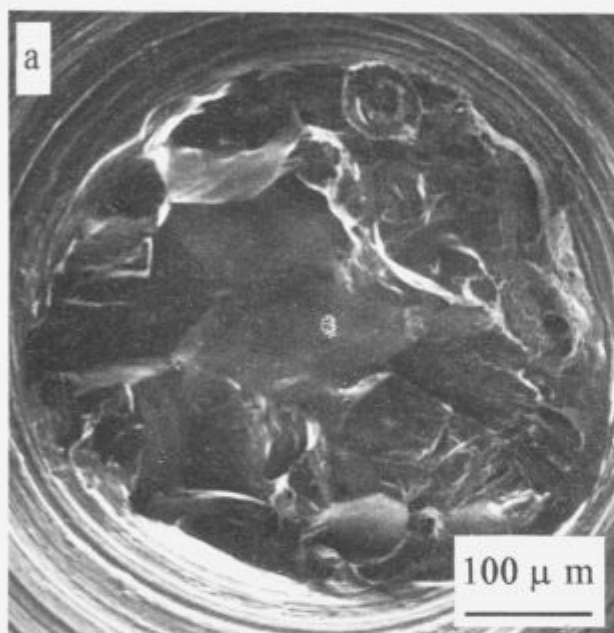


Figure 6: Fracture surface of the state B2: a) overview, b) detail of intergranular facets

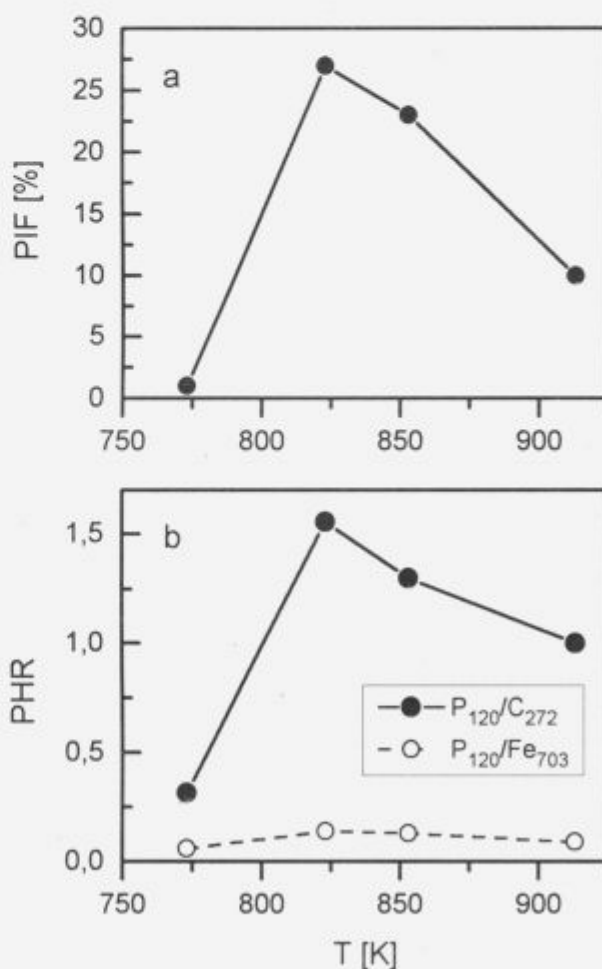


Figure 7: Influence of tempering temperature T on: a) PIF values, b) PHR P120/C272 (solid line) and P120/Fe703 (dashed line) values

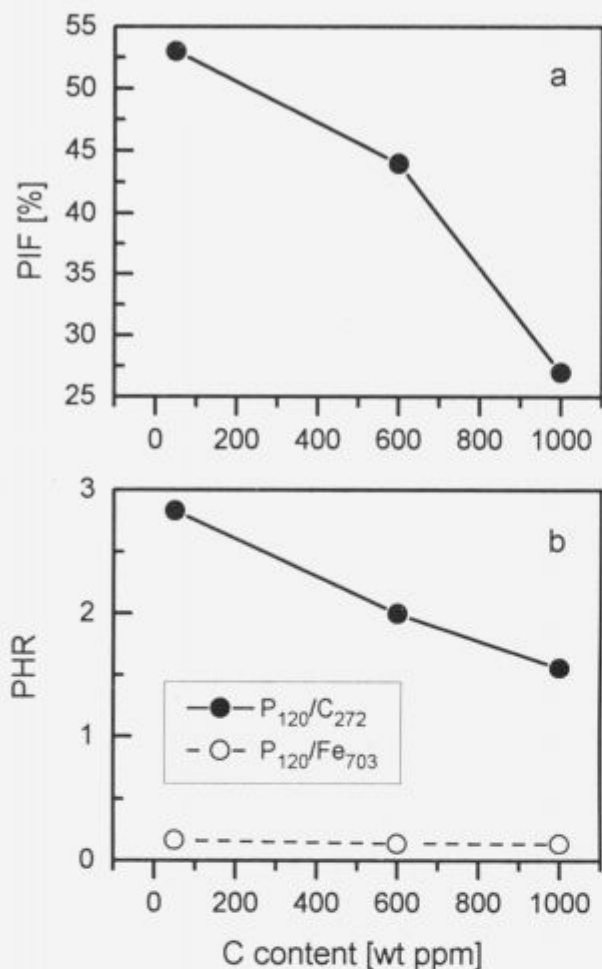


Figure 8: Influence of bulk carbon content on: a) PIF values, b) PHR P120/C272 (solid line) and P120/Fe703 (dashed line) values

1. Fe- and Cr-rich carbides M3C, M7C3, and M23C6 as well as MC carbide containing V and Mo were found in the investigated steels.

2. The temperature dependence of the P120/Fe703 shows the maximum at 823 K. The grain boundary concentration of phosphorus increases with decreasing the bulk carbon content.

3. The dependences of the C272/Fe703 on both the tempering temperature and the bulk carbon content show reverse courses in comparison with the adequate dependences of the P120/Fe703.

4. Only small changes in average values of the Cr529/Fe703, V473/Fe703, and Mo186/Fe703 with the tempering temperature and/or the bulk carbon content were stated. This indicates an influence of carbide particles on the grain boundary concentrations of Cr, V, and Mo.

5. A good correlation between the portion of intergranular fracture and the P120/C272 values was found.

6. According to obtained results the site competition model of segregation can be favoured in comparison with cosegregation one.

References

- 1 M. P. Seah, *Acta metall.* 25, 1977, 345
- 2 M. Guttman, *Surface Sci.* 53, 1975, 213
- 3 M. Guttman, Ph. Dumoulin and M. Wayman, *Metall. Trans.* 13A, 1982, 1693
- 4 H. Erhart and H. J. Grabke, *Metal Sci.* 15, 1981, 401
- 5 S. Suzuki, M. Obata, K. Abiko and H. Kimura, *Scripta metall.* 17, 1983, 1325
- 6 H. Hänsel and H. J. Grabke, *Scripta metall.* 20, 1986, 1641
- 7 S. Suzuki, *Z. Metallk.* 82, 1991, 883
- 8 P. Lejček and S. Hofmann, *Acta metall. mater.* 39, 1991, 2469
- 9 P. Ševc, J. Janovec, M. Koutník and A. Výrostková, *Acta metall. mater.*, 43, 1995, 251
- 10 D. Y. Lee, E. V. Barrera, J. P. Stark and H. L. Marcus, *Metall. Trans.* 15A, 1984, 1415
- 11 C. J. McMahon Jr, *Mater. Sci. Forum* 46, 1989, 61
- 12 C. L. Briant and H. J. Grabke, *Mater. Sci. Forum* 46, 1989, 253
- 13 J. Yu and C. J. McMahon Jr, *Metall. Trans.* 11A, 1980, 277
- 14 R. D. K. Misra and P. Rama Rao, *Acta metall. mater.* 40, 1992, 1223
- 15 A. M. Elrakayby and B. Mills, *J. Mater. Sci. Lett.* 5, 1986, 332
- 16 B. J. Shaw, Research on chrome-moly steels, edited by R. A. Swift, ASME, New York, 1984, vol. MPC-21, 117
- 17 J. Janovec, A. Výrostková and M. Svoboda, *Metall. Trans.* 25A, 1994, 267
- 18 J. Pilling and N. Ridley, *Metall. Trans.* 13A, 1982, 557
- 19 B. Köhl, J. Janovec and H. J. Grabke, Grain boundary segregation in X20CrMoV 12-1 steel, research report, MPIE, Düsseldorf 1993

Temperaturno polje v ingotu

The Temperature Field in Ingots

Kosec B¹, F. Pavlin, M. Dretnik, S. Žnidarič, FNT, Ljubljana

Izdelali smo matematični model ogrevanja ingotov pravokotnega prereza. V praksi smo ga uporabili pri reševanju problema ogrevanja ingotov kvadratnega prereza iz ravenskih jekel OCR 12 SP in OCR 12 VM v komornih pečeh.

Ključne besede: ingot, temperaturno polje, matematični model

The mathematical model of heating ingots of rectangular cross sections has been done. At practical work this model was used to solve the heating problem of the square cross section ingots from Ravne steel plant in the chamber furnaces. The steel quality were OCR 12 SP and OCR 12 VM, respectively.

Key words: ingot, temperature field, mathematical model

1. Uvod

Na katedri za Metalurško energetiko našega odseka smo v sodelovanju z Metal d.o.o., Železarne Ravne izdelali matematični model ogrevanja ingotov v komornih pečeh.

Naša naloga je bila identificirati fizikalni problem, izdelati matematični model in ga preveriti v praksi na problemu ogrevanja ingotov kvadratnega prereza iz ravenskih jekel OCR 12 SP in OCR 12 VM v komornih pečeh.

2. Matematični model

Ingoti so bili predgreti; začetno temperaturno polje v ingotu je bilo predpostavljeno kot homogeno.

Material ingota je bil homogen in izotropen. Znotraj ingota ni bilo izvorov in ponorov toplote.

Izdelali smo ravninski (2D) in prostorski (3D) model ogrevanja ingotov ter primerjali dobljene rezultate z obema modeloma za testne primere. Ugotovili smo, da so odstopanja med njimi minimalna, zato smo obravnavali problem ogrevanja ingotov v komorni peči z 2D modelom. V tem primeru so časi računanja neprimerno krajši, prikaz rezultatov nazornejši in tudi napaka izračuna ni bistveno večja.

Kritični prerez ingota¹, v katerem so največji temperaturni gradienti, je prerez x-y pri $z = L/2$. Zaradi geometrije ingota, ter začetnih in robnih pogojev (slika 1) smo lahko zaradi simetrije obravnavali temperaturno polje samo za 1/4 prereza.

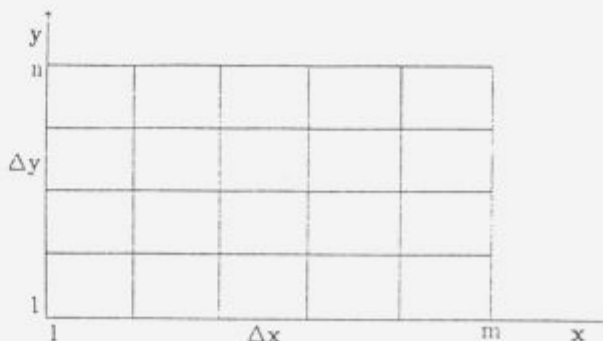
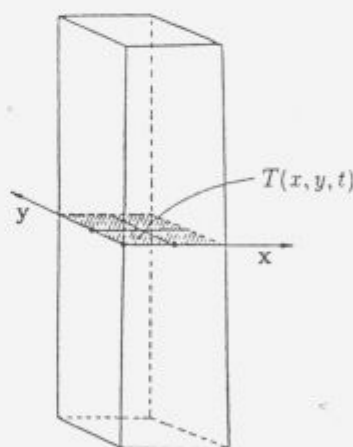
Linija največjih temperaturnih gradientov v kritičnem prerezu je linija (1,n) - (m,n) oziroma (m,1) - (m,n).

Znotraj ingota, kjer se toplota prenaša le s prevajanjem toplote, opišemo temperaturno polje s pomočjo parcialne diferencialne enačbe prevajanja toplote v dveh dimenzijah⁽²⁾:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \rho \cdot c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

Začetni pogoj je podano temperaturno polje v ingotu ob času $t = 0$. V začetnem trenutku opazovanja smo v ingotu predpostavili homogeno temperaturno polje:

$$T(x,y,0) = T_0 \quad (2)$$



Slika 1: Ingot, računsko območje⁽¹⁾
Figure 1: Ingot, calculating region⁽¹⁾

¹ mag. Borut KOSEK, dipl. inž. stroj.
Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Montanistika.
Aškerčeva 12, 61000 Ljubljana

Na površini ingota smo upoštevali prenos toplote med ingotom in medijem v peči z mehanizmom prestopa in sevanja (Neumannov robni pogoj) (slika 1):

$$\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha_k \cdot (T_m - T) + \sigma \cdot \epsilon \cdot (T_m^4 - T^4) \quad \text{pri } x = 1$$

in

$$\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha_k \cdot (T_m - T) + \sigma \cdot \epsilon \cdot (T_m^4 - T^4) \quad \text{pri } y = 1 \quad (3)$$

kjer je α_k toplotna prestopnost, σ Stefan - Boltzmanova konstanta, ϵ emisivnost, T in T_m pa trenutni temperaturi na površini ingota oziroma v peči. Na simetrijskih oseh pa velja:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad \text{pri } y = n\Delta y, 0 \leq x \leq m\Delta x$$

in

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \text{pri } x = m\Delta x, 0 \leq y \leq n\Delta y \quad (4)$$

Zaradi relativno preproste geometrije ingota smo za numerično reševanje uporabili metodo končnih diferenc (MKD)⁽⁵⁾. Parcialno diferencialno enačbo prevajanja toplote znotraj ingota in časovno spremenljive robne pogoje smo reševali eksplicitno.

Model upošteva funkcijsko odvisnost lastnosti materiala ingota od temperature⁽⁶⁾. Spreminjanje toplotne prevodnosti (λ) in specifične toplote (c) s temperaturo smo popisali s polinomi III. reda; funkcijsko odvisnost gostote materiala od temperature pa z naslednjim izrazom⁽⁵⁾:

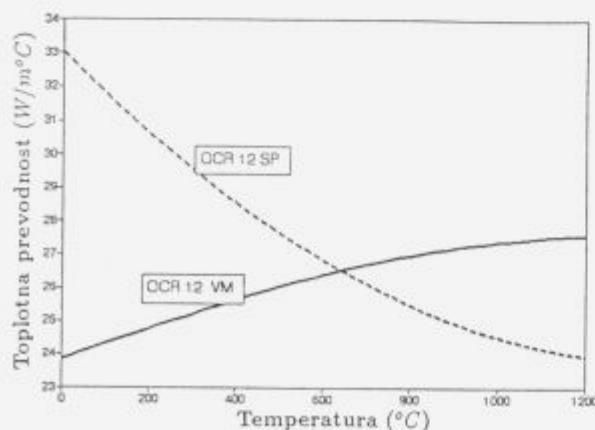
$$\rho = \frac{\rho_0}{(1 + \alpha)^3} \quad (5)$$

kjer se tudi linearni razteznostni koeficient (α) spreminja v odvisnosti od temperature po polinomu III. reda, ρ_0 pa predstavlja gostoto materiala pri sobni temperaturi.

Na podlagi matematičnega modela smo izdelali računalniški program. Program je izdelan tako, da omogoča vpogled v temperaturno polje v ingotu ob poljubnem času njegovega segrevanja v peči, v časovnih intervalih 10 sekund.

3. Uporaba modela v praksi

Materiala preizkusnih ingotov sta bili ravenski jekli OCR 12 SP in OCR 12 VM. Toplotne in mehanske lastnosti teh dveh jekel so enake lastnostim jekel X155CrMoV12-1 oziroma



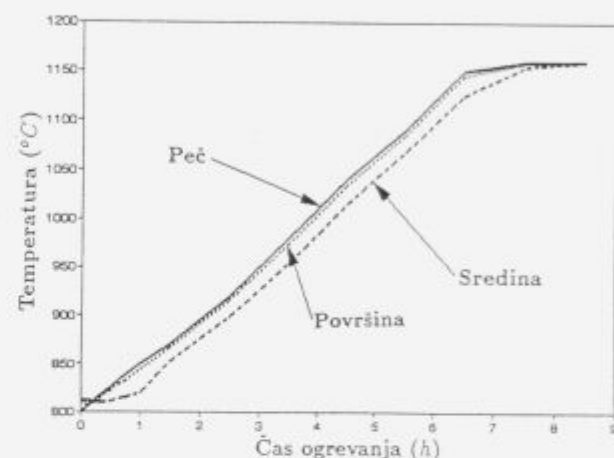
Slika 2: Toplotna prevodnost materiala ingota
Figure 2: Heat conductivity of the ingot material

X20CrMoV12-1 po standardu DIN⁽⁶⁾. Vsi ingoti so enakih dimenzij, kvadratnega prereza in rahlo konični v vzdolžni smeri (440 x 440 x 1300 mm).

Temperatura v komornih pečeh je bila izmerjena ob določenih časovnih intervalih. Med posameznimi izmerjenimi vrednostmi smo predpostavili linearno spreminjanje (naraščanje) temperature. Spreminjanje temperature, v odvisnosti od časa v pečeh I (nova peč) in III (stara peč), je prikazano na slikah 3 in 4.

S pomočjo matematičnega modela smo analizirali temperaturna polja v ingotih, segrevanih v komornih pečeh I in III.

Na slikah 3 in 4 je prikazan časovni potek temperatur v peči, ter na sredini in na površini ingota za primera ogrevanja ingotov v komornih pečeh I oziroma III.

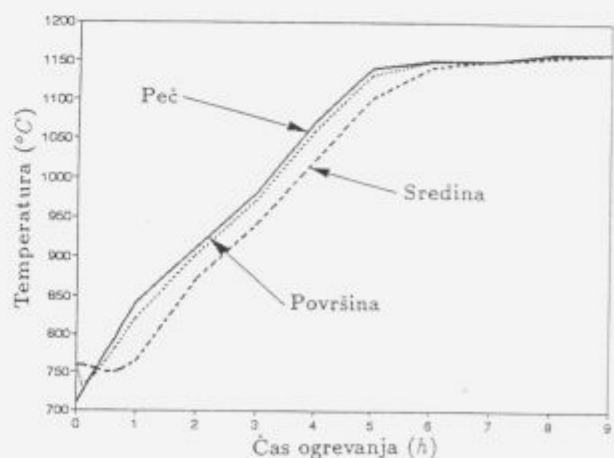


Slika 3: Porazdelitev temperatur v ingotu in peči (peč I, material: OCR 12 SP)

Figure 3: Temperature distribution in ingot and furnace (furnace I, material: OCR 12 SP)

V peči I smo ogrevali ingot iz jekla OCR 12 SP, z začetno temperaturo 811°C. Začetna temperatura v peči je bila nekoliko nižja (800°C). Diagram na sliki 3 nazorno kaže, da je prišlo v ingotu na začetku ogrevanja v peči I do procesa ohlajanja ingota. Proces ogrevanja ingota se prične šele po približno 30 minutah (slika 3).

Nadaljnji režim ogrevanja je bil zelo primeren, saj so bile po prerezu ingota temperaturne razlike ves čas v zelo ozkem inter-



Slika 4: Porazdelitev temperatur v ingotu in peči (peč III, material: OCR 12 VM)

Figure 4: Temperature distribution in ingot and furnace (furnace III, material: OCR 12 VM)

valu (do približno 35°C). Na koncu ogrevanja smo dobili po cellem prerezu ingota relativno zelo homogeno temperaturno polje.

Morali bi dvigniti začetno temperaturo v peči vsaj nad začetno temperaturo ingota; tako bi se izognili začetnemu padcu temperature v ingotu in obenem občutno skrajšali celotni čas samega ogrevanja.

Večji problem je ogrevanje ingotov v stari komorni peči (peč III). Tu smo ogrevali ingote iz jekla OCR 12 VM. Začetna temperatura ingota je bila 758°C, začetna temperatura v peči celo samo 710°C (slika 4). Tudi v tem primeru je prišlo v prvi fazi ogrevanja zaradi prenizke temperature v peči do inverznega procesa t.j. do ohlajanja ingota, le da je zaradi neprimerno večje razlike med začetnima temperaturama ($\Delta T = 48^\circ\text{C}$) padec temperature v ingotu še neprimerno večji kot v prvem primeru. Proces ogrevanja se je tu normaliziral šele tik pred koncem prve ure ogrevanja.

Nadaljnji režim ogrevanja je bil tudi v tem primeru do 6. ure ogrevanja zelo dober, pri nadaljnem ogrevanju pa je bil dvig temperature v peči prepočasen. Učinek zadnjih treh ur ogrevanja bi lahko dosegli s hitrejšim dvigom temperature v neprimerno krajšem času. Na sliki 4 vidimo, da je zadnje tri ure ogrevanja temperaturno polje v prerezu ingota praktično homogeno. Glede na velik padec temperatur na začetku ogrevanja je nujno dvigniti začetno temperaturo peči. V komorni peči je v zadnjem ogrevalnem intervalu potrebno izbrati tudi optimalnejši režim ogrevanja.

4. Zaključek

Izdelan matematični model, uporabljen pri reševanju problema ogrevanja predgretih jeklenih ingotov v komorni peči, je pokazal idejno rešitev optimiranja ogrevanja, z vidika zmanjšanja porabe energije in skrajšanja časa ogrevanja.

Delo kaže nujnost povezave eksperimenta (toplotno tehnične meritve) z matematičnim modeliranjem in numeričnim reševanjem.

5. Literatura

- ¹ Kosec B.: Temperaturne spremembe na valjih pri kontinuirnem litju Al trakov, Magistrsko delo, FNT - Odsek za metalurgijo in materiale, Ljubljana, 1993
- ² Lindon C. T.: Heat Transfer, Prentice Hall, New Jersey, 1992
- ³ Malinowski Z., Lenard J. G., Davies M. E.: A study of the heat-transfer coefficient, *Journal of Materials Processing Technology*, 41, 1994, 125 - 142
- ⁴ Rohsenow M. W., Hartnett P. J., Ganic N. E.: Handbook of Heat Transfer Applications, McGraw-Hill Book Company, New York, 1985
- ⁵ Smith G. D.: Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods, Clarendon Press, Oxford, 1978
- ⁶ STAHL-Eisen Werkstoffblätter (SEW) des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Physikalische Eigenschaften von Stählen, Düsseldorf, 1992
- ⁷ Wick H. J.: Untersuchungen zur optimalen Schätzung der Kerntemperatur von Blöcken im Tiefofen, Technische Hochschule Aachen, 1977

Preiskava kovinskih materialov s pomočjo DTA

DTA Study of Metallic Materials

Medved J¹, A. Smolej, A. Rosina, FNT Univerza v Ljubljani
M. Pristavec, Republiška uprava za jedrsko varnost

S pomočjo diferenčne termične analize (DTA) smo preiskovali nekatere zlitine aluminija in bakrovo zlitino. Iz dobljenih termogramov smo skušali analizirati procese, ki potekajo v zlitinah. Rezultati kažejo, da je DTA preiskovalna metoda, ki je zelo uporabna pri karakterizaciji kovinskih materialov kot samostojna metoda ali kombinirano z drugimi metodami.

Ključne besede: DTA, zlitine Al in Cu

Differential thermal analysis (DTA) was applied in the investigations of Al and Cu alloys. The obtained thermograms were the basis for analyzing processes which are occurring in the alloys. The results show that DTA is a method which is very useful for characterization of metals and alloys.

Key words: DTA, Al and Cu alloys

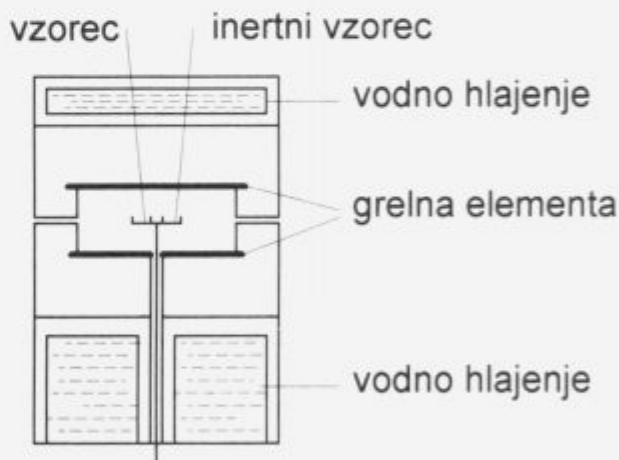
1. Uvod

Diferenčna termična analiza (DTA) je metoda termične analize, ki temelji na merjenju temperaturne razlike (ΔT) med preiskovanim in termično stabilnim (inertnim) vzorcem. Temperaturno razliko lahko zapišemo v odvisnosti od časa trajanja preizkusa ali od temperature sistema. Označuje jo sprememba entalpije v vzorcu, ki je posledica nekega procesa. Ti procesi so lahko fazne transformacije, taljenje, izparevanje, izločanje, oksidacija, redukcija itd. Spremlja jih porabljanje ali sproščanje energije, kar je na krivulji izraženo v obliki negativnega ali pozitivnega pika. DTA lahko uporabimo pri preiskavah različnih organskih in anorganskih snovi kot samostojno preiskovalno metodo ali v kombinaciji z drugimi. Namen te raziskave je bil preiskati nekatere kovinske materiale s pomočjo DTA.

2. Eksperimentalno delo

Uporabili smo napravo DTA Typ 701, firme Bähr Thermoanalyse, ki je prikazana na **sliki 1**.

Napravo sestavlja peč in elektronski del. Peč ima dva grelna elementa (nad in pod nosilec vzorca) v obliki plošče, ki omogočata homogeno temperaturno polje v prostoru z vzorcema. Kot nosilec vzorca in senzor služi kovinska ploščica, na katero so pritrjene žice termoelementov (temperatura vzorca in ΔT), kar omogoča dober stik med senzorjem in lončkom ter uporabo lončkov različnih velikosti in materialov (Al_2O_3 , platina, grafit ...). Vodenje preizkusa in izvedenotenje rezultatov poteka računalniško. Preizkusi so potekali pri hitrosti ogrevanja in ohlajanja 10 K/min in v varovalni atmosferi argona.



Slika 1: Shema peči naprave za DTA Typ 701 (Bähr Thermoanalyse)
Figure 1: Scheme of furnace of DTA Typ 701 (Bähr Thermoanalyse)

Opravili smo večje število preiskav aluminijevih zlitin in zlitine Cu-Ag s pomočjo DTA. V nadaljevanju prikazujemo nekaj najznačilnejših primerov. Oznake in kemične sestave aluminijevih zlitin so zbrane v **tabeli 1**.

Tabela 1: Kemične sestave Al zlitin (v m. %)
Table 1: Chemical composition of Al alloys (mass %)

Zlitina	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Ostalo
AC42	1,10	0,35	0,07	1,04	0,71	Pb:0,57, Bi:0,60
D41	0,15	0,17	3,91	1,00	0,62	Pb:1,12
M11*	do 0,3	do 0,7	0,05-0,2		1,0-1,4	Zn do 0,1
AS61	11,5-12,5	do 0,4	0,8-1,2	1,1-1,3	do 0,15	Ti, Zn do 0,15

* kemična sestava po standardu

¹ mag. Jože MEDVED, dipl. inž. met.
Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo
Odsek za metalurgijo in materiale
Aškerčeva 12, 61000 Ljubljana

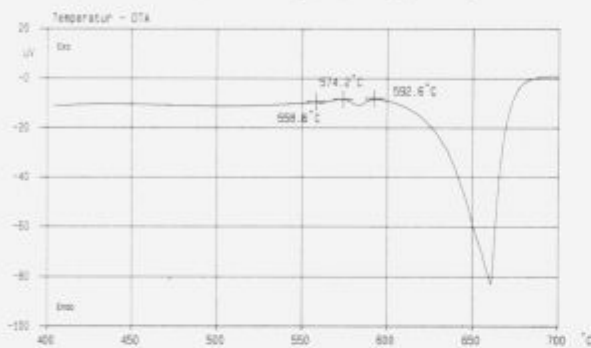
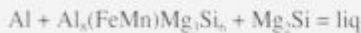
3. Rezultati in diskusija

3.1 Zlitine aluminija

Zlitina AC42 (AlMgSiPb) je bila ulita po polkontinuirnem postopku v drogeve s premerom 165 mm. Preiskave z DTA so bile narejene s preizkušanci, ki so bili izrezani iz drogov v ulitem stanju.

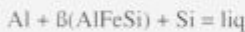
Mikrostruktura zlitine sestoji iz različnih faz na osnovi glavnih in pomožnih legirnih elementov: (1) Al, (2) Si, (3) Mg₂Si, (4) Al₃(FeMn)Si₁₂, (5) Al₃(FeMn)Mg₂Si₆. Kvantitativna analiza deleža faz ni bila izdelana. Po literarnih podatkih^{1,2} so lahko prisotne v mikrostrukturi naslednje faze: Al, Si, Mg₂Si, Al₃(FeMn)Si₁₂, in Al₃(FeMn)Mg₂Si₆.

Prvo nataljevanje mikrostrukturnih sestavin v zlitini, ki je bilo določeno z DTA (slika 2) pri temperaturi 559°C, sovpada s temperaturo možne evtektične reakcije (555°C - 547°C)¹:

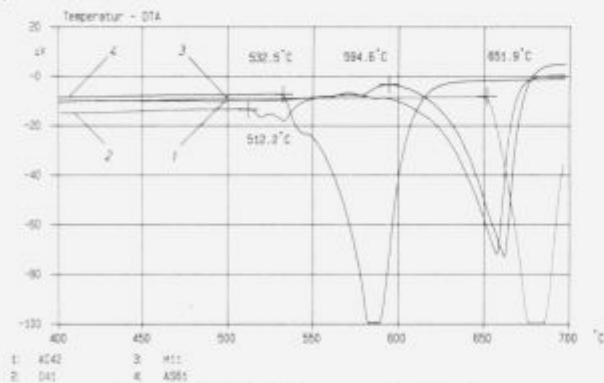


Slika 2: DTA zlitine AC42; segrevalna krivulja
Figure 2: DTA of AC42 alloy; heating curve

Drugo izrazitejšo nataljevanje pri 574°C pa sovpada s temperaturo evtektične reakcije (578°C)¹:



Slika 3 prikazuje segrevalne krivulje štirih različnih aluminijevih zlitin.



Slika 3: DTA Al zlitin; segrevalne krivulje
Figure 3: DTA of Al alloys; heating curves

Mikrostruktura zlitine D41 (AlCuMgPb) v ulitem stanju je sestavljena iz osnovne zmesnih kristalov aluminija in različnih intermetalnih faz oz. mikrostrukturnih sestavin. Prvo znatno nataljevanje mikrostrukturnih sestavin v preizkušani zlitini je pri temperaturi 512°C. Ta temperatura je najbližja tališču evtektika (Al + Al₂Cu + Al₃CuMg), ki znaša po literarnih podatkih¹ 507°C.

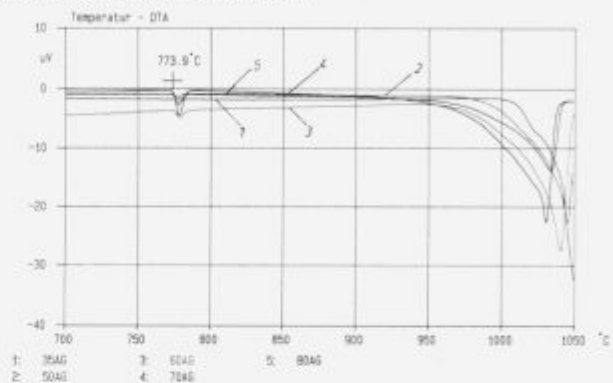
Pri zlitinah M11 (AlMnCu) in AS61 (AlSi12) smo ugotavljali temperaturo, pri kateri se zlitina prične nataljevati. Zlitina M11, ki vsebuje malo zlitinskih elementov, se tali podobno kot

čisti aluminij, zlitina AS61 pa se prične taliti pri temperaturi 533°C.

3.2 Zlitina Cu-Ag

Slika 4 prikazuje pet krivulj DTA zlitin Cu-Ag z različnimi deleži srebra (3,5, 5, 6, 7 in 8 m.%), ki so bile izdelane z namenom razvoja in opredelitve zlitin skupaj z drugimi preiskovalnimi metodami (svetlobna mikroskopija, TEM, EDS, rentgenska difraktometrija)⁵.

Na krivuljah od 2-5 (slika 4) zasledimo pik pri 774°C, ki sovpada s temperaturo evtektika v sistemu Ag-Cu, ki se nahaja pri 780°C⁶. Vidimo tudi, da se površina pikov povečuje z deležem srebra, ker se povečuje delež neravnotežnega evtektika v mikrostrukturi. Istočasno se z deležem srebra k nižjim temperataram pomika tudi solidus točka.



Slika 4: DTA zlitin Cu-Ag; segrevalne krivulje
Figure 4: DTA of Cu-Ag alloys; heating curves

4. Zaključek

Namen raziskave je bil preiskati nekatere kovinske materiale s pomočjo diferenčne termične analize. Uporabili smo napravo DTA Typ 701 firme Bähr Thermoanalyse, ki omogoča enostavne in natančne preiskave ter računalniško izrednotenje rezultatov. Termogrami, ki smo jih dobili pri preiskavi zlitin aluminija, kažejo, da potekajo pri ogrevanju teh zlitin določeni procesi (evtektične reakcije, nataljevanje, taljenje), ki se dobro ujemajo z literarnimi podatki. Zlitine Cu-Ag smo preiskovali s pomočjo DTA, z namenom, da bi odkrili fazne premene, vendar je bila DTA le ena izmed uporabljenih metod.

Zaključimo lahko, da je DTA preiskovalna metoda, ki je zelo uporabna pri karakterizaciji kovinskih materialov kot samostojna metoda ali v kombinaciji z drugimi metodami.

Literatura

- Bäckerund L., E. Krol, J. Tamminen: Solidification Characteristics of Aluminium Alloys, Vol.1: Wrought Alloys, University for laget AS, Oslo, 1986, str. 133
- Metals Handbook, Volume 9, Metallography and Microstructure, Ninth Ed., ASM, Ohio, 1985
- Reiso O.: The Effect of Composition and Homogenization Treatment on Extrudability of AlMgSi Alloys, Proc. 3rd Int. Aluminium Extrusion Technology Seminar, Atlanta GA, Aluminium Association, Vol.1, 1984, str.31-40
- Mondolfo L. F.: Aluminium Alloys: Structure and Properties, Butterworths, London-Boston, 1976
- Pristavec M., S. Spaič: Mikrostruktura v izhodnem litem stanju zlitin Cu-Ag z dodatki cirkonija, zbornik 34. livarskega posvetovanja, Portorož 1993, str.283-289
- Massalski T. B.: Binary alloy phase diagrams, sec. ed., Vol.1, ASM International, The Materials Information Society, Materials Park, Ohio 44073, 1990

Generator mreže za modeliranje strjevanja teles zapletenih oblik z dvojno recipročno metodo robnih elementov

Mesh Generator for Modelling Complex Bodies Solidification by the Dual Reciprocity Boundary Element Method

Košir A¹, B. Šarler, LFDT, FS, Univerza v Ljubljani

V članku izvirno predlagamo, kako z optimizacijsko metodo konstruirati koordinate nestrukturirane mreže točk, primernih za diskretizacijo zapletenih območij. Uspešnost diskretizacije preverimo na modelu strjevanja neskončnega vogala z numerično metodo robnih elementov z dvojno recipročnostjo.

Ključne besede: generator mreže, optimizacija, ulivanje, strjevanje, metoda robnih elementov, metoda dvojne recipročnosti, Stefanova naloga, prenos toplote in snovi

An original method for optimal unstructured mesh generation, suitable for complex shape discretization, is proposed in the paper. Efficiency of discretization is checked numerically by the boundary element method with dual reciprocity on the infinite corner solidification model.

Key words: mesh generation, optimization, casting, boundary element method, dual reciprocity method, Stefan problem, heat and mass transfer

1. Uvod

Z uporabo dvojno recipročne metode (DRM) robnih elementov (BEM) smo doslej uspešno numerično izračunali testne primere strjevanja teles preprostih oblik¹ in se prepričali, da je to učinkovita in natančna numerična metoda, primerna tudi za tovrstno družino močno nelinearnih problemov.

Strjevanje kovinskih ulitkov fizikalno najpreprosteje opišemo z ohranitveno enačbo energije v idealni kontinuumski mešanici trdne in tekoče faze v izbrani snovi. Izbrani fizikalni model omogoča upoštevati temperaturno odvisno toplotno prevodnost in specifično toplotno kapaciteto snovi, ki se strjuje, vse tri vrste običajno zanimivih robnih pogojev in poljubne procesne parametre ulivanja. Ker so v industrijski praksi običajno bolj zanimiva telesa zapletenih oblik, je ključna ustrezna učinkovita diskretizacija območja in njegovega roba.

Metoda robnih elementov omogoča v primerjavi z ostalimi klasičnimi numeričnimi metodami večjo svobodo pri diskretizaciji območja. Lege mrežnih točk niso nujno razporejene ortogonalno in enakomerno, pač pa povsem svobodno, običajno bolj zgoščeno na območjih, kjer pričakujemo večjo dinamiko procesov. Čeprav je mreža točk lahko poljubna, nekatere diskretizacije zmanjšajo velikost napake pri enakem številu mrežnih točk.

Namen te raziskave je konstruirati z ustrezno minimizacijo izbranih ciljnih funkcij generator za nestrukturirane mreže.

2. Ciljne funkcije

Kartezične koordinate m točk v n razsežnem prostoru označimo z x_j^i , $j = 1, \dots, m$, $i = 1, \dots, n$. Z izrazom

$$\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_j^i - x_k^i)^2} = \min_{j \neq k} \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_j^i - x_k^i)^2} \quad (1)$$

definiramo indeksni vektor j_k , $k = 1, \dots, m$, ki za vsako točko k pove indeks njene najbližje sosedice.

Informacija o obliki območja, na katerem generiramo mrežo, zajema funkcija

$$\text{Award}(x^k) = \begin{cases} 0, & x^k \in \Omega \cup \Gamma; \\ 1, & x^k \in \Omega \cup \Gamma, \end{cases} \quad (2)$$

kjer množica Ω predstavlja odprto povezano območje in Γ njegov rob. Množica $\bar{\Omega}$ naj bo zaprtje območja, $\bar{\Omega} = \Omega \cup \Gamma$.

Definirajmo nekaj ciljnih funkcij in si oglejmo njihove lastnosti. Najpreprostejša je prva ciljna funkcija

$$\text{ObjFunc}_1(x) = \sum_{k=1}^m \frac{1}{\text{Award}(x^k)}. \quad (3)$$

Funkcija je neomejena, če katera od mrežnih točk leži zunaj območja, sicer pa doseže svoj minimum m pri katerikoli porazdelitvi točk po območju in njegovem robu. Ker ciljna funkcija upošteva le obliko območja in ne medsebojnih leg mrežnih točk, je zanimiva le primerjalno z ostalimi ciljnimi funkcijami.

¹ Aleš KOŠIR, dipl. inž. fiz. Laboratorij za dinam. fluidov in termodin., FS, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 6, 61000 Ljubljana

Definicija druge ciljne funkcije je

$$\text{ObjFunc}_2(x) = \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i^j - x_i^k)^2} \text{Award}(x^k)} \quad (4)$$

Ta funkcija je do multiplikativne konstante enaka potencialni energiji v območje zaprtih enako nabitih točkastih nabojev. Ker se naboji medsebojno odbijajo, je njihova porazdelitev gostejša na robu območja.

Kot prejšnja ciljna funkcija tudi tretja

$$\text{ObjFunc}_3(x) = - \prod_{k=1}^m \min_{j=1}^m \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i^j - x_i^k)^2} \text{Award}(x^k) \quad (5)$$

pri minimizaciji sili mrežne točke vsaksebi, a ima to zanimivo in uporabno lastnost, da doseže na n razsežni kocki svoj minimum, če je m točk enakomerno porazdeljenih in če velja $m^{1/n} \in \mathbb{N}$.

3. Vsebnostni test

Opišimo, kako smo presodili, ali je testirana točka vsebovana v zaprtju območja, $x^l \in \bar{\Omega}$. Ta postopek imenujemo vsebnostni test.

Območje v dvorazsežnem prostoru opišemo s kartezičnimi koordinatami oglišč poligona, ki se območju najbolj prilega. Najprej preskusimo, če leži točka x^l znotraj minimalnega pravokotnika, ki vsebuje vse območje. Nato z vsebnostnim testom presodimo, ali točka ne leži zunaj poligona.

Stabilni numerični vsebnostni testi so v ravnini zaradi končne aritmetike še danes trd oreh numerične analize⁵. Primerjali smo

- *parnostni vsebnostni test*, pri katerem tvorimo daljico med testirano točko in znano točko zunaj poligona ter izračunamo parnost števila presečišč daljice s stranicami poligona⁶,

- *vsebnostni test z barvanjem* rasterizirane notranjosti poligona,

- *vsebnostni test z določanjem orientacije trikotnikov*, ki jih tvorimo s testno točko in sosednjima ogliščema poligona⁴,

- *vsebnostni test z ovijalnim številom*, ki meri, v kateri smeri poligon ovije testirano točko.

Parnostni vsebnostni test znatno pospeši, če namesto znane zunanje točke uporabimo točko v neskončnosti.

Ko je območje rasterizirano, je rastrski test zelo hiter, vendar nenatančen, če se rob poligona ne ujema z rastrom. Najbolj zanesljive rezultate smo dosegli z ovijalnim vsebnostnim testom, ki je pri danem poligonu hkrati hitrejši od parnostnega in orientacijskega testa. V več kot dvorazsežnem prostoru uporabljamo druge metode.

4. Optimizacijske metode za ciljne funkcije

Prostor parametrov, v katerem iščemo minimum ciljne funkcije, je $n \cdot m$ razsežen, zato je zelo pomembno uporabiti učinkovito optimizacijsko metodo, ki se bo minimu funkcije pri velikem številu mrežnih točk karseda hitro in poljubno približala. Za vsako izmed funkcij si oglejmo, kako smo iskali njen globalni minimum.

Prva ciljna funkcija doseže svoj minimum pri poljubni (stohastični) porazdelitvi mrežnih točk po območju. Če je bila neka mrežna točka od roba območja oddaljena za manj kot \sqrt{m} , smo jo prestavili v najbližjo točko na robu, sicer bi pri rešitvenem postopku v fizikalnem modelu primanjkovalo robnih pogojev.

Druga ciljna funkcija je znotraj območja $\bar{\Omega}$ gladka funkcija koordinat, zato izkoristimo informacijo o njenih parcialnih

odvodih in z uporabo Fletcher-Reeves-Polak-Ribiérove metode konjugiranega gradienta¹⁰ učinkovito poiščemo njen globalni minimum.

Čeprav tretja ciljna funkcija znotraj območja ni povsod gladka, smo jo poskusili tako kot drugo funkcijo optimizirati z omenjeno metodo konjugiranega gradienta. Navedimo njen parcialni odvod po l -ti koordinati p -te točke znotraj območja

$$\frac{\partial \text{ObjFunc}_3(x)}{\partial x_p^l} = \text{ObjFunc}_3(x) \left(\frac{x_p^l - x_p^j}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i^l - x_i^j)^2}} - \sum_{k=1}^m \frac{x_p^k - x_p^l}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i^k - x_i^l)^2}} \delta_{j,k,l} \right) \quad (6)$$

To minimizacijo smo primerjali s posebej konstruiranim, na Boltzmannovem simuliranem ohlajanju temelječim postopkom, ki statistično zagotavlja konvergenco h globalnemu minimumu funkcije. V prvi fazi postopka po območju stohastično posejemo mrežne točke in jim predpišemo skupno umetno temperaturo kot mero fluktuacij njihovih leg v koordinatnem prostoru. V korakih nižamo temperaturo, pri tem premikamo lege točk in spremenjena stanja sprejmemo ali zavrzemo glede na spremembo vrednosti ciljne funkcije. Če je nova vrednost ciljne funkcije nižja kot stara, potem novo stanje brezpogojno sprejmemo, sicer pa le sorazmerno z Boltzmannovo verjetnostjo, odvisno od vrednosti umetno predpisane temperature. Od zahtevane kvalitete rezultatov je odvisno, kako dolgo postopek simuliranega ohlajanja ponavljamo. Točnemu globalnemu minimumu se sčasoma poljubno približamo.

5. Strjevanje neskončnega vogala. Rezultati generatorja mreže

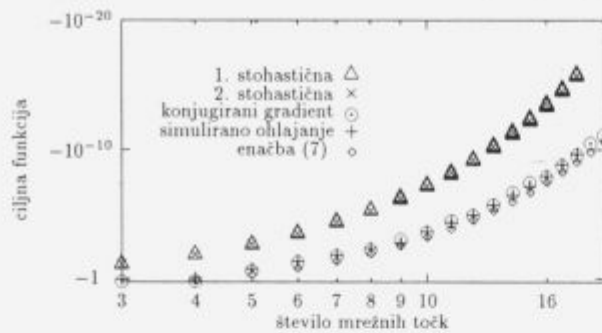
Ocenimo najprej učinkovitost optimizacijske metode. Optimizacija prvih dveh funkcij ni problematična. Prva funkcija doseže svoj minimum pri katerikoli porazdelitvi točk po $\bar{\Omega}$. Minimumu druge funkcije se pri m točkah približamo na relativno natančnost koordinat 10^{-5} v približno $0,1 \cdot m$ zaporednih korakih metode konjugiranega gradienta.

Izkaže se, da je minimalna vrednost tretje ciljne funkcije na n -razsežni kocki pri pogoju $m^{1/n} \in \mathbb{N}$ enaka

$$\text{ObjFunc}_3(x) = \frac{-1}{(\sqrt[n]{m-1})^m} \quad (7)$$

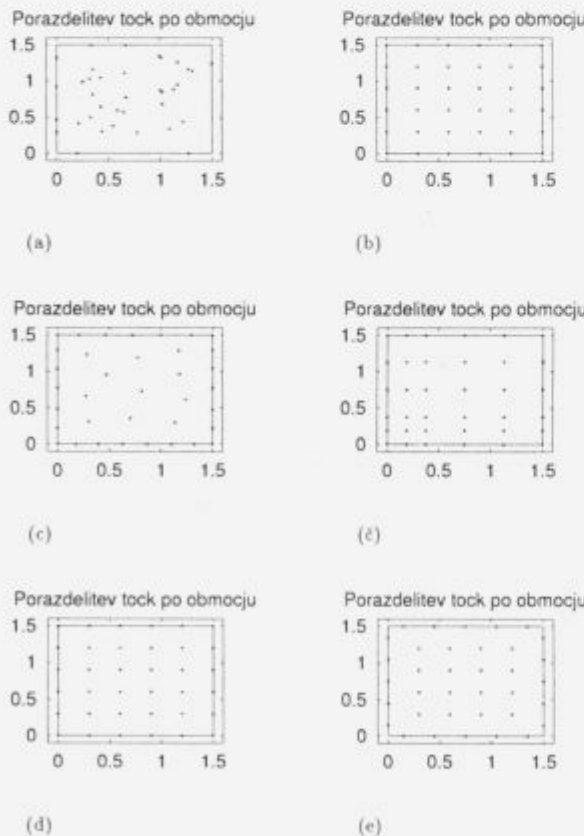
Z metodo konjugiranega gradienta smo se tej vrednosti pri poljubni začetni porazdelitvi m točk pri $m > 10$ približali, vendar je nismo dosegli, ker optimizacijski algoritem ni našel globalnega minimuma. Z metodo simuliranega ohlajanja smo se uspešneje približali globalnemu minimumu, kar kaže **slika 1**.

Generator mreže smo preskusili na modelu strjevanja neskončnega pravokotnega vogala. Model je bolj obširno opisan v ref. 1,2. Neskončno območje smo aproksimirali s končnim kvadratom s stranico, dolgo 1,5 enote. Ob začetnem času je vogal pri konstantni začetni temperaturi, višji od temperature tališča. Po začetnem času temperatura na robu območja skokovito pade na temperaturo, nižjo od evtektične, in vogal začne zmrzovati.



Slika 1: Primerjava dveh optimizacijskih metod za minimizacijo na enotskem kvadratu. Najprej so predstavljene vrednosti dveh stohastičnih porazdelitev točk, kot smo jih uporabili za začetni približek v optimizacijskem postopku. Nato so predstavljene minimalne vrednosti, dobljene z metodo konjugiranega gradienta, z metodo simuliranega ohlajanja in z enačbo (7). Slika kaže, da se pri številu mrežnih točk, enakemu kvadratu celega števila, s konjugiranim gradientom in simuliranim ohlajanjem dobro približamo teoretičnemu globalnemu minimumu ciljne funkcije

Figure 1: A comparison of two optimization methods for minimizing on a unit square. First, values were given for two stochastically distributed points which were used as starting points for an optimization algorithm. Then the minimal values given by the conjugated gradient method, the simulated annealing method and by equation (7) were added. The figure shows that if the number of grid points is equal to the square of an integer, the theoretical minimum value of the object function can be closely approximated with the conjugated gradient and simulated annealing methods



Slika 2: Primerjava porazdelitev mrežnih točk, kot jih da minimizacija prve (a), druge (c) in tretje (d) ciljne funkcije, z enakomerno (b), neenakomerno (č) in premaknjeno (e) mrežo

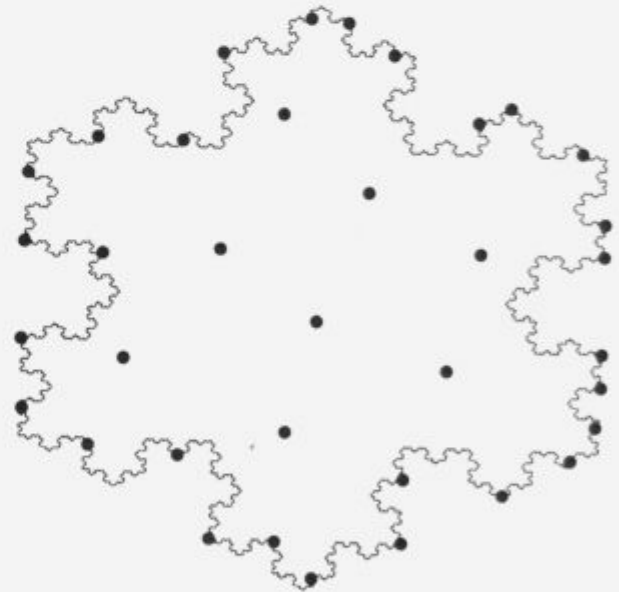
Figure 2: Comparison of grid point distribution given by the minimization of the first (a), second (c) and third (d) object function, with equidistant (b), non-equidistant (č) and displaced (e) grids

V delu² smo raziskovali, kako na temperaturno polje vpliva širina talilnega intervala in kako se vede numerična metoda pri različnih vrednostih Stefanovega števila in pri različnih diskretizacijah območja. Numerično izračunano temperaturno polje v mrežnih točkah smo primerjali s semianalitičnimi vrednostmi, dobljenimi s standardno referenčno metodo¹².

V pričujočem delu smo te raziskave nadaljevali s poudarkom na optimalni porazdelitvi danega števila mrežnih točk, tako da je napaka temperaturnega polja kar najmanjša. Podrobneje smo primerjali povprečno in maksimalno vrednost napake temperaturnega polja, dobljenega z novimi diskretizacijami območja, z napakami, izračunanimi z enakomerno, neenakomerno in premaknjeno diskretizacijo območja¹. Diskretizacije so shematično predstavljene na **sliki 2** z značilnimi mrežami, ki jih tvorimo s šestintridesetimi mrežnimi točkami.

Ugotovili smo, da je najmanj primerna stohastična mreža. Pri njej so napake temperaturnega polja povprečno za velikostni red večje od napak temperaturnega polja na mrežah, dobljenih z minimizacijo ostalih dveh ciljnih funkcij. Napake temperaturnega polja na mrežah, dobljenih z minimizacijo druge in tretje ciljne funkcije, so si po velikosti podobne. V izračunanih primerih se napake razlikujejo za največ 10 %, pri čemer so pri drugi ciljni funkciji vedno večje.

Če je število mrežnih točk kvadrat celega števila, smo z minimizacijo tretje ciljne funkcije dobili po kvadratu enako porazdeljene točke in dosegli enako napako, kot pri enakomerni mreži, cf.1, s čimer smo preverili uspešnost minimizacijskega postopka.



Slika 3: Območje v obliki fraktalne Kochove snežinke smo z minimizacijo druge ciljne funkcije diskretizirali s 36 točkami. Ni znano, ali obstaja za poljubno število mrežnih točk na tem območju ena sama porazdelitev točk, ki da globalni minimum druge oziroma tretje ciljne funkcije, vsekakor pa je v njegovi okolici veliko lokalnih minimumov, od katerih smo enega dosegli. S slike razberemo, da je notranjih točk 8 in robnih 28

Figure 3: Domain in the form of a fractal Koch snowflake which was discretized over 36 points with the second object function. It is not known whether there is a unique distribution for an arbitrary number of grid points which gives a global minimum value for the second or third object functions, however many local minima exist in their vicinity, which can be used to approximate the global minimum. The figure indicates 8 interior and 28 boundary points

6. Zaključek

Po dosedanjih preskusih ocenjujemo, da je predlagana optimizacijska tehnika s simuliranim ohlajanjem primerna in učinkovita metoda za generacijo optimalne diskretizacije poljubnega povezanega območja, na katerem rešujemo nelinearni problem s taljenjem in strjevanjem z metodo robnih elementov z dvojno recipročnostjo. Kot primer uspešne realizacije mreže naj navedemo diskretizacijo Kochove fraktalne snežinke na **sliki 3**.

Čeprav smo v dosednji raziskavi preskusili več minimizacijskih tehnik, je pri velikem številu mrežnih točk ($m > 10^4$) minimizacija še vedno dolgotrajna. Nadaljevanje raziskav bo zato kazalo predvsem v smer, kako pospešiti minimizacijo.

Zahvala

Predstavljena raziskava je del temeljnih raziskav pri projektu Dvofluidno modeliranje sistemov s trdno-kapljevinskimi faznimi prehodi. Avtorja se za podporo zahvaljujeta Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije in Mednarodnemu biroju Raziskovalnega centra Jülich, Nemčija.

Literatura

- ¹ Šarler, B., Košir, A., Kuhn, G.: Dual reciprocity boundary element method for Stefan problems, (v recenziji) *Int. J. Numer. Methods Eng.*
- ² Šarler, B., Košir, A.: Solution of melting and solidification problems by the dual reciprocity boundary element method, Lewis, R. W.: *Numerical Methods in Thermal Problems*, Pineridge Press, Swansea 1993, 139-150
- ³ Košir, A., Šarler, B.: Influence of mesh on dual reciprocity boundary element method for Stefan problems, *GAMM Abstracts* 1994
- ⁴ Knuth, D. E.: *Axioms and hulls*, Springer, Berlin 1992
- ⁵ Arvo, J.: *Graphics gems*, Academic Press, New York 1992
- ⁶ Harrington, S.: *Computer graphics*, McGraw-Hill, New York 1987
- ⁷ Fletcher, R., Powell, M. J. D.: A rapidly convergent method for minimization, *Comp. J.* 6, 1963, 163-168
- ⁸ Fletcher, R., Reeves, C. M.: Function minimization by conjugate gradients, *Comp. J.* 7, 1964, 149-154
- ⁹ Polak, E.: *Computational methods in optimization*, Academic Press, New York 1971
- ¹⁰ Shewchuk, J. R.: An introduction to the conjugate gradient method without the agonizing pain, *Carnegie Mellon University report* 1994
- ¹¹ Szu, H., Hartley, R.: Fast simulated annealing, *Phys. Lett. A* 122, 1987, 157-162
- ¹² Rathjen, K. A., Jiji, L. M.: Heat conduction with melting or freezing in a corner, *J. Heat Transfer* 93, 1971, 101-109

Vpliv postopka izdelave na mikrostrukturo predzlitine Al-Ti-B

The Influence of Manufacturing on the Microstructure of Al-Ti-B Alloy

Zupanič F.,¹ A. Križman, G. Lojen, T. Bončina, I. Anžel, Fakulteta za strojništvo Maribor
S. Spaić, FNT, Oddelek za Montanistiko, Ljubljana

Raziskovali smo vpliv zaporedja dodajanja soli KBF_4 in K_2TiF_6 na mikrostrukturo predzlitin AlTi5B1, ki smo jih izdelali z redukcijo titana in bora iz KBF_4 in K_2TiF_6 pri $750^\circ C$. Ugotovili smo, da so razlike predvsem v velikosti in porazdelitvi faze $(Al,Ti)B_2$, morfologija in velikost delcev faze Al_3Ti pa je v vseh predzlitinah podobna. Najugodnejši pogoji za nastanek faz nastopajo pri sočasnem dodajanju nadstehiometrične mešanice soli KBF_4 in K_2TiF_6 v raztaljeni aluminij.

Gljučne besede: predzlitina Al-Ti-B, mikrostruktura, izdelava

The influence of the sequence of salts addition on the microstructure of AlTi5B1 master alloys, which were produced by the reduction of Ti and B containing salts KBF_4 and K_2TiF_6 at $750^\circ C$, has been investigated. It has been found out that important differences exist between size and distribution of $(Al,Ti)B_2$ particles. The particles of Al_3Ti are similar in the size and the morphology in all master alloys. The best conditions for formation of phases exist, when an overstechiometric mixture of KBF_4 in K_2TiF_6 is simultaneously added to aluminium melt.

Key words: Al-Ti-B master alloy, microstructure, manufacturing

1. Uvod

Ob dodatku titana in bora, običajno v obliki predzlitine Al-Ti-B, se zmanjša velikost kristalnih zrn v večini aluminijevih zlitin¹. S tem se doseže izboljšanje mehanskih in nekaterih drugih lastnosti. Podrobnosti o izdelavi predzlitin Al-Ti-B niso znane, nekaj podatkov lahko dobimo iz strokovne literature in patentov^{2,3}. Proizvajalci izdelujejo zlitino Al-Ti-B z redukcijo titana in bora s tekočim aluminijem iz soli K_2TiF_6 in KBF_4 . Pri redukciji nastanejo kot stranski produkt aluminijevi fluorati, ki predstavljajo obremenitev za okolje. Možno alternativo temu izdelavnemu postopku predstavlja izdelava zlitine Al-Ti-B v modificirani elektrolizni celici za pridobivanje aluminija, vendar se zaenkrat ta postopek še ne uporablja v industrijski proizvodnji⁴.

V delu smo raziskali vpliv zaporedja dodajanja soli K_2TiF_6 , ter KBF_4 in časa zadrževanja zlitine v tekočem stanju na mikrostrukturo modifikacijske zlitine AlTi5B1. Predvsem smo raziskovali procese, ki vplivajo na nastanek, velikost in porazdelitev faz Al_3Ti in $(Ti,Al)B_2$. Praktična uporabnost izdelavnega postopka je omejena predvsem zaradi visokih cen fluoridov in delno zaradi slabega izkoristka bora.

2. Eksperimentalno delo

Zlitine Al-Ti-B smo izdelali z alumotermično redukcijo soli K_2TiF_6 in KBF_4 pri temperaturi $750^\circ C$. Taline med redukcijo nismo mešali. Količina dodanih soli je ustrezala 5 % Ti in 1 % B v zlitini. Pri preizkusih smo spreminjali zaporedje dodajanja soli. V posameznih preizkusih smo odvezemali vzorce v časovnem zaporedju 5, 15, 30, 60 in 120 minut. Po stodvajsetih minutah smo s površine taline odstranili zreagirano sol. Talino smo zadrževali še nadaljnjih 35 minut pri $750^\circ C$ in jo odlili v grafitno kokilo $\varnothing 30 \times 50$ mm.

Izdelane zlitine smo metalografsko preiskali ter jih uporabili za preverjanje učinkovitosti zmanjševanja kristalnih zrn. Vzorce smo pripravili z običajnimi postopki metalografske analize ter jih opazovali na svetlobnem mikroskopu Neophot 21 in v rastrovskem elektronskem mikroskopu (REM) JEOL JSM 840A v kombinaciji z EDS analizatorjem Link Analytical.

3. Rezultati in diskusija

Pri opisu procesov med redukcijo titana in bora iz soli KBF_4 in K_2TiF_6 lahko celoten sistem razdelimo v tri plasti. V vrhni plasti je raztopina fluoridnih soli. V sredi je reakcijska plast, to je aluminijeva talina, ki je obogatena s titanom in borom. V njej

¹ mag. Franc ZUPANIČ, dipl. inž. met.
Fakulteta za strojništvo
Smetanova 17, 62000 Maribor

nastajajo delci Al_3Ti ter $(Ti,Al)B_2$. Na dnu je aluminijeva talina, ki se sčasoma bogati z zlitinskima elementoma borom in titanom, v njo se usedajo nastali delci.

Na stični površini raztaljene soli/reakcijska plast poteka redukcija:



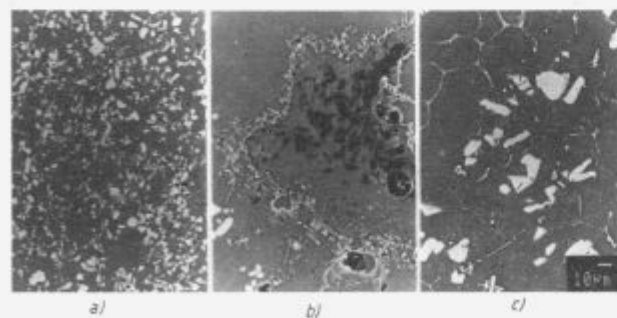
Ob redukciji titana (bora) narašča koncentracija titana (bora) v reakcijski plasti do meje topnosti, ki je podana z ustreznimi faznimi diagrami Al-B, Al-Ti in Al-Ti-B. Potem ko njuna koncentracija preseže mejo topnosti, nastanejo termodinamski pogoji za potek naslednjih reakcij:



Reakcije 1 do 6 so močno eksotermne, zato temperatura v reakcijski plasti naraste na 900-1200°C, čeprav je temperatura osnovne taline le 750°C⁵. Vrste in količine faz, ki se tvorijo v reakcijski plasti, so odvisne od dejanske koncentracije titana in bora v njej ter od temperature reakcijske plasti. Koncentraciji titana in bora ter temperatura reakcijske plasti so odvisne od zaporedja in dinamike dodajanja soli, začetne temperature taline, prisilne konvekcije v talini itd., ki vplivajo na kinetiko reakcij 1-6.

3.1 Dodatek celotne količine K_2TiF_6 pred dodatkom KBF_4

Najprej se reducira titan in nastajajo delci Al_3Ti . Pet minut po začetku dodajanja je v talini veliko enakomerno porazdeljenih delcev Al_3Ti . Delci so v glavnem manjši od 4 μm , redki pa dosežejo velikost 10 μm (sl. 1 a). Po dodatku KBF_4 se prične reducirati še bor. Reakcijska plast se obogati z borom. Med reakcijsko plastjo in s titanom bogato talino nastane trdna in homogena plast $(Ti,Al)B_2$, ki oteži nadaljnjo reakcijo (sl. 1 b). Hitrost nastajanja $(Ti,Al)B_2$ je omejena s hitrostjo difuzije titana in bora skozi že nastalo plast. Naravna konvekcija v talini delno razbije celotno plast na manjša področja, ki pa so vsa obdana z lupino $(Ti,Al)B_2$. Znotraj lupine je koncentracija bora nad topnostjo pri 750°C. Zato znotraj lupine primarno kristalizira faza AlB_2 (črna faza). Podobno mikrostrukturo so dosegli tudi Abdel-Hamid in sodelavci⁶, ki so mešali predzlitini Al-Ti in Al-B.



Slika 1: Mikrostruktura zlitine Al-Ti-B po dodatku celotne količine K_2TiF_6 pred dodatku KBF_4 : a) 5 minut, b) 15 minut, c) 155 minut po začetku dodajanja soli (REM)

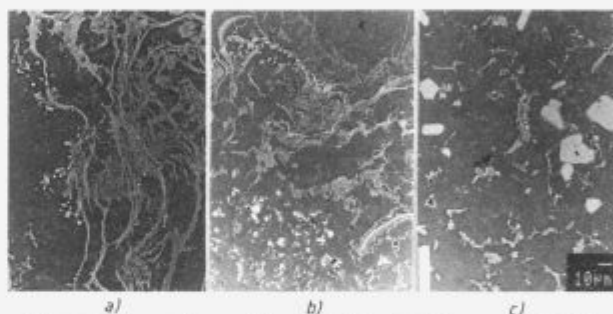
Figure 1: Microstructure of the Al-Ti-B alloy after addition of K_2TiF_6 before KBF_4 : a) 5 min, b) 15 min, c) 155 min after the beginning of salts addition

Nehomogenosti, ki nastanejo v začetni stopnji izdelave te zlitine, ne izginejo tudi po dolgotrajnem zadrževanju zlitine v tekočem stanju.

V preostali talini je precej manj faze $(Ti,Al)B_2$, velikost delcev Al_3Ti , ki rastejo po mehanizmu Ostwaldovega zorenja in s koalescenco (združevanjem), narašča s časom zadrževanja v talini (sl. 1 c).

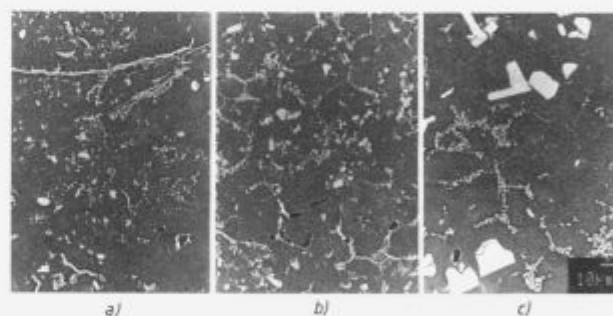
3.2 Dodatek KBF_4 in K_2TiF_6 ($Ti:B = 1:1:1$), nato preostali K_2TiF_6

Ob dodajanju mešanice KBF_4 in K_2TiF_6 je razmerje med titanom in borom podstehiometrično, zato nastaja le faza $(Ti,Al)B_2$. Le-ta raste v plasteh, pri čemer je smer $[0001]$ vzporedna z mejo sol/reakcijska plast (sl. 2 a). Ob dodatku preostale soli K_2TiF_6 se tvorijo tudi delci Al_3Ti (sl. 2 b), ki pri nadaljnjem zadrževanju zlitine v tekočem stanju rastejo, medtem ko se plasti $(Ti,Al)B_2$ le počasi razkrajajo (sl. 2 c).



Slika 2: Mikrostruktura zlitine Al-Ti-B po dodatku zmesi K_2TiF_6 in KBF_4 ($Ti:B = 1:1:1$) pred dodatkom preostale soli K_2TiF_6 : a) 5 minut, b) 15 minut, c) 155 minut po začetku dodajanja soli (REM)

Figure 2: Microstructure of the Al-Ti-B alloy after the addition of salts mixture K_2TiF_6 and KBF_4 ($Ti:B = 1:1:1$) before the remaining K_2TiF_6 : a) 5 min, b) 15 min, c) 155 min after the beginning of salts addition

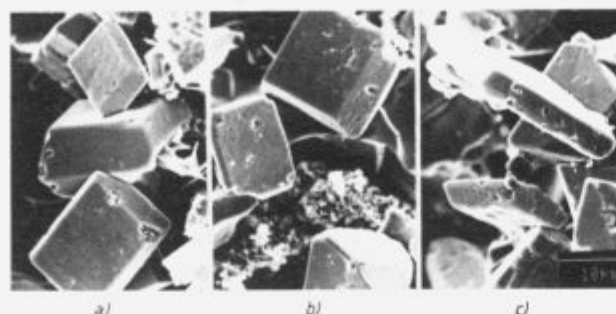


Slika 3: Mikrostruktura zlitine Al-Ti-B po sočasnem dodatku celotne količine K_2TiF_6 in KBF_4 ($Ti:B = 5:1$): a) 5 minut, b) 15 minut, c) 155 minut po začetku dodajanja soli (REM)

Figure 3: Microstructure of the Al-Ti-B alloy after the simultaneous addition of the mixture of K_2TiF_6 and KBF_4 ($Ti:B = 5:1$): a) 5 min, b) 15 min, c) 155 min after the beginning of salts addition

3.3 Dodatek mešanice KBF_4 in K_2TiF_6 ($Ti:B = 5:1$)

Ob tem dodatku sočasno nastajajo delci Al_3Ti in $(Ti,Al)B_2$. Presežek titana v reakcijski coni preprečuje nastanek trdnih plasti $(Ti,Al)B_2$ (sl. 3 a). Po petnajstih minutah (sl. 3 b) se poveča delež faze Al_3Ti , prav tako pa tudi njihova velikost. Pri nadaljnjem zadrževanju zlitine v tekočem stanju se velikost delcev Al_3Ti še naprej povečuje, medtem ko plasti $(Ti,Al)B_2$ skoraj popolnoma razpadejo na posamezne delce, ki so veliki ~1 μm .



Slika 4: Morfologija delcev Al_3Ti v izdelanih zlitinah $AlTi_5B_1$ po 155 minutah zadržanja v tekočem stanju a) dodatek celotne količine K_2TiF_6 pred dodatkom KBF_4 , b) dodatek $K_2TiF_6 + KBF_4$ ($Ti:B = 1,1:1$) pred dodatkom preostalega K_2TiF_6 , c) sočasen dodatek $K_2TiF_6 + KBF_4$ ($Ti:B = 5:1$) (REM, globoko jedkanje)

Figure 4: Morphology of Al_3Ti -particles in $AlTi_5B_1$ -alloys after 155 minutes holding time: a) addition of the total amount of K_2TiF_6 , then KBF_4 , b) addition of $K_2TiF_6 + KBF_4$ ($Ti:B = 1,1:1$), then of the remaining K_2TiF_6 , c) simultaneous addition of $K_2TiF_6 + KBF_4$ ($Ti:B = 5:1$) (REM, deep etching)

Velikost in oblika delcev Al_3Ti je v vseh zlitinah podobna (sl. 4). Delci Al_3Ti so fasetirani, obdani z ravninami (110) in (001). V zlitini, kjer smo sočasno dodali obe soli, so delci Al_3Ti bolj ploščati. Izdelane zlitine $AlTi_5B_1$ se najbolj razlikujejo v velikosti in obliki delcev $(Ti, Al)B_2$. Razlike izvirajo iz neenakih pogojev za nastanek delcev $(Ti, Al)B_2$ v reakcijski plasti, ki jih povzroči različno zaporedje dodajanja soli. Najugodnejša porazdelitev in velikost delcev $(Ti, Al)B_2$ nastane ob sočasnem dodajanju soli KBF_4 in K_2TiF_6 ($Ti:B = 5:1$), v ostalih primerih pa je faza $(Ti, Al)B_2$ groba.

3.4 Preizkus učinkovitosti izdelanih predzlitin

Rezultati preizkusov so podani v tabeli 1. Iz njih je razvidno, da so velikosti kristalnih zrn, ki jih dosežemo ob dodatku lastnih predzlitin, podobne velikostim kristalnih zrn ob dodatku komercialne predzlitine.

Tabela 1: Velikosti kristalnih zrn po dodatku 0.1 % $AlTi_5B_1$ zlitini Al-Cu-Pb-Bi pri 800°C. Kontaktni čas 10 minut

predzlitina	komercialna	ČET	PET	SOB
čas zadrževanja (min)		15 155	15 155	15 155
velikost zrn (μm)	180	195 248	200 190	550 200

4. Zaključki

Pri raziskavi zaporedja dodajanja soli KBF_4 ter K_2TiF_6 in časa zadrževanja zlitine v tekočem stanju na mikrostrukturo zlitine $AlTi_5B_1$ smo ugotovili, da ima zaporedje dodajanja soli največji vpliv na velikost in porazdelitev delcev faze $(Ti, Al)B_2$. Najbolj drobni in enakomerno porazdeljeni delci $(Ti, Al)B_2$ nastanejo ob sočasnem dodajanju soli KBF_4 in K_2TiF_6 , pri razmerju $Ti : B = 5 : 1$. V ostalih primerih nastanejo velike in trdne plasti $(Ti, Al)B_2$, ki se ne razkrojijo tudi po daljšem zadrževanju zlitine v tekočem stanju. Morfologija faze Al_3Ti je v vseh primerih podobna, velikost delcev Al_3Ti pa narašča med zadrževanjem zlitine v tekočem stanju.

Učinkovitost lastnih predzlitin Al-Ti-B izdelanih na zgoraj opisane načine se praktično ne razlikuje od učinkovitosti referenčne modifikacijske zlitine $AlTi_5B_1$ firme Kawecki Billiton.

5. Literatura

- D. G. McCartney: Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants, *International Materials Review*, 34, 1989, 247-250
- M. S. Lee, B. S. Terry: Effects of processing parameters on aluminium morphology in aluminium grain refining master alloys, *Materials Science and Technology*, 7, 1991, 608-612
- M. M. Guzowski, D. A. Sentner, G. K. Sigworth: UK Patent Application GB, 2 162 540 A, 1986
- K. Grjotheim, H. Kwande, Y. Yue: Preparation of aluminium master alloys by electrolysis in molten cryolite, *Aluminium*, 66, 1990, 560-564
- M. Vader, J. Noordegraaf: The new approach to grain refining, *Light metals*, 1988, 937-941
- A. Abdel-Hamid, F. Durand, S. Hamar-Thibault: Nature and morphology des cristaux en Ti en B dans les alliages Al-Ti-B riches en Al, *Journal of Crystal Growth*, 66, 1984, 195-204

Mikrostruktura hitro strjenih trakov zlitine Cu - Zr

Microstructure of Rapidly Solidified Ribbons of Cu - Zr Alloy

Anžel I.,¹ A. Križman, T. Bončina, F. Zupanič, G. Lojen, Tehniška fakulteta Maribor
L. Kosec, FNT-Montanistika, oddelek za metalurgijo in materiale Ljubljana
B. Šuštaršič, IMT Ljubljana

Hitro strjene trakove zlitin Cu - 0,5%Zr in Cu - 1%Zr smo izdelali s postopkom litja taline na hitro se vrteči boben pri različnih procesnih parametrih. Mikrostrukturo trakov smo raziskali v odvisnosti od debeline oziroma povprečne ohlajevalne hitrosti in od sestave zlitin. V prečnem prerezu je mikrostruktura tankih trakov (50-55µm) sestavljena iz cone transkristalnih zrn, ki sega do zgornje proste površine in v kateri ločimo tri področja z različno substrukturno: področje brez mikrosegregacij, področje trakaste substrukture in področje s celično/dendritno substrukturno. Trakovi z debelino 85-90µm vsebujejo v prečnem prerezu poleg transkristalne cone še cono globularnih zrn z dendritno morfologijo. Velikost posamezne cone ter substrukturnih področij znotraj transkristalne cone je pri isti debelini trakov odvisna od kemijske sestave zlitin.

Ključne besede: Cu - Zr zlitina, hitro strjevanje, trakovi, mikrostruktura

Rapidly-quenched Cu - 0,5%Zr and Cu - 1%Zr alloys have been prepared by melt-spinnig process with different wheel velocities and different nozzle diameter. The microstructure was examined as a function of ribbon thickness (average cooling rate) and alloy content. In the transverse cross-sections the microstructure of thin ribbons (50-55µm) consists of columnar grains, extending up to the free surface, with three different substructural regions: microsegregation free, banded and Cellular/dendritic. The structure of thicker ribbons (85-90µm) consists of columnar grains growing from the wheel surface and equiaxed dendritic crystals extending to the free surface. Relative thickness of zones and substructural regions in columnar zone depend on the alloy composition at the same ribbon thickness.

Key words: Cu - Zr alloy, rapid solidification, ribbons, microstructure

1. Uvod

Baker ima zelo dobro električno in toplotno prevodnost, vendar pa se zaradi nizkih mehanskih lastnosti le redko uporablja kot čista kovina. Izboljšanje teh lastnosti lahko dosežemo z različnimi načini utrjanja, ki pa v večini primerov znižujejo električno in toplotno prevodnost. Izjema je disperzijsko utrjanje, kjer ob precejšnjem izboljšanju mehanskih lastnosti ter povečani visokotemperaturni stabilnosti mikrostrukture ne pride do poslabšanja prevodnosti. Znano je, da so lastnosti tako utrjenih kovin odvisne predvsem od velikosti, porazdelitve in stabilnosti delcev dispergirane faze^{1,3}. Pri tem predstavlja hitro strjevanje, s katerim lahko povečamo topnost legirnih elementov in zmanjšamo velikost mikrosegregacij, obetaven postopek za doseganje drobne disperzije visokotemperaturno stabilnih delcev^{2,5}.

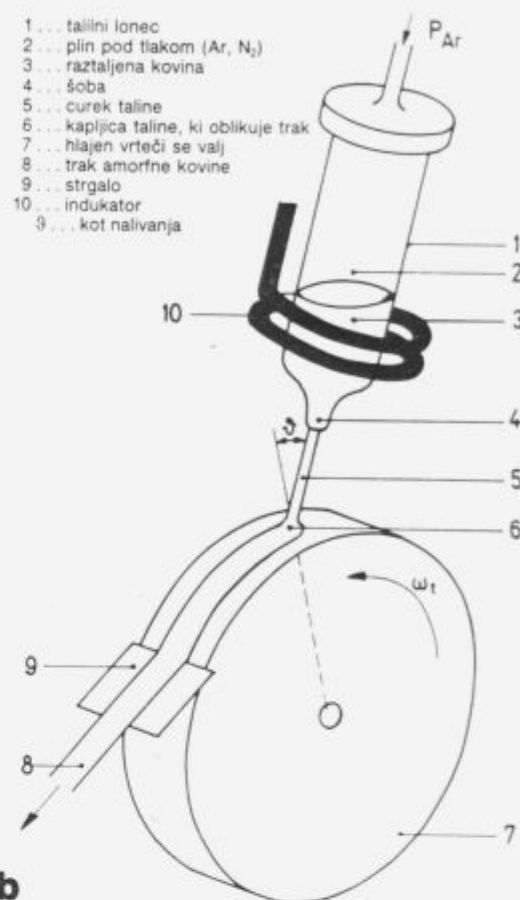
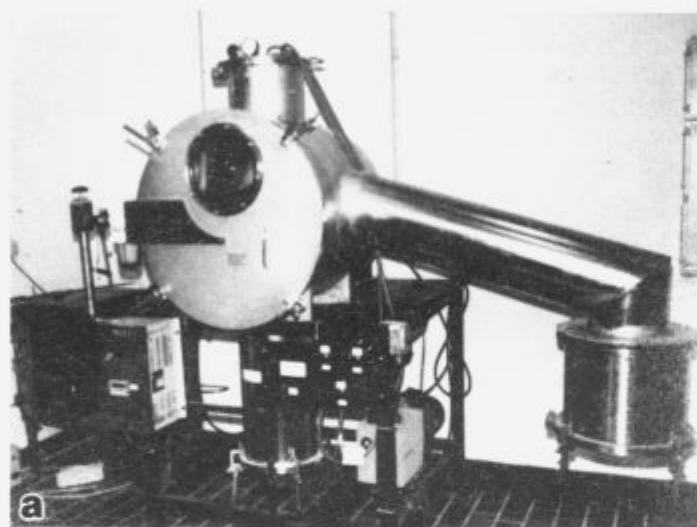
Izmed številnih postopkov hitrega strjevanja sta komercialno uporabna predvsem dva, ki temeljita na izdelavi prahov in

tankih trakov⁶. Pri postopku izdelave tankih trakov, kjer brizgamo talino na vrteči se valj, lahko s spreminjanjem procesnih parametrov močno vplivamo na obliko in debelino trakov, ter s tem na hitrost ohlajanja in doseženo mikrostrukturo. S spreminjanjem obodne hitrosti valja ter dimenzije izlivne odprtine, smo raziskali vpliv debeline trakov, oziroma ohlajevalne hitrosti na mikrostrukturo hitro strjenih trakov zlitine Cu - 0,5%Zr in Cu - 1%Zr.

2. Eksperimentalno delo

V raziskavah uporabljeni bakrovi zlitini z 0,5 oziroma 1,0%Zr smo izdelali v vakuumski indukcijski talilni peči firme Leybold Heraeus IS 1,5 in jih ulili v palice premera 40 mm. Za izdelavo zlitin smo uporabili elektrolizni baker ter predzlitino Cu-Zr (50% Zr). Kemično sestavo izdelanih zlitin smo kontrolirali s pomočjo klasične kemijske analize. Hitro strjene trakove smo iz pripravljenih zlitin izdelali na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije na napravi Melt Spinner M-10 (slika 1) 350 gramske zatehte zlitin smo indukcijsko stalili v grafitnem

¹ mag. Ivan ANŽEL, dipl. ing. met.
Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru
Smetanova ul. 17, 62000 Maribor



Slika 1: Naprava za hitro strjevanje - Melt Spinner M10 (a); in shematičen prikaz izdelave hitro strjenih trakov (b)
Figure 1: Device for rapid solidification - Melt Spinner M10 (a); and schematic presentation of ribbons processing.

talilnem loncu z notranjim premerom 48 mm v argonovi atmosferi. S kontroliranim nadtlakom argona 0,2-0,3 bara v talilnem loncu smo omogočili stacionaren tok taline skozi izlivno odprtino, ter tako izdelali kontinuirne-neprekinjene hitro strjene trakove. S spreminjanjem obodne hitrosti valja ter dimenzije izlivne odprtine smo spreminjali debelino trakov ter tako dosegli različne povprečne hitrosti ohlajanja.

Mikrostrukturne raziskave hitro strjenih trakov smo opravili na prečnem in vzdolžnem prerezu metalografsko pripravljenih vzorcev z elektronsko mikroskopijo (SEM) ter EDX analizo.

3. Rezultati in diskusija

Pri hitrem strjevanju trakov smo od procesnih parametrov spreminjali obodno hitrost valja in dimenzijo izlivne odprtine. Pregled pogojev pri preizkusih ter dosežene dimenzije trakov so podane v tabeli 1.

Tabela 1: Pogoji preizkusov hitrega strjevanja zlitin Cu-Zr

ZLITINA	Proc. parametri		Povp. dimenzije trakov	
	Ob. hitrost	Dim. izl. od.	Debelina-d	Širina-W
Cu-0,5Zr	18 m/s	□ 5x0,8 mm	90 μm	3 mm
Cu-0,5Zr	23 m/s	∅ 0,8 mm	55 μm	2 mm
Cu-1,0Zr	18 m/s	□ 5x0,8 mm	85 μm	2,5 mm
Cu-1,0Zr	23 m/s	∅ 0,8 mm	50 μm	1,5 mm

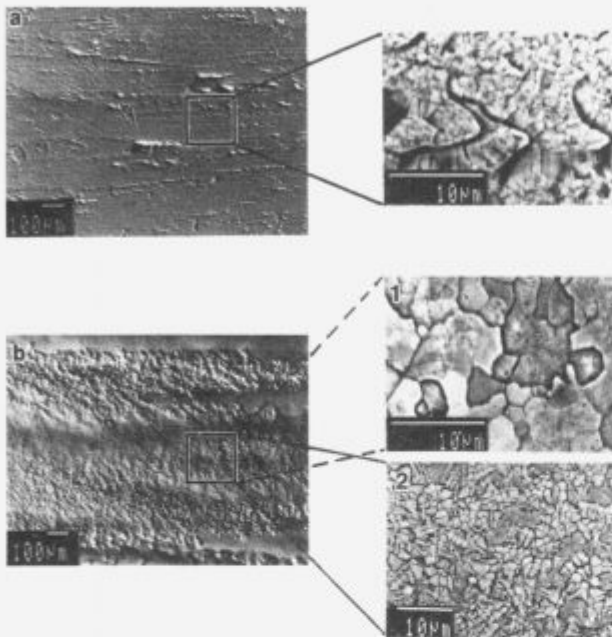
Na osnovi znanih vrednosti za hitrost ohlajanja Cu zlitin v odvisnosti od debeline trakov, ki so v literaturi podani kot rezultat teoretičnih izračunov in eksperimentalnih meritev^{6,7}, smo ocenili, da je bila pri trakovih debeline 85-90 μm dosežena povprečna hitrost ohlajanja 10⁵ K/s, pri trakovih debeline 50-55 μm pa je bila hitrost ohlajanja nad 10⁶ K/s.

Na topološki sliki spodnje kontaktne površine trakov (slika 2) opazimo majhne votlinice oziroma zračne žepke, ki so nastali zaradi prisotnosti plinskih mehurčkov v livni peti. Na mikroskopskem posnetku so pri vseh trakovih na spodnji površini (površina je bila pred opazovanjem očiščena v alkoholu) vidna zelo drobna kristalna zrna velikosti 0,4-1,0 μm, ki so pri strjevanju heterogeno nukleirala na površini hitro se vrtečega valja. Na zgornji prosti površini je mikrostruktura hitro strjenih trakov močno odvisna od dosežene debeline pri hitrem strjevanju. Medtem, ko so pri tankih trakovih na zgornji prosti površini vidna zrna s celično substrukuro, je mikrostruktura debelih trakov popolnoma dendritna z lepo vidnimi sekundarnimi dendritnimi vejami (slika 2 b).

Mikrostruktura tankih trakov (50- 55 μm) je pri obeh zlitinskih sestavah v prečnem prerezu sestavljena iz cone transkristalnih zrn, ki sega do zgornje proste površine in v kateri ločimo tri mikrostrukturalna področja z različno substrukuro: področje brez mikrosegregacij, področje trakaste substrukture in področje s celično/dendritno substrukuro. Hitro strjeni trakovi z debelino

85-90 μm vsebujejo pri obeh zlitinah poleg transkristalne cone še cono globularnih zrn z dendritno morfologijo (slika 3).

S spremembo kemijske sestave se pri isti debelini trakov spremeni velikost posamezne cone in substrukturalnih področij



Slika 2: Topološka slika in mikrostruktura na površini hitro strjenih trakov: a) spodnja površina traku - v stiku s podlago; b) zgornja, prosta površina traku izpostavljena argonovi atmosferi, ter mikrostruktura pri (1) tankih (50 mm) in (2) debelih (90 mm) trakovih

Figure 2: Topography and microstructure on surface of rapidly solidified ribbons: a) the substrate side surface; b) the free (top) surface; (1) thin (50 mm) ribbons; (2) thick (90 mm) ribbons

znotraj transkristalne cone. Pri tankih trakovih, kjer imamo pri zlitinah obeh sestav po celotnem preseku samo transkristalno cono, se s povečanjem koncentracije Zr v zlitini velikost področja brez mikrosegregacij in področja trakaste substrukture zmanjša, medtem ko se velikost področja s celično/dendritno substrukuro bistveno ne spremeni. Pri debelih trakovih se s spremembo koncentracije legirne komponente spremeni predvsem velikost cone globularnih zrn. S povečanjem koncentracije legirnega elementa se velikost te cone poveča.

Tabela 2: Vpliv kemijske sestave na velikost con in mikrostrukturalnih področij v transkristalni coni

Zlitina	Povp. deb. trakov	Povp. velikost con		Povp. velikost področij v trans. coni		
		Transkristalna	Globularna	Podr. A	Podr. B	Podr. C
Cu-0,5Zr	90 μm	42 μm	40 μm	12 μm	13 μm	17 μm
Cu-0,5Zr	55 μm	55 μm	/	12 μm	13 μm	35 μm
Cu-1,0Zr	85 μm	33 μm	55 μm	9 μm	10 μm	14 μm
Cu-1,0Zr	50 μm	50 μm	/	9 μm	8 μm	34 μm

Podr.A - področje brez mikrosegregacij

Podr.B - področje trakaste strukture

Podr.C - področje s celično/dendritno substrukuro

V spodnjem začetnem delu prečnega prereza je mikrostruktura sestavljena iz drobnih transkristalnih zrn brez mikrosegregacij. Zrna, ki so na samem spodnjem robu velika med 0,4-1,0 μm dosežejo pri nadaljni rasti povprečno velikost 2 μm . Zaradi močnega usmerjenega odvoda toplote so zrna pri strje-

vanju rastla skoraj pravokotno na površino valja. Z opazovanjem na SEM nismo odkrili izločkov bogatih na legirni komponenti. Predvidevamo, da je strjevanje v tem mikrostrukturnem področju potekalo s hitrostjo strjevalne fronte, pri kateri je bila hitrost strjevalne fronte večja od mejne hitrosti absolutne stabilnosti (V_m), pri kateri imamo strjevanje brez mikrosegregacij z ravno morfologijo strjevalne fronte.

Zaradi znižanja temperaturnega gradienta pade na določeni oddaljenosti od spodnjega roba traku hitrost strjevalne fronte pod mejno hitrost absolutne stabilnosti, kar povzroči pojav trakaste substrukture. Ta substruktura je značilna za zlitine s celično/dendritnim in eutektičnim strjevanjem⁶. V mikrostrukтури se pojavi pri prehodu ravne morfologije strjevalne fronte v celično/dendritno in je posledica cikličnega nihanja hitrosti strjevalne fronte, ki želi tako izenačiti hitrost svojega gibanja s hitrostjo potovanja temperaturne izoterme. Trakasta substruktura je sestavljena iz svetlih in temnih pasov, ki se periodično ponavljajo in ležijo pravokotno na smer gibanja strjevalne fronte. Svetli pasovi predstavljajo strjevanje z ravno strjevalno fronto, temni pasovi pa so področje celičnega strjevanja. V področju trakaste substrukture smo opazili delce obogatene z Zr, ki so znotraj substrukture neenakomerno porazdeljeni. Takšna neenakomerna porazdelitev delcev bogatih na legirnem elementu je verjetno posledica nihanja hitrosti strjevalne fronte oziroma neenakomernega ujetja topljenca v svetlem in temnem pasu, vendar pa bi šele raziskave s TEM lahko dale točnejši odgovor. Opazovanje mikrostrukture tega področja v ravnini, ki je vzporedna spodnji površini traku, odkrije spiralno morfologijo te strukture (slika 4). Takšen tip strukture se pojavlja tudi pri stopničasti rasti monokristalov z mehanizmom vijačne dislokacije.

Z zmanjšanjem hitrosti gibanja strjevalne fronte pod mejno hitrost V_m , pri kateri še lahko pride do cikličnega nihanja hitrosti strjevalne fronte, preide trakasta struktura v celično, ki raste znotraj grobih transkristalnih zrn vzporedno odvodu toplote. EDX linijska analiza po preseku celic kaže na povečano koncentracijo legirnega elementa na mejah celic. Celice so v spodnjem začetnem delu tega področja velike 0,4 μm (pri vseh trakovih neodvisno od debeline), v zgornjem delu pa dosežejo pri tankih trakovih velikost 1 μm .

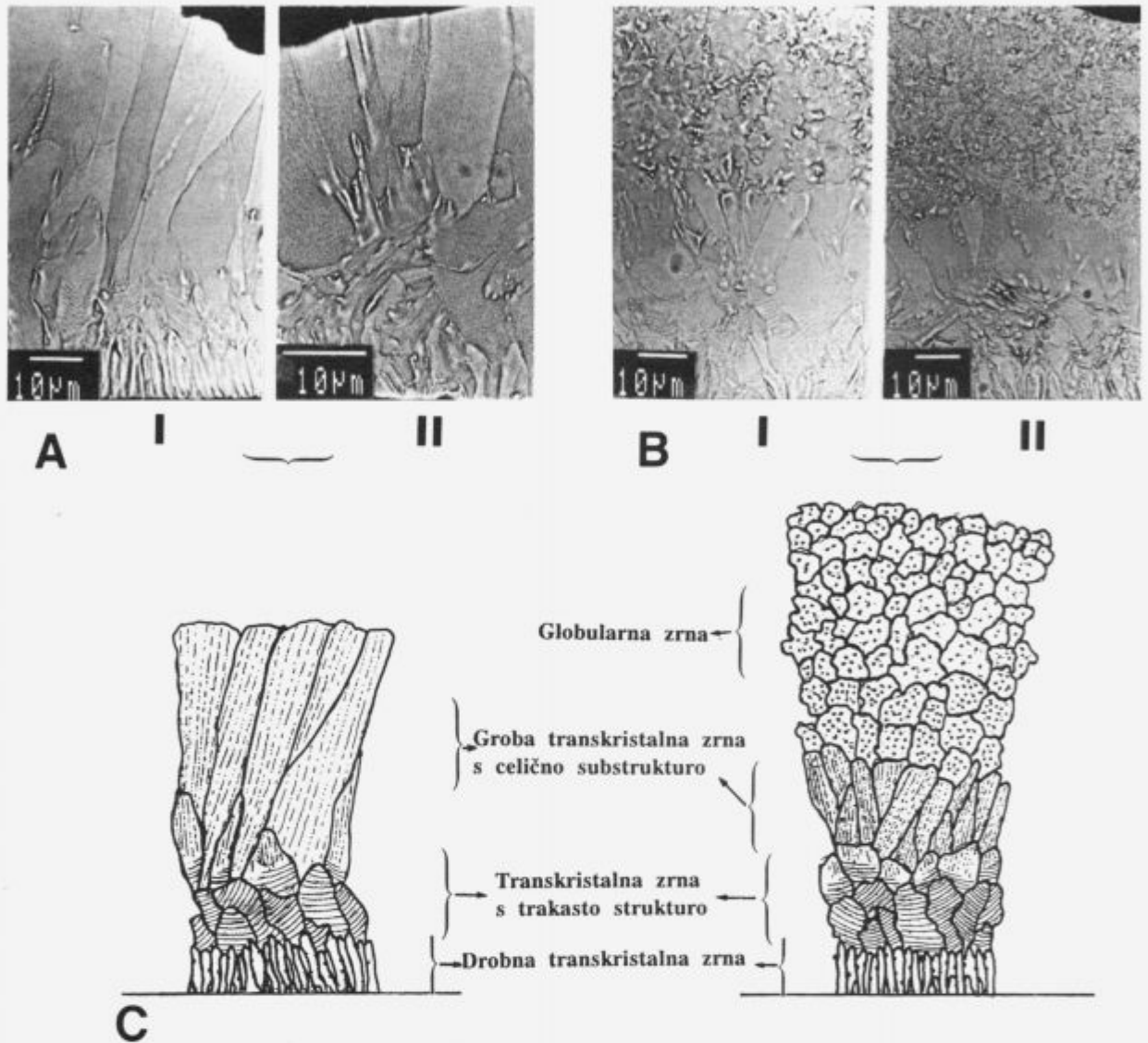
Medtem, ko je pri tankih trakovih področje s celično/dendritno substrukuro veliko 30-35 μm , se pri debelejših trakovih zaradi hitrejšega znižanja temperaturnega gradienta in ustreznega zmanjšanja hitrosti strjevalne fronte, velikost tega področja razpolovi na 15-18 μm , cona transkristalnih zrn pa preide v globularna z dendritno morfologijo rasti in finimi precipitati znotraj zrn. Gostota precipitativ je v začetnem delu globularne cone nekoliko večja, s približevanjem k zgornji prosti površini pa se zmanjšuje na račun povečane koncentracije delcev, bogatih na legirnem elementu v meddendritnem prostoru.

4. Sklepi

Raziskali smo mikrostrukturo hitro strjenih trakov binarne zlitine Cu - Zr v odvisnosti od dosežene debeline oz. povprečne ohlajevalne hitrosti in od sestave zlitin.

Pri dovolj veliki ohlajevalni hitrosti (10⁶ K/s) se mikrostruktura hitro strjenih trakov pri obeh sestavih (0,5 in 1 mas.% Zr) sestoji v prečnem prerezu le iz cone transkristalnih zrn. V tej coni ločimo tri področja z različno substrukuro: področje brez mikrosegregacij, področje trakaste substrukture in področje z celično/dendritno substrukuro.

Pri manjših ohlajevalnih hitrostih se velikost transkristalne cone zmanjša, pojavi pa se cona globularnih zrn.



Slika 3: Mikrostrukture hitro strjenih trakov zlitin Cu-Zr v prečnem prerezu; A) tanki trakovi - 50 mm; B) debeli trakovi - 90 mm; 1) Cu - 0,5%Zr; 2) Cu-1%Zr; C) Shematičen prikaz morfologije mikrostrukture v prečnem prerezu;
Figure 3: Microstructure of cross-sections of rapidly solidified ribbons of Cu - Zr alloy; A) thin ribbons - 50 mm; B) thick ribbons - 90 mm; 1) Cu - 0,5%Zr; 2) Cu-1%Zr; C) Schematic representation of cross-section morphology of the microstructure

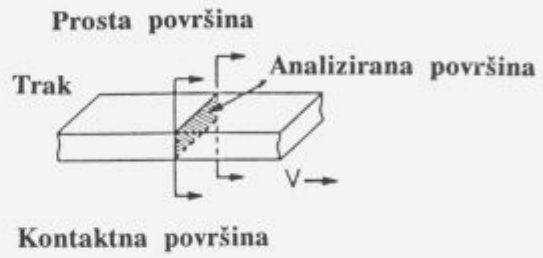
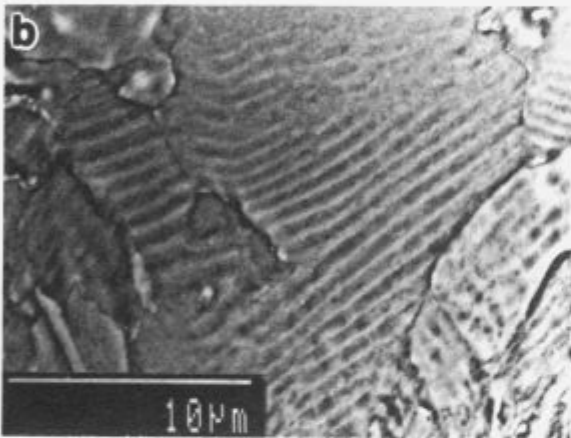
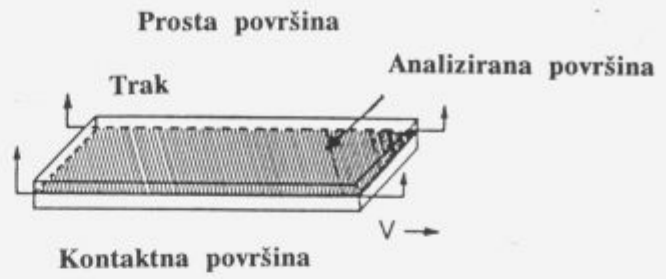
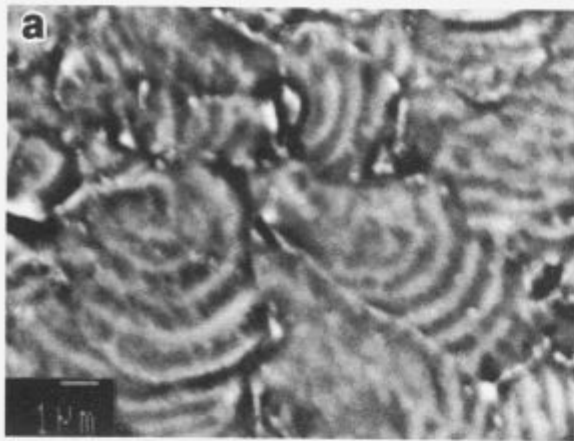
S spremembo kemijske sestave se pri isti debelini trakov spremeni velikost posamezne cone in substukturnih področij znotraj transkristalne cone.

Tako kot je za zlitinske sisteme z majhno topnostjo in velikim temperaturnim področjem strjevanja značilno, lahko pri zlitini Cu - Zr s hitrim strjevanjem s hitrostjo ohlajanja nad 10^6 K/s zmanjšamo mikrosegregiranost in dosežemo po celotnem preseku drobno disperzijo delcev intermetalne spojine.

Ker je področje brez mikrosegregacij in s tem doseženo popolno prenasičenje trdne raztopine tudi pri zlitini z 0,5 mas.% Zr, veliko le nekaj nad 10 mm, lahko zaključimo, da dosežemo takšno mikrostrukturo po celotnem preseku tudi pri majhnih dodatkih Zr le pri zelo velikih ohlajevalnih hitrostih oziroma debelini trakov pod 20 mm.

5. Literatura

- ¹ J. R. Groza, J. C. Gibeling: Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper; *Mater. Sci. Eng.*, A 171, 1993, 115-125
- ² J. R. Groza: Heat-resistant dispersion-strengthened copper alloys; *Journal of Mater. Eng. and Performance*, 1, 1992, 113-121
- ³ D. M. RChle: Zum technischen Stand der Dispersionshdtung - Teil I, II, III; *Metall*, 1985, Heft 4, 6, 8
- ⁴ D. G. Morris, M. A. Morris, J. C. Joye: High strength Cu-Zr alloys prepared by rapid solidification techniques; *Mater. Sci. Eng.*, A 158, 1992, 111-117
- ⁵ M. J. Tenwick, H. A. Davies: Enhanced strength in high conductivity Cu alloys; *Mater. Sci. Eng.*, A 98, 1988, 543-546
- ⁶ T. R. Anantharaman, C. Surynarayana: *Rapidly Solidified Metals*; Trans Tech Publications, Switzerland-Germany-UK-USA, 1987
- ⁷ X. Zhang, A. Atrens: Rapid solidification characteristics in melt spinning; *Mater. Sci. Eng.*, A 159, 1992, 243-251
- ⁸ M. Carrard, M. Gremaud, M. Zimmermann, W. Kurz: About the band structure in rapidly solidified dendritic and eutectic alloys; *Acta metall. mater.*, 40, 1992, 5, 983-996



Slika 4: Trakasta substruktura v vzdolžnem (a) in prečnem (b) prerezu hitro strjenega traku zlitine Cu - 1%Zr;
Figure 4: Banded substructure in horizontal (a) and transverse (b) cross-section view (Cu - 1%Zr)

Razogljichenje in rekristalizacija neorientirane elektro pločevine

Decarburization and Recrystallization of Non-oriented Electrical Steel Sheet

Steiner Petrovič D¹, M. Jenko, F. Vodopivec, IMT Ljubljana
F. Marinšek, ACRONI Jesenice

Opredelili smo kinetiko razogljichenja hladno valjane neorientirane elektro pločevine industrijske izdelave ter hkrati zasledovali proces tudi v hladno valjanih trakovih iz dveh vrst jekel za neorientirano elektro pločevino, ki sta bili izdelani v laboratoriju, s taljenjem v vakuumski indukcijski peči. Vzorce vseh treh neorientiranih elektro pločevin smo žarili v atmosferi vlažnega vodika pri različnih temperaturah, različnih vlažnostih vodika ter različnih časih in analizirali koncentracijo ogljika. Rast rekristaliziranih zrn smo določili v nerazogljichenih in razogljichenih neorientiranih elektro pločevinah glede na mikrostrukturo in merjenje poprečne velikosti rekristaliziranih zrn.

Ključne besede: razogljichenje, rekristalizacija

The kinetics of decarburization process of industrially and laboratorially manufactured cold rolled non-oriented silicon steel sheets was investigated. Samples of the different electrical steel sheets were decarburized by annealing in wet hydrogen with different dew points and at different times and the carbon content was measured. The recrystallization of decarburized and undecarburized samples of electrical steels, which were annealed in a lead bath, was investigated. The microstructure was examined and average grain size was determined.

Key words: decarburization, recrystallization

1. Uvod

Neorientirane elektro pločevine se izdelujejo iz jekla z dodatkom do 3 % silicija.

Proizvodni proces izdelave trakov elektro pločevin obsega vroče in hladno valjanje, žarjenje za razogljichenje, rekristalizacijo in rast zrn ter nanos izolacijske prevleke. Elektro pločevine dosežejo ustrezne lastnosti šele potem, ko jim z razogljichenjem zmanjšamo koncentracijo ogljika pod 0,003 %.

V idealnih razmerah je stopnja razogljichenja odvisna od difuzije ogljika na površino pločevine. Med razogljichenjem pločevine je koncentracija ogljika na površini zmanjšana na zelo nizko vrednost in ogljik difundira iz jekla, tako, da je profil koncentracije ogljika podan z izrazom (1)¹:

$$c = c_0 \cdot \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \quad (1)$$

$$\operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt}) = 2/\pi \cdot \int_0^y \exp(-y^2) dy$$

x ... globina razogljichenja

D ... difuzijski koeficient

t ... čas razogljichenja

y ... integracijska spremenljivka

V industrijskih razmerah se izvrši razogljichenje med žarjenjem pločevine v atmosferi vlažnega vodika ali pa v vlažni mešanici dušika in vodika pri temperaturah od 800 do 900 °C.

Proces je voden s kontrolo razmerja parcialnih tlakov vodne pare in vodika oz. razmerja parcialnih tlakov ogljikovega dioksida in monoksida.

Pri visoko legiranih jeklih lahko z ustreznim razmerjem parcialnih tlakov omenjenih plinov preprečimo tvorbo železovega oksida. Pri teh pogojih vseeno pride do oksidacije silicija z železom, kar tvori kompleksni oksidni sloj na površini in ovira difuzijo ogljika na površino in s tem povezano razogljichenje, ki poteka po reakciji:



Silicij stabilizira in širi feritno območje železa, difuzija ogljika pa je v feritu hitrejša kot v austenitu^{1,2}.

V temperaturnem območju od 600 do 900 °C je difuzivnost ogljika podana z naslednjo enačbo^{1,4}:

$$D_{\text{C}}(\text{Fe}-\alpha) = \frac{X^2}{t} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

x ... difuzijska pot

t ... čas

Q ... aktivacijska energija za difuzijo ogljika

R ... splošna plinska konstanta

T ... temperatura

¹ Darja STEINER PETROVIČ, dipl. inž. met.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

Optimalna temperatura razogljčenja se viša z naraščajočo koncentracijo silicija. Pri konstantni temperaturi je razogljčenje v silicijevih jeklih hitreje kot v jeklih, ki niso legirana s silicijem².

2. Eksperimentalno delo

Analize in preiskave smo izvršili na trakovih neorientirane silicijeve elektro pločevine, industrijske izdelave (N6) ter na neorientiranih elektro pločevinah laboratorijske izdelave z različnimi kemijskimi sestavami.

Tabela 1: Kemijska sestava

Oznaka jekla	C	Si	Mn	Al	P	S	Sb
	(mas. %)						
N1	0,0400	2,00	0,20	0,50	0,001	0,001	
N3	0,0420	2,00	0,20	0,50	0,001	0,001	0,052
N6	0,0210	2,02	0,25	1,00	0,014	0,003	
N4	0,0310	1,78	0,22	0,28	0,001	0,017	
D1	0,0035	2,12	0,22	0,28	0,001	0,001	
D2	0,0040	1,85	0,18	0,19	0,001	0,001	0,052

Iz trakov jekel vseh vrst smo izrezali vzorce dimenzij 30×20 mm, ki smo jih za razogljčenje žarili pri temperaturah 800, 820, 840 in 860 °C v atmosferi vlažnega vodika, ki smo ga navlažili pri temperaturah 40 in 55 °C z vodnim vlažilnikom.

Časi žarjenja so bili 1, 2, 5, 10, 20, 40, 60 minut.

Po žarjenju smo koncentracijo ogljika določili s sežigom dela vzorcev v toku kisika z IR absorbcijo z napravo LH tip CSA 2003.

Žarjenje za rekristalizacijo je potekalo v svinčevi kopeli pri temperaturah od 700 do 800 °C, ki smo ji za dezoksidacijo dodali indij ter zaščitili površino kopeli pred oksidacijo z grafitnim prahom.

Izbrani časi žarjenja so bili 1, 2, 5, 10, 20, 40 in 60 minut.

Iz vzorcev smo po končani toplotni obdelavi izdelali metalografske brusce. Za preučevanje mikrostrukture smo uporabili optični mikroskop Leitz-Wetzlar. Vzorce smo fotografirali pri 100-kratni povečavi.

Velikost zrn smo statistično obdelali po metodi kroga³.

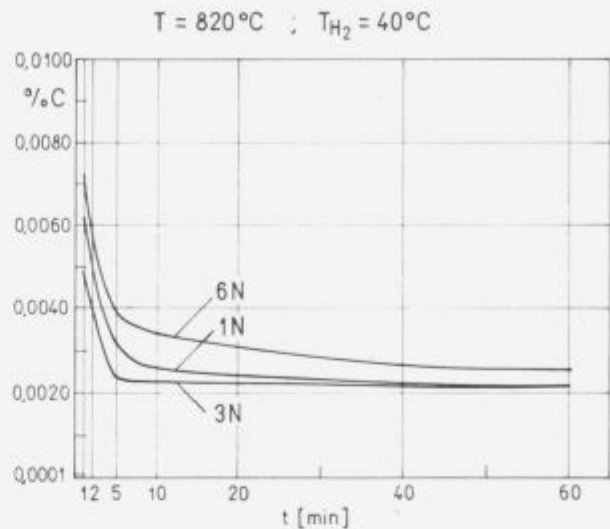
3. Rezultati in diskusija

Pri raziskavi smo spreminjali parametre procesa razogljčevanja; temperaturo, čas in vlažnost vodikove atmosfere ter ugotovili, da optimalni padec koncentracije ogljika v vzorcih dosežemo že po kratkih časih (1 minuta) razogljčevalnega žarjenja.

Sliki 1 in 2 prikazujeta padec koncentracije ogljika v odvisnosti od časa razogljčevalnega žarjenja pri temperaturah 820 in 840 °C, v atmosferi vlažnega vodika, navlaženi pri temperaturi vode 40 in 55 °C, za tri vrste nerazogljčenih elektro pločevin.

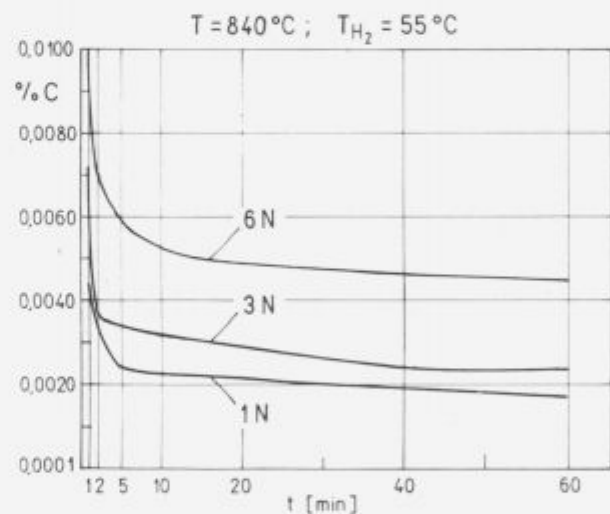
Dokler je prisotna porozna oksidna plast, poteka razogljčenje kot proces ovirane difuzije. Pri površini, deloma pokriti s plastjo oksida, nastopa tudi podaljšana difuzijska pot, ki prav tako zmanjša možnost prehajanja ogljika skozi površino.

Kot za vse difuzijske procese je tudi pri razogljčenju odvisnost difuzijske poti od časa podana z enačbo, iz katere lahko ob znanem difuzijskem koeficientu izračunamo potrebni čas razogljčevanja.



Slika 1: Odvisnost med koncentracijo ogljika in časom razogljčevalnega žarjenja pri temperaturi 820 °C in točki rosišča vodika pri 40 °C

Figure 1: Relationship carbon content - time of decarburization annealing at the temperature 820 °C and hydrogen dew point at 40 °C



Slika 2: Odvisnost med koncentracijo ogljika in časom razogljčevalnega žarjenja pri temperaturi 840 °C in točki rosišča vodika pri 55 °C

Figure 2: Relationship carbon content - time of decarburization annealing at the temperature 840 °C and hydrogen dew point at 55 °C

$$x^2 = 2 \cdot D \cdot t \quad (4)$$

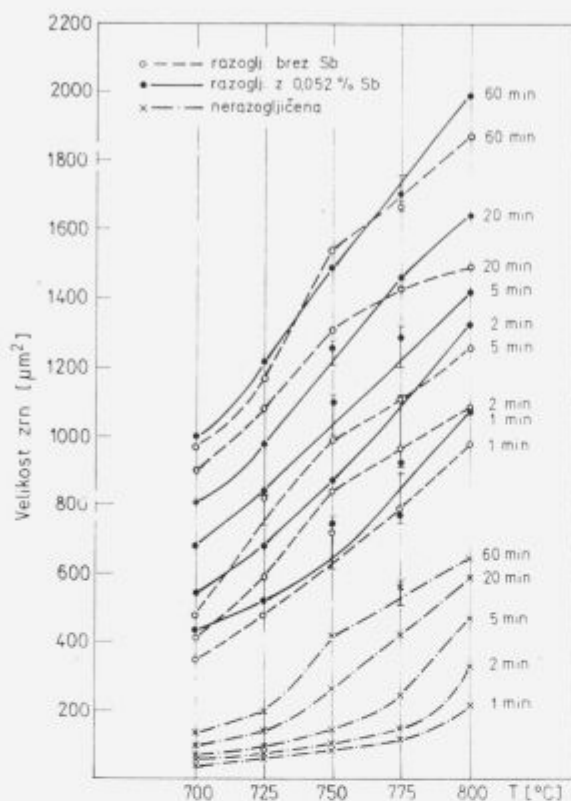
x ... difuzijska pot
D ... difuzijski koeficient
t ... čas

Za doseg optimalnih magnetnih lastnosti je za elektro pločevine pomembna tudi velikost zrn.

Slika 3 prikazuje velikost rekristaliziranih zrn v odvisnosti od temperature pri različnih časih žarjenja za nerazogljčeno ter dve vrsti razogljčene pločevine.

Pri nerazogljčenem jeklu opazimo parabolično naraščanje velikosti rekristaliziranih zrn. Pri temperaturah višjih od 750 °C postane ta rast hitrejša, kar je posledica anomalne rasti zrn.

V nerazogljčenem jeklu za neorientirano elektro pločevino je ogljik delno raztopljen v feritu, večina pa ga je vezana v cementitnih izločkih, ki v zadostnem številu ovirajo rast zrn.



Slika 3: Odvisnost med velikostjo zrn in temperaturo žarjenja pri različnih časih žarjenja za razogljčeno, legirano in nelegirano jeklo ter nerazogljčeno jeklo

Figure 3: Relationship average grain size - temperature by different annealing times for decarburized and non-decarburized steels

Ogljik v obliki cementitnih precipitov ugodno vpliva na nastanek rekristalizacijskih kalí, v fazi rasti pa ta proces zavira.

Pri nerazogljčeni elektro pločevini opazimo popolnoma rekristalizirano mikrostrukturo že pri najnižjih temperaturah in najkrajših časih žarjenja, medtem ko se pri obeh razogljčenih elektro pločevinah nerekrystalizirana področja ohranila dalj časa.

4. Zaključki

Optimalni padec koncentracije ogljika v vzorcih nerazogljčenih elektro pločevin dosežemo že po kratkem času (1 minuta) razogljčevalnega žarjenja pri vseh preiskovanih temperaturah in vlažnostih delovne atmosfere.

V temperaturnem intervalu sprememba vlažnosti ni bistveno vplivala na razogljčenje preiskovanih jekel.

Primerjava rezultatov kaže, da se kljub nižji začetni koncentraciji ogljika industrijsko izdelano jeklo (N6) razogljčuje slabše. To je lahko posledica različne oksidne plasti, ki se tvori na površini. Kinetika razogljčenja je odvisna od strukture nastalega kompleksnega oksida, katerega tvorba je linearno odvisna od časa žarjenja⁶.

V smislu velikosti rekristaliziranih zrn je pomembna razlika med razogljčenim in nerazogljčenim jeklom v tem, da sta začetna in končna velikost zrn v nerazogljčenem jeklu veliko manjši. Veliko manjša velikost rekristaliziranih zrn je posledica koncentracije ogljika, saj znatno zmanjšanje koncentracije ogljika (razogljčenje) povzroči v razogljčenih elektro pločevinah očitno splošno in zelo hitro rast zrn.

5. Literatura

- ¹ D. A. Porter, K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Second Edition, Chapman and Hall, 1992, 75
- ² G. Lyudkovsky, P. K. Rastogi, M. Bala, *Journal of Metals*, January, 1986, 23
- ³ R. P. Smith, *Trans. TMS - AIME*, 224, 1962, 105
- ⁴ J. H. Swisher, *Trans. TMS - AIME*, 242, 1968, 746
- ⁵ H. Schumann, *Metallographie*, VEB - Leipzig, 1975, 53
- ⁶ U. Wiesner, J. Kuntze, *Diss. A. AdW der DDR*, Dresden, 1988

Modelne raziskave razogljčenja talin

Model Investigations of the Melt Decarburization Process

Godicelj T.,¹ J. Lamut, FNT, Odsek za metalurgijo in materiale, Ljubljana

K. Koch, TU Clausthal

J. Falkus, University of Mining and Metallurgy (AGH) Cracow

Na modelih smo prikazali študij procesa razogljčenja čistih Fe-C talin z vpihavanjem kisika na površino taline in brez sodelovanja žilindrine faze. Raziskave se nanašajo na diskontinuirano delovanje reaktorja. Na modelu reaktorja smo z uporabo CO₂ in KOH raziskovali vpliv dovoda plina na talino s kopjem in skozi dno na hitrost reakcije. Premešavanje kopeli naj bo takšno, da bo ta homogena. Na hitrost kemijske reakcije pri treh ekscentrično postavljenih dovodih plinske mešanice CO₂ + N₂ in pri razmerju H:D = 0.5 vpliva povečan pretok plinske mešanice linearno. Pri tem razmerju je tudi homogenejša. Na hitrost reakcije in homogenost ima največji vpliv kombinirano premešavanje. Z vrha smo dovajali CO₂ + N₂, z dna pa premešavali z dušikom. V delu so podani grafični prikazi spremembe hitrosti reakcije pri različnih načinih dodajanja reagenta v kopel.

Ključne besede: modelne raziskave, razogljčenje, plin/tekočina-medfazna površina, hitrost reakcije, kopje, ustje kopja, delilni krog pihalic.

Most of steel is made from pig iron which has high carbon content. The intention of the project was to find how model investigations can help in studying the decarburization process. In the reactor model the decarburization reaction was simulated by using 0.1 M KOH solution and blowing of CO₂ and N₂. Such model investigations enable the understanding of the effects of the gas being blown on and through the melt, on the formation of interphase surfaces. The investigations consisted of two stages. In the first stage, gas mixture was introduced through three tuyeres, being placed in the reactor bottom in a row which did not coincide with the central line. The influences of the number of tuyeres and their arraying, and on the height/diameter ratio of the bath on the flow patterns was studied. In the second stage, the decarburization process with double-blowing was studied. By top blowing through a lance at a constant distance of the lance mouth from the melt surface, a constant amount of CO₂+N₂ gas mixture was introduced, while N₂ for melt stirring was blown through eight nozzles in three different concentric circles on the reactor bottom. Measurements of electrical conductivity enabled the determination of variations of initial concentrations. The described results show the possibility for model investigations of the process, enabling its optimization towards a reduced duration of the process and an increased throughput of the reactor.

Key words: model experiments, decarburization, gas/liquid interfacial area, rate of reaction, lance operation, distribution of nozzles.

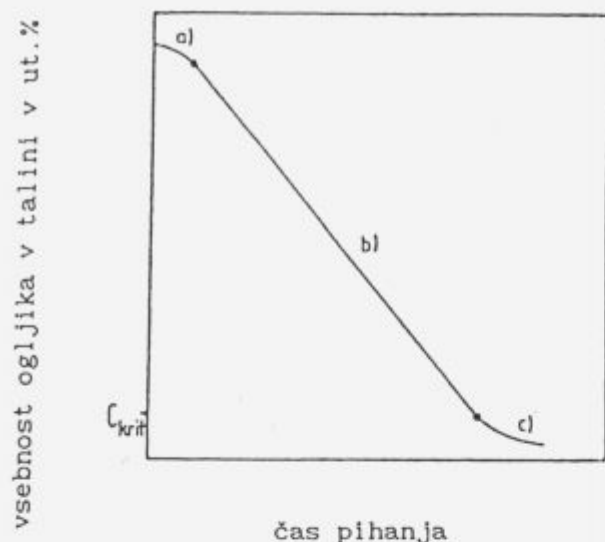
I. Uvod

Razogljčenje je pomemben proces pri izdelavi jekla. Kisik potreben za oksidacijo ogljika dovajamo v talino kot plin ali pa preko žindre. Pri izdelavi jekla v kisikovih konvertorjih oksidiramo okrog 4% ogljika. Na **sliki 1** je shematični prikaz poteka oksidacije ogljika. Krivulja je razdeljena na tri dele^{1,2}

- zalet
- linearna strmina
- iztek

V področju linearne strmine poteče 80 - 90 % razogljčenja in sicer po reakciji $[C] + 1/2 [O_2] = [CO]$ na zgorevalnem mestu pri čemer so hitrosti razogljčenja v primerjavi z iztekom 100-krat večje. Ker je hitrost reakcije razogljčenja dC/dt v tem območju neodvisna od koncentracije C, gre za reakcijo nultega reda. V območju izteka je difuzija C na zgorevalno mesto premajhna, zato prične oksidacija Fe, pri čemer poteče razogljčenje po fazni meji talina žindra $[C] + (FeO) = [CO_2] + [Fe]$

¹ Tomaž GODICELJ, dipl. inž. met.
Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo
Odsek za metalurgijo in materiale
Aškerčeva 12, 61000 Ljubljana



Slika 1: Shematična predstava krivulje odgorevanja; po²¹

- a) zalet
- b) linearna strmina
- c) iztek

Figure 1: The carbon burn-off curve²¹

- a) run-up
- b) linear decrease
- c) tail-off

Proces razogljčenja v področju linearne strmine po reakciji:



smo simulirali z uvajanjem CO₂ v raztopino KOH. Ker so bili poskusi izvedeni pri sobni temperaturi, gre za hladne modelne raziskave.

2. Eksperimentalna tehnika

Reakcija razogljčenja poteka po medfazni površini plin tekočina, hkrati pa medfazna površina določa hitrost procesa ($-dC/dt = k_G \cdot a \cdot p_{O_2}$). Za simulacijo te reakcije moramo najprej izbrati sistem, kjer bo prav tako medfazna površina med plinom in tekočino določala hitrost reakcije procesa. Za model razogljčenja lahko uporabimo nastanek K₂CO₃ pri uvajanju CO₂ v raztopino KOH. Za simulacijo reakcije razogljčenja smo uporabljali sistem CO₂/KOH pri naslednjih pogojih.

- temperatura 20°C
- koncentracija KOH 0.1 mol/l
- parcialni tlak CO₂ v mešanici z N₂ 0.05 atm (tlak mešanice CO₂ + N₂ je 1 atm)

3. Meritve in rezultati

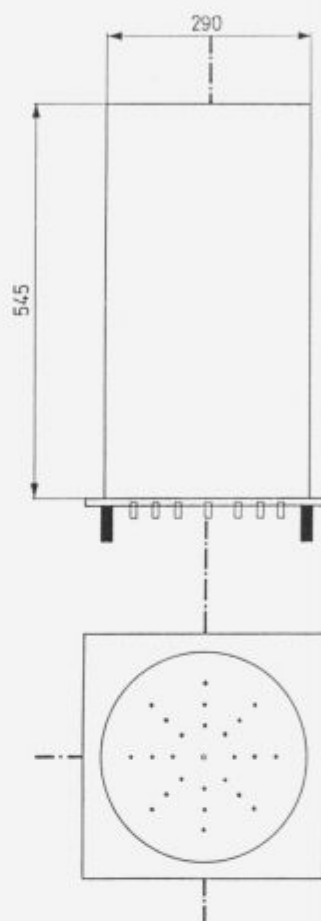
Modelna naprava je bila zgrajena po zgledu 200-tonskega konvertorja (slika 2). Na dnu je možna poljubna izbira dovoda plina, kjer se pihalice napajajo ločeno.

Modelne raziskave smo razdelili na dva dela. V prvem smo dovajali mešanico 95 % N₂ + 5 % CO₂ skozi dno reaktorja, pri čemer CO₂ in KOH reagirata po reakciji:



zato se je zmanjševala koncentracija [OH⁻] ionov v raztopini.

Zmanjševanje koncentracije [OH⁻] ionov se odraža v padcu električne prevodnosti raztopine, kar spremljamo preko merilne celice električne napetosti in konduktometra na računalniku kot spremembo električne prevodnosti v (S)-Siemens s časom (s).



Slika 2: Shema modelne naprave v narisu in tlorisu

Figure 2: Schematic view of the model installation in cross and long section

Hitrost reakcije izračunamo kot:

$$v = \frac{\Delta G(S)}{\Delta t(s)}$$

Smerni koeficienti posameznih krivulj (premic) so hitrosti reakcij in so reda 10⁻⁴. Na diagramih so vrednosti označene brez koeficienta 10⁻⁴ in so dejansko za 10⁻⁴ manjše.

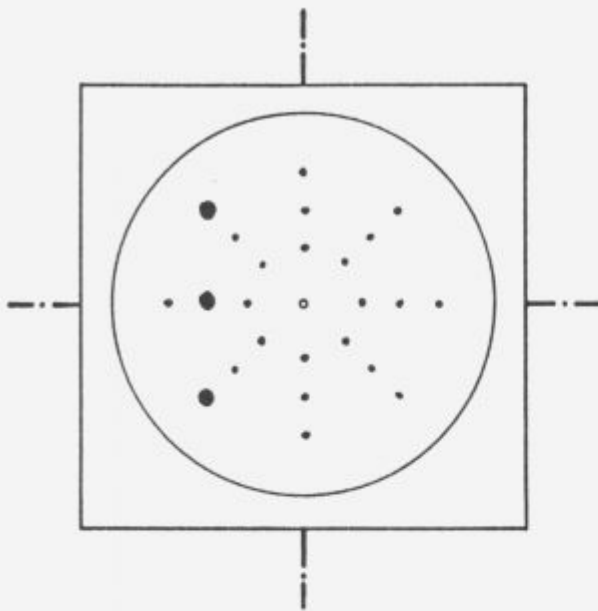
3.1 Prva skupina poskusov

V prvi seriji poskusov smo dovajali mešanico 5 % CO₂ + 95 % N₂ (V = 7.35 l/min) skozi tri ekscentrično v vrsti izbrane pihalice (d = 0.5 mm) na dnu reaktorja kot prikazuje slika 3. Pri tem tokovi v kopeli ustvarjajo tri značilna področja (slika 4):

- mali vrtinec
- velik vrtinec
- mrtvo cono

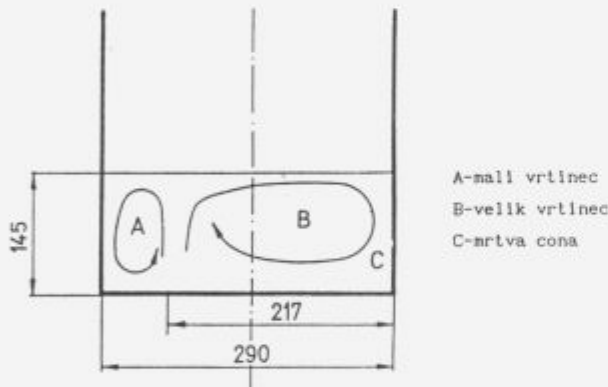
Zanimalo nas je kako razporeditev tokov v kopeli, pretok mešanice CO₂ + N₂ in razmerje višina kopeli : premer reaktorja (H/D) vpliva na hitrost reakcije in homogenost kopeli. Merilno celico smo postavili vedno v središče malega in velikega vrtinca.

Kot je razvidno na sliki 5, znašajo razlike med hitrostmi reakcije za mali in veliki vrtinec pri razmerju H/D = 0.5 6%, pri razmerju H/D = 0.7 pa 8%, kar pomeni, da je kopel pri razmerju H/D = 0.5 homogenejša. Hitrosti reakcije so pri razmerju H/D = 0.5 višje. To lahko razložimo z dejstvom, da vrtinec pri razmerju H/D = 0.7 ne zajame celotnega volumna kopeli, saj ostaja pod vrtincem del kopeli, ki se ne premešava tako intenzivno z okolico.



Slika 3: Ekscentrična razporeditev pihalic na dnu reaktorja pri dovajanju plina skozi dno reaktorja

Figure 3: Eccentric nozzle placement at the reactor bottom for the experiments with gas flow through the bottom of the reactor



Slika 4: Razporeditev tokov v kopeli pri dovajanju plina skozi dno reaktorja

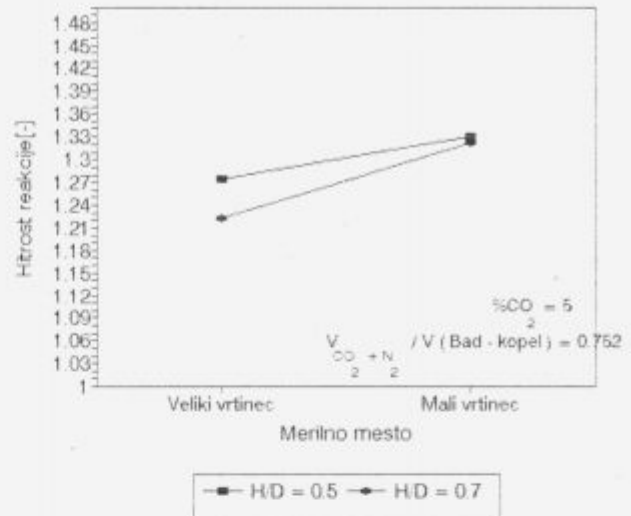
Figure 4: Circulation in the bath during the experiments with gas flow through the bottom of the reactor

Vpliv pretoka mešanice na hitrost reakcije smo izvedli samo za veliki vrtilinec, saj smo prvotno ugotovili, da razporeditev tokov pri treh ekscentrično izbranih pihalicah nima bistvenega vpliva na hitrost reakcije.

Na **sliki 6** vidimo, da hitrost reakcije z naraščajočim pretokom od 3 l/min do 9.45 l/min narašča linearno in naraste za 70%. Pretok plina torej pospešuje kinetiko metalurških reakcij in tako posredno vpliva na čas procesa.

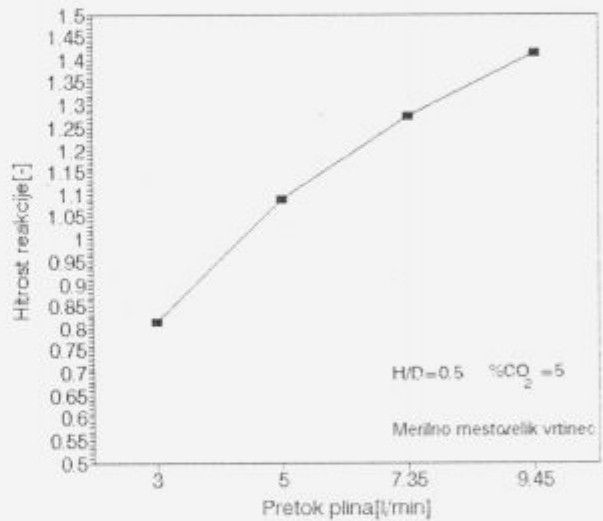
3.2 Druga skupina poskusov

V drugem delu smo proces razogljčenja izvajali kombinirano (**slika 7**). Princip meritve hitrosti reakcij je ostal enak kot pri prvi skupini raziskav. Z vrha smo skozi kopje dovajali konstantno količino (60 l/min) mešanice 5% CO₂ + 95% N₂ skozi tri različna ustja kopja kot prikazuje **slika 8**.



Slika 5: Vpliv razmerja H/D na hitrost reakcije

Figure 5: Impact of the H/D ratio on the reaction rate



Slika 6: Vpliv količine plina na hitrost reakcije

Figure 6: Impact of the gas quantity on the reaction rate

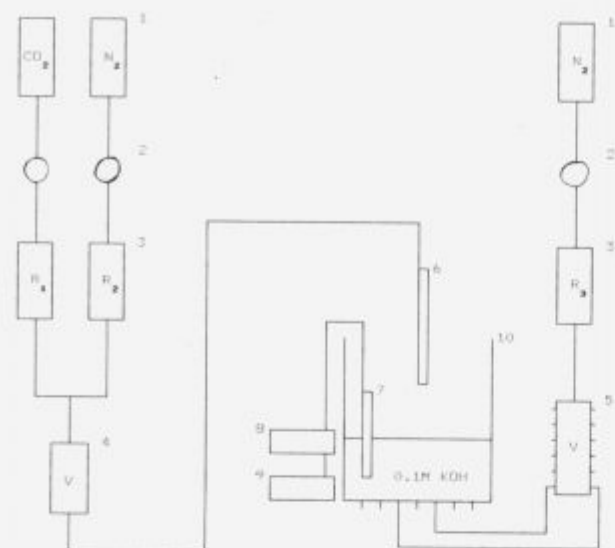
Konstantni parametri so bili: $V(\text{CO}_2 + \text{N}_2) = 60$ l/min, oddaljenost ustja kopja od površine = 110 mm, št. pihalic za dovod N₂ skozi dno reaktorja = 8.

Spreminjali smo: ustje kopja z različnim številom odprtin (1, 3, 6) - (**slika 8**), razporeditev dovoda N₂ na dnu reaktorja (notranji, srednji, zunanji delilni krog pihalic - (**slika 2**), pretok N₂ skozi dno reaktorja za premešavanje kopeli (0, 3, 7 l/min).

Kombinirano pihanje na in skozi talino je ustvarilo v kopeli tokove, kot prikazuje **slika 9**.

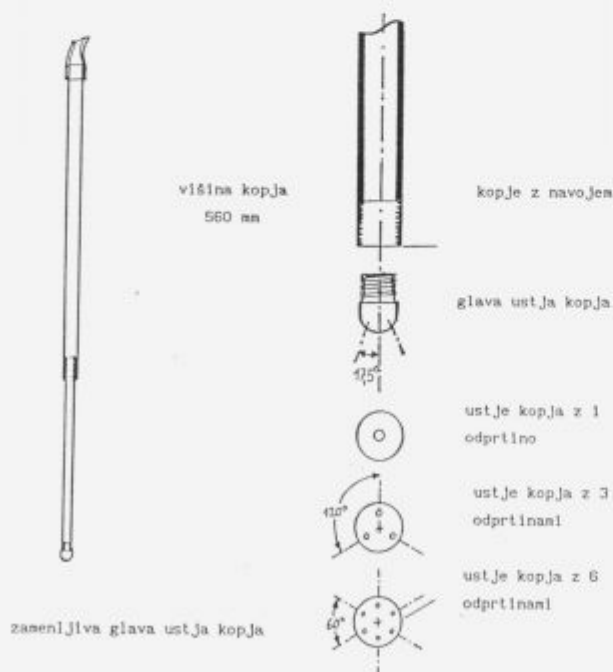
Vsak poskus pri enakih pogojih (ustje kopja, delilni krog pihalic za dovod N₂, pretok N₂) smo izvajali 2-krat, tako da smo enkrat merili hitrost reakcije na notranjem, drugič pa na zunanem merilnem mestu. Iz razlik med obema vrednostima sklepamo na homogenost kopeli.

Raziskovali smo kako premešavanje kopeli z N₂ skozi dno reaktorja pri različnem ustju kopja in pri različni razporeditvi pihalic za dovod N₂ na dnu reaktorja vpliva na povečanje hitrosti reakcije in homogenost kopeli.

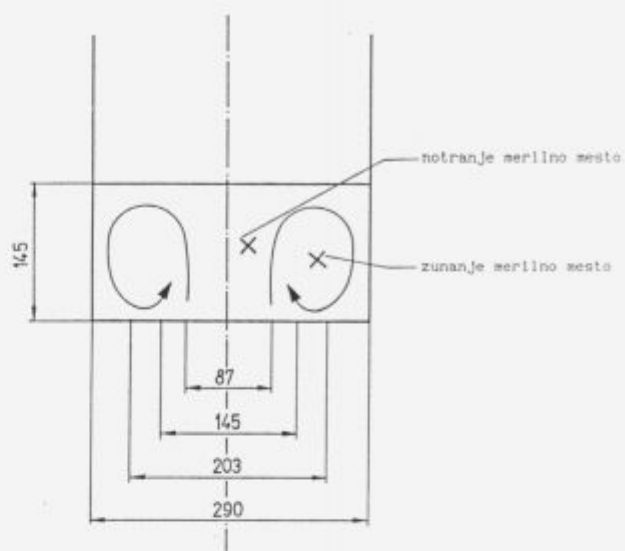


- 1 - jeklenka s plinom
- 2 - manometer
- 3 - rotameter
- 4 - posoda za mešanje CO_2 in N_2
- 5 - izenačevalac tlaka za 1-12 pihalnic
- 6 - kopje za mešanico CO_2 in N_2
- 7 - merilna celica električne prevodnosti
- 8 - konduktometer
- 9 - računalnik
- 10 - reaktor

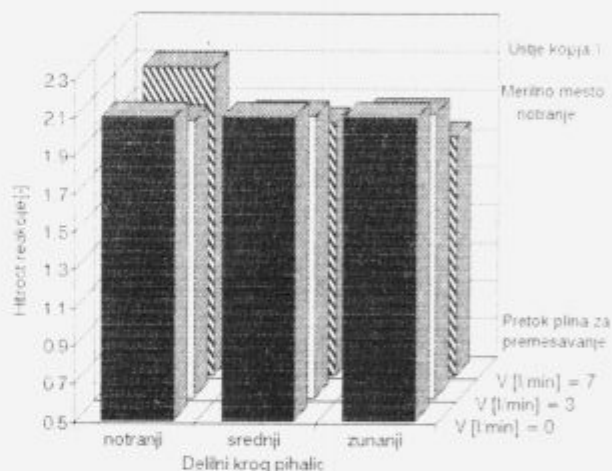
Slika 7: Shema preiskovalne naprave za merjenje spremembe električne prevodnosti pri kombiniranem pihanju
Figure 7: Schematic view of the model installation for measuring of the electrical conductivity change during combined blowing



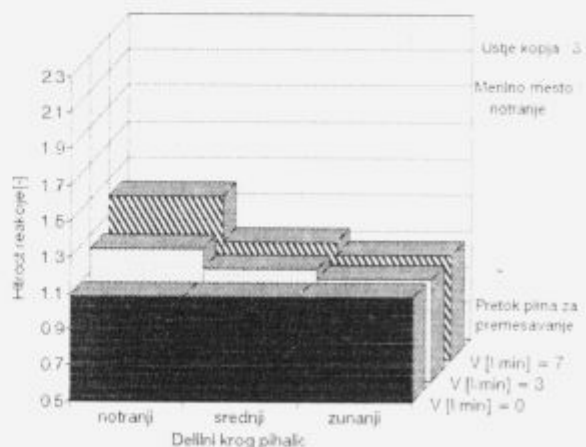
Slika 8: Kopje za pihanje na kopel v M 1:5 in prikaz glave ustja kopja v M 1:1
Figure 8: The lance for blowing on the bath (scale 1:5) and schematic view of the head of the lance mouth (scale 1:1)



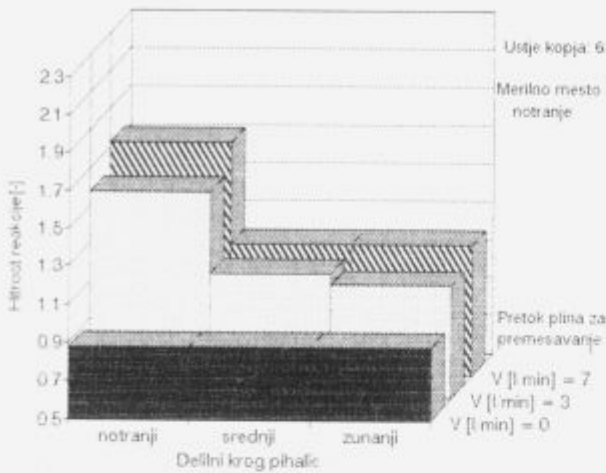
Slika 9: Prikaz razporeditve tokov pri kombiniranem pihanju na in skozi kopel
Figure 9: Circulation during combined blowing, on and through the bath



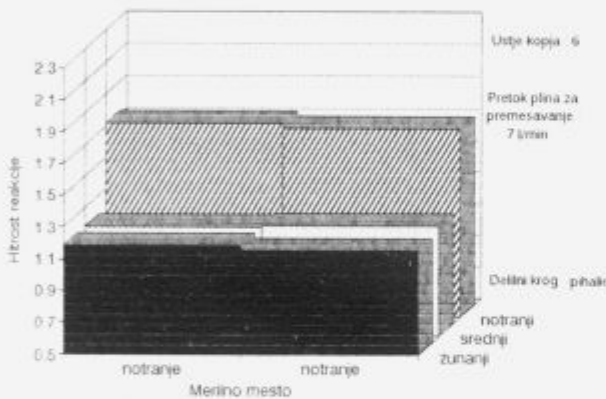
Slika 10: Vpliv pretoka plina za premešavanje kopeli pri ustju kopja 1 na hitrost reakcije pri različnih merilnih mestih
Figure 10: Impact of the concentric circle of nozzles at the lance mouth 1 on the rate of reaction at different measuring points



Slika 11: Vpliv pretoka plina za premešavanje kopeli pri ustju kopja 3 na hitrost reakcije pri različnih merilnih mestih
Figure 11: Impact of the concentric circle of nozzles at the lance mouth 3 on the rate of reaction at different measuring points



Slika 12: Vpliv pretoka plina za premešavanje kopeli pri ustju kopja 6 na hitrost reakcije pri različnih merilnih mestih
 Figure 12: Impact of the concentric circle of nozzles at the lance mouth 6 on the rate of reaction at different measuring points



Slika 13: Homogenost kopeli pri ustju kopja 6
 Figure 13: Homogeneity of the bath at the lance mouth 6

Rezultati drugega dela raziskav so:

a) Hitrosti reakcije so največje pri ustju kopja z eno odprtino. Dodatno premešavanje kopeli z N_2 izraziteje zmanjšuje hitrosti reakcije pri dovajanju N_2 skozi srednji in zunanji delilni krog pihalice ter pri pretoku N_2 7 l/min (za 30 %). (slika 10)

b) Hitrosti reakcije so pri pihanju skozi ustje kopja s tremi odprtinami znatno nižje kot pri ustju kopja z eno odprtino. Dodatno premešavanje z N_2 povečuje hitrost reakcije. Izrazito povečanje hitrosti reakcije (za 30 %) nastopa pri dovajanju N_2 skozi delilni krog pihalice, ki je bližji središču reaktorja in pretoku N_2 7 l/min. (slika 11)

c) Hitrost reakcije je pri pihanju skozi ustje kopja s 6-imi odprtinami najnižja, če kopeli ne premešavamo z N_2 . Dodatno uvajanje N_2 skozi dno reaktorja ima v tem primeru najbolj pozitiven vpliv na povečanje hitrosti reakcije. Najbolj izrazito je to pri notranjem delilnem krogu pihalice in pretoku N_2 7 l/min, kjer se hitrost reakcije poveča za 100 %. Vrednosti hitrosti reakcije pri uporabi ustja kopja z 6-timi odprtinami so višje kot pri uporabi ustja kopja s tremi in nižja kot pri uporabi ustja kopja z eno odprtino. (slika 12)

d) Najbolj homogeno kopel smo dobili pri naslednjih pogojih: ustje kopja z 6-imi odprtinami, pretok N_2 7 l/min, dovod N_2 skozi notranji delilni krog pihalice (slika 13).

4. Sklepi

Z opisanimi poskusi smo modelirali proces razogljčenja talin. Na vodnem modelu smo prikazali kako vpliva na hitrost reakcije razogljčenja oblika kopja za dovod plina, mesto dovoda plina v reaktor in količina plina. Količina in način dovoda plina v reaktor vplivata na oblikovanje tokov in premešavanje taline, kar je povezano s hitrostjo reakcije.

Literatura

- ¹ Koch K., Sittard J., Valentin P.: Entkohlung von Eisenschmelzen bei Sauerstoffangebot über Schlacken und Gasphase. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 47, 1976, 583-588
- ² Koch K., Fix W., Valentin P.: Kennzeichnende Teilabschnitte der Entkohlungsreaktion beim O_2 Aufblasen auf Fe-C Schmelzen. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 49, 1978, 109-114
- ³ Zong J.H., Park H.K., Yoon J.K.: The cold model on the decarburization rate in oxygen steelmaking by CO_2/KOH system. *ISIJ International*, 30, 1990, 748-755

Analiza temperaturnega polja pri indukcijskem segrevanju

Temperature Field Analysis by Induction Heating

Štok B¹, M. Pokorn, N. Mole, FS, Laboratorij za numerično modeliranje in simulacijo v mehaniki, Ljubljana

Ker so strukturne spremembe v materialu dane kemične sestave pogojene izključno s časovnim razvojem temperaturnega polja, je vprašanje kontroliranega ogrevanja in ohlajanja obdelovanca v postopku toplotne obdelave bistvenega pomena. Temperaturno polje se pojavlja kot povsem neodvisni generator strukturnih sprememb, vendar je vzpostavitev tega polja odvisna predvsem od zunanjih činiteljev, na eni strani v sistem dovedene energije ter na drugi strani iz sistema odvedene toplote. Mehanizem prevoda toplote v materialu je dovolj čist in pojasnjen ter temu ustrezno matematično formuliran, zato predstavlja bistveno težavo pri analizi temperaturnega polja v takšnem sistemu pravzaprav določitev polja energijskih virov ter njihove časovne odvisnosti v segrevalnem delu in identifikacija realnih robnih pogojev, ki vključujejo odvajanje toplote v ohlajevalnem delu postopka toplotne obdelave. Da bi temperaturno polje, doseženo v fazi ogrevanja obdelovanca, zagotavljalo možnost nadaljnjih transformacij v željeni smeri, je potrebno postopek segrevanja primerno načrtovati. Kot izredno močno orodje pri tem načrtovanju se v zadnjem času pojavlja računalniško podprto modeliranje, na osnovi katerega je možno z ustrezno računalniško simulacijo določiti iskane parametre procesa. Prispevek obravnava matematično modeliranje indukcijskega segrevanja. Sama problematika je v realnih razmerah izredno kompleksna, saj gre za vezan problem med indukcijo električnega toka v vodniku in prenosom toplote v njem. Postavljeni matematični model je primeren za numerično reševanje, ki daje rešitev v diskretni obliki.

Ključne besede: matematično modeliranje, računalniška simulacija, elektromagnetizem, prevod toplote, indukcijsko segrevanje

Since structural changes in a material of specified chemical composition are exclusively conditioned with the time variation of the temperature field it is of fundamental importance in any heat treatment process to achieve regulated heating and cooling. The temperature field, though generating structural changes in a direct and independent way, depends itself on external factors above all. On one side it is the energy entering the system, and on the other side it is the heat leaving the system that determine the heat transfer. Considering that mechanisms governing the heat conduction are pretty clarified and explained, and consequently also correspondently mathematically formulated, the major trouble of such a thermal analysis consists in the field determination of the energy sources and a correspondent time variation in the heating phase, while in the cooling phase it consists in the identification of real boundary conditions, taking the amount of heat leaving the system properly into account. However, to assure that the temperature field resulting from the heating phase should yield favourable initial conditions for further structural transformations a proper design of heat treatment regime is needed. It is now well recognized that computer simulation based on mathematical modelling can be used as a powerful means for determination of the heat treatment process parameters. The paper is concerned with mathematical modelling of induction heating, the topic which is in real environment very complex due to the coupling of electromagnetic induction, yielding the energy source, and concurrent heat conduction in a workpiece. The mathematical model presented here is suitable for numerical implementation, thus giving the problem solution in a discrete way.

Key words: mathematical modelling, computer simulation, electromagnetism, heat conduction, induction heating

1. Uvod

Problematiko toplotnih obdelav lahko opredelimo kot eno najkompleksnejših. Obdelovanec, ki ga želimo toplotno obdelati, je v fazi ogrevanja izpostavljen določenemu energijskemu izvoru, v fazi ohlajanja pa ustreznemu odvodu toplote. Temperaturno polje, ki se pojavi kot posledica spremembe energijskega stanja, omogoča ob doseženi potrebni velikosti abso-

lutne temperature ter ustrezni dinamiki časovnega spreminjanja vzpostavitev razmer, potrebnih za relaksacijo zaostalih napetosti pri žarjenju za odpravo notranjih napetosti ali za nastanek strukturnih sprememb pri postopkih kaljenja in popuščanja. Glede na to, da so strukturne spremembe v materialu dane kemične sestave pogojene izključno z velikostjo temperaturnega polja ter njegovim časovnim razvojem, je vprašanje kontroliranega ogrevanja in ohlajanja obdelovanca v postopku toplotne obdelave bistvenega pomena. Učinkovito obvladovanje postopkov toplotne obdelave v industrijskih pogojih je pogojeno z dobrim poznavanjem naravnih zakonitosti, ki opredeljujejo tak postopek.

¹izr. prof. dr. Boris Štok
Fakulteta za strojništvo
Aškerčeva 6, 61000 Ljubljana

Glede na fenomenološko kompleksnost je celovito poznavanje te problematike, združeno v eni osebi, velikokrat vprašljivo, če ne kar nemogoče. Zato so možnosti, ki jih nudi matematično modeliranje, nadgrajeno z ustrežno numerično implementacijo, ki ji sledi računalniška simulacija, izrednega pomena.

Računski model, ki naj omogoči verodostojno simulacijo realnega poteka toplotne obdelave, mora zagotoviti potrebno verodostojnost popisa vsakega fizikalnega fenomena, ki vpliva na spreminjanje temperaturnega polja. Temperaturno polje v obdelovancu je odvisno od zunanjih energijskih virov, ki so prostorski, kot v primeru električnega uporovnega in indukcijskega ogrevanja, ali površinski v primeru ogrevanja v peči. Na temperaturno polje vpliva neposredno tudi intenzivnost odvedene toplote na površini obdelovanca. Končno je razvoj temperaturnega polja odvisen tudi od prevoda toplote v obdelovancu samem ter sprostitve oz. vezave latentne toplote, ki spremlja fazne transformacije. Če privzamemo, da so omenjeni zunanji dejavniki številčno poznani, se vsaj načelno problem določitve temperaturnega polja prevede na reševanje enačbe prevoda toplote, kjer vpliv zunanjih dejavnikov upoštevamo v obliki predpisanih robnih pogojev ter predpisane prostorske in časovne porazdelitve toplotnih virov oz. ponorov. V toplotni analizi predstavljajo upoštevani zunanji dejavniki slej ko prej odziv nekega spremljevalnega fizikalnega dogajanja. Opredelitev velikosti teh dejavnikov je tako domena analize ustreznega pojava, ki jo je potrebno izvesti vzporedno s primarno toplotno analizo. Zaradi temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti, ki opredeljujejo posamezne fizikalne pojave, običajno teh analiz ni mogoče izdelati neodvisno drugo od druge, kar uvršča ta problem med vezane probleme.

Indukcijsko segrevanje je izredno slikovit primer v predhodnem odstavku opisane fizikalno vezane problematike, kjer gre za vezan problem med indukcijo električnega toka v vodniku in prenosom toplote v njem. V nadaljevanju je predstavljen matematični model, ki omogoča na osnovi numeričnega reševanja dovolj kvalitativno presojo o razvoju relevantnih fizikalnih veličin, s tem pa tudi ustrežnejšo izbiro tehnoloških parametrov procesa.

Modeliranje indukcijskega segrevanja temelji na ločeni obravnavi razvoja elektromagnetnega polja, ki se v segrevancu vzpostavi zaradi vzbujalnega toka v induktorju, in razvoja temperaturnega polja, ki je posledica sproščene elektromagnetne energije pri prehodu inducirane toka skozi prevodno telo. Numerična rešitev tako modeliranega problema je izvedena inkrementalno-iterativno ter daje prostorsko in časovno diskretizirana polja iskanih fizikalnih veličin. Časovna spremenljivost robnih pogojev, ki so posledica gibanja induktorja vzdolž segrevanca, ter časovna odvisnost fizikalnih veličin pogojujeta inkrementalni način reševanja, medtem ko pogojuje sklopjenost elektromagnetnega problema s toplotnim problemom iterativno reševanje.

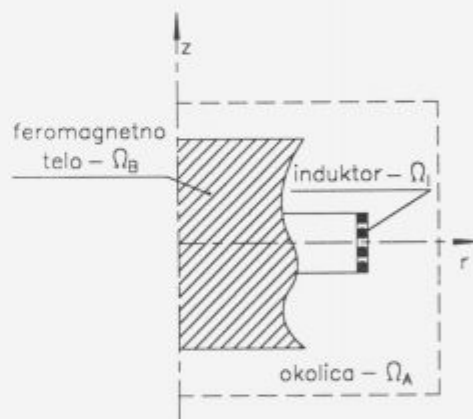
2. Matematični model

Raziskovanje strukturnih sprememb materiala pri toplotnih obdelavah je izrazito metalurška disciplina in kot tako mikroskopsko opredeljeno. Sam razvoj teh sprememb je neposredno pogojen z razvojem temperaturnega polja, analiza le-tega pa dopušča makroskopsko obravnavo. Vzpostavitev in razvoj temperaturnega polja, ki se sicer pojavlja kot povsem neodvisni generator strukturnih sprememb, sta odvisna predvsem od zunanjih činiteljev, na eni strani v sistem dovedene energije ter na drugi strani iz sistema odvedene toplote. Mehanizem prevoda toplote v materialu je dovolj čist in pojasnjen ter temu ustrezno matematično formuliran, zato predstavlja bistveno težavo pri analizi

temperaturnega polja v takšnem sistemu pravzaprav določitev polja energijskih virov ter njihove časovne odvisnosti v segrevancu delu in identifikacija realnih robnih pogojev, ki vključujejo odvajanje toplote v ohlajevalnem delu postopka toplotne obdelave. Analiza časovnega spreminjanja temperaturnega polja pri indukcijskem segrevanju vključuje modeliranje pojavov elektromagnetizma in prevoda toplote.

2.1 Osnovne enačbe elektromagnetizma

Indukcijsko segrevanje temelji na zakonitostih sproščanja Jouleove toplote, ki je praviloma posledica inducirane električnega toka, ki steče skozi prevodnik^{1,2}. Ključni element pri segrevanju je t.i. induktor, nameščen okoli telesa, ki ga želimo toplotno obdelati (slika 1). Običajno je to kar tuljava z določenim številom ovojev primerne prezeza, napajana z izmeničnim električnim tokom določene frekvence, ki povzroči nastanek elektromagnetnega polja v neposredni okolici. Če inducirano elektromagnetno polje seže tudi v obdelovane iz prevodniškega materiala, se v njem inducira vrtilni tok. Nastanek vrtilnega toka povzroči sproščanje Jouleove toplote, na osnovi tega energijskega izvora pa pride do razvoja temperaturnega polja v prevodniškem telesu. Elektromagnetno polje v segrevancu se časovno spreminja zaradi temperaturne odvisnosti elektromagnetnih lastnosti snovi in zaradi premikanja induktorja vzdolž segrevanca.



Slika 1: Območje delovanja elektromagnetnega polja
Figure 1: Domain of the electromagnetic action

V matematični formulaciji elektromagnetnega problema uporabimo zaradi harmoničnega spreminjanja vzbujalnega toka v induktorju kompleksni račun. Harmoničnim elektromagnetnim količinam priredimo kompleksorje v kompleksni ravnini, katerih dolžina ustreza efektivni vrednosti harmoničnega spreminjanja. Pri tem upoštevamo, da sta tako specifična električna prevodnost γ kot permeabilnost μ v splošnem prostorsko nehomogeno porazdeljeni ($\gamma = \gamma(x_i)$, $\mu = \mu(x_i)$), kar je posledica temperaturne odvisnosti teh veličin. Permeabilnost μ izkazuje ob temperaturni odvisnosti tudi odvisnost od magnetne poljske jakosti B ($\mu = \mu(B)$, $B = B(x_i)$).

Zaradi različnih snovnih lastnosti medijev, ki izpolnjujejo prostor $x_i \in \Omega$, v katerem se pojavi elektromagnetno polje, razdelimo območje Ω na tri podobmočja: območje induktorja ($x_i \in \Omega_I$), območje obdelovanca ($x_i \in \Omega_B$) in preostalo območje ($x_i \in \Omega_A$), skladno z enačbama

$$\Omega_I \cup \Omega_B \cup \Omega_A = \Omega, \quad (1)$$

$$\Omega_I \cap \Omega_B \cap \Omega_A = 0. \quad (2)$$

Zaradi premikanja induktorja vzdolž segrevanca sta pri časovno nespremenljivih območjih Ω in Ω_B območji Ω_I in Ω_A časovno spremenljivi ($\Omega_I = \Omega_I(t)$, $\Omega_A = \Omega_A(t)$). Pri analizi razvoja elektromagnetnega polja moramo upoštevati celotno območje Ω , medtem ko je termična analiza obdelovanca omejena na območje Ω_B .

Elektromagnetno polje, ki ga vzbujamo s harmoničnim tokom določene frekvence v induktorju, popisujejo Maxwellove enačbe v kompleksni obliki, katerih tenzorski zapis je

$$\delta_{ijk} H_{k,j} = J_i + j\omega \epsilon E_i, \quad x_i \in \Omega \quad (3)$$

$$\delta_{ijk} E_{k,j} = -j\omega \mu H_i, \quad x_i \in \Omega \quad (4)$$

$$B_{i,j} = (\mu H)_{i,j} = 0, \quad x_i \in \Omega \quad (5)$$

$$D_{i,j} = (\epsilon E)_{i,j} = \rho, \quad x_i \in \Omega. \quad (6)$$

Vektorske fizikalne veličine v zgornjih enačbah so magnetna poljska jakost H_i , magnetna poljska gostota B_i , električna poljska jakost E_i , električna poljska gostota D_i in gostota električnega toka J_i , medtem ko so v analizi udeležene snovne lastnosti dielektričnost ϵ , permeabilnost μ ter specifična električna prevodnost γ . Nadalje so še ρ gostota elektrine, ω krožna frekvenca vzbujalnega toka, j imaginarna enota in δ Kroneckerjev simbol.

Če upoštevamo induktor kot idealen tokovni generator, je tokovna gostota v njem določena v skladu z

$$J_i = J_i^*, \quad x_i \in \Omega_I \quad (7)$$

pri čemer je J_i^* vektor predpisane tokovne gostote v ovojih induktorja, medtem ko je vektorsko polje tokovne gostote v obdelovancu proporcionalno vektorskemu polju inducirane električne poljske jakosti

$$J_i = \gamma E_i, \quad x_i \in \Omega_B \quad (8)$$

Končno je ob upoštevanju snovnih lastnosti v posameznih podobmočjih območja Ω možno iz sistema enačb (3)-(6) izvesti enačbe, ki uravnavajo prostorsko in časovno spreminjanje električnega polja v posameznih podobmočjih. V feromagnetnem segrevancu velja enačba

$$E_{i,jj} + \delta_{ijk} (\ln \mu_{i,j} (\delta_{klm} E_{m,l})) - j\omega \mu \gamma E_i = 0, \quad x_i \in \Omega_B \quad (9)$$

v induktorju

$$E_{i,jj} = j\omega \mu J_i^*, \quad x_i \in \Omega_I \quad (10)$$

in v zraku, ki ni prevodnik, enačba

$$E_{i,jj} = 0, \quad x_i \in \Omega_A \quad (11)$$

Ker prehaja elektromagnetno polje v obravnavanem območju Ω skozi medije z različnimi elektromagnetnimi lastnostmi, je potrebno na prehodu iz enega medija v drugega upoštevati prestopne pogoje, ki jih prav tako izrazimo iz Maxwellovih enačb. Če s $\Pi_{\alpha\beta}$ označimo skupno ograjo med posameznimi mejnimi podobmočji

$$\Gamma_\alpha \cap \Gamma_\beta = \Pi_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta \in I, A, B \quad (12)$$

katero skupna normala naj bo $n^{\alpha\beta}$, je kompatibilnostni pogoj, ki mu mora zadoščati elektromagnetno polje na prehodu med obema podobmočjema, definiran z enačbo

$$\begin{aligned} \delta_{ijk} \frac{jn_j^{\alpha\beta} \delta_{klm} E_{m,l}^\alpha}{\omega \mu^\alpha} &= \\ &= \delta_{ijk} \frac{jn_j^{\alpha\beta} \delta_{klm} E_{m,l}^\beta}{\omega \mu^\beta}, \quad x_k \in \Pi_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (13)$$

Za reševanje dobljenega sistema diferencialnih enačb potrebujemo še robne pogoje na meji Γ obravnavanega območja Ω . Ker je električno polje dovolj daleč stran od izvora električnega toka nično, velja

$$E_i(x_i, t) = 0, \quad x_i \in \Gamma. \quad (14)$$

Električno polje $E_i = E_i(x_i, t)$ sledi z rešitvijo enačb elektromagnetizma (9), (10) in (11) ob upoštevanju kompatibilnostnih pogojev (13) ter robnih pogojev na ograji Γ območja Ω (14). Določitev časovnega in krajevnega spreminjanja električnega polja v obdelovancu omogoča opredelitev energijskih izvorov, ki generirajo spremembe temperaturnega stanja v njem. Sproščena električna moč $Q(x_i, t)$, ki se v segrevancu inducira zaradi vrtilnih tokov, je določena z enačbo

$$Q(x_i, t) = \gamma |E_i(x_i, t)|^2, \quad x_i \in \Omega_B \quad (15)$$

2.2 Osnovne enačbe prenosa toplote

Spreminjanje temperaturnega polja $T = T(x_i, t)$, ki ga v segrevancu generira inducirana električna moč $Q(x_i, t)$, določimo na osnovi toplotne analize. Le-ta je definirana z enačbo prevoda toplote ter pripadajočimi začetnimi in robnimi pogoji. V tenzorski obliki zapišemo enačbo prevoda toplote na sledeči način

$$\rho c_p \dot{T} = (kT_{,i})_{,i} + Q, \quad x_i \in \Omega_B \quad (16)$$

pri čemer je T absolutna temperatura, ρc_p toplotna kapaciteta, k toplotna prevodnost in Q polje prostorsko porazdeljenih toplotnih izvorov. Simbola $(\dot{})$ in $()_{,i}$ označujeta časovni odvod

$(\dot{}) = \frac{\partial()}{\partial t}$ ter odvod po krajevni koordinati x_i ($)_{,i} = \frac{\partial()}{\partial x_i}$.

Če zasledovanje obravnavanega problema opredelimo časovno z intervalom $t \geq 0$, mora temperaturno polje $T(x_i, t)$, ki sledi kot rešitev enačbe (16), zadostiti še začetnim in robnim pogojem

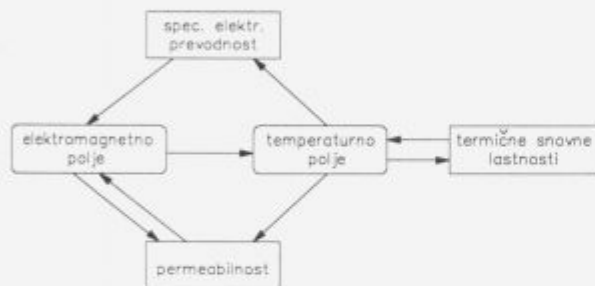
$$\begin{aligned} T(x_i, 0) = T^*(x_i, 0) = T_\infty(x_i), \quad x_i \in \Omega_B \\ H_T(T, x_i, t) = 0, \quad x_i \in \Gamma_B \end{aligned} \quad (17)$$

predpisanih v območju Ω_B ter na njegovi ograji Γ_B , za katero v konkretnem primeru velja $\Gamma_B \equiv \Pi_{AB}$. Funkcija $H_T(T, x_i, t)$ predstavlja implicitno obliko možnih robnih pogojev^{7,8}, ki so za $t > 0$ definirani glede na vrsto prestopa toplote na ograji Γ_B .

3. Numerična implementacija modela

Obravnavani problem, ki ga matematično opredeljujejo enačbe predhodnega razdelka, rešujemo z eno od poznanih numeričnih metod. Rešitev temelji zaradi tega na diskretno izračunanih vrednostih, tako prostorsko kot časovno. Ker je reševanje toplotnega problema vezano na predhodno poznavanje porazdelitve energijskih izvorov v segrevancu, moramo praviloma

izvesti najprej analizo razvoja elektromagnetnega polja, ki pa ni neodvisna od razvoja temperaturnega polja. Sklopljenost problema, ki jo pogojuje temperatura odvisnost skoraj večine v problemu prisotnih snovnih lastnosti ter odvisnost dela snovnih lastnosti tudi od vzpostavljenega elektromagnetnega polja (slika 2), zahteva sočasno analizo elektromagnetnega in toplotnega problema. Numerično uporabimo zato inkrementalno iterativno tehniko reševanja. Da bi v analiziranem inkrementu, ki ustreza določenemu časovnemu koraku, dosegli konsistentno elektromagnetno in termalno stanje, izvedemo zaporedje ločenih izračunov vsakega od analiziranih problemov. Pri takšnem iterativnem reševanju rešujemo posamezni problem v določeni iteraciji sicer ločeno od vzporednega problema, upoštevamo pa v izračunu spremembo odvisnih spremenljivk obravnavanega problema, ki so posledica v predhodni iteraciji doseženega fizikalnega stanja v vzporednem problemu. Število potrebnih iteracijskih preračunov v okviru časovnega inkrementa je odvisno od stopnje nelinearnosti posameznih odvisnosti, prav tako pa tudi od časovne dinamike procesa.

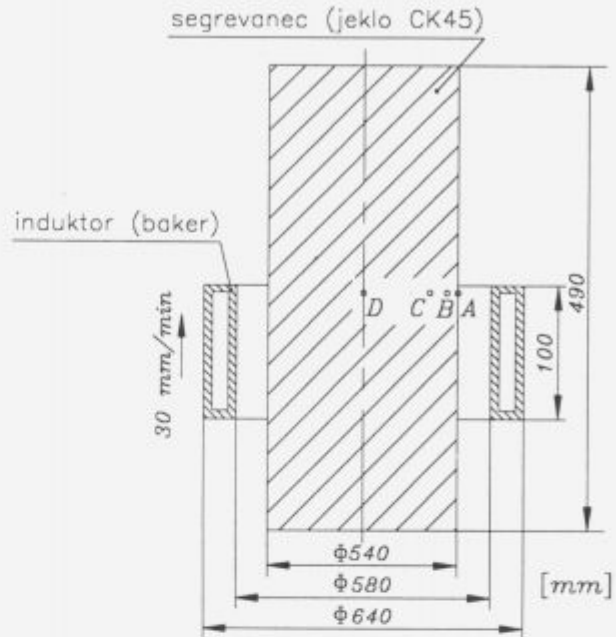


Slika 2: Soodvisnosti, izhajajoče iz sklopljenosti elektromagnetnega in toplotnega problema
Figure 2: Dependences arising from coupling of electromagnetism with heat conduction

Numerična določitev elektromagnetnega in temperaturnega polja ne predstavlja večjih težav^{5,6}. Verodostojnost takšne rešitve v realnih razmerah je odvisna od nekaj ključnih faktorjev, ki odražajo naše poznavanje parametrov problema. Vsakršno odstopanje od dejanskih vrednosti v enačbah obravnavanega problema prisotnih parametrov povzroči odstopanje numerične rešitve od dejanske, ki jo je mogoče tudi eksperimentalno določiti. Za določitev čim realnejšega odziva, ki sledi enačbam vezanega problema, je zato pomembno zagotoviti realne podatke o temperaturni odvisnosti snovnih lastnosti, zatem pa še dovolj objektivni popis prestopnih pogojev na meji med obdelovancem ter okolico.

4. Numerični primer

Izvedena je bila numerična analiza indukcijskega segrevanja cilindričnega obdelovanca, predgretega na temperaturo 230°C. Geometrija obravnavanega primera je prikazana v sliki 3. Skozi bakreni induktor cevaste oblike z debelino stene 10 mm se pretaka voda, ki služi kot hladilno sredstvo za odvod toplote, nastale zaradi močnega segrevanja induktorja. Induktor, ki ga vzbujamo z električnim tokom frekvence 50Hz in gostote 19.09 A/mm², pomikamo v vzdolžni smeri obdelovanca s konstantno hitrostjo 30 mm/min. Skozi celoten prerez induktorja teče tok velikosti 42 kA. Ob indukcijskem segrevanju je segrevanec izpostavljen konvektivnemu ohlajanju, pri čemer je temperatura okolice 30°C.



Slika 3: Podatki o indukcijskem segrevanju
Figure 3: Induction heating data

Trajanje procesa segrevanja je določeno z začetno in končno lego induktorja ter hitrostjo gibanja le-tega. Ob pričetku obravnavanega procesa je induktor od začetne čelne ploskve valja oddaljen 100 mm, prav toliko pa je oddaljen od končne čelne ploskve valja ob zaključku procesa. V nepremičnem polarnem koordinatnem sistemu (R, Φ, Z) z izhodiščem v težišču začetne čelne ploskve valja je trenutni položaj induktorja v [mm] določen s koordinato težišča $Z_i(t)$ le-tega, ki sledi odvisnosti

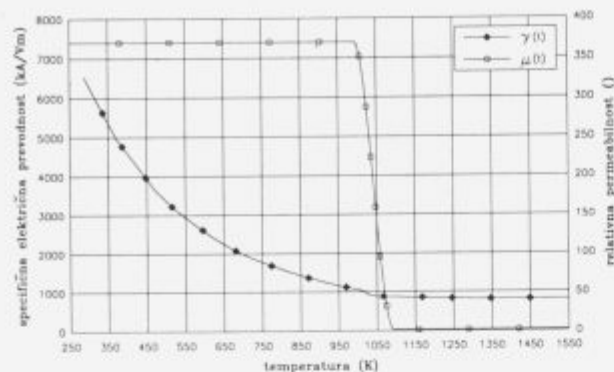
$$Z_i(t) = 0.5t - 150, \quad (18)$$

pri čemer je čas t merjen v [s]. Glede na izmere valja traja celoten proces ogrevanja 1380s.

V analizi privzete snovne lastnosti segrevanca ustrezajo materialu CK45, katerega temperaturne odvisnosti posameznih elektromagnetnih ter termičnih parametrov so prikazane tabelarično (tabela 1) in grafično (sliki 4 in 5). Na sliki 4 prikazana temperaturna odvisnost permeabilnosti ob odsotnosti magnetne poljske jakosti kaže poznano lastnost, ki se izraža v skokovitem zmanjšanju velikosti permeabilnosti pri prekoračitvi Curiejeve temperature. Na sliki 5 pa je permeabilnost prikazana v odvisnosti od magnetnega polja. Z upoštevanjem obeh odvisnosti sledi, da je velikost relativne permeabilnosti nad Curiejevo temperaturo enaka 1, pod Curiejevo temperaturo pa se le-ta podreja vplivu elektromagnetnega polja.

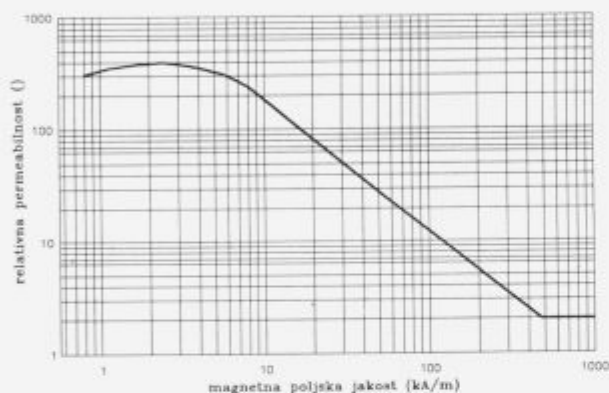
Tabela 1: Temperaturna odvisnost termičnih lastnosti snovi
Table 1: Temperature dependence of material thermal properties

temperatura [K]	toplotna kapaciteta [J/m ³ K]	toplotna prevodnost [W/mK]
293	443	51.8
373	485	50.6
473	514	48.1
673	585	41.8
873	706	33.8
1073	623	24.7
1273	623	26.7



Slika 4: Temperaturna odvisnost elektromagnetnih lastnosti snovi
Figure 4: Temperature dependence of material electromagnetic properties

Slika 4: Temperaturna odvisnost elektromagnetnih lastnosti snovi
Figure 4: Temperature dependence of material electromagnetic properties

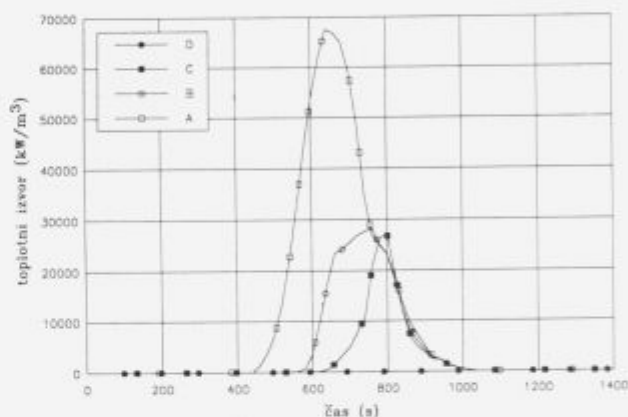


Slika 5: Odvisnost permeabilnosti od magnetnega polja
Figure 5: Dependence of permeability on magnetic field

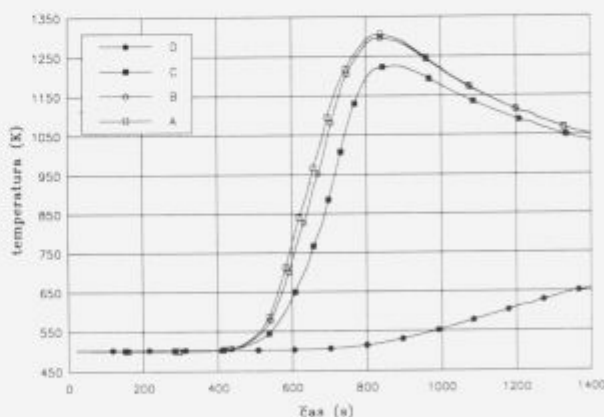
V numerični analizi obravnavanega problema sledi iz rešitve elektromagnetnega dela krajevna porazdelitev toplotnih virov ter njihovo časovno spreminjanje, iz rešitve toplotnega dela pa ustrezno spreminjanje temperaturnega polja. Ob časovno spreminljivih, a predpisanih robnih pogojih ima na časovno spreminjanje analiziranih polj izredno pomemben vpliv soodvisnost obravnavanih polj. Ker je razvoj teh polj odvisen tudi od robnih motenj, ki jih v danem problemu predstavljata čelni ploskvi, lahko nastopi quasi-stacionarnost razvoja le pri dovolj dolgih valjih. Območje valja, v katerem je časovno spreminjanje v prečnih prerezih stacionarno z ustrezno časovno zakasnitvijo, je odvisno od geometrije postrojenja in tehnoloških parametrov procesa. V prikazu numeričnih rezultatov obravnavanega primera (sliki 6 in 7) se omejimo na prikaz časovnega razvoja polj v točkah A, B, C in D (slika 3) osrednjega prečnega prereza segrevanca. Točka A se nahaja na površini segrevanca, medtem ko leži točka D v osi segrevanca.

Na sliki 6 je prikazan časovni potek intenzivnosti sproščanja toplote na enoto volumna kot posledica delovanja elektromagnetnega polja na segrevanec. Jakost toplotnega izvora je odvisna od lege induktorja glede na opazovane točke in od temperature v opazovanih točkah. Značilno za prikazano porazdelitev je predvsem dvoje. V površinskem sloju je navkljub simetričnosti energijskega izvora v induktorju opazna popačitev simetričnosti generiranega toplotnega izvora glede na čas

$t=290$ s, t.j. čas, ko se induktor nahaja v ravnini opazovanega prečnega prereza. Za generacijo toplote v notranjosti je značilno ohranjanje simetričnosti, vendar le-ta sledi z določenim zaostajanjem. Narava opisane odziva je utemeljena, saj so toplotni izvori v začetku, ko je temperatura še nižja od Curiejeve temperature, omejeni skoraj izključno na površino segrevanca (v točki B je vpliv že zelo majhen), kasneje, ko s porastom temperature v površinskih slojih permeabilnost in specifična električna prevodnost močno padeta in je zaradi tega prodiranje elektromagnetnega polja, ob siceršnjem zmanjšanju intenzivnosti le-tega, globlje, se pojavijo toplotni izvori tudi v notranjosti segrevanca. Neposredni posledici spremembe feromagnetnega stanja gradiva ob segretju površinskih slojev iznad Curiejeve temperature sta tako nesimetričnost polja v površinskih slojih kot prodor le-tega v notranjost valja. Zaradi razvitih temperatur, ki v notranjosti ne presegajo Curiejeve temperature, ohranja polje na tem mestu simetričnost časovnega razvoja.



Slika 6: Časovni potek toplotnih virov
Figure 6: Time variation of heat sources



Slika 7: Časovni potek temperature
Figure 7: Time variation of temperature

Na sliki 7 je prikazano časovno spreminjanje temperature v opazovanih točkah, ki je neposredna posledica časovnega spreminjanja toplotnih virov. Zaradi koncentracije gostote induciranege toka ob površini se segrevanec na tem mestu intenzivno segreva, medtem ko se notranjost v začetku segreva le zaradi prevoda toplote iz zunanosti v notranjost segrevanca. Kasneje, ko se v notranjosti toplotni izvori ojačajo, na površini pa oslabijo, sledi izenačitev temperatur v zunanjih plasteh segrevanca (točki A in B). Po končanem segrevanju je obdelo-

vanec prepuščen ohlajanju, kar se kaže s padcem temperature na površini, medtem ko v osi segrevanca (točka D) temperatura zaradi vzpostavitve termičnega ravnotežja še narašča.

Primerjava izračunanih rezultatov z eksperimentalno dobljenimi rezultati, izmerjenimi v Železarni Ravne, je pokazala zadovoljivo ujemanje. Razlika med izračunanimi in izmerjenimi temperaturami je bila na mestih največje temperature okrog 5%, kar je povsem zadovoljivo.

5. Zaključne ugotovitve

Rezultati računalniške simulacije induktivnega segrevanja, izvedene na osnovi prikazanega matematičnega modela, ter primerjava le-teh z eksperimentalno dobljenimi rezultati, izmerjenimi v Železarni Ravne, potrjujejo velike zmožnosti, ki jih nudi matematično modeliranje. Inženir tehnolog dobiva s tem računsko orodje, s katerim se postopek načrtovanja časovno skrajšuje, kvaliteta načrtovanja pa bistveno izboljšuje. Izbiro tehnoloških parametrov procesa je mogoče tako povsem opreti na rezultate računalniške simulacije, kar je še posebej pomembno v primerih, za katere še niso na voljo zadostne empirične izkušnje.

Ob vsej kompleksnosti fizikalnega dogajanja med induktivnim segrevanjem omogoča predstavljeni računski model dokaj realistični popis le-tega. Numerična analiza primera iz industrijskega okolja je pokazala zadovoljivo ujemanje. Razlika med izračunanimi in izmerjenimi temperaturami je bila na mestih največje temperature okrog 5%, kar je povsem zadovoljivo. V primeru bolj kompleksne geometrije segrevanca ter induktorja je realno pričakovati večja odstopanja, s čemer se takoj zastavlja vprašanje verodostojnosti takšne simulacije. Ob upoštevanju današnje stopnje razvoja numeričnih metod ter stopnje popolnosti poznavanja obravnavane fenomenologije se izkaže, da je razlog za neverodostojnost neke analize pravzaprav naše pomanjkljivo poznavanje snovnih lastnosti ter robnih pogojev. Vprašanje robnih pogojev je vselej vezano na nepopolno poznavanje interakcije med opazovanim sistemom ter okolico,

medtem ko se pri vprašanju snovnih lastnosti izpostavlja točna identifikacija odvisnosti le-teh od spremljajočih fizikalnih pojavov. V našem primeru gre za temperaturno in magnetno odvisnost, ki je lahko pri prostorsko bolj neenakomerno porazdeljenem temperaturnem polju izvor večjega odstopanja od objektivnih rezultatov.

Zaključimo lahko z ugotovitvijo, da zmoremo probleme toplotnih obdelav danes dokaj celovito obravnavati. Na osnovi večletnega raziskovalnega dela^{7,8} imamo sedaj na voljo računsko orodje za analizo termomehanskih stanj v telesih, ki so izpostavljena toplotnim virom, generiranim s pomočjo elektromagnetnega polja.

Zahvala: Avtorji se zahvaljujejo dr. Janezu Bratini iz koncerna Slovenske Železarne za inspiracijo obravnavane problematike ter prof. dr. Miljutinu Željznovu in doc. dr. Antonu Sinigoju iz Fakultete za elektrotehniko in računalništvo v Ljubljani za izkazano strokovno pomoč.

6. Literatura

- ¹ D. R. Frankl: *Electromagnetic Theory*, Prentice-Hall, International Edition, New Jersey, 1986
- ² M. Željznov: *Osnove teorije elektromagnetnega polja*, Ljubljana, 1991
- ³ M. G. Lozinskij: *Industrial applications of induction heating*, Pergamon Press, 1969
- ⁴ E. J. Davies: *Conduction and induction heating of induction heating*, Peter Peregrinus Ltd, London, 1990
- ⁵ M. Pokorn: *Modeliranje pojavov pri indukcijskem segrevanju obdelovancev*, diplomsko delo, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana, 1993
- ⁶ N. Mole: *Numerično modeliranje termoelasto-plastičnih problemov*, magistrsko delo, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana, 1991
- ⁷ B. Štok, N. Mole: *Numerična simulacija procesa izdelave ingotov po EPŽ postopku*, *Kovine zlitine tehnologije*; 26, 1992, 197-200
- ⁸ B. Štok, N. Mole: *Matematično modeliranje rotacijskega litja - analiza termomehanskega stanja v orodju*, *Kovine zlitine tehnologije*; 27, 1993, 175-180

Oksidacija in zaščita ogljikovih kompozitov

Oxidation and Protection of Carbon/Carbon Composites

Nardin V¹, R. Turk, Univerza v Ljubljani, FNT, Odsek za metalurgijo in materiale
G. Borchardt, Institut für Allgemeine Metallurgie, Technische Universität Clausthal,
Deutschland

S pomočjo termogravimetrične analize smo raziskali potek oksidacije ogljikovih kompozitov na zraku in učinkovitost različnih zaščitnih oplaščenj v temperaturnem območju med 500 in 800°C. Vpliv oksidacije na mehanske lastnosti smo določili s tlačnimi testi.

Ključne besede: ogljikovi kompoziti (C/C kompoziti), oksidacija, mehanske lastnosti, večplastna oplaščenja

The oxidation behavior of Carbon/Carbon composites and oxidation protection of different multilayer coatings have been studied in temperature range 500 to 800°C. Effect of oxidation on compression strength was determined using compression test.

Key words: carbon/carbon composites, oxidation, multilayer coatings, compression strength

1. Uvod

Ogljikove kompozite sestavlja ogljikova grafitna matrika, ojačana z ogljikovimi vlakni (od tod tudi ime C/C - kompoziti). Zaradi izrednih mehanskih in trdnostnih lastnosti ter nizke teže, postajajo C/C kompoziti eni najpomembnejših gradbenih materialov v vesoljski, letalski, medicinski, športni industriji in drugih vejah industrije.

C/C kompoziti v inertni atmosferi ohranjajo trdoto, dimenzije, modul elastičnosti in ostale mehanske lastnosti tudi pri visokih temperaturah (do 2400°C in več), ki so usodne za večino drugih materialov^(1,2,3,4). Različni spleti ogljikovih vlaken (v eni, dveh ali treh smereh) zagotavljajo željene mehanske lastnosti posameznim izdelkom. Močne kovalentne vezi povzročajo majhno difuzivnost ogljikovega atoma, ki v kombinaciji z grafitno kristalno strukturo, ki je močno anizotropna, omogoča dobro odpornost proti lezenju.

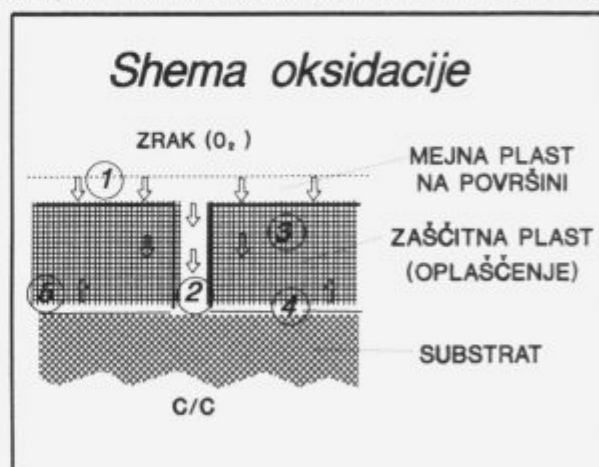
Največja slabost C/C kompozitov je močna reakcija ogljika s kisikom pri temperaturah nad 500°C. Zaradi tega C/C kompozite zaščitimo z različnimi oplaščenji oziroma inhibitorji, ki naj bi zmanjšali oziroma preprečili dostop kisika v notranjost kompozita.

2. Eksperimentalno delo in analiza rezultatov

S pomočjo termogravimetrične analize smo določevali kinetiko oksidacij C/C vzorcev. Izbran material je bil BB 77655, ogljikov kompozit z dvodimenzionalnim spletom vlaken, dobavljen v dveh oblikah: izdelan v laboratoriju in industriji. Povprečna izmerjena gostota vzorcev je bila 1.64 g/cm³, povprečna odprta poroznost pa 6.5 %. Vzorci so bili kapilarno silicirani, dimenzij: 20.1/20.1/1.8 mm.

Vzorci smo izotermično oksidirali v vertikalni, na obeh koncih odprti, Sartoriusovi peči, v mirujočem zraku pri tlaku 101325 Pa. Pred oksidacijo smo določili temperaturni profil peči, sredino delovne cone in morebitna izparevanja Pt nosilcev.

Spremembo teže zaradi odgora ogljika v odvisnosti od časa oksidacije smo direktno merili z Sartoriusovim računalniško krmiljenim merilnim sistemom in jih zapisovali v računalnik.



Slika 1: Potek oksidacije oplaščenih C/C vzorcev in možni oksidacijski procesi
Figure 1: Oxidation of coated C/C samples with possible oxidation processes

Hitrost oksidacije oplaščenih C/C vzorcev uravnava naslednji oksidacijski procesi⁽¹⁻⁶⁾:

1. Difuzija plinske faze skozi mejno plast na površini
Diffusion across the boundary layer
2. Difuzija plinske faze skozi pore in razpoke
Diffusion through cracks and pores

¹ Vladimir Nardin, dipl. inž. met.
FNT, Odsek za metalurgijo in materiale
Aškerčeva 12, 61000 Ljubljana

3. Difuzija plinske faze skozi kondenzirano fazo
Condensed phase diffusion
4. Površinska reakcija med ogljikom in kisikom
Reaction at the interface
5. Difuzija CO in CO₂ oziroma reakcijskih produktov navzven
Backward diffusion of reaction products

Ko vzorec iz kapilarno siliciranega ogljikovega kompozita izpostavimo temperaturni obremenitvi, pride zaradi razlik v temperaturnem razteznostnem koeficientu do bolj ali manj intenzivnega pojava razpok. Le-te predstavljajo proste poti za difuzijo kisika do grafitne površine, njihova geometrija in število pa je glavni vzrok oksidacije. Shema oksidacije in procese, ki uravnavajo hitrost oksidacije, prikazuje **slika 1**.



Slika 2: Hitrost oksidacije ogljikovih kompozitov na zraku pri temperaturah nad 500°C strmo narašča

Figure 2: Oxidation rate of Carbon/Carbon composites in air at temperatures, higher than 500°C rapidly increases



Slika 3: Oksidacija laboratorijsko in industrijsko izdelanih C/C vzorcev. Naključna odstopanja se povečujejo s časom oksidacije oziroma z neenakim povečevanjem reakcijske površine

Figure 3: Oxidation of laboratory and industrial produced C/C samples. Difference in weight loss vs. time increases with oxidation time and is a function of reaction surface

Potek oksidacije oziroma relativno spremembo teže s časom oksidacije prikazuje **slika 2**. Termogravimetrične meritve so pokazale, da potek oksidacije ni odvisen od razlik v izmerjeni odprti poroznosti, ki je za testirane vzorce znašala od 3 in 10%.

Opazovanja s SEM so razkrila mikrorazpoke že v silicijevem oplášenju neoksidiranih vzorcev, kar je verjetno posledica proizvodnega postopka. Število razpok in njihova geometrija se pri povišanih temperaturah močno poveča, razpoke pa za kisik predstavljajo prosto pot do površine. Zaradi oksidacije postaja površina vzorca vse bolj porozna, realna reakcijska površina pa se poveča za nekaj sto-krat. Po daljših časih oksidacije so v vzorcu že opazne izdobljene kapilare, na koncu pa od kompaktnega materiala ostane le še silicijev skelet.

Pri določevanju kinetike oksidacije smo se osredotočili na kratkotrajno oksidacijo, ki ima bistven tehničen pomen. Spreminjanje teže kompozita zaradi odgora ogljika smo lahko dobro opisali s polinomi druge stopnje v naslednji obliki:

$$\Delta m = f(t) = at^2 + bt + c$$

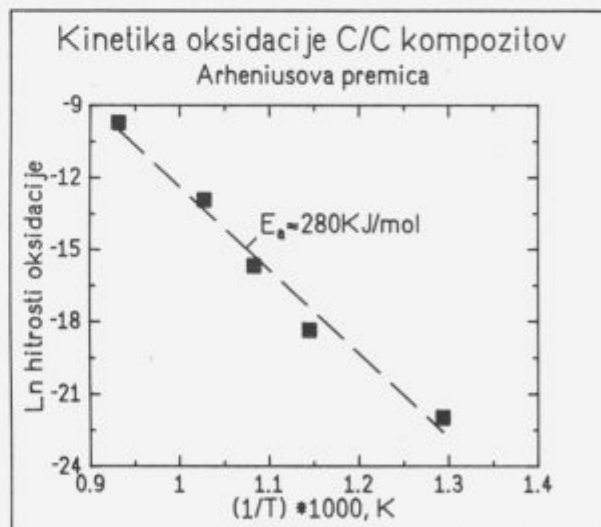
$$T = \text{konst}, p = \text{konst}$$

Z odvajanjem zgornje enačbe po času t in s poenostavitvijo, da pri naših pogojih poteka le površinska reakcija med ogljikom in kisikom v naslednji obliki:



smo sestavili Arrheniusovo premico in določili aktivacijsko energijo za odgorevanje ogljika iz kompozita, ki za kratkotrajno oksidacijo (zmanjšanje teže do 10%) znaša 280 kJ/mol.

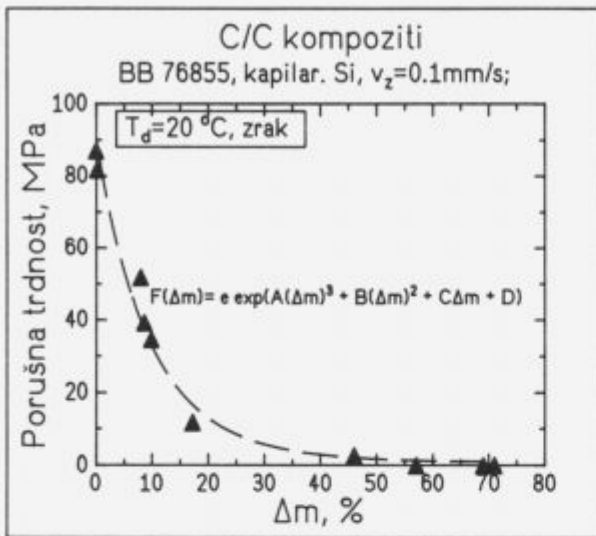
Po prvi fazi, v kateri hitrost oksidacije uravnava površinska reakcija med ogljikom in kisikom, nastopi pri večjih procentih odgora druga faza, v kateri hitrost oksidacije uravnava difuzija kisika v notranjost kompozita in difuzija CO₂ oziroma reaktantov navzven.



Slika 4: Arrheniusova premica

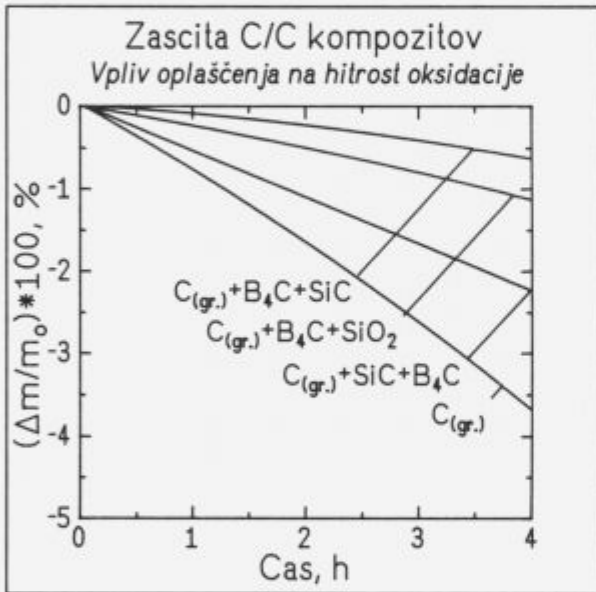
Figure 4: Arrhenius Plot

Oksidacija močno vpliva na mehanske in trdnostne lastnosti C/C kompozitov. Oksidacija uniči kompaktnost matrike in razjeda ogljikova vlakna, ki so glavni nosilec trdnosti. Že nekaj odstotkov izgube teže zaradi odgorevanja ogljika popolnoma izniči njihovo uporabnost.



Slika 5: Vpliv zmanjšanja teže zaradi oksidacije ogljika na tlačno trdnost ogljikovih kompozitov

Figure 5: Effect of weight loss on compression strenght of oxidized C/C samples



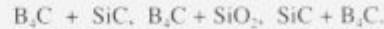
Slika 6: Vpliv oplaščenja na hitrost oksidacije pri temperaturi 600°C

Figure 6: Effect of different C/C coatings on oxidation behaviour at 600°C

Različno oksidirane vzorce smo na testni napravi Gleeble 1500 tlačno obremenjevali do porušitve.

Rezultate teh testov prikazuje **slika 5**:

Ker je učinkovitost oplaščenja bistvenega pomena za uporabnost C/C kompozitov na povišanih temperaturah, smo testirali še naslednje kombinacije večplastnih PVD oziroma CVD nanosov:



Zelo pomemben segment v oplaščenju je borov karbid B_4C , ki na povišanih temperaturah v prisotnosti kisika tvori tekočo fazo B_2O_3 , le-ta pa zapolni pore v SiC v oplaščenju, razpoke zaradi različnega temperaturnega razteznostnega koeficienta med C/C in oplaščenjem, razpoke zaradi temperaturnih šokov in ostale napake v keramičnem oplaščenju. Učinkovitost tega oplaščenja pa se zmanjšuje pri temperaturah nad 650°C zaradi vedno večje hlapljivosti borovega oksida.

Potek oksidacije različno oplaščenih vzorcev na 600°C prikazuje **slika 6**.

3. Zaključek

Kritična temperatura za intenzivno oksidacijo kapilarno siliciranih ogljikovih kompozitov je 600°C. Pri kratkotrajni oksidaciji hitrost oksidacije uravnava površinska reakcija med ogljikom in kisikom. Že nekaj odstotkov odgora ogljika izniči mehanske in trdnostne lastnosti kompozita.

Razvoj večplastnih oplaščenj gre v taki smeri, da s poviševanjem temperature različne plasti zapolnjujejo napake, ki so nastale v sosednjih plasteh.

Literatura

- 1 D. W. McKee: Oxidation and Protection of C/C Composites, *Carbon* (Pergamon Journals), 25, 1987, 4, 551-557
- 2 D. W. McKee: Oxidation Behaviour of Matrix-Inhibited C/C Composites, *Carbon* (Pergamon Press), 26, 1988, 5, 659-665
- 3 S. M. Gee, J. A. Little: Oxidation Behaviour and Protection of C/C Composites, *Journal of Material and Science*, 26, 1991, 1093-1100
- 4 Krishan Luthra: Oxidation of C/C Composites-A Theoretical Analysis, *Carbon* (Pergamon Press), 26, 1988, 2, 217-224
- 5 Tsung-Ming Wu, Wen-Cheng Wei, Shu-En Hsu: On the Oxidation Kinetics and Mechanisms of Various SiC-Coated C/C Composites, *Carbon* (Pergamon Press), 29, 1991, 8, 1257-1265
- 7 Philippa Crocker and Brian McEnaney: Oxidation and Fracture of a Woven Carbon-Carbon Composites, *Carbon* (Pergamon Press), 29, 1991, 881-885
- 8 K. L. Luthra: Chemical Interactions in High-Temperature Ceramic Composites; *J. Am. Cer. Soc.*, 71, 1988, 1114

Carbothermal Synthesis of Submicrometer β -SiC Powder Using Double Precursor Reaction Mixture

Pridobivanje submikronskega β -SiC prahu s karbotermično sintezo reakcijske mešanice dvojnega prekursorja

Keyorkijan V.,¹ Fakulteta za strojništvo Maribor

The low temperature carbothermal reduction of colloidal silica has been applied for the synthesis of submicrometer β -SiC powder. The intrinsic kinetics of the overall reaction was studied over the temperature range ($1473 < T < 1673$ K) and is of special interest for the low temperature, high yield synthesis of submicron β -SiC powder.

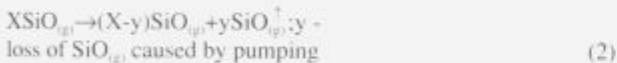
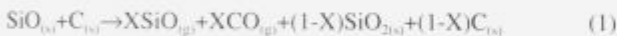
Key words: carbothermal reduction, submicrometer β -SiC powder, non-milling, double SiO_2 -C precursor, internal kinetics

Submikronski β -SiC prah smo pridobili z nizkotemperaturno karbotermično redukcijo koloidnega SiO_2 . Kinetiko procesa smo proučevali v temperaturnem območju ($1473 < T < 1673$ K), ki omogoča nizkotemperaturno sintezo submikronskega β -SiC prahu z visokim izkoristkom.

Ključne besede: karbotermična redukcija, submikronski β -SiC prah, postopek brez mletja, dvojni SiO_2 -C prekursor, študij kinetike

1. Analysis of the carbothermal reduction by weight loss data

The conversion of $\text{SiO}_{2(s)}$ into $\text{SiO}_{(g)}$ (X), the loss of $\text{SiO}_{(g)}$ (Y) and the yield of SiC (Z) can be calculated using the stoichiometry of the overall reaction:



Note that loss of $\text{SiO}_{(g)}$ caused by pumping (y) is not determined from the stoichiometry of the overall reaction (4).

In order to determine the fraction of $\text{SiO}_{(g)}$ removed by pumping it is necessary to measure the conversion of $\text{SiO}_{(g)}$ into $\text{SiC}_{(s)}$ (W') at special experimental conditions (see experimental procedure) when all Si containing species remain in the system. Then $y=0$ and $W'=Z/X$.

The actual conversion of $\text{SiO}_{(g)}$ into $\text{SiC}_{(s)}$ (W) (at $y \neq 0$) and W' (when $y=0$) are than equal: $Z'/X=Z/(X-y)$, $Z' > Z$; Z' is the yield of SiC when $y=0$.

According to this, the loss of $\text{SiO}_{(g)}$ caused by pumping could be expressed as $y=X(Z'-Z)/Z'$.

2. Experimental procedure

The synthesis of submicron β -SiC powder by the carbothermal reduction of colloidal silica has been investigated in vacuum (≈ 1.5 Pa) for 0.5 h at temperatures between 1125-1400°C. The double precursor mixture (Reaction mixture I) consists of SiO_2 particles (Cab-O-SiC, M5, Cabot) covered with carbon layer (one - to - one molar ratio) and fine carbon black particles (Carbon black, Monarch 1300, Cabot) doped with 0.6 wt % of amorphous boron (Ventron, 00438 - 325 mesh), **Fig. 1**. An intimately mixed carbon black - colloidal silica precursor (one - to - one molar ratio) and carbon black particles doped with 0.6 wt % of amorphous boron has been used as the comparative reaction mixture (Reaction mixture II). In order to analyse the kinetics of both steps of carbothermal reduction the weight of the reaction mixture, the weight of the specimens after carbothermal reduction and the weight of the specimens after removal of the free carbon were determined, respectively.

The loss of $\text{SiO}_{(g)}$ component caused by pumping was determined using the following procedure. The mixture of colloidal SiO_2 and phenolic resin (Viaphen, PR 881/60) was homogenised in acetone. After drying, the thick paste was pressed to form a solid composite. Samples were then heated in argon to 450°C for 4 h. Pyrolysed SiO_2/C specimen (one - to - one molar ratio) was placed into the crucible. SiO_2/C core in the form of pallet was completely covered with carbon black powder (doped with 0.6 wt% of boron). The crucible was then heated to temperatures between 1150°C - 1400°C for 0.5 h in vacuum. After the heat treatment, the pallet was very carefully mechanically separated from the carbon black powder. In order to remove free carbon, the protective powder was heated in air at 750°C for 24 h. The residual powder is pure SiC. Finally, the weigh of synthesised SiC measured by accuracy $\pm 1\%$.

¹ dr. Varujan KEVORKIJAN, dipl. inž. kem.
Fakulteta za strojništvo
Smetanova 17, 62000 Maribor

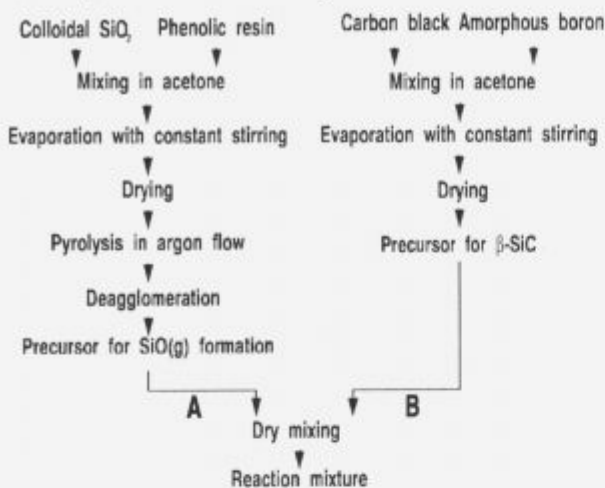


Figure 1: Flow sheet of reaction mixture synthesis process.
Slika 1: Shema priprave reakcijske mešanice

3. Kinetic studies

3.1. $\text{SiO}_{(g)}$ formation

Assuming that the solid state reaction (2) is of zero order and its rate constant is defined as: $k = dX/dt = k_0 \exp(-E_a/RT)$. The activation energy, E_a , for Reaction 2 is determined by the slope of $\ln k$ against $1/T$, Fig. 2-3. The experimental values for both types of reaction mixtures are almost the same: $\approx 300 \pm 30$ KJ/mol which is in good agreement with literature data²: ≈ 377 KJ/mol.

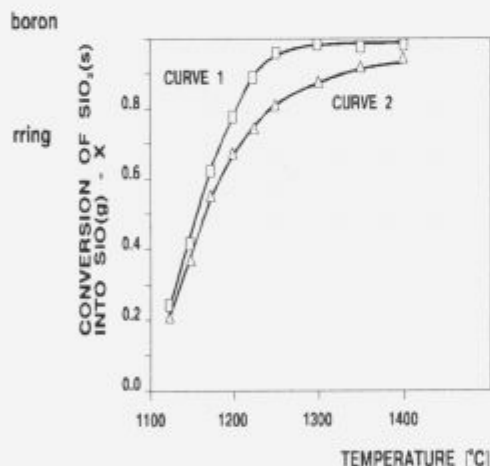


Figure 2: The conversion of SiO_2 into $\text{SiO}_{(g)}$ at different temperatures after the same holding time - 0.5 h

Slika 2: Konverzija SiO_2 v $\text{SiO}_{(g)}$ pri različnih temperaturah. Čas sinteze - 0,5 h

3.2. $\text{SiC}_{(s)}$ formation

Using weight loss data, the conversion of $\text{SiO}_{(g)}$ into $\text{SiC}_{(s)}$ (W) defined as: $W = Z/(1-Y+y)$ is calculated and plotted in Fig. 4. On the basis of a shrinking core model, the rate constant, k , is: $k = 1 - (1 - W)^{1/3} = k_0 \exp(-E_a/RT)$ if the chemical reaction is the rate-limiting step or: $k = 1 - 3(1 - W)^{2/3} + 2(1 - W) = k_0 \exp(-E_a/RT)$ if the diffusion through SiC layer is rate-controlling. The activation energies for both scenarios are determined from the slope of the plots $\ln k$ against $1/T$. The values obtained by the assumption that the chemical reaction is the rate-controlling step are 391 KJ/mol (for the reaction mixture I) and 220 KJ/mol (for

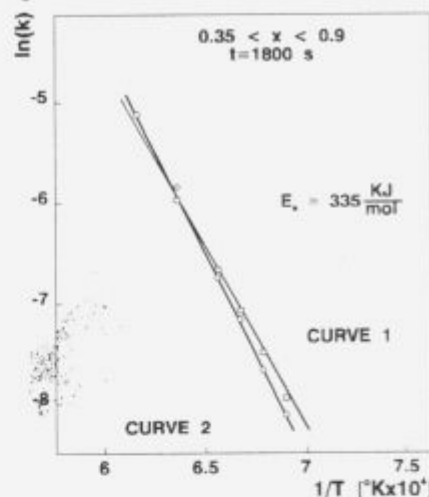


Figure 3: The activation energy for reaction 2 (Curve 1- SiO_2 particles cover with carbon layer; Curve 2- SiO_2 particles in contact with carbon black particles). Holding time 0.5 h

Slika 3: Aktivacijska energija za reakcijo 2 (Krivulja 1- SiO_2 delci prevlečeni s slojem ogljika; Krivulja 2- SiO_2 delci v stiku z delci ogljikovih saj). Čas sinteze - 0,5 h

the reaction mixture II), Fig. 5. However, the values of the rate constant calculated for a diffusion controlled process can be also fitted well by linear plots, Fig. 6. The activation energies calculated on this way are much higher: 577 KJ/mol for the reaction mixture I and 483 KJ/mol for the reaction mixture II.

4. Conclusions

The transformation of carbon black particles into $\text{SiC}_{(s)}$ is modelled by a shrinking core model. On the basis of a detailed investigation of the reaction kinetics at different temperatures, it is postulated that the chemical reaction is the rate - controlling step at lower temperatures ($T < 1473$ K) while diffusion of carbon through $\text{SiC}_{(s)}$ layer being rate controlling at $T > 1673$ K. However, over the temperature range of special interest ($1473 < T < 1673$ K) in the low temperature, high yield synthesis of submicron β - SiC powder, it seems, that both rate steps proceed by almost the same rate masking on this way each other as the real rate limiting step. For the overall carbothermal reduction, collected experimental data strongly suggest that the $\text{SiO}_{(g)}$ generation is the rate controlling step.

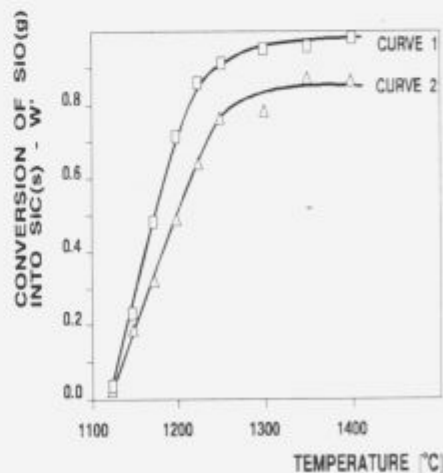


Figure 4: The conversion of $\text{SiO}_{(g)}$ into $\text{SiC}_{(s)}$.
Slika 4: Konverzija $\text{SiO}_{(g)}$ v $\text{SiC}_{(s)}$

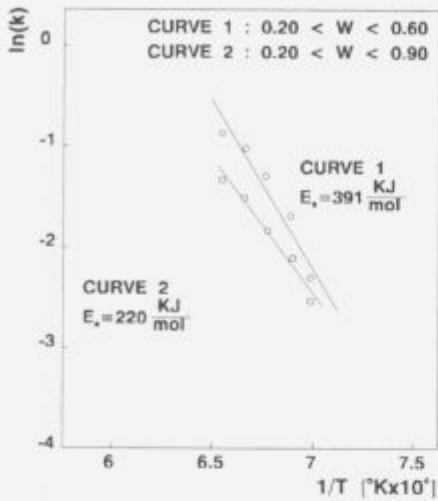


Figure 5: The activation energy for Reaction (3) based on the assumption that the chemical reaction is the rate - controlling step
 Slika 5: Aktivacijska energija za Reakcijo (3) ob predpostavki, da kemijska reakcija določa hitrost karbotermične sinteze

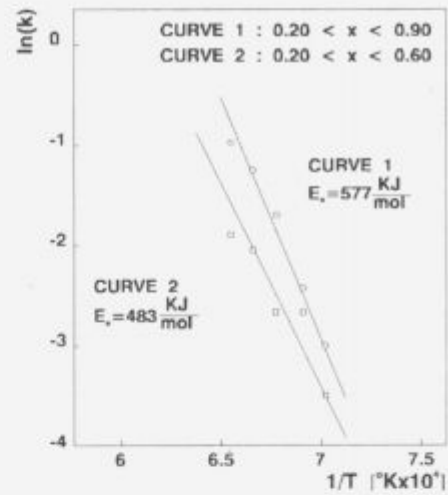


Figure 6: The activation energy for Reaction (3) based on the assumption that the diffusion is the rate - controlling step
 Slika 6: Aktivacijska energija za Reakcijo (3) ob predpostavki, da kemijska reakcija določa hitrost karbotermične sinteze

5. References

¹ V. M. Kevorkijan, M. Komac, D. Kolar, Low - temperature synthesis of sinterable SiC powders by carbothermic reduction of colloidal SiO₂, *J. Mat. Sci.*, 27, 1992, 10, 2705

² J. J. Biernacki, Formation of Silicon Monoxide and Application to the Growth of Vapor - Liquid - Solid Silicon Carbide Whiskers; Doctoral Dissertation, Fenn College of Engineering, Cleveland State University, Cleveland, OH, 1987

Sinteza intermetalne zlitine NiAl 12,5

Synthesis of NiAl 12,5 Intermetallic Alloy

Torkar M¹, B. Šuštaršič, IMT Ljubljana

Na napravi za ulivanje tankih trakov (melt spinner) so bili izdelani, prah, vlakna in trak iz intermetalne zlitine NiAl 12,5 (wt. %), pri hitrostih vrtenja bakrenega kolesa do 20,5 m/s. Debelina traku je bila med 14 in 60 μm , prah in vlakna pa nastanejo kot stranski produkt. Izdelana je metalografska analiza materiala in določena natezna trdnost trakov.

Ključne besede: intermetalna zlitina Ni-Al, ulivanje tankih trakov, trak, prah, izcejanje
Powder, filaments and ribbons of NiAl 12.5 (wt. %) alloy were manufactured by melt spinner at different speed of copper wheel, up to 20,5 m/s. The thickness of the ribbon was between 14 and 60 μm . Morphology of the as cast structure and the microstructural characteristics were observed and tensile strength of the ribbon was tested.

Key words: Ni-Al intermetallics, melt spinning, ribbon, powder, segregation

1. Uvod

Mnoge intermetalne zlitine nudijo zanimivo kombinacijo mehanskih lastnosti in korozijske odpornosti pri povišanih temperaturah, žal pa so precej krhke. Veliko naporov posvečamo izboljšanju njihove žilavosti in preoblikovalnosti.

Pomanjkanje primernih drsnih sistemov, občutljivost na majhne spremembe v sestavi in občutljivost na prisotnost vodika v okolju, otežujejo prizadevanja za izboljšanje lastnosti.

Stehiometrija pomembno vpliva na duktilnost zlitine. Duktilnost povečuje prebitek bolj plemenitega elementa (Ni v Ni-Al in Fe v Fe-Al). Izjema je Ni-Al, ki kaže pri sestavi 50 at. % Ni, 50 at. % Al najnižjo temperaturo prehoda iz žilavega v krhko stanje⁽¹⁾. Za mnoge intermetalne zlitine, ki so krhke že po naravi, se je izkazalo, da postanejo žilave, če iz okolja odstranimo vlagu ali vodik⁽²⁾.

Standardna tehnika za izboljšanje nizko temperaturne duktilnosti je zmanjšanje velikosti zrn⁽³⁾, kar je mogoče doseči tudi pri hitrem strjevanju. To želimo preveriti tudi pri intermetalni zlitini Ni₃Al, uliti v tanke trakove na napravi za ulivanje tankih trakov.

Namen raziskave je bil ugotoviti optimalne pogoje za ulivanje tankih trakov in opredeliti mikrostrukturne značilnosti trakov.

2. Eksperimentalni del

Osnovni material, elektrolitski Ni, Al s čistostjo 99,5 % in majhnim dodatkom FeB je bil pretaljen v indukcijski peči. Palice

ϕ 30 mm so bile ulite v pesek. Sestava zlitine je bila: 12,5 % Al, 0,012 % B, ostalo Ni. Dodatek B naj bi izboljšal duktilnost te zlitine, vendar pa v literaturi še ni zadovoljive razlage o mehanizmu njegovega vpliva.

Palica ulita v pesek je bila razrezana na kose in pretaljena na napravi za ulivanje tankih trakov, potem ko je bila komora vakimirana in napolnjena z argonom. Preizkusili smo različne talilne lonce, velikost in obliko odprtine ter različne hitrosti livnega kolesa. Pri ulivanju je bil nad talino rahel nadtlak dušika.

Trakove, vlakna in prah smo pregledali metalografsko, z elektronskim mikroanalizatorjem in z rentgensko difrakcijo. Izvedli smo natezne preizkuse trakov različnih dimenzij.

3. Rezultati

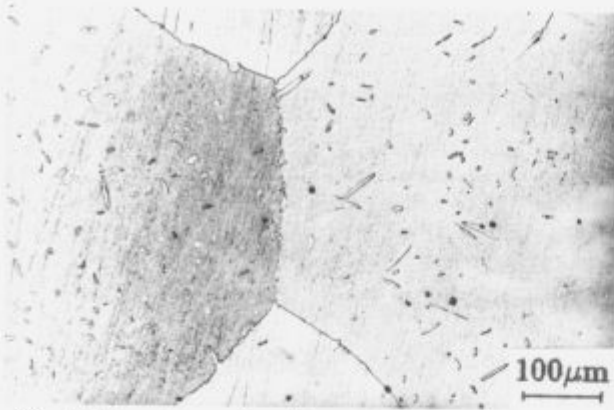
Trdota materiala v litem stanju je med 117 in 130 HB. Okrog odtiska kroglice opazimo drobne razpoke, kar kaže na krhkost materiala.

Jedkanje vzorca odrezanega iz ulite palice, pokaže velika globularna zrna (**slika 1**) in prisotnost sekundarne faze.

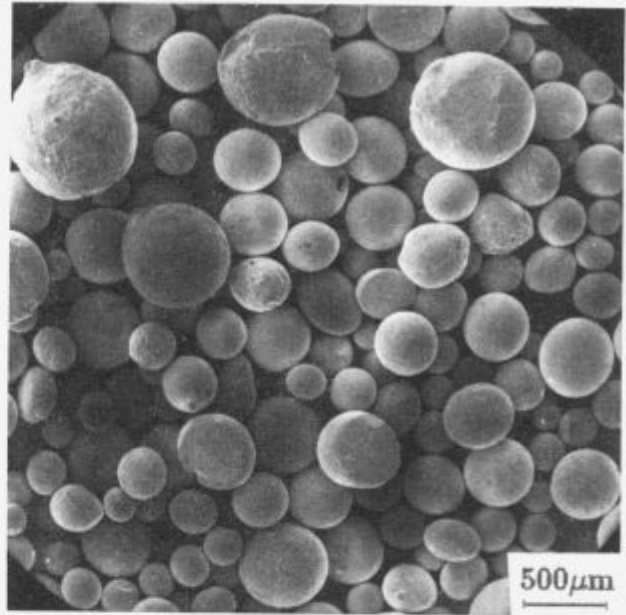
Z linijsko analizo na elektronskem mikroanalizatorju so bile izmerjene meddendritne izceje Al s koeficientom izcejanja, $k_{Al} = 1,26$. Koeficient izcejanja aluminija k_{Al} , je definiran kot ($k = C_{max}/C_{min}$), kjer C_{max} predstavlja maksimalno koncentracijo Al med dendriti, C_{min} pa minimalno koncentracijo Al v dendritu. Koncentracija se spreminja po sinusni odvisnosti. Izmerjena razdalja med dvema vrhovoma je bila okrog 200 μm , kar kaže na relativno grobo strjevalno strukturo.

Za primerjavo smo želeli izmeriti tudi intenziteto izcej v tankem traku. Linijska analiza na elektronskem mikroanalizatorju ni pokazala nikakršnih izcej. Domnevamo, da je to posledica majhne intenzitete izcej ali pa preširokega snopa elektronov pri linijski analizi.

¹ dr. Matjaž TORRAR
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

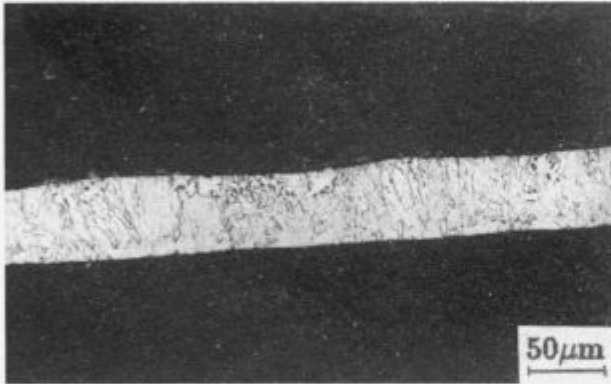


Slika 1: Mikrostruktura palice v litem stanju. Jedkano z Marblvim jedkalom
Figure 1: Optical micrograph of as cast bar, Etched with Marble's reagent

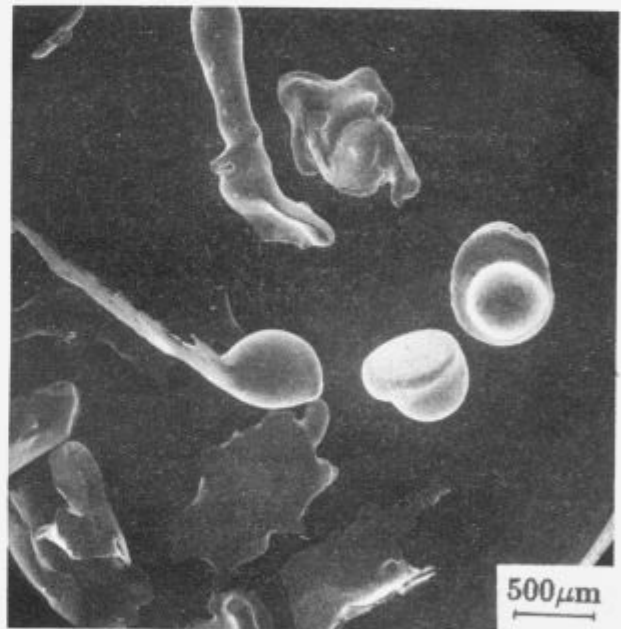


Slika 4: Prah z delci okrogle oblike
Figure 4: Spherical particles of powder (SEM)

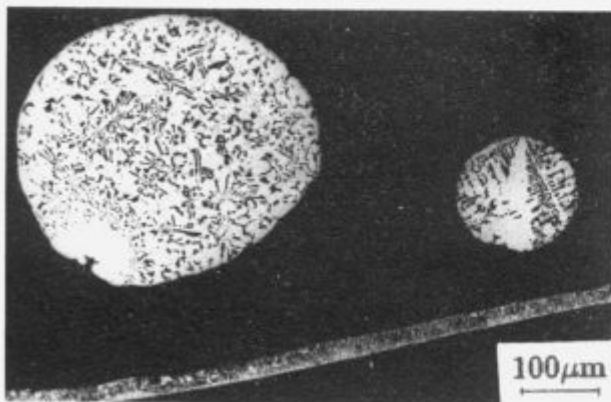
Zanimivo je, da tudi v mikrostrukturi traku, po jedkanju ni opaziti dendritov (**Slika 2**). Dendrite smo opazili le pri delcih (**Slika 3**), ki nastajajo kot stranski produkt med ulivanjem traku in je pri njih hitrost strjevanja manjša kot pri traku. Delci so okrogli (**Slika 4**), oziroma ploščati (**Slika 5**), če udarijo pred strjevanjem v steno komore.



Slika 2: Vzdolžni presek skozi trak
Figure 2: Optical micrograph of longitudinal section of melt spun ribbon



Slika 5: Prah z delci različnih oblik
Figure 5: Different shapes of powder particles (SEM)



Slika 3: Mikrostruktura prahu, ki nastaja kot stranski produkt pri ulivanju tankih trakov
Figure 3: Optical micrograph of powder, by product at melt spinning

Količina nastalega prahu se povečuje z večanjem hitrosti vrtenja bakrenega kolesa.

Trdota prahu je okrog 228 do 371 HV 0,1, kar je več kot pri materialu ulitem v pesek. Trdota traku debeline med 14 in 60 μm je bila 213 do 383 HV 0,1. Povečanje trdote je najverjetneje posledica razmer pri hitrem strjevanju, ki vplivajo tudi na topnost elementov v trdni raztopini.

Najbolj enakomeren trak je nastal pri hitrosti vrtenja kolesa 20,5 m/s. Trak kaže nekaj duktilnosti, najverjetneje je to posledica manjših zrn, ki so nastala pri hitrem strjevanju. Napravili

smo tudi nekaj trgalnih preizkusov na stroju, ki ga uporabljajo tekstilci, vendar je stroj brez možnosti zapisa diagrama sila-raztezeka. Tako smo lahko določili le natezno trdnost (R_m), ki je bila do 937 N/mm^2 , kontrakcija (Z) pa do 20 %. Zaradi majhnih dimenzij vzorcev in njihove geometrijske nestabilnosti imajo dobljene vrednosti velik raztros.

Rentgenska difrakcija je potrdila prisotnost stabilne α' faze Ni_3Al in prisotnost faze α , ki najverjetneje predstavlja čisti Ni.

Preizkusi na napravi za ulivanje tankih trakov so pokazali, da bi bilo mogoče pri večjih hitrostih vrtenja kolesa napravo uporabljati tudi za izdelavo prahov, potrebno pa bi bilo tudi podaljšati komoro, da nestrjeni delci ne bi udarjali ob steno.

V nadaljevanju raziskave bo z drobljenjem trakov izdelan prah, ki ga bomo zgoščili s hladnim in vročim izostatskim stiskanjem.

4. Zaključki

Preiskovana je bila zlitina NiAl 12,5 (ut.%). Izmerjeni faktor izcejanja $k_{\text{Al}} = 1,26$ kaže na majhno izcejanje Al. Pod optičnim mikroskopom dendritov nismo odkrili, opazijo se samo globularna kristalna zrna.

Debelina hitro strjenih trakov na napravi za ulivanje tankih trakov, je bila od 14 do $60 \mu\text{m}$, širina pa je odvisna od geometrije izlivne šobe.

Največja natezna trdnost traku je $R_m = 937 \text{ N/mm}^2$, kontrakcija pa $Z = 20 \%$.

Pri obodni hitrosti nad 20 m/s, je napravo za ulivanje tankih trakov mogoče uporabiti tudi za izdelavo kovinskih prahov. Prah različne zrnatosti nastaja pri ulivanju tankih trakov, količina prahu se povečuje z večanjem obodne hitrosti bakrenega kolesa. Vendar pa ima del prahu sploščeno obliko zrn, ker zaradi počasnejšega strjevanja v plinu, nestrjeni ali delno strjeni delci udarjajo v steno komore in se sploščijo.

V nadaljevanju bo potrebno opredeliti sposobnost zgoščevanja zmletega tankega traku v kompaktno obliko.

Zahvala

Zahvaljujemo se Ministrstvu za znanosti in tehnologijo Republike Slovenije, za finansiranje raziskave.

Literatura

- ¹ N. S. Stoloff: Toughening mechanisms in intermetallics, *Metall. Trans.*, 24A, 1993, 561-567
- ² C. A. Hippsley, M. Strangwood: Embrittlement and crack growth in high temperature intermetallics, *Mat. Scie. and Technol.*, 8, 1992, 350-358
- ³ G. Sauthoff: Intermetallic phases as high-temperature materials, *Z. Metallkde*, 77, 1986, 10, 654-666

About the Determination of the Mould Oscillation Parameters in Continuous Casting of Steel

Ferketić V¹, J. Krajcar, Metalurški fakultet Sisak
A. Ivančan, Željezara Sisak

In determining the oscillation parameters, the relation of the mould oscillation speed and the casting speed must be considered. A suitable negative strip ratio must be assured. The mould speed depends on the product of the amplitude and the frequency. Experience showed that it is more suitable to cast at low amplitudes and high frequencies. The demand for a low amplitude arises from the requirement that the displacement of the mould during the negative strip time must be smaller than the thickness of the slag layer on the steel meniscus in the mould. In this paper, the bases for optimization of the oscillation parameters are given, the relation of this parameters to the behaviour of casting powders, and some results obtained in Steelworks Sisak are presented.

Key words: continuous casting, oscillation parameters

Pri određivanju oscilacijskih parametara mora se razmatrati odnos brzine oscilacije i brzine lijevanja. Mora se osigurati povoljan udjel negativnog stripanja. Brzina kokile zavisi od produkta amplitude i frekvencije. Iskustvo je pokazalo da je povoljnije lijevati s malom amplitudom i visokom frekvencijom. Potreba za malom amplitudom proizlazi iz zahtjeva da put kokile tijekom vremena negativnog stripanja mora biti manji od debljine sloja troske na meniskusu u kokili. U ovom članku se daju osnove za optimiranje oscilacijskih parametara, povezanost tih parametara sa ponašanjem lijevnog praha, izlažu se i neki rezultati postignuti u Željezari Sisak.

Ključne riječi: kontinuirano lijevanje, parametri oscilacije

The Relation of the Mould Oscillation Speed and the Casting Speed

In sinusoidal oscillation, the following equations are used:

the mould speed is: $v_m = 2 \pi a f \cos(2\pi f t)$

with maximal value: $v_{max} = 2 \pi a f$

and the mean value: $\bar{v}_m = 4 a f$

the ratio: $v_{max}/\bar{v}_m = \pi/2$

Where:

a = amplitude

f = frequency

$2a = s$

$1/f =$ cycle time = t_c

s - mould displacement are the oscillation parameters.

To avoid the adhering of steel to the mould wall, the oscillation speed of the mould must surpass, for some time, the casting speed (v_c). The requirement is:

$$2 \pi a f / v_c > \pi/2 \quad (1)$$

In operation, this ratio reaches even 2 and 3, but here only its minimal value $\pi/2$ will be considered. As it known, casting speeds vary from 0.0083 m/s (0,5 m/min), for thick blooms to 0,066 m/s (4m/min) for billets.

The Amplitude and the Frequency of Oscillation

From eq. (1), for a given casting speed, the product of the amplitude and the frequency of oscillation can be calculated as:

$$af = \frac{\pi/2}{2 \pi} v_c = 1/4 v_c \quad (2)$$

By experience, the amplitudes vary from 2 to 6 mm (in special cases there are also lower or higher values) and the frequencies from 0.5 to 4 Hz (30-240 cycles/min)^{1,2}.

The values of the product $a \cdot f$ and also the values of frequencies for two extreme amplitudes are shown in **Figure 1**.

On the casters with a great variety of products (wide range of casting speeds) there should be needed a simple and quick change not only of the frequencies but also of the amplitudes, otherwise their values exceed the extreme values.

¹ mr. sc. Vladimir FERKETIĆ
Metalurški fakultet u Sisku
p.p. 57, 44001 Sisak

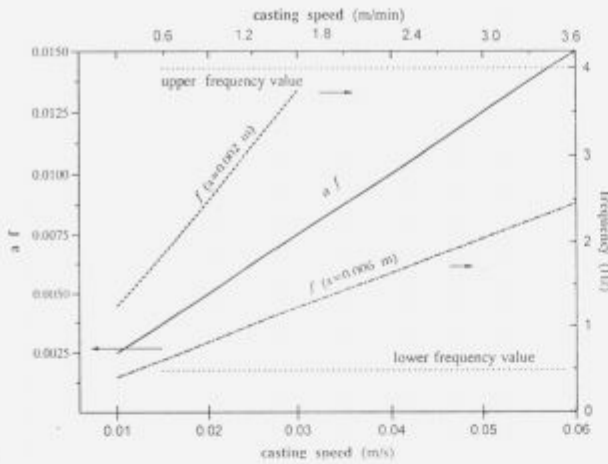


Figure 1: The values of the product of amplitude and of frequency (*af*, left-hand scale) and of frequencies (right-hand scale) for two extreme amplitudes vs. the casting speed

Slika 1: Vrijednosti produkta amplitude i frekvencije (*af*, lijeva skala) i frekvencije (desna skala) za dvije krajnje amplitude u zavisnosti od brzine lijevanja

The Negative Strip Time and the Negative Strip Ratio

The mould in its downward movement in the casting direction joins the strand when their speeds are equal:

$$2 \pi a f \cos 2\pi f t_j = -v_c$$

thus the joining time is:

$$t_j = 1/(2\pi f) \arccos(-v_c/2\pi a f) \tag{3}$$

The negative strip time, according to **Figure 2**, is:

$$t_n = t_c - 2 t_j$$

and:

$$t_n = 1/f (1 - 1/\pi \arccos(-v_c/2\pi a f)) \tag{4}$$

The negative strip ratio is:

$$NSR = t_n/t_c = 1 - 1/\pi \arccos(-v_c/2\pi a f) \tag{5}$$

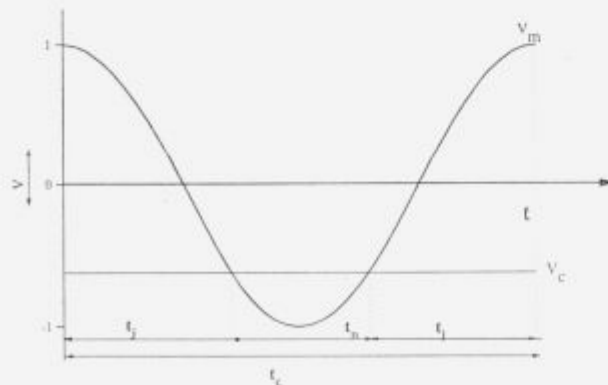


Figure 2: The mould oscillation speed (*v_m*), the casting speed (*v_c*), the joining time (*t_j*) and the negative strip time (*t_n*)

Slika 2: Brzina oscilacije kokile (*v_m*), brzina lijevanja (*v_c*), vrijeme stizanja (*t_j*) i vrijeme negativnog stripanja (*t_n*)

The values of *t_n* vary from 0 (frequencies below 0.3 Hz) to about 0.2 s (frequencies above 3 Hz), having a peak at 0.5-1 Hz, and those of NSR vary from 0 to about 40%, for all the amplitudes and casting speeds. But they decrease with lower amplitudes and higher casting speeds⁷.

The Relation Between the Oscillation Parameters and the Behaviour of Casting Powders

The negative strip ratio influences the depth of the oscillation marks, the lubrication grade, and thus, the surface quality. But it must be emphasized that another factor, connected with the oscillation parameters, affects the surface cleanliness very strongly: the mould displacement during the negative strip time (*s_n*).

To avoid the penetration of solid powder particles into the gap between the mould and the strand, this displacement must not exceed the thickness of the molten slag layer formed from the casting powder (*h_p*)⁸

$$s_n < h_p$$

This requirement represents the most difficult part of the problem of the optimizing the oscillation parameters.

The mould displacement during the negative strip time⁹ is approximately equal to the oscillation amplitude (*s_n ≈ a*).

The thickness of the molten slag layer is determined by the heat balance on the meniscus⁶. For an analytical solution there is a lack of data which could hardly be obtained by experiments in situ (the penetration depth of the jet, the form of the upward streams, the heat exchange in the circulation zone etc.). Some of these data were, however, determined but they have a limited use because the operating conditions of the casters are different.

The thickness of the slag layer, of course, depends mainly on the casting speed (affecting the streaming rate in the mould and the melting rate of the casting powder). Therefore, it can be, in a certain degree, controlled by the selection of casting powders and of the immersion nozzle. At low casting speeds a powder with a low melting point and with a high melting rate is more suitable⁷. The measured values of the molten slag thickness vary from 5 to 25 mm (the lower values are at low casting speeds)^{8,9,10}. Therefore the amplitude in casting large blooms must be lower than 3 mm.

Generally, it can be said that in the determination of the oscillation parameters, the amplitude must be chosen as low as possible and the frequency has to be adjusted to it. It is a general trend during last years. At high casting speeds, of course, it is not possible to apply a low amplitude, but in this case a higher amplitude is not dangerous, because of the high thickness of the slag layer on the meniscus.

High oscillation frequencies, according to some data, are related to the increase of the friction force between the mould and the strand¹¹, but other references claim just the opposite¹².

Some Results Obtained in the Sisak Steelworks

Using the described principles, the oscillation amplitude on one caster in the Sisak Steelworks, was lowered from 6 to 3 mm (mould displacement from 12 to 6 mm) and the frequency was increased from 1 to 2 Hz. One strand was thus obtained with new operating parameters, the other two still with the old ones.

At doubled frequency, the friction force was not remarkably increased only for about 10%¹³. The oscillation marks were denser and shallower. But unfortunately, the surface quality was

not substantially improved perhaps due to the lack of the level control in the mould.

Conclusions

In continuous casting, the mould speed must, for some time, exceed the casting speed. The mould speed is determined by the product of the amplitude and the frequency. The experiences showed that casting at low amplitudes and at high frequencies gives better results.

The need for a low amplitude arises from the condition that the mould displacement during the negative strip time must be smaller than the thickness of the molten slag layer from the casting powder on the meniscus. The thickness of the slag layer is influenced mainly by the casting speed, sometimes it is lower than 5 mm. The mould displacement during the negative strip time is equal to the amplitude.

Higher frequencies do not cause a remarkable increase of the friction between the strand and the mould.

For a great variety of products the casters must enable the change of the amplitude, not only of the frequency.

It must be emphasized that even a perfect oscillation system and the best casting powder can not assure a good surface quality of the continuous cast semiproducts, if all the production parameters are not controlled, especially the level in the mould.

References

¹ K. Schwerdtfeger: Metallurgie des Stranggiessens, Stahleisen, Düsseldorf, 1992

² P. H. Dauby, W. H. Embling, R. Sobolevski: Lubrication in the mould: A multiple variable system, *Ironmaking and Steelmaking*, 13, 1986, 1, 28-38

³ V. Ferketić, J. Krajcar: Kontinuirano lijevanje okruglica, Institut za metalurgiju Sisak, 1989

⁴ K. C. Mills: An overview of ECSC - funded research on casting powders: 1st European Conference on Continuous casting, Florence, sept. 23-25 1991, 1, 59-1,72

⁵ S. Krauss: Wirkmechanismen und Bewertungsmöglichkeiten von Giesspulvern für das Stranggiessen von Stahl, Dissertation B Bergakademie Freiberg, 1990

⁶ J. Krajcar: Livni prah III, Izbor livnog praha za kontinuirano lijevanje čelika, *Metallurgija*, 29, 1990, 4, 97-102

⁷ J. Krajcar, A. Ivančan, V. Kovačić, V. Novosel-Radović: Izolacijska sposobnost i ponašanje pri taljenju ljevnih prahova, *Metallurgija*, 26, 1987, 1, 17-22

⁸ P. Riboud, Y. Roux: Fundamental study of the behaviour of casting powders, Final report on ECSC 7210 CA/131/311/810, October 1983, section D2, DI-D22

⁹ H. Rellermayer, R. Jauch, K. Rittiger, R. Steffen, *Stahl und Eisen*, 103, 1983, 469-475

¹⁰ J. Krajcar, Livni prah II, Ispitivanje djelovanja praha pri lijevanju čelika, *Metallurgija*, 29, 1990, 1, 23-29

¹¹ P. Riboud, Y. Roux: Fundamental study of the behaviour of casting powders, Final report on ECSC 7210 CA/131/311/810, October 1983, section C, C1-C17

¹² K. Schwerdtfeger, K. H. Tacke, K. Minami: Fundamental study of the behaviour of casting powders, Final report on ECSC 7210 CA/131/311/810, October 1983, section E, E1-E37

¹³ J. Krajcar, I. Šešerin, V. Ivanušić, D. Stojadinović: Određivanje sile trenja pri kontinuiranom lijevanju čelika mjerenjem ubrzanja, 38. Međunarodni godišnji skup KoREMA, ETF, ZAGREB 26-28.4.1993

Vpliv homogenizacijskega žarjenja na preoblikovalne lastnosti zlitin vrste AlMgSi

Influence of Homogenization Annealing on the Workability of AlMgSi Alloys

Smolej A¹, FNT Montanistika, Ljubljana
V. Dragojevič, R. Kučič, IMPOL, Slovenska Bistrica

Preoblikovalne lastnosti zlitin vrste AlMgSi so odvisne od načinov toplotne obdelave polkontinuirno ulitih drogov. V delu je opisan vpliv različnih hitrosti ohlajanj ulitkov po homogenizacijskem žarjenju in ponovnih ogrevanj na preoblikovalno trdnost zlitine AlMgSiPb. Različne hitrosti ohlajanj in ogrevanj vplivajo na mikrostrukturo in s tem posredno na preoblikovalno trdnost zlitin.

Ključne besede: zlitina AlMgSiPb, homogenizacijsko žarjenje, mikrostruktura, preoblikovalne lastnosti

Workability of AlMgSi alloys depends on heat treatment of semicontinuously cast poles. The influence of various cooling rates of castings after the homogenization annealing and reheating on the workability of AlMgSiPb alloy is described. Various cooling and heating rates influence the microstructure and thus indirectly also the yield stress of the alloys.

Key words: AlMgSiPb alloy, homogenization annealing, microstructure, workability

1. Uvod

Zlitine skupine AlMgSi (AA 6XXX) so količinsko najbolj razširjene in vsestransko uporabne aluminijeve zlitine, ki se predelujejo z iztiskovanjem v profile, palice in cevi. Te zlitine odlikujejo dobra preoblikovalnost, trdnostne lastnosti, korozijska obstojnost in obdelovalnost z odrezavanjem pri materialih z dodatkom svinca in bizmuta. Mehanske in tehnološke lastnosti so odvisne od kemične sestave ter toplotnih obdelav ulitkov in iztiskovancev. Toplotna obdelava ulitkov sestoji iz homogenizacijskega žarjenja, kjer so glavni parametri temperatura in čas žarjenja ter hitrost ohlajanja materiala do prostorske temperature. Način ohlajanja vpliva na izločanje tistih zlitinskih elementov, ki so med homogenizacijskim žarjenjem v trdni raztopini. Velikost in porazdelitev sekundarnih izločkov vpliva na preoblikovalno trdnost, hitrost iztiskovanja, kakovost površine, in mehanske lastnosti iztiskovancev. Optimalne lastnosti polizdelkov so odvisne tudi od ponovnega ogrevanja homogeniziranih ulitkov na temperaturo iztiskovanja.

Vpliv ohlajanja po homogenizaciji na hitrost iztiskovanja in kakovost površine polizdelkov je bil predmet številnih raziskav, katerih rezultati se pogosto razlikujejo¹⁻⁶. Znano je, da morajo biti izločki Mg₂Si drobni in enakomerno porazdeljeni v matrici⁶. Taka mikrostruktura, ki nastane med dovolj hitrim ohlajanjem ulitkov po homogenizaciji, povzroči dobro površino iztiskovancev in zato omogoča tudi hitrejše iztiskovanje. Večji izločki pospešujejo nastanek površinskih napak na profilih in palicah pri

hitrejšem iztiskovanju in povzročijo slabše mehanske lastnosti polizdelkov¹⁻³. Optimalna hitrost iztiskovanja je zato pogojena s kvaliteto površine in preoblikovalno trdnostjo materiala. Ti dve lastnosti pa sta odvisni predvsem od načinov toplotne obdelave polkontinuirno ulitih drogov. Kljub številnim raziskavam s tega področja je malo kvantitativnih podatkov o vplivu teh toplotnih obdelav na preoblikovalne lastnosti zlitin vrste AlMgSi¹.

V tem delu je opisan vpliv ohlajanja po homogenizacijskem žarjenju in ogrevanja pred preoblikovanjem na mikrostrukturo in preoblikovalno trdnost zlitine AlMgSiPb.

2. Eksperimentalno delo

Preiskusna zlitina AlMgSiPb (tabela 1) je bila ulita po polkontinuirnem postopku v drogove s premerom 165 mm. Iz dela ulitih drogov so bili izrezani vzorci za laboratorijsko homogenizacijsko žarjenje, ki je potekalo v laboratorijski elektroporovni peči pri temperaturi 545°C, času 10 ur in treh hitrostih ohlajanja po končanem žarjenju: 25°C/h, 200°C/h in hlajenje v vodi s temperaturo 18°C. Krivulje dejanska napetost-dejanska deformacija oziroma sila-skrček so bile narejene z osnosimetričnim tlačnim preizkusom na stroju Gleeble 1500 pri preoblikovalni temperaturi 500°C in hitrosti stiskanja 5 mm/s do logaritemske deformacije 0.6. Časi ogrevanja do preoblikovalne temperature so bili 2, 15 in 45 minut.

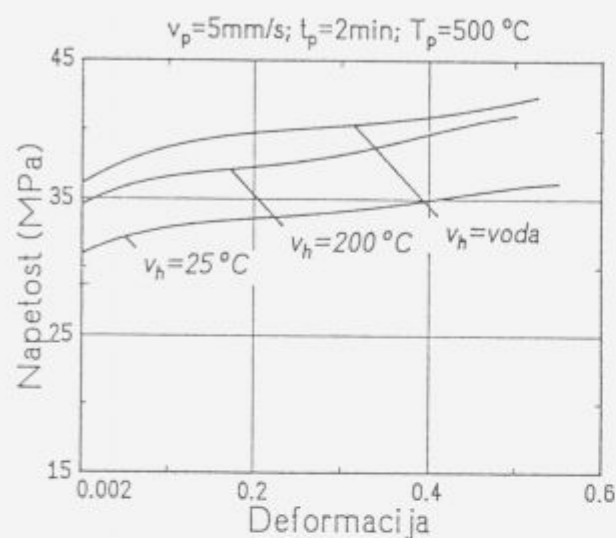
Tabela 1: Kemična sestava preizkusne zlitine (v m. %)
 Table 1: Chemical composition of investigated alloy (wt. %)

Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Cr	Pb	Bi
1,09	0,28	0,09	0,97	0,70	0,01	1,00	0,02

¹ prof. dr. Anton SMOLEJ, dipl. inž. metal.
FNT, Odsek za metalurgijo in materiale
Aškerčeva 12, 61000 Ljubljana

3. Rezultati preiskav

Dejanske napetosti za preoblikovanje zlitine so v območju deformacij do $\epsilon = 0.6$ najmanjše pri počasno ohlajenih zlitinah s temperature homogenizacijskega žarjenja (25°C/h). Vrednosti napetosti naraščajo s hitrostjo ohlajanja. Rezultati so identični za vse tri čase ogrevanja na preoblikovalno temperaturo (slika 1).



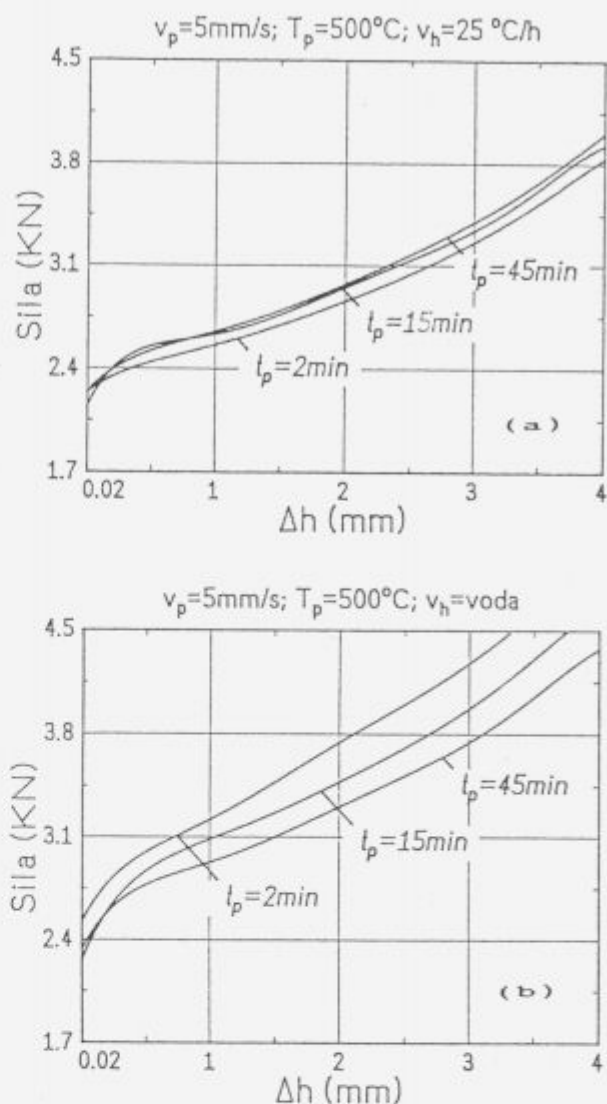
Slika 1: Krivulje dejanska napetost - deformacija za različne hitrosti ohlajanja zlitine po homogenizaciji ($v_h = 25^\circ\text{C/h}$, 200°C/h , voda) po 2 minutnem ogrevanju na preoblikovalno temperaturo 500°C in hitrosti stiskanja 5 mm/s

Figure 1: True stress - strain curves of alloys being cooled at various cooling rates after the homogenization annealing, and after 2 - minute heating to working temperature of 500°C ; compression rate was 5 mm/s

Na sliki 2 so prikazane odvisnosti preoblikovalnih sil od višin preizkušancev med stiskanjem po različnih časih ogrevanja na preoblikovalno temperaturo. Preoblikovalne sile oziroma napetosti so odvisne tako od hitrosti ogrevanja na preoblikovalno temperaturo kakor tudi od predhodnega načina ohlajanja ulitkov s temperature homogenizacijskega žarjenja. Preoblikovalne sile se večajo z daljšimi časi ogrevanja, če so bili ulitki relativno počasi ohlajeni s temperature homogenizacije (slika 2a). Nasprotno pa se preoblikovalne sile manjšajo z naraščajočim časom žarjenja na preoblikovalno temperaturo, če je zlitina po homogenizaciji zelo hitro ohlajena (slika 2b). Vzrok za spreminjanje preoblikovalnih sil temelji na načinu porazdelitve elementov magnezija in silicija v matrici.

Med posthomogenizacijskim ohlajanjem nastajajo v matrici sekundarni izločki. Njihovi velikost in gostota sta odvisni od hitrosti ohlajanja. Med počasnim ohlajanjem (do 200°C/h) nastanejo veliki paličasti in drobni sferični izločki (slika 3a). Paličasti izločki imajo sestavo Mg_2Si , medtem ko sferične izločke sestavljajo elementi Al, Mn, Mg, Si in Cu. V vodi gašena zlitina vsebuje le drobne sferične izločke (slika 3b).

Med ogrevanjem homogenizirane in različno ohlajene zlitine na preoblikovalno temperaturo se ponovno spremenita velikost in gostota izločkov. Obe veličini sta odvisni predvsem od časa ogrevanja. Veliki izločki, ki nastanejo med počasnejšim postho-



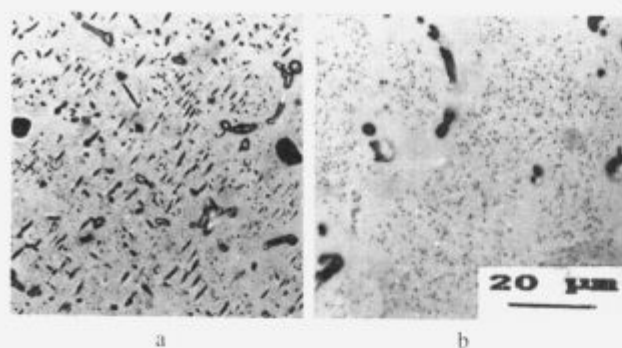
Slika 2: Krivulje preoblikovalna sila (F)-višina stiskanca (Δh) za različne čase ogrevanja ($t_p = 2, 15, 45$ minut) na preoblikovalno temperaturo 500°C pri hitrosti stiskanja 5 mm/s . Zlitina je bila po homogenizaciji ohlajena s hitrostjo 25°C/h (a) in v vodi (b)

Figure 2: Curves of forming force (F) vs. height of specimen (Δh) for various heating times to working temperature of 500°C and compression rate of 5 mm/s . Alloy was after the homogenisation annealing cooled with the rate 25°C/h (a), and dipping in water (b)

mogenizacijskim ohlajanjem (do 200°C/h), se delno raztapljajo (slika 4a). Izločki postajajo manjši, njihovi gradniki pa gredo delno v trdno raztopino. Nasprotno pa se v gašeni zlitini pojavljajo precipitati kot posledica izločanja med prehodom skozi območje nižjih temperatur (slika 4b). To pojavljanje izločkov je vzrok za nižje preoblikovalne sile med stiskanjem hitro ohlajene zlitine po homogenizaciji (slika 2b).

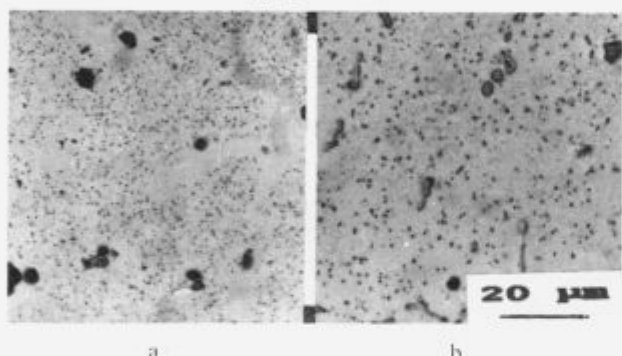
4. Diskusija rezultatov

Homogenizacijsko žarjenje zlitine AlMgSiPb pri temperaturi 545°C je identično z raztopnim žarjenjem. Glavna zlitinska elementa magnezij in silicij sta po 10 urnem žarjenju v trdni raztopini. Procesi izločanja so pod temperaturo solvusa odvisni od



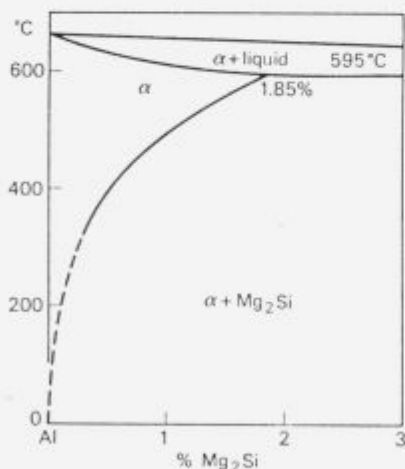
Slika 3: Mikrostruktura zlitine AlMgSiPb po homogenizaciji z različnimi hitrostima ohlajanja: (a) 200°C/h, (b) voda

Figure 3: Microstructure of the AlMgSiPb alloy after the homogenization annealing with various cooling rates: (a) 200°C/h, (b) dipping into water



Slika 4: Porazdelitev in velikost izločkov po 45 minutnem ogrevanju zlitine AlMgSiPb na temperaturo 500°C: (a) hitrost ohlajanja po homogenizaciji 200°C/h, (b) ohlajanje po homogenizaciji v vodi

Figure 4: Distribution and size of precipitates after 45 - minutes heating of the AlMgSiPb alloy to the temperature of 500°C: (a) cooling rate after the homogenization annealing 200°C/h; (b) cooling in water



Slika 5: Kvazibinarni fazni diagram Al - Mg₂Si⁷
Figure 5: Quasibinary phase diagram for Al - Mg₂Si⁷

hitrosti ohlajanja materiala. Med ohlajanjem s temperature 545°C ne poteka sekvenca izločanja v zaporedju kot med umetnim staranjem:



kjer je α_0 prenasičena trdna raztopina, GP so Guinier - Prestonove cone, β' je semikoherentni izloček tipa Mg₂Si s heksagonalno osnovno celico, β je ravnotežni, nekoherentni izloček Mg₂Si s kubično ploskovno centrirano celico^{7,8}, α_1 , α_2 , α_3 so trdne raztopine z vsakokratnimi sestavami, ki so v ravnotežju z izločki GP, β' in β .

Med počasnim ohlajanjem (25°C/h) se zlitina zadržuje relativno dolgo v bližini solvus temperature za ravnotežno fazo Mg₂Si (slika 5). To temperaturno območje je nad navideznima, metastabilnima krivuljama topnosti v ravnotežnem diagramu za izločke β' in GP cone. Ker sta podhladitev in hitrost nukleacije majhni, migracija atomov v tem temperaturnem področju pa velika, so rezultat počasnega ohlajanja redki, relativno veliki, stabilni, izločki Mg₂Si. Med ohlajanjem s hitrostjo 200°C/h nastane zaradi večje podhladitve več aktivnih nukleusov kot v prejšnjem primeru. Hitrost nukleacije je večja zaradi manjše aktivacijske energije, ki je potrebna za nastanek semikoherentnih nukleusov v področju med krivuljo topnosti za β in navidezno krivuljo topnosti za β' . Ti nukleusi zrastejo v relativno velike izločke zaradi visoke temperature, ki pogojuje rast nukleusov z difuzijo. Rezultat ohlajanja s hitrostjo 200°C/h so veliki in gosteje prazdeljeni metastabilni in stabilni izločki tipa Mg₂Si. Med ohlajanjem zlitine v vodi nastane zaradi presežene kritične temperature podhladitve zelo veliko nukleusov, katerih rast je ovirana zaradi majhne difuzijske sposobnosti atomov pri prostorski temperaturi.

Spreminjanje preoblikovalne napetosti oziroma sile s hitrostjo ohlajanja po homogenizaciji in hitrostjo ogrevanja na preoblikovalno temperaturo je posledica porazdelitve zlitinskih elementov v matrici. Preoblikovalna napetost se veča z naraščajočo hitrostjo posthomogenizacijskega ohlajanja pri preizkušancih, ki so hitro ogreti na preoblikovalno temperaturo (slika 1). V primeru ohlajanja zlitine s hitrostmi do 200°C/h in ponovnim ogrevanjem na preoblikovalno temperaturo 500°C v časih do 15 minut sta Mg in Si pred deformacijo še vedno pretežno v obliki izločkov Mg₂Si in le delno med ogrevanjem preideta v trdno raztopino (slika 4a). Grobi sekundarni izločki se lahko ponovno popolnoma raztope le pri preoblikovalni temperaturi, ki je za določeno vsebnost Mg₂Si nad ravnotežno temperaturo solvusa. Preizkusna zlitina ima teoretično 1,51 m. % Mg₂Si. Temperatura solvusa je za to vsebnost približno 525°C (slika 5). Količina in velikost izločkov se zato pri danih pogojih ogrevanja le delno zmanjšata, ker je čas ogrevanja prekratek in preoblikovanje pod ravnotežno temperaturo solvusa. Zlitina se preoblikuje pri nižjih napetostih v primerjavi s hitro ohlajenim materialom v vodi, ki ima pred deformacijo elementa Mg in Si v trdni raztopini ali v obliki zelo drobnih izločkov.

Nasprotno pa se preoblikovalna napetost oziroma sila manjša z naraščajočo hitrostjo posthomogenizacijskega ohlajanja pri preizkušancih, ki so počasi ogreti na preoblikovalno temperaturo (slika 3a). Gašena zlitina se med daljšim zadrževanjem v temperaturnem intervalu med 100°C in 200°C stara z izločanjem magnezija in silicija iz trdne raztopine. Pri višjih temperaturah ogrevanja nastane prestaranje, tako da se zlitina sestoji pred deformacijo iz matrice s stabilnimi izločki Mg₂Si. Zlitina se preoblikuje pri nižjih napetostih v primerjavi s počasneje ohlajenim materialom po homogenizaciji, ker ima pred deformacijo več izločenih zlitinskih elementov.

5. Zaključki

1. Preoblikovalna trdnost zlitin vrste AlMgSi je odvisna od hitrosti ohlajanja po homogenizacijskem žarjenju in načina ponovnega ogrevanja materiala na preoblikovalno temperaturo.

2. Preoblikovalna trdnost se večja z naraščajočo hitrostjo ohlajanja ulitkov po homogenizacijskem žarjenju v primeru hitrega ogrevanja in manjša v primeru počasnejšega ogrevanja na preoblikovalno temperaturo 500°C.

3. Sprememba preoblikovalnih trdnosti je posledica porazdelitve zlitinskih elementov v matrici. Med počasnim ohlajanjem s temperature homogenizacije nastanejo veliki sekundarni izločki, ki se le delno raztapljajo med ponovnim hitrim ogrevanjem na preoblikovalno temperaturo. Taka mikrostruktura zmanjša preoblikovalno trdnost v primerjavi z zlitino, ki ima večji delež magnezija in silicija v trdni raztopini.

6. Literatura

¹ O. Raiso: The Effect of Compositional and Homogenization Treatment on Extrudability of AlMgSi Alloys. The Effect of Microstructure on the Extrudability of Some Aluminium Alloys, Hydro Aluminium, Sundalsöra, 1992, 31-40

² P. R. Sperry: Correlation of Microstructure in 6XXX Extrusion Alloys with Process Variables and Properties, Proceedings of Third International Aluminium Extrusion Technology Seminar, Volume I, Aluminium Association, Atlanta, 1984, 21-29

³ J. Langerweger: Metallurgische Einflüsse auf Produktivität beim Strangpressen von AlMgSi-Werkstoffen, *Aluminium*, 58, 1982, 107-109

⁴ D. Marchive: High Extrudability Alloys in the 6000 Series, *Light Metal Age*, 4, 1983, 6-10

⁵ G. Lang, A. F. Castle: Effect of Rate of Colling after Homogenisation on Direct - Extrusion Parameters of 6063 (Al-Mg-Si) Billet, *Metals Technology*, December, 1978, 434-438

⁶ R. W. Hains: Press Quenching of Aluminium Alloys, Proceedings of Third International Aluminium Technology Seminar, Volume I, Atlanta, 1984, 81-88

⁷ I. J. Polmear: Light Alloys, Second Edition, Edward Arnold, London, 1989, 29

⁸ L. F. Mondolfo: Aluminium Alloys: Structure and Properties, Butterworths, London, 1976, 566-590

Pregled in rezultati uporabljenih novih vrst ognjeodpornih gradiv v Jeklarni Bela

Examination and Results of the Newly Used Refractory Materials in Steelworks Bela

Klinar M.,¹ SŽ – ACRONI d.o.o., Jesenice

V Jeklarni ACRONI smo l. 1993 začeli za pripravo jeklarskih agregatov uporabljati dolomit in macarbon. Tema tega članka je vpliv na kvaliteto jekla, primerjava porab in stroškov na tono izdelanega jekla med dolomitom in macarbonom ter magnezitom in krommagnezitom.

Ključne besede: jeklarstvo, bazični ognjeodporni materiali, raztapljanje, korozija, oksidacija, specifična poraba, cena

We began to use dolomite and macarbon for the preparing of aggregate in Steelwork ACRONI in 1993. The topic of this article is the influence on steel quality, the comparison of the consumptions and the costs per ton of produced steel between dolomite and macarbon on one side and chrome magnezite and magnezite on the other side.

Key words: steel production, basic refractory materials, dissolution resistance, corrosion resistance, oxidation resistance, consumption, price

Eden bistvenih pokazateljev uspešnosti neke jeklarne je specifična poraba ognjeodpornih gradiv na tono izdelanega jekla. Visoka cena in visoka specifična poraba do konca l.1993 sta nas vodila k uporabi oz. testiranju novih ognjeodpornih gradiv.

Količinsko in stroškovno največji delež ognjeodpornih gradiv v jeklarni je pri pripravi livnih ponovce, zato je bil prvi ukrep znižati stroške pri agregatih, ki so največji potrošniki.

Po naravi dela oz. uporabi VOD-e postopka nastane v stopnji sekundarne metalurgije visoko bazična žindra. Bazičnost žindre CaO/SiO₂, ki jo dosegamo pri nas znaša precej nad 2, kar je meja, kjer je poraba krommagnezitivnih ognjeodpornih gradiv (od l.1987 t.j. od odprtja Jeklarne Bela pa do konca l.1993 so se za obzidavo jeklarskih agregatov uporabljala izključno ta gradiva) občutno večja kot poraba dolomitnih. Poleg nizke cene in ekološko neoporečnih stranskih produktov je bil to glavni vzrok, da smo se odločili za uporabo ognjeodpornih gradiv na bazi dolomita in magnezitnih gradiv z visokim odstotkom grafita.

Tabela 1 kaže preizkušena ognjeodporna gradiva vgrajena v livne ponovce.

Tabela 1: Preizkušena ognjeodporna gradiva vgrajena v livne ponovce
Table 1: Tested refractory materials which are built in ladles

Ime materiala	Sestava	Mesto vgradnje	Dobavitelj
dolomit	59% CaO, 38,5% MgO	cona jekla	Dolomite Franchi
macarbon	98% MgO, 12% C	cona žindre	Radex
dolomit	59% CaO, 38% MgO	cona jekla	Wulfrath
dolomit	45% CaO, 52% MgO, 1% ZrO ₂	cona žindre	Wulfrath
macarbon	97% MgO, 5% C	cona žindre	Refratechnik
dolomit	59% CaO, 38,5% MgO, 5% C	cona žindre	Dolomite Franchi

¹ Milan KLINAR, dipl. inž. met.
SŽ – ACRONI d.o.o., Jesenice
64270 Jesenice

sekundarni materiali:

– argonske školjke in argonski kamni z usmerjeno poroznostjo oba na bazi špinela.

Termično, kemično in mehansko najbolj obremenjeni del livne ponovce predstavlja ognjeodporni material v coni žindre. Zaradi prekomerne specifične porabe v tem delu livne ponovce smo zamenjali krommagnezit z macarbonom.

Teoretične osnove

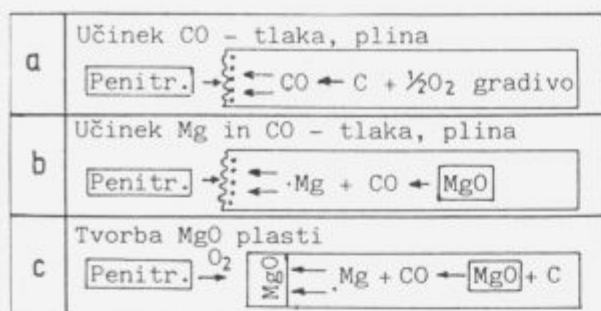
Fazna meja MgO-C (macarbon) - žindra

Slika 1 prikazuje kako različna količina dodanega ogljika vpliva na toplotno prevodnost, globino penetracije žindre in elastični modul MgO ognjevzdržnih gradiv.



Slika 1: Vpliv količine ogljika na toplotno prevodnost, penetracijo žindre in Youngov modul

Figure 1: The influence of quantity of carbon on heat conductivity, penetration of slag and Young's modul



Slika 2: Mehанизmi zaviranja penetracije žilindre
 Figure 2: Braking mechanisms of slag penetration

Toplotna prevodnost narašča od 4 kcal/mhC do 6 kcal/mhC pri 7% C do 10 kcal/mhC pri 20% C. Druga krivulja kaže, da pri MgO gradivih brez dodanega C znaša globina penetracije žilindre 50 mm. Pri MgO gradivih impregniranih s katranom in po končanem žganju, kjer ostane v gradivu še približno 2% C, znaša penetracijska globina žilindre še 10 mm, medtem ko pri MgO gradivih z več kot 5% C le še od 2 do 3 mm. Elastični modul z rastočim procentom C pada.

Slika 2 potrjuje teorijo, da z rastočim deležem ogljika penetracijska sposobnost žilindre v notranjost gradiva pada in prikazuje mehanizme zaviranja penetracije žilindre v notranjost ognjeopornega gradiva.

Primer a: Tlak nastalega CO plina v mikroskopskih razpokah deluje na vroči strani t.j. na mestu stika ognjeopornega gradiva z žilindro kot nadtlak tako, da preprečuje nastanek spojin z nizkim tališčem oz. odplavljanje le teh v žilindro.

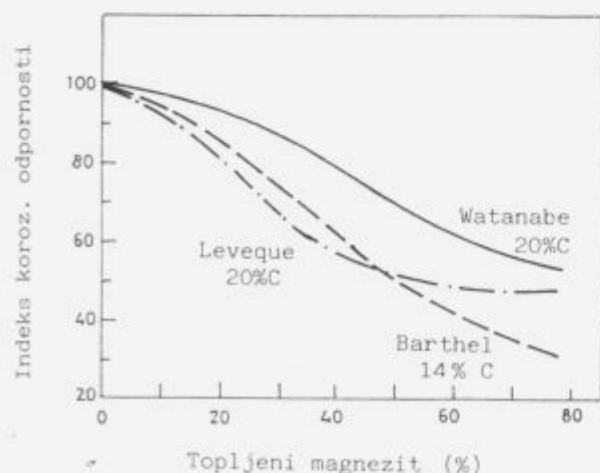
Primer b: Enak učinek oz. povratni učinek na penetracijo žilindre v ognjeoporno gradivo imajo magnezijeve pare.

Primer c: Naparjena Mg kovina tvori na vroči strani gosto plast MgO, ki učinkovito zavira korozijo ognjeopornega gradiva.

Poleg navedenih parametrov ima velik vpliv na korozijsko obstojnost tudi procent taljenega magnezita.

Slika 3 prikazuje vpliv deleža taljenega magnezita na korozijsko obstojnost magnezitno grafitnih gradiv.

Iz krivulj treh različnih avtorjev vidimo, da stopnja korozije z naraščajočim deležem in velikostjo primarnih kristalov taljenega MgO (t.j. periklasa) v MgO-C gradivih pada.



Slika 3: Vpliv deleža taljenega MgO na korozijsko obstojnost MgO-C gradiv

Figure 3: The influence of melting MgO on corrosion resistance of MgO-C refractory materials

Fazna meja dolomit - jeklo, žilindra

Ko imamo pri dolomitni obzidavi povečano vsebnost Al₂O₃ v žilindri, (rafinacijska žilindra ali narastek Al₂O₃ zaradi ogrevanja z aluminijem) nastane na fazni meji MgOAl₂O₃ - špinel s tališčem Tr = 2135 C, ki zavira nadaljno korozijo.

Posebna vrsta ognjeopornega materiala je dolomit obogaten z 1% ZrO₂-ZrO₂ je visoko korozijsko odporen proti bazični žilindri in se uporablja izključno za obzidavo livnih ponov v coni žilindre.

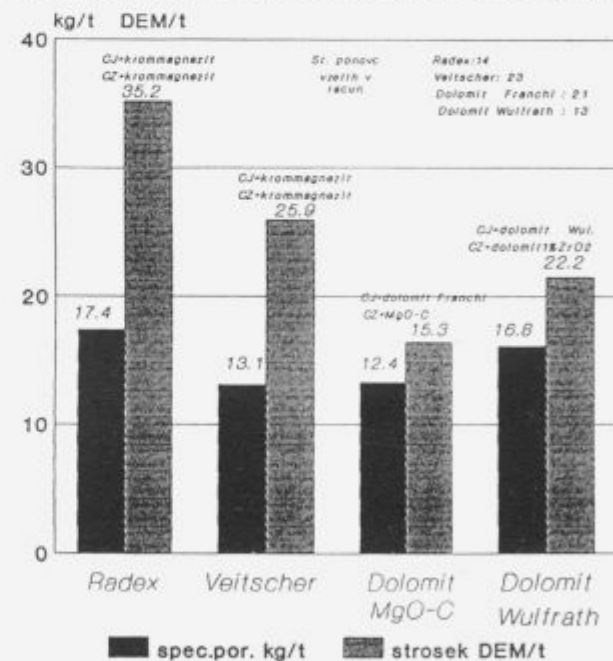
Glavna sestavina žganega dolomita sta CaO in MgO. V diagramu odvisnosti proste energije od temperature vidimo, da imata oba oksida najbolj negativno prosto energijo kar pomeni, da sta najbolj stabilna. Tudi pri višjih temperaturah, t.j. temperaturah tališča jekla ne pride do razpada CaO in MgO oz. izpusta kisika v talino. Tako si lahko razlagamo nizek kisik v talini in dobro razžveplanje z uporabo dolomitne obzidave livnih ponov.

Rezultati porabe različnih ognjeopornih materialov

Uporabljeni kombinaciji sta bili:

- 1) CJ = dolomit Franchi CŽ = macarbon (12% C) Radex
- 2) CJ = dolomit Wulfrath CŽ = dolomit (1% ZrO₂) Wulfrath

Slika 4 prikazuje primerjalne rezultate med dvema do sedaj najpogosteje uporabljenima kombinacijama t.j. CJ + CŽ = krommagnezit Veitscher in CJ + CŽ = krommagnezit Radex ter kombinacijama CJ = dolomit Franchi + CŽ = MgO-C (12% C) Radex in CJ = dolomit + CŽ = dolomit (1%ZrO₂) oba Wulfrath.



Slika 4: Stroški in specifična poraba po dobaviteljih
 Figure 4: The costs and the specific consumption according to the providers

Uvedba dolomita in macarbona nam je v začetni stopnji uporabe prinesla kar nekaj težav. Najbolj izraženi sta bili nastanek vertikalnih razpok, globine nekaj cm po celotni delovni oblogi v času obratovanja in pojav luščenja 1 do 2 cm debele plasti vroče strani delovne obloge v času nekontinuiranega dela, t.j. ohlajanja na sobno temperaturo (menjava argonske školjke).

Dolomit in macarbon imata zelo visoko toplotno prevodnost, kar pomeni, da se v zelo kratkem času hitro segrejeta in pri

manjšem dovodu toplote tudi hitro ohlajata to povzroči nastanek notranjih napetosti, ki so tako velike, da material počí. Zato je bilo potrebno spremeniti režim ogrevanja, t.j. kontrolirati temperaturo plamena oz. delovne obloge. Velja pravilo, da v času prvih desetih ur sušenja temperatura delovne obloge ne sme preseči 500°C, nato pa naj v območju nadaljnjih 10-14 h postopoma doseže temp. 1000-1100°C.

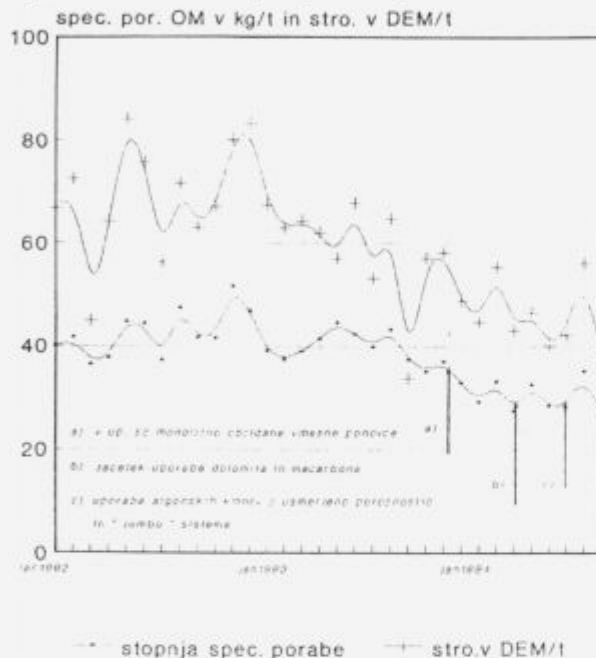
Hkrati z uporabo dolomita in MgO-C gradiv smo poizkusno delali z argonskimi kamni z usmerjeno poroznostjo oz. "set" sistemom za premešavanje taline, vse na osnovi špinela. Argonski kamni z usmerjeno poroznostjo se od klasičnih t.j.

kamnov z neusmerjeno poroznostjo, razlikujejo v tem, da inertni plin za premešavanje taline struja skozi dvanajst po obodu nameščenih zarez z dimenzijami 0.25*20 mm in ne več skozi celotni volumen poroznega jedra. Učinek razplinjanja taline je pri obeh enak, medtem ko je vzdržnost pri prvih 2.5 chg/kamen in strošek 42 DEM/chg, je pri drugih 9 chg/kamen oz. 19 DEM/chg. Še boljši rezultati so bili doseženi z uporabo "set" sistema. Gre za sistem, ki sestoji iz celote, t.j. argonske školjke + argonskega kamna z usmerjeno poroznostjo, ki sta 10 cm daljša od klasičnih, oba na osnovi špinela. Vzdržnost je od 22-25 chg, to pomeni, enaka kot delovna obloga, kar je bil tudi naš cilj. Imeti ognjeodporne materiale, ki omogočajo kontinuirno obratovanje livne ponovce pomeni delo z manjšim številom livnih ponovc oz. vzdrževanjem le teh na visoki temperaturi, preprečevati visoke teperaturne spremembe in s tem pojav luščenja in nastanka razpok, kar vse vodi do nižjih stroškov.

Za izdelavo visokokvalitetnih šarž, npr. ACRONI 11LC, kjer je zahteva po max. 0.02 % C, se za obzidavo cone žindre uporablja macarbone z max. 5 % kemično vezanega ogljika tako, da je možnost nasičenja taline z ogljikom izničena.

Slika 5 prikazuje gibanje stroškov in specifične porabe OM v Jeklarni Bela.

Na sliki vidimo trend gibanja specifične porabe ognjeodpornega gradiva v kg/t in ceno v DEM/t izdelanega jekla od leta 1992 do danes. Uporaba monolitno obzidanih vmesnih ponovc, dolomita in macarbone za obzidavo livnih ponovc, argonskih kamnov z usmerjeno poroznostjo in "set" sistema, oba na bazi špinela, so predstavljali mejnike pri zniževanju stroškov. Tako lahko z gotovostjo govorimo, da so se v l. 1994 stroški v primerjavi z do sedaj uporabljenimi bazičnimi gradivi znižali vsaj za 15 DEM/t. V Jeklarni Bela stremimo k čim večji uporabi teh gradiv in nadaljnemu zniževanju stroškov.



Slika 5: Specifična poraba in stroški
Figure 5: The specific consumption and the costs

Literatura

Radex Produkt Program; Januar 1984; 76

Določanje preostale življenjske dobe parovodov

Assessment of Residual Lifetime of Steam Pipelines

Vojvodič-Gvardjančič J¹, F. Vodopivec, IMT Ljubljana

Za določanje preostale dobe trajanja parovoda je opisana ekstrapolacijska metoda, ki je zasnovana na kratkotrajnih preizkusih časovne trajne trdnosti. Obdelane so poškodbe parovodov zaradi statičnih in dinamičnih obremenitev. Z računskim primerom na parovodu izdelanim iz 10CrMo 910 je potrjena izbrana metoda za določanje preostale življenjske dobe.

Ključne besede: preostala življenjska doba, kratkotrajni preizkus časovne trdnosti, ekstrapolacijska metoda

In this article an extrapolation method is described, which is aimed at assessing the residual lifetime of steam pipelines. This method is based on short-term tests. The damages of pipelines due to static and dynamic loads are presented. A numerical example on steam pipeline made of 10CrMo 910 confirms that the selected method produces reasonable results.

Key words: residual lifetime, accelerated creep test, extrapolation method

1. Uvod

Projektne karakteristike in obratovalni pogoji parovodov v termoelektrarnah kažejo, da je potreba po ocenitvi preostale uporabne dobe konstrukcijskih elementov pomembna za zanesljivo in ekonomično obratovanje.

Mikrostruktura obremenjenega strojnega dela, ki obratuje pri visokih temperaturah, se sčasoma spremeni. Zaradi lezenja se pojavijo ireverzibilne poškodbe; na mejah zrn se tvorijo pore in nastanejo mikrorazpoke, ki vodijo k prelomu. Nastajajo tudi spremembe mikrostrukture z izločanjem in koagulacijo karbidov ali zaradi tvorjenja novih faz. Te poškodbe materiala zaradi lezenja so odvisne od temperature in obremenitve, te pa se v obratovanju lahko tudi spreminjajo in zato niso vselej določljive. Poleg obremenitev zaradi tlakov in temperature, so parovodi izpostavljeni tudi oksidaciji in koroziji. Jeklo je odporno proti oksidaciji do cca 580°C. Oksidna plast ška je zavira hitro napredovanje oksidacije. Nekateri elementi v pepelu in dimnih plinih, zlasti žveplo, močno pospešujejo korozijske procese. Jeklo na notranji površini cevi reagira s kisikom iz vode in pare in nastane zaščitna magnetitna plast. Pri neustrezno pripravljeni vodi nastajajo korozijske poškodbe. Določene komponente pa so izpostavljene korozijskim procesom v času, ko ti ne obratujejo. Tem poškodbam se pridružujejo še poškodbe zaradi termičnih napetosti zaradi nihanja temperatur med obratovanjem, pri zagonih in zaustavitvah, kar tudi močno vpliva na dobo trajanja parovodov. Poznati moramo dejansko mikrostrukturno stanje materiala. Za določitev mikrostrukturnega stanja imamo na voljo neposredno metodo metalografskega opazovanja s pomočjo odvzemanja replik, medtem ko določanje preostale življenjske dobe lahko opravimo z različnimi kratkotrajnimi mehanskimi preizkušanji pri povišanih temperaturah in z ekstrapolacijo dobljenih odvisnosti do obremenitev in temperatur v eksploataciji.

2.0 Teoretični del

Parovodi so konstrukcije, ki so poleg osnovne obtežbe z notranjim tlakom in temperaturo, ki se lahko spreminja, obremenjeni tudi z lastno težo in zaostalimi napetostmi zaradi varjenja. Parovodi se projektirajo na neko vnaprej dogovorjeno življenjsko dobo, na primer 10^5 ali $2 \cdot 10^5$ ur. Zaradi neenakomerne porazdelitve napetosti pa življenjska doba vseh elementov parovoda ni enaka¹.

V parovodih najdemo tri vrste poškodb². To so napake pred začetkom eksploatacije, poškodbe, ki nastanejo v začetku eksploatacije in poškodbe, ki so posledica režima eksploatacije. Na **sliki 1** je prikazano vrednotenje poškodb jekla v odvisnosti od trajanja statične obremenitve¹⁻³, oz. faze deformacije jekla z lezenjem. Proti koncu obdobja, ko se jeklo deformira s



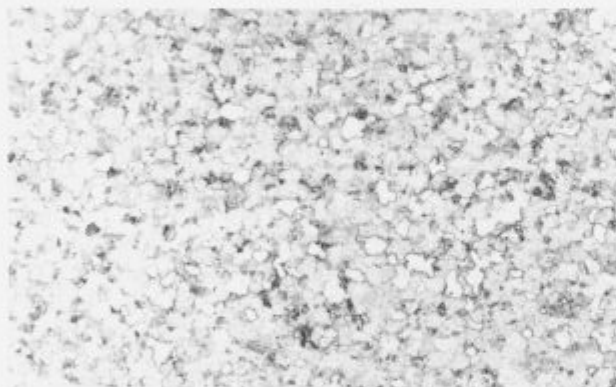
Slika 1: Poškodbe v jeklu v odvisnosti od trajanja deformacije z lezenjem¹

Figure 1: Damages in steel depending on duration of creep deformation¹

¹ dr. Jelena Vojvodič-Gvardjančič, dipl. inž. gradb.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

konstantno hitrostjo lezenja (faza II lezenja), se pojavijo posamične pore po mejah feritnih zrn (faza A). Proces se nadaljuje z nastajanjem novih por in nizov por (faza B). V fazi C se pore povežejo v interkristalne razpoke in jeklo preide v fazo III lezenja, kjer se deformacija pospešuje s časom. V fazi D se proces nadaljuje v mikrorazpoke, ki nato hitro privedejo do zloma. Skelton¹ navaja, da je mogoče pričakovati še cca tri leta normalne eksploatacije parovoda v primeru poškodb vrste A v jeklu. Potem, ko ugotovimo poškodbe vrste B, lahko pričakujemo nemoteno eksploatacijo še cca leto in pol, po fazi C le še cca pol leta, medtem ko je po fazi D potrebna takojšnja sanacija parovoda.

Kljub temu, da so jekla za cevi v toplotno obremenjenih delih parnih kotlov načrtovana in razvita tako, da dolgo časa ohranjajo odpornost proti deformaciji pri temperaturah v kotlu, nimajo popolnoma stabilne mikrostrukture. Začetna mikrostruktura teh jekel kot je 10CrMo 910 je iz visoko popuščene bainita oz. martenzita, vendar z značilno dvofazno razdelitvijo karbidnih precipitativ, ki jih je več v delih mikrostrukture bainitnega in martenzitnega tipa, manj pa v delih mikrostrukture feritnega tipa. Začetna mikrostruktura jekla 10CrMo 910 je prikazana na **sliki 2 in 3**, na **sliki 4** pa je prikazana mikrostruktura posneta s SEM mikroskopom še pri veliko večji povečavi. Temperatura, na katero je stena cevi ogreta npr. v pregrevalnikih, dosega mejo, pri kateri so že mogoči počasni procesi tvorbe precipitativ iz trdne raztopine ogljika in dušika, torej tudi difuzije teh dveh elementov. Oboje skupaj ima



Slika 2: Mikrostruktura jekla 10CrMo 910 iz visoko popuščene martenzita (200 x)

Figure 2: Microstructure of steel 10CrMo 910 from high tempered martensite (200 x)



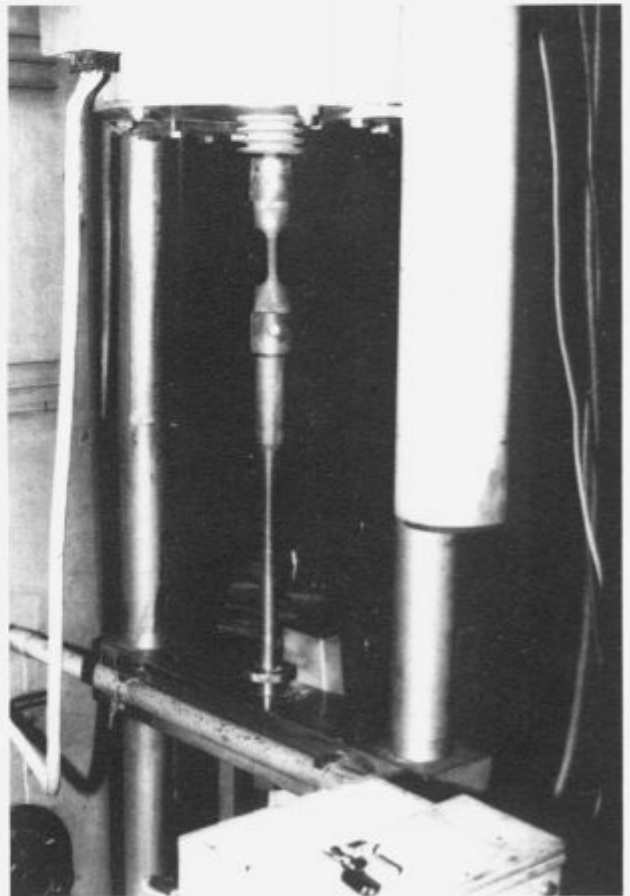
Slika 3: Mikrostruktura jekla 10CrMo 910 iz visoko popuščene martenzita (400 x)

Figure 3: Microstructure of steel 10CrMo 910 from high tempered martensite (400 x)



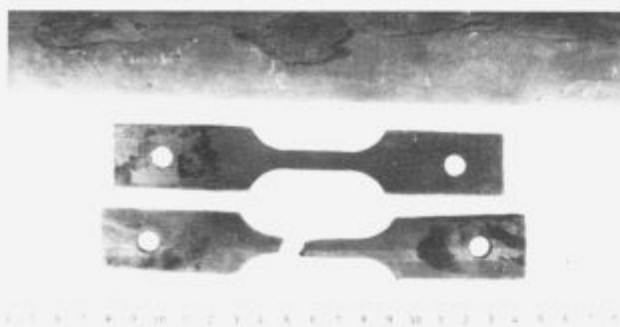
Slika 4: Mikrostruktura jekla 10CrMo 910 slikana s SEM - cev v izhodnem stanju (6000 x)

Figure 4: Microstructure of steel 10CrMo 910 - SEM, pipe in as received condition (6000 x)



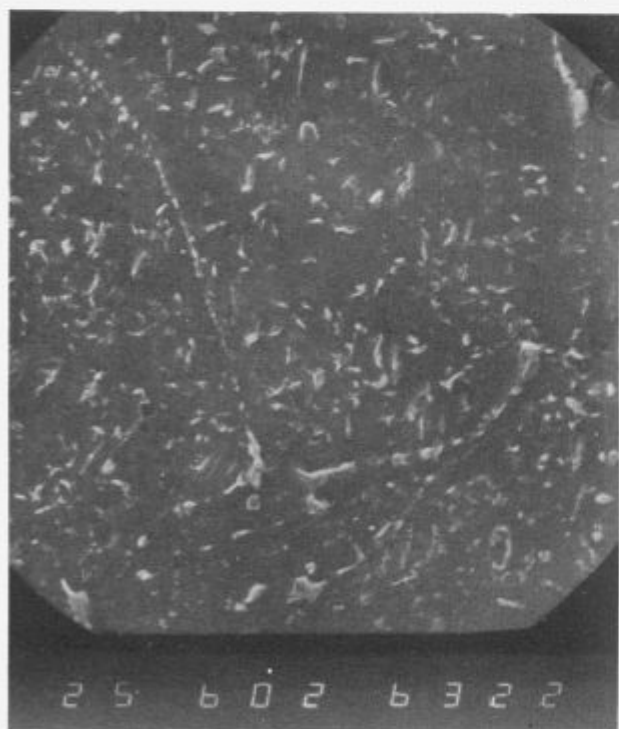
Slika 5: Naprava za preizkus lezenja na IMT

Figure 5: Creep test equipment on IMT



Slika 6: Preizkušanci izdelani iz cevi kvalitete 10CrMo 910 za merjenje lezenja
 Figure 6: Specimens for creep testing made of 10CrMo 910

rezultat – rast velikosti v začetku prisotnih izločkov in tvorbo novih izločkov v feritnih zrnih začetne mikrostrukture. Deformacija z lezenjem omogoča pojav gibanja dislokacij, ki s plezanjem obidejo ovire njihovemu gibanju, torej precipitate. Rast precipitativ v delih mikrostrukture, ki so nastali iz bainita oziroma martenzita, zmanjšuje odpornost jekla proti lezenju, nastajanje novih primerno velikih in gosto porazdeljenih precipitativ v feritnih delih začetne mikrostrukture pa odpornost proti lezenju povečuje. Bilanca obeh procesov je, da jeklo ohranja zadovoljivo odpornost proti deformaciji z lezenjem, dokler se ne začne rast precipitativ obeh tipov, začetnih in tistih, ki so nastali med obratovanjem. Ta pojav je mogoče spremljati s preiskavami v elektronskem mikroskopu in z ugotavljanjem mehanskih lastnosti pri delovnih temperaturah (slika 5, 6). Hitri standardni natezni preizkusi pri tem pokažejo manj koristne podatke kot preizkusi pod statično obremenitvijo z merjenjem časa, ko deformacija doseže vnaprej izbrane vrednosti. Mikrostruktura cevi iz jekla



Slika 7: Mikrostruktura jekla 10CrMo 910 slikana s SEM - parovod v eksploataciji 75 000 ur (6000 x)
 Figure 7: Microstructure of steel 10CrMo 910, SEM, steam pipe after 75 000 hours of exploitation (6000 x)

10CrMo 910, ki je bila 75 000 ur v obratovanju, slikana s SEM, je prikazana na sliki 7.

Lezenje je pojav, ki je vezan na difuzijo intersticijev ogljika in dušika, ki sta v intersticijski trdni raztopini v feritu, in je eksponentna funkcija temperature. Odpornost proti lezenju se hitro zmanjša, ko kombinacija obremenitve in temperature doseže določeno vrednost, zato sta pri vseh preverjenih stanjih materiala temperatura in obremenitev enakovredna faktorja in tudi nastopata pri ekstrapolacijah, zunaj vnaprej izbranega temperaturnega nivoja.

Praksa pokaže, da pri temperaturi nad 560°C hitro padeta odpornost proti lezenju in odpornost proti oksidaciji, zato moramo včasih pri analizah mikrostrukture vzorcev cevi, ki so bile dlje časa v obratovanju, razlikovati vpliv enega in drugega dejavnika. Predvideva se, da je jeklo popolnoma izčrpano zaradi deformacije, ko se v njegovi mikrostrukturi, običajno na stičiščih treh feritnih zrn, pojavijo mikropore zaradi kondenzacije vrzeli na deformacijsko najbolj šibkih delih mikrostrukture jekla.

Za določitev preostanka uporabnosti parovodov je najboljša metoda, ki dovoljuje direktno, kvantitativno primerjavo s kriterijem, ki mora biti vnaprej podan. V prispevku bo opisana ekstrapolacijska metoda, ki je zasnovana na kratkotrajnih preizkusih časovne trajne trdnosti.

2.1 Določitev preostanka življenjske dobe

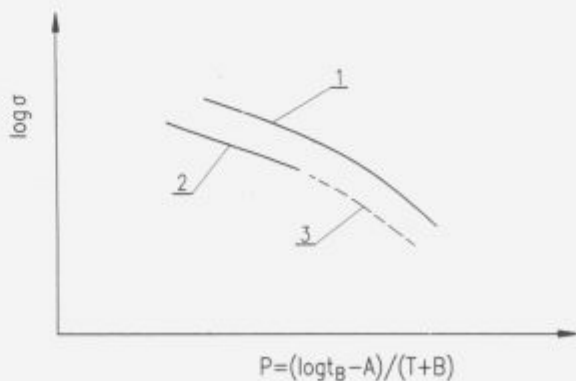
Za določitev preostanka življenjske dobe parovoda je bila izbrana metoda ekstrapolacije rezultatov kratkotrajnih preizkusov časovne trdnosti².

Prostorska odvisnost med napetostjo σ , temperaturo preizkušanja T in časom do porušitve t_b , je izpeljana s parametrom P v dvodimenzijsko odvisnost ($\sigma - P$), pri čemer je parameter P odvisen od temperature t in časa do porušitve t_b . Parameter P ima po Mansonu in Haferdu naslednjo obliko:

$$P = \frac{\log t_b - A}{T + B} \quad (1)$$

kjer sta A in B konstanti materiala, T temperatura preizkušanja merjena v K in t_b čas do porušitve v urah.

Ekstrapolacijska metoda omogoča ocenitev preostale dobe trajanja parovoda, ne da bi poznali izhodiščno stanje preizkušane materiala. Zadoščajo podatki o najmanjši trajni trdnosti materiala, ki je preizkušena tako, kot to zahtevajo predpisi. Konstante materiala A in B so določene iz podatkov o najmanjši časovni trdnosti materiala tako, da parameter P približno ustreza za časovne trdnosti pri 100 000 urah, in pri 200 000 urah obremenitve parovoda.

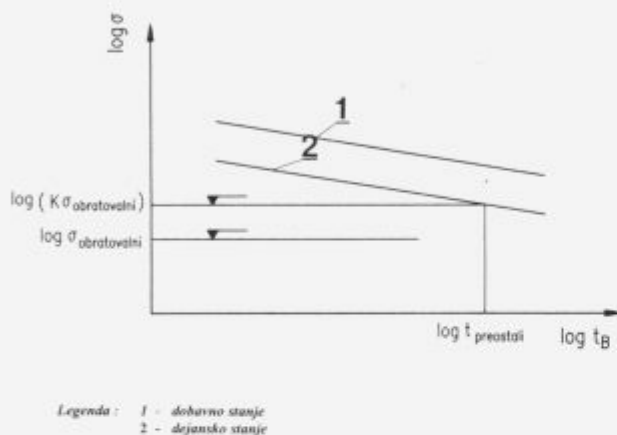


Legenda: 1 - dobavno stanje
 2 - dejansko stanje
 3 - ekstrapolirani del krivulje

Slika 8: Odvisnost med napetostjo σ in parametrom P
 Figure 8: Diagram $\sigma - P$

Tako določena odvisnost ($\sigma - P$) za dobavno stanje, prikazana na **sliki 8**, omogoča približno programiranje kratkotrajnih preizkusov časovne trdnosti materiala, ki je bil v obratovanju.

Kratkotrajne preizkuse časovne trdnosti izvedemo pri najmanj treh različnih temperaturah, pri tem pa izberemo parameter P oziroma ustrezno napetost σ tako, da je čas do porušitve preizkušanca približno 50 ur. Na ta način dobimo neposredno primerjavo med dobavnim in dejanskim stanjem materiala. Na **sliki 8** je prikazano, da kratkotrajni preizkusi časovne trdnosti omogočajo eksperimentalno določiti le levi zgornji del krivulje ($\sigma - P$), preostali del krivulje, ki je na **sliki 8** označen črtkano, pa določimo z ekstrapolacijo.



Legenda: 1 - dobavno stanje
2 - dejansko stanje

Slika 9: Odvisnost med napetostjo σ in časom do porušitve t_B za dejansko obratovalno temperaturo

Figure 9: Diagram $\sigma - t_B$ for the exploitation temperature

Na podlagi tako dobljenih podatkov določimo izotermično odvisnost med napetostjo σ in časom do porušitve t_B za dejansko obratovalno temperaturo, kar je prikazano na **sliki 9**. Če v ta diagram vnesemo še obratovalno napetost, oziroma s faktorjem varnosti K povečano vrednost obratovalne napetosti, lahko iz diagrama odčitamo preostalo življenjsko dobo preverjanega parovoda. Obodna obratovalna napetost v MPa lahko določimo takole:

$$\sigma_{\varphi} = \frac{D_z^2 \cdot p}{D_i^2 - D_z^2} \cdot \left[1 + \left(\frac{D_z}{D_n} \right)^2 \right] \quad (2)$$

kjer pomeni D_z zunanji premer parovoda merjen v mm, D_n notranji premer parovoda v mm, p pa je obratovalni tlak v MPa. Če upoštevamo faktor varnosti $K = 1,5$ s katerim pomnožimo obodno obratovalno napetost izračunano z izrazom (2), potem v točki, kjer nivo obratovalne napetosti povečane s faktorjem varnosti K , preseka izotermično premico dejanskega stanja materiala, odčitamo vrednost t_B , to je še preostalo življenjsko dobo parovoda.

3.0 Testni primer

Kemijska sestava jekla je zbrana v **tabeli 1**.

Tabela 1: Kemijska sestava jekla v ut. - %

Vrsta jekla	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al
10CrMo 910	0.13	0.25	0.55	0.013	0.019	2.24	0.09	1.07	0.010

Za parovod izdelan iz 10CrMo 910, ki je bil 75 000 ur v obratovanju pri temperaturi 540°C, določimo konstanti A in B po enačbi (1) tako, da dobimo:

$$P = \frac{\log t_B - A}{T + B} \quad (1)$$

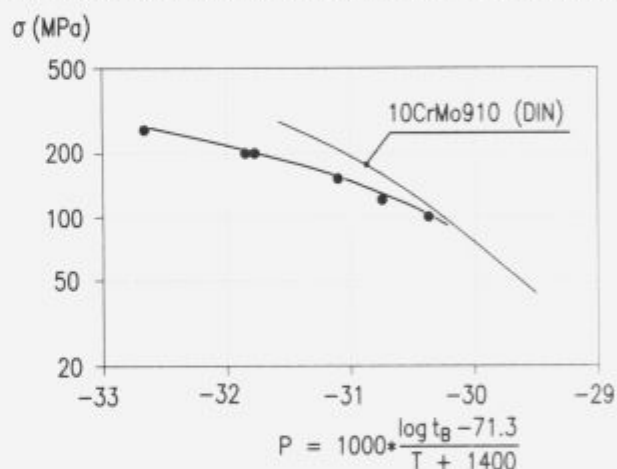
$$P = 1000 (\log t_B - 71,3) / (T + 1400)$$

Rezultati kratkotrajnih preizkusov časovne trdnosti so grafično prikazani v diagramu na **sliki 10**. V diagramu na **sliki 10** izberemo na krivulji A tri točke in določimo izotermično premico ($\sigma - t_B$) za obratovalno temperaturo 540°C = 813 K. Rezultati izbranih točk so zbrani v **tabeli 2** in grafično na **sliki 11**, kjer je vrisana tudi izotermična premica za dobavno stanje materiala 10CrMo 910.

Tabela 2: Določitev izotermičnih vrednosti za parovod izdelan iz 10CrMo 910 pri obratovalni temperaturi 813 K po 75 000 urah obratovanja

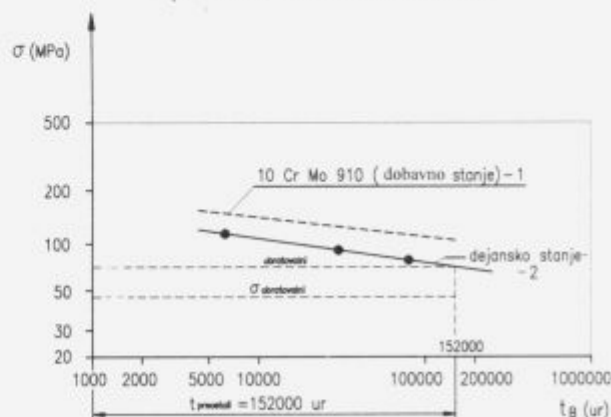
Točka	P_i	$\log t_{B_i}$	t_{B_i}	σ
A1	-30.00	4.91	81283	76
A2	-30.20	4.47	29512	91
A3	-30.50	3.80	6309	109

V diagramu na **sliki 11** je vrisana tudi obodna obratovalna napetost določena z izrazom (2), ki znaša 46 MPa in obodna



Slika 10: Odvisnost med napetostjo σ in parametrom P za parovod po 75 000 urah obratovanja (pri 540°C in 48 N/mm²)

Figure 10: Diagram $\sigma - P$ for the steam pipe after 75 000 hours of exploitation (at 540°C and 48 N/mm²)



Slika 11: Odvisnost med napetostjo σ in časom do porušitve t_B za parovod po 75 000 urah obratovanja (pri 540°C in 48 N/mm²)

Figure 11: Diagram $\sigma - t_B$ for steam pipe after 75 000 hours of exploitation (at 540°C and 48 N/mm²)

napetost pomnožena s faktorjem varnosti 1,5, ki je 69 MPa. Tako določimo preostalo dobo trajanja parovoda, ki znaša 152 000 obratovalnih ur.

4.0 Sklep

Ocena preostale dobe trajanja cevovoda je po tej metodi dokaj enostavna, vendar pa moramo v kritičnih primerih, ko bi po tej metodi ugotovili, da je preostala življenjska doba trajanja parovoda razmeroma kratka, nujno preveriti časovno trdnost pri parametrih (σ , T), ki so čim bližji obratovalnim, oziroma pri parametrih, ki so enaki obratovalnim.

Literatura

- ¹ F. Vodopivec, O poškodbah jekla v parovodih in metodah za njihovo opredelitev, *Železarski zbornik*, 24, 1990, 3, 145-152
- ² H. J. Shuller, A. Woitscheck, A. Heinz, Unbeheizte dampfführende Rohrleitungen; Allianz handbuck der Schadenverhütung, Allianz AG München, 1979, 195-207
- ³ R. P. Skelton, *Materials Science and Engineering*, 35, 1978, 287-298
- ⁴ I. A. Rosselet, Numerische und statistische Auswertung der Ergebnisse von Zeitstandversuchen, unter anderem mit Berücksichtigung der Gefügeveränderungen während der Prüfzeit, Internationale Tagung der Arbeitsgemeinschaft für warmfeste Stähle, Eigenschaften warmfester Stähle, Düsseldorf, 1972
- ⁵ R. V. Hart, Assessment of remaining creep life using accelerated stress-rupture tests, *Metals Technology*, 3, 1976, 1-7
- ⁶ R. Viswanathan, Residual Life Techniques for Plant life Extension, *Materials Science and Engineering*, A 103, 1988, 131-139
- ⁷ F. H. Van Zyl, Quantifiable Destructive and Non-Destructive Methods for Lifetime Assessments of Eskom's High Temperature Plant, *International Journal Pressure Vessels & Piping*, 50, 1992, 349-370
- ⁸ J. A. Williams, M. C. Coleman, D. J. Walters, Weld Performance Factors for High temperature Welded Components, Proceedings of the Second International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, part II., Swansea, UK, 1984, 873-900
- ⁹ J. Žvokelj, F. Vodopivec, D. Kmetič, Investigation on steel tubes failed in long service, 14th Conference on Materials testing in Metallurgy, Balatonaliga, 1991, 108-113
- ¹⁰ J. Žvokelj, F. Vodopivec, D. Kmetič, Uticaj temperature austenizacije na osobine čelika X20CrMoV121 za kotlovske cevi, IV. Jugoslovanski simpozij o metalurgiji, Beograd, JSM 4, 1988, 468-471
- ¹¹ F. Šliber, Ocenitev preostale dobe trajanja elementov, ki obratujejo pri zvišanih temperaturah, *Strojniški vestnik*, 1984, 11-12, 284-287
- ¹² J. Žvokelj, F. Vodopivec, D. Kmetič, Degradacija lastnosti cevi iz legiranih jekel med dolgotrajnimi toplotnimi in mehanskimi obremenitvami, XXXIX. Posvet o metalurgiji in kovinskih gradivih, Portorož, 1988, 185-196
- ¹³ J. Žvokelj, F. Vodopivec, N. Žvokelj, Življenjska doba materialov termoelektričnih naprav, 41. Posvet o metalurgiji in kovinskih gradivih, Portorož, 1990, 315
- ¹⁴ F. Vodopivec, L. Kosec, Trdnostna in metalurška analiza poškodb na membranskih cevnihih stenah visokotlačnega parnega kotla, *Strojniški vestnik*, 1976, 5-6, 131-139

Izbira lomnih testnih metod za karakterizacijo drobnozrnatega mikrolegiranega jekla Nioval 47

Selection of Fracture Test Methods for the Characterization of Fine Grained Micro Alloyed Steel Nioval 47

Vojvodič Gvardjančič J.¹, IMT Ljubljana

V prispevku so opisane lomno mehanske preiskave za določitev nizkotemperaturne meje uporabnosti jekla Nioval 47. Lomne žilavosti, izračunane po korelacijskih izrazih za različna temperaturna območja, se zelo dobro ujemajo z ASME K_{IC} oziroma K_{IR} krivuljami po Marstonu³.

Ključne besede: mikrolegirana jekla, nizkotemperaturna žilavost, mehanika loma

In this article fracture test methods for determination of low-temperature range for the steel Nioval 47 are presented. The values of fracture toughness which are calculated by means of correlation expressions for various temperature ranges are in good correspondance to ASME K_{IC} or K_{IR} curves of Marston³.

Key words: micro - alloyed steels, low temperature toughness, fracture mechanics

1. Uvod

Drobnozrnata mikrolegirana jekla uporabljamo za izdelavo zahtevnih jeklenih konstrukcij, ki obratujejo tudi pri nizkih temperaturah od -20 do -60°C. Čeprav tovrstne konstrukcije dimenzioniramo z računalniško podprtimi numeričnimi metodami kot je metoda končnih elementov, ob upoštevanju tako geometrijskih nelinearnosti, nehomogenosti materiala in začetnih geometrijskih nepopolnosti, zaostalih napetosti itd., pa moramo prav zaradi nevarnosti krhkega loma kontrolirati konstrukcije tudi s stališča mehanike loma.

Vzporedno z razvojem lomne mehanike kot znanstvene discipline, so se razvijale tudi preizkusne metode za določevanje nizkotemperaturne meje, do katere je uporaba jekel s pretežno feritno mikrostrukturo, še varna.

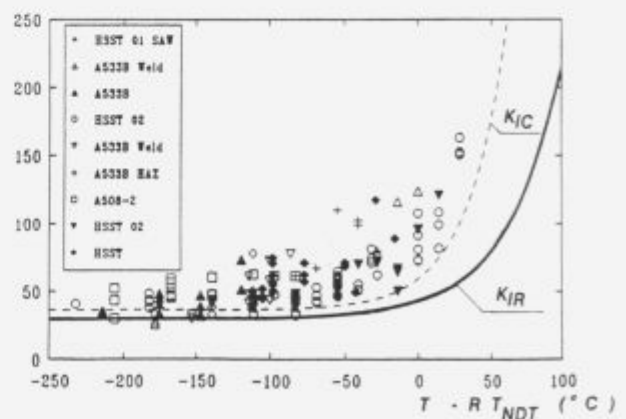
Razvoj mehanike loma lahko delimo v tri faze, ki jih po Tysonu¹ poimenujemo kot empirično, linearno elastično ter elasto - plastično. Vsaka od teh faz karakterizira razvoj specifičnih preizkusnih metod za ocenjevanje kovinskih materialov. Standardizirane preizkusne metode so navedene v tabeli 1.

2. Teoretični del

Razvoj varnega projektiranja zahtevnih konstrukcij izdelanih iz jekel s feritno mikrostrukturo, je privedel do vrste postop-

kov za določevanje žilavosti, ki jih ni mogoče kar enostavno povezati.

Odvisnost referenčnega faktorja intenzitete napetosti K_{IR} od temperature razlike $(T - RT_{NDT})$ je prikazana na sliki 1. K_{IR} predstavlja spodnjo ovojnico vse izmerjenih vrednosti lomnih žilavosti (K_{IC} , K_{IC} , K_{Ia}). Diagram je povzet po Marstonu^{2,3}. referenčna temperatura ničelne duktilnosti RT_{NDT} pa je odvisna tako od temperature ničelne duktilnosti T_{NDT} , kot tudi od temperature, ki ustreza določeni referenčni vrednosti udarne žilavosti po Charpyju oziroma določeni prečni razširitvi preizkušanca².



Slika 1: ASME K_{IC} oz. K_{IR} krivulji po Marstonu^{2,3}
Figure 1: ASME K_{IC} or K_{IR} curves of Marston^{2,3}

¹ dr. Jelena VOJVODIČ GWARDJANČIČ, dipl. inž. gradb.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

Tabela 1: Standardizirane lomno mehanske preizkusne metode¹

Standard	Preizkusna metoda	Opomba
ASTM E 23	Udarna žilavost po Charpyju (J)	Udarni; majhni preizkušanci; topa zarez; merimo absorbirano energijo.
ASTM E 436	Drop-weight tear	Udarni; plošča debeline 3,2 do 19,1 mm; plitva vtisnjena zarez; merimo delež strižne deformacije (videz preloma).
ASTM E 604	Dynamic tear	Udarni; plošča debeline 4,8 do 15,9 mm; globoka vtisnjena zarez; merimo absorbirano energijo.
ASTM E 208	Drop-weight NDT	Udarni; plošča debeline 15,9 do 25,4 mm; ostra zarez; merimo prehodno temperaturo.
ASTM E 399	Lomna žilavost pri ravninskem deformacijskem stanju (Plain-strain fracture toughness)	Poljubna hitrost obremenjevanja; spremenljiva debelina preizkušancev; ostra utrujenostna razpoka; merimo K_{IC} .
ASTM E 813	Elastoplastična žilavost J-integral (Elastic-plastic toughness (J))	Poljubna hitrost obremenjevanja; spremenljiva debelina preizkušancev; ostra utrujenostna razpoka; merimo J_{IC} .
BS 5762	COD	Počasno obremenjevanje; velika debelina preizkušancev (full section); ostra utrujenostna razpoka; merimo odpiranje razpoke, ko ta začne napredovati.

Obe krivulji, prikazani na **sliki 1**, lahko matematično zapišemo v naslednji obliki:

$$K_{IK} = 29.5 + 1.344 \exp(0.0261(T - RT_{NDT} + 89)) \quad (1)$$

$$K_{IC} = 36.5 + 3.084 \exp(0.036(T - RT_{NDT} + 56)) \quad (2)$$

kjer je enota za lomno žilavost $MPa m^{1/2}$, temperatura pa je merjena v $^{\circ}C$.

V literaturi so navedeni številne empirične korelacije med lomno žilavostjo K_{IC} in udarno žilavostjo po Charpyju (CVN) oziroma napetostjo tečenja (σ_{YS}). Uporabili smo naslednje:

Barsom - Rolfe⁵:

$$K_{IC} = 0.22 E (CVN)^{3/2} \quad (3)$$

Enačba (3) velja za nizkotemperaturno območje, modul elastičnosti E je izražen v GPa, lomna žilavost K_{IC} v $MPa m^{1/2}$ in udarna žilavost CVN v J.

Barsom - Rolfe - Novak^{6,7}:

$$K_{IC} = \sigma_{YS} ((0.646 CVN/\sigma_{YS}) - 0.00635)^{3/2} \quad (4)$$

Enačba (4) velja za zgornji nivo žilavosti, lomna žilavost K_{IC} je izražena v $MPa m^{1/2}$, udarna žilavost CVN v J in napetost tečenja v MPa.

Shakeshaft⁸:

$$K_{IC} = 0.717 \sigma_{YS} \quad (5)$$

Enačba (5) velja za nizkotemperaturno območje, enota za lomno žilavost je $MPa m^{1/2}$, napetost tečenja pa je izražena v MPa.

Langford⁹:

$$K_{IC} = 14.63 (CVN)^{1/2} \quad (6)$$

Enačba (6) velja za nizkotemperaturno območje, enota za lomno žilavost je $MPa m^{1/2}$, udarna žilavost CVN je izražena v J.

3. Eksperimentalni del

Za preiskave smo izbrali drobnozrnato mikrolegirano jeklo Nioval 47 debeline 20 in 65 mm. Kemijska sestava jekla je zbrana v **tabeli 2**.

Tabela 2: Kemijska sestava jekla v ut. - %

Vrsta jekla (debelina)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	V	Al	N
NIOVAL 47 (20 mm)	0.19	0.42	1.49	0.013	0.005	0.13	0.10	0.04	-	0.050	0.07	0.087	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

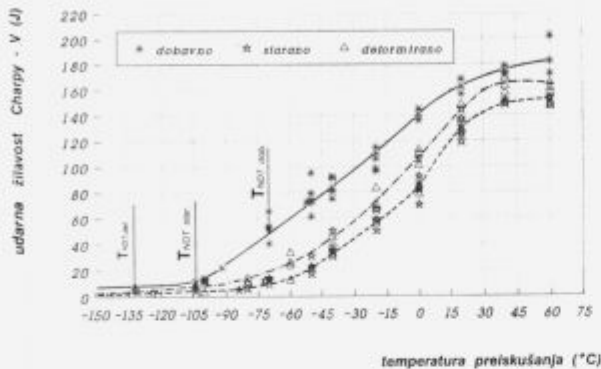
Jeklo smo preiskali v dobavnem, deformiranem in staranem stanju. Z dobavnim stanjem označujemo jeklo, ki je bilo dobavljeno v normaliziranem izhodnem stanju. S staranim stanjem označujemo jeklo, kjer smo preizkušance starali z valjanjem v hladnem z 10 % stopnjo deformacije ter 1/2 urnim ogrevanjem pri temperaturi 250 $^{\circ}C$. Jeklo debeline 20 mm smo preiskali tudi v deformiranem stanju (10 % deformacija v hladnem).

Iz pločevine smo izdelali Charpyjeve preizkušance z V zarezom za merjenje udarne žilavosti, ploščate upogibne preizkušance tipa P3 po ASTM E 208 dimenzij 15,9 × 127 mm s krhkim navarom na površini za merjenje temperature ničelne duktilnosti. Izdelali smo tudi večje število cilindričnih nateznih preizkušancev premera 10 mm za določevanje konvencionalnih mehanskih lastnosti jekla pri nizkih temperaturah ter večje število cilindričnih nateznih preizkušancev z zarezom po obodu za merjenje lomne žilavosti pri nizkih temperaturah. Merjenje lomne žilavosti smo opravili s CT preizkušanci z modificirano zarezom po ASTM E 399-83.

Vsi preizkušanci so bili orientirani prečno, torej tako, da je bila vzdolžna os preizkušancev pravokotna na smer valjanja. Zareze na drop weight preizkušancih pa niso mogle biti orientirane od stranskih ploskev pločevine navznoter, torej z boka pločevine tako, kot pri žilavostnih preizkušancih, pač pa le z zgornje oziroma spodnje površine pločevine, torej z glavnih površin ploščatih preizkušancev proti notranjosti.

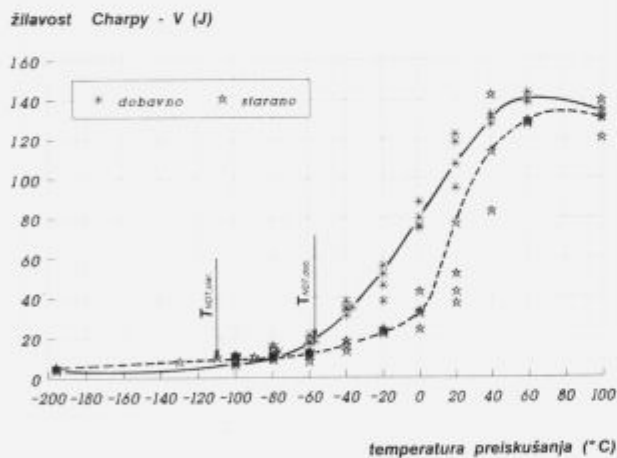
4. Rezultati preiskav

V diagramih na slikah 2 in 3 so prikazane udarne žilavosti po Charpyju v odvisnosti od temperature testiranja. V diagrame smo vnesli tudi izmerjene temperature ničelne duktilnosti T_{NDT} določene z Drop Weight testom. Izmerjene vrednosti lomne žilavosti K_{IC} so zbrane v tabeli 3.



Slika 2: Odvisnost udarne žilavosti po Charpyju od temperature preizkušanja za jeklo Nioval 47 debeline 20 mm. Vrisane so tudi T_{NDT} temperature za vsa tri stanja

Figure 2: Relation between Charpy - V notch toughness and testing temperatures for steel Nioval 47 thickness 20 mm. The arrows indicate the nil ductility temperatures



Slika 3: Odvisnost udarne žilavosti po Charpyju od temperature preizkušanja za jeklo Nioval 47 debeline 65 mm. Vrisani sta tudi T_{NDT} temperaturi za obe stanji

Figure 3: Relation between Charpy - V notch toughness and testing temperatures for steel Nioval 47 thickness 65 mm. The arrows indicate the nil ductility temperatures

Tabela 3: Izmerjene vrednosti lomne žilavosti K_{IC}

Vrsta materiala in debelina	K_{IC} izmerjeni [MPa√m]			Udarne žilavost po Charpyju [J]			Stanje materiala
	T_{NDT-20}	T_{NDT}	T_{NDT+20}	T_{NDT-20}	T_{NDT}	T_{NDT+20}	
Nioval 47 (20 mm)	78,0	107,8	146,0	22	50	72	dobavno
Nioval 47 (65 mm)	69,5	85,5	107,0	13	18	35	dobavno
Nioval 47 (20 mm)	53,0	63,0	73,0	3	4	5	starano
Nioval 47 (65 mm)	56,5	58,2	65,5	8	10	10	starano
Nioval 47 (20 mm)	55,0	59,5	74,0	1	2	3	deformirano

Pri naših raziskavah^{10,11} smo našli dve korelaciji med lomno žilavostjo K_{IC} in zarezno Charpyjevo žilavostjo CVN in sicer za jekla v dobavnem stanju v obliki:

$$K_{IC} = 15,11 CVN^{0,616} \quad (7)$$

in za starano stanje:

$$K_{IC} = 35,10 CVN^{0,321} \quad (8)$$

Enačbi (7) in (8) sta veljavni v območju temperature ničelne duktilnosti, to je v območju udarne žilavosti po Charpyju do 40J.

Rezultati meritev J integrala^{10,12,13} so zbrani v tabelah 4 in 5.

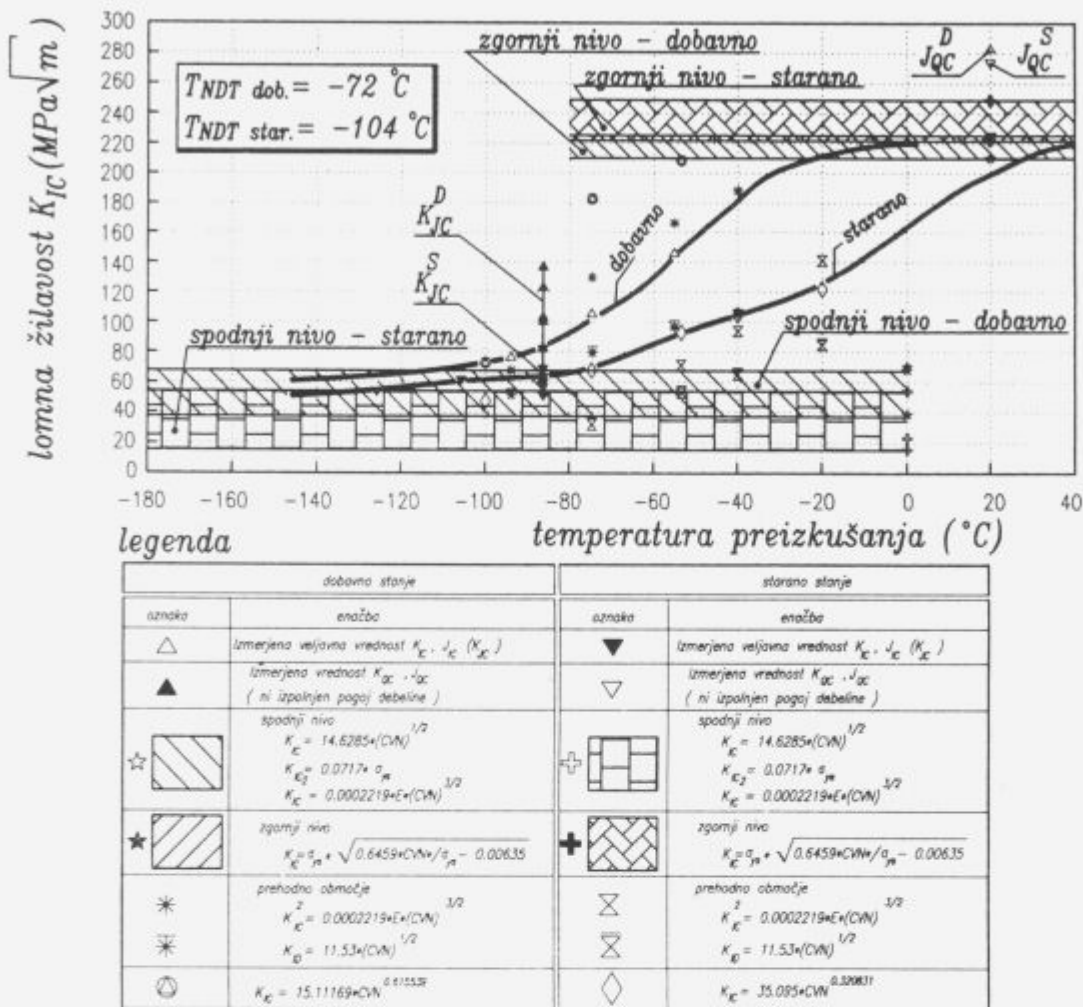
Tabela 4: J integral pri sobni temperaturi

Vrsta materiala	Stanje	Oznaka preiskovalca	a_0 (mm)	a_0/W	Δa (mm)	J_0 (N/mm)	J_k (N/mm)	CTOD ₀ (mm)
DOBAVNO		VA1	27,449	0,549	1,659	516,3	821,4	0,795
		VA2	28,052	0,561	2,038	484,6	873,3	0,699
		VA3	28,089	0,562	1,142	445,6	611,9	0,659
		VA4	27,388	0,548	0,418	-	450,2	-
NIOVAL 47	STARANO	VB1	27,931	0,559	1,547	229,3	345,0	0,223
	(10% hl. def.)	VB2	28,299	0,566	1,445	242,7	364,3	0,255
	+	VB3	27,797	0,556	1,531	228,7	453,0	0,233
	250°C/30'	VB4	31,881	0,638	1,511	218,6	323,9	0,221
		VC1	28,358	0,567	3,029	338,2	749,2	0,379
DEFORMIRANO		VC2	28,564	0,571	3,166	346,6	750,3	0,380
	(10% hl. def.)	VC3	27,823	0,556	3,377	323,2	858,5	0,332
		VC4	29,766	0,595	1,989	302,7	540,3	0,314

Tabela 5: J integral pri nizkih temperaturah

Vrsta materiala	Stanje	Temp. preisk. (°C)	Oznaka preizkuš.	A_0 (mm)	A_0/W	F_c (kN)	CTOD _c (mm)	J_c (N/mm)	K_{IC_c} (MPa√m)
DOBAVNO			VA7	26,820	0,537	39,025	0,095	80,1	136,0
			VA8	27,412	0,545	35,638	0,081	67,8	125,1
		-84	VA9	28,600	0,571	25,127	0,033	30,1	83,3
			VA10	27,800	0,553	31,710	0,055	46,9	104,0
			VA11	28,050	0,566	28,050	0,055	43,1	99,7
	NIOVAL 47	STARANO		VB7	27,756	0,556	23,910	0,025	29,2
(10% hl. def.)			VB8	27,591	0,552	14,910	0,007	9,8	47,5
+		-84	VB9	27,845	0,559	19,020	0,014	17,4	63,4
250°C/30'			VB10	28,075	0,564	17,300	0,012	15,2	59,2
			VB11	28,344	0,566	16,380	0,009	13,7	56,2
			VC7	27,753	0,556	22,771	0,021	26,2	77,7
DEFORMIRANO			VC8	27,753	0,555	23,126	0,021	28,3	80,8
	(10% hl. def.)	-84	VC9	27,276	0,547	27,330	0,030	36,9	92,3
			VC10	27,327	0,548	16,540	0,008	12,3	53,2
			VC11	27,832	0,558	23,632	0,022	28,9	81,6

Rezultati merjenja lomne žilavosti K_{IC} , J_{IC} in izračunanih vrednosti po korelacijskih enačbah (3-8) so za jeklo Nioval 47 debeline 20 in 65 mm prikazani na slikah 4 in 5.



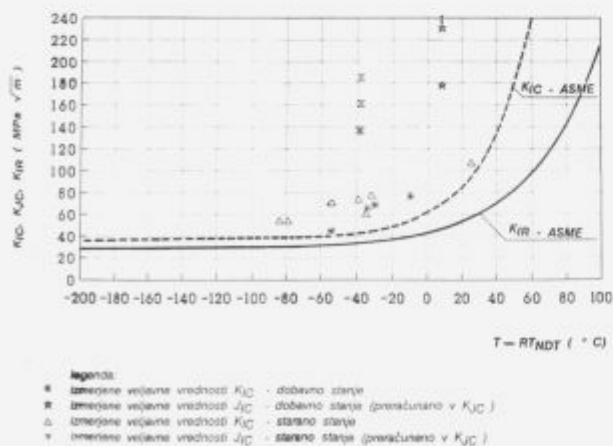
Slika 4: Primerjava izmerjenih vrednosti lomnih žilavosti z izračunanimi po korelacijskih enačbah za jeklo Nioval 47 debeline 20 mm v dobavnem in staranem stanju v odvisnosti od temperature

Figure 4: The comparison of the valid measured fracture toughness with the values calculated with correlation equations for steel Nioval 47 thickness 20 mm in as received and aged condition vs. temperatures

5. Diskusija

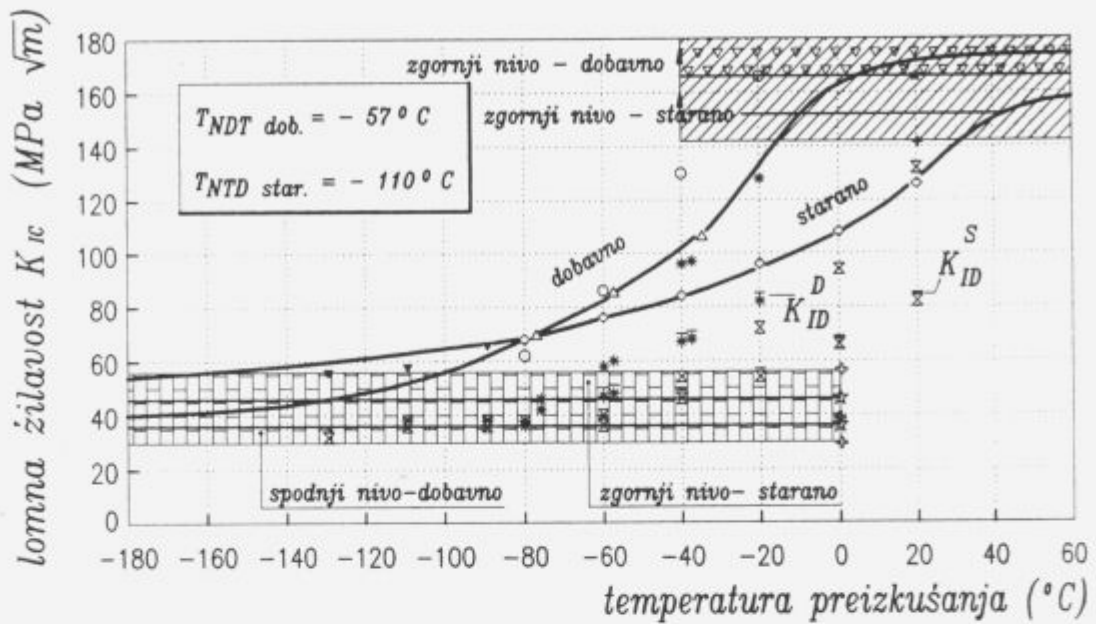
Deformacijsko staranje drobnozrnatega mikrolegiranega jekla Nioval 47 povzroči zamik temperature prehoda udarne žilavosti po Charpyju k višjim temperaturam ob sočasnem znižanju temperature ničelne duktilnosti T_{NDT} obravnavanega jekla.

Ugotovljeno je bilo, da ima jeklo v staranem stanju pri temperaturi ničelne duktilnosti višjo lomno žilavost K_{IC} kot pa jeklo v dobavnem stanju sicer enako Charpyjevo žilavostjo (enačbi 7.8). Staranje jekla namreč močno zniža energijo potrebno za iniciranje razpoke v zrezu Charpyjevega preizkušanca, medtem ko ostane energija propagacije skoraj nespremenjena. Pri enaki lomni žilavosti K_{IC} mora biti zato Charpyjeva žilavost jekla v dobavnem stanju večja od Charpyjeve žilavosti staranega jekla prav za energijo iniciacije. Čeprav je naša korelacija (enačba 7) podobna korelaciji Barsom-Rolfe³ (potenčna, z eksponentom 0,5) pa dejstvo, da za nizkotemperaturno območje najdemo v literaturi⁸ tudi korelacije, ki povezujejo K_{IC} z napetostjo tečenja, govori v prid naših dveh enačb. Jeklo v staranem stanju bi imelo zaradi povišane napetosti tečenja tudi po korelaciji (5) izračunano višjo lomno žilavost, kot jeklo v dobavnem stanju, do enakega zaključka pa pripelje tudi uporaba enačb (7) in (8).



Slika 6: Odvisnost referenčnega faktorja intenzitete napetosti K_{IR} od referenčne temperature ničelne duktilnosti RT_{NDT}

Figure 6: The dependence of the reference stress intensity factor K_{IR} on the nil ductility reference temperature RT_{NDT}



legenda

dobavno stanje		starano stanje	
oznaka	enačba	oznaka	enačba
△	izmerjena veljavna vrednost $K_{IC} \downarrow K_{IC} (K_{IC})$	▽	izmerjena veljavna vrednost $K_{IC} \downarrow K_{IC} (K_{IC})$
▲	izmerjena vrednost $K_{IC} \downarrow K_{IC}$ (ni izpolnjevale pogojev debeline)	▽	izmerjena vrednost $K_{IC} \downarrow K_{IC}$ (ni izpolnjevale pogojev debeline)
☆	spodnji nivo $K_{IC} = 14,6285 \cdot (CWN)^{1/2}$ $K_{IC2} = 0,0717 \cdot \sigma_m$ $K_{IC} = 0,0002219 \cdot E \cdot (CWN)^{1/2}$	+	spodnji nivo $K_{IC} = 14,6285 \cdot (CWN)^{1/2}$ $K_{IC2} = 0,0717 \cdot \sigma_m$ $K_{IC} = 0,0002219 \cdot E \cdot (CWN)^{1/2}$
★	zgornji nivo $K_{IC} = \sigma_m \cdot \sqrt{0,6459 \cdot CWN} / \sigma_m - 0,00635$	+	zgornji nivo $K_{IC} = \sigma_m \cdot \sqrt{0,6459 \cdot CWN} / \sigma_m - 0,00635$
✱	predhodno območje $K_{IC}^2 = 0,0002219 \cdot E \cdot (CWN)^{1/2}$ $K_{IC} = 11,53 \cdot (CWN)^{1/2}$	✱	predhodno območje $K_{IC}^2 = 0,0002219 \cdot E \cdot (CWN)^{1/2}$ $K_{IC} = 11,53 \cdot (CWN)^{1/2}$
○	$K_{IC} = 15,11169 \cdot CWN^{0,67858}$	◇	$K_{IC} = 15,095 \cdot CWN^{0,67858}$

Slika 5: Primerjava izmerjenih vrednosti lomnih žilavosti z izračunanimi po korelacijskih enačbah za jeklo Nioval 47 debeline 65 mm v dobavnem in staranem stanju v odvisnosti od temperature
 Figure 5: The comparison of the valid measured fracture toughness with the values calculated with correlation equations for steel Nioval 47 thickness 65 mm in as received and aged condition vs. temperatures

Starano jeklo ima torej pri nizkih temperaturah (Charpyjeve žilavosti pod 25 J) višjo lomno žilavost od jekla v dobavnem stanju, pri teh temperaturah pa ima verjetno tudi višjo Karrest vrednost, kar pojasnjuje znižanje temperature ničelne duktilnosti zaradi staranja. Starano jeklo ima precej višjo napetost tečenja. Zato, da pri staranem jeklu dosežemo enako K_{IR} (Karrest) vrednost, ga moramo še nekoliko podhladiti, kar pomeni, da bo imelo jeklo nižjo T_{NDT} temperaturo.

Ugotovili smo tudi, da se izmerjene lomne žilavosti deformacijsko staranega jekla K_{IC} (K_{IC}) v odvisnosti od temperaturne diference ($T-T_{NDT}$) ujemajo z ASME krivuljo le, če namesto temperature ničelne duktilnosti T_{NDT} uvedemo referenčno temperaturo ničelne duktilnosti RT_{NDT} . Če vrednosti lomne žilavosti vrišemo v diagram K_{IC} vs. ($T-RT_{NDT}$), kar je prikazano na sliki 6, ugotovimo, da so vse naše veljavne izmerjene K_{IC} vrednosti (tudi za deformacijsko starana jekla) nad ASME - K_{IC} krivuljo. Zato lahko zaključimo, da običajne izmerjene temperature ničelne duktilnosti deformacijsko staranih jekel niso dovolj konservativen kriterij za uporabo tovrstnih jekel pri nizkih temperaturah, temveč moramo uporabiti referenčno temperaturo ničelne duktilnosti RT_{NDT} .

6. Sklep

Različni testi (statični, dinamični, različne vrste preizkušancev ...) dajejo rezultate, ki se medsebojno dopolnjujejo. Na osnovi njihove kritične presoje lahko dobimo dokaj dobro globalno oceno uporabnosti materiala za eksploatacijo pri nizkih temperaturah. Lomne žilavosti preiskanega drobnozrnatega mikrolegiranega jekla Nioval 47 izračunane po empiričnih enačbah veljavnih za različna temperaturna območja se zelo dobro ujemajo z ASME K_{IC} oz. K_{IR} krivuljami po Marstonu.

Literatura

- W. R. Tyson, Fracture Control - Current Issues, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 22, 1983, 219-224
- I. Auen Stienstra, Stochastic Micromechanical Modeling of Cleavage Fracture in the Ductile Brittle Transition region, the dissertation, 1990, Texas A&M University, Texas
- T. U. Marston, Flaw Evaluation Procedures, Background and Applications of ASME Section XI, Appendix A, EPRI NP 719-SR, Electric Power Research Institute, 1986
- NB-2330 Test Requirements and Acceptance Standards, NB -2331 Materials for Vessels, ASME III., 1983

- ¹ J. M. Barsom, S. T. Rolfe, Correlations between K_{IC} and Charpy V Notch Test Results in the Transition Temperature range in Impact Testing of Metals ASTM STP 466, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1970, 281-302
- ² S. T. Rolfe, J. M. Barsom, Fracture and Fatigue Control in Structures, Prentice Hall, New Jersey, 1977
- ³ S. T. Rolfe, S. R. Novak, Slow Bend K_{IC} Testing of Medium Strength High Toughness Steels, ASTM, STP 436, 1970, 124-159
- ⁴ R. B. Scarlin, M. Shakeshaft, Limitations of Some Methods of Establishing Fracture - Toughness Data, *Metals Technology*, 20, 1981, 1-9
- ⁵ W. J. Langford, Selection and Interpretation of Fracture Test Methods for Fracture Control, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 19, 1980, 13-22
- ⁶ J. Vojvodič Gvardjančič, Pogoji za prehod v krhki lom pri drobnostnih mikrolegiranih jeklih, doktorska disertacija, Ljubljana, 1994
- ⁷ J. Vojvodič Gvardjančič, B. Ule, S. Ažman, Fracture Toughness of Fine Grained Micro Alloyed Steels at Nil Ductility Temperature at Transition Range, *Journal de Physique*, 3, 1993, 105-108
- ⁸ N. Gubelj, J. Legat, A. Alujevič, Assessing the Effects of Materials Condition on the Fracture behaviour of HSLA Steel, 1. Kongres Hrvatskega društva za mehaniko, zbornik, 1994, 251-258
- ⁹ H. Primec, J. Legat, J. Vojvodič Gvardjančič, Elastic-plastic Fracture Mechanics Analyses of Bend Specimens with Shallow and Deep Cracks, 10. European Conference on Fracture, Berlin, zbornik 2, 1994, 867-877

SSCC-Dependance on Residual Stresses in HSLA Steel

Malina J.¹, Faculty of Metallurgy Sisak, University of Zagreb
V. Novosel-Radović, M. Malina, Željezara Sisak, Croatia

Environment sensitive cracking of high strength low alloyed (HSLA) steels usually occurs in deep sour wells. Hydrogen sulfide dissolved in water and oil phase has been proved to be the principal species responsible for sulfide stress corrosion cracking (SSCC). In this work, resistance to SSCC of an experimental low alloyed Mn-Mo steel was increased by properly chosen heat treatment conditions. Tensocorrosion tests and microstructural investigations by x-ray diffraction revealed that residual stresses are reliable indicator of SSCC-susceptibility.

Key words: HSLA steel, residual stress, sulfide stress corrosion cracking

Introduction

Since early 1950 s, sulfide stress corrosion cracking (SSCC) of steel products is one of the most cited phenomenon occurring in aggressive environments containing wet $H_2S^{1,2}$. In high strength low alloy steels (HSLA), SSCC is a manifestation of hydrogen embrittlement caused by atomic H absorbed in lattice during the corrosion reaction of Fe with H_2S from surrounding electrolyte solution. Extensive researches concerning SSCC have been conducted³⁻⁷ mainly to evaluate the performance of steel products in sour environments and to develop sour-resistant tubulars. Because the SSCC susceptibility rises with the increase in yield strength⁸, it is difficult to produce steel with both high strength and good corrosion resistance. Thus, in the "technology microstructure - properties" triade, the metallurgical factors controlling SSCC resistance are permanent source of new ideas in designing of HSLA steels. Heat treatment is such procedure which can be successfully used in obtaining the desired microstructure. Based on the result of numerous researchers, it has generally been accepted that steel with high tempered martensite structure have good resistance to SSCC⁹, but the role of some microstructural parameters still remains to be clarified. Among them, residual stresses (RS) generated during heat treatment (HT) of steel are of primary interest in this work. The connection between RS and SSCC resistance was studied in experimental Mn-Mo steel tubing.

Experimental

The specimens for all investigations were cut from seamless tubing (ϕ 76.1 x 420 mm) of Mn-Mo steel, with chemical composition and mechanical properties shown in **table 1**. It is generally known that heat treatment through quenching (Q) and tempering (T) has a beneficial influence on microstructural and corrosion properties of high strength low alloyed steels^{9,10} therefore in this work the parameters of HT were chosen with the aim to clear the effect of the habitual QT procedure and that of pre-quenching (QQT) and retempering (QTT).

By changing the heat treatment conditions, different microstructures were obtained. Their characteristics were examined by x-ray diffractometry, SEM, TEM and tensocorrosion tests.

The three point loaded bent beam test was used to evaluate the SSCC susceptibility in NACE solution saturated with H_2S^{11} , therefore the ranking of materials through corrosion parameter known as critical stress (Sc -value) is possible. Hydrogen charged specimens from tensocorrosion tests could also be examined in SEM or TEM.

The phase composition and residual stresses in HT specimens were investigated by means of the measurement of positions, full width at half maximum (FWHM) and integral intensities of diffraction peaks.

Results and discussion

The change of heat treatment parameters influenced the microstructural phase composition so that different mechanical and corrosion properties were obtained (**table 1**).

Table 1: Comparative survey of results obtained on experimental Mn-Mo tubing

Mn-Mo Steel	C	Si	Mn	P	S	Mo	FWHM, $B_{1/2}$ °2 θ		Critical stress Sc MPa
	0.42	0.30	1.80	0.001	0.018	0.36	211	220	
E35	Heat treatment		R_m MPa	$R_{0.2}$ MPa	HRc	A ₅₅			
	Q-900°C/0.5h; oil		716	806	27	17.4	0.693	1.056	570
	T-450°C/1h; air								
E28	Q-900°C/0.5h; oil								
	Q-850°C/5 min; oil		870	724	23	21.0	0.537	0.793	674
	T-700°C/1h; air								
E3V	Q-900°C/0.5h; oil								
	T-700°C/1h; air		831	741	21	20.5	0.512	0.737	760
	T-680°C/1h; air								

It is obvious from **table 1** (taking the QT procedure as starting level) that the prequenching decreases the mechanical properties (R_e is lower for ca. 6%), but increases the SSCC resistance for 15%.

Retempering has the same effect and Sc -value rises stronger (25%), while mechanical properties are still acceptable for deep sour wells. However, the more important fact is that QTT tubing has a hardness (HRC<22) allowable according to NACE

¹ dr. Jadranka MALINA
Faculty of Metallurgy
Aleja mar. heroja 3, 44103 Sisak
Croatia.

MR01-75 requirements on sulfide stress cracking resistant metallic materials for oil field equipment. Namely, by the retempering procedure cementite particles grow and microstructure becomes high tempered martensite plus globular carbides. This is illustrated in **figure 1**, where fine precipitated carbides, homogeneously distributed in the basic matrix of E3V are evident.

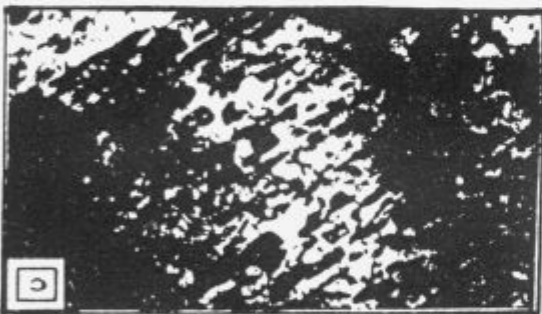
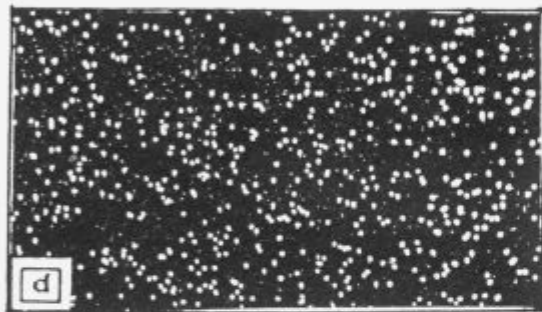
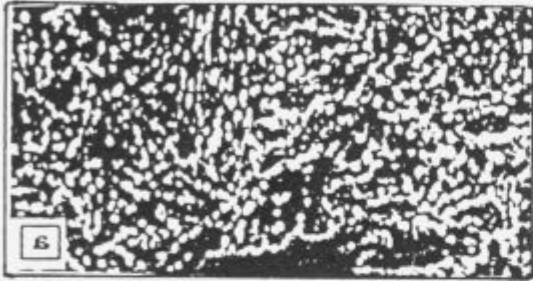


Figure 1: Microstructure of QTT steel: (a) SEM, 2000 x; (b) EMA for carbon, 2000 x; (c) TEM, 31000 x.

Analysis by x-ray diffraction revealed that matrix precipitates are of Mo₂C, MoC and Fe₃C type (**figure 2**).

Furthermore, the measurements of full width at half maximum in x-ray diffraction peaks of α Fe (211) and (220) confirmed ($B_{1/2}$ in **table 1**) a strong dependance of microstructural transformations on HT procedure. The greatest FWHM has been registered in QT specimen (1.056 $^{\circ}2\theta$ for 220 and 0.693 $^{\circ}2\theta$ for 211) while QTT one had the lowest values for $B_{1/2}$ (0.737 for 220 and 0.512 for 211). The FWHM corresponds to the residual stresses introduced by quenching. As well as these microstresses decrease by phase transformation (accompanied with the precipitation of fine carbide particles), $B_{1/2}$ changes accordingly. These changes can be connected either with the martensitic transformation¹² into high tempered one¹³ or austenite-martensite transformation¹⁴, as well as with the Fe₂C \rightarrow Fe₃C sequence¹⁵.

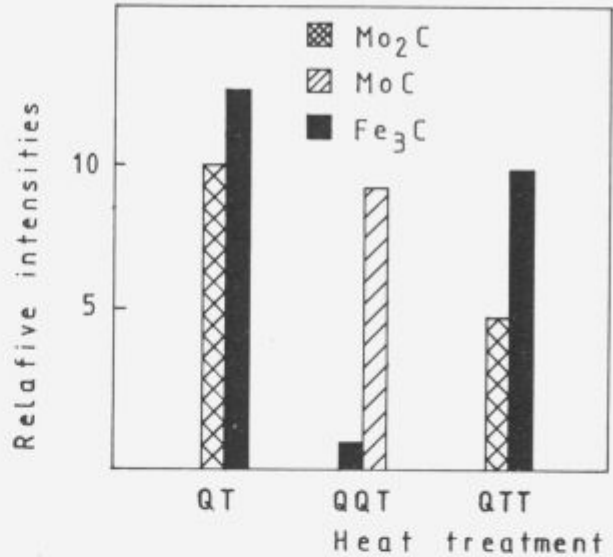


Figure 2: Relative intensity change of characteristic reflexes corresponding to interplanar spacing:

- ▣ -d(Mo₂C) = 2.26 $\cdot 10^{-10}$ m,
- ▨ -d(MoC) = 2.47 $\cdot 10^{-10}$ m,
- -112(Fe₃C) in steel E3V.

Due to such transformations SSCC resistance also was changed, as shown in **figure 3**.

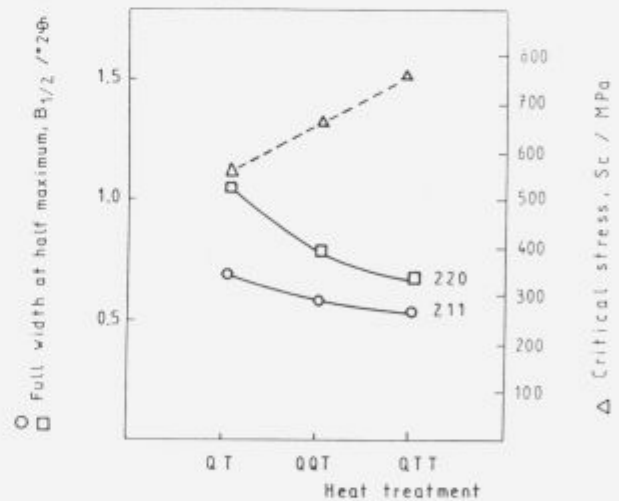


Figure 3: S_c -dependance on residual stresses introduced by heat treatment.

If the heat treatment procedure is properly chosen and done, residual stresses will decrease and accordingly the SSCC susceptibility diminish too. The experimentally derived connection between $B_{1/2}$ - and S_c - values confirms that the residual stresses are reliable indicator of corrosion susceptibility.

Conclusions

- Results obtained reveal the close connection between microstructural transformations and desired mechanical/corrosion properties.

- By changing the heat treatment conditions, different microstructures were obtained: while prequenched tubing revealed a martensitic structure with nonuniformed carbide particles, retempered one has more globular homogeneously distributed carbides of M_3C type.

- By ordering the microstructure (with carbide coalescence), the residual stresses decrease while SSCC resistance increases.

- Residual stresses are reliable indicator of SSCC susceptibility.

References

¹ H₂S Corrosion in Oil and Gas Production (R. N. Tuttle, R. D. Kane, eds.) NACE, Houston, 1981
² Hydrogen Sulphide Induced Environment Sensitive Fracture of Steels, *Corros. Sci.* 27, 1987

³ R. C. Strong, V. K. Majestic, S. M. Wilhelm, *Oil Gas J.*, 89, 9, 1991, 81
⁴ W. Bulla et al. *Stahl u. Eisen*, 101, 1981, 1439
⁵ D. L. Sponseller, R. Garber, J. A. Straatman, *Spec. Techn. Publ.*, 792, ASTM, 1983
⁶ J. Malina et al. 9 th European Congress on Corrosion, Utrecht, Netherland, Proceedings Vol II, 1989, PI-254
⁷ J. Malina et al. *Trans. Techn. Univ. Kosice*, 2, 1992, 185
⁸ M. Malina et al. *Metalurgija*, 33, 1, 1944, 29
⁹ E. Snape in ref. 1, p. 108
¹⁰ S. A. Shei, C. D. Kim, *Corrosion*, 41, 1984, 12
¹¹ J. Malina, J. Sefaja, *Zašt. materijala*, 30, 1989, 129
¹² M. Kurita, H. Hirayama, *J. Testing and Eval.*, 1, 1984, 13
¹³ K. E. Easterhing, A. R. Tholen, *Acta Metall.*, 28, 1980, 1299
¹⁴ J. R. Sare, R. W. K. Hoeycombe, *Mat. Sci.*, 5, 1979, 269
¹⁵ M. Diraud, L. Afoin, *Acta Metall.*, 31, 1983, 1089

Vpliv vključkov v materialu elektrod na njihovo vedenje v močnem električnem polju

The Influence of Inclusions in Electrode Material to their Behaviour in Strong Electric Field

Nemanič V., L. Županc-Mežnar, M. Žumer, IEVT, Ljubljana

Stabilnost delovanja elektronsko-optičnega (EO) sistema v visokem vakuumu je zelo odvisna od stanja elektrod. V močnem električnem polju pride lahko do pojavov hladne emisije (HE), kopičenja površinskega naboja na izolatorjih, ipd, kar privede v danem trenutku do preboja. Priprava elektrod za delovanje na predpisanih napetostih, t.i. kondicioniranje, je zadnja faza obdelave. Enako pomembne pa so zgodnejše faze izdelave. Poznan je vpliv izbire materiala, mehanske in kemijske obdelave površin in možen vpliv naključnih delcev na površini. Manj raziskano pa je vedenje vključkov izolatorjev, ki so nastali v zlitini ob metalurškem procesu. Robove elektrod iz nerjavnega jekla, ki jih nismo uspeli kondicionirati z visoko napetostno obdelavo, smo kemijsko pojedkali. Vključke, ki so postali na slikah, dobljenih z vrstičnim mikroskopom, razločno vidni, smo preiskali z elektronskim mikroanalizatorjem. Pokazalo se je, da je titanov karbid nastal pri izdelavi jekla kot dodatek za stabilizacijo ogljika in preprečitev interkristalne korozije. Njegove lastnosti nam pojasnijo težave pri kondicioniranju elektrod oz. nestabilno vedenje elektronsko optičnega sistema. Prekritje kritičnih delov elektrod z zlatom se je pokazalo za eno od sprejemljivih in dokaj uspešnih metod za odpravo pojavov, ki jih lahko povzročajo vključki.

Ključne besede: elektronsko-optični sistem, močno električno polje, visoki vakuum, stabilno delovanje

Stable operation of electro-optical system in high vacuum is mainly dependent on electrode surface condition. In strong electric field, several surface phenomena can arise: field emission, surface charging of dielectric particles, ionization and finally break down or arcing. The most important step in electrode's surface preparation before switching on the high voltage is called conditioning, when surface defects, which are responsible for undesired phenomena, are destroyed. All other manufacturing steps are nearly of same importance, starting from material selection, mechanical treatment and cleaning. Edges of electrodes, from which field emission have arised, were inspected by scanning electron microscope and electron microanalyzer after chemical etching. Microinclusions of titanium carbide were found which could be responsible for field emission and inefficient high voltage conditioning. Some test electrodes were prepared with golden layer in order to diminish influence of carbide inclusions. Improved characteristics of high voltage gap were observed.

Key words: electro-optical system, strong electric field, high vacuum, stable operation

1. Uvod

Elektronsko optične naprave so v zadnjih desetletjih doživele mnogo izboljšav, povezanih z boljšim poznavanjem materialov in ustrežnejšimi metodami kontrole pri procesiranju. Morda je to najbolj izraženo pri katodnih elektronkah (CRT),

danes široko uporabljenih kot računalniški monitorji in TV zaslone. V obeh tipih naprav je bistvena lastnost vedenja elektrod v močnem električnem polju, ki je potrebno za visoke zahteve po svetlosti in resoluciji slike¹. Elektronsko optični sistem ne sme doživeti nikakršnega preboja v celotnem času delovanja. Celo več, med elektrodami so dopustni minimalni tokovi, ki ne smejo preseči zahtevanih meja, saj sicer lahko posredno povzročajo nestabilno delovanje EO sistema, parazitno svetenje na zaslon, lahko pa so vzrok za električni preboj².

mag. Vincenc NEMANIČ, dipl. inž. fiz.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
Testova 30, 61111 Ljubljana

2. Teoretične osnove

Pri zasnovi elektronsko optičnih naprav je v praksi potrebno upoštevati, da se začnejo v reži med elektrodama oz. na njihovih površinah procesi, ki vodijo do hladne emisije in kasneje do preboja mnogo prej kot bi pričakovali. Za takšno vedenje niti ni odločilna sestava ali tlak plina, saj so pojavi podobni v visokem in ultravisokem vakuumu, ki je standardno okolje za delovanje EO naprav.

Danes je najbolj zadovoljiv in z meritvami potrjen opis procesov med elektrodama sledeč: na še tako skrbno obdelanih površinah se pojavijo lokalni defekti (iz materiala elektrod, delci prahu ali adsorbat), ki zaradi oblike in sestave lokalno povečajo električno polje, da lahko pride do hladne emisije. Po Fowler-Nordheimovi enačbi¹⁴ je potrebna jakost električnega polja na vrhu kovinskega emiterja $5 \cdot 10^7$ V/m. Iz merjenega toka in znane makro jakosti polja sledi, da je površina emiterja reda 10^{-12} cm².

Spremljajoči pojavi, ki lahko privedejo do preboja pa si slede takole: emisijsko mesto se zaradi Joulovega segrevanja ogreje do razmeroma visoke temperature, ki sprosti na površini in v materialu ujetе pline. Tok elektronov, ki teče na anodo, jo na mestu curka lokalno segreje, saj prenaša moč UI. Tudi na anodi se sprostijo plini, ki lokalno povečajo tlak v reži. Zaradi ionizacije ob trkih elektronov in nasproti gibajočih se elektronov pride do nastanka prevodne plazme oz. obloka. Od jakosti električnega napajalnika je odvisno, kakšne posledice bo imel preboj. Za EO sistem katodne elektronke ni dopusten niti pojav hladne emisije, kaj šele preboj, ki lahko uniči poleg sistema še napajalnik.

Za vakuumška stikala, ki so bila v času razvoja predmet obširnih raziskav HE in prebojev, in o katerih najdemo največ literature¹⁵ je posamični preboj le eden od mnogih dopustnih, z edino zahtevo da na elektrodah ni pretiranih sledi. Dopustni tokovi pri razklenjenih elektrodah so v stikalih mnogo večji, poleg tega so večino časa stikala sklenjena.

Pri delovanju EO sistema v miniaturnih katodnih elektronkah lahko pride do dodatnih mehanizmov vzbujanja lokalnih mikro emiterjev:

- naelektritev neprevodnih delcev, ki lebdijo ali so vključeni v material elektrod z elektroni, ki se odbijajo od anode. Delež sekundarnih elektronov je močno odvisen od materiala anode. Koeficient sekundarne emisije pri dielektrikih je v območju napetosti od 3–10 kV med 3 in 5, pri kovinah pa je vedno nižji od 1. V katodnih elektronkah, ki smo jih preučevali, moramo za razumevanje vedenja elektrod upoštevati vsaj elastično odbite elektrone.

- optično oz. UV vzbujanje je po novejših teorijah in eksperimentih upoštevanja vreden mehanizem, ki privede do HE¹. Del svetlobe, ki nastane ob trku primernih elektronov, osvetljuje izpostavljena mesta elektrod. Spekter svetlobe pa ima dokaj izraženo UV komponento.

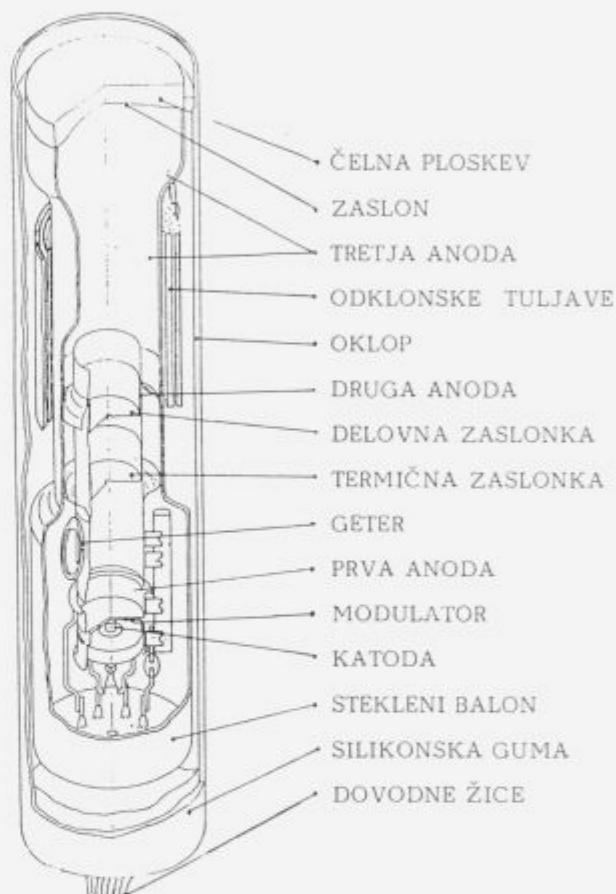
Naelektrni polprevodniki oz. izolatorji zaradi nižjega izstopnega dela emitirajo lažje kot kovine. HE iz površine kovinske katode pojasni nastanek mest, prekritih s tanko plastjo dielektrika. Ta je lahko adsorbat, ki je po nezadostnem čiščenju ostal na površini tudi po vakuumskem procesiranju, lahko je to naključni delec prahu ali vključek, ki je nastal v metalurškem procesu. Dinamika pojavljanja HE in natančnejši eksperimenti zadnjih let potrjujejo veljavnost teorije¹⁶. Razvoj dogodkov, ki privedejo do preboja, pa je enak kot pri nestimuliranih emiterjih.

Prilagojeno elektrod za delovanje na visoko napetost imenujemo kondicioniranje. S kratkim pulzom, ki privede do preboja, želimo emisijsko mesto uničiti. Dovedene energije naj bi bilo dovolj ravno za izparitev mikrodefekta, ne pa za uničenje večje

površine in nastanka novih emiterjev. Namesto pulzne napetosti se lahko uporabi VF napetost s podobnim načinom delovanja. Težava v obeh načinih je lahko kapacitivnost elektrod, ko nakopičen naboj ob zadostni napetosti za preboj presega optimalni odmerek energije.

3. Eksperimentalni del

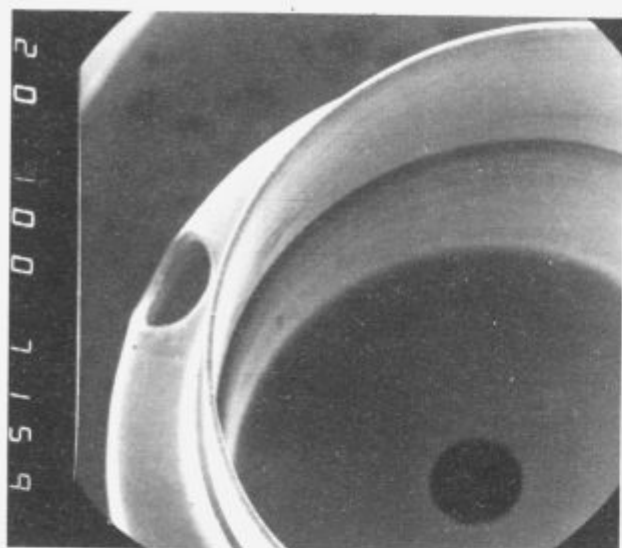
V miniaturni katodni elektronki tvorita glavno bipotencialno lečo EO sistema kovinski valj (na potencialu +1,5 kV) in na stekleno cev nanosen grafitni premaz (na potencialu od +7 do +10 kV), **slika 1**. Poljska jakost med njima je le $6 \cdot 10^7$ V/m.



Slika 1: Prezerna slika miniaturne katodne elektronke z glavnimi sestavnimi deli. Močno električno polje nastopi med kovinskim valjem druge anode in grafitnim valjem tretje anode na ekranskem potencialu

Figure 1: Crosssection of miniature cathode ray tube with main elements. Strong electric field arises between metal cylinder and aquadag third anode, which is on screen potential

Geometrijski faktor ojačanja zaradi roba kovinskega valja dvigne poljsko jakost na robu cilindra do 10^8 V/m². Vseeno pa smo kljub skrbni mehanski obdelavi in čiščenju pogosto ob priklonu vzbudili hladno emisijo, ki je lepo vidna na bližnjem luminescentnem zaslonu, **slika 2**. Vakuum zataljene elektronke je bil vedno boljši od $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Elektrodo smo kondicionirali s kratkim napetostnim pulzom (15–30 kV, 5–10 ms) z enako polariteto kot jo ima DC napetost med delovanjem. Grafitna elektroda namreč ne vzdrži kondicioniranja z obratno polariteto, ker lokalna sila lahko iztrga delce. Rezultati kondicioniranja so bili dokaj različni, zato smo obdelane elektronke razvrstili na štiri skupine, odvisno od tega, pri katerih pogojih se je oz. se ni pojavila HE. Kriterij je bil vezan na določene predpisane pogoje testiranja, ki so:



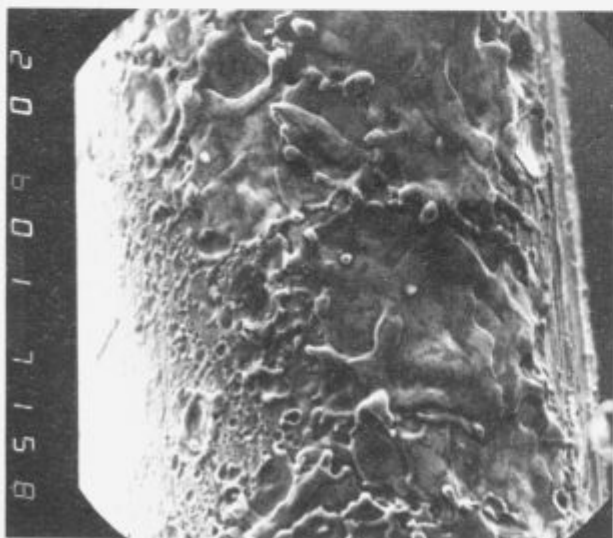
Slika 2: Emisijska mesta ležijo na skrajnem robu druge anode
Figure 2: Emission sites lie on extreme edge of second anode

- a) delovanje na sobni temperaturi brez delovnega toka, nominalna napetost anode 7.5 kV
- b) enako kot v a), napetost anode 10 kV
- c) delovanje na sobni temperaturi z obremenitvijo zaslona z min. 2 μ A na površini rastra 2cm² pri nominalni napetosti
- d) delovanje na -40°C oz. +70°C z obremenitvijo zaslona kot v c)

Prvo skupino predstavljajo elektronke, ki so po enem ali dveh napetostnih pulzih ostale brez hladne emisije v vseh predpisanih pogojih delovanja.

Drugo skupino tvorijo elektronke, ki so neomenjeno dolgo vzdržale na pogojih a) hladna emisija se je pojavila pri b). Ponovno kondicioniranje je skoraj vedno prineslo izboljšanje.

Tretjo skupino predstavljajo elektronke, ki so brez HE delovale neomenjeno dolgo v pogojih a) in b), pojavilo pa se je po krajšem času npr. 10 min v pogojih c) ali d.) Opažen je hitrejši



Slika 3: Rob druge anode po daljšem delovanju obloka. Vidni so ostanki pretaljenega materiala v obliki kapljic, mnogi robovi pa so dovolj ostri da izzovejo hladno emisijo
Figure 3: The edge of second anode after some seconds of arcing. Melted material is seen in the form of droplets and sharp edges, able to further induce field emission

pojav HE pri +70°C kot na -40°C: Po izklopu in daljšem čakanju se elektronka vede znova normalno, HE se pojavi po enakem času od vklopa elektronskega snopa.

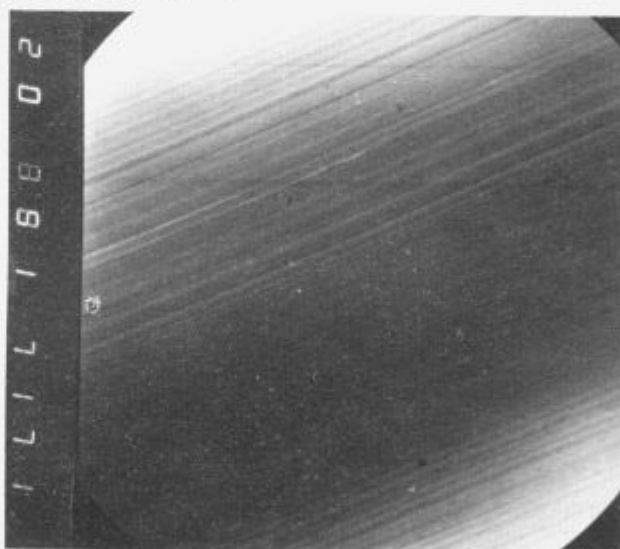
V četrto skupino lahko uvrstimo elektronke v katerih je kondicioniranje povzročilo trajne poškodbe elektrod in se HE pojavlja že v pogojih a) in b). Takšne poškodbe lahko povzroči preboj, ki se razvije v oblok. Ta lahko površino močno spremeni, kar prikazuje **slika 3**.

4. Diskusija

V prvi skupini elektronk je HE posledica kovinskih mikroprotruzij ali rahlo vezanih delcev na površini, ki jih z enim ali več napetostnimi sunki izparimo oz. razpršimo v okolico. Za njimi ni več ostankov z ostrimi robovi¹⁷.

V drugi skupini elektronk smo primarne emitterje delno uničili, a so lahko nastali novi, ki smo jih uničili z nadaljnim pulznim kondicioniranjem.

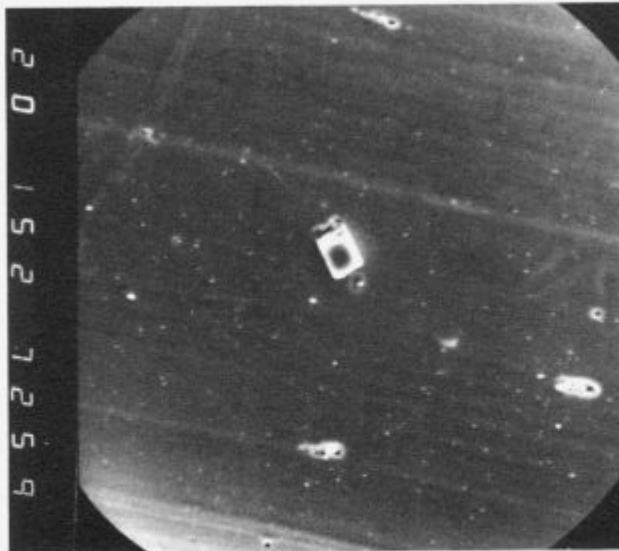
Za razlago pojava HE v tretjem primeru nismo imeli oprijemljivih literaturnih podatkov. Avtorji niso izvajali meritev ob predhodnem ali hkratnem bombardiranju površine katode z elektroni, ki ne izvirajo od nje same. To pa se je dogajalo pri nas. Primarni elektronski curek je skeniral po anodnem zaslonu, ki ga predstavlja 100 nm debela plast aluminija, neparjenega na luminescentni zaslon. Od tu se je delno reflektiral v prostor proti drugi anodi, s stališča HE je to proti katodi. Nerjavno jeklo iz katerega je ta izdelana, je imelo po domnevi na površini delno adsorbirano plast nečistoče ali vgrajen vključek dielektrika, ki se je v določenem času naelektril in pričel emitirati¹⁷. Zaradi dielektrične narave in dobrega toplotnega stika z okolico, kondicioniranje nanj nima vpliva.



Slika 4: Mehansko polirana površina druge anode nima vidnih vključkov
Figure 4: Mechanically polished edges of the second anode shows no inclusions

Za potrditev domneve smo izbrali nekaj elektronk iz tretje skupine, kjer se je HE pojavila vedno po enakem času od začetka vklopa elektronskega snopa. Stekljeni balon smo odprli in rob druge anode natančno pregledali z elektronskim mikroskopom. Pri pregledovanju površine smo zaznali dokaj gladko ploskev, brez vidnih štrlečih vključkov, **slika 4**. Po elektro eroziji v ustreznem jedkalu so se začele prikazovati dobro skrita zrna, ki smo jih prepoznali kot TiC, **slika 5**. Njihova velikost je bila v območju 1 μ m določitve, natančneje oblike kristalov metoda SEM

ne omogoča. Izvor TiC v nerjavnem jeklu je poznan, saj izvira iz postopka izboljševanja materiala in sicer že v fazi priprave zlitine, torej že v metalurškem procesu. Drug možen vzrok vnosa zrn bi bila mehanska obdelava elektrod, a smo to možnost eliminirali. Titanov karbid ima poleg trdnosti še visoko tališče, zaradi česar ga je s kondicioniranjem težko obdelati.



Slika 5: Kemijsko jedkanje razkrije mikrovkjučke TiC
Figure 5: Chemically etched surface shows several microinclusions of TiC

Za dokaj uspešno metodo zmanjšanja HE se je v našem primeru izkazalo prekritje dela anode, kjer nastopi ojačano električno polje, z nanosom zlata debeline cca. 1 μm . Omenjeno število vzorcev in možnost pojava HE zaradi prej opisanih

vzrokov, pa žal ne potrujeta, da je metoda vedno uspešna. Še ustrežnejša metoda bi verjetno bila izdelati elektrodo iz materiala z nizkim deležem trdnih vključkov, pretaljenega v vakuumu. Takšno rešitev so ubrali pri izdelavi RF celic pospeševalnika, kjer druge rešitve niso zadoščale^{2/}.

Analiza vzrokov HE v četrti skupini elektronk se da pojasniti s pomočjo slike 3, saj že makroposnetek nakazuje razdejanje, ki nastopi pri premočnem kondicioniranju ali delovanju obloka.

5. Zaključek

Stabilno delovanje EO sistema katodnih elektronk je odvisno od izbire materiala, mehanske obdelave, čiščenja elektrod in kondicioniranja pred vklopom visoke napetosti. V večletnem delu smo z zasledovanjem postopkov obdelave in rezultati meritev uspeli razvrstiti tipe HE na več skupin, od katerih se nekatere dajo odpraviti, pri drugih pa kondicioniranje ne prinese izboljšave. Med ustaljene postopke za zmanjšanje pojava HE smo uvrstili še zlatenje izpostavljenega roba kovinske elektrode, ki je pri testni skupini elektronk prinesla optimistične rezultate.

Literatura:

- ¹ H. Blume, H. Roehrig: High resolution high brightness CRT display systems; Update on the state of the art, SID Int. Symp. Digest of Technical papers, Vol. XXV, June 1994
- ² K. G. Hernquist: High voltage processing and arc suppression for color picture tubes, 11th Int. Symp. on Discharges and Electr. Insul. in Vacuum, Berlin, Sept. 1984
- ³ R. V. Latham: Vacuum, 32, 1982, 3
- ⁴ G. A. Farrall: EI 20, 1985, 5
- ⁵ J. Halbritter: Appl. Phys. A39, 1986
- ⁶ R. V. Latham: High-voltage vacuum insulation. New horizons, IEEE Trans. on Electrical Insulation, Vol. 23, 1988, 5, 881-895
- ⁷ J. M. Lafferty: Vacuum Arcs, John Wiley & Sons, 1980
- ⁸ B. Bonin: Field emission and surface conditioning. Vacuum, v tisku.

Razširjene perspektive navarjanja močno legiranih nanosov

Even Better Prospects for Surfacing of High-alloyed Deposits

Kejžar R.¹, ZRMK Ljubljana

Navarjanje močno legiranih nanosov na nelegirana in malolegirana konstrukcijska jekla je zelo perspektivno, če navarjamo z legiranimi debelo oplasčenimi visokoproduktivnimi elektrodami ali pod legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški. Posebno rezultati navarjanja pod legiranimi praški z večžično elektordo so zelo vzpodbudni. Zelo enostavno dosežemo nizek delež osnovnega materiala v navaru (% uvara) in zelo visok izkoristek varjenja, kar je pogoj za učinkovito legiranje vara preko varilnega praška. Oboje ugodno vpliva na doseganje močno legiranih nanosov, že z enoslojnim navarjanjem na konstrukcijsko jeklo. Tudi v primerih navarjanja močno legiranih nanosov na konstrukcijska jekla s tamponskimi sloji je navarjanje z legiranimi debelo oplasčenimi visoko produktivnimi elektrodami in pod legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški zanimivo. Tamponski navari kompenzirajo razlike glede fizikalnih lastnosti med osnovnim konstrukcijskim jeklom in močno legiranim navarom. Pri navarjanju posebnih zlitin z zahtevano nizko vsebnostjo železa (Ni-zlitine z max. 5 % Fe) zadostuje že dvoslojno oz. največ troslojno navarjanje z legiranimi visoko produktivnimi elektrodami ali pod legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški z večžično Ni-elektrodo, da bo navarjena plast na konstrukcijskem jeklu ustrezala zahtevani kвалiteti.

Ključne besede: legirani aglomerirani praški, debelo oplasčene visokoproduktivne elektrode, navarjanje pod praškom, navarjanje z oplasčenimi elektrodami, navarjanje z večžično elektordo, tamponski navari, navarjanje Ni-zlitin na konstrukcijsko jeklo

Surfacing of high-alloyed deposits on unalloyed and low-alloyed structural steels has very good prospects if surfacing is carried out with alloyed thick-coated high-efficiency electrodes or under alloyed agglomerated welding fluxes. Results of submerged arc surfacing with alloyed fluxes and multiple-wire electrode are specially promising. It is very simple to gain a low portion of the parent metal in the surfacing (% of penetration) and a very high welding efficiency which is a prerequisite for efficient alloying of the weld metal by means of the welding flux. Both of them have a beneficial influence on achieving high-alloyed deposits on a structural steel even in the case of one-layer surfacing. Also in the case of surfacing high-alloyed deposits on structural steels with buffers, surfacing with alloyed thick-coated high-efficiency electrodes and under alloyed agglomerated welding fluxes is interesting. The buffers compensate for variations in physical properties of the basic structural steel and those of the high-alloyed deposit. In surfacing of special alloys, where low content of iron (Ni alloys with max. 5 % Fe) is required, it is enough to carry out two-layer or at most three-layer surfacing with alloyed high-efficiency electrodes or under alloyed agglomerated welding fluxes with multiple-wire Ni electrode to make the surfaced layer on the structural steel meet the quality required.

Key words: alloyed agglomerated fluxes, thick-coated high-efficiency electrodes, submerged arc surfacing with coated electrodes, multiple-wire electrode surfacing, buffer surfacings, surfacing of Ni alloys on structural steel

1.0 Uvod

Navarjanje pod močno legiranimi aglomeriranimi praški in z debelo oplasčenimi legiranimi elektrodami omogoča enoslojno in visokoproduktivno nanašanje močno legiranih abrazijsko in korozijsko odpornih jekel in zlitin na nelegirana in malo legirana

konstrukcijska jekla. Za uspešno navarjanje je pomembno, da je razredčenje navara zaradi taljenja osnovnega materiala čim manjše⁽¹⁻³⁾.

Taljenje osnovnega materiala, ki je posebno izrazito pri navarjanju z enojno elektrodo pod praškom, zelo učinkovito zmanjšamo z uvajanjem kovin in njihovih zlitin v oblok in varilno kopel preko aglomeriranega varilnega praška ali elektrodne obloge^(4,7).

¹ dr. Rajko KEJŽAR, dipl. inž.
Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij
Damičeva 12, 61000 Ljubljana

2.0 Dodajni materiali za navarjanje močno legiranih nanosov

2.1 Debelo oplasčene elektrode

Debelo oplasčene močno legirane in visoko produktivne elektrode so zanimive predvsem za navarjanje. Kovine in kovinske zlitine, ki so v elektrodni oblogi, pomembno vplivajo na varilno-tehnične karakteristike navarjanja, kar je prikazano v tabeli 1. Iz tabele 2 pa je razvidno, da kovine v elektrodni oblogi močno blažijo intenzivnost obloka - taljenje osnovnega materiala oz. razredčenje navara⁽¹³⁾.

Tabela 1: Varilno-tehnične karakteristike navarjanja z izbranimi elektrodami

Elektroda	I (A)	U (V)	η (%)	v_f (g/s)	C_T (g/Ab)	C_E (Wh/g)
INOX RM; \varnothing 3,25 mm (razvoj ZRMK)	140	27	144	0,30	9,3	2,9
Abradur 64; \varnothing 3,25 mm (Žel.Jesenice)	130	25	190	0,26	7,1	3,5
Abradur 66; \varnothing 3,25 mm (Žel.Jesenice)	130	28	219	0,32	8,8	3,2
Fax SACA; \varnothing 6 mm (Böhler)	250	30	181	1,06	13,7	2,3

Tabela 2: Vpliv taljenja osnovnega materiala (% uvara) na sestavo enoslojnih navarov pri navarjanju konstrukcijskega jekla (0,17 % C; 0,24 % Si in 0,65 % Mn)

Elektroda	T_p (°C)	uvar (%)	C (%)	Cr (%)	Nb (%)	Mo (%)	Co (%)	Al (%)	W (%)	Ni (%)
INOX RM; \varnothing 3,25	20	27	0,10	13,8						
	500	35	0,11	12,3						
Abradur 64; \varnothing 3,25	20	18	5,7	19,7	5,7					
	500	22	5,5	18,7	5,5					
Abradur 66; \varnothing 3,25	20	16	5,0	18,5	5,0	5,0			1,7	
	500	20	4,8	17,6	4,8	4,8			1,6	
Fox SACA; \varnothing 6	20	18	0,13	14,8	-	8,6	6,7	1,0	2,0	41,9
	500	22	0,15	13,7	-	6,5	5,8	0,9	1,9	40,8

Oplasčene elektrode Fox SACA so bistveno debelejše od INOX in Abradur elektrod, zato z njimi varimo z znatno višjo jakostjo varilnega toka, kar povzroči tudi znatno višjo produktivnost navarjanja (v_f). Izkoristek varjenja (h) pa je podobno kot talilna konstanta (C_T) in poraba energije (C_E) neodvisen od dimenzije elektrode. Odvisen je samo od faktorja oplasčenja ($f_{opt} = D/d$) ter vsebnosti kovin in kovinskih zlitin v elektrodni oblogi. Izkoristek varjenja (glej tabelo 1) zelo pomembno vpliva na sestavo navara (tabela 2). Na sestavo enoslojnih navarov pa odločujoče vpliva tudi taljenje osnovnega materiala (% uvara), ki je odvisno od intenzivnosti obloka in temperature predgrevanja osnove (T_p ; glej tabelo 2).

2.2 Legirani aglomerirani praški

Pri navarjanju z debelo oplasčenimi močno legiranimi elektrodami je sestava čistega vara odvisna le od debeline ($f_{opt} = D/d$), sestave elektrodne obloge (vsebnosti kovin) in elektrodne žice. Pri navarjanju pod legiranimi aglomeriranimi praški imajo varilni parametri odločujoč vpliv tudi na sestavo čistega vara. Intenzivnost taljenja legiranega aglomeriranega praška je močno odvisna od razmerja med varilno napetostjo in jakostjo varilne-

ga toka - z zviševanjem varilne napetosti se intenzivnost taljenja varilnega praška povečuje. Razmerje med odtaljeno varilno žico in kovinami, ki pridejo v navar iz legiranega varilnega praška, določa sestavo čistega vara^(13,9).

Iz tabel 3 in 4 je razvidno, da s pravilno izbiro varilne žice in legiranega aglomeriranega praška ter varilnih parametrov glede na temperaturo predgrevanja osnovnega materiala, lahko dobimo željeno kvaliteto enoslojno navarjenega močno legiranega nanosa na izbranem konstrukcijskem jeklu. Vidimo, kako pomembno je, da se pri navarjanju pod legiranimi aglomeriranimi praški strogo držimo predpisane tehnologije navarjanja^(14,7,9).

Tabela 3: Varilno-tehnične karakteristike navarjanja pod izbranimi legiranimi aglomeriranimi praški

Varilni prašek	Varilna žica	I (A)	U (V)	η (%)	V_T (g/s)	C_T (g/Ab)	C_E (Wh/g)
0-7 SM	EPP 2, \varnothing 3	450	40	125	2,3	18,4	2,17
	EPP 2, \varnothing 3	700	45	120	3,1	16,0	2,81
	EPP 2, \varnothing 3	700	35	111	3,4	17,3	2,02
	EPP 2, \varnothing 3	1000	35	105	4,6	16,6	2,10
BM - 2	EPP 2, \varnothing 3	450	40	191	3,5	28,0	1,43
	EPP 2, \varnothing 3	700	45	179	4,8	24,7	1,83
	EPP 2, \varnothing 3	700	35	154	4,5	23,1	1,52
	EPP 2, \varnothing 3	1000	35	115	5,9	21,1	1,66
BM - 2	BRM 2, \varnothing 3	450	40	180	3,7	29,6	1,35

Tabela 4: Vpliv taljenja osnovnega materiala (% uvara) na sestavo enoslojnih navarov pri navarjanju konstrukcijskega jekla (0,17 % C; 0,24 % Si in 0,65 % Mn); I = 450 A, U = 40 V

Varilni prašek	Varilna žica	T_p (°C)	uvar (%)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	V (%)	Mo (%)	W (%)
0-7 SM	EPP 2, \varnothing 3	20	46	0,11	0,27	0,84	5,34	-	0,30	-
		500	60	0,13	0,26	0,79	3,96	-	0,22	-
BM-2	EPP 2, \varnothing 3	20	42	0,86	0,22	0,34	5,47	2,60	6,16	6,73
		500	55	0,70	0,23	0,41	4,24	2,02	4,78	5,22
BM-2	BRM 2, \varnothing 3	20	38	1,28	0,21	0,27	7,03	2,84	7,03	8,10
		500	50	1,06	0,22	0,34	5,67	2,29	5,67	6,53

Navarjanje z legiranimi žicami daje boljše rezultate glede legiranja (tabela 4) in kvalitete (navari nimajo kovinskih vključkov W, Mo ali FeW^(10,11)) kot tudi glede produktivnosti " v_f " (tabela 3). Še boljše rezultate (glej tabelo 5) dobimo pri navarjanju z večkratno elektrodno^(12,15).

Tabela 5: Kemična sestava enoslojnih navarov pri navarjanju konstrukcijskega jekla (0,17 % C; 0,24 % Si in 0,65 % Mn) z večkratno elektrodno (\varnothing 1,2 mm) pod legiranim aglomeriranim praškom "BM 2"

Varilna žica	Št. žic elektrod	I/žico (A)	U (V)	η (%)	T_p (°C)	uvar (%)	C (%)	Cr (%)	V (%)	Mo (%)	W (%)
VAC 60	4	190	35	157	20	32	0,82	5,36	2,56	6,21	6,93
	3	150	37	193	20	27	0,94	5,99	2,62	7,11	8,05
	3	140	40	210	20	20	1,15	7,65	3,66	8,55	9,35
VAC 60	4	190	35	160	500	43	0,72	4,49	2,14	5,20	5,81
	3	150	37	195	500	35	0,85	5,34	2,33	6,33	7,17
	3	140	40	210	500	26	1,08	7,07	3,39	7,91	8,65

Z legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški je priporočljivo navarjati z nizko jakostjo varilnega toka, kar zagotavlja minimalno taljenje osnove in minimalno odgorevanje legiranih elementov. Taka nastavitve varilnih parametrov (nizka jakost toka

na žico pri razmeroma visoki varilni napetosti) je značilna za varjenje pod praškom z večžično elektrodo, zato je omenjeni postopek v kombinaciji z močno legiranimi aglomeriranimi praški zelo primeren za enoslojno plativanje konstrukcijskih jekel z močno legiranimi prevlekami.

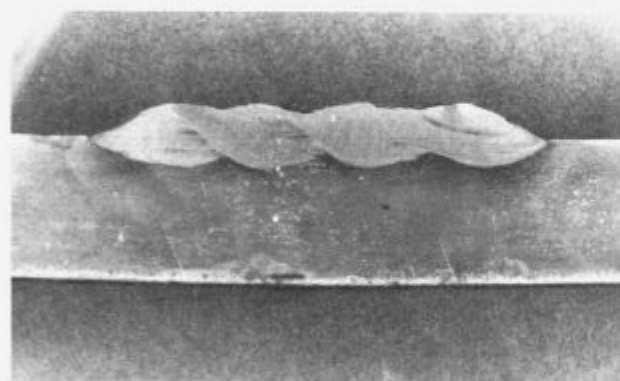
3.0 Navarjanje močno legiranih nanosov

Pri navarjanju močno legiranih nanosov na nelegirana ali malolegirana konstrukcijska in cenena orodna jekla pogosto pride do neskladnosti navara z osnovo. Razlike v fizikalnih lastnostih (npr.: razteznostni koeficient, toplotna prevodnost, ...) so še posebno izrazite, če močno legirane navare navarjamo enoslojno. Pri navarjanju trdih martenzitnih obrabno odpornih nanosov zaradi nastalih napetosti na stiku med navarom in osnovo obstaja velika nevarnost, da se navarjeni nanos odluči. Opisani problem lahko odpravimo z navarjanjem vmesnih - tamponskih slojev.

3.1 Navarjanje s tamponskimi sloji

Tamponski sloji, ki kompenzirajo napetosti med navarom in osnovo, so najpogosteje feritno austenitne ali austenitne strukture. Za navarjanje tamponskih slojev običajno uporabljamo oplašeni elektrodi INOX B 18/8/6 in INOX B 25/4, lahko pa tudi elektrodo INOX RM. Pri plativanju večjih ploskev, bi bilo najprimernejše navarjati pod praškom "0-7 SM".

Pri navarjanju z oplaščenimi elektrodami in pod praškom z enojno elektrodo moramo upoštevati prekrivanje varkov (slika 1). Drugi varek je znatno bolj legiran kot prvi, po četrtem pa postanejo razlike med varki vse bolj zabrisane - nepomembne (glej tabelo 6).



Slika 1: Enoslojni navar z elektrodo INOX RM, Ø 3,25 mm na predgretim konstrukcijskem jeklu

Figure 1: One-layer surfacing made with electrode INOX RM, Ø 3,25 mm on a preheated structural steel



Slika 2: Shema navarjanja ploskev (Primer: Navarjanje 1. in 2. sloja - tamponskih in obrabno odpornih navarov - z elektrodami)

Figure 2: Plane of plane surfacing (Illustration: Surfacing of the first and the second layer - buffer and hard wear - resistant deposits - with electrodes)

Običajno prekrivanje varkov pri navarjanju ploskev je 50 %-no (glej sliko 2).

Efekt prekrivanja varkov se izraža v zmanjšanju uvarjanja v osnovni material, kar je za navarjanje močno legiranih nanosov na konstrukcijsko jeklo zelo ugodno (glej tabelo 6).

Tabela 6: Delež uvara in sestava varkov pri enoslojnem navarjanju z elektrodo INOX RM na predgretim konstrukcijsko jeklo

Varek-	prvi	-drugi	-tretji	-četrtri	- "n"
% uvara	35	26	25	24	21
% C	0,11	0,10	0,09	0,09	0,09
% Cr	12,3	14,0	14,2	14,3	14,9

"n" limitira proti neskončnosti

Sestavo varkov računamo po enačbi:

$$\% Me_n = (1-K)\% Me_{en} + 0,4 \cdot K \cdot \% Me_{n-1} + 0,6 \cdot K \cdot \% Me_{om} \quad (1)$$

Legenda oznak:

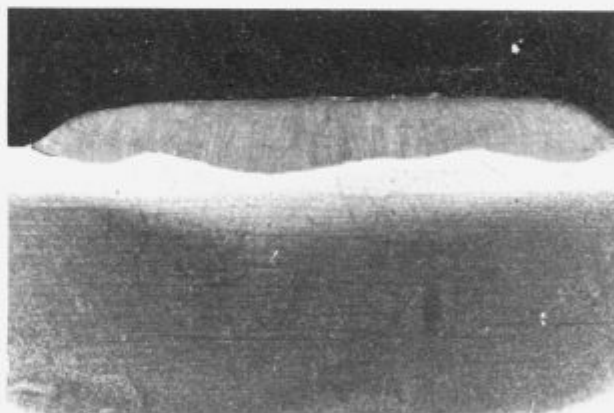
% Me_{en} , % Me_{om} , % Mn_n in % Me_{n-1} - procentni delež izbranega elementa v čistem varu, osnovnem materialu ter v varkih "n" in "n-1"

K - koeficient mešanja

n - varek (-prvi, -drugi, ...)

Opomba: Enačba 1 velja le pri 50 %-nem prekrivanju varkov (glej sliko 2).

Pri navarjanju pod praškom z večžično elektrodo je vpliv prekrivanja varkov na sestavo navarov in uvarjanje v osnovo neizrazit - nepomemben (glej sliko 3 in 4).



Slika 3: Enoslojni navar z večžično elektrodo (Ø 1,2 mm) pod praškom BM-2 na predgretim konstrukcijskem jeklu

Figure 3: One - layer submerged-arc surfacing made with multiple-wire electrode (Ø 1,2 mm) and flux BM-2 on a preheated structural steel



Slika 4: Shema navarjanja ploskev (Primer: navarjanje 1. in 2. sloja - tamponskih in obrabno odpornih navarov - z večžično elektrodo pod legiranimi aglomeriranimi praški)

Figure 4: Plane of plane surfacing (Illustration: Submerged - arc surfacing of the first and the second layer - buffer and hard wear - resistant deposits - with multiple - wire electrode and alloyed agglomerated fluxes)

Efekt prekrivanja varkov, ki je pri navarjanju z večžično elektrodo pod praškom neznaten, je prikazan v **tabeli 7**.

Tabela 7: Delež uvar in sestava varkov pri enoslojnim navarjanju z večžično elektrodo EPP 2, Ø 3 mm pod praškom 0-7 SM na predgreto konstrukcijsko jeklo

Varek	uvar (%)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)
prvi	31	0,09	0,28	0,89	6,90	0,41
drugi	29	0,09	0,28	0,90	7,10	0,42
"n"	28	0,09	0,28	0,90	7,20	0,43

"n" limitira proti neskončnosti

Enačba za računanje sestave varkov je podobna enačbi 1:

$$\% Me_n = (1-K) \% Me_{n-1} + 0,1 \cdot K \cdot \% Me_{n-1} + 0,9 \cdot K \cdot \% Me_{OM} \quad (2)$$

Že z enoslojnim navarjanjem na tamponski navar z debelo oplasčenimi močno legiranimi elektrodami in pod močno legiranimi praški dobimo močno legirane obrabno odporne navare, čeprav navarjamo na predgret osnovni material (**tabela 8**).

Tabela 8: Sestava obrabno odpornih navarov ($T_p = 500^\circ\text{C}$)

- 1) z elektrodo Abradur 66, Ø 3,25 mm na tamponskem navaru INOX RM (glej **tabela 6** in **slika 2**; I= 130 A, U = 28 V)
- 2) z večžično elektrodo VAC 60 Ø 1,2 mm pod praškom BM-2 na tamp. navaru 0-7 SM (glej **tabela 7** in **slika 4**; I=140 A/žico, U=40 V)

Obrabno odporni navari		C (%)	Cr (%)	V (%)	Nb (%)	Mo (%)	W (%)
1) -prvi/tamp.navaru	II.	4,8	20,4	0,80	4,8	4,8	1,6
-drugi/ "	III.	5,2	20,9	0,86	5,2	5,2	1,7
n / "	n	5,3	21,1	0,88	5,3	5,3	1,8
2) -prvi/tamp.navaru	II.	1,06	8,9	3,39	-	8,0	8,6
-drugi/ "	III.	1,08	9,0	3,48	-	8,2	8,9
n / "	n	1,10	9,0	3,53	-	8,3	9,0

Pri navarjanju na tamponski navar moramo upoštevati, da legirni elementi v tamponskem navaru zvišajo tudi vsebnost teh elementov in v obrabno odpornem navaru (Npr.: Vsebnost Cr; primerjaj rezultate iz **tabele 8** z rezultati v **tabeli 2** in **5**).

3.2 Navarjanje posebnih Ni-zlitin

Tudi pri plativanju konstrukcijskih jekel s posebnimi Ni-zlitinami, ki smejo vsebovati le omejeno količino Fe (max. 5%), se poslužujemo navarjanja vmesnih slojev. Ti izboljšajo ekonomiko plativanja z navarjanjem^(4,14).

Tabela 9: Sestava 1. sloja (vmesna plast niklja; navarjeno po TIG post.) in 2. sloja (posebna Ni-zlitina; navarjeno z elektrodami Fox SACA)

Navar	Varek	C (%)	Cr (%)	Mo (%)	Co (%)	Al (%)	Ti (%)	W (%)	Ni (%)	Fe (%)
1. sloj; Ni TIG(20% var)	-prvi	0,07							80	20
	-drugi	0,06							86	14
	n	0,05							88	12
2. sloj; Ni-zlitina RO(22% uvar)	-prvi	0,11	14,8	8,6	7,0	1,2	1,6	2,0	59	5,2
	-drugi	0,11	16,1	9,3	7,6	1,3	1,7	2,1	58	3,1
	n	0,11	16,5	9,6	7,8	1,3	1,7	2,2	57	2,4

Opomba: Prekrivanje navarov je 50 %-no. Shema dvoslojnega navarjanja, ki ustreza podanemu navarjanju posebne Ni-zlitine na konstrukcijsko jeklo, je prikazana na **sliki 2**.

Namesto dvo- ali trislojnega navarjanja drage Ni-zlitine z legiranimi oplasčenimi elektrodami ali z večžično Ni-elektrodo pod legiranimi aglomeriranimi praški, je bolj ekonomično, da na konstrukcijsko jeklo navarimo najprej znatno cenejši sloj niklja ter šele na vmesni nikljev sloj drago posebno Ni-zlitino. Sestava vmesne plasti niklja (1. sloj) in posebne Ni-zlitine (2. sloj) je podana v **tabeli 9**.

4.0 Zaključek

Debelo oplasčene močno legirane elektrode in močno legirani aglomerirani praški omogočajo enoslojno navarjanje močno legiranih nanosov na konstrukcijsko jeklo. Posebno rezultati navarjanja z večžično elektrodo pod legiranimi aglomeriranimi praški so zelo vzpodbudni.

Pri navarjanju trdih martenzitnih obrabno odpornih nanosov je velika nevarnost, da na stiku med navarom in osnovo nastanejo napetosti, ki lahko povzročijo odlusčenje navarjene plasti. Ta problem odpravimo z navarjanjem vmesnih - tamponskih slojev.

Tudi pri plativanju konstrukcijskih jekel s posebnimi Ni-zlitinami, ki smejo vsebovati le omejeno količino železa (max. 5 % Fe), se poslužujemo navarjanja vmesnih slojev. Ti izboljšajo ekonomiko plativanja z navarjanjem.

Pri navarjanju na vmesne sloje moramo upoštevati, da legirni elementi v vmesnem sloju zvišajo vsebnost teh elementov tudi v vrhnjem nanosu obrabno odpornega jekla ali posebne Ni-zlitine.

Literatura

- 1 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, 1993, 455-463
- 2 A. Diebold: Verschleiss - und Korrosionsminderung, *Schweisstechnik*, 32, 1978, 7, 129-133
- 3 R. Kejžar: Plativanje konstrukcijskih jekel z navarjanjem, *Kovine zlitine tehnologije*, 28, 1-2, 1994, 95-100
- 4 R. Kejžar: Navarjanje močno legiranih nanosov na konstrukcijska jekla, *Varilna tehnika*, 41, 1992, 4, 96-101
- 5 R. Kejžar: Legirani aglomerirani praški za posebna navarjanja, *Rudarsko-metalurški zbornik*, 38, 1991, 2, 275-290
- 6 R. Kejžar: New Perspectives of Cladding by Submerged Arc Building - up, *Proceedings of International Conference on Welding Technology in Developing Countries - Present Status and Future Needs*, Roorkee, 1988
- 7 R. Kejžar: Alloying Processes in Submerged Arc Surfacing with Alloyed Agglomerated Fluxes, *IIW Doc.* 212-844-93
- 8 R. Kejžar: Produktivno navarjanje obrabno odpornih prevlek, *Gradbeni vestnik*, 43, 1994, 6-8, 181-185
- 9 R. Kejžar, M. Hrženjak, V. Kralj, L. Kosec, J. Žlof: Navarjanje pod legiranim aglomeriranim praškom, *Kovine zlitine tehnologije*, 27, 1993, 3, 271-272
- 10 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
- 11 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, 1989, 26-36
- 12 V. Kralj, J. Tušek: Some Findings Characteristics about the Submerged Arc Welding with Parallel Wires, *IIW Doc.* 212-695-88
- 13 V. Kralj, J. Tušek: Current Distribution in Wires in Welding with Double - Wire Electrode, *IIW Doc.* 212-843-93
- 14 R. Kejžar: Refinement of Working Surfaces by Submerged Arc Hardfacing, *Proceeding of the International Conference on Joining of Materials, JOM*, 5, 1991, 117-126
- 15 R. Kejžar: Some Results Referring to Alloying of Submerged Arc Surfacing in Multiple Electrode Welding, *IIW Doc.* 212-813-92

Vpliv sestave oplaščenja na varilnotehnične lastnosti elektrode

Influence of Electrode Coating Composition on Welding Characteristics

Kejžar R.¹, B. Kejžar, ZRMK Ljubljana

Sestava oplaščenja zelo pomembno vpliva na varilno tehnične lastnosti elektrode. Rutilno oplaščenje zagotavlja boljšo ionizacijo obloka, finokapljičasto odtaljevanje elektrode in stabilno varjenje tudi z izmeničnim tokom. Varjenje z bazično oplaščenimi elektrodami pa je zahtevnejše. Da zagotovimo stabilen oblok moramo variti z enosmernim tokom (plus pol na elektrodi). Zaradi močne dezoksidacije kapljic je odtaljevanje grobokapljičasto. Prednost varjenja z bazično oplaščenimi elektrodami pa je visoka kvaliteta zvarov. Z bazično oplaščenimi elektrodami varimo najzahtevnejše zveze z garantirano žilavostjo pri nizkih temperaturah. Z razvojem novih vrst oplaščenih elektrod želimo združiti dobre lastnosti bazično in rutilno oplaščenih elektrod. Eden od načinov so dvojno oplaščene elektrode, drugi pa uporaba novih sintetičnih repromaterialov (z dodatki alkalijskih oksidov) pri pripravi elektrodne mase za oplaščenje.

Ključne besede: bazično in rutilno oplaščene elektrode, dvojno oplaščenje, sintetični repromateriali z dodatkom alkalijskih oksidov, stabilnost obloka - delež kratkostičnega odtaljevanja (analizator AH-7), varilnotehnične lastnosti elektrode

Coating composition exerts an important influence on welding characteristics of an electrode. Rutile coating permits a better arc ionization, fine-droplet melting of the electrode, and stable welding even in the case of alternating current. Welding with basic-coated electrode, however, is more exacting. In order to ensure a stable arc, direct current (electrode positive) should be used. Owing to a strong deoxidation of the droplets, coarse-droplet melting occurs. High-quality welds, however, are an advantage offered by welding with basic-coated electrodes. Welding with basic-coated electrodes is suitable for the most exacting welds with guaranteed toughness at low temperatures. By developing new kinds of coated electrodes, we wish to combine good properties of basic and rutile coated electrodes. One way to achieve this are double-coated electrodes and the other is application of new synthetic materials for processing (with additions of alkaline oxides) in the preparation of an electrode mass for coating.

Key words: basic and rutile-coated electrodes, double coating, synthetic materials for processing with addition of alkaline oxides, arc stability, portion of shortcircuit melting (analyser AH-7), welding characteristics of electrodes

1.0 Uvod

Nihanja jakosti in napetosti v odvisnosti od odtaljevanja elektrodne žice med varjenjem so zelo pomemben podatek pri razvoju in izpopolnjevanju dodatnih materialov. Omenjene meritve, ki jih omogoča analizator "AH-7", pojasnjujejo vpliv sestave elektrodne obloge oz. njenih komponent na stabilnost varjenja in ostale varilno-tehnične lastnosti elektrode⁽¹⁾.

Kvaliteta elektrod je močno odvisna tudi od navlaževanja elektrodne obloge. Najpogosteje je vlaga tudi vzrok za vnos

vodika v zvar. Posledice pa so napetosti, mikro razpoke, krhkost in poslabšanje mehanskih lastnosti zvarnih spojev⁽²⁾.

Vlaga v oplaščenju pa tudi pomembno vpliva na odtaljevanje ter ionizacijo in stabilnost obloka. Zato lahko zelo moti testiranje elektrod z analizatorjem "AH-7". Da bi dobili dejansko vpliv sestave elektrodne obloge na odtaljevanje in stabilnost obloka moramo elektrode pred testiranjem sušiti. Pozorni moramo biti tudi na sestavo varilne žice ter dezoksidante in legirne elemente v oplaščenju. Kisik je površinsko aktiven element, ki zmanjšuje površinsko napetost kapljic. Močnejša dezoksidacija bo povzročila grobokapljičasto odtaljevanje z večjim deležem kratkih stikov, ki je značilno za bazične in močno legirane elektrode^(1,2).

¹ dr. Rajko KEJŽAR, dipl. inž.
Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij
Dimitrova 12, 61000 Ljubljana

2.0 Odtaljevanje in varilnotehnične lastnosti izbranih elektrod

Razlike med bazično in rutilno oplaščenimi elektrodami so zelo velike. Oblok je pri varjenju z rutilno oplaščenimi elektrodami (Finkord) bolj stabilen. Z njimi varimo lahko tudi z izmeničnim tokom. Bazično oplaščene elektrode (EVB 50) pa so varilnotehnično bolj problematične. Z njimi moramo zaradi slabše ionizacije obločne atmosfere variti z enosmernim tokom (plus pol na elektrod).

Razlike so posledica sestave elektrodne obloge, ki pri rutilno oplaščenih elektrodah zagotavlja boljšo ionizacijo obloka in finokapljičasto odtaljevanje. Varjenje z bazično oplaščenimi elektrodami je zahtevnejše, kvaliteta zvarov pa bistveno boljša. Zelo kvalitetne zveze z garantirano žilavostjo pri nizkih temperaturah dobimo le z bazično oplaščenimi elektrodami. Z razvojem novih vrst oplaščenih elektrod (dvojno oplaščenje, K- in Na- sintetični repromateriali v elektrodni oblogi) želimo združiti dobre lastnosti bazično in rutilno oplaščenih elektrod.

2.1 Vpliv dvojnega oplaščenja

Stabilnost varjenja smo ugotavljali z analizatorjem "AH-7", ki omogoča spremljanje nihanja jakosti in napetosti varilnega toka ter statistično ovrednoti varjenje. Analizator je rezultat dolgotrajnega raziskovalnega dela prof. dr. Rehfeldta iz Univerze v Hannoveru. "AH-7" je že sedma zelo zmogljiva generacija omejenega analizatorja za spremljanje dogajanj v obloku med varjenjem. Primerjali smo rutilno oplaščeno elektrodo "Finkord" z bazično oplaščeno elektrodo "EVB 50" in dvojno oplaščeno elektrodo "EVB S". Pred varjenjem smo elektrode osušili ter tako izključili vpliv vlage na odtaljevanje. Motnje pri odtaljevanju (delež kratkih stikov) smo določali z napetostno analizo (glej slike 1-3).

Dvojno oplaščenje zagotovi elektrodi "EVB S" zelo stabilen oblok. Variilno tehnično je elektroda "EVB S" povsem podobna rutilno oplaščeni elektrodi "Finkord" - odtaljevanje je finokapljičasto z malo kratkih stikov (glej tabelo 1). Glede kvalitete vara je dvojno oplaščena elektroda "EVB S" tipična bazično oplaščena elektroda (glej tabelo 2).

Tabela 1: Odtaljevanje na osnovi statistične analize varilne napetosti

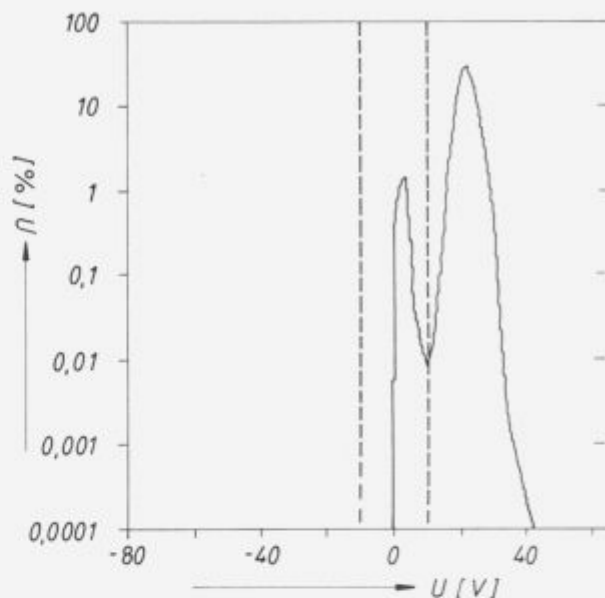
Elektroda	Finkord	EVB 50	EVB S
delež kratkih stikov(%)	1,3	3,2	1,2
delež varjenja(%)	98,6	96,7	98,7
delež vžiganja obloka(%)	<0,1	<0,1	<0,1

Tabela 2: Mehanske lastnosti čistega vara (Katalog dodatnih materialov SŽ - Železarnje Jesenice, FI PROM - Elektrode)

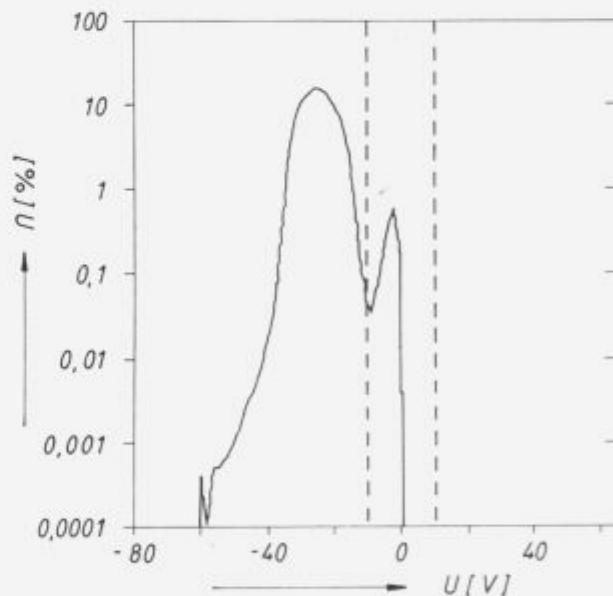
Elektroda	Meja razt. (N/mm ²)	Trdnost (N/mm ²)	Raztezek (%)	Žilavost (J)		
				0°C	-20°C	-40°C
Finkord	≥ 360	510-610	> 22	> 47		
EVB 50	> 440	510-610	> 24	> 47		
EVB S	> 430	510-590	> 24	> 47		

2.2 Vpliv Na - in K - sintetičnih repromaterialov v elektrodni oblogi

Med najpomembnejše naloge elektrodne obloge spada poleg zaščite vara pred oksidacijo tudi ionizacija obločne atmosfere, ki mora zagotoviti stabilen oblok med varjenjem. Na stabilnost varjenja vpliva prisotnost alkalij v obločni atmosferi, ki je običajno



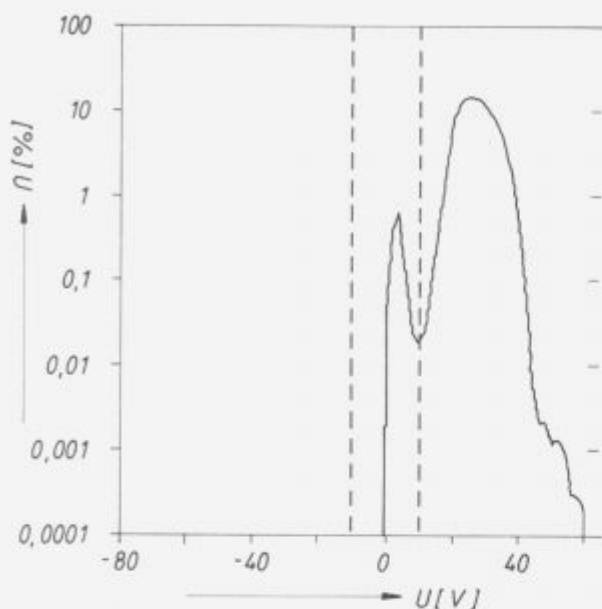
Slika 1: Diagram porazdelitve gostote verjetnosti za varilne napetosti pri varjenju z rutilno oplaščeno elektrodo "Finkord", Ø 3,25 mm (I = 124 A, U = 24 V)
Figure 1: Diagram of probability density of the welding voltage for welding with rutile - coated electrode "Finkord", Ø 3,25 mm (I = 124 A, U = 24 V)



Slika 2: Diagram porazdelitve gostote verjetnosti za varilne napetosti pri varjenju z bazično oplaščeno elektrodo "EVB 50", Ø 4 mm (I = 153 A, U = 21 V)
Figure 2: Diagram of probability density of the welding voltage for welding with basic - coated electrode "EVB 50", Ø 4mm (I = 153 A, U = 21 V)

posledica uporabe Na - in K - vodnega stekla kot veziva pri izdelavi oplaščenih elektrod. Potrebne alkalije za ionizacijo in izboljšanje stabilnosti varjenja pa lahko dovedemo v elektrodno oblogo tudi s sintetičnimi repromateriali, ki vsebujejo alkalijske okside⁽⁸⁾.

Na osnovi Na - in K - sintetičnih repromaterialov smo pripravili nove tipe bazično oplaščenih elektrod ter njihove varil-



Slika 3: Diagram porazdelitve gostote verjetnosti za varilne napetosti pri varjenju z dvojno oplaščeno elektrodo "EVB S", Ø 4 mm (I = 145 A, U = 27 V)

Figure 3: Diagram of probability density of the welding voltage for welding with double-coated electrode "EVB S", Ø 4mm (I = 145 A, U = 27 V)

no tehnične lastnosti primerjali z najbolj priznanimi bazično oplaščenimi (EVB 50 - Žel. Jesenice) in dvojno oplaščenimi (EVB S - Žel. Jesenice; SPECIAL - Oerlikon) elektrodami. Rezultati meritev so podani v tabeli 3.

Tabela 3: Varilnotehnične lastnosti izbranih elektrod pri varjenju z enosmernim tokom (nastavitve parametrov je konstantna)

Elektroda	I (A)	U (V)	η (%)	v_T (g/s)	C_T (g/Ah)	C_E (Wh/g)	P_{β} (g _o /g)
plus pol							
EB 50 NaV	160	24	110	0,42	9,1	2,9	0,31
Eb 50 KV	165	25	111	0,48	9,0	2,8	0,29
EVB 50	165	24	115	0,43	9,4	2,6	0,28
EVB S	160	30	103	0,42	9,4	3,2	0,34
SPECIAL	160	31	102	0,43	9,9	3,1	0,38
minus pol							
EB 50 NaV	165	24	116	0,49	10,7	2,3	0,30
EB 50 KV	165	23	116	0,49	10,6	2,2	0,28
EVB 50	165	23	118	0,44	9,7	2,4	0,27
EVB S	160	25	105	0,37	8,5	3,0	0,34
SPECIAL	160	27	103	0,36	8,0	3,4	0,38

Legenda oznak:

η - izkoristek (%)

v_T - produktivnost (g/s)

C_T - talilna konstanta (g/Ah)

C_E - poraba energije (Wh/g)

P_{β} - pokrivanje vara z žlindro (g_o/g)

V elektrodni oblogi novih bazično oplaščenih elektrod (EB 50 NaV in EB 50 KV) mora ostati še dovolj karbonatov (vsaj 20 % kalcita), da bo plinska zaščita vara, ki preprečuje poroznost na začetku in zaključku zvara, zadostna. Že 10 do 15 %-ni dodatek Na ali K - sintetičnega volastonita v elektrodni oblogi pa znatno izboljša ionizacijo obloka in stabilnost varjenja bazično oplaščenih elektrod. Elektrodi EB 50 NaV in EB 50 KV zelo dobro varita na izmenični in enosmerni tok "minus pol" (tabela 3; najvišja produktivnost - 0,49 g/s, najvišja talilna konstanta - 10,7 g/Ah in najnižja poraba energije - 2,2 Wh/g).

3.0 Zaključek

Z razvojem novih vrst oplaščenih elektrod želimo združiti dobre lastnosti bazičnega in rutilnega oplaščenja.

Dvojno rutilno - bazično oplaščenje zagotovi elektrodi EVB S zelo stabilen oblok. Varilno tehnično je elektroda EVB S podobna rutilni elektrodi "Finkord", glede kvalitete vara pa je tipična bazično oplaščena elektroda (garantirana žilavost vara pri 20°C je > 47 J).

Zelo ugoden vpliv na varilno tehnične lastnosti bazično oplaščenih elektrod dosežemo tudi z uporabo novih Na - in K - sintetičnih repromaterialov pri pripravi mineralnega dela oplaščenja. Že 10 do 15 %-ni dodatek Na - ali K - sintetičnega volastonita v elektrodni oblogi močno izboljša ionizacijo obloka in stabilnost varjenja bazično oplaščenima elektrodama EB 50 NaV in EB 50 KV, ki zato zelo dobro varita na izmenični in enosmerni tok - "minus pol".

Literatura

- R. Kejžar, V. Kralj, D. Rehfeldt: Analiza obloka z analizatorjem Hannover AH-7, Poročilo ZRMK, Ljubljana, 1991, 38 str.
- Koch: Handbuch der Schweisstechnologie Lichtbogenschweissen, DVS - GMBH, Düsseldorf, 1961
- R. Kejžar, A. Zajc, U. Kejžar, B. Kejžar, M. Hrženjak: Vpliv vlage in sestave elektrodne obloge na stabilnost varjenja (izpopolnjevanje dodatnih materialov za varjenje), *Kovine zlitine tehnologije*, 27, 1993, 3, 269-270
- Becken: Werkstoffübergang bei Schweisselektroden, *Schweissen und Schneiden*, 22, 1970, 11, 478-479
- I. K. Pohodnja, G. G. Korickij: Vpljanje toščiny pokrytja na harakteristiki perenosa elektrodnoogo metallu, *Svaročnoe proizvodstvo*, 1970, 8, 32-33
- R. Kejžar: Vzpostavlanje navideznega ravnotežja med žlindro in kovino pri dezoksidaciji jekla in varjenju, *Železarski zbornik*, 8, 1974, 4, 193-201
- R. Kejžar: Vpliv dezoksidantov na vsebnost kisika v čistem varu in izkoristek Cr iz plašča pri elektroobločnem varjenju, *Železarski zbornik*, 9, 1975, 1, 19-27
- R. Kejžar: Prednosti uporabe novih sintetičnih repromaterialov pri izdelavi dodatnih materialov za varjenje, *Kovine zlitine tehnologije*, 27, 1993, 1-2, 213-216

Kvaliteta abrazijsko odpornih navarov

Quality of Abrasion - Resistant Surfacing

Kejžar R.¹, V. Živkovič, ZRMK Ljubljana

Z navarjanjem lahko delovne površine in robove oplemenitimo - zaščitimo z obrabno odpornimi prevlekami. Manj produktivna navarjanja (navarjanje po TIG - postopku) so primerna za obnavljanje orodij. Za oplemenitenje daljših robov in ploskev pa so primernejši polavtomatski (MIG/MAG) in avtomatski (EPP) postopki navarjanja. Posebno zanimiva so enoslojna navarjanja močno legiranih prevlek z visokoproduktivnimi elektrodami in pod legiranimi aglomeriranimi praški. Razredčenje navara, ki je posledica taljenja osnovnega materiala, nadomestimo z dodatnim legiranjem navara preko elektrodne obloge oz. legiranega aglomeriranega praška. Predpogoj za kvalitetno oplemenitenje obrabno obremenjenih površin in robov je poznavanje triboloških mehanizmov obrabe. V gradbeništvu je najpogostejša abrazijska obraba, ki jo povzroča drsenje trdih predmetov in abrazijskih peskov po delovnih površinah in robovih (obraba zob bagrov in plugov, lopatic in strgal v mešalcih, polžev v stiskalnicah in slično). Rezultati raziskav triboloških mehanizmov obrabe morajo postati osnova za razvoj in izbiro dodajnih materialov in tehnologij navarjanja.

Ključne besede: oplemenitenje z navarjanjem, navarjanje obrabno odpornih prevlek, ročno obločno navarjanje z debelo oplaščenimi elektrodami (Abradur), navarjanje pod legiranimi aglomeriranimi praški, abrazijska obraba, tribološke preiskave (Amsler), relativna obraba

Working surfaces and edges can be finished, i.e. protected by wear-resistant claddings produced by surfacing. Less efficient surfacing processes are suitable for repairs of tools (TIG surfacing). In order to finish longer edges and surfaces, however, semi-automatic (MIG/MAG) and automatic (submerged arc) surfacing processes are more suitable. One-layer surfacing processes for high-alloyed claddings with high-efficiency electrodes and under alloyed agglomerated fluxes are of special interest. Dilution of the surfacing, which is due to fusion of the parent metal, is compensated for by additional alloying of the surfacing by means of the electrode coating and alloyed agglomerated flux respectively. A prerequisite for quality finishing of the surfaces and edges subject to wear is knowledge of tribologic mechanisms of wear. In construction engineering, abrasive wear is most frequent. It is caused by sliding of hard objects and abrasive sands along the working surfaces and edges (e.g. wear of teeth of excavators and blades, of spades and scrapers in mixing drums, of screws in presses etc.). Results of investigations of tribologic mechanisms of wear should become a basis of development and for choice of filler materials and surfacing technologies.

Key words: finishing by surfacing, surfacing of wear-resistant claddings, manual arc surfacing with thick-coated electrodes (Abradur), submerged arc surfacing with alloyed agglomerated fluxes, abrasive wear, tribologic investigations (Amsler), relative wear

1.0 Uvod

Z navarjanjem delovne površine in robove zaščitimo z obrabno odpornimi prevlekami. Najboljše rezultate pri obnovitvi in zaščiti obrabno odpornih površin in robov smo dosegli z enoslojnim navarjanjem, ki ga omogočajo debelo oplaščene močno legirane elektrode in legirani aglomerirani praški⁽¹⁻³⁾. Uporaba teh dodajnih materialov zagotovi, da že z enoslojnim

navarjanjem nanesemo na nelegirana in malolegirana ter cenena orodna jekla močno legirane prevleke. Razredčenje navara, ki ga povzroči taljenje osnovnega materiala ter odgorevanje legiranih elementov moramo nadomestiti z legiranjem navara preko elektrodne obloge oz. legiranega aglomeriranega praška^(1,5).

Postopki navarjanja omogočajo, da izdelamo iz posebnih obrabno odpornih zlitin le tiste obremenjene ploskve in robove, ki se med obratovanjem obrabljajo. Ker je delež navara v primerjavi s celotno napravo, strojnim elementom ali orodjem, večino-majhen (pogosto pod 10 %), je ekonomično, da navarimo najkvalitetnejše obrabno odporne zlitine^(1,6-7).

¹ dr. mag. Rajko KEJŽAR, dipl. inž.
Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij
Dimičeva 12, 61000 Ljubljana

2.0 Abrazijsko odporni navari

2.1 Navarjanje z debelo oplasčenimi elektrodami "ABRADUR"

Debelo oplasčene elektrode "Abradur" so zanimive samo za navarjanje. V SZ-JZ, FI PROM - Elektrode, Jesenice so jih razvili za navarjanje delov, ki so izpostavljeni močni abrazijski obrabi. Primerne so za navarjanje lopat buldožerjev in plugov, vodil transportnih trakov, potisnih polžev stiskalnic, obremenjenih delov drobilcev in mešalcev ter vsipnih sistemov plavžev in peči za sitranje itd.⁽⁸⁾

Kovine in kovinske zlitine, ki so v elektrodni oblogi, pomembno vplivajo na izkoristek varjenja^(9,10) in ostale varilno tehnične karakteristike navarjanja (tabela 1).

Tabela 1: Parametri navarjanja in nekatere varilno tehnične karakteristike

Elektroda	I (A)	U (V)	η (%)	v_T (g/s)	C_T (g/Ah)	C_E (Wh/g)	P_{fl} (g/g ₀)	v_{var} (m/h)
Abradur 54; \varnothing 3,25mm	130	30	111	0,33	9,1	3,3	0,57	7,3
Abradur 58; \varnothing 4,00mm	160	25	185	0,54	12,2	2,0	0,26	5,7
Abradur 64; \varnothing 3,25mm	130	25	190	0,26	7,1	3,5	0,16	7,4
Abradur 66; \varnothing 3,25mm	130	28	219	0,32	8,8	3,2	0,26	5,2

Legenda oznak :

η - izkoristek varjenja v %

v_T - produktivnost navarjanja v g/s

C_T - talilna konstanta v g/Ah

C_E - poraba energije v Wh/g

P_{fl} - pokrivanje navara z žilindro v g/g₀

v_{var} - hitrost varjenja v m/h

2.2 Kvaliteta enoslojnih navarov z elektrodami "ABRADUR"

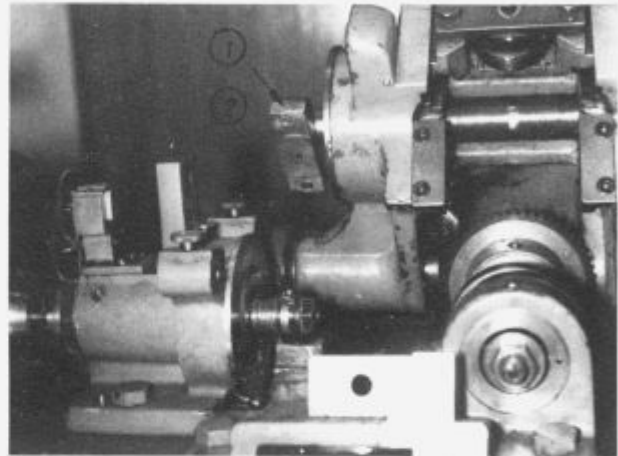
Sestava čistega vara je pri navarjanju z debelo oplasčenimi močno legiranimi elektrodami odvisna samo od sestave elektrodne žice in kovin, ki pridejo v navar iz elektrodne obloge (upoštevati pa moramo tudi procese dezoksidacije - odgor in prigor dezoksidantov in legiranih elementov). Na sestavo enoslojnega navara odločujoče vpliva tudi taljenje osnovnega materiala (% uvara), ki je močno odvisno od intenzivnosti obloka in temperature predgrevanja osnove "Tp". Iz tabele 2 je razvidno, da že z enoslojnim navarjanjem z debelo oplasčenima elektrodama "Abradur 64 in 66" dobimo močno legirana navara^(9,10).

Tabela 2: Vpliv izkoristka varjenja " η " in temperature predgrevanja "Tp" na taljenje osnovnega materiala (konstrukcijsko jeklo: 0,17 % C, 0,24 % Si in 0,65 % Mn) in sestavo enoslojnih navarov

Elektroda	η (%)	T_p (°C)	uvar (%)	C (%)	Cr (%)	Nb (%)	Mo (%)	W (%)	V (%)
Abradur 54; \varnothing 3,25mm	111	20	35	0,36	6,2				
	111	500	45	0,32	5,2				
Abradur 58; \varnothing 4,00mm	185	20	20	2,9	25,6				
	185	500	25	2,7	24,0				
Abradur 64; \varnothing 3,25mm	190	20	18	5,7	19,7	5,7			
	190	500	22	5,5	18,7	5,5			
Abradur 66; \varnothing 3,25mm	219	20	16	5,0	18,5	5,0	5,0	1,7	0,84
	219	500	20	4,8	17,6	4,8	4,8	1,6	0,80

Namen navarjanja z elektrodami "Abradur" je zaščita abrazijsko obremenjenih delov pred obrabo. Osnovno merilo kvalitete enoslojnih navarov je njihova obrabna odpornost⁽¹¹⁾.

Koeficient obrabe oz. relativno obrabo navarov " ϵ " smo določali na tribometru "Amsler". Na slikah 1 in 2 je prikazano določanje obrabe ter izgled navarjene ploščice (vzorec navara, ki mu določamo obrabo) in protikolesc (kolesček z navarjeno obrabno odporno površino v kvaliteti "BRM-2" in brus - "H10").

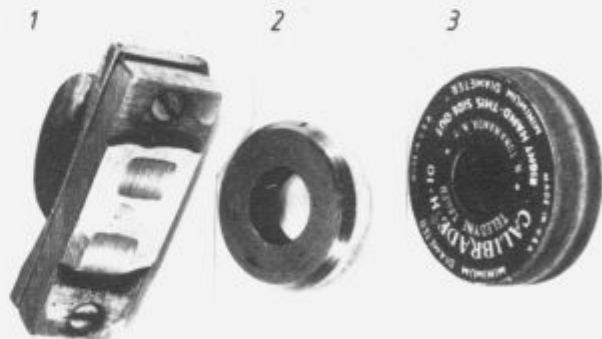


Slika 1: Detajl "Amslerja" - po testiranju. Navarjena ploščica je dvignjena.

1 - navarjena ploščica (vzorec)
2 - protikolesček

Figure 1: Detail of "Amsler" - after the test. The surfaced plate is lifted.

1 - surfaced plate (specimen)
2 - counter - wheel

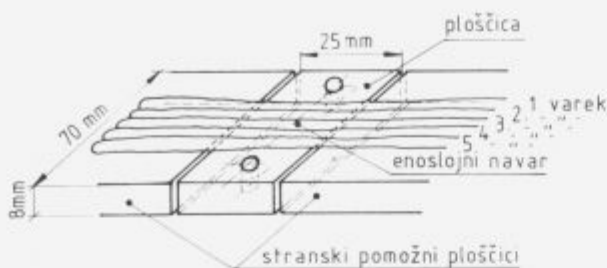


Slika 2: Izgled navarjene ploščice (vzorec navara) in obeh protikolesc 1 - navarjena ploščica na nosilcu, ki omogoča pritrditev na "Amsler" 2 - protikolesček z navarjeno obrabno odporno površino (BRM-2) 3 - protikolesček; brus (H 10)

Figure 2: Appearance of surfaced plate (specimen of surfacing) and both counter - wheels

1 - surfaced plate on the holder, that makes fixing to "Amsler" possible
2 - counter - wheel with built - up wear - resistant surface (BRM-2)
3 - counter - wheel; whetstone (H 10)

Vzorec za določanje obrabe enoslojnih navarov smo pripravili z navarjanjem petih varkov prečno preko ploščice iz izbranega jekla (glej sliko 3).



Slika 3: Skica priprave vzorca za določanje obrabe; enoslojni navar
Figure 3: Sheme of preparing specimen of wear determination; one layer surfacing

Rezultati določanja obrabe so za enoslojne navare z elektrodami "Abradur" na konstrukcijsko jeklo (0,17 % C; 0,24 % Si in 0,65 % Mn) podani v tabeli 3.

Tabela 3: Rezultati meritev obrabe enoslojnih navarov in njihov koeficient relativne obrabe "e"

Vzorec, ki mu določamo obrabno odpornost ploščica	1. Protikolesček (BRM 2)		2. Protikolesček (brus-H10)	
	$P_n=1000$ N/cm; $v=0,4$ m/s; $t=2$ min	"e"	$P_n=200$ N/cm; $v=1,0$ m/s; $t=1$ min	"e"
Primerjalna vzorca: konstrukcijsko jeklo	/		524,6; 620,5	
navar z el. EVB 50	17,4; /		378,7; 662,8	
Obrabno odporni navari:				
Abradur 54	13,0;	75	122,1; 122,2	21
Abradur 58	8,5; 2,8	32	135,0; 107,1	21
Abradur 64	2,4; 1,1; 1,9	10(6)	35,2; 39,7	6
Abradur 66	3,8; 1,2; 2,5	14(7)	43,5; 34,9	7

$$\text{Koeficient relativne obrabe "e"} = \frac{\text{Obraba navara (mg)} \cdot 100}{\text{Obraba primerjalnega vzorca (mg)}}$$

Kot primerjalni vzorec je konstrukcijsko jeklo primernejše od navara z elektrodo EVB 50. Pri navarjanju z varjenjem toplotno obdelamo (normaliziramo) predhodne varke. Posledica so lahko velike razlike v obrabni obstojnosti med zadnjim in predhodnimi varki (glej tabelo 3; konst. jeklo - odstopanje rezultatov le 15 %; navar z el. EVB 50 - odstopanje rezultatov 43 %).

Z uporabo brusa (H 10) kot protikolesčka smo dobili znatno boljše rezultate, kot v primerih, ko je bil protikolesček navarjen

z obrabno odporno prevleko BRM-2. Pri uporabi brusa dejansko ugotavljamo abrazijsko odpornost materialov. Tudi ponovljivost rezultatov je zelo dobra.

3.0 Zaključek

Za navarjanje obrabno odpornih nanosov so posebno primerne elektrode znamke "ABRADUR" (SŽ-ŽJ, FI PROM - Elektrode, Jesenice). Z debelo oplasčenima elektrodama Abradur 64 in 66, dobimo močno legirane in obrabno zelo odporne nanose že z enoslojnim navarjanjem na nelegirano ali malolegirano konstrukcijsko jeklo.

Predpogoj za kvalitetno oplemenitenje obrabno obremenjenih površin in robov je poznavanje triboloških mehanizmov obrabe. Abrazijsko obrabno odpornost navarov lahko razmeroma enostavno in hitro določimo na tribometru "AMSLER" (protikolesček: brus-H 10).

Rezultati raziskav triboloških mehanizmov obrabe morajo postati osnova za razvoj in izbiro dodajnih materialov in tehnologij navarjanja.

Literatura

- 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: Platiranje strojnih elementov z navarjanjem pod praskom za zaščito proti obrabi. *Strojniški vestnik - Tribologija*, 34, 1988, 7-9, 139-142
- R. Kejžar: Oplemenitenje površin z navarjanjem in metalizacijo. *Kovine zlitine tehnologije*, 26, 1992, 1-2, 79-84
- R. Kejžar: Produktivno navarjanje orodij. *Strojniški vestnik - Tribologija*, 36, 1990, 10-12, 217-220
- R. Kejžar: Platiranje konstrukcijskih jekel z navarjanjem. *Kovine zlitine tehnologije*, 28, 1994, 1-2, 95-100
- Weld Surfacing and Hardfacing. The Welding Institute Abington, 1980
- A. Diebold: Verschleiss- und Korrosionsminderung. *Schweisstechnik*, 32, 1978, 7, 129/133
- Dodajni materiali za varjenje. *Katalog Železarne Jesenice*, 1991
- R. Kejžar: Navarjanje močno legiranih nanosov na konstrukcijska jekla. *Varilna tehnika*, 41, 1992, 4, 96-101
- R. Kejžar: Produktivno navarjanje obrabno odpornih prevlek. *Gradbeni vestnik-Informacije*, 43, 1994, 6-8, 181-185
- H. Uetz: Abrasion und Erosion, Carl Hanser Verlag München Wien 1986

Povezava anizotropije in procesa izdelave pločevin in trakov za globoko vlečenje iz Al in njegovih zlitin

Relationship between Anisotropy and Deep Drawing Process of Sheet and Strip from Aluminium and its Alloys

Vasevska T.¹, IMPOL Slovenska Bistrica

Aluminij in njegove zlitine se vse pogosteje predelujejo z globokim vlečenjem. Predelava zahteva določene tehnološke lastnosti materiala, ki v primerjavi z mehanskimi lastnostmi "navadne kvalitete" kot so R_m , $R_{p0,2}$ in A_{10} ne odstopajo, vendar je vrednost anizotropije drugačna oz. manjša. Anizotropnost materiala se določa z dvema metodama, z metodo "lončkov", kjer se določi procent ušesenja in z metodo "vdolbljenja" po Erichsenu v E(mm). Pri izdelavi tehnologije globokovlečne kakovosti, se moramo najprej odločiti, katero metodo za določevanje anizotropije bomo uporabljali pri končni analizi in na osnovi tega definirati celotni tehnološki potek, od kemične sestave do končne zahteve. Predstavili bomo izkušnje dobljene pri proizvodnji.

Ključne besede: globoko vlečenje, ušesenje, utrjena mesta, upognjena mesta, plastičnost

Recently aluminium and its alloys are used increasingly for deep drawing. This type of forming requires certain material properties which show different or small anisotropy in comparison with mechanical properties of "normal" quality such as tensile strength R_m , yield strength $R_{p0,2}$ and elongation A_{10} . Material anisotropy is determined by two methods, the cupping method where the degree of % earring is determined and the deep drawing method by Erichsen of E(mm). In designing the technology for deep drawing quality, it must first be decided which method for the determination of anisotropy will be used in the final analysis and then define the whole technological sheet flow from chemical composition to final requirements. In this paper certain experiences from the production will be presented.

Key words: deep drawing, earring, hardened parts, bent parts, plasticity

1. Uvod

V podjetju Impol obliko in kakovost izdelka definira kupec. Lastnosti (mehanske, tehnološke, geometrija...), ki jih mora imeti izdelek, so lahko definirane s standardnim predpisom ali posebnimi zahtevami. Vsi ti izdelki imajo natančno določeno tehnološko pot izdelave od litja do končne oblike. Če ima kupec izkušnje z nadaljno predelavo našega proizvoda do končne oblike, natančno definira kakovost in s tem olajša tehnologu delo pri izdelavi tehnologije. Vsak nov izdelek zahteva posebno sodelovanje tehnologov in kupca, da se definirajo tehnološko-tehnični prevzemni pogoji izdelka.

Ena najbolj aktualnih oblik strojne obdelave je predelava pločevin, trakov in rondel z globokim vlečenjem. Veliko število proizvajalcev je poskusilo z manj ali več uspeha uvesti v svoj proizvodni program Al in njegove zlitine. Pri izdelavi določene kakovosti se je dogajalo, da so bile vse zahteve izpolnjene in kupec ni mogel predelati materiala.

Generacije tehnologov v Impol-u so poskušale rešiti ta problem, vendar kupec in proizvajalec nista našla skupnega jezika. Strojniki postavljajo zahteve, ki v pravem smislu ne definirajo tehnoloških zahtev predelave. Da bi ta problem čim bolj rešili smo preštudirali predelavo materiala z globokim vlečenjem s strojnega vidika.

2. Globoko vlečenje

2.1. Definicija obdelave

Globoko vlečenje je operacija, s katero se v hladnem stanju oblikuje iz tankih narezanih pločevin elemente posodastih in valjastih oblik z dnom¹.

Ta operacija se izvede na dva načina²:

- globoko vlečenje brez sprememb debeline stene - obdelava tip A, ki je prikazana na **sliki 10**,
- globoko vlečenje s spremembo debeline sten - obdelava tip B, ki je prikazana na **sliki 12**.

Material, ki se uporablja za ta tip obdelave je definiran kot material za posebne namene in ima dodatno oznako G.

¹Trajanka VASEVSKA, dipl. inž. met.
IMPOL d.o.o.
Partizanska 38, 62310 Slovenska Bistrica

Debelina materiala je odvisna od oblike izdelka in tipa stroja, na katerem se obdeluje.

2.2. Priprava materiala za globoko vlečenje

Prikazane analize se nanašajo na tankostenske pločevine in trakove, ki jih proizvajalec površinsko obdeluje z litografijo ali lakiranjem pred globokim vlečenjem. Te površinske obdelave zahtevajo primerno toplotno obdelavo, da bi se površinska plast prijetla. Pri tej obdelavi se spremenijo mehanske lastnosti materiala. Če material ni pripravljen za dodatno obdelavo, so njegove mehanske lastnosti (R_m in A_{10}) izven dovoljenega območja.

Zahtevane lastnosti materiala so podane v **Tabelah 1, 2 in 3**.

Tabela 1: Standardne oznake

Standard	DIN	ASTM	AA	IMPOL
Oznaka	Din 1712 Al99,5	1050		A30
	Din 1712 Al99,0	1200		A20
	Din 1725 AlFeSi		8011	AF60
	Din 1725 AlMn0,5Mg0,5	3105		M13
			8079	AF40

Tabela 2: Kemična sestava

Oznaka	kemična sestava v tež.%, ostanek Al									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	pos.	skup.
A30	0,25	0,40	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05			0,03
A20	Si+Fe=1,0		0,05	0,05	0,05	0,10	0,05			0,05 0,15
AF60	0,40	0,50								
	do	do	0,10	0,10			0,10	0,05	0,06	0,25
	0,80	1,0								
M13				0,30	0,20					
	0,6	0,7	0,30	do	do	0,20	0,40	0,10	0,05	0,15
			0,8	0,8						
AF40	0,05	0,7								
	do	do	0,05							0,05 0,15
	0,30	1,3								

Tabela 3: Mehanske in tehnološke lastnosti materiala

Zlitina	Stanje	debelina µm	R_m		$R_{p0,2}$		A_{10}		E		uš. %	zrn. definira	zrn. str.	kakovost
			N/mm ²		N/mm ²		%		mm					
			min	max	min	max	min	max	min	max				
A30	G13 GH24	180 350	130	170	110		6							Din 1788 kupec 1
				115	140			5	15				3	
				130	150			6	5	3	2		kupec 2	
				120	155			5	5	8,5	3		fina kupec 3	
A20	GH24	180 350	130 150			5	20				3	fina kupec		
AF60	G13 GH24	180 350	130	170	100		4						Din 1788 kupec 1	
				125	165			4	20			3		
				130	165			4				3		kupec 2
M13	G17 GH26	180 350	170	210	140		6						Din 1788 kupec 1	
				160	190			5	4,5			3		
				150	180			5	4,5			3		kupec 1
				150	170			5	4,5			3		kupec 2
AF40	GH22	100 145	94	104			15		7,5				kupec 1	
	GOH	40 50		85			3,5		6				kupec 2	

Material je ustrezne kakovosti, če je:

- po prevzemu pred in po lakiranju v intervalu zahtevanih mehanskih in tehnoloških lastnosti, prikazanih v **tabeli 3**,
 - dovolj plastičen, da se brez težav oblikuje.
- Težave nastanejo, ko je potrebno uskladiti ti dve zahtevi. Strojniki od svojih zahteva ne odstopajo dosti, ne glede na težave v proizvodnji.

3. Metode analize

Iz **tabele 3** je razvidno, da v standardih ni definirano, ali veljajo te mehanske lastnosti za material, ki se analizira z metodo "lončka", ali za material, ki se analizira z metodo "vdolbljenja". Razvidno je, da ima vsak kupec lastno stališče do izbire metode analize.

Literaturni podatki kažejo, da so za predelavo bolj pomembni rezultati preizkusa ušesenja (**slika 11**), kot preizkusa vdolbljenja (**slika 14**) in da je vhodna kvaliteta materiala odvisna od tipa predelave. V vseh literaturnih podatkih, ki so bili dostopni, je predelava analizirana s strojnega vidika in je pri tem upoštevana samo natezna trdnost R_m obdelovanca, izražena v obliki dovoljenega vlečnega razmerja.

Metode, ki se uporabljajo za analizo materialov globoko vlečne kakovosti so:

– *statična metoda* ($R_m, R_{p0,2}, A_{10}, \dots$), v in prečno na smer valjanja,

– *tehnološka metoda*:

a) **metoda "lončkov"** prikazana na **sliki 11**, s katero ugotavljamo procent ušesenja po enačbi:

$$\% \text{ ušesenja} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \cdot 100$$

h_1 - dno ušesa

h_2 - vrh ušesa

b) **metoda "vdolbljenja"** po Erichsensu, prikazana na **sliki 14** pri kateri s pomočjo kroglice ali ustreznega pečata določimo doseženo globino vdolbine v materialu do prve razpoke v $E(\text{mm})^{27}$.

Tabela 4: Območja tehnoloških preizkusov

Standard	debelina materiala (mm)		E(mm)	ušesenje %	stanje materiala
	min	max	max	min	
DIN 50101	0,2	2,0	12,47		GOH A 199,5
DIN 50155	0,1	3,0		0,1	za vse GH kakovosti

V metodi po Erichsensu se uporablja samo ena primerjalna tabela in sicer za kvaliteto A 199,5 GOH.

Iz **tabele 3** je razvidno, da imajo te metode ozko območje uporabe. Razširjenje območja uporabnosti bi zahtevalo veliko dela.

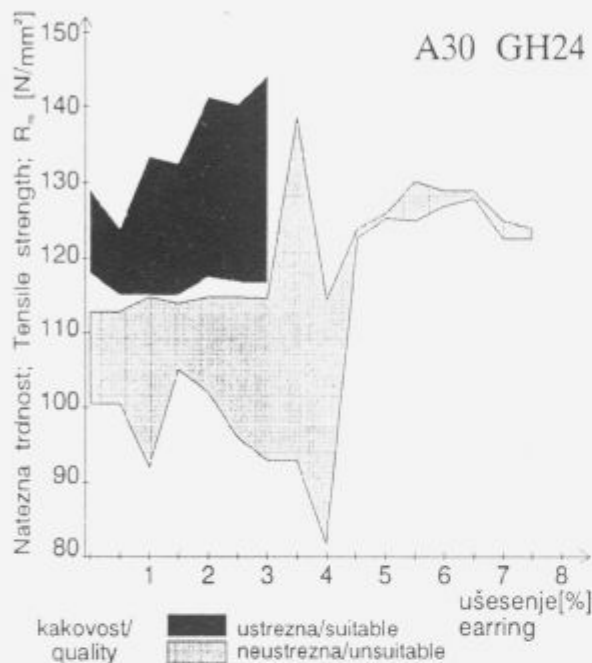
V proizvodnji se je pokazalo, da je pri razvijanju in uvajanju novih tehnologij nujno paralelno uvajati metode, s katerimi naj bi se v vsaki fazi obdelave definiralo območje dobljene kvalitete. S tem bi se izognili velikim napakam.

Če želimo dobiti natančno definirana območja globoko vlečnih kakovosti, je potrebno sodelovanje strojnikov in metalurgov.

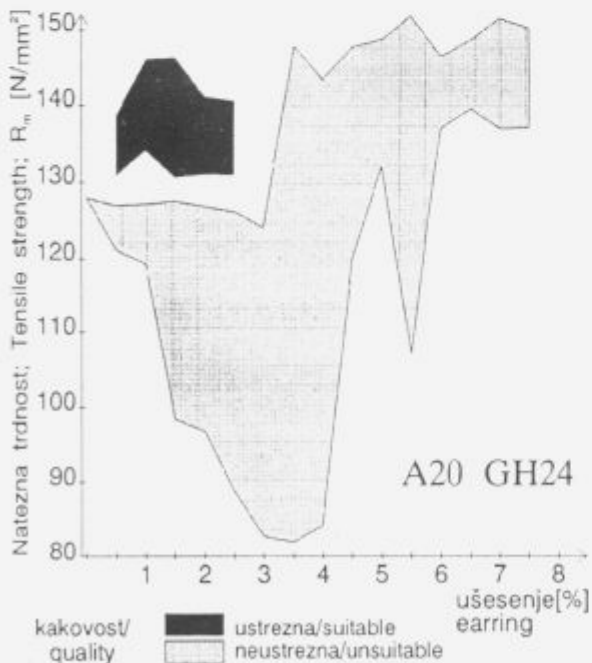
4. Analiza rezultatov

Območja (min. in maks. vrednosti) ustrezne in neustrezne kakovosti za posamezne zlitine so podana v **sliki 1 do slike 8** kot

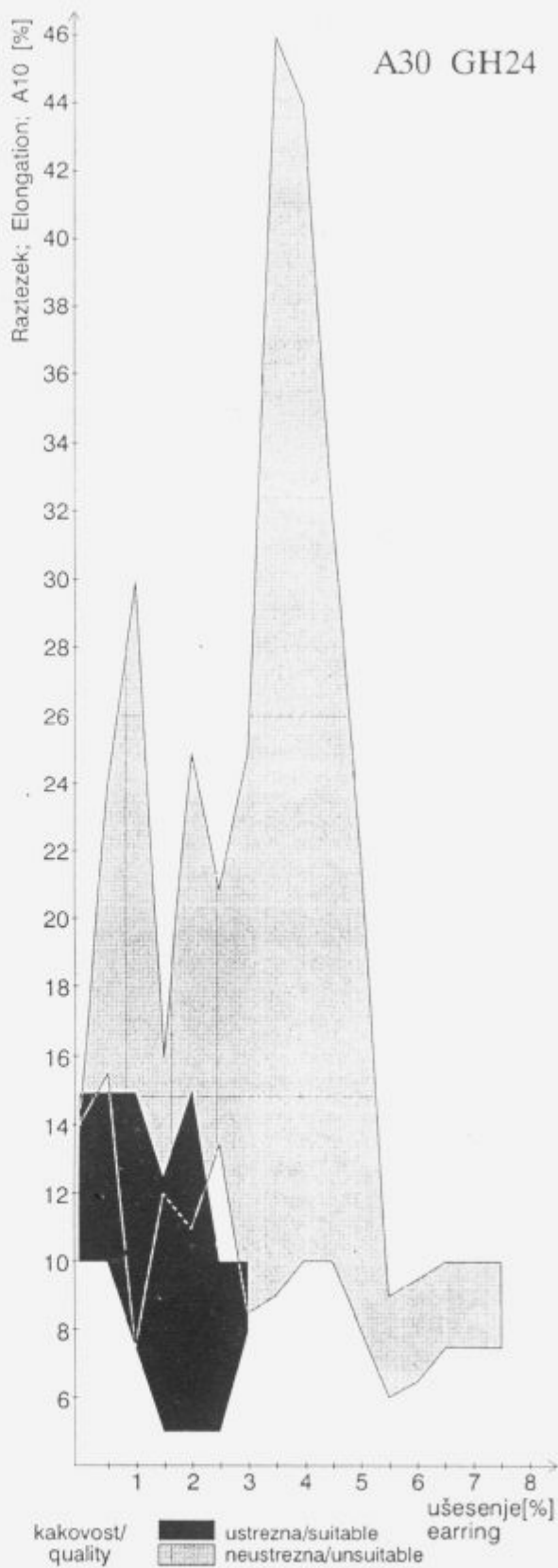
razmerje med spremembo procent ušesenja in natezno trdnostjo R_m (N/mm^2), raztežkom A_{10} v (%). Ta območja zajemajo rezultate iz raziskav in v toku proizvodnje teh izdelkov v 7-letnem obdobju z dodatnim simuliranjem pogojev njihove površinske obdelave. Kvaliteta tako pripravljene materiala ustreza kvaliteti materiala, ki jo le-ta dobi po dodatni površinski obdelavi pri kupcu.



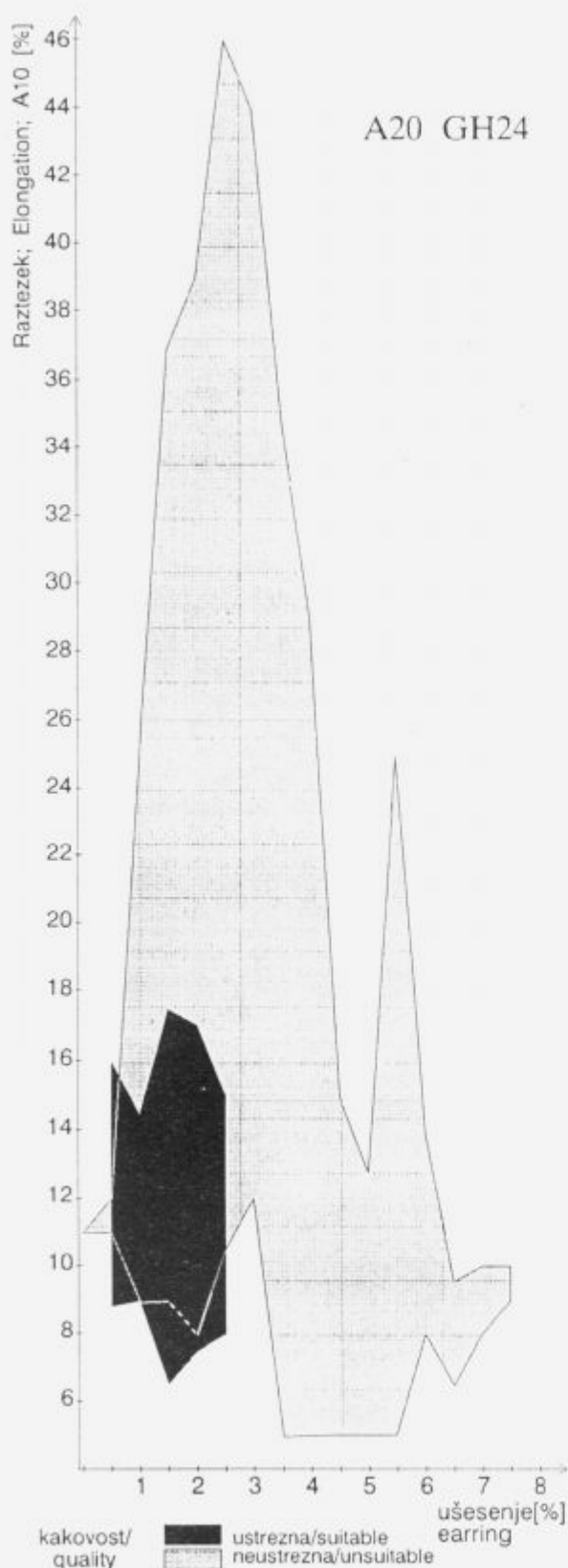
Slika 1: Vpliv spremembe natezne trdnosti R_m na anizotropijo materiala izražena kot % ušesenja za A30
 Figure 1: The influence of change in tensile strength R_m on material A30 anisotropy expressed as earring percentage



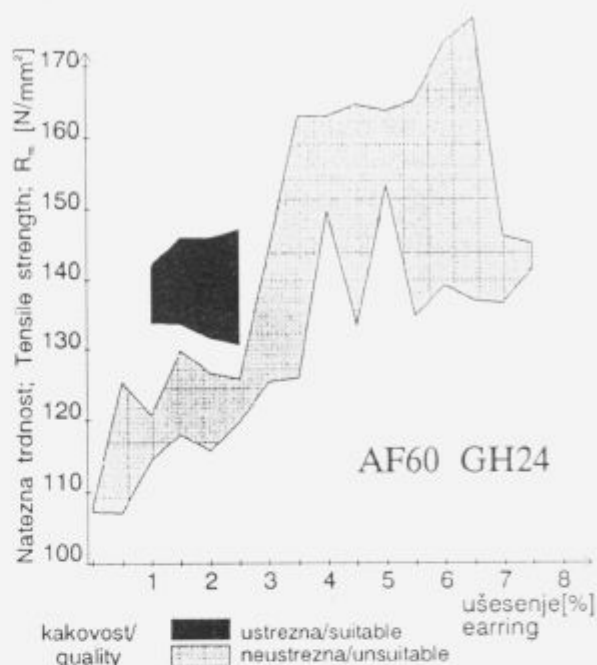
Slika 3: Vpliv spremembe natezne trdnosti R_m na anizotropijo materiala izražen kot % ušesenja za A20
 Figure 3: The influence of change in tensile strength R_m on material A20 anisotropy expressed as earring percentage



Slika 2: Vpliv raztežka A_{10} na anizotropijo materiala izražena kot % ušesenja za A30
 Figure 2: The influence of elongation on material A30 anisotropy expressed as earring percentage



Slika 4: Vpliv raztezka A_{10} na anizotropijo materiala izražen kot % ušesjenja za A20
 Figure 4: The influence of elongation on material A20 anisotropy expressed as earring percentage



Slika 5: Vpliv spremembe natezne trdnosti R_m na anizotropijo materiala izražen kot % ušesjenja za zlitino AF60
 Figure 5: The influence of change in tensile strength R_m on material AF60 anisotropy expressed as earring percentage

Iz prikazanih rezultatov je razvidno, da problem ušesjenja ni odvisen od mehanskih lastnosti materiala (R_m ali A_{10}); s tema parametroma se ne da definirati prave kakovosti materiala, ki se preverja z metodo "lončka".

Razmerje med procentom ušesjenja in E (mm) je v grobem določeno. Za nobeno zlitino ne moremo trditi, da je v mejah, kot jih zahtevajo kupci. Nekateri rezultati so zelo odstopali od zahtevanih E (mm), vendar so po drugih metodah preverjanja popolnoma ustrezali zahtevani kakovosti. Na primerjavi je potrebno veliko delati, da bi se mogla uporabiti za zanesljivo definiranje kakovosti materiala.

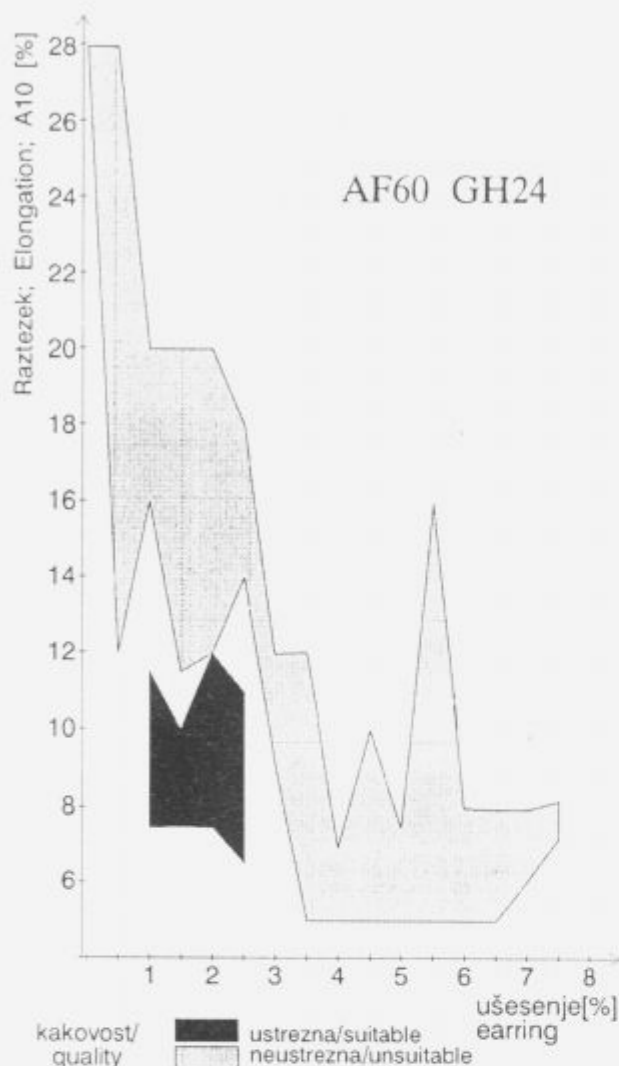
4.1. Zahtevana območja plastičnosti

Ko se metalurg in strojnik pogovarjata o kakovosti materiala, se prvi zanima za obremenitev, ki jo mora material prenesti, drugi pa za vlečno razmerje in zračnost, ki jih lahko predpiše ter maks. silo držala, ki jo lahko uporabi. Oba bi s tema parametroma v svoji terminologiji definirala plastičnost materiala za vsak tip obdelave. Zato sem na slikah od 9 do 14 poskusila ti dve terminologiji pojasniti.

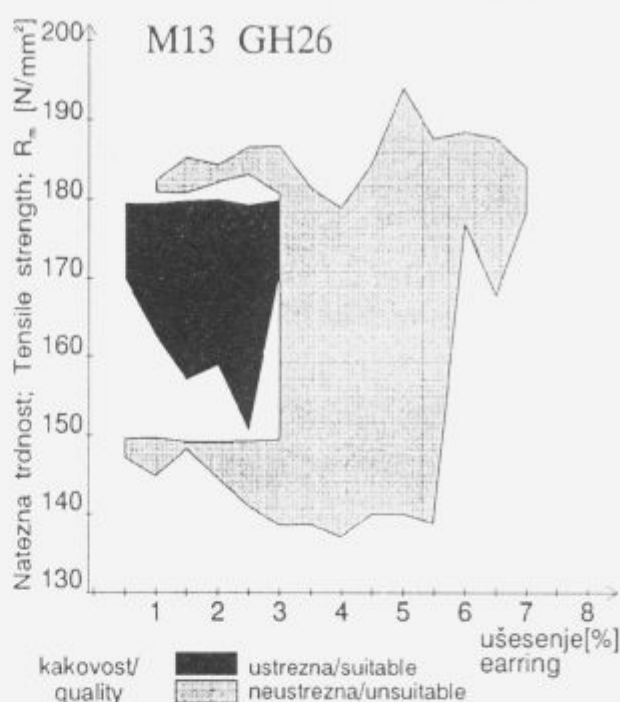
Vsakega metalurga bosta zanimali slika 9 s posebnim poudarkom na elementih a in b in slika 11, iz katere je razvidno kakšni obremenitvi je izpostavljen material, ki se obdeluje z globokim vlečenjem brez spremembe debeline sten (obdelava tip A). Sliki 13 in 14 prikazujeta obremenitve, ki jih mora prenašati material pri globokem vleku s spremembo debeline stene (obdelava tip B).

Obdelava tip A

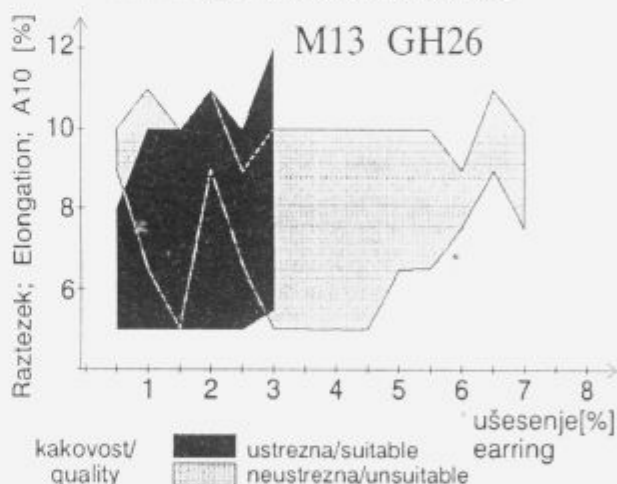
Najbolj pomembne elemente, ki prikazujejo značilnosti obdelave tip A podajajo slike 9, 10 in 11. Iz njih je razvidno, da se pri tej obdelavi material oblikuje z upogibanjem in da se mate-



Slika 6: Vpliv raztezka A_{10} na anizotropijo materiala izražen kot % ušesenja za zlitino AF60
 Figure 6: The influence of elongation on material AF60 anisotropy expressed as earring percentage



Slika 7: Vpliv spremembe natezne trdnosti R_m na anizotropijo materiala izražen kot % ušesenja za zlitino M13
 Figure 7: The influence of change in tensile strength R_m on material M13 anisotropy expressed as earring percentage



Slika 8: Vpliv raztezka A_{10} na anizotropijo materiala izražen kot % ušesenja za zlitino M13
 Figure 8: The influence of elongation on material M13 anisotropy expressed as earring percentage

rial, ki je iztisnjen iz radiusa, razporedi po višini posode. To strojniki rešujejo s povečanjem zračnosti v tem delu. Za ta tip obdelave je pomembna analiza procenta ušesenja:

- če se površinsko obdelava z litografijo, da ne pride do deformacije tiska,

- če se lakira, da nima prevelikih izgub materiala v obrezu.

Pri tej obdelavi je pomembno, da v materialu ne nastopi hitro premikanje kristalnih ravnin pri udaru bata in da je upogibanje plastično.

Obdelava tip B

Elemente, ki prikazujejo značilnosti obdelave tipa B, kažejo slike 12, 13 in 14. Pri tej obdelavi se pojavijo naslednje kakovosti materiala:

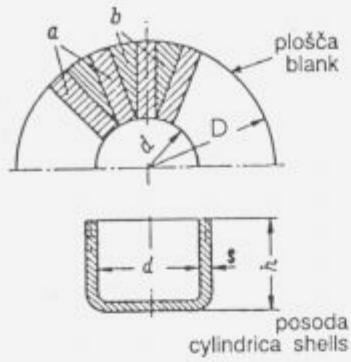
KAKOVOST 1, pri kateri so enake zahtevane upogibne lastnosti kot pri obdelavi tipa A s tem, da mora imeti material večjo preoblikovalnost, ki je ni mogoče definirati s trenutno uporabljanimi metodami analize. To velja za tankostenske materiale, ki morajo prenašati deformacije na upogib, vlek, tlak in imajo še zahteve, ki jih določa litografija.

KAKOVOST 2, se nanaša na tankostenske materiale <200 μ m. Pri njih se zahteva izjemno hitro gibanje kristalnih ravnin, kar se lahko definira z metodo po Erichsenu.

KAKOVOST 3, se nanaša na debelostenske materiale >3,0mm, ki morajo prenašati deformacije na upogib, tlak, vlek in robljenje z najkrajšo možno potjo v obdelavi. Tehnološke metode, ki naj bi definirale meje plastičnosti za ta material niso znane.

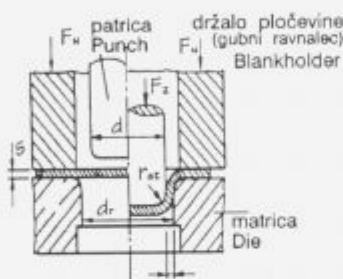
5. Tehnologija

Pri izdelavi tehnologij za doseganje določene kakovosti namenjene za globoko vlečenje ni vseeno, katera tehnološka metoda se predpisuje za končno analizo.



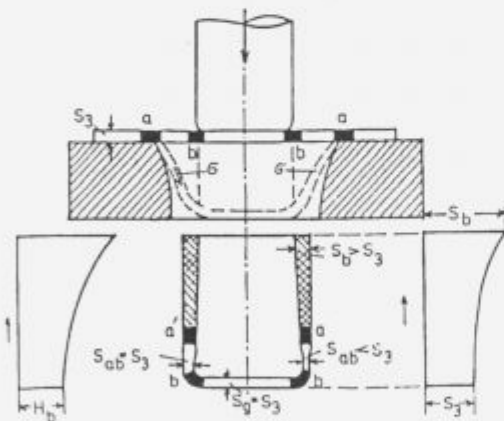
Slika 9: Posoda oblikovana z globokim vlečenjem brez sprememb debeline stene¹

Figure 9: Deep drawing of cup without change in wall thickness¹



Slika 10: Shematski prikaz poteka globokega vlečenja brez sprememb debeline stene¹

Figure 10: Schematic representation of deep drawing operation without change in wall thickness¹

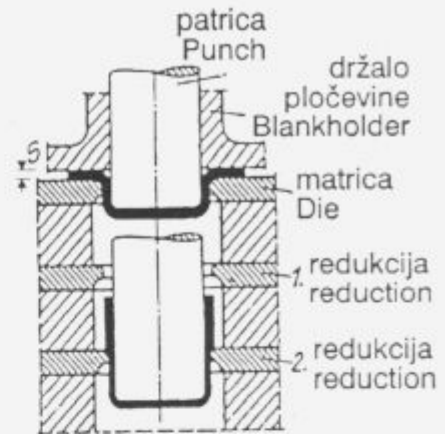


Slika 11: Mehanska analiza materiala z metodo "lončka"²

Figure 11: Mechanical analysis of material by "cupping" method²

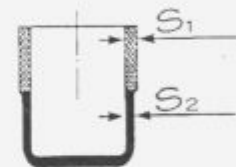
- utrjena mesta
hardened parts
- upognjena mesta
bent parts
- neutrnjena mesta
parts without hardening

Tehnološke poti za doseganje določenih lastnosti materiala se razlikujejo od litja do zadnje faze obdelave. ↑ So "nevidne" spremembe, ki se odražajo samo v končnih analizah kot ustrezne



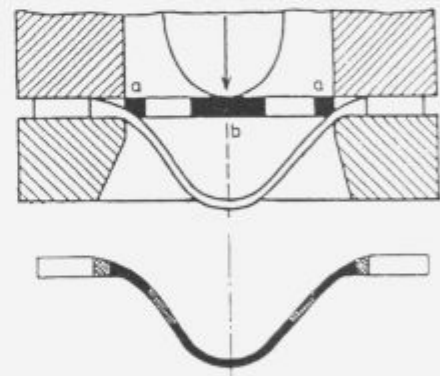
Slika 12: Shematski prikaz poteka globokega vlečenja s spremembo debeline stene¹

Figure 12: Schematic representation of deep drawing operation with change in wall thickness¹



Slika 13: Razporeditev napetosti v posodi pri globokem vlečenju s spremembo debeline stene

Figure 13: Stress arrangement in the cup during deep drawing with change in wall thickness



Slika 14: Mehanska analiza materiala z metodo "vdolbljenja" po Erichsen²

Figure 14: Mechanical analysis of material by Erichsen method²

kakovosti za eno in neustrezne kakovosti za drugo tehnološko metodo analize. Če na koncu dobimo neustrezno kakovost, mora biti vzrok znan tehnologu, ki je predpisal tehnologijo.

Značilno pri izdelavi teh kakovosti je, da imajo zelo natančno definirana območja obdelave in ne dovoljujejo nobene improvizacije v proizvodnem procesu. Če se ne upoštevajo predpisani tehnološki parametri, je material neustrezne kakovosti. Tehnološka disciplina je osnova za kontinuirno proizvodnjo teh izdelkov.

Kljub temu, da so dovoljeni tehnološki intervali ozki, jih v proizvodnji lahko dosežemo. Ta natančnost v izdelavi se kaže tako, da ima končno izdelani material zanemarljivo majhna odstopanja v kakovosti.

Vsaka zlitina ima drugačne parametre in se izkušnje, dobljene za eno zlitino, ne morejo neposredno uporabiti za drugo.

6. Zaključek

Očitno je, da se je prezgodaj opustila analiza vhodne kakovosti materiala. Obstajajo materiali z ustrežno, neustrezno in slabo kakovostjo. Lastnosti vsakega materiala so odvisne od tehnološke priprave. Za vse materiale iz ene skupine so potrebne enake mehanske in tehnološke analize. Obstoječih težav ne bomo mogli odpraviti, če ne bo sodelovanja strokovnjakov različnih strok.

7. Literatura

- ¹ Binko Musafija: Obrada metala plastičnom deformacijom; Svetlost, Sarajevo, 1979, 326-500
- ² N. Mišković, B. Mišković: Teorija plastične prerade metala; TMF, Beograd, 1977, 189-191
- ³ Aluminium-Taschenbuch; 14. Auflage; Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1988, 94-95, 451-460
- ⁴ Aluminium: Vol.III Fabrication and Finishing; American Society for Metals, Metals Park Ohio, 1967, 167-198
- ⁵ W. Hayden, W. G. Moffatt, J. Wulff: Strukture, osobine materijala, knjiga III, Mehaničke osobine; TMF, Beograd, 1982, 55-79
- ⁶ V. Čizman: Osnove teorije plastičnosti in preoblikovanja kovin; FNT, Ljubljana, 1972, 221-234
- ⁷ DIN-50101, 1961
- ⁸ DIN-50155, 1981

Mikrostrukturne značilnosti vakuumskega spoja volfram karbidnih zrn s konstrukcijskim jeklom

Microstructural Characteristics of Vacuum Brazing of WC-Co Particles and Structural Steel with Cu-based Brazing Alloy-powder

Šuštaršič B¹, V. Leskovšek, A. Rodič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana

Volfram karbid s kobaltom kot kovinsko osnovo (WC-Co), poznan kot trda kovina, karbidna trdina ali tudi pod tržnim imenom WIDIA, je eden najstarejših in v praksi najpogosteje uporabljenih kompozitov namenjenih izdelavi obrabno odpornih plasti in predvsem sintranih rezalnih orodij. Odpadno trdo kovino izrabljenih sintranih rezalnih orodij je možno tudi zdrobiti ter relativno groba in ostroroba zrna WC-Co kompozita uporabiti za izdelavo različnih brusilnih plošč, ki se hitro in enostavno pritrjujejo na priročne brusilke. Zrna trde kovine enakomerno naneseemo na predhodno oblikovano ploščo iz konstrukcijskega jekla. Difuzijsko vezavo zrn s kovinsko osnovo dosežemo z vakuumskim spajkanjem. Pri tem se najpogosteje kot dodajno sredstvo (spajka) uporabljajo kovinski prahovi na osnovi bakra. V lesni industriji, kamnoseštvu, gumarstvu in usnjarstvu je pogosto treba hitro in enostavno očistiti oziroma obrusiti površino nekega polizdelka v vmesnih fazah proizvodnje. Tudi v živinoreji počasi opuščajo zamudno rezanje živalskih kopit in ga nadomeščajo z brušenjem s priročno brusilko. Takšna brusilna plošča je lahko tudi doma vsestransko uporabno orodje. Na slovenskem tržišču so se v zadnjem času pojavila povpraševanja po tovrstnih brusih. Na IMT Ljubljana imamo dolgoletne izkušnje na področju vakuumskega spajkanja. Zato smo se na osnovi začetne vzpodbude tovarne brusov COMET Cospecial (Zreče) odločili osvojiti postopek izdelave te vrste brusnih plošč. V članku je predstavljeno raziskovalno delo vezano na postopek izdelave te vrste brusnih plošč s poudarkom na značilnostih uporabljene spajke, postopku vakuumskega spajkanja in posledično spoja trdo kovinskih zrn s kovinsko osnovo.

Ključne besede: spajke na osnovi Cu, vakuumska spajkanje, spoj zrn karbidne trdine s konstrukcijskim jeklom, mikrostrukturne značilnosti

Tungsten carbides with Co matrix (WC-Co) are old and well known composites, referred too as cemented carbides, hard metals and known also under the trade mark name WIDIA, respectively. The most important application of cemented carbides is in the production of machining tools, as well as in the production of wear resistant parts or layers in many fields of application. Waste cemented carbide parts of worn tools (inserts, knives, drills, cutters, saws, punches, etc.) can be ground and the resulting relatively rough and sharp edged particles of the WC-Co composite can be used for the manufacturing of grind wheels which are fast and simply mounted on the electric drill. The cemented carbide particles are uniformly deposited on a clean surface of a steel base (grinding wheel) and diffusion bonding of particles with the steel base can be obtained by different methods of brazing. The most convenient brazing method is vacuum brazing and the brazing agents used are commonly Cu-based alloys-powders. In wood, stone-cutting and leather industry, as well as in rubber industry, it is often necessary (by a fast and simple procedure) either to clean or to rub off the surface of the semi-finished products during individual steps of the manufacturing procedure. Stock-farming gradually substituting for the hard and time-consuming trimming of hoofs by manual grinding. These kinds of grinding wheels also are appropriate tools for housework applications. Currently, this type of grinding tools is also increasingly in demand on the Slovenian market. The researchers of the Institute of Metals and Technologies in Ljubljana, Slovenia have many years of experience in different R&D fields concerning wear resistant materials (metal powder manufacturing, heat treatment, vacuum brazing, material development, investigations and testing, etc.). Therefore, on the basis of the initial encouragement by Slovenian grinding-stone factory COMET Cospecial (Zreče), a decision was made at the IMT Ljubljana to develop the procedure of manufacturing these types of grinding tools. In the present article, the research work concerning the procedure of manufacturing these types of grinding tools is introduced, with strong emphasis on the characteristics of the brazing agent used, the vacuum brazing procedure, as well as the resulting microstructural characteristics of the brazing joint between the hard metal particles and the structural steel base.

Key words: Cu-based brazing alloy-powders, vacuum brazing, WC-Co particles/structural steel joint, microstructural characteristics

1. Uvod

Za trdo spajkanje (angl.: brazing) sintranih karbidnih trdin (WC-Co kompozitov) ali tudi orodnih jekel na kovinsko osnovo (konstrukcijsko jeklo) se običajno kot dodajni material za spaj-

kanje uporablja tehnično čisti bakren prah^{1,2}. Proces spajkanja karbidnih trdin na jekleno osnovo s čistim Cu in s tem v zvezi potekajoče difuzijske procese ter nastanek različnih faz je v preteklosti raziskovala že vrsta raziskovalcev^{3,4}. Skupna ugotovitev večine je, da se na meji karbidne trdine tvori tanka plast intermetalne spojine bogate na Co in Fe. Pogosto se na meji s karbidno trdino pojavijo tudi pore (angl.: voids), ki zmanjšujejo

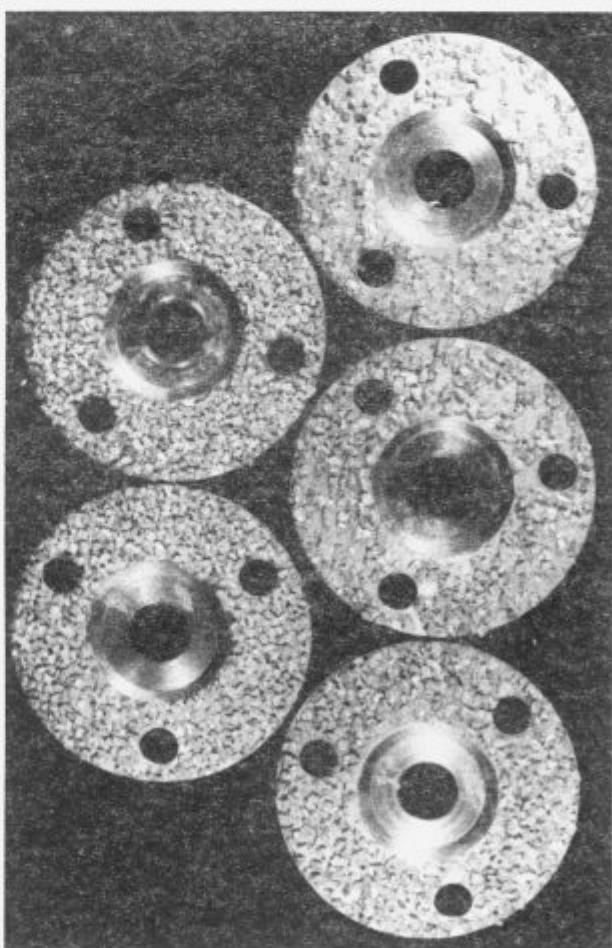
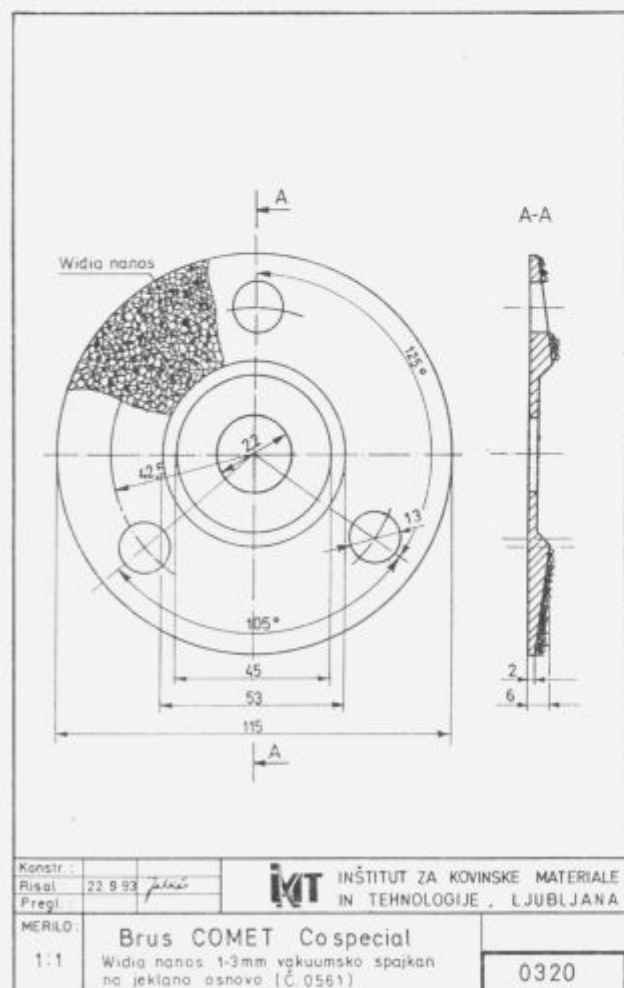
¹ mag. Borivoj Šuštaršič, dipl. inž.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

trdnost spajkane vezi (spoja). V našem primeru smo namesto čistega bakra (OFHC baker 99,9 mas.%) uporabili kot dodajni material za spajkanje vodno atomizirani prah - zlitino bakra z 2 mas.% Ni (Cu-2%Ni). V komercialnih katalogih^{1,6} tujih proizvajalcev spajk pogosto najdemo kot dodajna sredstva primerna za spajkanje Cu-Ni zlitine. Istočasno so tudi lastni preizkusi izdelave prahov na osnovi Cu pokazali⁷, da atomizacija Cu z dodatkom 2 mas.% Ni daje prah z delci kroglične oblike, ki ima ob relativno visoki nasiptni gostoti in dobri tekočnosti tudi primerne velikostno porazdelitev delcev s povprečno velikostjo delcev med 40 in 70 μm . S primernim optimiranjem procesnih parametrov atomizacije^{8,9} (predvsem tlaka razprševalnega sredstva, temperature pregretja taline in premera šobe vmesne posode (angl.: tundish nozzle)) je tako možno izdelati prah z za spajkanje zahtevanimi morfološki lastnostmi. Praktični preizkusi so pokazali, da ima Cu-2%Ni vodno atomizirani prah tudi v primerjavi s čistim vodno atomiziranim Cu prahom primerljive oziroma celo nekaj boljše morfološke lastnosti. Trdo spajkanje v vakuumu naj bi tako kljub relativno visoki vsebnosti kisika (0,25 mas.%) v prahu, kar je značilnost vodno atomiziranih prahov, ob ostalih dobrih lastnostih prahu dalo kakovosten spoj med karbidno trdino in jeklom. Ob relativno dobro raziskanem procesu več fazne difuzije⁴ pri trdem spajkanju s čistim Cu nas je zanimalo, ali gre v primeru spajkanja z zlitino Cu-2%Ni za podobne pojave kot pri spajkanju s čistim Cu, ali bomo morda prišli do drugačnih ugotovitev.

2. Praktično delo in preiskave

Kot nosilec (kovinsko osnovo) ostrorobih delcev karbidne trdine smo izbrali pločevino iz jekla za poboljšanje (Č.4733 oziroma kvaliteto Železarne Ravne VCMo150 z 0,5% C, 1% Cr in 0,2% Mo). Na osnovi raziskav ocenjujemo, da bi za naš namen povsem ustrezalo mehko splošno konstrukcijsko jeklo Č.0561 (ČN 36-B z 0,2% C) ali pa konstrukcijsko jeklo Č.1530 (CK 45 z 0,45% C). Iz izbrane jeklene pločevine smo izdelali okrogle plošče standardnih dimenzij primernih za namestitvev na priročno brusilko (premer cca 115 mm, debelina $2 \div 6$ mm, **slika 1**). Za nanos smo pripravili mešanico kovinskega prahu (Cu-2% Ni) frakcije $45 \div 75 \mu\text{m}$, veziva in ostrorobih delcev karbidne trdine (po ISO G10/G20 s $6\% \div 10\%$ Co in Vickersovo trdoto $1350 \div 1600$ HV) frakcije $1 \div 3$ mm. Po ročnem nanosu pripravljene mešanice na jeklene plošče smo tako pripravljene vzorce spajkali v vakuumski peči za toplotno obdelavo IPSEN VTTC-324R. Optimalne pogoje spajkanja smo dosegli pri pogojih vakuumu 10^{-3} mbara, v temperaturnem območju 1100 do 1200°C, hitrosti segrevanja cca 20°C/min. in hitrosti ohlajanja cca 3°C/min. Pri teh pogojih spajkanja ostanejo delci karbidne trdine in jeklena osnova trdni, medtem ko se spajka stali in omoči delce karbidne trdine ter površino jeklene osnove.

Iz izdelanih plošč (**slika 1 b**) smo nato izrezali vzorce za metalografske preiskave in analize v elektronskem mikroanalizatorju. Predhodno smo v optičnem in raster elektronskem

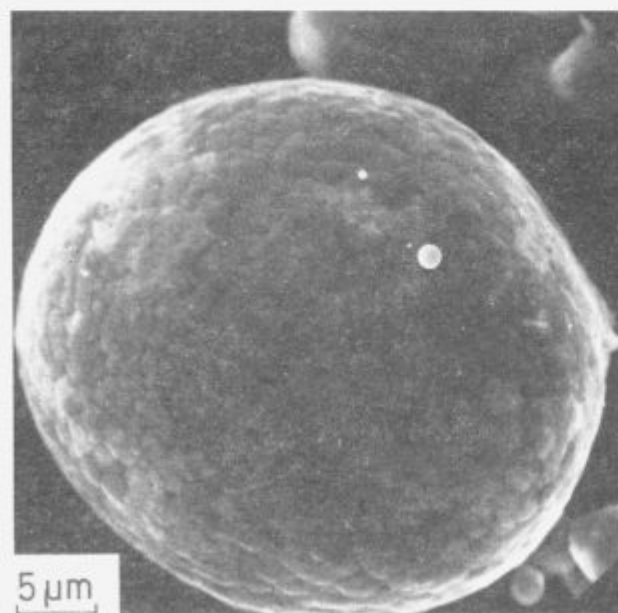
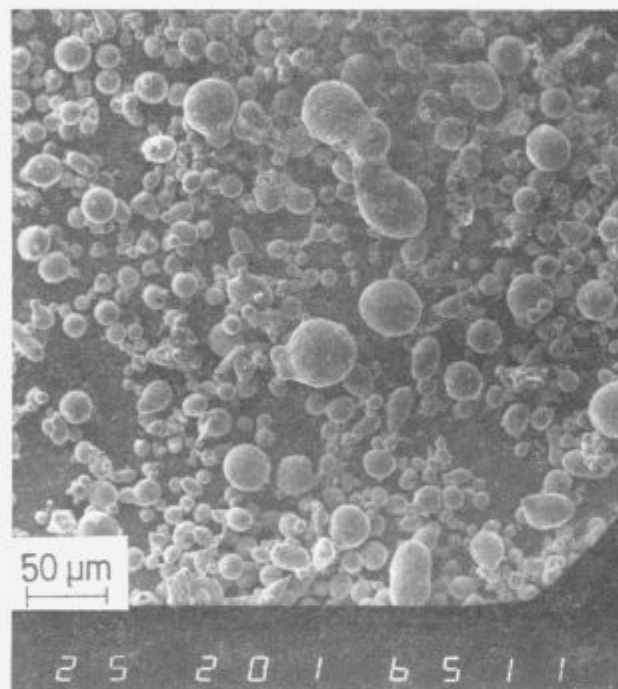


Slika 1: a) Dimenzije in b) makroskopski posnetek na IMT Ljubljana izdelanih brusnih plošč
Figure 1: a) Dimensions and b) macroscopic photos of grinding wheels produced at IMT Ljubljana

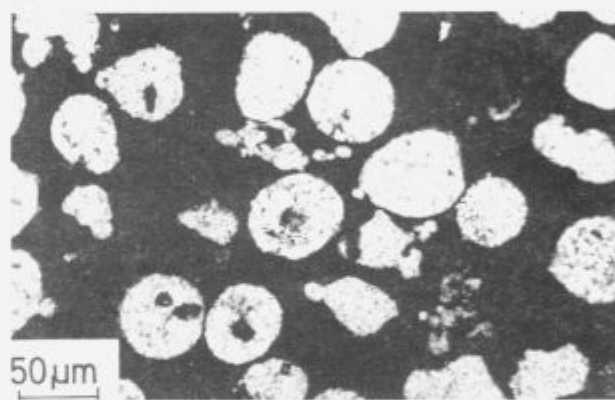
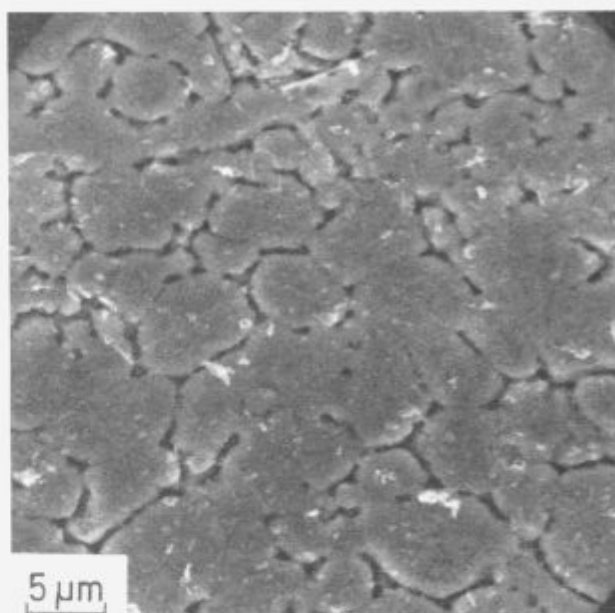
mikroskopu (SEM) pregledali tudi uporabljeni kovinski prah in zrnca karbidne trdine. Z ARL kvantometrom (tip 3460 Metal Analyzer) smo preverili kemično sestavo izbranega jekla in določili njegovo trdoto pred in po spajkanju. Vzoredno z izdelavo in analizo lastnih vzorcev smo analizirali tudi tuj vzorec brusne plošče, ki so nam ga priskrbeli v tovarni brusov COMET Cospecial Zreče.

3. Rezultati in diskusija

Vodno atomizirani prah Cu-2% Ni izdelan na IMT Ljubljana, ki smo ga uporabili kot dodajni material pri spajkanju, ima pretežno kroglično oblikovane, rahlo površinsko oksidirane



Slika 2: SEM posnetka oblike delcev Cu-2%Ni vodno atomiziranega prahu uporabljenega kot dodajni material pri spajkanju
 Figure 2: SEM micrograph of particle shape of water atomized Cu-2% Ni powder used as vacuum brazing agent



Slika 3: SEM posnetka a) hitrostrjene celične mikrostrukture delcev Cu-2%Ni vodno atomiziranega prahu b) z opazno notranjo poroznostjo

Figure 3: SEM micrograph of a) rapid solidified cellular microstructure of water atomized Cu-2% Ni powder particles b) with noticed internal porosity

delce (slika 2). Metalografske preiskave kažejo tudi rahlo notranjo poroznost delcev. Celična mikrostruktura delcev (slika 3) je posledica hitrega strjevanja med vodno atomizacijo, oziroma velikih hitrosti ohlajanja ($\approx 10^3 \div 10^7$ K/s). Hitrost ohlajanja pa je za dane pogoje atomizacije najbolj odvisna od velikosti delcev. Zaradi pravilne oblike delcev ima prah relativno visoko nasipno gostoto ($\approx 4,4$ g/cm³) in dobro tekočnost (≈ 18 sek./50 g). Visoka nasipna gostota in dobra tekočnost prahu pa sta osnovni značilnosti dobrih kovinskih prahov namenjenih spajkanju.

Nasipno gostoto in tekočnost prahu smo določili s Hallovim merilnikom pretoka v skladu z MPIF standardom¹⁰ (Metal Powder Industries Federation) št.: 03 in 04. Kot je bilo že omenjeno je imel prah relativno visoko vsebnost kisika. To lahko pripišemo delno površinski oksidaciji delcev zaradi oksidacije z vodno paro med atomizacijo in adsorbiciji molekul kisika (zraka) na aktivni površini delcev. V zlitinah na osnovi Cu je nezamisljiv tudi delež raztopljenega kisika in oksidnih delcev Zindre¹¹. Posamezni prispevki v celokupni vsebnosti kisika v prahu bodo še predmet naših naslednjih preiskav. Visoka vsebnost kisika ni opazno vplivala na proces spajkanja, saj je postopek potekal v relativno visokem vakuumu, ki omogoča razplinjenje

in ob prisotnosti reducentov (C) tudi dobro dezoksidacijo. Sistem Cu-Ni je sistem popolne topnosti v tekočem in trdnem, tako da lahko govorimo o uporabljeni spajki (zlitini) kot o substitucijski trdni raztopini.

Poleg spajke, ki je na temperaturi spajkanja tekoča, na difuzijske procese (trdno - tekoče - trdno) vpliva tudi izbrana kovinska osnova (jeklo), saj Fe in legirni elementi prisotni v jeklu zaradi gradienta koncentracije (gonilna sila za difuzijo je gradient kemičnega potenciala) difundirajo preko spajke na mejo spajka/trda kovina. Izbrano jeklo je imelo feritno-perlitno mikrostrukturo in trdoto 205 do 215 HB. Na zmanjšanje difuzije Fe v smeri trde kovine pomembno vpliva predvsem povečana vsebnost C v jeklu² medtem, ko vpliv drugih legirnih elementov (naprimer Cr) še ni podrobno raziskan. Pri študiju difuzijskih procesov moramo upoštevati, da je medsebojna topnost prisotnih komponent omejena, oziroma je zelo majhna ali je praktično ni (topnost spajke v karbidni trdini). Topnost posameznih elementov spajanih komponent (Fe, Cr, Co, W) v spajki (Cu) je relativno majhna. Tako je topnost Co v Cu pri temperaturah spajkanja = 8%, topnost Cr je = 0,65% in topnost Fe je = 5%. W in C pa sta v tekočem Cu praktično netopna.

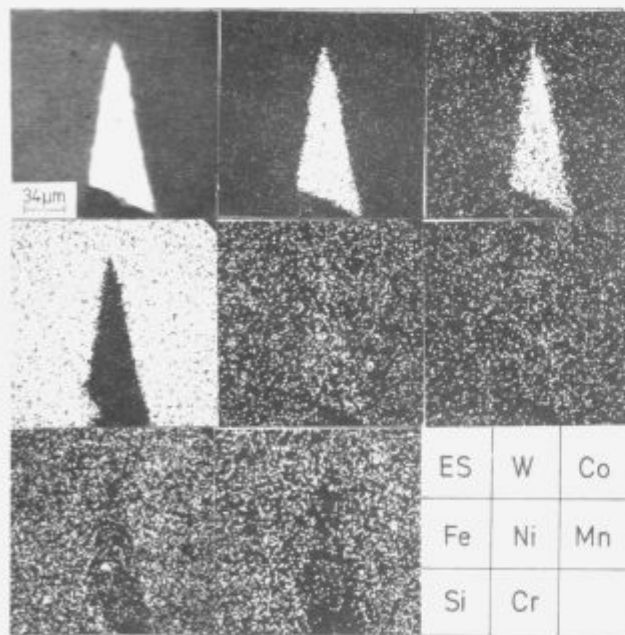
Zrna karbidne trdine smo analizirali v elektronskem mikroanalizatorju. ES slika kaže (slika 4), da so uporabljena zrna ostroroba in po pričakovanju vsebujejo W in Co. V sledovih so prisotni še Fe, Ni, Mn, Si in Cr. Določitev porazdelitve C v našem elektronskem mikroanalizatorju ni možna.

Vzporedno z izdelavo lastnih vzorcev smo analizirali tudi tuj vzorec brusne plošče. Zato se najprej zadržimo pri ugotovitvah analize tujega vzorca. Na tujem vzorcu brusilne plošče so bila ostroroba zrna ($1 \div 3$ mm) karbidne trdine (WC s = 6% Co) spajkana s Cu-Ni zlitino (s = 4% Ni) na mehko konstrukcijsko jeklo (ekvivalent Č. 0561) s povečano vsebnostjo Al (0,055% Al), ki zagotavlja drobno zrnato mikrostrukturo še pri ogrevanju nad 1000°C. Jeklo ima drobno zrnato feritno-perlitno mikrostrukturo



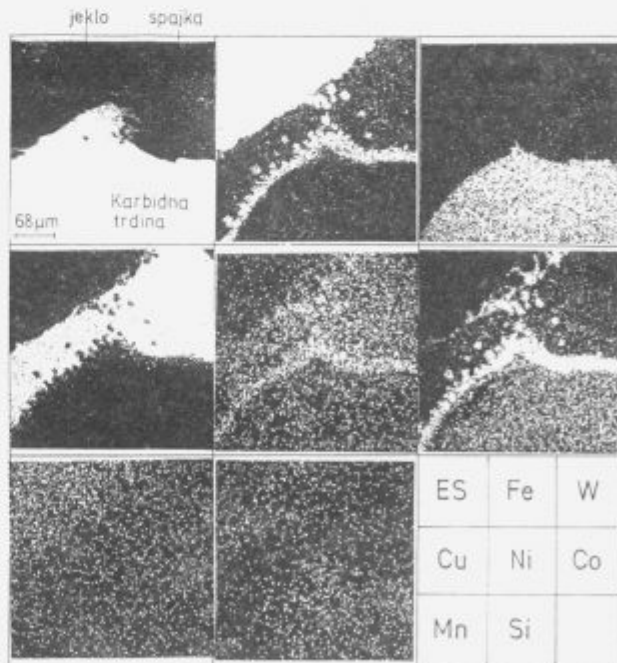
Slika 5: Mikrostrukture spoja zrno karbidne trdine/konstrukcijsko jeklo na tujem vzorcu brusne plošče

Figure 5: Microstructures of cemented carbide particle/structural steel joint of foreign grinding wheel



Slika 4: ES slika zrnca uporabljene karbidne trdine in porazdelitev elementov v njem posneta v elektronskem mikroanalizatorju

Figure 4: ES picture of rough and sharp edged cemented carbide particle and their elements distribution obtained by electron microprobe analyzer



Slika 6: Porazdelitev elementov v tujem vzorcu na spoju zrno karbidne trdine/konstrukcijsko jeklo

Figure 6: Elements distribution at the cemented carbide particle/structural steel joint of the foreign sample

s cca 15% perlita (slika 5). Iz brusilne plošče smo izrezali vzorce za metalografske preiskave in določitev porazdelitve posameznih elementov po preseku vzorca v elektronskem mikroanalizatorju. Na sliki 6 je prikazana porazdelitev posameznih elementov dobljena v elektronskem mikroanalizatorju. Dobro je vidno, da je Fe difundiralo na mejne ploskve spajka/karbidna trdina. W je ostal v karbidni trdini. Zato lahko sklepamo, da je difuzija W v spajko zanemarljiva in je omejena le na mejno cono karbidna trdina/spajka. Nikelj je v spajki. Povečano koncentracijo Ni pa opazimo tudi na mejnih ploskvah jeklo/spajka in spajka/karbidna trdina. Povečana koncentracija Co je opazna predvsem na mejnih ploskvah karbidna trdina/spajka in delno na mejnih ploskvah spajka/jeklo iz česar lahko sklepamo da je Co difundiral iz karbidne trdine na mejne ploskve karbidna trdina/spajka in preko spajke na mejne ploskve spajka/jeklo. Difuzija Mn in Si je zanemarljiva.

Na osnovi predhodnih raziskav^{1,2,4}, porazdelitve elementov dobljene z elektronskim mikroanalizatorjem in metalografskih posnetkov (sliki 5 in 6) lahko ugotovimo, da je na mejni ploskvi spajka/trda kovina nastala tanka plast ($\approx 20 \div 40 \mu\text{m}$), verjetno intermetalne spojine bogate na Fe in Co. Žal naš elektronski mikroanalizator ne omogoča določite porazdelitve C, tako da se lahko zaenkrat opiramo le na podatke drugih raziskovalcev⁴. Difuzija C je možna tako iz jekla preko spajke, kot tudi z razkrojem WC in difuzijo W ter C na mejno cono. Pri preučevanju sistema Co-Cu-Fe-W pri temperaturi spajkanja in njegovega pod sistema z C kaže, da je možen nastanek vrste spojin, ki so zelo stabilne. Poleg μ faze $(\text{Co,Fe})_3\text{W}_2(\text{Co,Fe,W})_2$ se z ozirom na veliko negativno Gibbsovo energijo pojavljajo predvsem cementitne faze M_3C ($[\text{Co,Fe,W}]_3\text{C}$), M_6C in M_{13}C . Energetsko najugodnejša faza je M_{13}C , vendar analize (točkovna analiza z WDX) kažejo, da pri krajših časih spajkanja nastaja predvsem faza M_3C . Gibbsova energija te cementitne faze je za več kot dvakrat manjša kot je Gibbsova energija WC. Zato lahko sklepamo, da WC iz karbidne trdine razpada. Sproščeni C in W ter Co iz matriksa pa difundirajo na mejno cono spajka/karbidna trdina.

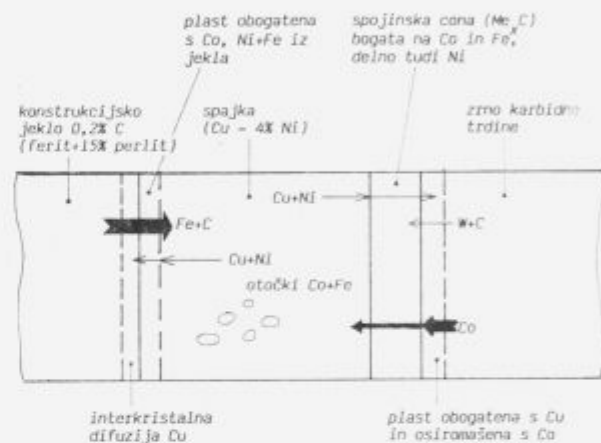
C in Co dosežeta Fe prisotno na mejni coni hitreje kot W, ker je difuzijski koeficient C v Fe zaradi njegove intersticijske topnosti izredno velik, Co pa je prisoten v trdni raztopini matriksa. Difuzija W je najpočasnejša zato lahko sklepamo, da le ta nadzira proces nastanka spojinske cone in pri zelo kratkih časih spajkanja bo energetsko najugodnejši nastanek stabilne cementitne faze revne na W. Torej v začetni fazi lahko C in Fe zaradi velikega gradienta koncentracije difundirata preko spajke na mejno cono spajka/karbidna trdina. Z nastankom cementitne faze kemični potencial C pade in takrat so izpolnjeni pogoji za razpad WC iz trde kovine, difundirajo C in W na mejno cono karbidna trdina/spajka ter nadaljno rast in razvoj spojinske faze.

Nastanek tanke spojinske plasti na meji spajka/karbidna trdina nekateri avtorji⁴ združeno s pojavom mikroporoznosti povezujejo s poslabšano trdnostjo vakuumskega spoja. Nastanek mikroporoznosti pri spajkanju s čistim Cu razlagajo s hitrejšo difuzijo Co iz matriksa karbidne trdine, kot difuzijo drugih možnih elementov v karbidno trdino (Kirkendallov efekt). V našem primeru mikroporoznosti nismo opazili, iz česar bi lahko sklepali, da je difuzija Co upočasnjena, oziroma da Fe predvsem Ni, ki smo ga v povečani koncentraciji tudi našli v mejni coni (Ni in Fe tvorita s Co sistem popolne topnosti v trdnem in torej Ni oziroma Fe lahko zamenjujeta Co v matriksu karbidne trdine) zapolnjujeta zaradi difuzije Co izpraznjena mesta.

Na mejni coni jeklo/spajka ni opaziti podobne tvorbe spojinske cone kot je opazna na mejni coni spajka/karbidna trdina.

Mejna cona jeklo/spajka je obogatena z Cu, Ni in Co (slika 6). Co in Ni tvorita sistem popolne topnosti v trdnem z Fe, topnost Cu v γ Fe je pri temperaturi spajkanja cca 7,5%. Zato lahko iz tega in iz morfologije mejne cone (slika 5) sklepamo, da je prišlo do interkristalne difuzije, raztapljanja omenjenih elementov v Fe in tvorbe homogene trdne raztopine v sistemu Fe-Co-Ni-Cu na mejni coni jeklo/spajka.

Splošna slika analize tujega vzorca torej kaže, da je pri spajkanju delcev karbidne trdine na konstrukcijsko jeklo z Cu-Ni spajko prišlo do trdne difuzijske vezave. Na sliki 7 je shematično prikazan spoj z možnimi smermi difuzije posameznih elementov in nastalima mejnima conama. Trdota osnovnega jekla je 140 HV_{0,1}, karbidne trdine 1474 HV_{0,1} in spajke 99 HV_{0,1}.



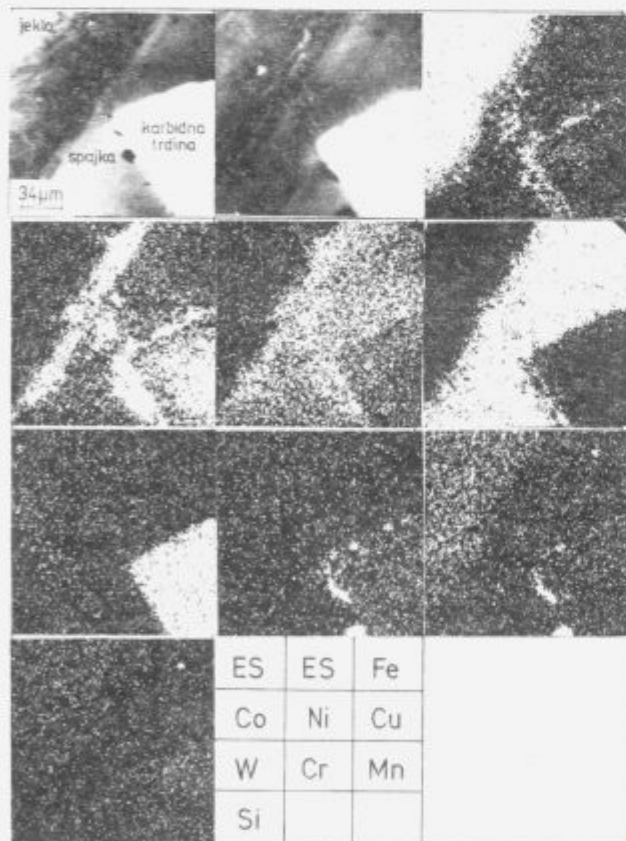
Slika 7: Shematični prikaz spoja tujega vzorca z difuzijo posameznih elementov in nastalima mejnima conama

Figure 7: Schematic presentation of brazing joint and the diffusion flows of the individual elements with generated border zones (foreign sample of grinding wheel)

Pri analizi na IMT izdelanih vzorcih brusilnih plošč moramo upoštevati, da smo v primerjavi s tujim vzorcem kot osnovo izbrali drugo jeklo z višjo vsebnostjo C, legirano s Cr ter rahlo tudi z Mo. Tudi uporabljena spajka je imela nekaj nižjo vsebnost Ni. Naknadno smo z meritvami trdote tudi ugotovili, da ima karbidna trdina višjo trdoto od deklarirane, kar pomeni, da so zrnca karbidne trdine revnejša na Co kot osnovi in je delež WC v trdni nekaj višji. Zato torej lahko smatramo, da smo v našem primeru uporabili delce karbidne trdine kvalitetnega razreda K10 po ISO standardu z Vickersovo trdoto nad 1700 HV. Iz brusilne plošče smo izrezali vzorce za metalografske preiskave in določitev porazdelitve posameznih elementov po preseku vzorca v elektronskem mikroanalizatorju. Na sliki 8 je prikazana porazdelitev posameznih elementov dobljena z elektronskim mikroanalizatorjem. Dobro je vidno, da je Fe difundiralo na mejne ploskve spajka/karbidna trdina. W je ostal v karbidni trdini. Zato lahko sklepamo, da je difuzija W v spajko zanemarljiva in je omejena le na mejno cono karbidna trdina/spajka. Nikelj je v spajki. Povečano koncentracijo Ni pa opazimo tudi na mejnih ploskvah jeklo/spajka in spajka/karbidna trdina. Povečana koncentracija Co je opazna tako na mejni ploskvi karbidna trdina/spajka kot tudi na mejni ploskvi spajka/jeklo, iz česar lahko sklepamo da je Co difundiral iz karbidne trdine na mejno ploskev karbidna trdina/spajka in preko spajke na mejno ploskev spajka/jeklo. Prisotnost Mn je opazna na mejni coni karbidna trdina/spajka. Zaradi prisotnosti Cr v jeklu je prišlo tudi do difuzije Cr. Difuzija Si je zanemarljiva. Na osnovi predhodnih ugotovitev, porazdelitve elementov dobljene z elektronskim

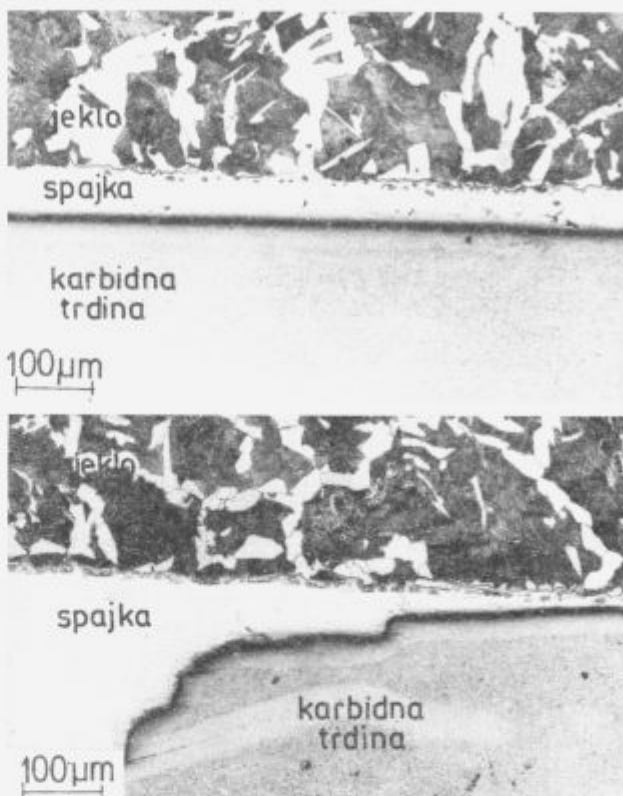
mikroanalizatorjem in metalografskih posnetkov (sliki 8 in 9) lahko ugotovimo, da je na mejnih ploskvah spajka/trda kovina nastala tanka plast (= 20 ± 30 μm) intermetalne spojine bogate na Fe in Co, oziroma kar je še verjetneje zaradi difuzije C cementitna faza Me₂C. Debelina nastale plasti je odvisna od debeline plasti spajke oziroma oddaljenosti karbidnih zrn od jeklene osnove in seveda temperature ter časa zadrževanja na temperaturi spajkanja. Na določenih mestih je povečana koncentracija Co in Fe tako opazna tudi v sami spajki. Zaradi intenzivne difuzije Co iz karbidne trdine opazimo izrazito osiromašenje s Co za spojinsko plastjo na mejni coni spajka/karbidna trdina. Vendar na teh mestih opazimo povečano koncentracijo Fe, Cu in Ni iz česar lahko sklepamo, da je v nasprotni smeri potekala difuzija teh elementov. Poleg Fe, Co, Ni, W (verjetno tudi C) sta prisotna na mejni coni spajka/karbidna trdina tudi Cr in Mn. Zato lahko trdimo, da je pri spajkanju prišlo do nastanka zares kompleksne spojine. Kot ugotavljajo tuji avtorji¹ je spoj na tem mestu najšibkejši, ker je le ta spojinska plast po svoji naravi verjetno krhka.

Na mejni coni jeklo/spajka ne moremo trditi, da je prišlo do tvorbe podobne spojinske cone kot je opazna na mejni coni spajka/karbidna trdina. Vendar je tudi tu prisotna izrazito povečana koncentracija Co. Toda opazna je odsotnost W in tudi osiromašenje na Fe zaradi difuzije preko spajke proti karbidni trdini. Mejna cona jeklo/spajka je obogatena tudi z Cu in Ni (slika 8). Zato lahko iz tega in iz morfologije mejne cone (slika 9) sklepamo, da je prišlo do interkristalne difuzije, raztapljanja omenjenih elementov v jeklu in tvorbe homogene trdne raztopine v sistemu Fe-Co-Ni-Cu na mejni coni jeklo/spajka.



Slika 8: Porazdelitev elementov na spoju zrno karbidne trdine/konstrukcijsko jeklo vzorcev na IMT izdelanih brusnih plošč

Figure 8: Elements distribution at the cemented carbide particle/structural steel joint (at IMT produced grinding wheel sample)



Slika 9: Mikrostrukture spoja zrno karbidne trdine/konstrukcijsko jeklo vzorcev na IMT izdelanih brusnih plošč

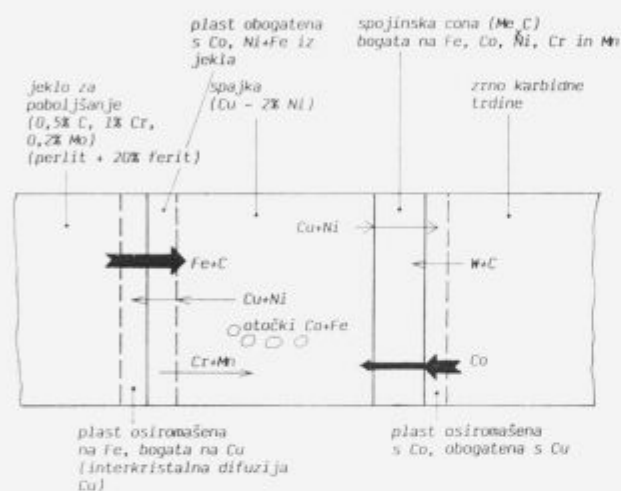
Figure 9: Microstructures of cemented carbide particle/structural steel joint of the grinding wheels produced at IMT Ljubljana

Otočki obogateni s Fe in Co so na nekaterih mestih opazni tudi v sami spajki predvsem na mestih, kjer se karbidno zrno najbolj približa jekleni osnovi. Iz tega lahko sklepamo, da gre v celotnem procesu predvsem za intenzivno difuzijo teh dveh elementov, če odmislimo intersticijski ogljik, katerega difuzijo zaradi tehničnih omejitev nismo mogli analizirati. Metalografske preiskave so pokazale tudi, da so bila nekatera od uporabljenih zrn karbidne trdine razpokana. Okoli razpok je opazna tanka plast karbidne trdine, ki je osiromašena s Co. Iz tega lahko sklepamo, da so tudi ta poškodovana mesta intenzivno sodelovala pri difuziji Co med procesom spajkanja (slika 9).

Analiza na IMT Ljubljana izdelanih vzorcev brusnih plošč (slika 1b) torej kaže, da smo pri spajkanju delcev karbidne trdine na konstrukcijsko jeklo z Cu-2%Ni spajko dosegli trdno difuzijsko vezavo. Na sliki 10 je shematično prikazan spoj z možnimi smermi difuzije posameznih elementov in nastalima mejnima conama. Mikrostrukturne značilnosti spoja so podobne tujemu vzorcu z nekaj pričakovanimi razlikami. Mikrostruktura jekla je feritno-perlitna s pretežno perlitno osnovo in redkimi zrnji ferita. Izmerjene trdote so višje kot pri tujem vzorcu. Tako je trdota osnovnega jekla 196 HV_{0.1}, karbidne trdine 1981 HV_{0.1}, in spajke 111 HV_{0.1}. Pri tujem vzorcu je izrazito opazna le mejna spojinska plast bogata na Fe in Co na strani spajka/karbidna trdina medtem, ko lahko pri naših vzorcih opazimo plast izrazito bogato na Co tudi na strani jeklo/spajka. Izrazitejša je tudi osiromašenje karbidne trdine s Co v delu karbidnih zrn tik za med spajkanjem na novo nastalo difuzijsko plastjo. Zaradi prisotnosti Cr v jeklu je prišlo tudi do difuzije Cr na mejno cono spajka/karbidna trdina. Opazna je tudi prisotnost difuzije Mn, ki je pri tujem vzorcu nismo opazili. Raziskave kažejo tudi, da izbrano jeklo ni najprimernejše. Ugodnejše bi bilo v prihodnje uporab-

Ijati bolj žilavo (mehko) nelegirano nizko ogljično konstrukcijsko jeklo ($\approx 0,2\% \text{ C}$) z dodatkom Al, ki preprečuje rast zrn med spajkanjem še pri ogrevanju nad 1000°C .

Najpomembnejša procesna parametra sta temperatura spajkanja in čas zadrževanja na tej temperaturi. Previsoka temperatura in predolgi časi omogočajo nastanek debelejših plasti trde in krhke cementitne faze na mejni coni spajka/trda kovina. To tudi povzroča povečano osiromašenje mejnih plasti karbidne trdine s Co, tvorbo praznin zaradi Kirkendallovega efekta in s tem oslabitev spoja. Možen je tudi povečan razpad WC zaradi difuzije W in C na mejno cono. Zato so verjetno primernejše nižje temperature (tik nad tališčem spajke) in kratki časi zadrževanja na temperaturah spajkanja. Vedar pa morajo biti izbrani pogoji spajkanja takšni, da še omogočajo tvorbo trdnega difuzijskega spoja.



Slika 10: Shematični prikaz spoja na IMT izdelanih vzorcev brusnih plošč z difuzijo posameznih elementov in nastalima mejnima conama

Figure 10: Schematic presentation of brazing joint and the diffusion flows of the individual elements with generated border zones (grinding wheels produced at IMT, Ljubljana)

4. Zaključek

Osvojili smo postopek izdelave kovinskega prahu Cu-2% Ni primerne za dodajanje material za trdo spajkanje ostrorobnih delcev karbidne trdine na konstrukcijsko jeklo. Osvojen je postopek vakuumskega spajkanja zrn karbidne trdine na konstrukcijsko jeklo, oziroma celoten postopek izdelave cilindričnih brusnih plošč primernih za pritrditev na priročno brusilko. Z nadaljnimi preizkusi in raziskavami bomo poizkušali optimirati postopek in razviti druge oblikovno zanimive vrste brusnih plošč. Nadaljne raziskave na tem področju naj bi pokazale tudi katera kombinacija materialov (jeklo/spajka/WC-Co) daje najtrdnjši spoj. Načrtujemo preizkuse z različnimi vrstami jekel (konstrukcijska

jekla z različno vsebnostjo ogljika, legirana jekla itd.), spajki čistih Cu, Cu legiran z različno vsebnostjo Ni itd.) in karbidnih trdin.

S pomočjo metalografskih preiskav, analiz na elektronskem mikroanalizatorju in meritev trdote smo delno okarakterizirali spoj zrn karbidne trdine s konstrukcijskim jeklom pri spajkanju s spajko Cu-Ni. Difuzijski spoj je trden in brez opaznih napak. Njegova mikrostrukturna značilnost je tanka plast, intermetalne spojine iz sistema Fe-Co(W-Cr-Cu-Ni) ali kar je še verjetneje cementitne faze tipa M_3C , na meji spajka/karbidna trdina in interkristalna difuzija na meji jeklo/spajka. Šele natančnejše in sistematične preiskave z elektronskim mikroanalizatorjem (energijsko disperzijskim spektrometrom SEM/EDX) občutljivim za določitev porazdelitve lahkih elementov (predvsem C in O), Augerjeva profilna in točkovna analiza ter rentgenska strukturna analiza nam lahko v celoti razloži procese večfazne difuzije, ki potekajo med spajkanjem. Istočasno pa ob poznavanju in upoštevanju vseh termodinamičnih in kinetičnih zakonitosti, odgovorijo v celoti na to, kakšna je spojinska cona na meji jeklo/spajka in predvsem na meji spajka/karbidna trdina.

Literatura

- ¹ D. Kmetič in sodelavci: Visokotemperaturno spajkanje z istočasno toplotno obdelavo v vakuumu, IMT Ljubljana, Poročilo IMT št.: 89-064, November 1991
- ² D. Kmetič in sodelavci: Spajkanje orodnih jekel na konstrukcijska jekla v vakuumski žarilni peči, Poročilo IMT Ljubljana št.: MI 87-032, November 1988
- ³ E. Klar and coauthors: Part 3: Production of Metal Powders and Part 7: Powder Systems and Applications-Subsections: Cemented carbides and Metal Powders Used for Brazing and Soldering, Metal Handbook, 9. edition, Volume 7, Powder Metallurgy
- ⁴ M. Stöck, K. Hack: Thermochemical Aspects of Multiphase Diffusion during Brazing of Hard Metal, *Z. Metallkd.* 84, 1993, 11, 759-766
- ⁵ Komercialni prospekt: DEGUSSA (Lote, Lotpasten, Flussmittel), MH 58-4-889 B, Hanau, Nemčija
- ⁶ Komercialni prospekt: MAHLER, Brazing in Protective-gas and Vacuum Furnaces, Esslingen, Nemčija
- ⁷ B. Šuštaršič, B. Breskvar, V. Leskovšek, A. Rodič: Microstructural characteristics of water atomized Cu-based powders for brazing, Proceedings of 30. Symposium on Devices and Materials SD'94, Zreče, Slovenia, 239-244
- ⁸ J. J. Dunkley: The Production of Metal Powders by Water Atomization, *Powder Metallurgy International*, 10, 1978, 1, 38-41
- ⁹ J. J. Dunkley, J. D. Palmer: Factors Affecting Particle Size of Atomized Metal Powders, *Powder Metallurgy International*, 29, 1986, 4, 287-290
- ¹⁰ MPIF: Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products, Metal Powder Industries Federation, Edition 1985/1986, Princeton, New Jersey
- ¹¹ J. J. Dunkley: The Factors Determining the Oxygen Content of Water Atomized 304L Stainless Steel Powder, Reprint of Paper Presented at the National PM Conference, Philadelphia, U.S.A., May 1981, Davy-Loewy R&D Centre

Razvoj in uporabnost domačih kompleksnih cepiv za sivo litino z lamelastim grafitom - II. del

Development and Usability of Domestic Complex Inoculants for Grey Cast Iron with Flake Graphite

Uršič V¹, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana
I. Surina, S. Semenič, TDR - Metalurgija d.o.o.
M. Tonkovič-Prijanovič, Belt - Livar d.o.o.

Rezultati cepljenja talin sive litine z lamelastim grafitom. Ugotavljanje cepilnega učinka v odvisnosti od kemijske sestave taline, temperature taline, odstajanja taline po cepljenju in od hitrosti ohlajanja ulitka.

Ključne besede: cepiva, siva litina, cepilni učinek, vplivni dejavniki

The results of inoculation of grey cast iron with flake graphite. Determination of inoculation effect, depending on chemical composition of the melt, on melt temperature, on holding time after inoculation and on cooling rate of test castings.

Key words: inoculants, grey cast iron with flake graphite, inoculation effect, significant factors

1. Uvod

V I. delu smo predstavili kemijsko sestavo (tabela 1), mikrostrukturne značilnosti in obnašanje domačih cepiv v talilnem mikroskopu¹. To so kompleksna cepiva za sivo litino z lamelastim grafitom, s katerimi želimo doseči v litini drobnozrnat perlit s čimbolj enakomerno porazdeljenim lističastim grafitom. Razvili in izdelali so jih v Tovarni dušika Ruše^{2,1} v okviru triletnega razvojno - raziskovalnega projekta: "Razvoj in implementacija sodobnih zlitin za livarstvo in jeklarstvo".

Tabela 1: Kemijska sestava preiskovanih cepiv
Table 1: Chemical composition of investigated inoculants (m. %)

Cepivo	Si	Al	Ca	Ba	Zr	Mg	CeMM	Mn	Fe
	(mas. %)								
RB 25	72,9	1,59	0,9	2,59	-	-	-	-	ost.
RB 5	69,6	1,82	1,7	6,09	-	-	-	-	ost.
RB 10	69,4	1,71	1,4	0,25	-	-	-	-	ost.
RZ 25	71,9	1,80	1,07	-	3,32	-	-	-	ost.
RC 1	74,8	1,60	2,84	-	1,88	-	-	-	ost.
RC 2	48,0	0,89	1,21	-	2,23	2,50	0,40	-	ost.
RBM 59	59,8	1,77	3,60	4,36	-	-	-	6,26	ost.
RZM 33	64,8	1,38	0,72	-	3,08	-	-	2,48	ost.
RZM 55	62,4	0,60	0,54	-	4,75	-	-	5,42	ost.
TC	63,0	1,58	1,23	2,32	-	-	-	-	ost.

V nadaljevanju poročamo o ugotavljanju uporabnosti obravnavanih cepiv, ki smo jih preiskovali v polindustrijskem obsegu in pri tem ugotavljali, kateri dejavniki poleg lastnosti cepiv samih, vplivajo na njihov cepilni učinek.

2. Delo in rezultati

2.1 Vpliv kemijske sestave taline na učinek cepljenja

V elektroindukcijski peči smo pripravili dve talini - s stopnjo nasičenja SC = 0,88 in SC = 0,98. Cepili smo ju z dvema cepivoma z barijem (RB 5 in RB 25) in z dvema cepivoma s cirkonijem (RZ 25 in RC 1). Dodatek cepiva z granulacijo 2 do 6 mm je bil v vseh primerih 0,35 mas.%. Za posamezno obdelavo smo porabili po 250 kg taline s temperaturo, ki je bila ob cepljenju 1350°C. V forme iz bentonitne peščene mešanice smo ulivali palice s premerom 30 mm - za določanje natezne trdnosti in obročje z maso 10 kg, pri katerih se je debelina stene skokovito povečala iz 15 na 45 mm.

Litina s stopnjo nasičenja SC = 0,88

Litine, ulite 2 minuti po cepljenju, so imele, če so bile cepljene s cepivi RB 25, RZ 25 in RC 1 natezno trdnost med 320 in 330 MPa, medtem ko je imela litina, cepljena s cepivom RB 5 natezno trdnost 304 MPa. Ko smo pustili cepljene taline odstajati 8 minut, pa so se pokazale določene razlike: pri litinah, cepljenih s cepivoma RB 25 in RZ 25, vpliv časa zadrževanja pred ulivanjem ni bil opazen, medtem ko je pri litinah, cepljenih s cepivoma RC 1 in RB 5, cepilni učinek nekoliko splahnel in se je njuna natezna trdnost zmanjšala za 70 - 80 MPa. Trdota litin, cepljenih z omenjenimi štirimi cepivi, je bila v vseh primerih med 220 in 240 HB, ne glede na hitrost ohlajanja, tako da vpliv debeline stene ni bil izrazit.

¹ Vito URŠIČ, dipl. inž. met.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepsi pot 11, 61000 Ljubljana

Litina s stopnjo nasičenja $SC = 0.98$

Pri litinah z višjo stopnjo nasičenja, ne glede na cepivo, je bil učinek v vseh primerih občutno slabši kot pri litinah z nižjo stopnjo nasičenja, kar smo pričakovali. Litine, cepljene s cepivi RB 25, RZ 25 in RC 1 in ulite 2 minuti po cepljenju, so imele natezno trdnost med 190 in 205 MPa, le pri litini, cepljeni s cepivom RB 5 je natezna trdnost dosegla 215 MPa. Natezna trdnost po osemminutnem zadrževanju pred ulivanjem se litinama, cepljenima s cepivoma RB 5 in RZ 25 ni spremenila, litinama cepljenima s cepivoma RB 25 in RC 1 pa se je za malenkost povečala.

Po cepljenju s cepivi RB 5, RB 25 in RZ 25 so imele litine trdoto med 202 in 210 HB. Zelo visoko trdoto je imela litina, cepljena s cepivom RC 1 - 239 HB.

Občutnejšo razliko trdote zaradi različne debeline stene smo ugotovili le pri litini, cepljeni s cepivom RZ 25 - trdota tankega prereza je bila 207 HB, debelejšega pa 185 HB.

2.2 Cepilni učinek in vpliv trajanja odstajanja

V nadaljevanju smo preizkusili šest cepiv (RB 5, RB 25, RZ 25, RZM 33, RZM 55 in tuje cepivo TC, za katerega smo že ugotovili, da ga lahko primerjamo z našim cepivom RB 25). Taline s stopnjo nasičenja $SC = 1.0$ in pregrete na 1350°C smo porabili po 280 kg. Dodatek cepiva z granulacijo 2 - 6 mm je bil v vseh primerih 0.35 mas.%,

Ugotavljali smo učinkovitost posameznih cepiv in kako se spreminja - upada - cepilni učinek, če trajanje zadrževanja taline po cepljenju podaljšamo preko 20 minut. V tem času smo ulivali posamezne vzorce za preiskavo v razmakih 5 - 7 minut.

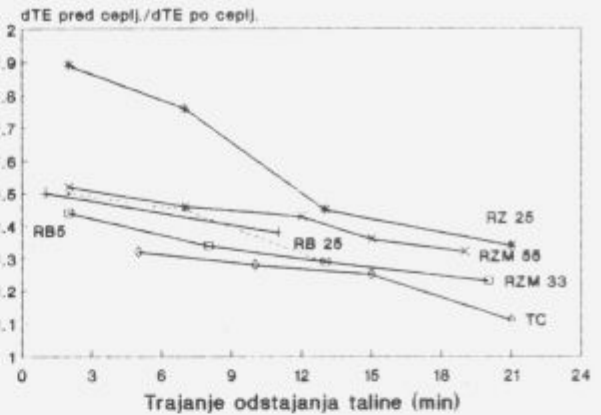
Kot kriterij uspešnosti cepljenja oziroma učinkovitosti cepiva je predlagano razmerje med euteklično podhladitvijo taline pred cepljenjem in po cepljenju⁴. Ta podatek nam posreduje termična analiza. Večje je to razmerje, večje je število eutekličnih celic (pri razmerju 1.7 je okoli 300 eutekličnih celic/ cm^2). Majhno razmerje (okoli 1.3) pomeni, da je bila litina prešibko cepljena. Če pa je omenjeno razmerje visoko (okoli 2.2), pa to pomeni, da je bila litina precepljena in je poleg drugih napak možen predvsem pojav lunkranja oziroma mikroporoznosti.

Po omenjenem kriteriju je bilo najučinkovitejše cepivo RZ 25; učinek takoj po cepljenju je bil najboljši (razmerje okoli 1.9) in kljub sorazmerno močnemu padanju med odstajanjem taline pred ulivanjem je bil tudi še po 20 minutah v sprejemljivih mejah (okoli 1.35). Cepivi RZM 55 in RZM 33 sta kljub nekoliko nižji začetni ravni zadržali potrební učinek do dvajsete minute (slika 1).

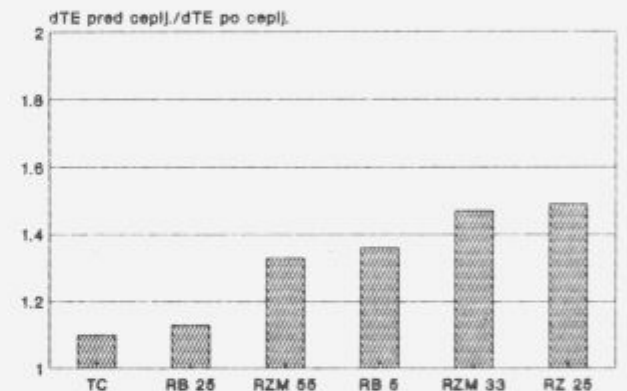
Za primerjavo smo temperaturo taline dvignili na približno 1420°C . S termično analizo smo ugotovili euteklično podhladitev necepljene taline in talin, ulitih 2 - 3 minute po vnosu istih cepiv v talino.

Vidimo, da cepivi s cirkonijem in manganom (RZ 25 in RZM 33), zagotavljata najboljši učinek, občutno slabšega pa cepivi z barijem (slika 2).

Preiskave v talilnem mikroskopu² so pokazale, da imajo med obravnavanimi cepivi najvišja tališča (med 1400 in 1500°C) tista s cirkonijem in manganom (RZ 25, RZM 55, RZM 33), za katera smo ugotovili, da zagotavljajo tudi najboljši cepilni učinek. To je posledica vnosa zlitin z višjim tališčem, iz katerih nastanejo bolj stabilne kristalizacijske kalí, ki so v talini tudi dalj časa obstojne. Na njihovo obstojnost med drugim vpliva tudi temperatura taline, saj lahko na ta način pojasnimo zakaj je cepilni učinek vseh obravnavanih cepiv občutno boljši v manj pregreti talini.



Slika 1: Razmerje euteklične podhladitve pred in po cepljenju v odvisnosti od trajanja odstajanja taline s temperaturo 1350°C
 Figure 1: Ratio eutectic undercooling before inoculation / eutectic undercooling after inoculation, depending on holding time of the melt with temperature 1350°C



Slika 2: Razmerje euteklične podhladitve pred in po cepljenju pri talini s temperaturo 1420°C
 Figure 2: Ratio eutectic undercooling before inoculation / eutectic undercooling after inoculation; melt temperature: 1420°C

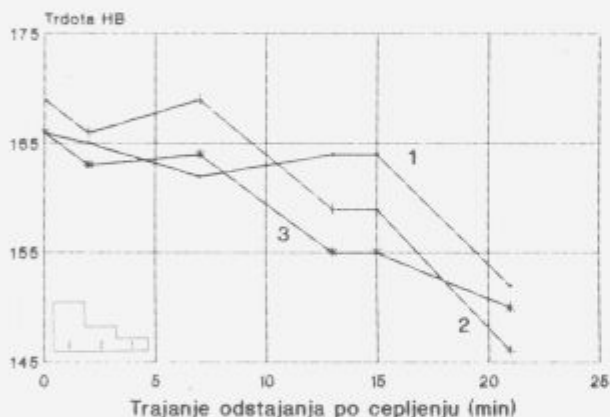
2.3 Skupni vpliv hitrosti ohlajanja in trajanja odstajanja na lastnosti sive litine

Poznavanje vpliva debeline sten na izoblikovanje mikrostrukture in na mehanske lastnosti sive litine je pomembno za livarja, ki mora s pomočjo ustrezne livarske tehnologije in sredstev, ki so mu na voljo, zagotoviti čim bolj izenačene lastnosti po različno debelih prerezihih ulitka. Tudi s pravilno izbranim cepivom je mogoče vpliv različne hitrosti ohlajanja na izoblikovanje mikrostrukture nekoliko omiliti.

Zato smo iz talin $SC = 1.0$, ki smo jih pri 1350°C cepili s šestimi preiskovanimi cepivi, ulivali poleg palic s premerom 30 mm tudi preiskušance s tremi različnimi debelinami stopnic: 25, 50 in 100 mm. Poleg ugotavljanja vpliva hitrosti ohlajanja smo ugotavljali tudi, kako se mikrostruktura in trdota litin spreminjata s trajanjem odstajanja po cepljenju. Pri litinah, cepljenih s cepivi RZ 25, RZM 33, RZM 55, RB 25 in s cepivom TC je bil vpliv hitrosti ohlajanja bolj ali manj neizrazit, kar je zelo ugodno, ko moramo ulitek pred vgradnjo mehansko obdelati. Pri litini, cepljeni s cepivom RB 5, pa se je trdota precej bolj spreminjala od stopnice do stopnice.

Vpliv trajanja odstajanja cepljene taline ni bil močan pri litanah, cepljenih s cepivi RZ 25, RZM 33 in TC. Ves čas odstajanja je bila namreč trdota v naštetih primerih na stalni ravni (med 160 in 170 HB), kar je prav tako ugodno, če obdelamo večjo količino taline in z njo dalj časa polnimo večje število form. Trdota litine, cepljene s cepivom RZM 55 pa je bila do približno petnajste minute odstajanja nespremenjena (165 HB), nato pa se je hitro močno znižala (135 HB). Trdota litine, cepljene s cepivom RB 25 se je med odstajanjem ves čas postopoma nižala (od 165 na 145 HB) (slika 3).

Na slikah 4 do 8 vidimo, kako se je spreminjala mikrostruktura v palicah iz litine, cepljene s cepivom RB 25, v odvisnosti od trajanja odstajanja po cepljenju. S pojemanjem cepilnega učinka zaradi zadrževanja taline se namreč v mikrostrukturi povečuje delež ferita na račun perlit⁴⁵. V necepljeni litini (slika 4) prevladuje ferit predvsem v večjih gnezdih na robu ulitka, preostala osnova pa je perlitna. Pri tem se pojavlja grafit oblike D in E. Osnova litin, pri katerih je bil cepilni učinek najboljši (sliki 5 in 6) je pretežno perlitna le z 1 - 5 % po vsem prerezu enakomerno porazdeljenega ferita. Prevladuje grafit A 3 - 4; poleg njega je prisoten le še manjši delež grafita B. Pri predolgo odstajani litini (sliki 7 in 8), se je delež ferita, na račun perlit, povečal na 20 - 40 %, grafit pa se je ponovno izločil v nezaželjeni obliki D.



Slika 3: Vpliv trajanja odstajanja taline in debeline stene na trdoto vzorcev iz stopničastega preiskušanca; cepivo RB 25

Figure 3: Influence of holding time and wall thickness on the hardness of the specimens from wedge test castings; inoculant RB 25



Slika 4: Mikrostruktura necepljene litine (palica s premerom 30 mm); stopnja nasičenja SC = 1.0

Figure 4: Microstructure of noninoculated cast iron (test bar - 30 mm); saturation grade SC = 1.0



Slika 5: Mikrostruktura z RB 25 cepljene litine (palica s premerom 30 mm); trajanje odstajanja po cepljenju: 2 minuti

Figure 5: Microstructure of inoculated cast iron (test bar - 30 mm); holding time after inoculation: 2 minutes



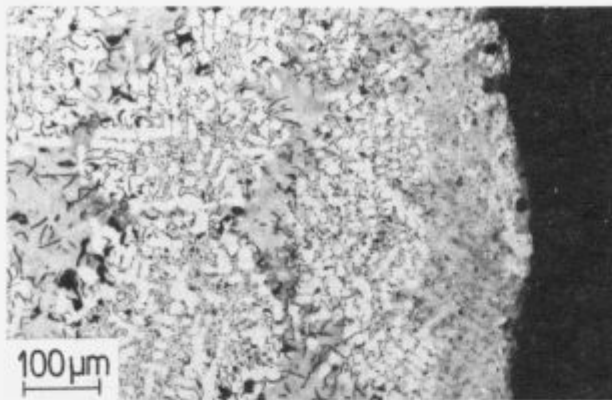
Slika 6: Mikrostruktura z RB 25 cepljene litine (palica s premerom 30 mm); trajanje odstajanja po cepljenju: 7 minut

Figure 6: Microstructure of inoculated cast iron (test bar - 30 mm); holding time after inoculation: 7 minutes



Slika 7: Mikrostruktura z RB 25 cepljene litine (palica s premerom 30 mm); trajanje odstajanja po cepljenju: 15 minut

Figure 7: Microstructure of inoculated cast iron (test bar - 30 mm); holding time after inoculation: 15 minutes



Slika 8: Mikrostruktura z RB 25 cepljene litine (palica s premerom 30 mm); trajanje odstajanja po cepljenju: 21 minut

Figure 8: Microstructure of inoculated cast iron (test bar - 30 mm); holding time after inoculation: 21 minutes

3. Zaključki

V triletnem projektu so v TD Ruše v obstoječih talilnih agregatih med drugim razvili in osvojili proizvodno tehnologijo za vrsto sodobnih kompleksnih cepiv za sivo litino z lamelastim grafitom. Ta cepiva smo najprej podrobneje analizirali in pregledali. V nadaljevanju smo nekatera izmed njih preiskusili v polindustrijskem obsegu, da bi ugotovili njihove učinke in uporabnost pri izdelavi različnih vrst litin oziroma pri različnih pogojih. Ugotavljali smo kaj lahko pričakujemo od cepiv samih, kako na njihov cepilni učinek vplivajo različni dejavniki, kot so

kemijska sestava taline, njeno prejetje, zadrževanje cepljene taline pred ulivanjem in hitrost ohlajanja. Vse to vpliva na izoblikovanje mikrostrukture in lastnosti izdelanih litin. Prišli smo do določenih ugotovitev, s pomočjo katerih bo moč svetovati uporabo posameznega cepiva za določene vrste litine.

Izdelava novih, sodobnejših cepiv predstavlja za TD Ruše obogatitev proizvodnega programa, osvajanje nove tehnologije ter povečano ponudbo teh zlitin domačim in tujim livarnam.

4. Zahvala

Zahvaljujemo se Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, ki je sofinanciralo izvajanje gornjega razvojno - raziskovalnega projekta.

5. Literatura

- ¹ V. Uršič, I. Surina, S. Semenič, M. Tonkovič-Prijanovič: Razvoj in preiskava domačih kompleksnih cepiv za sivo litino z lamelastim grafitom; *Kovine zlitine tehnologije*, 28, 1994, 1-2, 251-255
- ² V. Uršič, I. Surina, S. Semenič, M. Tonkovič-Prijanovič: Razvoj in uvajanje kompleksnih modifikatorjev, *Projekt MZT 42-0392: Razvoj in implementacija sodobnih zlitin za livarstvo in jeklarstvo, I. del*; Inštitut za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani, 1992
- ³ V. Uršič, I. Surina, S. Semenič, M. Tonkovič-Prijanovič: Razvoj in uvajanje kompleksnih modifikatorjev, *Projekt MZT 42-0392: Razvoj in implementacija sodobnih zlitin za livarstvo in jeklarstvo, II. del*; Inštitut za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani, 1993
- ⁴ K. H. Caspers: Pristop k zagotavljanju kakovosti staljene sive litine, *Livarski vestnik*, 5, 1987, 129-134
- ⁵ J. Mueller, W. Siefert: Entwicklung wirksamer Impftechniken, *Giessereiforschung*, 45, 1993, 4, 135-141

Rudarske verige v uporabi - preizkus novih jekel

Testing of New Steels for Coal Mine Chains

Legat F.¹, Veriga Lesce
A. Lagoja, ACRONI Jesenice

Na osnovi podatkov in rezultatov pri visokoodpornih rudarskih verigah za transport in posnemačice smo preizkušali novo jeklo, ki naj bi dalo ugodnejše rezultate pri uporabi. V rudniku smo zasledovali mehanske in tehnološke lastnosti, ki jih predpisuje ISO 610 D. Nove zlitine z različnimi preizkusnimi kemičnimi sestavami bodo izdelane v Železarni TRINEC, verige in ostala testiranja pa v razvojnem oddelku Tovarna verig - ČEŠKA VES, VERIGA LESCE in v Raziskovalnem oddelku ACRONI JESENICE.

Ključne besede: jeklo, toplotna obdelava, mehanske lastnosti, visoko trdne rudarske verige

A new high tensile steel for production of coal mine chains (conveyors and coal ploughs) was tested. The aim of testing was to achieve mechanical and technological properties of chains according to international standard ISO 610 D. Some heats of steels with different chemical composition were made by Steel work TRINEC. Some of the chains were made in the Development Department of Chain Factory ČEŠKA VES and VERIGA LESCE. The testing of material and chains was done by the both factories mentioned above and by Research and Development Department of ACRONI Jesenice.

Key words: steel, heat treatment, mechanical properties, high strength chains for coal mines

Uvod

Rudarske verige se v zadnjih letih spreminjajo tako trdnostno kot dimenzijsko. Iz rudnikov smo dobili precej podatkov, na osnovi katerih je bilo v Železarni TRINEC izdelanih pet novih jekel. Osnovno jeklo je bilo znano 23 MnNiCrMo 54, DIN 17115. Trg zahteva jekla s povečano trdnostjo pri ne preveč zmanjšani žilavosti. Iz vseh petih sarž smo izdelali preizkusne komade in gotove verige. Preizkusi so potekali paralelno na Češkem in v Sloveniji.

Možnih je več rešitev: povečati dodatke posameznih elementov (legiranje) v jeklo, pri čemer se varivost ne sme poslabšati, izboljšati toplotno obdelavo, ohraniti srednje mehanske lastnosti (trdnost 1200 N/mm², raztezek A5 - 10%, kontrakcija Z min. 40%) in povečati debelino člena.

1. Pri rudarskih verigah se v zadnjih letih poleg dimenzij spreminja tudi trdnostni razred. V praksi uporabljamo standarde: DIN 22252, ISO 610 in RAG 342000.

Standardi predpisujejo: uporabnost, kontrolo in označevanje po DIN 685, osnovni material, mehanske lastnosti in kemično sestavo, način prevzema in atestiranje.

Spremembe nastajajo tudi na dimenzijskem področju: področje od Ø14 do Ø26 mm se je razširilo do Ø42 mm. Najbolj

zanimiv je najvišji trdnostni razred, ki ga obravnava ISO 610 (D). Zahteve so naslednje:

Mehanske lastnosti	Kakovostna stopnja		
	B	C	D
R _m (N/mm ²)	630	800	1000
R _e (N/mm ²)	500	640	800
R _p /R _m (%)	80	80	80
A ₅ pri R _p (%)	1,4	1,6	1,6
A ₅ pri R _m (%)	12	12	12

R_p = Preizkusna obremenitev verige

Ko ocenjujemo, kakšna naj bo kemična sestava jekla glede na zahteve, moramo upoštevati dvoje bolj ali manj nasprotnih lastnosti: jekla morajo imeti predpisano visoko trdnost, ki jo mora doseči veriga po poboljšanju ter dobro varivost, kar se z gotovostjo lahko doseže z manjšim ogljikovim ekvivalentom. Takrat je nevarnost za nastanek kalilnih razpok v toplotno vplivani coni manjša. Zahteve za dobro varivost pomenijo torej omejitve ogljikovega ekvivalenta. Če ne dosežemo zahtevanih trdnostnih lastnosti v poboljšanem stanju, moramo uporabiti pri določeni debelini bolj legirano jeklo, pri katerem lahko dosežemo povišanje trdnostnih lastnosti. Jeklo ne sme biti nagnjeno k staranju in imeti mora zadovoljivo preoblikovalnost v hladnem stanju.

¹ Franc LEGAT, dipl. inž. met.,
Zabreznica 36,
64274 Žirovnica

2. DIN 17115 in drugi poznani standardi za verige predpisujejo v te namene jeklo 23 MnNiCrMo 54. To jeklo dosega po toplotni obdelavi dobre lastnosti. V proizvodnji se pojavljajo razne težave. Pri trdnosti $R_m = 1400 \text{ N/mm}^2$ se poslabšajo lastnosti: raztezek, žilavost in dinamična trdnost. Rešitev (izboljšanje mehanskih lastnosti) smo pričeli iskati z razvijanjem novega jekla. Izdelali smo pet variantnih analiz, tako da smo jeklu 23 MnNiCrMo 54 spreminjali ogljik, dodajali legirne elemente in eni sarži dodali tudi bor.

Sarža	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Mo	Ti	B	Al	N
74766	0,241	1,73	0,22	0,024	0,013	0,06	0,57	1,00	0,025	0,56	0,003	0,0006	0,025	0,0098
74767	0,255	1,22	0,20	0,021	0,012	0,05	0,56	0,85	0,021	0,54	0,003	0,0004	0,013	0,0097
74768	0,251	0,87	0,19	0,019	0,013	0,05	0,50	1,40	0,051	0,34	0,003	0,0004	0,038	0,0105
74769	0,228	1,28	0,20	0,019	0,012	0,06	0,49	1,01	0,056	0,57	0,038	0,0053	0,042	0,0088
74770	0,219	1,01	0,37	0,021	0,012	0,06	1,22	1,73	0,036	0,57	0,048	0,0005	0,017	0,0156

Jeklo je bilo vroče izvaljano in je imelo precej površinskih napak, zato smo se odločili, da bomo material v bodoče vlekli iz $\varnothing 28$ na $\varnothing 26,5 \pm 0,1 \text{ mm}$.

Mehanske lastnosti:

Preizkušanci v toplo valjanem stanju brez toplotne obdelave: (rezultati-TRINEC)

Preizkušalec (sarža)	Re N/mm ²	Rm N/mm ²	A ₁ %	Z %
1 74766	827	1103	13,6	49,6
1 74766	832	1125	15,2	48,15
2 74767	739	1041	15,4	51
2 74767	752	1032	14,6	46,7
3 74768	662	880	17,0	52,4
3 74768	661	876	17,0	52,4
4 74769	859	1116	15,0	51,0
4 74769	854	1111	14,0	43,8
5 74770	1014	1287	14,2	51,0
5 74770	981	1274	17,0	51,0

Od vsake sarže smo vzeli palico in iz nje izdelali standardne preizkušance ter jih toplotno obdelali. Tako smo dobili:

- kaljene preizkušance (1, 2, 3, 4, 5)
- popuščane pri 350°C (1, 2, 3, 4, 5)
- popuščane pri 400°C (1, 2, 3, 4, 5)
- popuščane pri 450°C (1, 2, 3, 4, 5)
- izotermično kaljene v soli AS 140 pri 295-310°C (1, 2, 3, 4, 5)

Rezultate kaže tabela:

Preizkušalec	Temper. popušč.	Rm N/mm ²	A ₁ %	Z %
1	450°C	1230	9,0	38
2	450°C	1215	10,6	53
3	450°C	1181	12,7	58
4	450°C	1204	10,0	40
5	450°C	1259	12,5	52
1	400°C	1306	7,5	36
2	400°C	1287	10,0	52
3	400°C	1278	10,0	52
4	400°C	1268	10,0	53
5	400°C	1313	10,0	52

Preizkušalec	Temper. popušč.	Rm N/mm ²	A ₁ %	Z %
1	350°C	1394	11,0	50
2	350°C	1364	12,0	55
3	350°C	1364	10,0	51
4	350°C	1339	9,0	51
5	350°C	1383	10,0	51
1	sol 295-310°C	1566	11,5	36
2	sol 295-310°C	1489	11,0	49
3	sol 295-310°C	1080	12,0	52
4	sol 295-310°C	1448	11,0	40
5	sol 295-310°C	1513	11,5	47
1	direktno kaljeno	1754	9,0	36
2	direktno kaljeno	1730	10,5	36
3	direktno kaljeno	1700	4,0	7
4	direktno kaljeno	1641	10,0	34
5	direktno kaljeno	1790	10,2	37

Iz palic smo izdelali verige po DIN 222252 $\varnothing 26 \times 92 \text{ mm}$ v kvaliteti D po ISO 610. Verižni konci so bili varjeni običajno na MIEBACH-ovem stroju GSKK 24. Verige so bile kaljene v vodi pri 880°C, v uri popuščene pri 430°C in gašene v vodi.

Pri preizkušanju členov je prihajalo do lomov v osnovnem materialu pri obremenitvah od 98 do 108 ton, predpisana obremenitev pa je 106 ton. Pri preizkusni obremenitvi 86 ton so bili raztezki 1,6-1,8%, predpisan pa je raztezek 1,6%, kar pomeni, da so verige "premeheke".

3. Še enkrat smo delno popravili analizo, kolikor nam dovoljuje varjenje in izdelali dve novi sarži. Boljšo smo izbrali za preizkus, imela je naslednjo kemično analizo:

Sarža 75677

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Mo	N
0,258	0,19	1,23	0,014	0,015	0,050	0,56	0,98	0,034	0,53	0,0092

Mehanske lastnosti v valjanem, kaljenem, poboljšanim stanju:

Stanje	Re N/mm ²	Rm N/mm ²	A ₁ %	Z %
Valjano	730-756	920-950	15,1-15,9	52,4-59,1
Kaljano	1380-1450	1660-1740	11,2-13,0	46,5-49,0
Popuščeno 350°C	1200-1270	1320-1400	12,4-13,5	59,0-61,0

Posebej smo preizkusili jeklo in tudi gotove verige po popuščanju pri 350°C. Meritve trdot po preseku kažejo na dokaj dobro prekaljivost in na zadovoljivo trdoto.

Popuščanje:

300°C	41,5; 43;	43;	42;	43,5;	44;	43;	43,5 HRc
350°C	41,0; 42;	42,0;	42;	43;	43;	43;	42,5 HRc
400°C	40;	40;	40,5;	41;	40;	40,5;	41 HRc

Gotove verige so dosegle 110-112 ton pri zrušilni trdnosti, kar pomeni, da smo dosegli določeno rezervo.

Na osnovi preiskav smo se z Železarno v TRINEC-u dogovorili za naslednjo analizo:

C	Si	Mn	P + S	Cu _{max}	Cr	Ni	Al	Mo
0,23	0,15	1,3	0,020 0,020		0,45	0,9	0,025	0,55
0,26	0,25	1,5	< 0,035	0,20	0,60	1,1	0,050	0,65

Zrno po ASTM 8-9.

Za verigo $\varnothing 26$ je možno uporabiti valjane palice:

- $\varnothing 26,5 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$, brez površinskih napak, že pa te tolerance ni mogoče doseči, uporabimo varianto z vlečenjem,
- $\varnothing 28 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$ valjano jeklo, vlečenje palic v hladnem na $\varnothing 26,5 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$.

Posebno moramo paziti na upogibanje, ki je izvedeno v vročem stanju, da ne pride do zmanjšanih presekov in do oslavitve členov.

Zaključek

Na osnovi preiskav smo ugotovili:

– jeklu lahko zvišamo trdnost pri temperaturi popuščenja 300-420°C z večjim dodatkom Mo,

- možna je korektura kemične sestave z V in Ti,
- poudariti moramo, da se s povečanjem C_{eq} z dodatnim legiranjem in z zviševanjem količine ogljika, povečuje nevarnost nastanka kalilnih razpok v toplotno vplivani coni,
- temperature peči morajo biti v čim ožjih tolerancah, s hitrostjo ohlajanja moramo doseči dobro prekalitev,
- povečanje dimenzij (debeline) verig pomeni, da rudarska industrija v zahodni Evropi posega po debelejših verigah z nekoliko nižjo trdnostjo in boljšo žilavostjo.

Uporabnost metalurških žlinder v gradbeništvu

Application of Metallurgical Slags to Civil Engineering

Mladenovič A.¹, N. Vižintin, ZRMK Ljubljana

Pregled preiskav metalurških žlinder, ki jih je Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij Ljubljana v sodelovanju z železarnami opravil v zadnjih dvajsetih letih. Namen preiskav je bil definirati uporabnost žlinder v gradbeništvu in odkriti morebitne pasti, ki jih takšna uporaba lahko prinaša. Pričakujemo, da bomo z nadaljnjimi sistematskimi analizami trdnih metalurških odpadkov in ob nadzorovani uporabi, uspešno nadomestili del naravnih surovin in zmanjšali ekološke probleme, ki se pojavljajo na deponijah.

Ključne besede: žlindre, sekundarne surovine, odpadki, lastnosti, uporabnost v gradbeništvu

This work shows the investigations of slags during last twenty years for the purpose of potential use in civil engineering. It is expected that solid metallurgical wastes will substitute for a part of natural raw materials successfully and reduce environmental problems arising in connection with disposal sites, under condition they will be systematically analysed and carefully controlled.

Key words: slags, scrap, wastes, properties, application to civil engineering

1.0 Uvod

Obsežne deponije odpadnih produktov ob metalurških centrih in njihov nenadzorovan in običajno neznan vpliv na okolje so postale problem že pred časom. Obenem ugotavljamo, da so viri kvalitetnih naravnih surovin, primernih za uporabo v gradbeništvu, vse bolj omejeni in vse dražji. Spremljali smo tudi obetajoče poizkuse v nekaterih razvitih državah, da bi odkrili možnost uporabe umetnih odpadnih produktov, zlasti žlinder, na različnih področjih v gradbeništvu. Kot povzetek omenjenih trendov je Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij Ljubljana v sodelovanju z železarnami v zadnjih dvajsetih letih preiskal večino naših žlinder po metodah, ki so s stališča uporabe v gradbeništvu uveljavljene v svetu (beton, asfalt, tampon).

2.0 Preiskave žlinder

2.1 Vrste žlinder

Preiskovali smo žlindre, ki nastajajo pri proizvodnji jekla in pri proizvodnji ferokroma. Pri proizvodnji jekla se je s postopkom pridobivanja (Siemens-Martinov, elektro) in z zahtevo po kakovosti jekla nekoliko spreminjala tudi sestava žlinder. Tako smo zasledili različne tipe jeklarskih žlinder ter variacije v sestavi in lastnostih znotraj teh tipov. Pri proizvodnji ferokroma nastajata, glede na postopek pridobivanja, žlindri carbure in suraffine.

2.2 Lastnosti žlinder

Pogoji nastanka žlindre nas nekoliko spominjajo na nastajanje eruptivnih magmatskih kamnin, ki v gradbeništvu veljajo za najkvalitetnejši surovinski material za predelavo v agregat.

Struktura žlinder, kot rezultat počasnega ohlajanja na deponiji, je pogosto identična porfirski strukturi eruptivnih kamnin. Določene sorodnosti najdemo tudi s primerjavo kemijske in mineralne sestave.

Žlindre so večinoma trde, trdne, zelo žilave in dobro kristalizirane. Manjši del žlinder nastaja v obliki prahu. Slaba lastnost žlinder, ki onemogoča neomejeno in brezskrbno uporabo v gradbeništvu, pa je vsebnost nestabilnih komponent, ki so v minimalni količini prisotne skoraj v vsakem tipu žlindre.

Uporabnost posameznih vrst žlinder smo opredelili na podlagi kemijske in mineraloške analize, mehanske fizikalnih lastnosti, vsebnosti radionuklidov in izluževanja v vodi.

2.1 Kemijska analiza žlinder

Kemijska analiza kaže na bazičen značaj jeklarskih žlinder in žlindre ferokrom suraffine, s kalcijevim oksidom kot prevladujočo komponento. Žlindra ferokrom carbure je kislja, prevladujeta aluminijev in magnezijev oksid.

2.2.2 Mineraloška analiza žlinder

Mineralna sestava, kot funkcija kemijske sestave, je pri posameznih vrstah žlinder razmeroma stalna. Razlikujejo se le po količinski zastopanosti mineralov. Pri trdnih jeklarskih žlin-

¹ Ana Mladenovič, dipl. inž. geol.
ZRMK - Zavod za gradbeništvo
Dimičeva 12, 61000 Ljubljana

drah prevladujejo dikalcijev silikat (Ca_2SiO_3), dikalcijev ferit ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$), monticellit (CaMgSiO_3), merwinit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), gelenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) in wüstit (FeO). Uprašene jeklarske žlindre so iz shanonita ($\gamma\text{Ca}_2\text{SiO}_3$), mayonita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_7$) in periklaza (MgO).

V ferokromovih žlindrah so glavni minerali forsterit (Mg_2SiO_4), spinel (MgAl_2O_4), wolastonit (BCaSiO_3) in enstatit (MgSiO_3).

Tabela 1:

Lastnosti	Enota	Jeckarska žindra		Ferokrom žindra		Kamnina	
		Trdna	Uprašena	Carbure	Suraffine	Andezit	Diabaz
Prostorninska masa brez por in votlin	kg/m^3	3170-3600	-	3186	-	2873	2943
Prostor.masa	kg/m^3	-	-	3084	-	2847	2883
Vprijanje vode	%	0,3-0,8	-	0,26	-	0,58	0,50
Odpornost na zmrzovanje (25 ciklov)	%	0,5-1,0	-	0,0	-	0,0	0,0
Tlačna trdnost	Mpa	210-308	-	332	-	182	172
Obraba pri brušenju	$\text{cm}^3/50\text{cm}^2$	9,5-15	-	9,8	-	9,7	9,9

2.2.4 Vsebnost radionuklidov

Rezultati so prikazani v tabeli 2

Tabela 2:

Vrsta žindre	Vsebnost radionuklidov (Bq/kg)			
	Ra 226	Th 232	K 40	Skupaj
Jeckarska žindra-uprašena	22	10	20	52
Ferokromova žindra				
- carbure	40	50	50	140
- suraffine	28	48	100	176
Opečni zidak	50	50	500	600
Max. dopustna meja za gradbeni material za visoke gradnje	400	300	5000	4000

Primerjava žlindre z običajnimi gradbenimi elementi (opečni zidak) ter z največjimi dopustnimi vrednostmi za gradbene materiale za visoke gradnje pokaže, da je radioaktivnost žlindre daleč pod dovoljeno mejo in da je celo nižja kot pri opečnih zidakih.

2.2.5 Izluževanje v vodi

Preiskani so bili migrati težkih kovin v vodnih izlužkih. Pri večini žlindre so ti v območju dovoljenih vrednosti. Previdnost je potrebna pri žlindri ferokrom suraffine tako pri uporabi, kakor tudi pri odlaganju na deponijo. Omenjena žindra ima prevelike vsebnosti kroma in previsok pH izlužek. Zato bi bilo potrebno zagotoviti tesneno deponijo in zbiranje odpadnih voda.

3.0 Možnost uporabe žlindre v gradbeništvu in dosedanje izkušnje

Primerjava lastnosti žlindre s kakovostnimi kriteriji, ki veljajo v gradbeništvu za naravne materiale pokaže:

- mehansko fizikalne lastnosti trdnih žlindre so primerljive in včasih celo boljše kot pri naravnih eruptivnih kamninah,
- metastabilne komponente so prisotne skoraj vedno v različnih količinah, kar zahteva poostreno kontrolo, v nekaterih primerih pa je uporaba celo omejena.

Rezultat opisanih, nekoliko nasprotujočih dejavnikov je, da na današnji stopnji preiskavanosti, trdne jeckarske žlindre in ferokromovo žlindro carbure lahko klasificiramo kot ustrezen surovinski material za pripravo agregata za bitumenizirane plasti voziščnih konstrukcij za vse vrste prometnih obremenitev.

Žindra carbure je preiskana in primerna tudi za predelavo v agregat za obrabne asfaltne plasti, kar v praksi dokazujejo poskusna polja.

Vsebnost metastabilnih komponent (BC_2S , prosto apno, periklaz), ki so s svojimi reakcijami lahko vzrok za volumske spremembe v gradbenem telesu, je močno spremenljiva.

2.2.3 Mehansko fizikalne lastnosti žlindre

V tabeli 1 so zbrani rezultati za žlindre, ki so najprimernejše za predelavo v agregate za potrebe gradbeništvu v primerjavi z naravnimi eruptivnimi kamninami.

Podobne podatke objavljajo tudi v svetu, saj je znano, da npr. na Japonskem jeckarsko žlindro za te namene uporabljajo že od leta 1973. Velja mnenje, da je morebitnim nestabilnim mineralom transformacija preprečena z bitumenizacijo v postopku priprave asfaltne zmesi.

Uporaba v nevezanih plasteh (tampon, nasip) je omejena na žlindre z malo ali brez metastabilnih komponent. Izbiranje takšne žlindre zahteva večji obseg preiskav. Učinkovita in cenovna metoda, s katero bi stabilizirali žlindro še pred uporabo, zaenkrat še ni znana.

Opravljeni so bile tudi preiskave nekaterih vrst žlindre glede uporabnosti za betonski agregat. Žindra ferokrom carbure ustreza za pripravo vseh vrst betonskih mešanic. Jeckarske žlindre niso bile preiskane v takšnem obsegu, da bi lahko nedvoumno opredelili uporabnost za beton.

Preiskave glede uporabnosti bazičnih žlindre kot dodatek pri proizvodnji cementa in nekatera druga področja uporabe so šele na začetku.

4.0 Primeri obnašanja vgrajene žlindre

Siemens Martinove in elektro jeckarske žlindre so med leti 1970 in 1990 veliko uporabljala nekatera gradbena podjetja kot nasipni in tamponski material. Nizka cena in odlična možnost komprimacije sta bila pomembna kriterija, ki sta vzpodbujala uporabo omenjenih žlindre. Konec devetdesetih let so nadaljno uporabo ustavila poročila o poškodbah na objektih, pod katere je



Slika 1: Zrno žlindre razpokano zaradi povečanja volumna zm dikalcijevega silikata pri prehodu iz β v γ obliko

Figure 1: Cracked grain of slag caused by volume increase of dicalcium silicate grains between transformation from β into γ modification.

bila vgrajena žindra. Poškodbe so se pojavile predvsem na pritličnih objektih, pod katerimi so bila naravna slabša tla odstranjena in nadomeščena z žindro, ali pa je bila žindra vgrajena med pasovne temelje, oziroma temeljne zidove. Nabrekanje žindre je povzročilo razpoke na stenah, razpiranje stikov med tlakom in stenami ter deformacije na tlakih. Na **sliki 1** prikazujemo zrno žindre, razpokano zaradi povečanja volumna zrn dikalcijevega silikata pri prehodu iz β v γ obliko, na **sliki 2** pa detajle na poškodovanem objektu.



Slika 2: Detajl na poškodovanem objektu
Figure 2: Detail on damaged construction

5.0 Sklepi

Glede na opravljene raziskave žlinder menimo, da ta material lahko uporabljamo v gradbeništvu ob ustrezni kontroli kvalitete, s posebnim poudarkom na metastabilnih komponentah, ki kasneje lahko povzročijo poškodbe na objektih. Uporaba

žlindre kot kvalitetne surovine je pogojena tudi s selektivnim odlaganjem na urejenih, dostopnih deponijah. Obseg kontrolnih preiskav in večja skrb železarn pri deponiranju običajno pomeni višjo ceno žindre v primeri z naravnimi materiali.

Gledano dolgoročno, s stališča ekologije in ohranjanja naravnih surovin, bi bilo smotno narediti vse, da zmanjšamo deponije ob metalurških centrih.

6.0 Literatura

- ¹ A. Grimšičar: Preiskave in uporaba jeseniške žindre v gradbeništvu, Informacije Zavoda za raziskavo materiala in konstrukcij Ljubljana št. 221, 222, 223 in 224, *priloga Gradbenega vestnika*, Ljubljana 1980
- ² V. Očepek: Poročilo o osnovnih preiskavah jeklarske elektrožindre Železarne Ravne za uporabnost v gradbeništvu, Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij Ljubljana, 1983
- ³ V. Očepek: Orientacijske preiskave vzorca jeklarske žindre iz elektroobločnih peči Železarne Štore z ozirom na uporabnost v gradbeništvu, Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij Ljubljana, Ljubljana 1983
- ⁴ M. Zajc Pogorelnik: Uporaba žindre iz elektroobločnih peči kot agregat za betone, diplomsko delo, Univerza v Mariboru, Tehniška fakulteta, Maribor 1987
- ⁵ B. Zatler Zupančič, V. Očepek, I. Tomše, D. Dimic: Poročilo o raziskavi žindre, ki nastane pri karbotermični proizvodnji ferokroma - ocena uporabnosti za agregate, Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij Ljubljana, Ljubljana 1988
- ⁶ B. Zatler Zupančič, A. Mladenovič: Sekundarne surovine - možnost uporabe metalurških žlinder v gradbeništvu, Zavod za raziskavo materiala in konstrukcij Ljubljana, Ljubljana 1989
- ⁷ N. Vižintin s sodelavci: Žindra FeCr carbure - agregat v gradbeništvu za proizvodnjo betona in asfalta, Raziskovalna naloga MZT, Ljubljana, 1994
- ⁸ Pravilnik o največjih mejah radioaktivne kontaminacije človekovega okolja in o dekontaminaciji (*Uradni list SFRJ št. 8/1987 in št. 27/1990*)

Ekstrakcija huminskih kislin iz talnih vzorcev ter uporaba pri čiščenju industrijskih odpadnih voda

Extraction of Humic Acids from Soils and their Use in the Industrial Waste Water Treatment

Petač H¹, Inštitut za rudarstvo, geotehnologijo in okolje, Ljubljana

Ekstrakcijo huminskih kislin iz izbranih talnih vzorcev smo izvedli po postopku "INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY". Določili smo maso huminskih kislin v izbranih talnih vzorcih ter na osnovi sorpcijskih lastnosti posameznega talnega vzorca tudi njegovo uporabnost pri tvorbi umetnega močvirja.

Ključne besede: ekstrakcija huminskih kislin, sorpcija kovinskih ionov na talnih vzorcih

Extraction of humic acids from different types of soil have been made by procedure of "INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY". In the soils treated the mass of humic acids was determined. On the results of sorption properties of particular soils the optimal construction of artificial swampland was chosen.

Key words: extraction of humic acids, sorption of heavy metal ions on the soil samples

Uvod

Pri tehnoloških procesih predelave in obdelave kovin se uporabljajo tudi različna organska topila in emulzije. Odpadne vode iz takšne industrije so onesnažene predvsem s težkimi kovinskimi ioni, ki pa sodijo med toksične zvrsti. Eden možnih načinov čiščenja takšnih voda je tudi tvorba umetnih močvirij¹. V le teh se vode iz omenjenih tehnoloških procesov očistijo težkih kovin do takšne mere, da jih je možno spustiti v vodotoke.

Slika 1 prikazuje shemo umetnega močvirja.

V procesih čiščenja imajo poleg anaerobnih bakterij, močvirskih rastlin, apneneca, ki ga uporabljajo predvsem kot nevtralizacijsko sredstvo, zelo pomembno vlogo tudi šote. Njihova vloga je pomembna predvsem zaradi vsebnosti huminskih substanc, ki jih sestavljajo fulvinske kisline, huminske kisline ter humin. Huminske substance so znane kot močan naravni ligand, ki je sposoben vezati kovinske ione v kompleks.

V laboratoriju so bile izdelane preliminarne študije vezave huminske kisline z bakrovimi, kadmijevimi, svinčevimi ter cinkovimi ioni. Nastanek kompleksov med omenjenimi ioni in huminsko kislino smo potrdili z različnimi metodami: nekaterimi elektrokemijskimi (DPP in TASTNO polarografijo), spektroskopskimi (UV-VIS in IR spektrofotometrijo) ter ionsko izmenjevalno kromatografijo².

V članku bi radi predstavili razliko v vsebnosti huminskih substanc kot možnih adsorbentov v travnatem in gozdnem vzorcu, da bi izbrali najugodnejši vzorec pri tvorbi umetnega močvirja.

V zadnjem času postaja vse bolj pomembno, kako vplivajo kovinski ioni na okolje ter na biološke sisteme v njem, kajti znani so številni škodljivi vplivi prevelikih koncentracij kovin na organizme.

Običajno se v naravnih vodah nahajajo ioni alkalijskih in zemljoalkalijskih kovin. V industrijskih odpadnih vodah pa so poleg teh tudi ioni težkih kovin, ki v povišanih koncentracijah negativno vplivajo na razvoj in življenje organizmov. Iz toksikoloških študij je razvidno, da sodijo kovinski ioni med pomembnejše toksične snovi v naravnem okolju^{3,4}. Njihovo toksičnost lahko zmanjšamo tako, da vežemo kovinske ione v kompleks in s tem zmanjšamo njihov vpliv na okolje. Kompleksi, ki nastanejo med kovinskimi ioni in anorganskimi ligandi so navadno neobstojni, medtem ko organski ligandi tvorijo obstojnejše komplekse. Mednje sodijo tudi huminske substance⁵.

V literaturi se nahajajo nekateri podatki o pomenu interakcij med kovinskimi ioni in huminskimi substancami, vendar je zaradi specifičnosti v kemijski zgradbi tako huminskih kot tudi fulvinskih kislin (nanje vpliva tako podnebje kot tudi vegetacija, pH vrednost tal ali vode v kateri se le te nahajajo) to področje še precej odprto in neraziskano⁶.

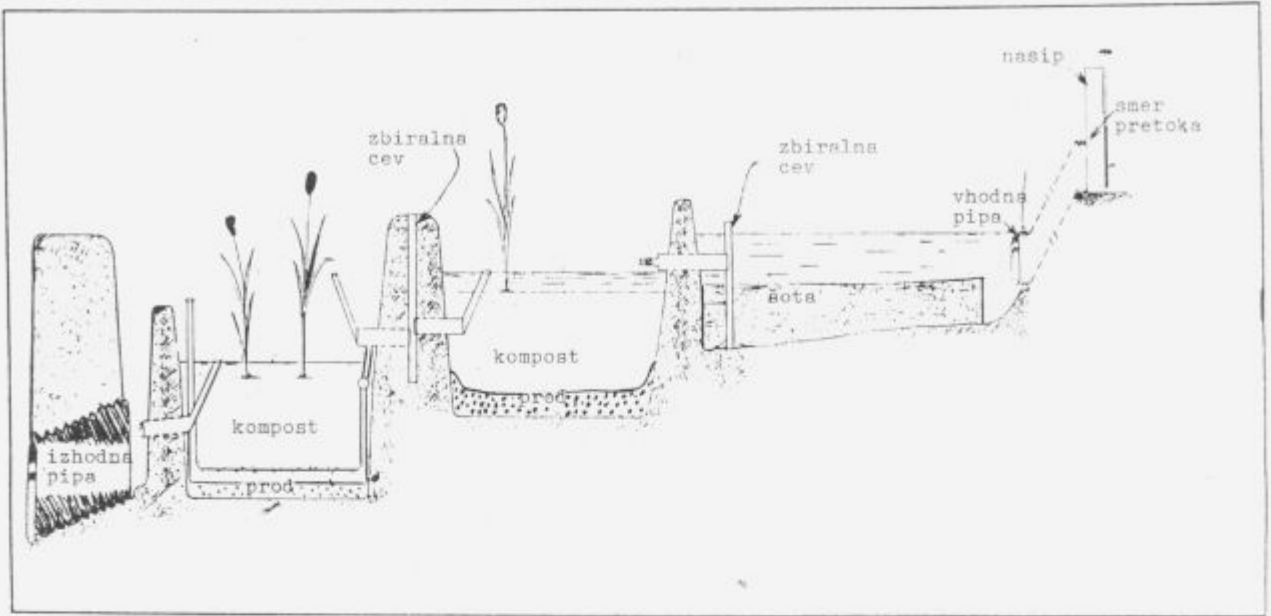
Eksploimentalni del

Ekstrakcija huminskih kislin iz zemlje

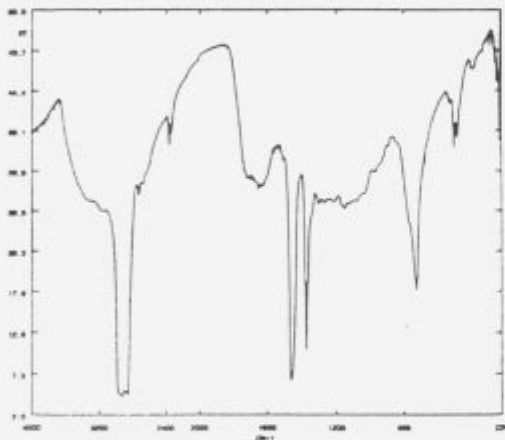
Na osnovi podatkov iz literature smo se odločili za izolacijo huminskih kislin iz dveh različnih tipov talnih vzorcev. To sta bila:

– barjanska črnica (talni vzorec, odvzet pri Črni vasi, površinska plast 0-15 cm)

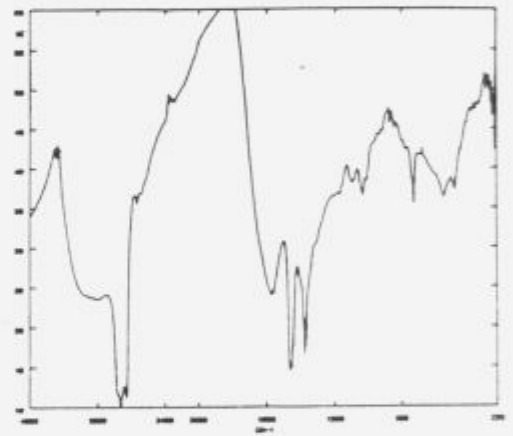
¹mag. Helena PETAČ
Inštitut za rudarstvo, geotehnologijo in okolje
Slovenčeva 93, 61000 Ljubljana



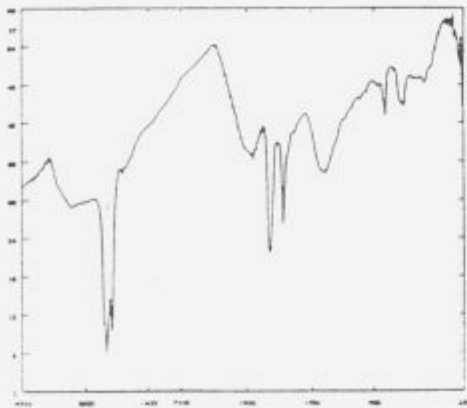
Slika 1: Shema umetnega močvirja
Figure 1: Model of the artificial swampland



a) spekter huminske kisline ekstrahirane iz gozdne zemlje

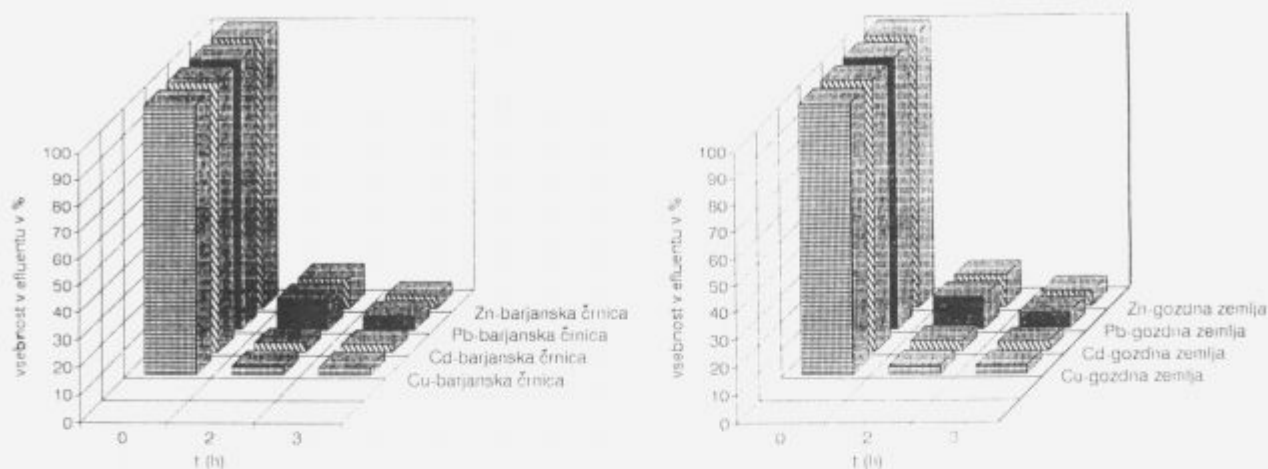


b) spekter huminske kisline ekstrahirane iz barjanske črnice



c) spekter preparata huminske kisline (Aldrich)

Slika 2: Prikaz FTIR spektrov izbranih vzorcev
Figure 2: FTIR specters for samples



Slika 3: Prikaz sorpcijskih lastnosti izbranih talnih vzorcev
Figure 3: Sorption properties on different type of soils

– vzorec organske preprelnine na rjavi gozdni podlagi (talni vzorec, odvzet v gozdu pod Rožnikom, površinska plast 0-15 cm).

Za ekstrakcijo HA iz obeh izbranih talnih vzorcev smo uporabili metodo "International Humic Substances Society".

Za oba dobljena kristalinična vzorca smo posneli Fourier-Transform Infrared (FTIR) spektre in jih primerjali s FTIR spektrom Aldrichovega preparata huminske kisline. Odločili smo se tudi za praktičen preizkus sorpcije kovinskih ionov iz sintetično pripravljenih vodnih raztopin na dveh različnih talnih vzorcih. Po literarnih podatkih naj bi gozdni talni vzorci vsebovali manjše množine huminskih substanc kot travnati talni vzorci⁸.

Študij sorpcije kovinskih ionov

Pri tem študiju smo uporabili kolone dolžine 15 cm s premerom 1 cm. Vsako kolono smo napolnili z 10 g suhega talnega vzorca, presejanega na 2 mm sito in nadalje omočenega z 2 x destilirano vodo.

Skozi kolone smo spuščali sintetično pripravljene raztopine kovinskih ionov ter določevali vsebnosti kovinskih ionov v efluentih.

Rezultati in diskusija

Po liofilizaciji dobljenim kristaliničnim preparatom HA iz izbranih talnih vzorcev ter Aldrichovemu preparatu HA smo posneli infra rdeče spektre.

Iz posnetih spektrov je bilo razvidno, da je vsebnost karbonskih skupin (ki naj bi bile odločilne za nastanek kompleksov med kovinskimi ioni in huminsko kislino) v gozdnem vzorcu nekoliko manjša kot pa pri vzorcu barjanske črnice.

Nihanja značilna za COO⁻ skupino so naslednja:

- območje 1680 (cm⁻¹): v tem območju se nahajajo asimetrična nihanja COO⁻ skupine
- območje 1380 (cm⁻¹): tu se nahajajo simetrična nihanja COO⁻ skupine (v to območje spadajo tudi CH deformacije, CO nihanja ter nihanja fenolnih skupin)

Pri ekstrakciji huminskih kislin (HA) iz talnih vzorcev pa smo dobili vrednosti, ki so prikazane v tabeli 1.

Tabela 1: Prikaz vsebnosti huminskih kislin v izbranih vzorcih zemlje:
– barjanska črnica - travnati vzorec
– organska preprelnina na rjavi gozdni podlagi - gozdni vzorec

	gozdni talni vzorec (organska preprelnina- vzet pod Rožnikom)	travnati talni vzorec (barjanska črnica- vzeta pri Črni vasi)
odtehta (g)	200	200
% HA v vzorcu	1,75	1,05

Iz tabele je razvidno, da je vsebnost huminske kisline nekoliko večja pri gozdnem vzorcu. Domnevamo, da zaradi vzete površinske plasti, v kateri so tudi ostanke listja, iglic ter suhe trave.

Kot zadnje pa so bile preizkušene tudi sorpcijske lastnosti izbranih talnih vzorcev na 4-ih sintetično pripravljenih vodah (s povišano koncentracijo Cu, Cd, Pb in Zn ionov).

Dobljeni rezultati sorpcije kovinskih ionov na izbranih talnih vzorcih so prikazani na sliki 3.

Glede na določeno vsebnost HA v gozdnem in travnatem vzorcu je bilo pričakovati, da bo vezava kovinskih ionov pri gozdnem vzorcu nekoliko večja kot pri travnatem vzorcu. Rezultati dobljeni pri sorpcijskih poskusih potrjujejo naša pričakovanja.

Zaključek

Iz opravljenih poskusov je razvidno, da izbrana talna vzorca zemlje vežeta kovinske ione iz sintetično pripravljenih vodnih raztopin. Vendar je pri tem potrebno upoštevati dejstvo, da talna vzorca poleg huminske kisline vsebujeta tudi fulvinske kisline ter druge organske materije (skupno od 15 - 77 %), ki so prav tako sposobne sorpcije kovinskih ionov.

Iz prikaza sorpcijskih lastnosti je razvidno, da bi bil pri tvorbi umetnega močvirja boljši gozdni talni vzorec, katerega sorpcijske lastnosti so boljše v primerjavi s travnatim talnim vzorcem.

Literatura

- ¹ R. S. Hedin, R. W. Narin, R. L. Kleinmann, D. Hyman, Passive treatment of coal mine drainage. Course Notes for Pennsylvania DER Workshop, Ebensburg, Jan. 15, 1992
- ² H. Petač, Magistrsko delo, Ljubljana 1994, 30
- ³ A. Siegel, Organic compounds in aquatic environment, Marcel Dekker, New York, 1971, 265
- ⁴ F. M. Florence, G. M. E. Batley, *Talanta*, 24, 1977, 151
- ⁵ J. B. Green, S. E. Manahan, *Anal. Chem.*, 51, 1979, 1126
- ⁶ D. R. Turner, M. S. Varney, M. Whitfield, R. T. Montoura, J. P. Riley, *Geochem. Cosmochem. Acta*, 50, 1985, 289
- ⁷ R. L. Wershaw, D. J. Pinckney, E. C. Laguno, V. Vicente-Beckett, *Anal. Chim. Acta*, 232, 1990, 31
- ⁸ G. R. Aiken, D. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy, Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, John Wiley & Sons, New York, 1985

Pasivni postopki čiščenja metalurških izcednih voda - preliminarni testi

Passive Treatment of Metallurgical Drainage - Preliminary Work

Obal M.,¹ S. Rozman, Inštitut za rudarstvo, geotehnologijo in okolje, Ljubljana
A. Osojnik, IMT, Ljubljana
M. Kolenc, Montana, Žalec

Podani so rezultati preliminarnih testov alternativnega (pasivnega) načina obdelave simuliranih metalurških izcednih voda, kot zadnje faze pri reševanju problematike odpadnih trdnih produktov metalurgije. Izbrana kombinacija na laboratorijski modelni napravi medsebojno povezanih faz (izločanje olj, nevtralizacija, sedimentacija, sorpcija kovin), zagotavlja dovolj visoko hitrost izločanja toksičnih komponent v odvisnosti od vhodne kontaminacije in hidrodinamičnih pogojev. Vsebnosti mineralnih olj in kovin (razen Al pri maksimalno izbranem pretoku) so pod MDK.

Ključne besede: pasivno čiščenje, metalurške izcedne vode, vermikulit, klinoptilolit, apnenec

The paper presents results of preliminary work of passive treatment of simulated metallurgical drainage. It could be considered the water treatment would be the last stage in the solution of metallurgical solid waste products. The chosen combination of phases (sorption of mineral oils, neutralisation, sedimentation, sorption of metal ions) on the laboratory pattern apparatus affirms high enough rate removal of the process. Contents of oils and metal ions (except Al at max. flow) are below the MAC.

Key words: passive treatment, metallurgical drainage, vermiculite, clinoptilolite, limestone

1. Uvod

"Odpadni" produkti metalurške industrije, ki so nastajali v preteklosti, so se odlagali največkrat na haldah in deponijah v okolici železarn. Delno je bilo to odlaganje povezano z nepoznavanjem reševanja problematike reciklaže, delno tudi zaradi ekonomske nezainteresiranosti same industrije.

Nesanirana odlagališča, ki so po svoji sestavi zelo heterogena, predstavljajo potencialno ekološko nevarnost, saj vsebujejo poleg težkih in barvnih kovin, tudi večje količine različnih odpadnih materialov. V nekaterih od teh je prisotna znatna količina različnih anorganskih in organskih kemikalij, uporabljenih v procesih proizvodnje in obdelave jekel. Pod vplivom atmosferskih padavin ter kisika iz zraka, organske in anorganske snovi razpadajo, tvorijo se strupeni stranski produkti razgradnje. Padavine, pri pronicanju skozi nasute sloje odlagališč, spirajo in odnašajo s seboj nastale toksične komponente razpada. Nevarnost kontaminacije ne le površinskih voda, temveč tudi

podtalnice, obstaja tako še desetletja po prenehanju odlaganja odpadnih materialov.

Reševanje problematike, ki je zaradi geografske lokacije slovenskih železarn pogojena tudi z vse večjim pomanjkanjem prostora za ureditev novih odlagališč, je mogoče izvesti le v več fazah. V prvi fazi naj bi s separacijskimi metodami ločevanja trdnih odpadkov pridobili čim večjo količino, za potrebe metalurgije uporabnih sekundarnih surovin. Za dobljene produkte, ki po svojih karakteristikah ne ustrezajo zahtevam metalurgije, je potrebno poiskati uporabnike v drugih industrijskih panogah. Le za ugotovljene neuporabne ostanke, ki bodo glede na prvotno maso količinsko zmanjšani, bo potrebno določiti in urediti primerno mesto odlaganja. Nastale izcedne vode bomo morali kontrolirano zbirati in očistiti pred izpustom v centralno čistilno napravo ali odvodnik¹.

2. Tehnologija saniranja izcednih voda metalurgije - alternativni postopki

V Evropi že uveljavljena, za Slovenijo v bližnji prihodnosti nujno potrebna strožja zakonodaja na področju ekologije, bo od

¹mag. Marjana OBAL, dipl. inž. kem. tehn.
Inštitut za rudarstvo, geotehnologijo in okolje
Slovenčeva 93, 61000 Ljubljana

industrijskih in komunalnih onesnaževalcev zahtevala veliko bolj pazljivo ravnanje s trdnimi odpadnimi produkti in odpadnimi vodami ter plini.

Pri čiščenju izcednih voda aktivnih in tudi že opušenih, po sestavi izrazito heterogenih metalurških hald, lahko klasične fizikalno - kemijske postopke zamenjamo z uvedbo cenejših alternativnih - pasivnih postopkov. Ti običajno vključujejo tri med seboj kontinuirno povezane faze:

I. faza: Zbiranju izcednih voda iz celotnega področja deponiranih materialov sledijo procesi izločenja prisotnih mineralnih olj in ostankov emulzij ter procesi obarjanja železa in ostalih prisotnih kovin v izcedni vodi.

Prisotne organske komponente je mogoče uspešno izločiti z naravnimi materiali (vermikuliti, bentoniti, itd.). Njihova plastnata struktura omogoča pri pronicanju zaoljene izcedne vode skozi nasuti sloj penetracijo oljne faze med lističe mineralnih zm.

Doseganje optimalnega pH-ja izcedne vode za prehod železa in ostalih prisotnih kovin iz topne v netopno obliko, je namesto z dodatkom alkalij (NaOH, CaO, itd.) mogoče doseči s pretakanjem skozi sloj apnenca. V sedimentacijski coni se nato iz izcedne vode, ob dodatku flokulantov izločijo suspendirane snovi in nastala oborina kovin pred vstopom v drugo fazo - faza pasivne obdelave.

II. faza: Po tej fazi je proces dobil ime. V prvi fazi delno razbremenjena voda, se pretaka skozi zgrajeno močvirje. Dno celice sestavljajo sloji kompaktne glin (npr. bentonit debeline 10 - 30 cm), drobljeni apnenec (5 - 15 cm) in kompost (30 - 45 cm).

Globina vode v celici - zgrajenem močvirju je odvisna od kontaminacije vhodne vode, njene količine in klimatskih razmer. Plitva voda (do 15 cm) zaradi visoke vsebnosti kisika izboljša oksidacijske pogoje, posledica so dopustne višje pretočne hitrosti. V področjih s hladnejšo klimo obstaja nevarnost zmrzovanja plitve vode v zimskih obdobjih.

Globoke celice (20 - 60cm) imajo daljšo življenjsko dobo in večjo kapaciteto zadrževanja, vendar zmanjšano vegetacijo. Idealna celica zgrajenega močvirja naj bi za čim večjo učinkovitost razgradnje toksičnih komponent vključevala tako plitve kot globoke cone.

III. faza: V končni fazi pasivnega načina čiščenja se z vodenim pretakanjem izcedne vode skozi sloje naravnih sorbentov izloči vsebnost kovinskih ionov do sledov, oziroma do MDK.

Pri tem načinu reševanja možne polucije površinskih voda in podtalnice s kontaminiranimi izcednimi vodami, je potrebno nameniti pozornost predvsem načrtovanju dimenzije sistema inženirskega močvirja in njegovi hidravlični prevodnosti. Tak alternativni način čiščenja se lahko pojmuje kot samostojni ekosistem, ki se je sposoben sam vzdrževati ter izločati iz tekoče faze - odpadne izcedne vode prisotne oljne komponente, kovinske ione, različne anione (sulfate, nitrata, itd.), ob sočasni nevtralizaciji kislosti oziroma bazičnosti. Osnovno pravilo, ki velja za uvedbo procesa pasivnega čiščenja, oziroma za konstrukcijo močvirja je: čim večje - tem bolje^{2,3}.

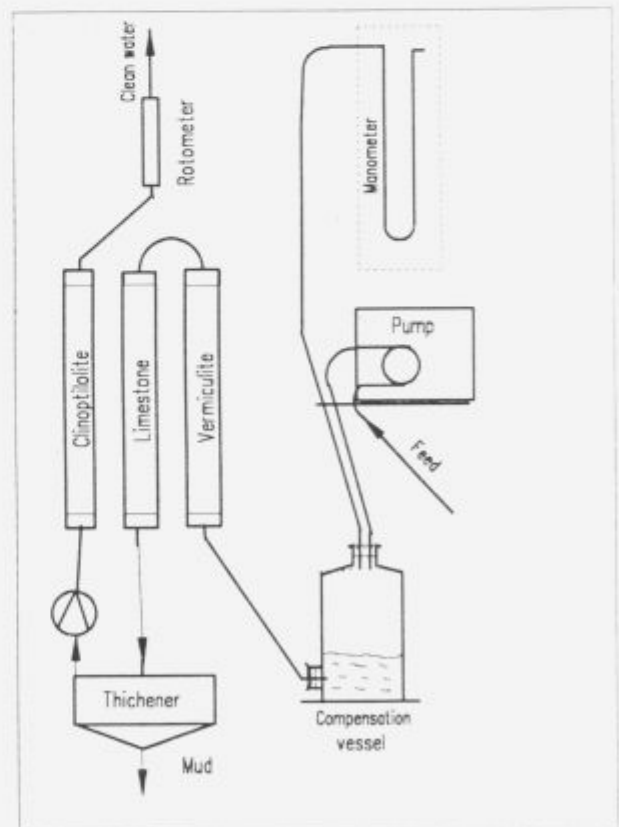
3. Nadaljevanje raziskav it leta 1993

Rezultati v letu 1993 opravljenih raziskav nevtralizacije z apnencem ter sorpcije v metalurških izcednih vodah najpogostejših kovinskih ionov z naravnimi sorbenti, so potrdili predpostavko, da je mogoče z alternativnimi postopki očistiti izcedno vodo do zahtevanih normativov za izpust v odvodnik.

V letu 1994 so se raziskave nadaljevale z določanjem optimalnih pogojev izločanja prisotnih mineralnih olj, z razširitvijo območij kontaminiranosti že uporabljenih (železo, svinec, baker, cink) in dodatno izbranih (aluminij, nikelj) kovinskih ionov. Kot sredstvo za izločanje olj iz tekoče faze je bil izbran vermikulit, v praksi že uspešno uporabljen sorbent oljnih madežev na vodnih in trdnih površinah. V preteklosti opravljenih raziskavah (1991) je bila določena sorpcijska kapaciteta za mineralna olja SOK = 4 kg olja/kg sorbenta². Druga njegova pomembna lastnost, zaradi katere je bil izbran za raziskavo alternativnih postopkov, je njegova hidrofobnost in sposobnost sorpcije kovinskih ionov.

Za laboratorijske poskuse je bila izdelana aparatura (slika 1), ki je omogočala zaporedno kontinuirno vodenje vseh faz pasivnega čiščenja. Na izbranih kontrolnih točkah so bili določani vplivni parametri (pH, prevodnost, vsebnost olj, vsebnost kovin) uspešnosti procesa v odvisnosti od izbranih hidrodinamičnih pogojev (pretok od 2 - 5 m³/h·m²).

Posamezne faze procesa pasivnega čiščenja je mogoče v odvisnosti od tipa izcedne vode povezati med seboj v različnih kombinacijah s ciljem, doseči maksimalno učinkovitost. Pri laboratorijskem delu smo ugotavljali učinkovitost procesa pri izbrani povezavi različnih stopenj procesa: stopnji izločanja olj z razlitanim vermikulitom (st.I) je sledila nevtralizacija z apnencem (st.II), nato sedimentacija eventualno nastale oborine (st.III) in kot zadnja stopnja v procesu še sorpcija s klinoptilolitom (st.IV).



Slika 1: Shema laboratorijske modelne naprave
Figure 1: Schematic of laboratory apparatus

V tabeli 1 so zbrani rezultati meritev (spremembe pH in prevodnosti), kemijskih analiz ter izračun učinkovitosti v odvisnosti od vstopne kontaminacije kovin ter pretokov tekoče faze skozi sistem.

Tabela 1: Rezultati analiz in izračunana učinkovitost procesa

	Pretok m ³ /h·m ²	Vsebnost kovin v mg/l						olje mg/l	pH	Prevodnost mS/cm
		Fe	Al	Ni	Zn	Cu	Pb			
VHOD	2,00	7,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	20,00	4,6	0,031
I. st.		1,51	1,71	0,68	0,70	0,79	0,65	0,10	5,9	0,047
II. st.		0,93	1,35	0,50	0,41	0,36	0,31	0,10	6,9	0,048
III. st.		0,79	1,00	0,46	0,40	0,35	0,30	0,10	7,2	0,054
IV. st.		0,50	0,26	0,10	0,11	0,06	0,03	0,10	8,3	0,091
Učinkovitost (%)		92,86	87,00	95,00	94,50	97,00	98,50	99,50		
VHOD	5,00	7,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	20,00	4,6	0,031
I. st.		3,29	1,78	0,72	0,91	0,86	0,60	0,10	5,7	0,037
II. st.		0,93	1,60	0,63	0,51	0,44	0,40	0,10	6,5	0,038
III. st.		0,81	1,50	0,57	0,45	0,37	0,37	0,10	7,1	0,049
IV. st.		0,64	1,45	0,13	0,22	0,20	0,08	0,10	8,1	0,087
Učinkovitost (%)		90,86	27,50	93,50	89,00	90,00	96,00	99,50		
MDK		2,0	1,00	1,00	1,00	0,50	0,50	10,00	6,5-9,5	◆

Primerjava izračunov za različne sisteme inženirskih močvirij je pokazala, da je učinkovitost, kot odstotek zmanjšanja vsebnosti kovin, slabo merilo ugotavljanja uspešnosti procesa pasivne obdelave izcednih voda. Pri izračunu so upoštevane le vhodne in izhodne koncentracije posameznih komponent. Bolj pravi parameter spremljave uspešnosti procesa, je hitrost izločanja toksičnih komponent, ki poleg spremembe v koncentraciji posamezne toksične komponente, upošteva tudi pretok tekoče faze in velikost sistema. Za izračun hitrosti izločanja so potrebni podatki:

* dnevni vnos količine toksične snovi pri znanem pretoku \varnothing , npr. za Fe:

$$Fe (g \cdot dan^{-1})_{in} = 1,44 \cdot \varnothing (l \cdot min^{-1}) \cdot Fe (mg \cdot l^{-1})_{in} \quad (1)$$

* dnevno izločena količina toksične komponente med dvema točkama je podana kot razlika:

$$Fe (g \cdot dan^{-1})_{izl} = Fe (g \cdot dan^{-1})_{in} - Fe (g \cdot dan^{-1})_{out} \quad (2)$$

* hitrost izločanja komponente Fe je glede na velikost sistema SA podana kot:

$$Fe (g \cdot dan^{-1} \cdot m^{-2})_{izl} = Fe (g \cdot dan^{-1})_{izl} / SA \quad (3)$$

Za izračun hitrosti izločanja posameznih komponent (diagram 1) na laboratorijski modelni napravi je bila upoštevana velikost uporabljenih kolon.

4. Diskusija rezultatov

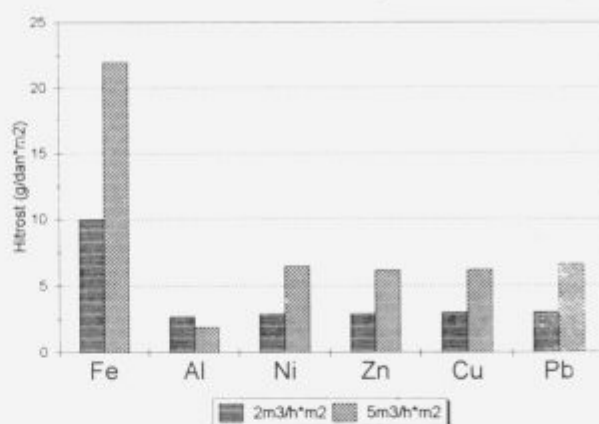
Iz dobljenih rezultatov na laboratorijskem modelu simuliranega pasivnega čiščenja lahko sklepamo:

* z izbrano kombinacijo povezave posameznih faz, dosežemo dovolj visoke hitrosti izločanja prisotnih komponent (razen Al pri pretoku 5 m³/h · m²), ki zagotavljajo vsebnosti kovin in olj v iztokih pod MDK, pH izhodne vode je v območju dovoljenega (8,1-8,3);

* kljub nižje izračunani učinkovitosti (tabela 1) procesa pri višjem pretoku (5 m³/h · m²), so hitrosti izločanja vseh prisotnih

Diagram 1: Izračunane hitrosti izločanja kovin v odvisnosti od pretoka

D.1: Izračunane hitrosti izločanja kovin v odvisnosti od pretoka



kovin, razen Al, v povprečju 2 krat višje. Izračun potrjuje predpostavko, da učinkovitost ni pravilni parameter ugotavljanja uspešnosti procesa, saj je lahko pri isti učinkovitosti, hitrost izločanja višja ali nižja:

* kemijske analize potrjujejo predpostavko, da je vermikulit mogoče uporabiti ne le kot uspešen pobiralec mineralnih olj, temveč tudi kot sorbent za kovinske ione in regulator pH vrednosti. Izcedna voda, ki prihaja v fazo nevtralizacije z anpencom, je tako delno že nevtralizirana (pH = 5,5 - 6,0) in razbremenjena s kovinami (60 - 80 %). Zaradi nizke učinkovitosti izločanja aluminija z vermikulitom in pri višjih pretokih tudi z klinoptilolitom, bo potrebno v nadaljnjih raziskavah določiti optimalne pogoje s koagulacijo in flokulacijo.

5. Zaključek

Namen raziskav je bil ugotavljanje uspešnosti izbranega alternativnega postopka (razen faze biološkega čiščenja), za sintetično simulirane izcedne vode, po sestavi heterogenih metalurških hald. Izbrani postopek preprečevanja možne polucije površinskih voda in podtalnice naj bi bil le zadnja faza pri reševanju problematike odpadnih produktov metalurgije. Prioriteto je potrebno nameniti čim večji možni reciklaži nastalih odpadnih produktov - sekundarnih surovin, tako v metalurške procese, kot tudi za druge možne porabnike. Le tiste odpadne produkte, ki po lastnostih ne ustrezajo različnim industrijskim panogam, bo potrebno odlagati na urejeno deponijo, nastale izcedne vode kontinuirano zbirati in očistiti pred izpustom v odvodnik.

6. Literatura

- V. Prešern in sodelavci: Reciklaža in gospodarjenje s sekundarnimi železonosnimi surovinami, Razvojni projekt za MZT in Slovenske Železarne, 1994-1995
- R. S. Hedin and authors: Passive Treatment of Coal Mine Drainage, Bureau of Mines, Information Circular, 9389, 1-34
- R. S. Naim and authors: A preliminary review of the use of anionic limestone drains in the passive treatment of AMD, 12th annual W. Virginia Surface Mine drainage Task Force Symposium Ramada Inn, Morgentown, April 1991
- S. Rozman: Raziskave možnosti uporabe ekspaniranega vermikulita kot kolektorja različnih mineralnih olj, Poročilo Rudarskega inštituta, Ljubljana, 1991, 1-11
- M. D. Loizidou: Heavy metal removal using natural zeolites, Proceedings of the second international symposium of metal, Specification, Separation and Recovery, 1988, 417-43

Korozijska obstojnost jeklene litine s povečano vsebnostjo Si

Corrosion Resistivity of Si-bearing Cast Steels

Godec B¹, Inštitut za metalne konstrukcije, Ljubljana
L. Vehovar, IMT Ljubljana
I. Zakrajšak, SŽ Metal Ravne, Ravne na Koroškem

Izdelali smo jeklene litine s povečano koncentracijo silicija in z malo ogljika. S pomočjo elektrokemičnih korozijskih preiskav smo želeli poiskati vpliv silicija na korozijsko odpornost litin v močno oksidacijskih medijih in njegovo vlogo pri tvorbi pasivnega filma.

Ključne besede: silicijeve jeklene litine, korozija, austenit, silicij

High alloyed Si-bearing cast steels with low content of carbon were produced. The electrochemical corrosion tests were performed to find the influence of silicon on corrosion resistivity of cast steels in high oxidizing media and its role of the passive layer formation.

Key words: Si-bearing cast steels, corrosion, austenit, silicon

1. Uvod

Med korozijsko dobro odporna in razmeroma cenena jekla ali jeklene litine uvrščamo legirane austenitne, feritne in dvo-fazne zlitine. V austenitnih prevladuje nikelj, v feritnih in dvo-faznih krom, toda odpornost proti različnim oblikam korozije v vseh primerih lahko dodatno izboljšamo z dolegiranjem molibdena, dušika, volframa, bakra, titana in niobija. Nerjavna jekla se uporabljajo v različnih medijih redukcijskega in oksidacijskega značaja. V močno oksidacijskih medijih je uporaba jeklene litine omejena z njeno dovzetnostjo za različne oblike korozijskega napada^{1,2,4}.

Veliko korozijskih problemov kovin in kovinskih zlitin je pri določenem potencialnem gradientu, v tesni povezavi z migracijo atomov skozi tanek površinski film, ki je lahko zaščiten ali tudi drugačen. Taki filmi so lahko oksidi, korozijski produkti, ali pa jih lahko premišljeno ustvarimo in uporabimo, da tvorijo oviro med korozivnim medijem in osnovnim materialom⁵.

Silicij je pomemben element, ki vpliva na izboljšanje korozijske odpornosti železovih litin. Med 3 in 14 % se korozijska odpornost poveča, nad 14 % pa se močno poveča. Silicij v teh primerih tvori močno adherenten pasivni film⁷. Poznana je tudi vloga silicija pri visokotemperaturni koroziji. Zanimal nas je vpliv silicija pri nerjavnih jeklenih litinah, ki so izpostavljene vodnim raztopinam, kjer se odvijajo elektrokemični procesi. K temu so nas vodili zanimivi rezultati korozijskih preiskav, ki so bili izdelani v letu 1993 na litini FeCr26Ni30Si4¹.

2. Eksperimentalni del

V preiskave smo vključili jeklene nerjavne litine večinoma austenitnega tipa z različno vsebnostjo silicija od 0 do 10 %, ki

smo jih izdelali v vakumski indukcijski peči na IMT. Kemična sestava litin je prikazana v **Tabeli 1**. Po litju v kokile dimenzije 55x60x450 mm smo materiale žarili na 1050°C 2 uri in gasili v vodi, z namenom, da se izognemo izločanju faz bogatih z legiranimi elementi, ki povzročajo osiromašenje matrice. Za primerjavo smo uporabili nerjavno jeklo AISI-316L.

Tabela 1: Kemična sestava litin

Litina	kemična sestava (%)							
	C	Si	Mn	S	Cr	Ni	N	Mo
L1	0,035	0,13	0,50	0,008	24,70	27,30	0,064	-
L12	0,009	1,01	0,29	0,005	26,65	29,92	0,107	-
L13	0,011	1,95	0,31	0,007	26,75	30,37	0,098	-
L14	0,015	4,16	0,32	0,006	26,75	29,38	0,075	-
L5	0,080	6,19	0,57	0,005	26,06	32,80	0,098	-
L8	0,073	0,24	0,53	0,011	24,00	6,65	0,410	3,30
L11	0,034	10,80	0,40	0,005	9,4	9,50	0,032	-
316L	0,034	0,39	1,24	0,021	17,1	10,40	-	2,27

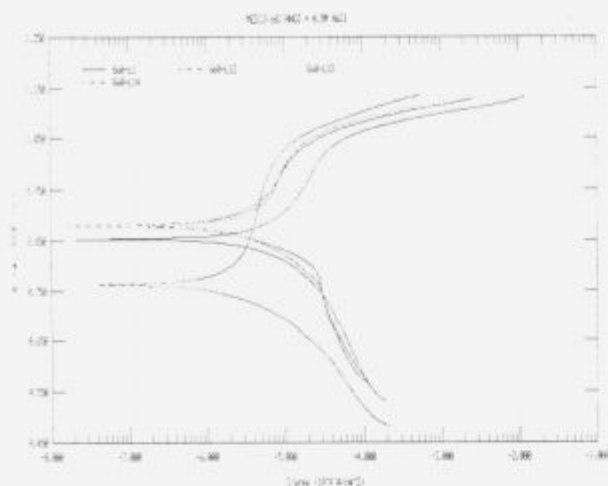
Litine L1, L12, L13, L14, imajo austenitno mikro-strukturo. Litini L5 in L8 sta dvofazni s 50 % ferita. Pri litini L11 je osnova feritna, po mejah je izločena austenitna faza. Z večanjem vsebnosti silicija smo pri austenitnih litinah opazili izrazitejšo dendritno mikro-strukturo.

Elektrokemične korozijske preiskave smo izvedli s pomočjo AG & G-PAR potenciostata in programa "Softcorr 352". Korozijska odpornost litin je predstavljena za štiri medije oksidacijskega tipa:

- 10% HNO₃ + 0,5M NaCl
- 30% HNO₃ + 0,5M NaCl
- 60% HNO₃ + 0,5M NaCl
- 65% HNO₃ + 5g/l Cr⁶⁺

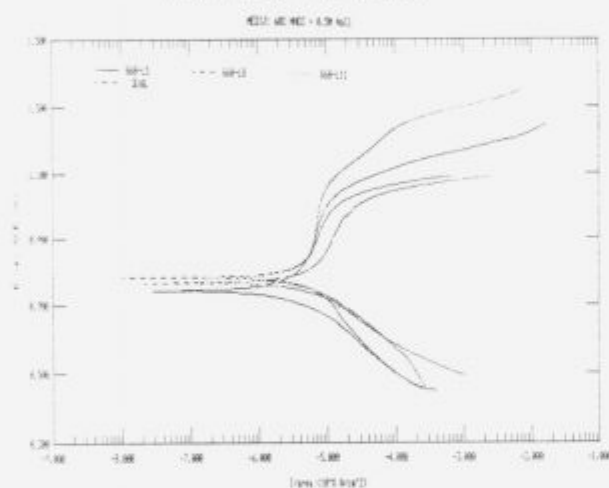
Litine se v močno oksidacijskem mediju pasivirajo, med materiali ne opazimo večjih razlik. S koncentracijo kisline se korozijski potencial viša in litine se pri 30% dušikovi kislini

¹ mag. Boštjan Godec, dipl. inž. met.
Inštitut za metalne konstrukcije
Mencingerjeva 7, 61115 Ljubljana



Slika 1: Potenciodinamične anodne polarizacijske krivulje v 60 % HNO₃ + 0,5 M NaCl

Figure 1: Potentiodynamic anodic polarization curves in 60 % HNO₃ + 0,5 M NaCl



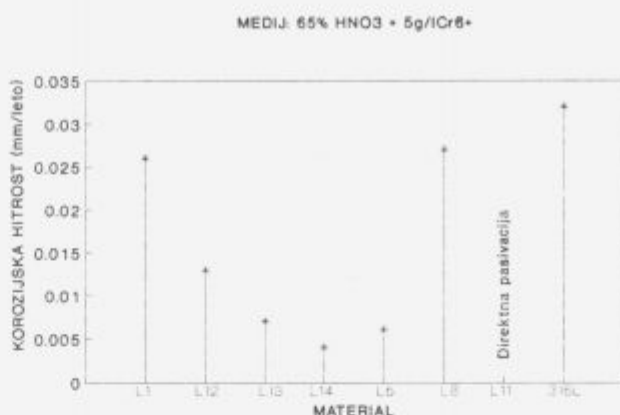
Slika 2: Potenciodinamične anodne polarizacijske krivulje v 60 % HNO₃ + 0,5 M NaCl

Figure 2: Potentiodynamic anodic polarization curves in 60 % HNO₃ + 0,5 M NaCl

pasivirajo z direktno pasivacijo, pri čemer se prav tako porušitveni potencial dvigne (Sliki 1 in 2).

Med materiali so določene razlike glede toka pri porušitvenem potencialu. Pri še agresivnejših oksidacijskih medijih z dodatki Cr^{VI} ionov, se litine ne uspejo pasivirati, pride do pojave korozije. Izračunane korozijske hitrosti so prikazane na sliki 3. Z višanjem deleža Si pri litinah, zasledimo v močno oksidacijskem mediju znižanje korozijske hitrosti. Litina L11 z 10 % silicija se v tem mediju direktno pasivira, njen porušitveni potencial-E_p je 1.1 V, tok pri porušitvenem potencialu-i_{pr} pa 16 μA/cm².

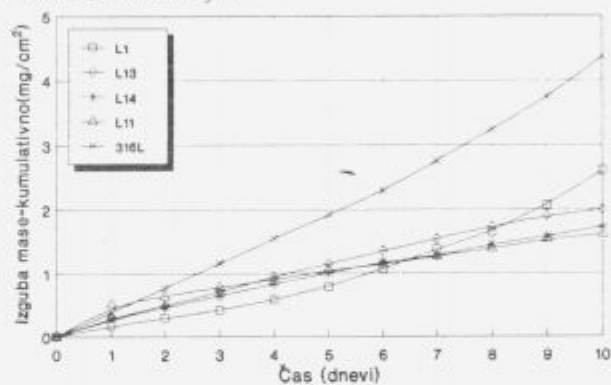
Rezultati korozijske raziskave v vreli 55% HNO₃ z metodo merjenja izgube mase vzorcev dimenzije 50x25x2 mm v času 240 ur so za pet litin z različno vsebnostjo silicija prikazane na sliki 4. Litini L13, L14 in L11, ki so legirane s silicijem, kažejo ugodnejše rezultate, saj se hitrost odtapljanja s časom manjša, kar je še posebej značilno za litino L14. Obseg korozijskih poškodb, ki so nastale po 240 urah izpostavljanja v vreli 55% HNO₃, kaže pri litini L1 močno jamičasto in interkristalno korozijo, dočim pri litinah L13 in L14, ki sta legirani s silicijem



Slika 3: Izračunane korozijske hitrosti za litine v 65% HNO₃+0,5 g/l Cr^{VI}

Figure 3: Calculated corrosion rates for casts in 65% HNO₃+0,5 g/l Cr^{VI}

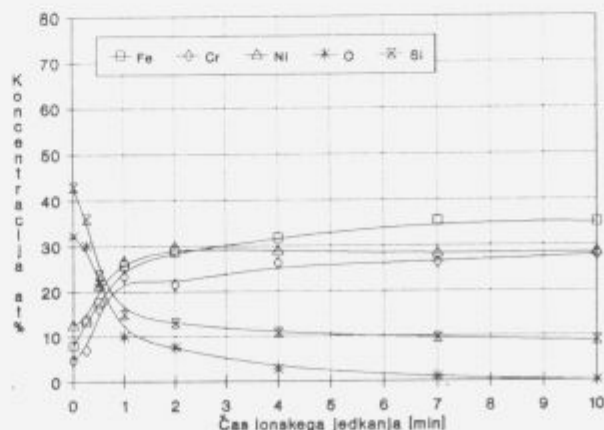
ne opazimo večjih korozijskih poškodb. Pri litini L11 zasledimo interkristalno korozijo.



Slika 4: Izguba mase za litine L1, L13, L14, L11, 316L izpostavljene 240 ur v 55 % vreli HNO₃

Figure 4: The mass loss for casts L1, L13, L14, L11, 316L exposed 240 hours in 55 % boiling HNO₃

Spektroskopija Avgerjevih elektronov narejena na površini vzorca litine L14, po izpostavljanju 240 ur v 55% vreli HNO₃, je pokazala, da silicij ostaja na elektrodni površini in verjetno tvori neke vrste oviro za nadaljni korozijski proces (slika 5).



Slika 5: AES globinska profilna analiza pomembnih elementov v pasivnem filmu

Figure 5: AES depth profiles of the important elements in passive layer

3. Zaključek

Ugotovili smo, da so austenitne jeklene nerjavne litine legirane s silicijem odporne v močno oksidacijskih medijih, čeprav je veljalo pričanje, da so te odporne le v medijih redukcijskega tipa, v oksidacijskih pa pretežno feritni materiali. Feritne jeklene litine se v močno oksidacijskih medijih hitro pasivirajo, vendar pri njih pride tudi do prepasivacije.

S pomočjo elektrokemičnih korozijskih preiskav smo ugotovili določen pozitiven trend v prid litinam legiranim s silicijem. Vendar šele močnejši oksidacijski mediji, kot je koncentrirana dušikova kislina pri višjih temperaturah, pokažejo pravo vrednost litin legiranih s silicijem. Pri litini L14, ki je legirana s 4% Si, se s časom korozijski proces nekoliko upočasni.

Odgovor na to je v dejstvu, da silicij ostaja na elektrodnih površinah, kar smo potrdili s pomočjo AES analize površine.

Silicij tako verjetno tvori oviro, ki povečuje katodno prenapetost litine in s tem vpliva na počasnejši korozijski proces.

4. Literatura

- ¹ L. Vehovar, B. Godec, The Influence of Silicon in Alloyed cast Steels on Corrosion Resistivity, EUROMAT 94' TOPICAL, Balaton 1993
- ² Donald R. Stickle, Corrosion of Cast Irons, Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 13, Corrosion 1986
- ³ H. Kajimura, K. Ogawa, H. Nagano, Effect of α/γ 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
- ⁴ L. Vehovar, Korozija kovin in korozijsko preizkušanje, Ljubljana 1991
- ⁵ K. Shimizu, Thin Surface Films on Metals and Alloys, *Corrosion Science*, 35, 1993, 1-4, 247-252

Vpliv varovalne atmosfere na kvaliteto laserskih zvarov

Influence of a Protective Atmosphere on Laser Weld Quality

Spruk S¹, L. Koller, B. Praček, M. Mozetič, IEVT, Ljubljana
M. Jenko, IMT, Ljubljana

Raziskali smo vpliv različnih varovalnih atmosfer (dušik, argon in helij) na kvaliteto laserskih zvarov naslednjih parov kovin in zlitin: relejno železo z galvansko nanoseno plastjo Ni-zlitina CuNi30Fe. Mikrostrukturo laserskih zvarov smo določili z optično in SEM mikroskopijo. Pojav, ki smo ga zasledili kot rezultat uporabe nečistega plina smo raziskali s spektroskopijo Augerjevih elektronov.

Ključne besede: varovalna atmosfera, laserski zvari

We investigated the influence of different protective atmosphere (nitrogen, argon, helium) on the laser weld quality of the following metal-alloy pairs: relay soft magnetic iron nickel galvanic plated, and CuNi30Fe alloy. The microstructure of laser welds was determined by the optical and SEM microscopy. The phenomenon detected as a result of the gas impurity was investigated by AES (Auger electron spectroscopy).

Key words: protective atmosphere, laser welds

1. Uvod

Prednost uporabe laserskih naprav pred varilniki z elektronskim curkom je, da laserske naprave ne potrebujejo vakuumske komore, ker zrak ne ovira širjenja svetlobnega žarka. Vendar je priporočljivo, da lasersko varjenje poteka v atmosferi inertnega plina. Osnovni namen plinske zaščite v varilnih procesih je preprečevanje oksidacije varjencev in usedanja kovinskih par na fokusirano leče laserskega varilnika^{1,2}. Teoretično je zelo enostavno preprečiti oksidacijo. Kisikov potencial atmosfere moramo znižati pod potencial, potreben za oksidacijo železa. To je mogoče doseči z uporabo čistega dušika³. V tabeli 1 so podane osnovne lastnosti najpogosteje uporabljenih zaščitnih plinov¹. Uporabnost zaščitnih plinov za različne materiale je prikazana v tabeli 2¹.

Tabela 1: Osnovne lastnosti zaščitnih plinov

Zaščitni plin	Ionizacijski potencial (eV)	Gostota (kg/m ³)
Argon	15,75	1,784
Helij	24,58	0,178
Vodik	13,59	0,083
Dušik	14,54	1,161
Kisik	13,61	1,326
Ogljikov dioksid	14,00	1,977

¹ mag. Sonja SPRUK, dipl. inž. mer.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
Tovarna 30, 61111 Ljubljana

Tabela 2: Uporabnost zaščitnih plinov

Zaščitni plin	Uporaben za	Sporna področja
Argon in helij	vse materiale	/
Plinske mešanice vsebujoče kisik	nerjavna jekla	krhkost reaktivnih kovin (npr. Ti), oksidacija slabih varilnih profilov
Dušik	baker	poroznost v jeklu in niklju, krhkost reaktivnih kovin, zmanjšana trdnost v jeklenih zlitinah
Vodik	austenitna nerjavna jekla in zlitine z nikljem	poroznost v Al

Plini oz. mešanice plinov, ki jih uporabljamo za zaščito pri laserskem varjenju so:

- argon, helij, mešanico argona in helija uporabljamo pri varjenju večine materialov, vključno jekel in reaktivnih kovin
- dušik lahko uporabimo za manj zahtevne aplikacije na nerjavnih avstenitnih jeklih.

Najpogosteje uporabljen zaščitni plin je helij, ki je inerten in ima visok ionizacijski potencial, tako da ne pride do nastanka plazme. Argon je inerten, v primerjavi z drugimi plini ima višjo gostoto in na ta način nudi boljšo možnost zaščite¹.

Raziskali smo vpliv različnih varovalnih atmosfer (dušik, helij, argon) na kvaliteto laserskih zvarov naslednjih parov kovin in zlitin: relejno mehkomagnetno železo z galvanško naneseno plastjo Ni-zlitina CuNi30Fe.

2. Eksperimentalni del

Za kontinuirne zware smo uporabili pulzirajoči laserski varilnik J. K. Lasers, sistem 2000 Welding z lasersko palico Nd-steklo¹. Izhodna energija laserskega žarka je bila 4,5 J, frekvenca pulzov 19 Hz in trajanje laserskega pulza 11ms. Ena komponenta varjenca je relejno mehkomagnetno železo Vacofer S2, ki smo ga galvanško zaščitili s 4 μm debelo plastjo niklja. Druga komponenta je zlitina s sestavo 30% Ni, 1% Mn, 0,7% Fe in 68,3% Cu (CuNi30Fe). Da bi med procesom laserskega varjenja zaščitili zware, smo uporabili zaščitne pline, navedene v tabeli 3.

Tabela 3: Zaščitni plini in njihova čistost

Vrsta plina	Čistost (vol. %)
dušik	99,96
helij	99,996
argon	99,996

Na zavarjenih relejih smo kontrolirali vakuumsko tesnost s helijevim leak detektorjem trdke Varian tip 936-65 po standardih MIL-R-5757 G in MIL-STD-202-E metoda 112 A²⁶. Zvare smo nato prečno prerezali in izdelali metalografske obruse. Kvaliteto laserskih zvarov smo preiskali s pomočjo elektronskega mikroanalizatorja JEOL JSM-35. Pojav, ki smo ga zasledili kot rezultat uporabe nečistega plina smo raziskali s spektroskopijo Augerjevih elektronov, s spektrometrom PHI SAM 545A.

3. Rezultati

Učinkovitost plina, da omogoči zaščito pred atmosferskim onesnaženjem je odvisna od njegove kemične reaktivnosti in njegovih fizikalnih lastnosti. Zvar moramo zaščititi pred škodljivimi reakcijami med plinom in kovino, ki povzročajo poroznost, površinsko oksidacijo ali krhkost. Uporabni aktivni plini, ki lahko povzročajo omenjene pojave, so kisik, dušik in vodik. Mnogi materiali pri segrevanju v oksidni atmosferi tvorijo okside, medtem ko dušik tvori netopne nitride z reaktivnimi kovinami (Ti, Ta, V, Nb) in topne z ostalimi kovinami (Fe, Mn, Cr, W). Ravnotežje topnosti obeh, dušika in vodika, je visoko v tekoči fazi večine uporabnih kovin, toda mnogo nižje v trdnem.

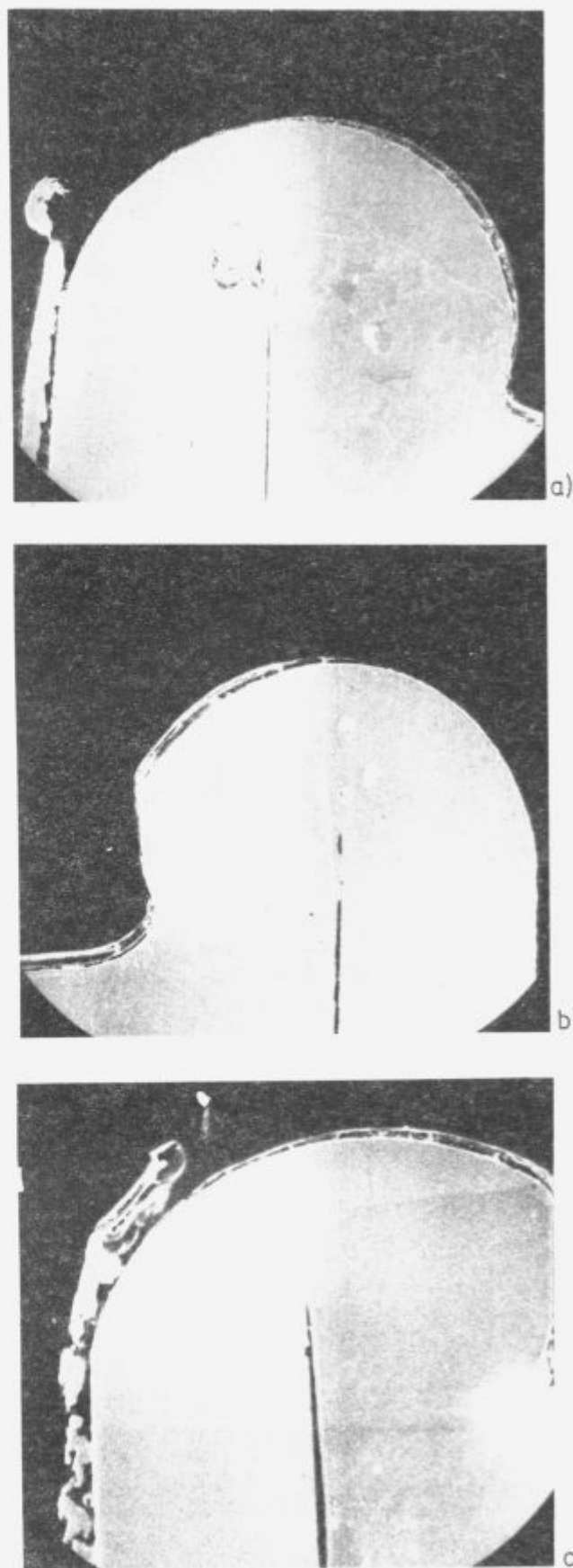
Če tekoča kovina absorbira več teh plinov, topnost v trdnem naraste do mere, ki lahko povzroči poroznost. Na slikah 1a, 1b in 1c so prikazani prečni preseki laserskih zvarov med zlitino CuNi30Fe in čistim mehkomagnetnim železom Vacofer S2. Za vsak zvar smo uporabili drugo zaščitno atmosfero: zvar na sliki 1a je varjen v zaščitni atmosferi dušika, zvar na sliki 1b v zaščitni atmosferi helija in zvar na sliki 1c v zaščitni atmosferi argona.

Slika 1: SEM posnetek prečnega preseka laserskega zvara.

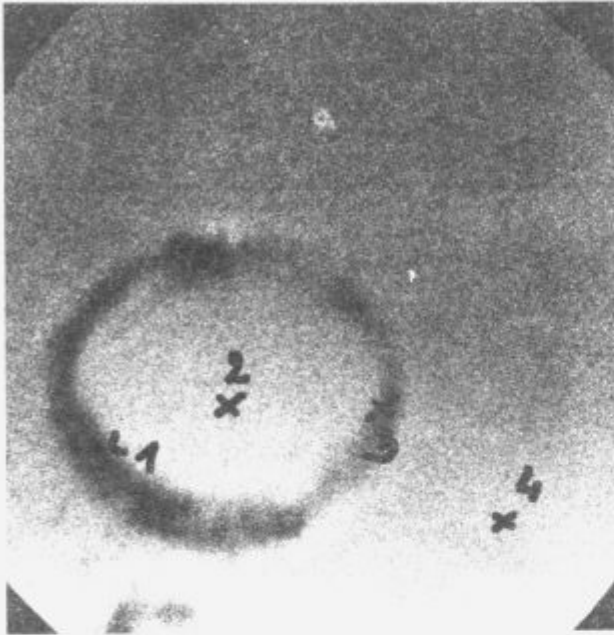
- a) varjenega v zaščitni atmosferi dušika
- b) varjenega v zaščitni atmosferi helija
- c) varjenega v zaščitni atmosferi argona

Figure 1: SEM cross section of the laser weld.

- a) welded in nitrogen protective atmosphere
- b) welded in helium protective atmosphere
- c) welded in argon protective atmosphere



V zvarih, varjenih v zaščitni atmosferi dušika in helija smo opazili mikroskopsko nehomogenost v obliki drobnih kapljic (od 5 do 45 μm) - **slika 2**, medtem ko v zvarih, varjenih v zaščitni atmosferi argona tega pojava nismo opazili.

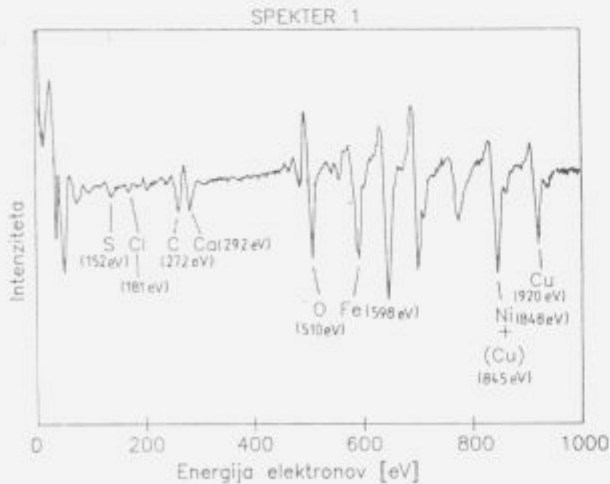


Slika 2: SEM posnetek kapljice zlitine
Figure 2: SEM picture of alloy drop

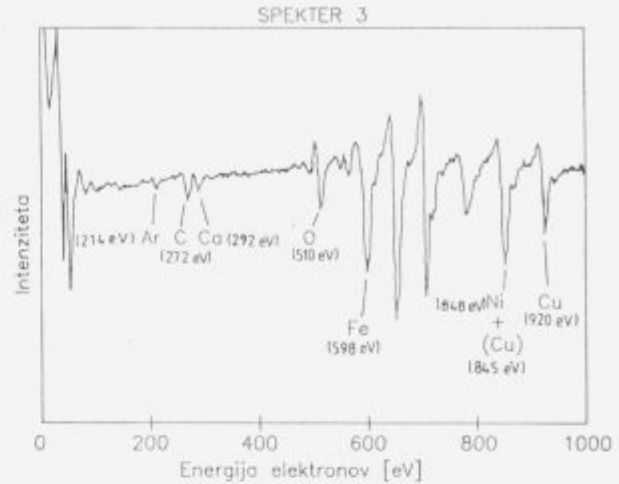
Površina teh drobnih kapljic je obdana z oksidom. Oksid na površini kapljic smo ugotovili s spektroskopijo Augerjevih elektronov, kar kažejo rezultati meritev, ki so prikazane na **slikah 3 in 4**. Kapljice so najverjetneje nastale zaradi brizganja taline pri varjenju in se zaradi nečistoč v zaščitnem plinu (vodna para in kisik) na površini oksidirale.

Kemijska sestava oksidiranih kapljic (0,5 % C, 25 % Fe, 22 % Ni, 52,5 % Cu) kaže, da je vsebnost železa v kapljici nižja kot v zvaru (0,5 % C, 55 % Fe, 16,5 % Ni, 28 % Cu), kar dokazujejo rezultati meritev, ki so prikazane na **slikah 5 in 6**.

Rezultati meritev hermetičnosti laserskih zvarov so pokazali, da oksidirane kapljice ne vplivajo na kvaliteto zvarov. Vsi



Slika 3: Spekter Augerjevih elektronov, posnet v točki 1 na **sliki 2**
Figure 3: The Auger spectrum obtained in spot 1 of **Figure 2**

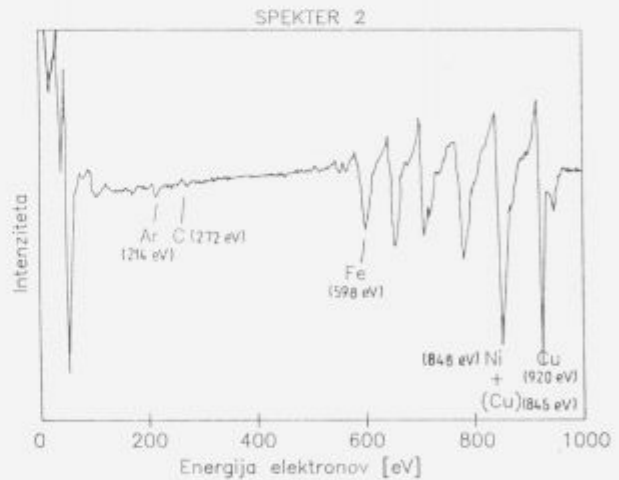


Slika 4: Spekter Augerjevih elektronov, posnet v točki 3 na **sliki 2**
Figure 4: The Auger spectrum obtained in spot 3 of **Figure 2**

testirani vzorci ustrezajo zahtevam tesnosti po standardu MIL-R-5757 G, ki je 1×10^{-11} Pam/s.

4. Sklep

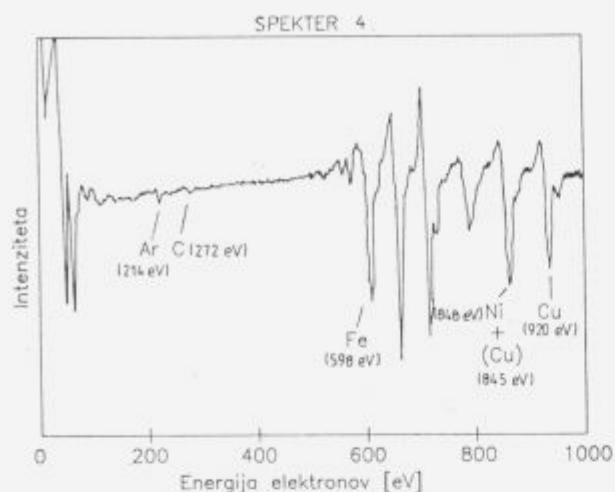
Z raziskavami zvarov, varjenih v zaščitni atmosferi dušika smo ugotovili, da v zvarih nastane mikroskopska nehomogenost v obliki drobnih kapljic (od 5 do 45 μm), katerih površina je obdana z oksidom. Kemijska sestava oksidiranih kapljic je enaka: 0,5 % C, 25 % Fe, 22 % Ni, 52,5 % Cu, vsebnost železa v kapljici je nižja kot v zvaru (0,5 % C, 55 % Fe, 16,5 % Ni, 28 % Cu). Tudi z raziskavami zvarov, varjenih v zaščitni atmosferi helija smo ugotovili, da v zvarih nastanejo drobne oksidirane kapljice.



Slika 5: Spekter Augerjevih elektronov, posnet v točki 2 na **sliki 2**
Figure 5: The Auger spectrum obtained in spot 2 marked in **Figure 2**

Predpostavljamo, da so kapljice nastale zaradi brizganja taline pri varjenju in se zaradi nečistoč v zaščitnem plinu na površini oksidirale. Rezultati meritev hermetičnosti laserskih zvarov so pokazali, da oksidirane kapljice ne vplivajo na kvaliteto zvarov.

Vsi testirani vzorci ustrezajo zahtevam tesnosti po standardu MIL-R-5757 G, ki je 1×10^{-11} Pam/s. Z raziskavami zvarov, var-



Slika 6: Spektar Augerjevih elektronov, posnet v točki 4 na sliki 2
Figure 6: The Auger spectrum obtained in spot 4 marked in Figure 2

jenih v zaščitni atmosferi argona smo ugotovili, da med varjenjem ni prišlo do škodljivih reakcij med plinom in kovino, zvari so kvalitetni in vakuumsko tesni.

Zahvala

Delo je finančno podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Slovenije. (Projekt P2-5166-0204)

Literatura

- 1 J. Norrish, *Advanced Welding Processes* (New Manufacturing Processes and Materials Series), Institute of Physics Publishing, London, 1992.
- 2 J. Wilson, J. F. B. Hawkes, *Lasers, Principles and Applications*, Prentice Hall, London, 1987.
- 3 P. F. Stratton, Nitrogen-based protective atmosphere for ferrous treatments, *Metals and Materials*, 1991, 671-674.
- 4 J. K. Lasers: System 2000 for Welding, Manual.
- 5 MIL-R-5757 G, Military Specifications, Relays, Electromagnetic, 1982.
- 6 MIL-STD-202 E, Test methods for electronics and Electrical Component Parts, Method 112 A, 1980.

The Influence of Oxide and Sulphide Inclusions in Microalloyed Structural Steels on the Mechanism of Hydrogen Induced Cracking

Vpliv oksidnih in sulfidnih vključkov v mikrolegiranih konstrukcijskih jeklih na mehanizem z vodikom inducirane pokańja

Vehovar L¹, IMT Ljubljana
S. Ažman, ACRONI Jesenice

The effect of different microstructures and oxide or sulphide inclusions on the corrosion and hydrogen uptake of two fine-grained microalloyed steel grades has been investigated. In the practice, fine-grained structural steels appear to be more or less susceptible to hydrogen induced cracking, probably because of various strong interactions between the absorbed hydrogen and the various alloying elements or inclusions, acting as traps. Such effect was examined by cathodic polarization, and by SEM examination of the fracture surface.

Key words: microalloyed steels, oxide, sulphide traps, hydrogen embrittlement

Preiskovan je bil vpliv mikrostrukture oz. oksidnih in sulfidnih vključkov na korozijo ter navzemanje dveh mikrolegiranih jekel za vodik. V praksi se je pokazalo, da so fino-zrnata konstrukcijska jekla več ali manj občutljiva na z vodikom inducirano pokańje, verjetno zaradi močne interakcije med absorbiranim vodikom in različnimi legiranimi elementi ali vključki, ki delujejo kot pasti. Takšen vpliv je bil preiskovan s katodno polarizacijo in z SEM analizo prelomnih površin.

Ključne besede: mikrolegirana jekla, oksidne, sulfidne pasti, vodikova krhkost

1. Experimental, results and discussion

1.1 Cathodic polarization experiments

The aim of the work was to investigate the resistance of two microalloyed steel grades with ferrite + bainite (F + B), and ferrite + pearlite (F + P) microstructure to hydrogen embrittlement (HE) due to the action of trapped internal atomic hydrogen. This hydrogen was produced by cathodic charging at room temperature in deaerated 1N H₂SO₄, containing 10 mg/l of As₂O₃ as poison.

The chemical composition and microstructure of the investigated steel grades are listed in **Table 1**.

The selection between different steel grades and the study of mechanisms were performed electrochemically by cathodic polarization in the above-mentioned solution at a current density of 3,7 mA/cm². Smooth tension specimens with a diameter of 10mm were stressed at a constant load equal to 60 % of their

yield strength. After cathodic charging for different periods of time, all the specimens were taken out of the corrosion cell and finally tested by means of a tensile test, with the intention of determining the reduction of area and of fractographic analysis.

Table 1: Chemical composition and type of microstructure

Type of microstructure	Composition (wt. %)										
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Nb	Cu
Fine-grained ferrite+bainite	0,08	0,36	0,34	0,011	0,004	0,56	0,27	0,17	-	0,03	0,35
Fine-grained ferrite+pearlite	0,17	1,48	0,41	0,012	0,016	-	-	-	0,08	-	0,21

Tests of the microalloyed low-carbon steel grade with F + B microstructure, alloyed with small amounts of chromium, molybdenum, copper and niobium, showed that the fine-grained ferrite-bainite microstructure has a high resistance to HE, despite the moderate quantity of oxide particles. It is obvious that, from the HE point of view, these oxides do not play an important part.

prof. dr. Leopold VEHOVAR
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepš pot 11, 61000 Ljubljana

It can be considered that almost all these traps were occupied by hydrogen after 2nd of cathodic charging, since the reduction of area (from 79 to 70 %) at this time is the same as after 3 hours of charging.

The fine-grained microalloyed steel with F + P microstructure showed a high degree of susceptibility to HE, due to the action of various oxide and sulphide particles in the ferrite-pearlite microstructure. In addition, vanadium carbides (this kind of steel is alloyed with manganese and vanadium) probably represent very attractive traps, because of the strong interaction between the traps and the absorbed hydrogen. Reduction of area was drastically reduced, from 76 % to values between 18 to 23 %, after 3 hours of charging. Moreover, the results show that the steady-state stage had not yet been achieved, and a further lowering of reduction of area might still be expected.

1.2 Fractographic examination

The findings of fractographic analysis of the fracture surfaces of specimens which were, after several hours of cathodic charging, tested to failure in the tensile testing machine agree well with the results of reduction of area. In the case of the (F + B) microalloyed steel, with its high resistance to hydrogen embrittlement, the fracture surface has a predominantly ductile appearance. However, in a few places characteristic spots (Fig. 1) can be observed, which, in the case of the less resistant (F + P) steel, are considerably more pronounced and more numerous (Fig. 2).

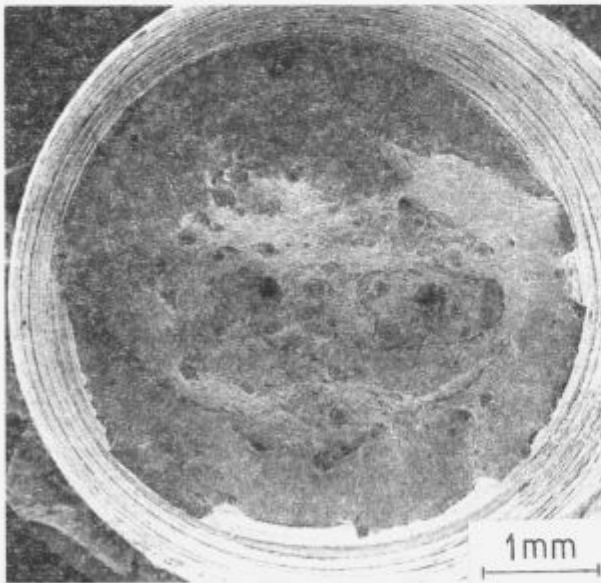


Figure 1: The fracture surface of the (F+B) steel, with the spots occurring after 3rd of cathodic charging

Slika 1: Prelomna površina (F+B) jekla s pegami, ki se pojavljajo po 3 urah katodne polarizacije

In nearly all cases, in the middle of the spot an oxide inclusion occurs (Fig. 3), which obviously operates as an effective trap for hydrogen. In the vicinity of such inclusions the fracture surface has a transgranular appearance (Fig. 4 and 5). In the case of the (F + B) steel these places only occur rarely, which has an important effect on the measured reduction of area, which remains very high, even after 3 hours of charging.

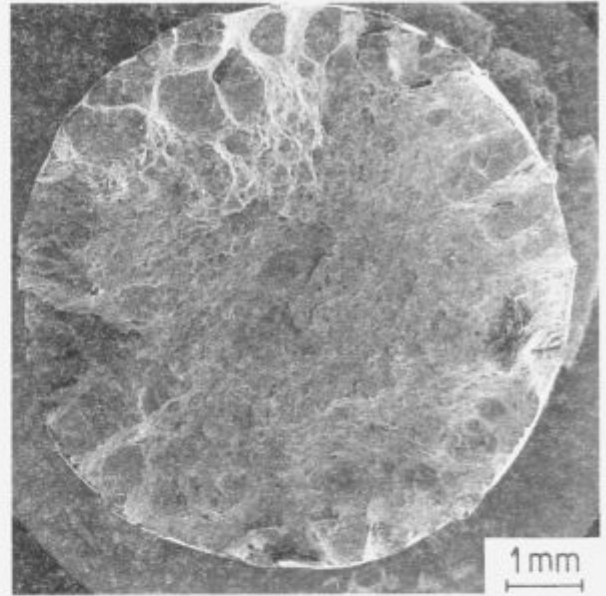


Figure 2: The fracture surface of the (F+P) steel, with larger and more numerous spots after 3rd of cathodic charging

Slika 2: Prelomna površina (F+P) jekla z večjimi in številnejšimi pegami po 3 urah katodne polarizacije

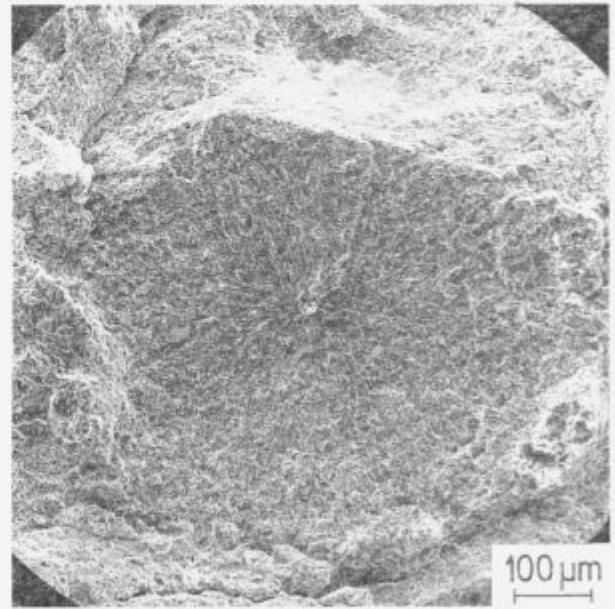


Figure 3: (F+P) steel, after charging, with a characteristic spot and inclusion in the middle

Slika 3: (F+P) jeklo po polarizaciji s karakteristično pego in vključkom v njeni sredini

The mechanism of forming the pots, which have such fateful consequences for the toughness of steel and its resistance to hydrogen embrittlement, could be the following. The spots may occur in those cases when there is a high enough local concentration of absorbed hydrogen in the vicinity of (e.g.) an oxide inclusion, which acts as a trap. Such a condition can be quickly established in the case of cathodic polarization, where the fugac-

ity of hydrogen is great, or else possibly, over longer intervals, in the case of corrosion processes. In the case of cathodic polarization, the spots always occur in a plane which is at right-angles to the axis of loading of the specimen (Fig. 6a); for this reason, it is necessary that for their formation there is a stress in the material (the zig-zag cracks observed in stepwise cracking occur without the presence of these stresses by means of a re-combination of

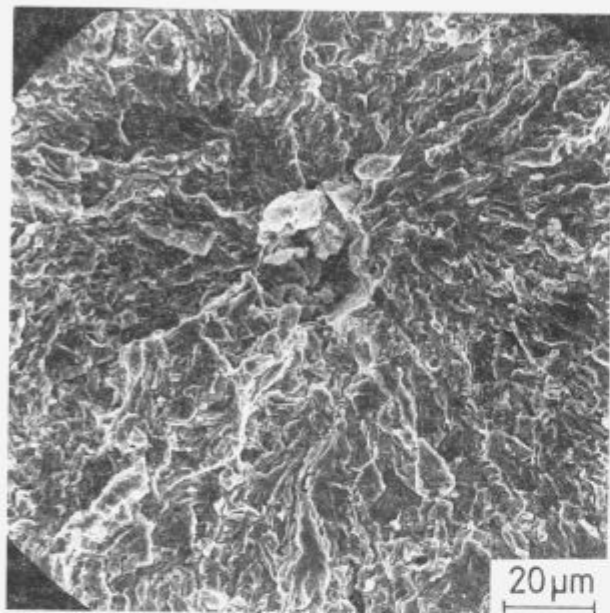


Figure 4: Magnification of Fig. 3. The transgranular mode of fractures can be seen in the vicinity of the inclusion
Slika 4: Sl. 3 pri večji povečavi. V bližini vključka se pojavlja transkristalna oblika preloma

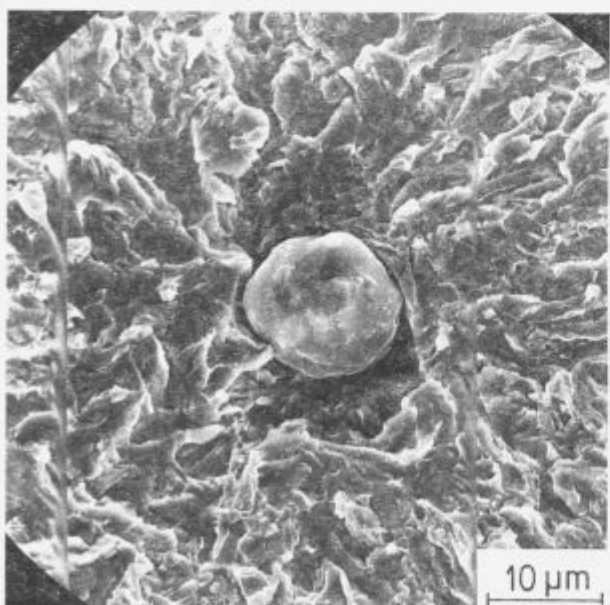


Figure 5: The transgranular nature of the fracture surface of a spot in the (F+B) steel, with a characteristic oxide inclusion in the middle of the spot
Slika 5: Transkristalna narava prelomne površine pege v (F+B) jeklu s karakterističnim oksidnim vključkom v njeni sredini

atomic hydrogen into molecular hydrogen according to Zappfe's pressure theory). Due to the sufficiently effective trap, with a high interaction energy with hydrogen, a critical concentration of hydrogen builds up at the interface between the trap and the lattice. As a result, at a certain distance within the vicinity of the spheroidal inclusion, a sub-microscopic initial crack (Fig. 6b) occurs in the lattice, growing in a direction at right-angles to the direction of loading of the material. Due to the presence of a constant stress in the material, a tri-axial state-of-stress occurs at the end of the initial crack, resulting in numerous dislocations,

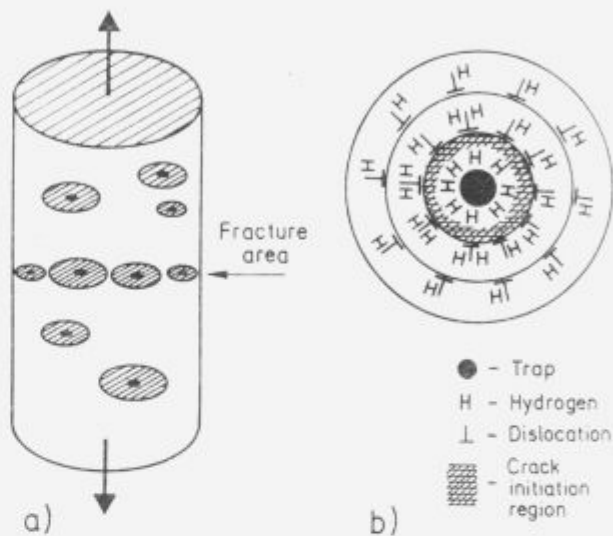


Figure 6: A schematic presentation of the mechanism which makes possible the concentric growth of cracks around a central trap (inclusion)

Slika 6: Shematičen prikaz mehanizma, ki omogoča koncentrično rasti razpok okoli centralne pasti (vključka)

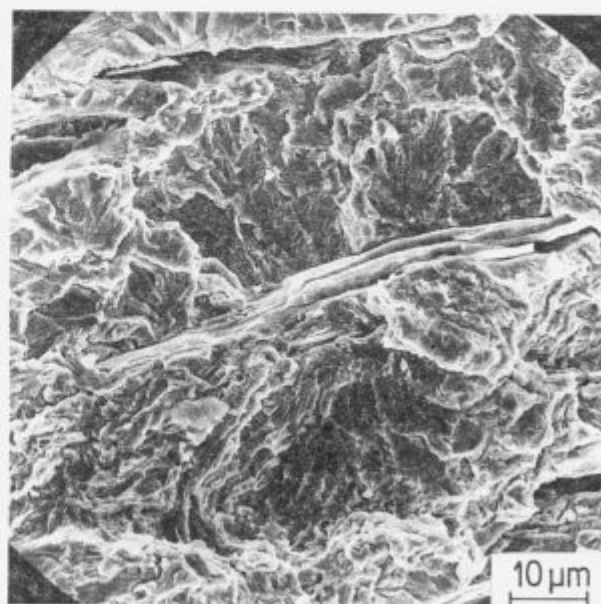


Figure 7: (F+P) steel after cathodic polarization with a fragmented sulphide inclusion and a cleavage fracture surface in its vicinity
Slika 7: (F+P) jeklo po katodni polarizaciji s fragmentiranim sulfidnim vključkom in cepilno prelomne površine v njegovi bližini

which, as is well-known, can act as sufficiently effective traps for hydrogen. Thus, at the head of the initial crack a new critical quantity of atomic hydrogen builds up, which can act according to the pressure theory, or, even more probably, according to the Troiano-Oriani decohesion mechanism. According to the latter, atomic hydrogen reduces the binding force between atoms of iron, causing the further growth of the crack, whose progress is made possible through the constant diffusion of hydrogen at the crack tip, where only dislocations are present. It is the latter which, after the establishment of the initial crack, are the main driving force in the further development of the crack. Thus the cycles of hydrogen accumulation and trans-crystallic splitting keep repeating themselves, which makes possible a roughly concentric growth of the crack around the inclusion, giving the cleavage nature of fracture surface. During the tensile testing of

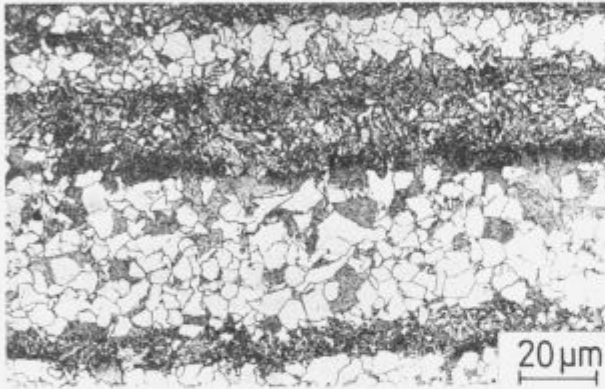


Figure 8: The microstructure of (F+P) steel, with characteristic strips
Slika 8: Mikrostruktura (F+P) jeklu s karakterističnimi trakovi

such damaged material, the final fracture occurs along the plane where the greatest decohesion is present due to the presence of the greatest number of spots (Fig. 6a).

In the case of (F + P) steel, apart from concentric growth of spots due to the presence of oxide inclusions, growth in the shape of an ellipse was also observed (Fig. 2). The same mechanism can be applied for this mode of spot. The deviation from a more or less perfectly circular shape can be ascribed to the presence of sulphide inclusions (MnS), which are spread out along the direction of rolling (sulphide inclusions represent very effective irreversible traps - Fig. 7, with an energy of interaction between them and hydrogen of approximately $0,98 \text{ eV}^{12}$). The deviation could also, even more likely, be ascribed to the striplike microstructure (Fig. 8), which is typical for steels alloyed with manganese (F + P steel contain 1,48 % of Mn). The ellipsoidal shape of the spots could also occur along strips with an increased quantity of segregated manganese, which tends to catalyse the formation of bainitic or even martensitic nests. It is probable that such nests in the ferrite-pearlite microstructure may represent traps, around which, taking into account the same hypothesis, otherwise round spots are formed, but with their coalescence just one oblong elliptical shape occurs (Fig. 9).

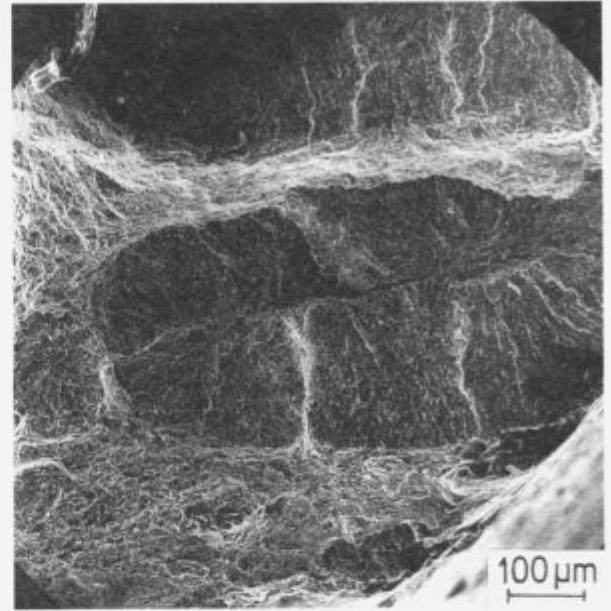


Figure 9: Spots in the shape of an ellipse in (F+P) steel
Slika 9: Pege v obliki elipse v (F+P) jeklu

2. Conclusions

The investigations clearly show the strong influence of different oxide or sulphide inclusions on hydrogen uptake in microalloyed structural steels with ferrite-bainite or ferrite-pearlite microstructure. Tests performed electrochemically by cathodic polarization have shown that ferrite-bainite microstructure has a high resistance to hydrogen embrittlement, despite of moderate quantity of oxide particles. On the contrary ferrite-pearlite microstructure showed a high degree of susceptibility. This lowering of susceptibility could be attributed to various oxide, sulphide and vanadium carbide particles, liable to occur quasi cleavage fractures.

In the vicinity of oxide or sulphide inclusions acting as traps for hydrogen, characteristic brittle spots took place, which in the case of the less resistant ferrite-pearlite steel, are considerably more pronounced and more numerous. The final fracture of the prestressed steel occurs along the plane where the greatest decohesion is present due to the presence of the greatest number of spots.

References

- ¹ E. Riecke: *Werkst. Korros.*, 39, 1988, 525
- ² H. K. Birnbaum: Proceedings of the symposium: Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials, Chicago, 1977, 326
- ³ K. Kiuchi, R. B. McLellan: *Perspectives in Hydrogen in Metals*, Pergamon Press, 1986, 46
- ⁴ B. Craig: *Metals Handbook 9th Edition, Vol. 13, Corrosion*, ASM International, 1987, 167

**Keramika, steklo,
ognjevarna gradiva
Ceramics, Glass
and Fire Resistive Materials**

Development of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-x}$ -based Permanent Magnets

Reinsch B.¹, G. Petzow, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Germany

The crystallisation of primary Fe in Sm-Fe alloys with compositions around the stoichiometric $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ compound is effectively suppressed by adding small amounts of Nb because this additive drastically narrows the primary Fe field. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ rather than Fe is the primary crystallisation product at Nb contents above 4 to 5 at.%, followed by the formation of the Laves phases NbFe_2 and SmFe_2 and finally of Sm. An isothermal section through the Sm-Nb-Fe system at 900°C shows that all phases in the binary Sm-Fe system are in equilibrium with NbFe_2 . At 900°C $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ dissolves 2 at.% Nb; the Nb solubility in SmFe_3 is less than 0.5 at.%.

To model the reactions between $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-x}$ and Zn, which is regarded as a binder material for metal-bonded magnets, an isothermal section phase relations in the system Sm-Fe-Zn at 380°C has been investigated. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ is not in equilibrium with Zn but, instead, equilibria between α -Fe and binary Sm-Zn phases are stable at this temperature. As shown by dilatometry, the reactions occurring at the interface between the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and Zn grains impede the densification of the green compact. The phase diagram results are verified by XRD experiments which emphasise that α -Fe indeed forms as an equilibrium phase in Zn-bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-x}$ magnets. Nevertheless, the coercivity is observed to increase with increasing content of free α -Fe which might be due to the low annealing temperature, rendering the α -Fe grains small enough to be exchange-coupled to $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-x}$.

1. Introduction

Regarding the intrinsic magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-x}$ ^{1,2}, permanent magnets based on this phase were expected to be competitive with Nd-Fe-B magnets, especially with respect to the poor high-temperature properties of the latter. However, the metastability of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-x}$ leads to its complete decomposition into α -Fe and SmN at temperatures above 550°C. Since the content of free α -Fe should be kept at a minimum level, the metastability of the nitrogenated compound affects both the preparation of the hard magnetic phase by nitrogenating powdered binary $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and the subsequent preparation of a metal-bonded magnet. To avoid free α -Fe in both stages, detailed knowledge of the phase equilibria of the respective systems is indispensable.

The addition of small amounts of refractory metals, such as Nb^{3,4} and Ta⁵, to Sm-Fe alloys is known to result in primary crystallisation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ instead of Fe; besides, the appearance of a eutectic formed by $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and a Laves-type phase (NbFe_2 or TaFe_2 , respectively) is observed. Niobium considerably affects the magnetic properties of the nitrogenated phase. Both Curie temperature and anisotropy field are reported to peak at a composition $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.94}\text{Nb}_{0.06})_{17}\text{N}_{3-x}$ whereas the saturation polarisation monotonically decreases with increasing Nb content⁶. The decomposition temperature of the nitrogenated

Nb-containing phase seems to be enhanced by about 40 K compared to the Nb-free phase⁷.

Up to now, the mechanism of α -Fe suppression is not well understood in terms of phase relations. Therefore, to elucidate the effect of Nb on the microstructure, the solidification of alloys with a rare earth to transition metal ratio of 2:17 and higher has been studied. Based on the binary systems Sm-Fe⁸ and Nb-Fe⁹ an isothermal section at 900°C through the Sm-Nb-Fe system has been worked out.

The preparation of a metal-bonded permanent magnet from $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-x}$ powder requires a binder combining two major characteristics, i.e., the improvement of micromagnetic and microstructural parameters. The first requirement includes the spacial and therefore magnetic separation as well as the smoothening of the magnetic grains to generate high coercivities. Furthermore, the binding material should be capable to remove α -Fe present at the surface of the magnetic grains by forming non-ferromagnetic phases. The second condition is the densification of the green compact to a dense magnet to facilitate high remanences. At least the first requirement is fulfilled by Zn. Coercivities ranging from 1.7 T¹⁰ to 4.4 T¹¹ have been reported for heat-treated Zn-bonded magnets. However, remanences are low due to the high porosity of the magnets. Phase relations have therefore been studied at 380°C in the ternary Sm-Fe-Zn system modeling the quaternary magnet system with N¹². Binary systems Fe-Zn and Sm-Zn are accepted from Massalski¹³. Results from the ternary system have been verified in the quaternary, and the effect of free α -Fe on coercivity is discussed.

¹ Dr. Bernd REINSCH
Max-Planck-Institut für Metallforschung,
Institut für Werkstoffwissenschaft, Pulvermetallurgisches Laboratorium,
Heisenbergstr. 5, D-70569 Stuttgart, Germany

2. Experimental

2.1 Sm-Nb-Fe

Sm-Nb-Fe samples were prepared by either arc-melting or reaction-sintering the elements and an NbFe_2 prealloy with purities of at least 99.9% under Ar atmosphere. Alloy pieces wrapped in Nb foil were encapsulated in silica ampoules and annealed at 900°C for 20 d. Phase compositions were determined in cast and annealed samples by energy dispersive X-ray analysis (EDX).

2.2 Sm-Fe-Zn

Reaction-sintering at 380°C up to 210 h was applied to produce ternary Sm-Fe-Zn samples from elemental powders as well as from co-reduced Sm_2Fe_7 supplied by Elektro-Thermit GmbH, Essen/Germany. Details of sample preparation are described elsewhere¹². For the dilatometry and magnet samples jet-milled Sm_2Fe_7 ($F_{SSS}=3.45 \mu\text{m}$) was nitrogenated at 400°C for 15 h under = 1 bar N_2 , subsequently mixed with Zn powder (7.1 μm) and then cold-pressed. Dilatometry was carried out with green compacts on a load dilatometer (load 10 MPa) under N_2 using graphite die and punches. Magnetic properties of annealed Zn-bonded samples were measured in a vibrating sample magnetometer.

3. Results and discussion

3.1 Sm-Nb-Fe

Alloys used for the preparation of interstitially modified compounds usually have compositions with a ratio of rare earth to transition metal which corresponds exactly to the stoichiometry of the respective unmodified compound, i.e. 2:17 or 1:12. However, to get a lucid idea of the phase relations in a system it is often convenient to work with off-stoichiometric alloys.

Figure 1 shows the microstructure of the arc-melted alloy Sm20-Nb4-Fe76 with nearly twice the Sm content of stoichiometric Sm_2Fe_7 alloys. Ragged grains of primary $\text{Sm}(\text{Nb},\text{Fe})_{17}$ with about 2.2 at.% Nb and secondary regularly shaped NbFe_2 grains are embedded in an SmFe_3 matrix. The $\text{Sm}(\text{Nb},\text{Fe})_{17}$ morphology is presumably due to the peritectic formation of SmFe_3 occurring in an invariant transition reaction which comprises the liquid phase, $\text{Sm}(\text{Nb},\text{Fe})_{17}$, NbFe_2 , and SmFe_3 :



SmFe_3 was not found in the arc-melted state but appears during annealing.

Figure 2 shows the microstructure of arc-melted Sm10.53-Nb5-Fe84.47, an alloy with RE:TM=2:17. In contrast to the Sm-rich alloy the primary phase is not $\text{Sm}(\text{Nb},\text{Fe})_{17}$ but has a composition of $\approx\text{Sm}9\text{-Nb}4\text{-Fe}87$; it disappears during annealing. Secondary $\text{Sm}(\text{Nb},\text{Fe})_{17}$ with about 2.5 at.% Nb contains small inclusions of SmFe_3 which, as in the previous sample, crystallises simultaneously with NbFe_2 . No free Fe is present in this alloy. In alloys with 2:17 stoichiometry and Nb contents above ≈ 6 at.% NbFe_2 is observed as primary phase followed by secondary $\text{Sm}(\text{Nb},\text{Fe})_{17}$.

The isothermal section at 900°C (Fig. 3) illustrates the significance of the NbFe_2 phase which is in equilibrium with all binary Sm-Fe phases. At this temperature alloys on the Sm-rich side of the tie line $\text{SmFe}_3\text{-NbFe}_2$ still contain Sm-rich liquid which, with further cooling, forms SmFe_3 and NbFe_2 (three-phase equilibrium liquid+ SmFe_3 + NbFe_2) and finally solidifies to SmFe_3 and Sm. At 900°C the equilibrium solubility of Nb in Sm_2Fe_7 reaches 2 at.%, SmFe_3 dissolves less than 0.5 at.% Nb.

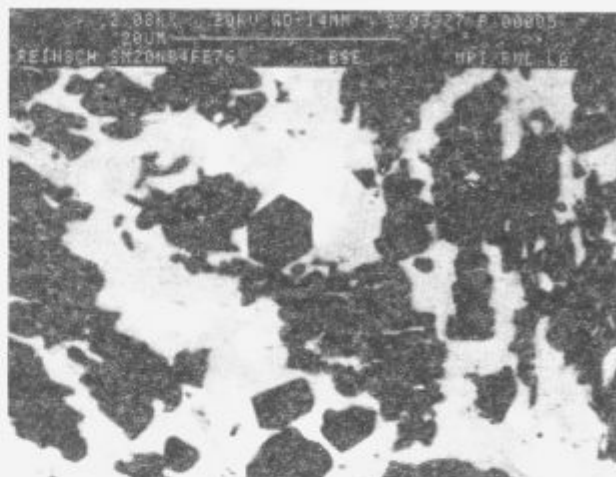


Figure 1: Microstructure of arc-melted Sm20-Nb4-Fe76: primary $\text{Sm}(\text{Nb},\text{Fe})_{17}$ (ragged), secondary NbFe_2 (hexagonal), SmFe_3 (light grey), Sm (white)

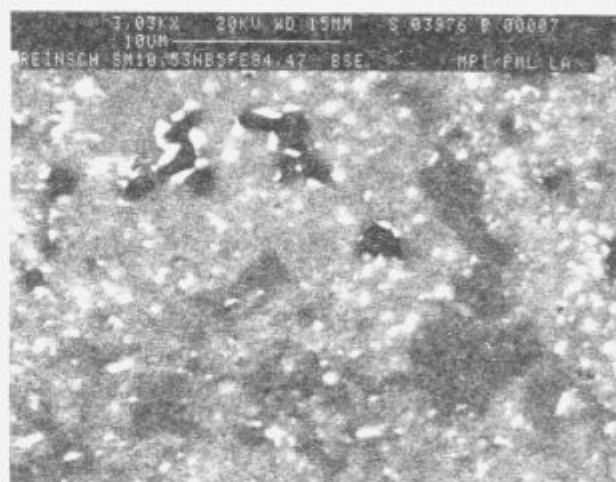


Figure 2: Microstructure of arc-melted Sm10.53-Nb5-Fe84.47: primary = $\text{Sm}9\text{-Nb}4\text{-Fe}87$ (dark grey), secondary $\text{Sm}(\text{Nb},\text{Fe})_{17}$ (light grey), small inclusions of SmFe_3 (white) crystallising simultaneously with NbFe_2 (black)

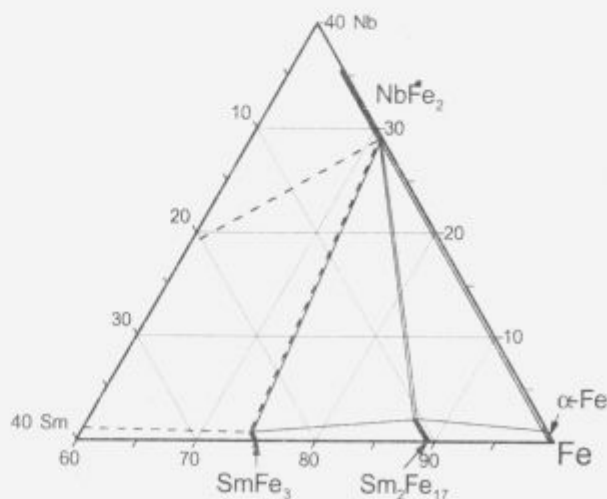


Figure 3: Isothermal section through the system Sm-Nb-Fe at 900°C (in at. %)

To sum up, one can say that Nb effectively suppresses the formation of primary Fe in alloys with 2:17 stoichiometry, even at contents of 4 to 5 at.%, by limiting the region of primary Fe crystallisation to low Sm contents. At high cooling rates, however, this benefit is acquired at the price of the presence of SmFe_2 in the cast alloy. On the other hand, this phase completely decomposes into $\alpha\text{-Fe}$ and SmN when subjected to nitrogenation¹¹ and has therefore to be dissolved before by annealing. Thus, the heat treatment, which normally follows casting of Nb-free alloys to dissolve Fe, SmFe_2 and Sm, can only be avoided for Nb-containing alloys if the casting conditions are properly controlled, i.e., the cast alloy consists only of $\text{Sm}_2(\text{Nb},\text{Fe})_{17}$ and NbFe_2 . This microstructural configuration can be verified at near-equilibrium solidification conditions with only slight segregation.

3.2 Sm-Fe-Zn

The microstructure of $\text{Sm}_5\text{-Fe}_{43}\text{-Zn}_{52}$ reaction-sintered at 380°C is shown in Fig. 4. The composition of this sample lies exactly on the line connecting $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and Zn, so it was prepared from these constituents. Although no free $\alpha\text{-Fe}$ was present in the starting powders, a strong XRD spectrum of $\alpha\text{-Fe}$ was found after sintering¹². As a consequence, $\alpha\text{-Fe}$ appears as an equilibrium phase during the reaction. Furthermore, cubic Γ with dissolved Sm¹² is found in the reaction layer surrounding a core of unreacted $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Binary Sm-Zn phases are found in the intergranular region. In the isothermal section at 380°C (Fig. 5) the results of reaction-sintering are expressed in phase equilibria between $\alpha\text{-Fe}$ and phases in the opposite Sm-Zn system. The existence of a Sm_2FeZn_2 phase described after annealing of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ with Zn at 420°C ¹³ is not confirmed in the N-free ternary system, neither at this temperature nor at 380°C . Instead, an equilibrium between $\alpha\text{-Fe}$ and SmZn is found at the Sm_2FeZn_2 composition. The densification behaviour of an $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x + \text{Zn}$ compact up to 450°C is shown in Fig. 6. By contrast with the theoretical shrinkage ($\approx 25\%$) to full density actually no shrinkage higher than the uncertainty of the measurement ($\pm 0.5\%$) is observed. This is mainly due to the lack of a liquid phase which would facilitate densification by liquid phase sintering. The only phase which could liquify at these temperatures is Zn. As shown above, Zn is, however, completely consumed at temperatures even below its melting point (419.6°C) forming Γ and Sm-Zn phases in addition to $\alpha\text{-Fe}$.

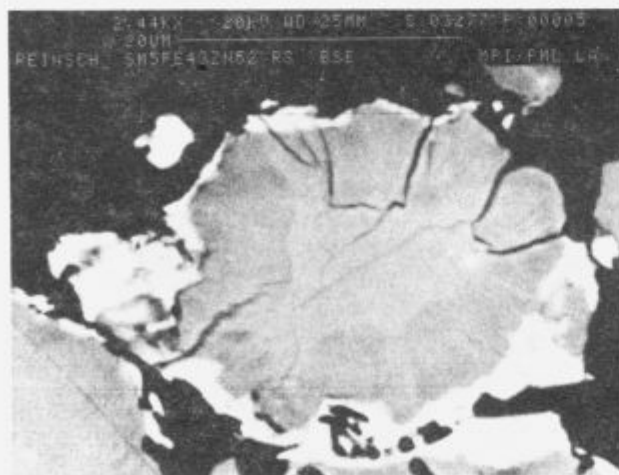


Figure 4: Microstructure of $\text{Sm}_5\text{-Fe}_{43}\text{-Zn}_{52}$ reaction sintered 20 h/ 380°C . The reaction layer shows radial lamellae consisting of Γ with dissolved Sm and $\alpha\text{-Fe}$.

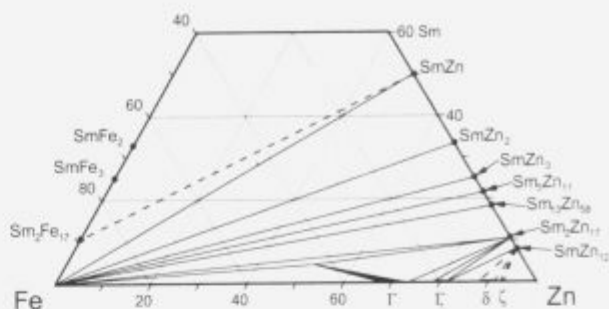


Figure 5: Isothermal section through the system Sm-Fe-Zn at 380°C (in at. %). $\alpha\text{-Fe}$ is in equilibrium with binary Sm-Zn phases and Γ ($\approx \text{Sm}_5\text{-Fe}_{43}\text{-Zn}_{52}$).

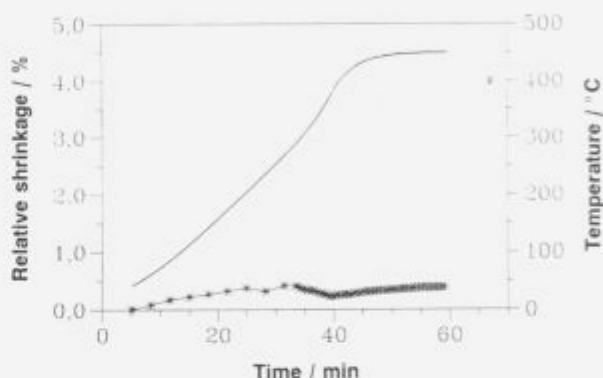


Figure 6: Dilatometer curve of cold compacted $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x + 15 \text{ mass\% Zn}$ (heating rate 400 K/h, final temperature 450°C ; \circ : shrinkage curve)

The reactions occurring during the heat treatment of cold-compacted Zn-bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnets are summarised in Fig. 7. The initial situation with a Zn grain adjacent to an $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ grain, which itself contains some free $\alpha\text{-Fe}$, is shown in Fig. 7a. Free $\alpha\text{-Fe}$ either stems from the preparation of the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ starting alloy, if the alloy composition is slightly understoichiometric, and/or forms during the nitrogenation process due to the metastability of the nitrated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ phase. During annealing (Fig. 7b) Zn locally reacts with $\alpha\text{-Fe}$ by forming binary Γ . Additionally, at the Zn/ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ interface ternary Γ , denoted as $\Gamma(\text{Sm})$ in Fig. 7, appears in an intermediate

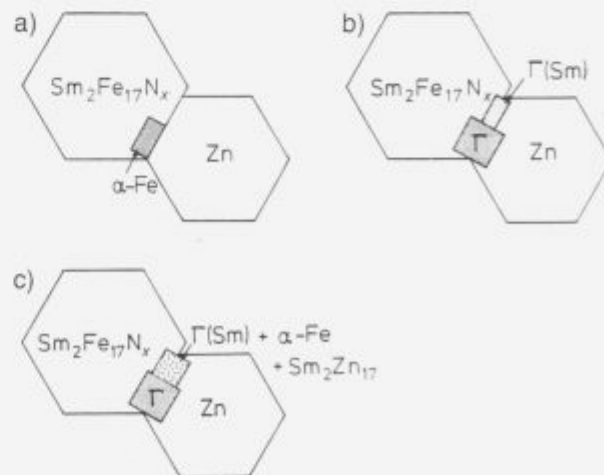


Figure 7a to c: Schematic representation of the reactions during annealing of Zn-bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnets at 380°C . a) Initial condition. b) Intermediate state. c) Equilibrium state

state. Long annealing times (Fig. 7c) leave binary Γ unaffected because this phase is at least in a local equilibrium; it therefore remains unchanged. However, from intermediate ternary $\Gamma(\text{Sm})$ the stable three-phase equilibrium $\Gamma(\text{Sm})+\alpha\text{-Fe}+\text{Sm}_2\text{Zn}_{17}$ is formed after long annealing times.

Thus, the $\Gamma(\text{Sm})$ phase can be seen as a crucial point in the Sm-poor part of the Sm-Fe-Zn phase diagram: The reaction of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with elemental Zn first leads to the formation of $\Gamma(\text{Sm})$ which temporarily connects these two phases. During annealing this metastable configuration approaches the equilibrium state by the formation of $\text{Sm}_2\text{Zn}_{17}$ and $\alpha\text{-Fe}$.

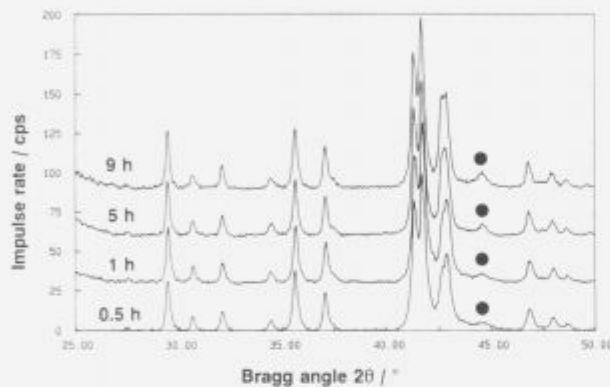


Figure 8: XRD diagram of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ + 15 mass % Zn annealed at 380°C for different times (●: (110) peak of $\alpha\text{-Fe}$)

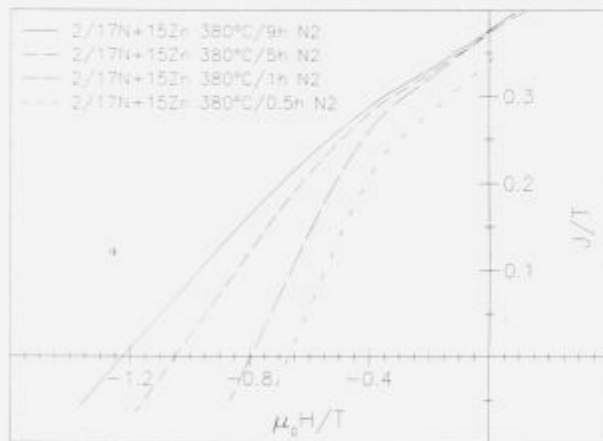


Figure 9: Demagnetisation curves of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ + 15 mass % Zn annealed at 380°C for different times

Based on the phase relation studies, the fraction of free $\alpha\text{-Fe}$ in Zn-bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ magnets should rise with increasing annealing time. This is supported by XRD measurements of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}+\text{Zn}$ samples (Fig. 8) taken after different annealing times. It is clearly seen that the height of the $\alpha\text{-Fe}$ (110) peak increases with annealing time. Regarding coercivity, one would expect a drop because of the increasing amount of soft magnetic $\alpha\text{-Fe}$ grains, each acting as a nucleus for demagnetisation. However, quite the reverse is true, as shown in Fig. 9. Coercivity nearly doubles from 0.67 to 1.23 T when annealing is prolonged from 0.5 to 9 h. Obviously the demagnetising effect of $\alpha\text{-Fe}$ is overcompensated by beneficial microstructural effects of Zn. Since the annealing temperature is rather low, $\alpha\text{-Fe}$ might be precipitated in very fine grains, small enough to be exchange-coupled to hard magnetic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$. That this effect could be clearly observed is due to the low initial $\alpha\text{-Fe}$ content of both the co-reduced starting material, which contains less than 0.2% determined by NMR¹⁴, and the properly nitrogenated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ phase.

4. Literature

- ¹J. M. D. Coey and Hong Sun, *J. Magn. Magn. Mater.* 87, 1990, 251
- ²M. Katter, J. Wecker, L. Schultz and R. Grössinger, *J. Magn. Magn. Mater.* 92, 1990, 14
- ³A. E. Platts, I. R. Harris, G. Mycock and J. M. D. Coey, oral presentation at the International Magnetism Conference '92, St. Louis, April 13-16, 1992
- ⁴A. E. Platts, I. R. Harris and J. M. D. Coey, *J. Alloys and Compounds* 185, 1992, 251
- ⁵B. Saje, A. E. Platts, S. Kobe-Besenčar, I. R. Harris and D. Kolar, presented at EMMA, Košice 1993, to be published in *IEEE Trans. Magn.*
- ⁶Lu Yi, Li Qingan, N. Tang, O. Tegus, Mingjun Yu, Yang Fuming, Li Xing, Zhou Goufu and F. R. de Boer, Proc. 7th Int. Symp. Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys, Canberra, July 16, 1992, 360
- ⁷S. Sugimoto, H. Nakamura, M. Okada and M. Homma, Proc. 12th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Canberra, July 12-15, 1992, 218
- ⁸T. B. Massalski (ed.), Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, Vols. 2 and 3, ASM International, Materials Park, Ohio (1990)
- ⁹J. M. Z. Bejarano, S. Gama, C. A. Ribeiro and G. Effenberg, *Z. Metallkd.* 84, 1993, 160
- ¹⁰M. Q. Huang, L. Y. Zhang, B. M. Ma, Y. Zheng, J. M. Elbicki, W. E. Wallace and S. G. Sankar, *J. Appl. Phys.* 70, 1991, 6027
- ¹¹C. Kuhrt, K. O'Donnell, M. Katter, J. Wecker, K. Schnitzke and L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* 60, 1992, 3316
- ¹²B. Reinsch, H. H. Stadelmaier and G. Petzow, *IEEE Trans. Magn.* 29, 1993, 2830
- ¹³W. Rodewald, B. Wall, M. Katter, M. Velicescu and P. Schrey, *J. Appl. Phys.* 73, 1993, 5899
- ¹⁴J. I. Budnick, personal communication

Electrokinetic Characterization of Ceramic Suspensions

Bišćan J.¹, Rudjer Bošković Institute, Zagreb
M. Kosec, Jožef Stefan Institute, Ljubljana

Electrokinetic measurements, such as microelectrophoresis, are often in use for investigating optimal conditions for the preparation of single-component or complex ceramic suspensions, as well as for the control of final ceramic powders. Very often, particularly in the case of aqueous suspensions, the surface electric charge of solid particles and the electrokinetic (zeta) potential is determined by the pH of the dispersing medium. A high, stable electrokinetic potential is in most cases a guarantee for the colloidal stability of the suspension. On the contrary, the so called isoelectric conditions (zero electrophoretic mobility) usually coincide with the agglomeration of particles. One should avoid this, in order to meet the high quality standards of final ceramic bodies. In this work the isoelectric conditions of single oxides: PbO, ZrO₂ and TiO₂, and of complex oxide of general formula PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ (PZT) are discussed with respect to the composition (chloride, nitrate, acetate) and the pH of the surrounding medium. The influence of the synthesis temperature and non-stoichiometry of PZT on the electrokinetic data are also discussed.

Key words: electrokinetic characterization; stability of suspensions; suspensions of ceramic oxides; isoelectric points; lead-zirconate-titanate (PZT) complex oxides

Introduction

In the processing of high performance ceramics, one of the critical steps is the preparation of stable suspensions of fine raw powders. In order to meet the high quality standards of final ceramic bodies, one has to avoid the uncontrolled formation of aggregates due to either electrostatic or non-electrostatic interactions between the particles in ceramic suspensions.

Usually, in the multicomponent systems, such as ceramic suspensions, the action of electrical forces between charged particles of equal or opposite polarity is the most critical one for the stability of the dispersion, especially for aqueous systems. The DLVO theory quantifies well the total interaction energy between the particles of equal polarity. According to this theory the repulsive energy component is due to overlapping of the electrical double layers around the approaching particles and the attractive component is due to Van der Waals forces. An energy barrier which prevents the strong association and agglomeration of particles is an important characteristic of the net energy of interaction. In the case of surface charge compensation the energy barrier decreases or even vanishes and, in the absence of any other repulsion mechanism, the particles aggregate in a so called primary minimum^{1,2}.

Since the charge and surface potential of pure oxides are primarily pH dependent it is possible, in some cases, to adjust the pH conditions of the mixture (slurry) in such a way that all the components exhibit the same charge polarity. However, the problem of different charge density and surface potential still remains and may cause the aggregation^{3,4}. Sometimes it is not even possible to obtain the same polarity of all dispersion components by a simple adjustment of the pH. It is due to an excessive span between their isoelectric points. In that case the surface charge and surface potential can be modified by the controlled and selective adsorption of various organic substances (polyelectrolytes, fatty acids, fish oil, etc.) as commonly used in ceramic technology^{5,7}. Adsorption of these compounds can compensate the surface charge of particles, suppressing the electrostatic interactions between the original particles⁵. The DLVO theory revised to include the repulsive energy due to steric effects of the adsorbed polymers accurately quantifies particle-particle interactions in most colloidal dispersions. Thus, either the electrostatic or the steric repulsion controls the stability of the dispersion. The latter becomes important if the adsorbed organic polymers are interacting between the particle surfaces. Both mechanisms are possible, either in aqueous or nonaqueous systems. However, the steric repulsion predominates in the organic dispersion medium, whereas in aqueous systems the electrostatic repulsion controls the dispersion stability⁶.

The present work illustrates the importance of the isoelectric conditions for the colloidal stability of ceramic oxides' suspensions in sodium chloride (NaCl), ammonium acetate

¹ Jusefka BIŠĆAN, dipl. inž.
Rudjer Bošković Institute
Bijenička 54, 41000 Zagreb

Present address: dr. Jusefka BIŠĆAN
Inženjering - Bišćan, Radarska draga 8,
41430 Samobor, Croatia

($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) and potassium nitrate (KNO_3) as supporting electrolytes. We assume that the electrophoretic mobility or a calculated electrokinetic (zeta) potential reflects the electrostatic energy barrier between the particles. Specifically, this study deals with complex oxides of formula $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) produced by conventional solid state reaction at 900°C ^{10,11} and with single oxides, PbO , ZrO_2 , TiO_2 as commercial raw components. Furthermore, the investigation includes the non-stoichiometric modification of PZT of general formula $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (x : 0; -0.01; 1.025). In order to investigate the influence of the synthesis temperature, the PZT synthesized at the temperature of 800°C was compared to standard sample produced at 900°C .

Experimental

The following chemicals were used for PZT solid state synthesis: PbO (Ventron 99.9% p.a.), TiO_2 (Fluka >99%), and ZrO_2 (Ventron 99% p.a.). These materials were used without further purification or treatment.

Oxide mixtures were prepared according to the formula $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. Typically, 50 g of oxide mixture was homogenized with 25 cm^3 of acetone in a 50 cm^3 zirconia container (Fritsch Pulverisette 5) loaded up to 30% volume with zirconia balls (diameter 10 mm). The slurries were dried at 100°C . The syntheses were performed in covered alumina crucibles at various temperatures ranging from 800°C to 900°C . The time for synthesis was about two hours. For the present work the sample prepared at 900°C was analyzed. After syntheses the powders (pellets) were crushed in an agate mortar and passed through a 500 μm sieve.

Mineralogical analyses were made with a Phillips 1710 X-ray diffractometer using $\text{Cu K}\alpha$ irradiation. The morphology of the samples was examined by a Leitz AMR 1600T scanning electron microscope.

The measurements of specific surface area were made using a FlowSorb II 2300, Micromeritics, Norcross, Georgia, USA.

The so called neutral or indifferent electrolytes were aqueous solutions of sodium chloride, ammonium acetate, and potassium nitrate. A weighed amount of powder (0.005 to 0.1 g) was dispersed in 100 cm^3 of the electrolyte solution and exposed to ultrasound for 5 min. The pH of the suspensions was adjusted either by addition of HCl and NaOH (in the case of sodium chloride solution), with CH_3COOH and NH_4OH (in the case of ammonium acetate) and with KOH and HNO_3 (in the case of potassium nitrate).

An automatic microelectrophoretic instrument, type S3000, from Pen Kem, Bedford Hills, N.Y., USA, combined with an automatic titrator, ABU93 and sample changer, SAC80, from Radiometer, Copenhagen, Denmark, was used for the electrokinetic measurements and titrations.

Zeta potential (ζ) was calculated using Henry's equation¹², assuming $Ka \gg 1$ where K is the reciprocal of the double layer thickness and a is the particle diameter.

Results

Characteristics of the oxide constituents and PZT

The main characteristics of the oxide constituents, PbO , TiO_2 and ZrO_2 , and of the complex oxide $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) are shown in **Table 1**. The crystal structure of PZT is a function of the Zr/Ti ratio. The investigated material of formula $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ is characterized by a morphotropic phase boundary, and is typically a mixture of Ti-rich tetragonal and Zr-rich rhombohedral phases¹³, as found also in the present case.

Table 1: Characteristics of Simple and Complex Oxides

Composition	Synthesis temperature ($^\circ\text{C}$)	Crystal structure	Particle size (μm)	Agglomerate size (μm)	
PbO		litharge	massicot	2	10-25
TiO_2		anatase		0.2	10-20
ZrO_2		baddeleyite		0.4	10-15
PTZ_{900}	900	PZT (t,r)		1	10-15
PTZ_{800}	800	PZT (t,r)		1	15
$\text{P}_{1.025}\text{ZT}$	900	PTZ (r,t)		1	40-60
$\text{P}_{1.025}\text{ZT}$	900	PZT (t,r)		0.5-3	10-20
		PbO massicot			

t-tetragonal, r-rhombohedral

In the PZT sample synthesized under conditions of an excess of PbO , free PbO phase (massicot) was detected by X-ray diffraction. As shown in the next section, electrokinetic measurements on the same sample clearly indicate the presence of unreacted PbO by a significant shift of the isoelectric point in acetate medium.

The particle size (diameter) of the oxide constituents was in the range of 0.2-0.5 μm , whereas the size of the PZT grains was 1 to several μm . The agglomerates present in the final product were typically of 10-15 μm .

The specific surface areas were 0.44 m^2/g for PbO , 3.4 m^2/g for ZrO_2 , 8.4 m^2/g for TiO_2 , and 0.30 m^2/g for PZT synthesized at 900°C .

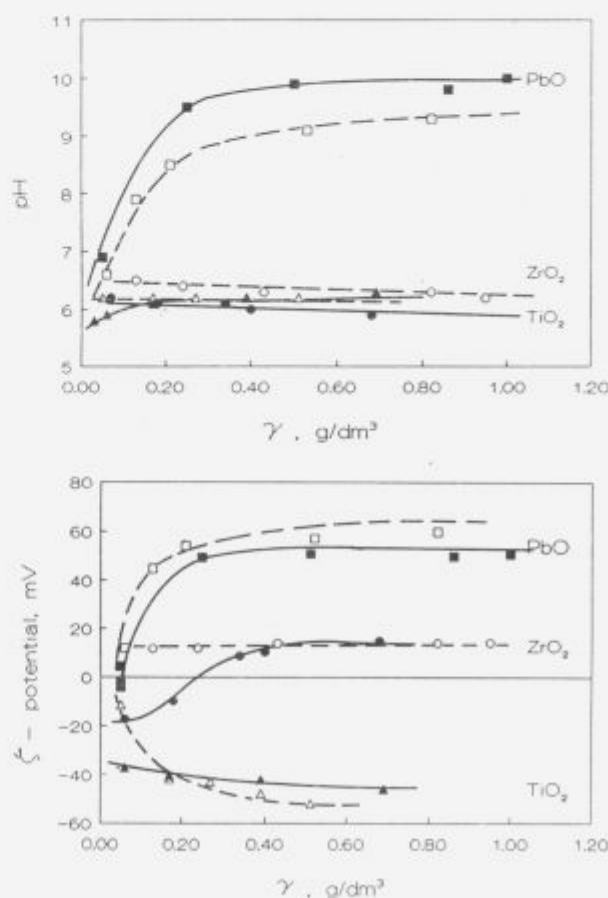


Figure 1: The effect of mass concentration γ on the pH (upper) and zeta potential (lower) of the suspensions: (Filled symbols and full lines denote sodium chloride; open symbols and broken lines denote ammonium acetate: \square , PbO ; \circ , ZrO_2 ; Δ , TiO_2).

Suspension concentration effect

In the microelectrophoretic measurements performed, the effect of the suspension concentration (γ) in the range 0.05-1 g/dm³ was analyzed with respect to the pH and zeta potential. The results are shown in **Figure 1**.

As shown in the upper part of **Figure 1** the pH of the PbO suspension changed from about pH 7 at the lowest concentration of 0.06 g/dm³ to about pH 10 at the concentration 0.5 g/dm³ and higher. The same effect was observed for both sodium chloride and ammonium acetate. The pH of other two oxides, ZrO₂ and TiO₂, did not change significantly over the entire suspension concentration range. In chloride solution, at the highest suspension concentration, the pH values were 6.5 for ZrO₂ and 6.3 for TiO₂. The corresponding values in acetate medium were 6.2 for both oxides. The pH values of PZT suspensions, which are not shown for the sake of clarity of the figure, were constant in both electrolytes, showing pH 6.3 in chloride and pH 6.4 in acetate solution.

The lower part of **Figure 1** shows the change of the zeta potential as an effect of the suspension concentration. A small positive zeta potential at the lowest concentration of PbO raises to high positive zeta potential of about +50 mV at the concentration 0.25 g/dm³ and remaining constant at higher concentrations.

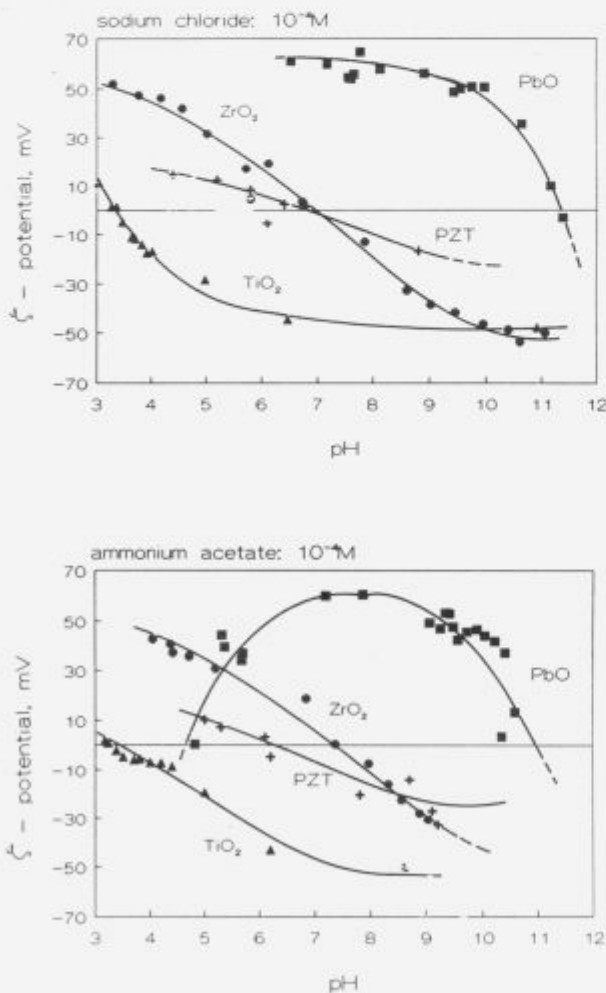


Figure 2: Zeta potential of suspensions in 10⁻⁴ mol/dm³ sodium chloride (upper) and ammonium acetate (lower) for PbO (■), ZrO₂ (●), TiO₂ (▲) and PZT (+)

The zeta potential of ZrO₂ depends significantly on the suspension concentration, changing from negative to positive values with an intersection point at 0.25 g/dm³. The zeta potential of TiO₂ at the low suspension concentration changes from small to higher negative values and reaching at the suspension concentration of 0.25 g/dm³ about -40 mV in chloride and -50 mV in acetate medium. Generally, the zeta potential was constant for all compounds at the concentrations higher than approximately 0.25 g/dm³. These, stable values of zeta potential are +50 to +60 mV for PbO, +16±1 mV for ZrO₂ and -40 to -50 mV for TiO₂. For PbO and TiO₂ the lower values are for the chloride and higher for the acetate solution.

Isoelectric conditions

Figure 2a and **2b** show the zeta potential data for PbO, ZrO₂ and TiO₂ and for the complex oxide (PZT) in the pH range 3-12 in 10⁻⁴ M chloride and acetate solutions. The isoelectric points were at pH 6.8 for ZrO₂ and at pH 3.5 for TiO₂ in both electrolytes. The isoelectric point of PZT at pH 6.6±0.2 roughly coincides with one for ZrO₂. In ammonium acetate there is a shift of the isoelectric point to pH 6.3.

The electrokinetic data for PbO are quite different compared to the other two oxides. One can observe a pH region of stable, highly positively charged PbO between pH 6 and pH 10 in 10⁻⁴ mol/dm³ NaCl and between pH 7 and 9 in acetate medium. The results for PbO in these two electrolytes indicate the isoelectric point between pH 10.6 and 11.2. At higher pH values negative

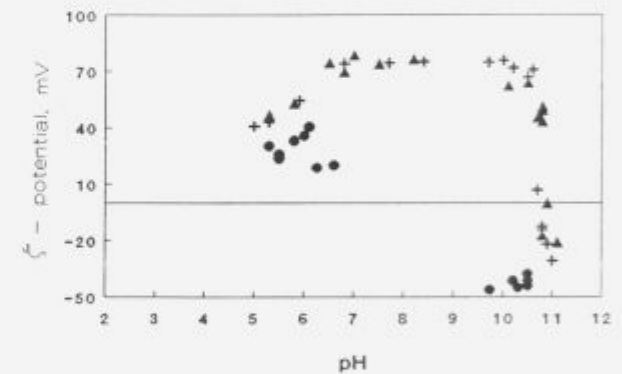


Figure 3: Zeta potential of PbO as a function of pH of the suspensions in sodium chloride at various electrolyte concentrations: +, 10⁻⁴ mol/dm³; ▲, 10⁻¹ mol/dm³; ●, 10⁻² mol/dm³

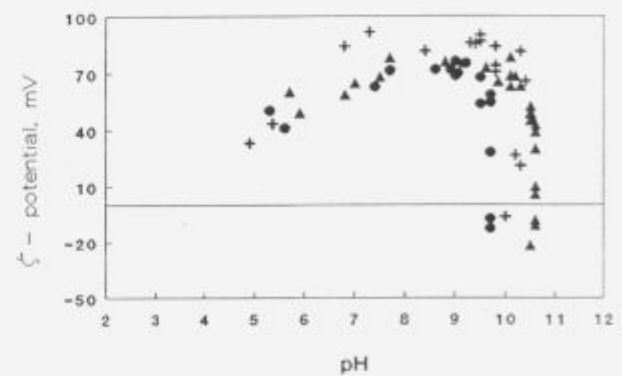


Figure 4: Zeta potential of PbO as a function of pH of the suspensions in ammonium acetate at various electrolyte concentrations: +, 10⁻⁴ mol/dm³; ▲, 10⁻¹ mol/dm³; ●, 10⁻² mol/dm³

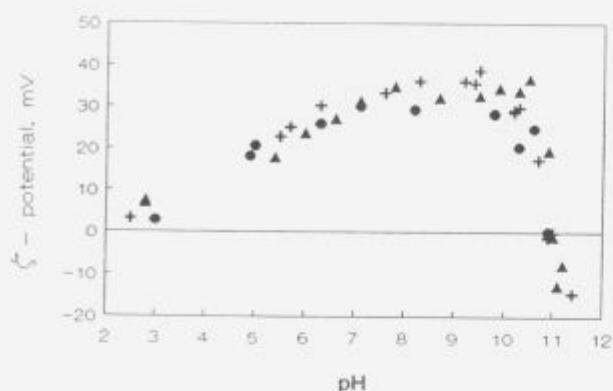


Figure 5: Zeta potential of PbO as a function of pH of the suspension in potassium nitrate at various electrolyte concentrations: +, 10^{-1} mol/dm³; ▲, 10^{-2} mol/dm³; ●, 10^{-3} mol/dm³

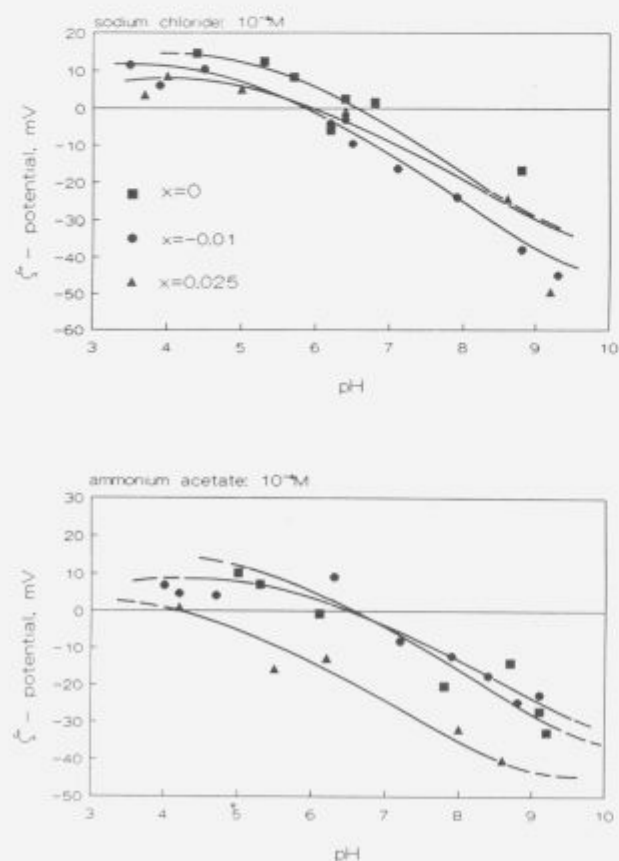
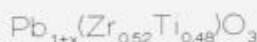


Figure 6: Influence of the stoichiometry of PZT on the zeta potential in 10^{-2} mol/dm³ sodium chloride (upper) and ammonium acetate (lower): ■, PZT; ●, $\text{P}_{0.99}\text{ZT}$; ▲, $\text{P}_{1.025}\text{ZT}$

zeta potential and further on an agglomeration was observed. Another, low-pH isoelectric point was at pH 4.5 in acetate medium. At higher electrolyte concentration in such a low pH region either precipitation (in the case of chloride) or dissolution (in the case of acetate) occurs.

Due to peculiar behaviour of PbO the electrophoretic measurements have been extended to three electrolytes (chloride, acetate, nitrate) and three concentrations (10^{-2} , 10^{-3} and 10^{-4} M). The results are shown in Figures 3-5. In 10^{-2} and 10^{-3} M sodium chloride solutions, in the pH region 7 to 9, the constant high positive values of zeta potential are persisting. In 10^{-2} M electrolyte fast agglomeration occurs making the measurements hardly reproducible. For all three electrolytes one can observe high positive constant values of zeta potential between pH 7 and 9. At the same time the system maintains colloidal stability during 48 hours. At higher pH values, a steep decrease of zeta potential occurs between pH 10 and 11. At pH < 7 there is a slow decrease of zeta potential in the nitrate medium, while in the other two electrolytes the abrupt changes occur, accompanied by either precipitation (in chloride) or by dissolution (in acetate). For all three electrolytes the high-pH isoelectric point is at 10.5 ± 0.2 . Only in the case of acetate the isoelectric points appear in the range of pH 9.6-10.3.

The specific reactivity of acetate with PbO was used to detect the free PbO phase in nonstoichiometric PZT, where an excess of PbO was added to the reaction mixture. In Figure 6 the zeta potential data are shown for stoichiometric PZT of the formula $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ and compared with those for non-stoichiometric PZT, either with a PbO deficiency as in $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ or with an excess of PbO in $\text{Pb}_{1.025}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. In sodium chloride medium there is a common isoelectric point for all three samples, whereas in acetate medium it was shown that an excess of PbO caused a shift from pH_{iep} 6.3 to pH_{iep} 4.7, which reflects a strong interaction of acetate ions with PbO.

Furthermore, the shift of the isoelectric point from about pH 6.5 to 3.5 was detected in the case of PZT synthesized at 800°C instead of 900°C . This results are shown in Figure 7.

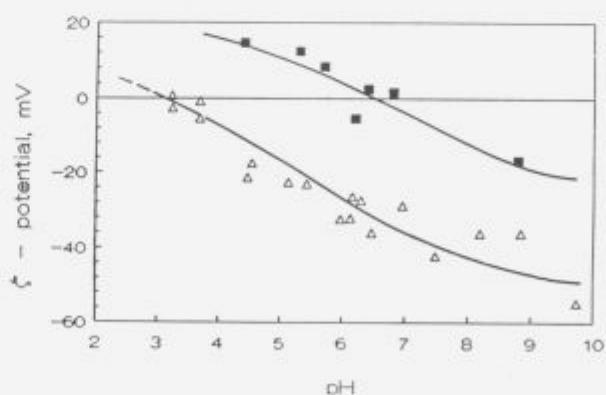
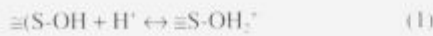


Figure 7: Influence of the synthesis temperature of PZT on the zeta potential in 10^{-2} mol/dm³ sodium chloride: Δ, 800°C ; ■, 900°C

Interpretation of the data and discussion

Suspension concentration

For the most oxide/aqueous solution systems the generation of surface charge is due to amphoteric surface reactions generally described by equations (1) and (2).



where $\equiv\text{S-OH}$ are the surface hydroxyl groups.

In the case of high mass concentration (more than 30 g/dm³) and in absence of any specific adsorption of foreign ions, the inherent pH would be identical to the isoelectric point¹⁴. In present work the suspension concentrations are 10 to 100 times lower. Therefore, in some cases the suspension concentration was not sufficient to establish an equilibrium. That is in the case of ZrO₂ where its inherent pH is only slightly lower than the isoelectric point. Therefore a reversal of charge occurs on each minute change in the suspension, including the mass concentration, which might influence the equilibrium, as shown in **Figure 1**.

The results for ZrO₂ and TiO₂ can be simply explained considering the amphoteric equilibria. For example, if the inherent pH values for ZrO₂ and TiO₂ are at pH 6.5 and 6.2 in chloride solution and their isoelectric points (as found by this work) are at pH 6.8 and pH 3.5, then the expected electrokinetic result would give small positive zeta potential for ZrO₂ and comparatively high negative zeta potential for TiO₂. Indeed, it was observed in the region of constant pH of the suspension at mass concentration >0.25 g/dm³ (**Figure 1**).

Low isoelectric point for TiO₂ at pH 3.5 was not often found by other authors. However, there is a literature evidence of the isoelectric point of TiO₂ at the pH 2¹⁵. It obviously depends on the technological process of production.

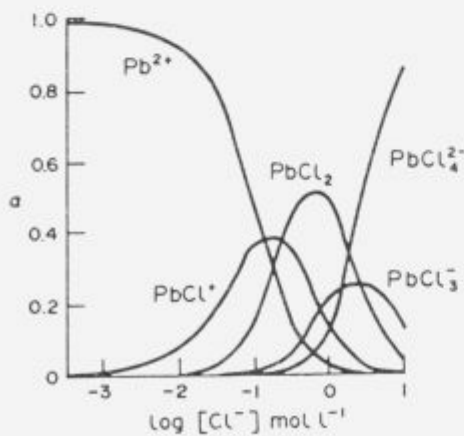
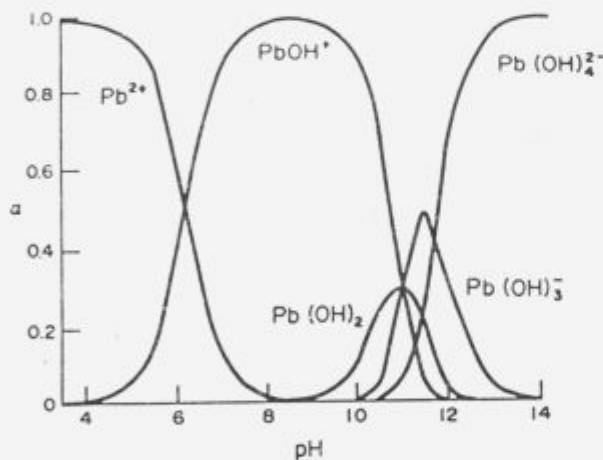


Figure 8: Distribution diagram for lead hydroxy and lead chloro species (Redrawn from reference 17).

If other species are included in surface charge formation as probably in the case of the PbO/electrolyte interface, then a simple interpretation such as surface amphoteric ionization is not sufficient. In that case a large number of hydrolytic processes and a variety of ionic equilibria determine the species in the solution¹⁶. Each of those species could be adsorbed at the solid surface depending on the pH and the composition and concentration of the electrolyte. **Figure 8**¹⁷ shows the distribution of lead species in aqueous solutions. It is clear that in the pH range 7-9 where our results showed a constant, highly positive zeta potential, the dominating species are the PbOH⁺ ions. These species are possibly adsorbed at the surface and they determine the overall surface charge and zeta potential. At higher pH the dominating species are Pb(OH)_{2,3,4} which could precipitate giving a new solid phase, Pb(OH)_{2,3,4}. Raising the pH, the negative species, such as Pb(OH)_{3,4} dominate and determine the overall charge. On the other side, at pH <7, the Pb²⁺ species dominate, lowering slowly the zeta potential due to double layer compression until either precipitation (in chloride) or dissolution (in acetate) begins. The isoelectric point for PbO at the pH 10.6 ± 0.2, found in our work, coincides excellent with the pH of the transition from positive, over neutral, to negative lead hydroxo species, as shown in **Figure 8**. If other foreign ions are present such as Cl⁻, Ac⁻ or NO₃⁻, one may expect even more complicate distribution of species. However, the nitrate medium seems to be indifferent toward PbO compared to the other two electrolytes.

From the results in **Figure 1 - Figure 8** we may conclude that in the pH range 7-9 established by oxide powders suspended in aqueous solutions, PbO particles are highly positively charged, in contrast to TiO₂ and ZrO₂ which are negatively charged. In such a case the electrostatic repulsion barrier between PbO and TiO₂ and ZrO₂ particles is absent and strong interaction between them can be expected. It should be tested practically whether such interactions lead to unfavorable hard agglomeration or to formation of relatively stable suspensions of microaggregates between PbO particles and TiO₂ or ZrO₂ particles.

For PZT the surface charge in NaCl solutions is probably determined by zirconia, as one can conclude from the common isoelectric points for PZT and ZrO₂. In ammonium acetate there is a slight shift in the isoelectric point of PZT from pH 6.8 to pH 6.3, which is probably due to the strong affinity of acetate ions for the lead oxide components in PZT. For the same reason a significant shift in the isoelectric point of PZT synthesized under conditions of excess PbO was observed. This could serve as a quick qualitative analysis of free PbO phase in PZT, which may have significant practical implications. For that purpose the systematic analyses of the isoelectric points of PZT samples having different percentage of free PbO would be necessary.

The isoelectric point for PZT sample synthesized at 800°C found at the pH 3.5 indicates some difference between the samples synthesized at 800°C and 900°C or higher (**Figure 7**). It is possible that the process of mixed crystal phases formation is not completed at the lower temperature. It seems that the Ti-rich phase determine the surface charge and the zeta potential in this case. However, at present, this is a speculation rather than proved finding.

Conclusion

Electrokinetic results suggest that commercial raw materials TiO₂ and ZrO₂ used in this work behave as typical acidic and amphoteric oxides having isoelectric points at pH 3.5 and pH 6.8.

Lead oxide, PbO, positively charged at electrolyte concentration lower than 10⁻¹ M within the limited pH range of about 7-9, behaves as a reactive constituent which practically deter-

mines the overall behavior of the suspension. Due to solubility of PbO and hydrolysis of Pb^{2+} a number of hydroxo species can be formed. In chloride and acetate media several additional species are possible. Small pH changes, particularly between pH 9 and 10 (PbO suspension inherent pH), and the presence of foreign ions, such as chloride or acetate, is the reason for poor stability of lead-based oxide aqueous suspensions. In practice, either the additives are used to improve the colloidal stability or, instead of aqueous, the non-aqueous medium is applied. However, such a solution is not always convenient, either for the reason of economy, or ecology or the quality of the final product.

Lead oxide showed particularly strong interaction with acetate. This effect was used to determine the free PbO phase in PZT.

The isoelectric point analysis showed the difference between the samples synthesized at 800°C and 900°C. This is ascribed to a non-completed mixed phases structuring, where Ti-rich phase determine the zeta potential. This preliminary conclusion has to be proved to be valid.

Acknowledgement

This work was performed within the Project NIST/981-31. The financial support of the National Institute for Standards and Technology, USA, the Ministry of Science and Technology of Croatia (Project 1-07-162) and the Ministry of Science and Technology of Slovenia is gratefully acknowledged.

References

- ^{1a)} B. V. Derjaguin and L. D. Landau, *Acta Physicochim.* URSS, 14, 1941, 633
- ^{1b)} E. J. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948, 205
- ² A. Bleier, *Colloids and Surfaces*, 66, 1992, 157
- ³ J. H. Adair and R. V. Linhart, A General Program to Calculate Interparticle Interactions in a Variety of Suspension Conditions, pp. 69-84 in *Handbook on Characterization Techniques for the Solid-Solution Interface* (J. H. Adair, J. A. Casey and S. Venigalla, Eds.), American Ceramic Society, Westerville, 1993
- ⁴ E. Barouch and E. Matijević, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 81, 1985, 1797
- ⁵ E. Barouch, E. Matijević, and T. H. Wright, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 81, 1985, 1819
- ⁶ D. J. Cronin and K. A. McMarlin, Tape Casting of Dielectric Substrates, pp. 1963-1972 in P. Vincenzini, (Ed.), *Ceramics Today - Tomorrow's Ceramics*, Elsevier, Amsterdam, 1991
- ⁷ K. Mikeska, W. R. Cannon, *Advanced Ceramics*, 9, 1984, 164
- ⁸ P. Auroy, L. Auvray, and L. Legey, *J. Colloid Interface Sci.*, 150, 1992, 187
- ⁹ D. W. Fuerstenau, R. Herrera-Urbina and J. S. Hanson, Adsorption of Processing Additives and the Dispersion of Ceramic Powders, pp. 333-351, in *Ceramic Transactions, Ceramic Powder Science II, Vol. 1*, (G. L. Messing, E. R. Fuller and H. Hausner, Eds.), American Ceramic Society, Westerville, 1988
- ¹⁰ B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jr. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London, 1970
- ¹¹ D. A. Buckner and P. D. Wilcox, *Ceram. Bull.*, 51, 1972, 218
- ¹² R. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications*, Academic Press, London, 1981
- ¹³ J. S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, Wiley, New York, 1988
- ¹⁴ S. Žalac and N. Kallay, *J. Colloid Interface Sci.*, 149, 1992, 1, 233
- ¹⁵ D. N. Furlong and G. D. Parfitt, *J. Colloid Interface Sci.*, 65, 1978, 548
- ¹⁶ E. J. Margolis: *Chemical Principles in Calculations of Ionic Equilibria*, The Macmillan Company, New York, 1966
- ¹⁷ H. C. H. Hahne and W. Kroontje, *J. Environ. Quality*, 2, 1973, 444

Processing and Properties of SiAlON Ceramics for Structural Applications

Procesiranje in lastnosti SiAlON konstrukcijske keramike

Haviar M.¹, Institute of Inorganic Chemistry, Bratislava, Slovakia

SiAlONs belong to the family of silicon nitride ceramics which have the potential for low as well as high temperature engineering applications. The stability of α -SiAlON is strongly dependent on temperature of its preparation and processing methods used. By the incorporation of β -Si₃N₄ whiskers it is possible to increase its bending strength and fracture toughness.

Key words: reinforced material, silicon nitride ceramics, engineering applications, fracture toughness

SiAlON sodijo v družino Si₃PN₄ keramike, ki je potencialno uporabna kot nizko- ali visoko- temperaturni material za konstrukcijske namene. Stabilnost α -SiAlON-ov močno zavisi od temperature izdelave in od postopkov priprave. Z vgrajevanjem monokristalnih vlaken (whiskerjev) s strukturo β -Si₃N₄ je mogoče izboljšati upogibno trdnost in faktor kritične intenzitete napetosti (lomno žilavost).

Ključne besede: material za konstrukcijske namene, konstrukcijska keramika, upogibna trdnost, lomna žilavost

Introduction

α -SiAlON is isostructural with α -Si₃N₄ and has the formula Me_zSi_{12-4m+2n}Al_{m+2n}O_nN_{10-n}, where Me is Li, Ca, Mg, Y and rare-earth metals except La, Ce, Pr and Eu^{1,2}. The stability region of α -SiAlON is shown in **Figure 1**.

β -SiAlON is substitutional solid solution isostructural with β -Si₃N₄ and has the formula Si_{6-z}Al_zO_zN_{6-z}, where 0 < z < 4.2¹.

α -SiAlON is considerably harder than β -Si₃N₄ or β -SiAlON. On the other hand, β -SiAlON as well as β -Si₃N₄ crystallizes in needle-like form, which is improving toughness and strength of silicon-nitride based ceramics⁴.

Yttrium α -SiAlON is among the α -SiAlONs most widely investigated and is commonly prepared from the powders x Si₃N₄ + y(Y₂O₃:9AlN) (cf. **Figure 1**).

All up to date phase equilibria and stability work were performed at 1700° to 1800°C. The workers used various starting powders and powder-mixing techniques. On the compositional line Si₃N₄ - Y₂O₃:9AlN, only Ukyo and Wada⁵ claim preparation of pure β -SiAlON. Other authors^{6,8} report some β -Si₃N₄ or

β -SiAlON in their samples. The aim of the first part of this paper is to investigate the influence of various processing methods and temperature on stability of yttrium α -SiAlON. Second part deals with experiments aimed to increase the bending strength and fracture toughness of α -SiAlON.

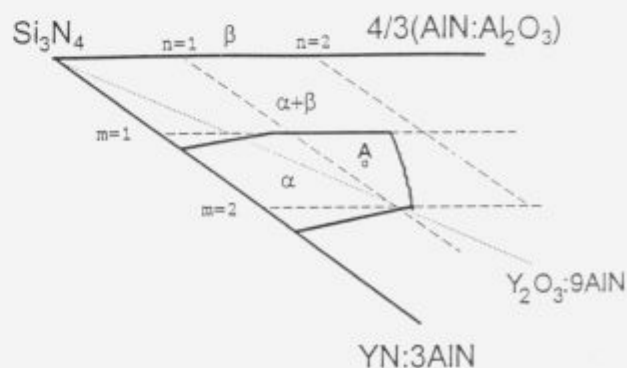


Figure 1: Detail from triangle Si₃N₄-4/3(AlN:Al₂O₃)-YN:3AlN, showing composition area of α -SiAlONs, according to Ref.8
Slika 1: Izsek v trikotniku Si₃N₄-4/3(AlN:Al₂O₃)-YN:3AlN, ki kaže področje sestave α -SiAlON-ov, po referenci 8

¹ dr. sc. Miroslav HAVIAR
Institute of Inorganic Chemistry
Slovak Academy of Sciences
Dubravská cesta 9, SK-842 56 Bratislava
Slovakia

Experimental

The starting powders for preparation of α -SiAlON (mixture A) consisted of 80.04% Si_3N_4 , 7.58% Y_2O_3 and 12.38% AlN . (All compositions of powders are given in wt%). The powders were attrition milled for 4 h with Si_3N_4 balls in isopropyl alcohol. Abrasion of the balls resulted in 5% increase of β - Si_3N_4 in the starting powder. The batch mixtures B (the same composition than A) and D (80.04% Si_3N_4 , 7.58% Y_2O_3 , 8.24% AlN and 5.14% Al_2O_3) were wet mixed in a rotating polyethylene bottle in isopropyl alcohol and agate balls as mixing media. The mixing time was 48 h. The isopropyl alcohol was dried prior to all experiments. After mixing, the powders were dried and isostatically pressed to solid bodies.

The heat treatment was done at 1300° to 1900°C for 1 h under 1 MPa of static nitrogen in a graphite furnace. The powder bed prepared from Si_3N_4 (86%), Al_2O_3 (7%) and Y_2O_3 (7%) powders was used in all experiments. The α/β ratio in the samples was determined from the X-ray intensities of 102 and 210 for α phase and 101 and 210 for β phase, according to the method described in ref. 9.

For the reinforcement of α -SiAlON the mixture B was chosen. In order to prepare the composite material, 20% of Si_3N_4 powder was substituted by β - Si_3N_4 whiskers¹⁰ (mixture R). The mixed powders were hot-pressed using graphite dies and BN lining. The temperature was 1800°C, dwell time 30 min and pressure 30 MPa. The hot-pressing experiments were performed in nitrogen atmosphere. The bend strength measurements were performed on 3x4x40 mm test bars by four point method. The fracture toughness and hardness were determined from Vickers indentation. The toughness was calculated using the equation of Shetty¹¹.

Results and Discussion

The phase composition of powder mixture A fired at various temperatures for 1 h is shown in **Figure 2**. α -SiAlON starts to form above 1300°C, and above 1500°C there is an increase in the β -phase. After dissolution of α - Si_3N_4 (at 1600°C), the formation of β -phase is, up to 1700°C, at the expense of α -SiAlON. Secondary β -phase is converted to α -SiAlON above 1700°C.

The phase composition of the same powder mixture, where wet milling was substituted by mixing in plastic bottle (powder mixture B), is shown in **Figure 3**. Here the formation of

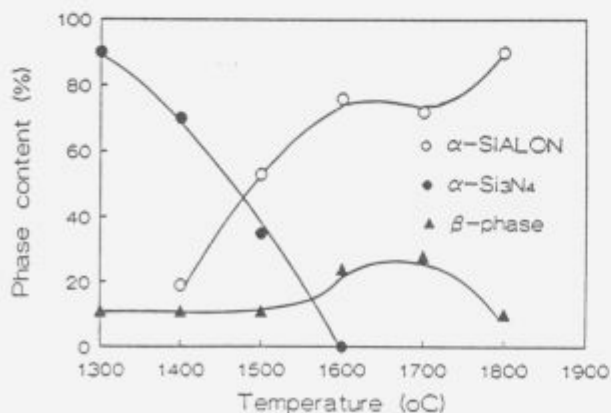


Figure 2: Phase composition of powder mixture A fired at various temperatures for 1 h in nitrogen (only Si_3N_4 - phases are shown)
Slika 2: Fazna sestava mešanice prahu A, žgane pri različnih temperaturah eno uro v dušiku (prikazane so samo Si_3N_4 faze)

α -SiAlON starts at lower temperatures than in attrition milled sample, and the formation of secondary β -phase is absent.

The AlN powder was milled separately in isopropyl alcohol and acetone for 4 h in order to explain the different behavior of the milled powder mixture. The infrared (IR) spectra of the as-

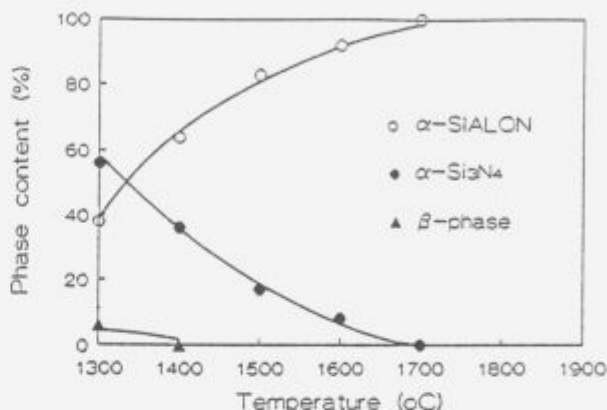


Figure 3: Phase composition of powder mixture B fired at various temperatures for 1 h in nitrogen
Slika 3: Fazna sestava mešanice prahu B, žgane pri različnih temperaturah eno uro v dušiku

received powder, powder milled in isopropyl alcohol and powder milled in acetone are shown in **Figure 4**. The spectrum of AlN powder milled in isopropyl alcohol indicates probably the presence of Al-O bonds. In the sample milled in acetone these bonds are also present, but to a much less extent. Because the solubility of water is considerably higher in isopropyl alcohol than in acetone, it is possible that the water soluted during the wet milling process in the particular liquid from air moisture reacts with AlN . Also, in the wet milling process in isopropyl alcohol, the reaction of the alcohol molecules with AlN under high stresses cannot be excluded.

The mechanical properties of the material prepared from powder mixture B and R hot-pressed at 1800°C are summarized in **Tab. 1**.

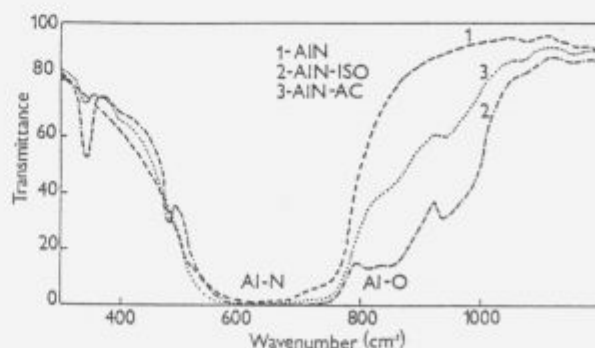


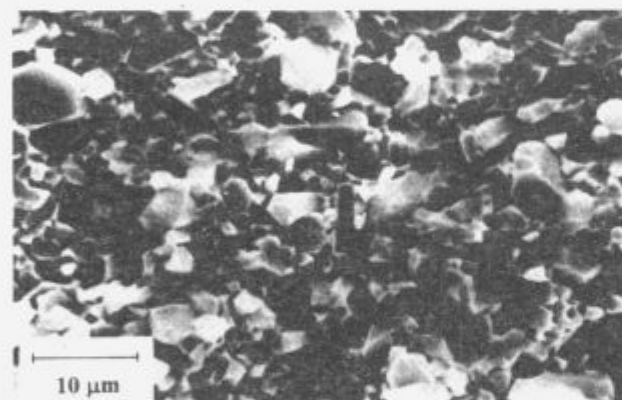
Figure 4: IR spectra of AlN powders: (1) as received powder, (2) powder milled in isopropyl alcohol for 4 h, and (3) powder milled in acetone for 4 h
Slika 4: IR spektri AlN prahov: (1) izhodni prah, (2) prah mlet v isopropil alkoholu 4 ure, (3) prah mlet v acetonu 4 ure

Tab. 1: Mechanical properties of materials B and R

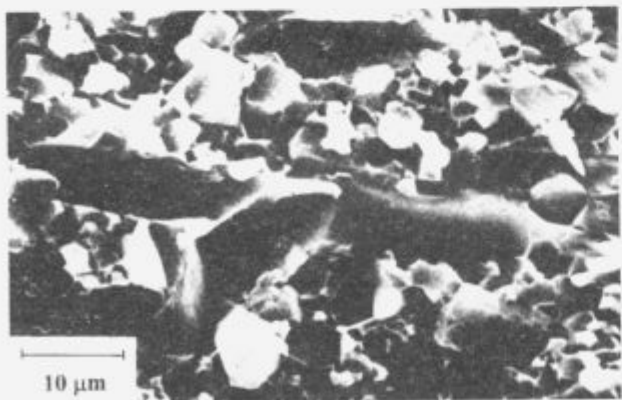
	HV 10	σ (MPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{0.5})
α -SiAlON-B	1680±30	333±35	5.6±0.3
α -SiAlON+B-Si ₃ N ₄ whiskers	1650±50	410±50	5.9±0.3



Figure 5: The polished and etched surface of B-Si₃N₄ whisker reinforced α -SiAlON (material R)
Slika 5: Polirana in jedkana površina α -SiAlON-a, utrjenega z B-Si₃N₄ whiskerji. (material R)



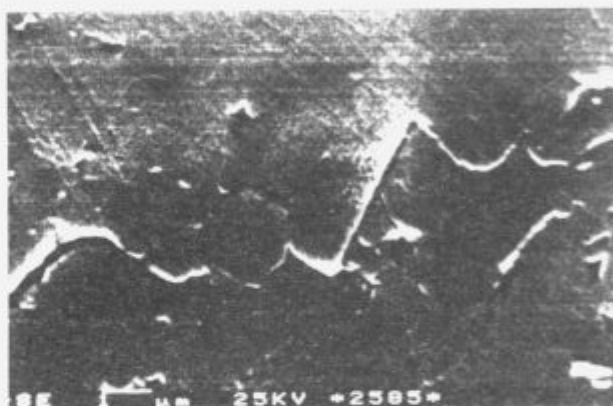
a)



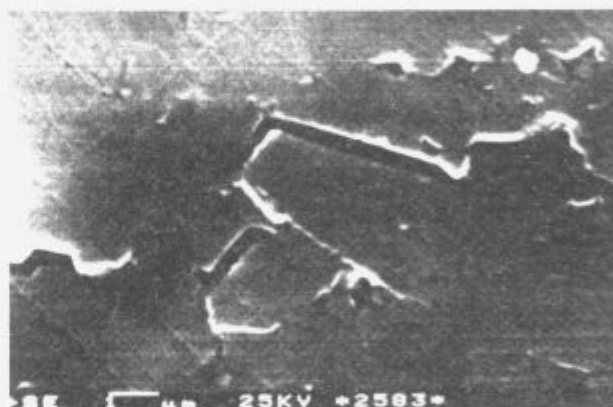
b)

Figure 6: a) Fracture surface of α -SiAlON (material B); b) Fracture surface of material R
Slika 6: a) Prelomna površina α -SiAlONa (material B); b) Prelomna površina materiala R

The hardness of the studied systems is high in comparison with B-SiAlONs or silicon nitride ceramics. Reinforced system (R) shows higher bending strength and fracture toughness than the un-reinforced one (B), probably caused by the incorporated B-Si₃N₄ whiskers in the microstructure of α -SiAlON. The microstructure of α -SiAlON (B) consists of mostly globular grains with a diameter ranging from 1 to 10 μ m. The present elongated grains have low aspect ratio, approx 2. The reinforced system (R) consists of finer grains and with relative uniformly distributed B-Si₃N₄ whiskers having various length, up to 50 μ m. Figure 5. According to these results the present whiskers inhibit the growth of SiAlON grains during hot-pressing.



a)



b)

Figure 7: a) Reinforcing mechanisms in material R: an example of frictional interlocking; b) An example of mechanical interlocking
Slika 7: a) Mehanizmi utrjevanja v materialu R: primer zapiranja razpoke zaradi trenja; b) Primer mehanskega zapiranja razpoke

Microstructural analysis of the studied systems revealed only pores and clusters of whiskers as microstructural defects. The pore size in both systems was low, 90% of pores were 1 to 3 μ m in size and the remaining 5 to 10 μ m. Clusters, present in the system R have the size from 10 to 50 μ m.

Fractography of the crushed specimens from four point bending mode show that failure origin in systems B and R are pores and clusters of whiskers, respectively. All initiation centres are surface or subsurface defects situated very close to the tensile surface of samples. The characteristic marks around the fracture origins (mirror, mist, hackle) were not identified. Figure 6 shows characteristic fracture surface of B and R systems, respectively. On the fracture surface of system R cavities, arising after crack deflection at B-Si₃N₄ whiskers are easy to identify.

Results from the study of fracture path are in agreement with the fractographic examination, where reinforcing mechanisms were identified very frequently. They are mainly frictional and mechanical interlocking, arising after crack deflection at the whiskers, **Figure 7**. The toughening mechanisms in this system are very similar to those in Si_3N_4 - Si_3N_4 whisker ceramics^{12,13}. In both cases β - Si_3N_4 whiskers improve the bending strength and fracture toughness in comparison with unreinforced systems.

Conclusions

The results of this study show that wet-milling process of powder mixtures containing AlN in isopropyl alcohol probably introduces excess oxygen into the system. The boundary between single-phase yttrium- α -SiAlON and α - β -SiAlON in the phase diagram Si_3N_4 - $4/3(\text{AlN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ - $\text{YN} \cdot 3\text{AlN}$ is temperature dependent, and, at lower temperatures α - and β -SiAlON is preferred. This observation enables us to prepare various α - β -SiAlON materials.

β - Si_3N_4 whiskers, added into the yttrium α -SiAlON prior to densification remain undissolved in the hot-pressed material. Their addition increases the bending strength and fracture tough-

ness of the reinforced material. As the reinforcing mechanisms frictional and mechanical interlockings were identified.

References

- ¹ S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jack, *Nature* (London) 274, 1978, 880
- ² Z. K. Huang, T. Y. Tien and T. S. Yen, *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 1986, C-241
- ³ K. H. Jack, *J. Mater. Sci.* 11, 1976, 1135
- ⁴ F. F. Lange, Nitrogen Ceramics, p491, Noordhoff Publ., Leyden 1977
- ⁵ Y. Ukyo, S. Wada, Euro Ceramics, p1566, Elsevier, London 1991
- ⁶ Z. K. Huang, P. Greil and G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.* 66, 1983, C-96
- ⁷ A. Bartek, T. Ekström, H. Herbertsson and T. Johansson, *ibid.* 75, 1992, 432
- ⁸ W. Y. Sun, T. Y. Tien and T. S. Yen, *ibid.* 74, 1991, 2547
- ⁹ P. O. Käll, *Chem. Scr.* 28, 1988, 439
- ¹⁰ J. Dusza, P. Šajgalik, Z. Bastl, V. Kavcansky and P. Durišin, *J. Mater. Sci. Letters* 11, 1992, 208
- ¹¹ D. K. Shetty, I. G. Wright, P. N. Mincer and A. H. Clauer, *J. Mater. Sci.* 20, 1985, 1873
- ¹² J. Homeny and L. J. Neergaard, *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 1990, 3493
- ¹³ P. Šajgalik and J. Dusza, *J. Europ. Ceram. Soc.* 5, 1989, 321

Nitriranje Sm10-Fe85-Nb5 zlitine

Nitrogenation of Sm10-Fe85-Nb5 Alloy

Saje B¹, IJS Ljubljana; Magneti Ljubljana, d.d.

S. Kobe-Beseničar, IJS Ljubljana

D. S. Edgley, A. E. Platts, I. R. Harris, University of Birmingham, School of Metallurgy and Materials, Edgbaston, B15 2TT, UK

Zlitina Sm10-Fe85-Nb5 (at. %), ki se uporablja za izdelavo trajnih magnetov na osnovi $Sm_2Fe_{17}N_{3-x}$ ($x=0.3$) faze, je bila nitrirana od 10 min. do 6 ur v čistem dušiku in preiskana s termomagnetno in mikroanalizo ter optično in elektronsko mikroskopijo. Termomagnetna analiza je pokazala kontinuirno naraščanje Curiejeve temperature Sm_2Fe_{17} faze glede na naraščajočo vsebnost dušika, pri čemer je Curiejeva temperatura $Sm_2Fe_{17}N_{2.7}$ faze ostala praktično konstantna ($\Delta T = 10K$). Rezultat lahko razložimo z vplivom notranjih napetosti med nitrirano skorjo ($Sm_2Fe_{17}N_{2.7}$) in nenitrirano sredico (Sm_2Fe_{17}), tvorbo difuzijske plasti med skorjo in sredico z vmesnimi vrednostmi vsebnosti dušika kot posledico kontinuirne trdne topnosti dušika v Sm_2Fe_{17} fazi ali pa s kombinacijo obeh fenomenov. Elektronska mikroskopija kombinirana z elektronsko mikroanalizo je pokazala obstoj dušikove difuzijske plasti med skorjo in sredico, kar potrjuje difuzijo dušika po mehanizmu kontinuirne trdne topnosti dušika v Sm_2Fe_{17} matrici. Vsebnost dušika v difuzijski plasti med skorjo in sredico pri delno nitriranih prahovih zvezno pada od 12.5 at. % do 0 at. %.

Ključne besede: Sm-Fe nitridi, nitriranje, elektronska mikroanaliza, termomagnetna analiza

Sm10-Fe85-Nb5 alloy, which is used for preparation of $Sm_2Fe_{17}N_{3-x}$ ($x=0.3$) based permanent magnets, was nitrated for the range of times between 10 mins and 6 h in pure nitrogen and characterized by means of thermomagnetic analysis, electron probe microanalysis, optical and electron microscopy. Thermomagnetic analysis showed continuous increase of Curie temperature of the Sm_2Fe_{17} phase depending on the nitrogen content while Curie temperature of the $Sm_2Fe_{17}N_{2.7}$ remained practically constant ($\Delta T = 10K$). Such result could be explained either by the formation of a continuous solid solution of nitrogen, by presence of just two compositions with the nitrogen saturated shell expanding the lattice of the core or by combination of both phenomena. A shell core diffusion pattern was imaged using both optical microscopy and backscattered electron imaging. Comparing the EPMA profiles with backscattered electron images, a diffusion layer between the shell and core with composition $Sm_2Fe_{17}N_x$ ($0 < x < 2.7$) was identified. This is consistent with diffusion of nitrogen in the form of a continuous solid solution layer between the shell and the core.

Key words: Sm-Fe nitrides, nitrogenation, electron probe microanalysis, thermomagnetic analysis

1. Uvod

Trajni magneti na osnovi $Sm_2Fe_{17}N_{3-x}$ ($x=0.3$) intersticijske termerne faze so nov magnetni material konkurenčen trajnim magnetom na osnovi Nd-Fe-B zlitin predvsem zaradi višje

Curiejeve temperature ($\Delta T_c = 170K$) in polja anizotropije ($\Delta H_a > 10 T$), pri čemer je magnetizacija nasičenja le okoli 5 % nižja ($\Delta M_s = 0.05 T$)^(1,2,3).

$Sm_2Fe_{17}N_{3-x}$ se tvori pri nitriranju Sm_2Fe_{17} faze v dušiku. Običajni pogoji nitriranja so 400-500°C in 1 bar. Pri tem dušik zasede oktaedrske intersticije v Sm_2Fe_{17} heksagonalni rešetki, kar v idealnem primeru (popolna zasedenost) vodi do $Sm_2Fe_{17}N_3$ faze. Volumen osnovne celice se pri tem poveča za okoli 6%, kar

¹ mag. Boris SAJE, dipl. inž. met.
Magneti d.d.
Siegne 37, 61000 Ljubljana

je razlog za povečanje T_c , M_s in spremembo predznaka konstante anizotropije (K_1) iz negativnega v pozitivnega⁽⁴⁾.

Podatki o mehanizmu nitiranja in rasti nitridne plasti navedeni v literaturi si nasprotujejo. Teoretični izračuni predpostavljajo tvorbo kontinuirne trdne raztopine dušika v Sm_2Fe_{17} fazi po mehanizmu volumske difuzije⁽⁵⁾ z vsebnostmi dušika med 0 in 13,5 at. %. Eksperimentalno se izračuni potrjujejo z vmesnimi T_c , vmesnimi K_1 ter vmesnimi mrežnimi parametri, ki ustrezajo vmesnim koncentracijam dušika^(6,7).

Obstajajo tudi eksperimentalni podatki o rasti nitridne faze brez prehodne difuzijske plasti z vmesnimi vsebnostmi dušika. Vpliv na T_c , K_1 in na mrežne parametre je razložen z učinkom napetosti, ki jih povzročajo ekspanzirana nitrirana skorja ($Sm_2Fe_{17}N_x$) na nenitirano sredico (Sm_2Fe_{17})^(8,9,10).

V tem delu smo študirali nitiranje z Nb modificirane Sm_2Fe_{17} faze⁽¹¹⁾ s poudarkom na študiju mehanizma rasti nitrida.

2. Eksperimentalno delo

Uporabili smo zlitino Sm10-Fe85-Nb5 (at. %) proizvajalca Rare Earth Products, UK zmleto do povprečne velikosti zrn 20 μm . Prah je bil nitiran v čistem dušiku na temperaturi 450°C in 1 baru od 10 min. do 6 ur.

Termomagnetna analiza je potekala v Sucksmithovi tehtnici pri zunanjem magnetnem polju 1 kOe.

Mikrostruktura je bila analizirana z optičnim in rastrskim elektronskim mikroskopom (SEM) z analizo sekundarnih (SEI) in odbitih (BSI) elektronov, mikroanaliza pa je potekala na elektronski mikroskopi JEOL EPMA 840A opremljeni z EDX (analiza Sm in Fe) ter WDX (analiza dušika) spektrometri.

Za dodatno analizo delno nitiranih prahov smo uporabili X žarkovno difrakcijo s Cr K α izvorom.

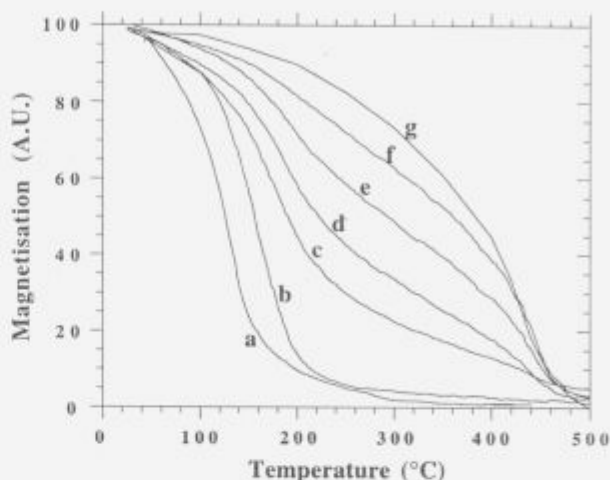
Potrebno je poudariti, da smo v preiskavi uporabili prah z neregularno geometrijo, za razliko od običajnih tehnik študija difuzije, ki zahtevajo sferične delce.

3. Rezultati in diskusija

Termomagnetna analiza (TMA) popolnoma, delno in nenitiranih prahov je prikazana na **sliki 1**. Razvidno je, da imajo samo grafi a (stehiometrična Sm_2Fe_{17}), b (z Nb modificirana Sm_2Fe_{17} faza, povečanje T_c pripisujemo trdni topnosti Nb v fazi) in g (popolnoma nitrirana, $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$ faza) po eno koleno na krivulji, ki ustreza eni T_c - torej magnetno enofazni strukturi. Ostale krivulje odgovarjajo dvofaznim zlitinam s po dvema T_c . Curiejeva temperatura $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$ ostaja praktično konstantna (okoli 480°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 (Sm_2Fe_{17}) s časom nitiranja narašča skozi območje od 200 do 300°C. Premik T_c sredice lahko razložimo z ekspanzijo, ki jo povzročajo nitrirana skorja, ali pa s kombinacijo vpliva napetosti in difuzijske plasti z vmesnimi koncentracijami dušika. Ker je rezultate možno razložiti na oba načina smo za pojasnitev poleg TMA uporabili tudi mikrostrukturno in elektronsko mikroanalizo.

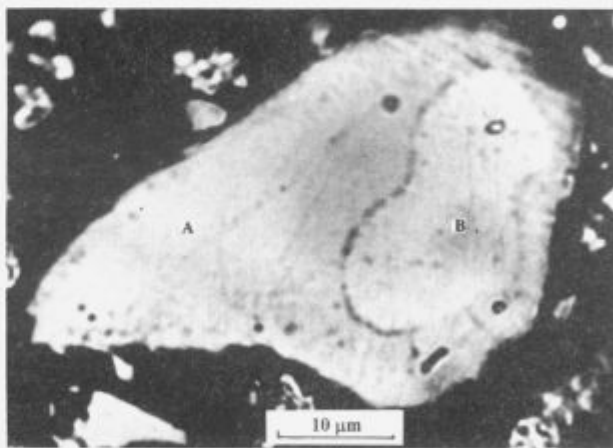
Kontrast med skorjo in sredico je razviden na posnetku z optičnega mikroskopa (**slika 2**). Mikrostruktura daje vtis, da je delec dvofazen, kar lahko vodi do sklepa, da nitiranje poteka kot proces rasti z rastno fronto nitridne faze brez vmesne plasti z

vmesnimi koncentracijami dušika. V tem primeru bi bile termomagnetne lastnosti samo posledica napetosti v sredici zaradi ekspanzije skorje. Zato sta bili uporabljeni rastrska elektronska mikroskopija in elektronska mikroanaliza, ki pa tega nista potrdili.



Slika 1: Termomagnetne krivulje prahov nitiranih različne čase (a=stehiometrična, žarjena Sm_2Fe_{17} zlitina, b=nenitirana, z Nb modificirana Sm_2Fe_{17} zlitina, c=10 min. nitiran, d=20 min., e=90 min., f=5 ur, g=6 ur). Koleno na krivuljah med 100 in 300°C ustreza T_c Sm_2Fe_{17} faze, koleno pri okoli 480°C pa $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$ faze

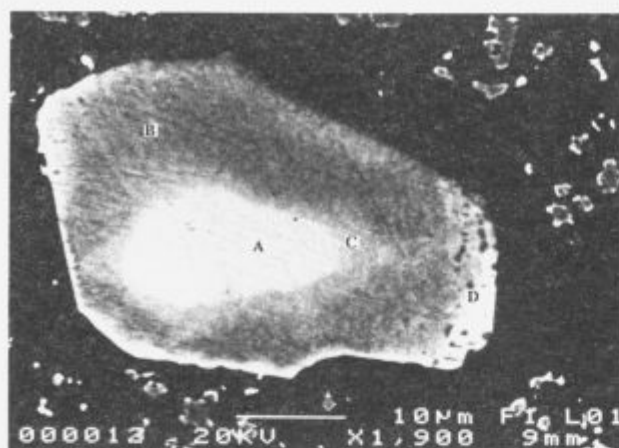
Figure 1: Thermomagnetic curves of powders nitrided for different times (a=stoichiometric, annealed Sm_2Fe_{17} , b=unnitrided Nb modified Sm_2Fe_{17} , c=10 min., d=20 min., e=90 min., f=5 h, g=6h). The kinks on the curves between 100 and 300°C correspond with T_c of Sm_2Fe_{17} phase and the kinks around 480°C correspond with T_c of $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$.



Slika 2: Posnetek delno nitiranega prahu (90 min) na optičnem mikroskopu. A = skorja, $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$, B = sredica, Sm_2Fe_{17} . Prehodne difuzijske plasti med obema fazama na posnetku ni opaziti

Figure 2: Optical micrograph of the powder particle nitrided for 90 mins. A = shell, $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$, B = core, Sm_2Fe_{17} . Note that no transition diffusion layer between shell and core is present

Na **sliki 3** je prikazan SEM (BSI) posnetek delno nitiranega prašnega delca. Razvidna so štiri karakteristična področja: sredica (A, Sm_2Fe_{17}), skorja (B, $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$), vmesna plast (C, $Sm_2Fe_{17}N_x$, $0 < x < 2.7$) in večfazno področje (D, zmes Fe , SmN_4 + $Sm_2Fe_{17}N_x$, kar je bilo potrjeno tudi z X žarkovno difrakcijo).



Slika 3: SEM (BSI) posnetek delno nitriranega prahu (90 min.). A=sredica $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, B=skorja, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.7}$, C=vmesna difuzijska plast, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x < 2.7$), D=večfazno področje, zmes $\text{Fe}+\text{SmN}_4+\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

Figure 3: SEM (BSI) micrograph of the partially nitrated powder particle (90 mins), A=core, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, B=shell, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.7}$, C=transition diffusion layer, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, $0 < x < 2.7$, D=multiphase region, a mixture of $\text{Fe}+\text{SmN}_4+\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

Področja v SEI niso razvidna, tako da niso posledica topološkega efekta.

Debelina skorje se spreminja, ne samo od delca do delca ampak tudi v delcu samem (slika 4). Razlika je v posameznih primerih lahko tudi reda 1:10. Če predpostavimo izotropno volumsko difuzijo, pri kateri se skorja širi uniformno, tako velike razlike ni možno razložiti z necentričnimi preseki prašnih delcev. Razlika mora izvirati ali v preferenčni absorpciji dušika na določenih, aktivacijsko energetsko ugodnejših mestih, kom-

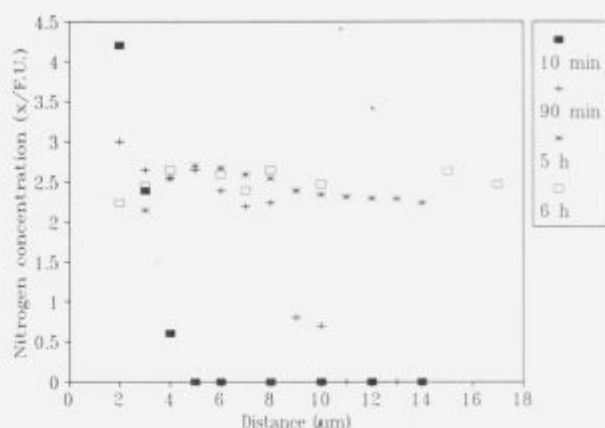


Slika 4: SEM (BSI) posnetek delno nitriranega prahu (90 min.) ki prikazuje neuniformno rast nitridne plasti. Marker prikazuje področje mikroanalize, ki je prikazano na sliki 5. (n.b.: centralna osenčena črta je artefakt BSE detektorja)

Figure 4: SEM (BSI) micrograph of partially nitrated powder particle with non-uniform nitride propagation. The analysis bar corresponds to the EPMA profile shown on Fig. 5 (n.b.: The vertical central shaded line is an artefact of the backscattered electron detector)

petitivnih difuzijskih mehanizmi, preferenčni difuziji skozi specifične smeri v rešetki ali pa je geometrijsko pogojena. Trenutno še ni jasno kateri mehanizem prevladuje.

Obstoj difuzijske plasti z vmesnimi koncentracijami dušika med skorjo in sredico je bil potrjen tudi z elektronsko mikroanalizo. Na sliki 5 so prikazani dušikovi koncentracijski profili za posamezne delce nitrirane različne čase.



Slika 5: Koncentracijski profili dušika v prahovih nitriranih različne čase

Figure 5: Nitrogen composition profiles for powders nitrated for between 10 mins and 6 h

Profil delca nitriranega 90 min. ustreza markerju na sliki 4. Razvidno je tudi, da skorji ustreza 12.5 at. % dušika, kar ustreza $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.7}$ fazi in hkrati pomeni, da faza ni popolnoma nitrirana, saj je teoretično možno doseči 13.6 at. % dušika, kar ustreza $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fazi. Vendar pa podatki v literaturi navajajo, da z uporabo čistega dušika navadno ni moč doseči idealne nasičenosti ($x=3$ v $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$)¹⁵. Vmesna plast med skorjo in sredico, ki je debela med 1.5 in 3 μm , ima vsebnost dušika med 0 in 12.5 at.%. Naklon profila je večji kot je navedeno v teoretičnih izračunih¹⁵, kar je verjetno posledica tega, da interakcije med samim dušikom niso bile zajete v modelu¹². $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (sredica), kot je bilo predpostavljeno, ne vsebuje dušika.

Koncentracijski profil delca nitriranega 5 ur prikazuje nižje vsebnosti dušika v sredini vzorca, kar pomeni da je bil čas nitiranja prekratek za popolno nitiranje in je hkrati v skladu s krivuljo f na sliki 1. Poleg tega nižje vsebnosti dušika na površini ustrezajo področju, v katerem se je že začel razpad Sm-Fe nitrida na Fe in SmN_4 .

Koncentracijski profil delca, ki je bil nitriran 6 ur, prikazuje izenačeno vsebnost dušika po celotnem preseku, razen nižjih vsebnosti dušika na površini delca (do globine 3 μm), kar ustreza debelini plasti, pri kateri je že prišlo do razpada $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.7}$ faze na Fe in SmN_4 , kar je bilo potrjeno z rentgensko analizo. Plast razpada nitrida je delno prikazana že na sliki 3.

4. Sklep

Kontrast med skorjo in sredico v delno nitriranih $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ prahovih je mogoče prikazati z optično in elektronsko mikroskopijo, kar v kombinaciji z mikroanalizo predstavlja uporabno orodje za študij procesov nitiranja.

S kombinacijo SEM(BSI) in EPMA smo določili vmesno difuzijsko plast, ki je debela med 1.5 in 3 μm v kateri se koncentracija zvezno spreminja med 0 in 12.5 at. % in s tem potrdili

nastanek $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,7}$ faze preko mehanizma kontinuirne trdne topnosti v $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ matrici.

Debelina nitridne plasti v delcih pri enakih časih nitriranja močno variira (razlika v debelini plasti reda do 1:10), vendar mehanizem še ni popolnoma pojasnjen.

5. Literatura

- ¹J. M. D. Coey, H. Sun, *J. Magn. Magn. Mat.*, 87, 1990, L251
- ²J. M. D. Coey, H. Sun, Y. Otani, Proc. 6th Intl. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Re-TM Alloys, S. Sankar ed., Carnegie Mellon Inst, Pittsburgh, 1990, 36
- ³M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Shultz, R. Grossinger, *J. Magn. Magn. Mat.*, 117, 1992, 419
- ⁴J. M. D. Coey, H. Sun, D. P. F. Hurley, *J. Magn. Magn. Mat.*, 101, 1991, 310
- ⁵J. M. D. Coey, R. Skomski, S. Wirth, *IEEE Trans. Mag.*, 28(5), 1992, 2332
- ⁶T. S. Chin, C. H. Lin, H. J. Bai, Y. H. Huang, K. S. Cheng, S. H. Huang, *IEEE Trans. Mag.*, 28(5), 1992, 2587
- ⁷R. Skomski, J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.*, 71, 1993, 7602
- ⁸K. Kobayashi, T. Iriyama, N. Imaoka, T. Suzuki, H. Kato, Y. Nakagawa, Proc. 12th Intl. Workshop on Re Magnets and their Applications, Hi-Perm Lab. ed., Canberra, 1992, 32
- ⁹C. C. Colucci, S. Gama, C. A. Ribeiro, *J. Alloys and Compounds*, 194, 1993, 181
- ¹⁰C. C. Colucci, S. Gama, L. C. Lubaki, C. A. Ribeiro, *J. Alloys and Compounds*, 189, 1992, 45
- ¹¹A. E. Platts, I. R. Harris, J. M. D. Coey, *J. Alloys and Compounds*, 185, 1992, 251
- ¹²J. M. D. Coey, personal communication, Trinity College Dublin, 1993

HDDR postopek kot metoda za pripravo visokokoercitivnih NdDyFeB prahov, dopiranih z ZrO₂

HDDR Process as a Method for Preparing High Coercive ZrO₂ Doped Nd-Dy-Fe-B Magnetic Powders

Dimc F¹, S. Kobe Beseničar, Institut Jožef Stefan, Ljubljana
B. Saje, Iskra Magneti, Ljubljana

Pozitiven vpliv dodatka cirkon oksida na magnetne lastnosti in korozijsko obstojnost Nd-Dy-Fe-B sintranih magnetov je bil že predhodno ugotovljen. Iz literature je znan tudi pozitiven vpliv dodatkov refraktarnih elementov kot so Zr, Hf in Ga pri pripravi anizotropnih HDDR prahov. Naš prispevek opisuje rezultate raziskave uporabe HDDR (hidrogenacija, dekrepitacija, disproporcionacija, rekombinacija) postopka kot metode za pripravo visoko-koercitivnih Nd-Dy-Fe-B prahov. Študirali smo vpliv parametrov postopka priprave na velikost delcev, porazdelitev velikosti delcev in morfologijo prahov, dobljenih po HDDR postopku. Prahove smo karakterizirali z merjenjem magnetnih lastnosti v različnih fazah postopka priprave in določili optimalne pogoje. Koercitivna sila Nd-Dy-Fe-B prahov z dodatkom cirkon oksida, ki smo jo dosegli pri optimalnih pogojih, je 1400kA/m in močno presega do sedaj dosežene vrednosti. Po literaturnih podatkih je bila najvišja vrednost, ki so jo dosegli tuji avtorji z Nd-Fe-B prahovi pripravljenimi po HDDR postopku, 1100kA/m.

Ključne besede: Nd-Dy-Fe-B magnetni prahovi, HDDR postopek

The beneficial influence of zirconia on microstructure and consequently the magnetic properties and corrosion resistance of sintered Nd-Dy-Fe-B magnets was established previously. It was already reported that Zr, Hf, and Ga are the most effective additions for producing anisotropic HDDR powders. The present paper deals with the use of the HDDR process as the preparative method for obtaining zirconia doped high coercive Nd-Dy-Fe-B powders. The influence of the processing parameters on the magnetic properties of the powders obtained was studied. Powders were characterized by magnetisation measurements at various stages of the HDDR process and the optimal conditions were recognized. The coercive force of the ZrO₂ doped Nd-Dy-Fe-B powders, which was reached during optimal conditions, was 1400kA/m, and is much higher than the values known from the literature. The highest coercive force of the HDDR processed Nd-Fe-B powders published so far was 1100kA/m.

Key words: Nd-Dy-Fe-B magnetic powders, HDDR process

1. Uvod

HDDR je eden od pogosto uporabljenih postopkov v procesu izdelave Nd-Fe-B magnetov. Iz osnovne zlitine - spojine redkih zemelj, železa in bora dobimo s HDDR postopkom izotropen magneten prah⁽¹⁻⁵⁾. Z dodajanjem cirkonija osnovni talini postane po HDDR postopku pripravljeni prah anizotropen. Koercitivnost (H_c) samega prahu, pripravljenega po tem postopku, po literaturnih podatkih doseže vrednosti do 1100kA/m^(5,6).

V poročilih o našem dosedanjem delu smo opisali pozitiven vpliv cirkon oksida na mikrostrukturo sintranih Nd-Dy-Fe-B magnetov in s tem tudi na njihove magnetne lastnosti ter odpornost proti koroziji^(8,9).

Želeli smo torej pripraviti visokokoercitiven Nd-Dy-Fe-B magneten prah po HDDR postopku. Pripravili smo osnovno zlitino s sestavo kot je že objavljena v literaturi⁽⁹⁾ in ji dodali 1 utež. % ZrO₂. V tem prispevku smo se osredotočili samo na pripravo magnetnih prahov ter opis in meritve njihovih lastnosti. Visokokoercitivni prahovi naj bi bili kot osnovna surovina v nadaljevanju primerni za izdelavo plastomagnetov.

¹ Franc DIMC, dipl. inž. elekt.
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

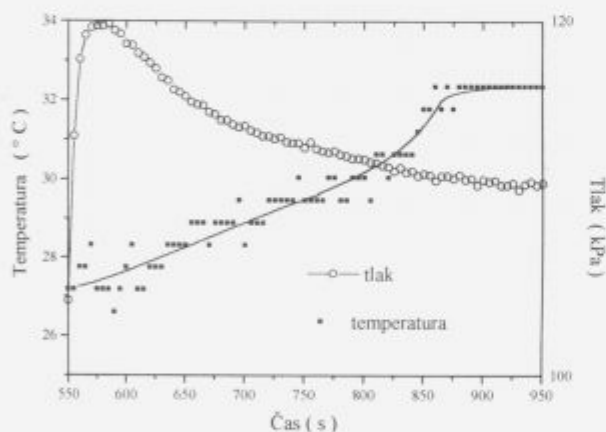
2. Izhodišča

HDDR izvira iz predhodnih HD in HDD postopkov⁽¹⁾, ki sta omogočila proces priprave magnetnega Nd-Fe-B prahu iz težko mlevne taline. Pridobljeni prahovi so finejši kot bi jih dobili z mletjem (na primer v atritorskem mlinu), predsem pa so sferične oblike, kar dobro vpliva na njihovo koercitivnost. Ker HDDR postopek tudi zmanjšuje količino prostega železa v pridobljenem prahu glede na talino, izboljšuje magnetne lastnosti surovine bodočega magneta.

Magnetni momenti lahkih redkih zemelj (RZ), kamor spada Nd, se sklapijajo z magnetnim momentom Fe podreže v spojnini $RZ_2Fe_{14}B$ feromagnetno⁽²⁾. Dopiranje te spojine s paramagnetnimi spojinami (ZrO_2) zmanjšuje njen odziv na vzbujanje z magnetnim poljem, to je magnetizacijo.

3. Eksperimentalno delo

Vzorci osnovne zlitine za HDDR postopek smo pripravili z obločnim taljenjem zlitin NdFe, DyFe, FeB, Fe prahu in dodatka ZrO_2 . Talili smo v atmosferi čistega Ar. Zaradi nagnjenosti redkih zemelj k oksidaciji smo s predhodnim taljenjem Ti kroglice atmosferi v peči odvzeli morebitni kisik. Staljene tablete smo nato obdelali po HDDR postopku. Na sobni temperaturi in majhnem nadtlaku vodika (120kPa) smo tablete pustili do zaključka eksotermne hidrogenacijske reakcije (slika 1), nato pa segreti do različnih temperatur med 750 in 850°C. Hidrogenacija v pretoku vodika je potekala še dve uri. Po enournem evakuiranju peči na enaki temperaturi (do tlaka 10mPa) smo vzorce skupaj s pečjo ohladili do sobne temperature.



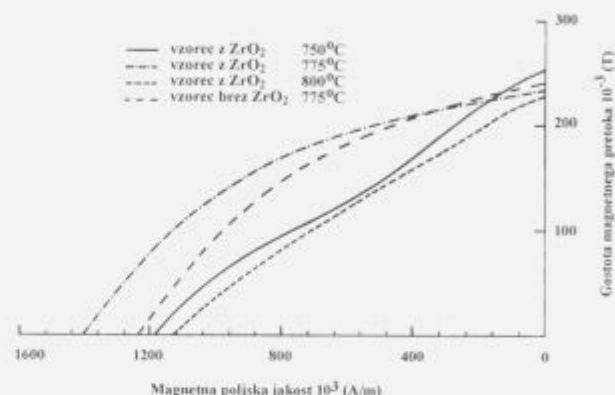
Slika 1: Časovni potek naraščanja temperature 1cm nad vzorcem in upadanja tlaka vodika v peči med začetno hidrogenacijo
Figure 1: Temperature as a function of pressure during the hydrogenation process

Rahlo zdrobljen material smo drobili v terilnici v fin prah, kateremu smo izmerili magnetne lastnosti. Za meritve masne magnetizacije smo uporabili merilnik magnetne susceptibilnosti (DSM8, Manics). Intrinzično koercitivno magnetno poljsko jakost smo izmerili s merilnikom magnetnega pretoka. (MPS permeameter, Dr. Steingroever) priključenim na odjemno tuljavo, ki v reži elektromagnetnega jarma obdaja merjeni vzorec. Ponovljivost in primerljivost meritev smo dosegli z mešanjem enakih količin materiala in veziva (epoxy) - v vseh primerih (utež.% 85/15). Vzorce smo pulzno namagnetili s poljsko jakostjo 4000 kA/m in razmagnetili z 2000 kA/m. Prahove smo analizirali tudi z vrstičnim elektronskim mikroskopom SEP/EP-

MA (JEOL JXA 840A). Fazno sestavo prahov smo določili iz rezultatov meritev s presevnim elektronskim mikroskopom - TEM (JEOL 200 FX).

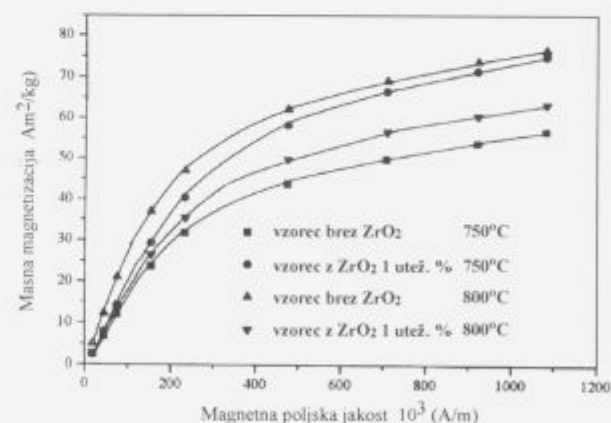
4. Rezultati in diskusija

Slika 2 prikazuje razmagnetilne krivulje prahov, ki smo jih pripravili s HDDR postopkom pri različnih temperaturah. Primerjava lastnosti vzorcev z dodatkom cirkon oksida in brez njega kaže, da je največjo intrinzično koercitivnost 1400kA/m dosegel vzorec z dodanim ZrO_2 , hidrogeniran na 775°C. Slabše magnetne lastnosti na 750°C pripisujemo večji količini prostega železa, manjšo koercitivnost na 800°C pa rasti zm.



Slika 2: Razmagnetilne krivulje po HDDR postopku pri različnih temperaturah. Prikaz vpliva ZrO_2

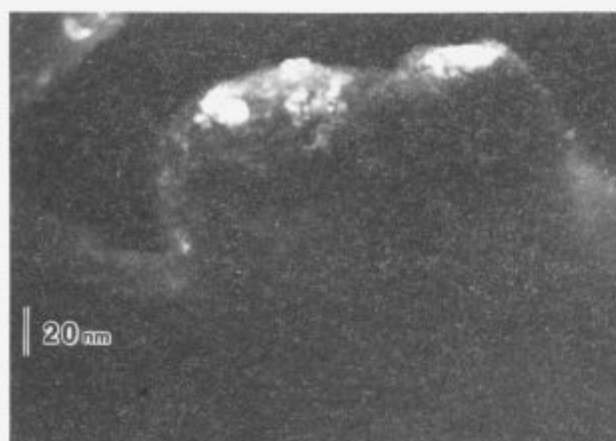
Figure 2: Demagnetising curves of Nd-Dy-Fe-B powders obtained by the HDDR process at different temperatures



Slika 3: Rezultati meritev masne magnetizacije prvega magnetenja po HDDR postopku pri različnih temperaturah. Prikaz vpliva ZrO_2

Figure 3: Ms measurements after the first magnetisation of Nd-Dy-Fe-B powders produced by HDDR

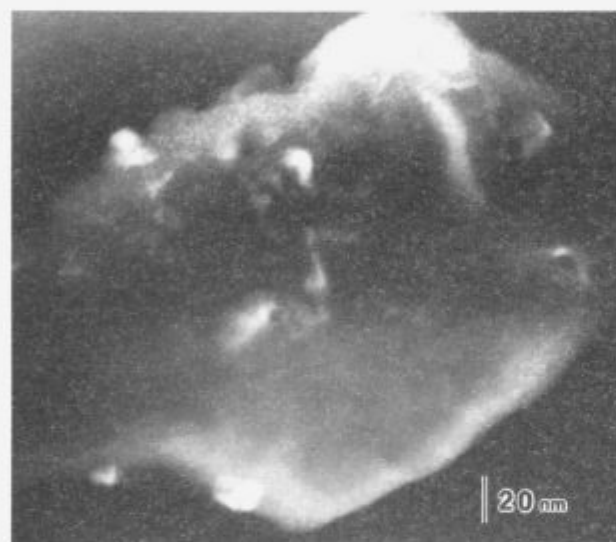
Na sliki 3 vidimo razliko masnih magnetizacij vzorcev z in brez dodatka cirkon oksida, obdelanih na različnih temperaturah. S ponavljanjem nizov meritev smo pokazali ponovljivost rezultatov v razredu 5%. Razliko bolj pripisujemo težko ponovljivi pripravi vzorcev na meritev kot nehomogenosti samih vzorcev. Povečevanje temperature hidrogenacije s 750°C na 800°C poveča vzorec brez cirkon oksida izmerjeno masno magnetizacijo, medtem ko jo vzorcem z dodatkom te spojine



a)

Slika 4-a: TEM posnetek trdomagnetne faze $Nd_2Fe_{14}B$ brez dodatka ZrO_2 .

Figure 4-a: TEM micrograph of the hard magnetic phase in Nd-Dy-Fe-B samples without zirconia



b)

Slika 4-b: TEM posnetek trdomagnetne faze $Nd_2Fe_{14}B$ z dodatkom ZrO_2 .

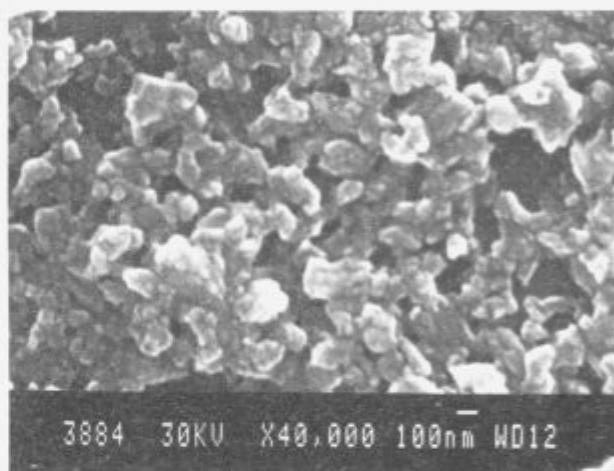
Figure 4-b: TEM micrograph of the hard magnetic phase in Nd-Dy-Fe-B samples with zirconia addition

zmanjša. Zmanjšanje masne magnetizacije vzorcev z dodatkom glede na vzorce brez ZrO_2 dodatka je lahko posledica vgrajevanja Zr v mrežo trdomagnetne faze $Nd_2Fe_{14}B$ in s tem magnetnega razredčenja.

Najbolj verjeten razlog, da se rekombinacija začne že pri nizkih temperaturah, kar povzroča višjo magnetizacijo dopiranega vzorca pri nižji temperaturi, je verjetno v različni kinetiki reakcije s cirkon oksidom dopiranih vzorcev, kar potrjuje predpostavko, da Zr kot dodatek vpliva na disproporcionacijo tako, da jo lokalno zavira in s tem, zaradi prisotnih nukleonov, vpliva tudi na rekombinacijo.⁽⁶⁾

TEM preiskave so potrdile domnevo o vplivu ZrO_2 na potek kristalizacije v procesni fazi rekombinacije. Kristaliti obeh faz: trdomagnetne $Nd_2Fe_{14}B$ faze in faze bogate z Nd so najmanj za red velikosti večji pri vzorcih dopiranih z ZrO_2 kot pri vzorcih brez dodatka, pripravljenih z enakimi procesnimi parametri. Razlika velikosti zm med vzorcema brez dodatka in z dodatkom

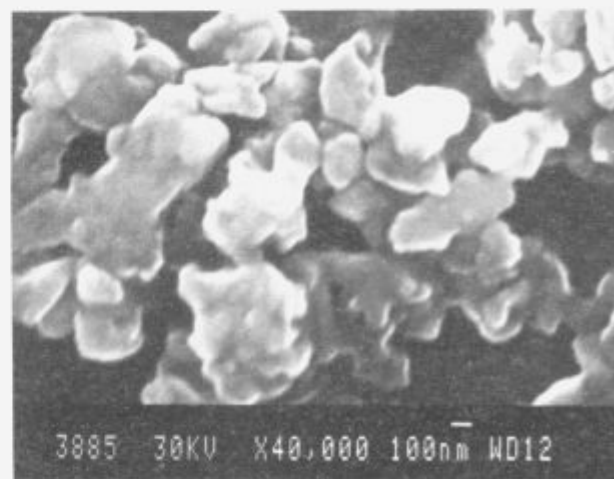
ZrO_2 , je razvidna tako s TEM slik 4-a in 4-b, kot tudi s SEM posnetkov 5-a in 5-b. Rekombinacijski proces v vzorcih brez cirkon oksida je počasnejši, kar povzroča nižjo masno magnetizacijo na nižjih temperaturah obdelave po HDDR postopku. Na $800^\circ C$ je kinetika rekombinacijskega procesa hitrejša, nastali kristali zrastejo do 20 nm. Posledica večjih kristalov je zato večja masna magnetizacija vzorcev brez dodatka cirkon oksida. Z izkušnjami, ki smo si jih pridobili med pripravo, analiziranjem in meritvami Nd-Dy-Fe-B vzorcev z dodatkom ZrO_2 po HDDR postopku, sklepamo, da je za pripravo visokokoercitivnih magnetnih prahov optimalna temperatura hidrogenacije pri obstoječih preostalih procesnih parametrih $775^\circ C$. V našem nadaljnjem delu bomo preučili postopek izdelave anizotropnih plastovezanih in vroče stisnjenih magnetov.



a)

Slika 5-a: SEM posnetek trdomagnetne faze $Nd_2Fe_{14}B$ brez dodatka ZrO_2 .

Figure 5-a: SEM micrograph of the Nd-Dy-Fe-B sample without zirconia



b)

Slika 5-b: SEM posnetek trdomagnetne faze $Nd_2Fe_{14}B$ z dodatkom ZrO_2 .

Figure 5-b: SEM micrograph of the Nd-Dy-Fe-B sample with zirconia addition

5. Sklep

Predpostavljamo, da so visoke vrednosti H_c HDDR prahov v primerjavi z literaturnimi podatki, posledica kombinacije dodatka Dy in ZrO_2 ter optimalnih procesnih parametrov.

6. Literatura

- ¹ Takeshita, T. in Nakajama, R., Magnetic Properties and Microstructures of the Nd-Fe-B Magnet Powder Produced by Hydrogen Treatment, *J. Appl. Phys.* 70, 7, 1991, 3770-3774
- ² Harris, I. R., The Use of Hydrogen in the Production of Nd-Fe-B-Type Magnets and in the Assessment of Nd-Fe-B-Type Alloys and Permanent Magnets, *Proc. 12th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications, Canberra*, 1992, 347
- ³ McGuinness, P. J., Zhang, X. J., Yin, X. J., in Harris, I. R., Hydrogenation, Disproportionation and Desorption (HDD): an effective Processing Route for Nd-Fe-B Type Magnets, *J. Less-Common Metals* 158, 1990, 359-365
- ⁴ Harris, I. R. in McGuinness, P. J., Hydrogen: its Use in the Processing of Nd-Fe-B-Type Magnets, *J. Less-Common Metals*, 172-174, 1991, 1273-1284
- ⁵ Verdier, M., Morros, J., Pere, D., Shell, N. in Harris, I. R., Stability of Nd-Fe-B Powders Obtained by Hydrogen Decrepitation, *IEEE Transactions on Magnetics*, 30, 2, 1994, 657-659
- ⁶ Fujita, A. in Harris, I. R., Magnetic Anisotropy in Arc-Cast Nd-Fe-B-Zr Alloys, *IEEE Transactions on Magnetics*, 29, 6, 1993, 2803-2807
- ⁷ Buschow, K. H. J., *Ferromagnetic Materials*, 4, 1, 1988
- ⁸ Beseničar, S., Saje, B., Dražič, G. in Holc, J., The Influence of ZrO_2 Addition on the Microstructure and the Magnetic Properties of Nd-Dy-Fe-B Magnets, *JMMM*, 104-107, 1992, 1175-1178
- ⁹ Kobe Beseničar, S., Holc J., Dražič, G., in Saje, B., The Influence of ZrO_2 Addition on Phase Composition in the Nd-Dy-Fe-B System and Improved Corrosion Resistance of the Magnets, *IEEE Transactions on Magnetics*, 30, 2, 1994, 693-695

Dielektrične značilnosti spojin tipa $Ba_{6-x}RE_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ (RE=La-Gd)

Dielectric Features of the $Ba_{6-x}RE_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ (RE=La-Gd)

Valant M.¹, D. Suvorov, IJS, Ljubljana

Razvili smo mikrovalovno keramiko na osnovi spojine $Ba_{4,5}Nd_9Ti_{18}O_{54}$. Temperaturni koeficient resonančne frekvence (T_f) smo najprej uravnavali z dodajanjem Bi_2O_3 ter hkratnim nižanjem vsebnosti Nd_2O_3 . Najnižji T_f (+15 ppm/K) je imela keramika, kjer je 15mol% Nd^{3+} zamenjanih z Bi^{3+} . Nadaljnje uravnavanje T_f lahko natančno kontroliramo z dodatkom $Ba_{4,5}Gd_9Ti_{18}O_{54}$. Spojina ima negativni T_f , vendar tudi nižjo dielektričnost. Z uporabo do 20wt% $Ba_{4,5}Gd_9Ti_{18}O_{54}$ lahko kontroliramo T_f v področju med +15 in -6ppm/K, pri čemer se dielektričnost niža od 99 do 90. Faktor kvalitete se skoraj ne spreminja in ostaja pri vseh vzorcih višji od 5000.

Ključne besede: dielektriki, mikrovalovna keramika, oksidi redkih zemelj, titanati

Microwave ceramics based on the $Ba_{4,5}Nd_9Ti_{18}O_{54}$ composition was developed. In the first stage the temperature coefficient of resonant frequency was adjusted by the addition of Bi_2O_3 and by the simultaneously decrease of Nd_2O_3 contents. The lowest T_f (+15 ppm/K) showed ceramics with 15mol% of Nd^{3+} substituted by Bi^{3+} . Further suppression of T_f can be achieved by $Ba_{4,5}Gd_9Ti_{18}O_{54}$ addition. $Ba_{4,5}Gd_9Ti_{18}O_{54}$ shows negative T_f but also lower permittivity. By addition up to 20wt% of $Ba_{4,5}Gd_9Ti_{18}O_{54}$ the temperature coefficient can be closely controlled in the range from +15 ppm/K to -6ppm/K. Permittivity decreases from 99 to 90 while Q-value remains higher than 5000.

Key words: dielectrics, microwave ceramics, rare earth oxides, titanates

1. Uvod

Razvoj brezžične telekomunikacijske opreme, delujoče v mikrovalovnem frekvenčnem področju, je v prihodnosti odvisen predvsem od razvoja novih kompaktnih in zanesljivih mikrovalovnih vezij. Pomembno komponento predstavljajo mikrovalovni dielektrični resonatorji, filtri in substrati, s katerimi je mogoče doseči ustrezno miniaturizacijo ter optimizacijo vezij. V ta namen je potrebno razviti mikrovalovne dielektrične materiale z dielektrično konstanto od 30 do več kot 80.

Visokodielektrični mikrovalovni materiali se uporabljajo največ v frekvenčnem območju med 0.5 GHz ter 4 GHz. Faktor kvalitete takšnih materialov, ki je obratno sorazmeren energijskim izgubam mikrovalovnega resonatorja pri resonančni frekvenci, mora biti višji od 4500. Temperaturna odvisnost dielektričnosti (T_f) povzroča temperaturno odvisnost resonančne frekvence (T_r). Komercialno uporaben material mora imeti T_f med -10 ter +15 ppm/K, ob tem pa je potrebno T_f v tem intervalu kontrolirati na 1 ppm/K natančno.

Visokodielektrični mikrovalovni materiali so izdelani predvsem na osnovi spojini tipa $Ba_{6-x}RE_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$. Dielektrične lastnosti teh spojini so deloma odvisne od vrste redke zemlje. Medtem, ko je faktor kvalitete v celi seriji spojini skoraj enak

(približno 2000 merjeno pri 5 GHz), se dielektričnost rahlo niža, kot posledica nižanja polarizabilnosti (α) redkih zemelj od La proti Eu. Z zamenjavo redke zemlje se najbolj spremeni temperaturni koeficient dielektričnosti T_f (tabela 1). Tako ima spojina z lantanom dielektričnost 115 in T_f kar -700 ppm/K, pri spojini z europijem pa se dielektričnost zniža na 78, T_f pa ima že pozitivno vrednost (+85 ppm/K). Zadnji v vrsti redkih zemelj, ki še tvori spojino tipa $Ba_{6-x}RE_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ je gadolinij. V literaturi se pojavljajo različni podatki o stehiometriji omejenjene spojine. Nekateri navajajo, da je $x=0$, drugi pa da je $x=1,5$. Podatkov o dielektričnih lastnostih te spojine v literaturi nismo zasledili.

Tabela 1: Dielektrične lastnosti spojini tipa $Ba_{6-x}RE_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$, merjene pri 1MHz

Table 1: Dielectric properties of the $Ba_{6-x}RE_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ -type of compounds measured at 1MHz

RE	α (\AA^{-1})	k'	T_f (ppm/K)
La	6.07	115	-700
Ce	6.15	-	-
Pr	5.32	90	-315
Nd	5.01	85	-120
Pm	-	-	-
Sm	4.74	80	+30
Eu	4.53	78	+85
Gd	4.37	-	-

¹ mag. kem. Matjaž VALANT
Instituti Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

Namen našega dela je razvoj visokodielektrične ($k' < 85$) mikrovalovne keramike. Spojine tipa $Ba_{6-x}RE_{x+2/3}Ti_{18}O_{54}$ imajo dovolj visoko dielektričnost ter primerno nizke dielektrične izgube, temperaturni koeficient resonančne frekvence teh spojin pa je mogoče uravnati z uporabo izostrukturmih spojin z nasprotnim T_f oziroma z uporabo dopantov, kot so Ca, Sr, Pb ali Bi. Opisan je razvoj materiala na osnovi $Ba_{4.5}Nd_{1.5}Ti_{18}O_{54}$ dopiranega z bizmutom in $Ba_{4.5}Gd_{1.5}Ti_{18}O_{54}$.

2. Priprava vzorcev

Keramiko na osnovi spojine $Ba_{4.5}Nd_{1.5}Ti_{18}O_{54}$ (BNT4) smo pripravili iz kemijsko čistih (>99,9%) reagentov. Ustrezno razmerje TiO_2 , $BaTiO_3$, $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ in $Nd_2O_3 \cdot 2TiO_2$ smo homogenizirali ter kalcinirali 6 ur pri temperaturi $1150^\circ C$. Kalcinat smo mleli do velikosti delcev nekaj mikronov ter mu dodali $Ba_{4.5}Gd_{1.5}Ti_{18}O_{54}$ (BGT4). Homogenizirano zmes smo nato oblikovali v kolote s premerom 10 mm in višino 4 mm. Sintranje je potekalo 15 minut pri temperaturi $1320^\circ C$.

Za sintezo dodatka $Ba_{4.5}Gd_{1.5}Ti_{18}O_{54}$ smo uporabili kemijsko čiste reagente $BaTiO_3$, TiO_2 in Gd_2O_3 . Ustrezno razmerje reagentov smo najprej homogenizirali. Kalcinacija je potekala 10 ur pri temperaturi $1200^\circ C$. Z rentgensko difrakcijo ter mikroanalizo smo ugotovili, da je pripravljen kalcinat enofazen. Kalcinat smo nato zmleli in ga v ustreznem razmerju dodali prahu za pripravo keramike na osnovi spojine BNT4.

3. Rezultati in diskusija

Večina visokodielektričnih materialov z dielektričnostjo nad 85 je izdelanih na osnovi spojine BNT4. Wakino s sodelavci je določil mikrovalovne dielektrične lastnosti spojine BNT4. Dielektričnost, merjena pri 3 GHz, znaša 80,8, faktor kvalitete pa 3500. Precej visok T_f te spojine (tabela 1) je potrebno znižati na zahtevano vrednost z uporabo dopantov. Pri izbiri dopantov za uravnavanje T_f je pomembno, da obdržimo dovolj visoko dielektričnost in faktor kvalitete. T_f keramike na osnovi spojine BNT4 smo najprej uravnavali z dodatkom Bi_2O_3 , Bi^{3+} , ki se vgrajuje v kristalno strukturo spojine BNT4, povzroča nižanje T_f , hkrati pa se zaradi visoke polarizabilnosti Bi^{3+} (6.12 \AA^3) dielektričnost znatno zviša. Fazna sestava keramike ostaja nespremenjena, če je ostajal nespremenjen skupni delež Bi_2O_3 in Nd_2O_3 v keramiki in če

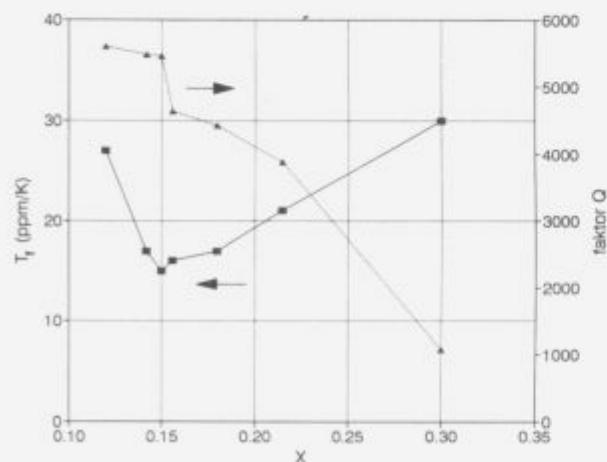
ni bila presežena trdna topnost. Sestavo smo torej spreminjali tako, da smo hkrati z višanjem deleža Bi_2O_3 , nižali delež Nd_2O_3 .

Iz slike 1 je razvidno, da se T_f keramike na osnovi BNT4 z višanjem koncentracije Bi^{3+} niža. Najnižjo vrednost doseže, ko je 15 mol% Nd^{3+} v spojini BNT4 zamenjanega z Bi^{3+} . Takšna keramika ima $T_f +15 \text{ ppm/K}$, dielektričnost 99 ter faktor kvalitete 5500 (1GHz). Nadaljnje višanje vsebnosti Bi^{3+} povzroči tvorbo nove, z bizmutom bogatejša faze, kar kaže na dejstvo, da je bila presežena meja trdne topnosti. Pojav dodatne faze vpliva na mikrovalovne dielektrične lastnosti, saj se začne T_f ponovno višati, faktor kvalitete pa se znatno zniža. Eksperimenti tako kažejo, da le vgrajevanje Bi^{3+} v kristalno strukturo BNT4 omogoča nižanje T_f in je zato smiselno dodajanje Bi_2O_3 samo do meje trdne topnosti. Seveda na tak način ne moremo povsem uravnati T_f , zato je potrebno za dokončno optimizacijo T_f uporabiti še druge dopante.

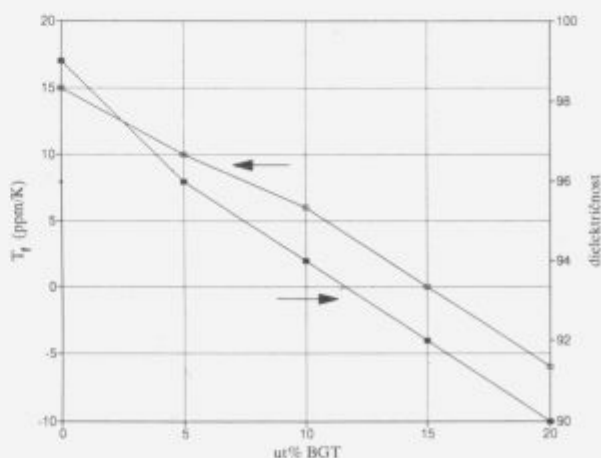
Nadaljnje znižanje T_f z Bi dopirane keramike na osnovi spojine BNT4 (v nadaljevanju BBNT4) smo v našem primeru dosegli z uporabo dodatka BGT4. Kot je razvidno iz table 1 se z manjšanjem ionskega radija redkih zemelj, vgrajenih v spojino tipa $Ba_{6-x}RE_{x+2/3}Ti_{18}O_{54}$, znatno spreminja T_f . Če pri spojini s Sm ter nato tudi pri spojini z Eu doseže T_f negativne vrednosti. Ker ima Gd še manjši ionski radij in tudi tvori spojino omenjenega tipa lahko pričakujemo še bolj negativni T_f te spojine. S tem bi BGT4 glede na lastnosti postal zelo primeren dodatek za uravnavanje T_f keramike na osnovi BBNT4. Gd ima tudi to prednost, da kaže v primerjavi z ostalimi dopanti (Ca, Sr) višjo polarizabilnost, ki pa je kljub vsemu nižja od Nd ($a(\text{Ca})=3.16 \text{ \AA}^3$, $a(\text{Sr})=4.24 \text{ \AA}^3$, $a(\text{Nd})=5.01 \text{ \AA}^3$, $a(\text{Gd})=4.37 \text{ \AA}^3$).

Meritve mikrovalovnih dielektričnih lastnosti vzorcev BBNT4, ki smo jim dodali do 20 ut% BGT4 so pokazale, da se T_f učinkovito niža (slika 2). Faktor kvalitete se bistveno ne spreminja in ostaja pri vseh vzorcih višji od 5000. Dielektričnost se z višanjem vsebnosti BGT4 nekoliko niža, vendar ostaja primerno visoka (>90).

Mikrovalovne lastnosti opisane keramike vsekakor izpolnjuje zahteve proizvajalcev in uporabnikov visokodielektričnih mikrovalovnih keramičnih komponent. Posebne prednosti tega materiala so predvsem zelo natančna in enostavna kontrola T_f v širokem intervalu od +15 do -6 ppm/K ter visoka dielektričnost ob zadovoljivo visokem faktorju kvalitete.



Slika 1: Mikrovalovne dielektrične lastnosti keramike s sestavo $Ba_{4.5}(Nd_{1-x}Bi)_xTi_{18}O_{54}$ v odvisnosti od x
Figure 1: Microwave dielectric properties of the ceramics with $Ba_{4.5}(Nd_{1-x}Bi)_xTi_{18}O_{54}$ composition as a function of x



Slika 2: Mikrovalovne dielektrične lastnosti keramike na osnovi spojine BBNT4 z različno vsebnostjo BGT4
Figure 2: Microwave dielectric properties of the BBNT4-based ceramics with different BGT4 contents

4. Zaključek

Pri razvoju mikrovalovne keramike na osnovi spojine $Ba_{2,3}Nd_6Ti_{18}O_{54}$ je posebej pomembno doseči zahtevan T_f , pri čemer mora dielektričnost ostati dovolj visoka. V ta namen smo T_f omenjene keramike delno uravnavali z dodatkom Bi_2O_3 . Po izmenjavi 15mol% Nd^{3+} z Bi^{3+} je T_f znašal 15ppm/K, dielektrična konstanta pa 99. Nadaljnje uravnavanje in natančno kontrolo T_f smo dosegli na način, ki ga v literaturi ne zasledimo, to je z dodatkom $Ba_{1,5}Gd_6Ti_{18}O_{54}$. Opravljene raziskave so pokazale, da ima spojina negativni T_f , vendar zaradi nižje polarizabilnosti Gd tudi nižjo dielektričnost. Z dodatkom do 20wt% $Ba_{1,5}Gd_6Ti_{18}O_{54}$ lahko kontroliramo T_f v področju med +15 in -6ppm/K, pri čemer se dielektričnost niža od 99 do 90. Faktor kvalitete se znatno ne spreminja in ostaja pri vseh vzorcih višji od 5000. Dosežene mikrovalovne dielektrične lastnosti izpolnjujejo vse zahteve potencialnih uporabnikov in so popolnoma primerljive oziroma celo boljše od lastnosti izdelkov svetovnih proizvajalcev.

5. Literatura

- ¹ R. G. Matveeva et al.: Refinement of the Composition and Crystal Structure of $Ba_{1,75}Pr_{6,25}Ti_{18}O_{54}$; *Zh. Neorg. Khim.*, 29, 1984, 31
- ² M. B. Varfolomeev et al.: Sintez i oblasti gomogenosti faz $Ba_{x,y}Ln_{z,w}Ti_{18}O_{54}$; *Zh. Neorg. Khim.*, 33, 1988, 1070
- ³ L. P. Mudrolubova et al.: Keramičeskie materialy na osnove soedinenii $BaLn,Ti_2O_{12}$ dla visokochastotnih kondenzatorov; *Elektr. tehnika, Ser. Radiodetaili - Radio Komp.*, 46, 1982, 3
- ⁴ K. Fukuda et al.: Influence of Rare Earth Ions on $BaO-TiO_2$ -Rare Earth Oxide Ceramics for Microwave Applications; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 1993, 1712
- ⁵ E. C. Razgon et al.: O titanatah baria i nekotrih redkozemeljnijh elementov; *Zh. Neorg. Khim.*, 25, 1980, 2298
- ⁶ R. D. Shannon: Dielectric Polarizabilities of Ions in Oxides and Fluorides; *J. Appl. Phys.*, 73, 1993, 348
- ⁷ K. Wakino et al.: Microwave Characteristics of $(Zr,Sn)TiO_3$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ Dielectric Resonators; *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 1984, 278

Raziskave mikrostrukture in dielektričnih lastnosti v sistemu $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ - LaAlO_3

Microstructure and Dielectric Properties in the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ - LaAlO_3 System

Škapin S.¹, M. Valant, D. Suvorov, D. Kolar, IJS, Ljubljana

Težnja po izboljšanju električnih lastnosti keramičnih materialov v mikrovalovnem frekvenčnem področju narekuje intenziven razvoj novih materialov. Perovskitna spojina $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ s stehiometrično sestavo ni obstojna. Za popolno stabilizacijo le-te pri 1400°C zadostuje dodatek 4 mol.% LaAlO_3 . Nato tvorita spojini trdno raztopino v celotnem koncentracijskem območju. Izbrane sestave trdne raztopine, bogate z $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, imajo v mikrovalovnem frekvenčnem območju vrednost dielektrične konstante od 63 do 77, faktor kvalitete od 23 000 do 30 000 (nekaterne sestave do 80 000 ob ustrezno nižji dielektričnosti) ter imajo visoko temperaturno stabilnost resonančne frekvence $T_f < 125 \text{ ppm}/^\circ\text{K}$.

Ključne besede: dielektrični materiali, mikrovalovne lastnosti, keramika, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, LaAlO_3 , perovskiti

A strong tendency to improve electrical properties of ceramics materials in microwave frequency range leads to intensive development of new materials. The perovskite $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ (abbreviated: LT_3) structure is known as unstable at stoichiometric composition. 4 mol.% of LaAlO_3 as addition fully stabilizes LT_3 perovskite structure (at 1400°C). After that the both compounds form a perovskite-type solid solution in whole range of concentration, characterised by usefull electric properties in microwave frequency range such as a dielectric constant from 63 to 77, quality factor 23 000 to 30 000 (some compositions even 80 000 but with lower permittivity) and they are high temperature stable at resonant frequency with $T_f < 125 \text{ ppm}/^\circ\text{K}$.

Key words: microwave dielectrics, ceramics, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, LaAlO_3 , perovskites

Uvod

Perovskitne oziroma perovskitnim-podobne spojine imajo karakteristične lastnosti, zaradi katerih se ti materiali uporabljajo v sodobni elektroniki. Z namenom, da bi se te lastnosti še izboljšale, da bi odkrili nove ustrežnejše (ekologija) in cenejše materiale je namenjeno njihovem razvoju obsežno razvojno delo. V zadnjih dveh desetletjih je bil v skupini funkcijske keramike opazen največji razvoj na področju mikrovalovne dielektrične keramike. Odločujoče karakteristike tovrstnih materialov so dielektrična konstanta, ki naj bi bila čim višja, visok faktor kvalitete in čim višja temperaturna in frekvenčna stabilnost.

Stehiometrična spojina $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ (krajše: LT_3) ni stabilna, pri žganju te sestave pri temperaturi nad 1200°C nastajata spo-

jini $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ in $\text{La}_2\text{Ti}_6\text{O}_{23}$. Hipotetična struktura je perovskitna z 1/3 vrzeli na mestih La, ki so porazdeljene na vsaki drugi (001) ravnini, kar povzroča superstrukturno ureditev vzdolž c osi. Abe in Uchino¹ sta prva podala opis strukture in stabilizacije spojine LT_3 . Zmes $\text{La}_2\text{O}_3:3\text{TiO}_2$ sta žgala v atmosferi H_2/CO_2 . Pri takih pogojih se del Ti^{4+} reducira v Ti^{3+} , kar stabilizira spojino LT_3 . V odvisnosti od razmerja plinskih komponent se spreminja tudi struktura LT_3 , ki prehaja iz ortorombske v tetragonalno in pri višji stopnji redukcije v kubično strukturo. Zaradi prisotnega Ti^{3+} ima spojina visoko električno prevodnost in je neprimerna za uporabo kot dielektrik.

Monokristalno obliko LT_3 so Japonski avtorji² pridobili s kaljenjem zmesi $\text{La}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ v talini $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. V tem primeru so lahko dobili tetragonalno ($T_{\text{taline}}=950^\circ\text{C}$) ali kubično ($T_{\text{taline}}=1000^\circ\text{C}$) strukturo LT_3 . Zaradi visoke električne prevodnosti tako dobljenih monokristalov dopuščajo avtorji možnost, da se vgradi v perovskitno strukturo Na in K iz taline in jo

¹ mag. Srečo ŠKAPIN, dipl. inž. kem. tehn.,
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

stabilizirata. Znanе so namreč spojine tipa $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{1/3}\text{TiO}_3$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)¹. To predpostavko smo potrdili v našem laboratoriju z EDX analizo površine monokristalov dobljenih po zgoraj opisani metodi. V najnovjšem delu iz našega laboratorija¹, ki podaja rezultate reziskav ternarnega sistema Al_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 je bilo dokazano, da se lahko spojina LT_3 popolnoma stabilizira tudi z dodatkom 4 mol.% LaAlO_3 (krajše: LA) pri 1400°C. Po stabilizaciji tvorita spojini LT_3 in LA trdno raztopino v celotnem koncentracijskem območju. Mehanizem vgradnje še ni povsem pojasnjen. Obetavne dielektrične lastnosti sestav na veznici LT_3 -LA so vzpodbudile dodatnejšo raziskavo vpliva temperature in atmosfere med žganjem na dielektrične lastnosti tovrstne keramike v mikrovalovnem frekvenčnem področju.

Priprava in analiza vzorcev

Vzorcai so bili pripravljени iz oksidov La_2O_3 , TiO_2 in Al_2O_3 , stisnjeni v obliki valjev, kalcinirani pri 1300°C in po ponovnem drobljenju in mletju še pri 1350°C, obakrat po 15 ur. Tablete ustrezne velikosti za kasnejše merjenje dielektričnih lastnosti pri visokih frekvencah so bile žgane 33 ur pri različnih temperaturah od 1300 do 1425°C, za optimizacijo procesa sintranja z ozirom na dosežene dielektrične lastnosti. Končno žganje smo izvedli v atmosferi zraka in kisika.

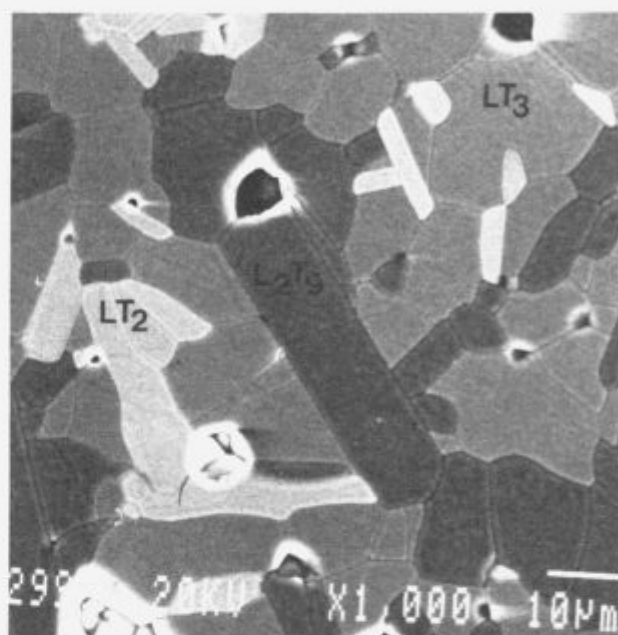
Mikrostrukturno analizo vzorcev smo naredili z elektronskim mikroskopom Jeol JXA 840A. Meritve mikrovalovnih dielektričnih lastnosti so potekale po metodi zapre resonančne strukture na transmisijski način. Vzorec, nameščen v sredino resonančne komore vzbujamo z oscilatorjem Avantek DT 2500 in merimo odziv z analizatorjem Tektronix 2754 P. Dielektrično konstanto izračunamo iz resonančne frekvence po Itoh-Rudokasovem modelu.

Rezultati in diskusija

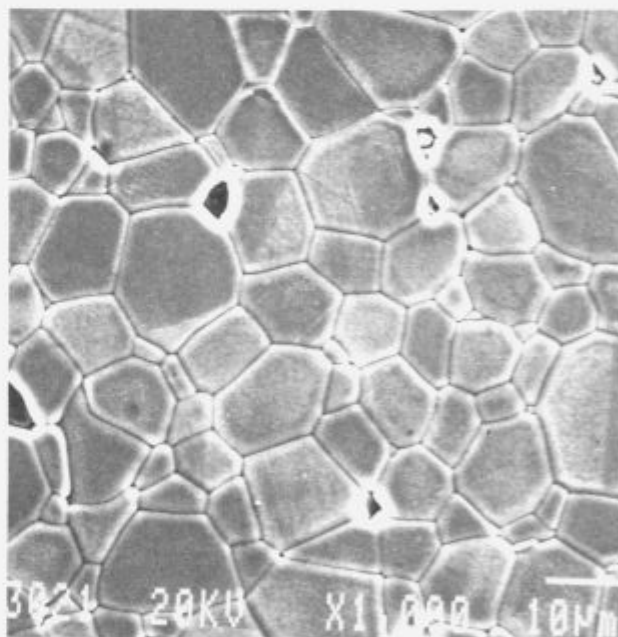
Opisane raziskave se nanašajo na analizo keramičnih materialov na osnovi sistema $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ - $x\text{LaAlO}_3$ ($x=0,02, 0,04, 0,06$ in $0,10$) s poudarkom na razvoju in analizi mikrostrukture med sintranjem in doseženimi dielektričnimi lastnostmi v mikrovalovnem frekvenčnem področju. Iz **tabele I** je razvidno, da obstaja v lastnostih vzorcev zveznost spreminjanja dielektričnih lastnosti glede na spremembo sestave. Temperatura sintranja, pri kateri je dosežena najvišja dielektrična konstanta, se z vsebnostjo LA rahlo veča, čeprav pri vzorcih žganih v kisiku tega pojava ni zaznati. Za najvišjo dielektričnost keramike je potrebna temperatura žganja v kisiku nekoliko višja kot na zraku. **Tabela I** kaže, da dielektričnost keramike, sintrane v zračni atmosferi narašča do 4 mol.% dodanega LA, nato pa zopet zvezno, čeprav počasi pada. Mikrostrukturna analiza kaže, da pri sestavi 0,96 LT_3 :0,04LA obstaja popolna stabilizacija perovskitne oblike LT_3 ; pri manjši koncentraciji LA je keramika trofazna, (prisotne faze so LT_3 , $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{13}$ in $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), (slika 1a), nad 4 mol.% LA pa preide v enofazno strukturo perovskitne trdne raztopine LT_3 -LA, (slika 1b).

Skladno s spreminjanjem dielektričnosti se spreminja tudi faktor kvalitete Q, temperaturni koeficient resonančne frekvence in resonančna frekvenca sama. Ker so bili merjeni vzorci enakih dimenzij, lahko iz **tabele I** ugotovimo, da s spreminjanjem dielektričnosti vzorcev narašča resonančna frekvenca in njena temperaturna stabilnost. Istočasno naraste tudi faktor kvalitete oziroma Q x f.

Sintranje v atmosferi kisika nekoliko zviša dielektričnost keramike. Izboljša se tudi temperaturna stabilnost resonančne frekvence. Faktor kvalitete oziroma Q x f se bistveno ne razlikuje glede na atmosfero sintranja.



a)



b)

Slika 1: Sliki podajata posnetka mikrostruktur vzorcev sistema LT_3 -LA z: a) 2 mol.% dodatka LA, kjer so vidne tri faze (temna faza je spojina $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{13}$, svetla faza je $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, medtem ko je siva faza stabiliziran spojina LT_3) in b) 4 mol.% LA, kjer je perovskitna struktura popolnoma stabilizirana

Figure 1: SEM micrographs of samples of LT_3 -LA system, sintered at 1400°C, and containing of a) 2 mol.% LaAlO_3 , all three phases are present (dark phase is $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{13}$, light phase is $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and gray phase is compound LT_3), and b) 4 mol.% LA, the perovskite structure of LT_3 is fully stabilized

Tabela 1: Pregled najvišjih vrednosti dielektrične konstante (DK), resonančna frekvenca (f_r), temperaturni koeficient resonančne frekvence (T_r) in faktor kvalitete (Q f), ki jih imajo sestave na veznici $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{LaAlO}_3$

x LA (mol.%)	T sintranja (°C)		DK		f_r (GHz)		Q x f		T_r (ppm/°K)	
	zrak	kisik	zrak	kisik	zrak	kisik	zrak	kisik	zrak	kisik
2	1325	1375	57.77	56.98	5.1499	5.356	10320	11160	64	101
4	1325	1375	71.85	76.39	4.4925	4.4251	23900	24000	123	120
6	1325	1350	67.60	67.987	4.7270	4.6953	29510	28500	96	93
10	1350	1375	63.80	65.33	4.9055	4.9081	24730	22800	82	72

Sklepi

Keramični materiali na osnovi sistema $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-\text{LaAlO}_3$ po sintranju pri temperaturah od 1325°C do 1400°C kažejo visoke vrednosti dielektrične konstante v mikrovalovnem frekvenčnem območju. Tudi faktor kvalitete je visok. Zaradi nasprotnih vrednosti temperaturne odvisnosti resonančne frekvence (LT_r ima

pozitivno odvisnost, medtem ko ima LA negativno) lahko s spreminjanjem sestave uravnavamo temperaturno odvisnost resonančne frekvence, ne da bi uporabili že znane dodatke na osnovi PbO ali Bi_2O_3 . Dosežene dielektrične lastnosti zapolnjujejo vrzel v vrsti že znanih materialov z dielektričnostjo med 20 in 40 ali nad 80. Zaradi enostavne priprave teh keramičnih materialov, so zelo primeren material za proizvodnjo. Prav tako je tudi možna modifikacija sestav z namenom doseči boljše lastnosti oziroma nižjo temperaturo sintranja.

Literatura

- ¹ M. Abe and K. Uchino, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, 147
- ² M. Yokoyama, T. Ota, I. Yamai and J. Takahashi, *J. Cryst. Growth*, 96, 1989, 490
- ³ A. G. Belous, L. G. Gavrilova, S. V. Polinecka, *Ukr. Khim. Zh.*, 50, 1984, 5, 460
- ⁴ S. Škapin, D. Kolar and D. Suvorov, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 2359

Interakcije katodnega materiala na osnovi $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ in ZrO_2 trdnega elektrolita

Interaction of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Based Cathode Material with ZrO_2 Solid Electrolyte

Kuščer D.¹, M. Hrovat, J. Holc, S. Bernik, D. Kolar, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

Študirali smo možne interakcije med $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ in ZrO_2 . (La,Sr) manganit smo na substrat nanegli kot debeloplastno pasto in ga žgali do 30 ur pri 1450°C. Mikrostrukture staranih vzorcev smo analizirali z EDS analizo. Lantanov, stroncijev in manganov oksid difundirajo v YSZ. Na meji $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ /YSZ nastane po 30 urah 1 do 2 μm debela plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Poleg v literaturi opisane difuzije Mn_2O_3 v YSZ, s čemer razlagajo nastanek prostega La_2O_3 , ki reagira z ZrO_2 in tvori $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, smo opazili tudi izparevanje manganovih oksidov.

Ključne besede: visokotemperaturne gorivne celice, katoda, interakcije, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, YSZ

Reactions between thick film $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathodes and YSZ substrates were investigated by ageing at 1450°C up to 30 hours. 1 to 2 μm thick $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ layer formed on the YSZ/ LaMnO_3 interface after 30 hours. The Mn_2O_3 released in the reaction partly diffused in to YSZ and partly evaporated. Diffusion of Mn, Sr and La into YSZ was detected.

Key words: solid oxide fuel cell, cathode, interactions, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, YSZ

1. Uvod

Visokotemperaturne gorivne celice (Solid Oxide Fuel Cells-SOFC) delujejo pri temperaturah do 1000°C. Trdni elektrolit je z Y_2O_3 stabiliziran ZrO_2 (Ytria Stabilised Zirconia-YSZ). Zaradi visokih temperatur in oksidacijske atmosfere na strani katode, se kot katoda uporabljajo polprevodni oksidi na osnovi LaMnO_3 . Ta je običajno dopiran s SrO, ki mu zviša električno prevodnost⁽¹⁻³⁾. Znano je, da lahko LaMnO_3 reagira z YSZ, pri čemer se na stiku tvori plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ki ima za okrog tri velikostne razrede višjo specifično upornost kot LaMnO_3 ^(4,7). Več avtorjev je študiralo reakcije med LaMnO_3 in YSZ. Izhajali so iz zmesi prahov ali pa so uporabljali metodo difuzijskih členov^(4,5,8,9). Nastajanje $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zavira primanjkljaj lantanovega oksida (La_2O_3), kar povezujejo z difuzijo manganovih oksidov v YSZ⁽¹⁰⁾. V tem delu poročamo o rezultatih študija reakcij med debeloplastno katodo na osnovi $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ in YSZ pri povišanih temperaturah.

2. Eksperimentalno delo

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ smo sintetizirali iz MnO_2 (Ventron 99.9%), $\text{La}(\text{OH})_3$ (Ventron 99.9 %) in SrCO_3 (Ventron 99.99%). Prah smo homogenizirali v izopropil alkoholu v krogelnem plane-

tarnem mlinu. Stisnili smo tablete in jih kalcinirali štiri ure pri 1000°C. Po kalcinaciji smo material zmleli in ponovno stisnili tablete, ki smo jih žgali 20 ur pri 1200°C. Nastanek perovskita smo potrdili z rentgensko praškovo analizo. Iz zmletega prahu in organskega nosilca smo pripravili debeloplastno pasto, ki smo jo nanegli na YSZ substrate. Paste smo žgali pri temperaturi 1450°C do 30 ur. Nekatere vzorce smo žgali v pokritem korundnem lončku, da bi preverili, če med procesom žganja iz $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ izhajajo posamezni oksidi.

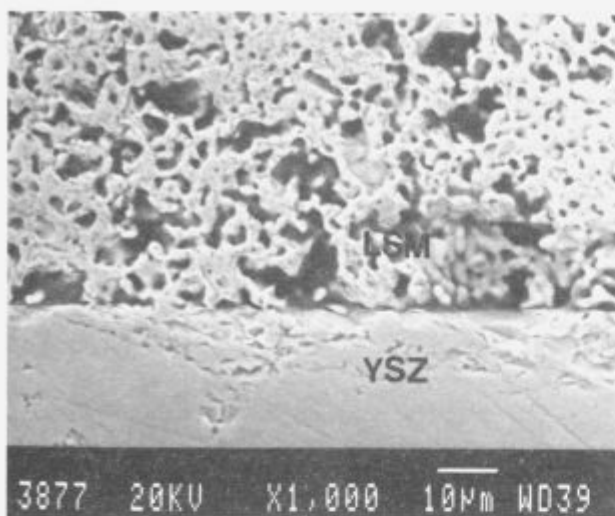
Mikrostrukture presekov poliranih vzorcev smo posneli z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Kvantitativno sestavo vzorcev v posameznih točkah smo določili z EDS analizo.

3. Rezultati in diskusija

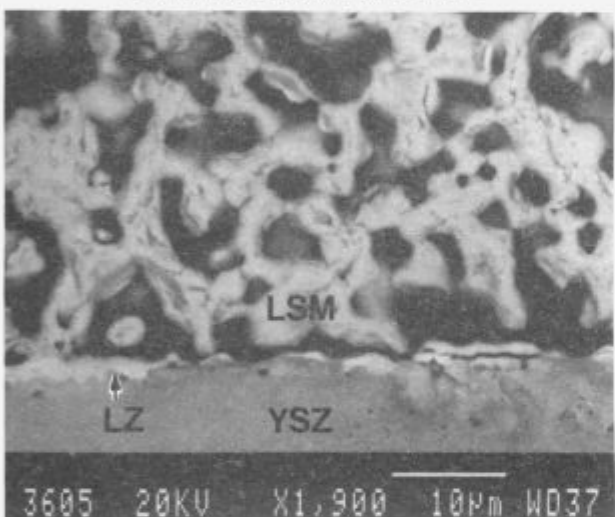
Mikrostrukture debeloplastnih past $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, žganih na YSZ substratih 1 in 30 ur pri temperaturi 1450°C, sta prikazani na slikah 1 in 2. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ plast je v obeh primerih porozna. Stik med elektrodo in YSZ je relativno slab. Na meji med materialoma opazimo razpoke, kjer se je plast ločila od substrata.

Napravili smo linijsko semikvantitativno EDS analizo na obeh straneh stika med YSZ in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. EDS analiza vzorca, žganega pri temperaturi 1450°C 1 uro, je prikazana na sliki 3, žganega 30 ur pa na sliki 4. Tako manganov oksid kot lantanov oksid difundirata v YSZ do globine nekaj μm , medtem ko difuzije SrO po 1 uri nismo opazili, po 30 urah pa je njego-

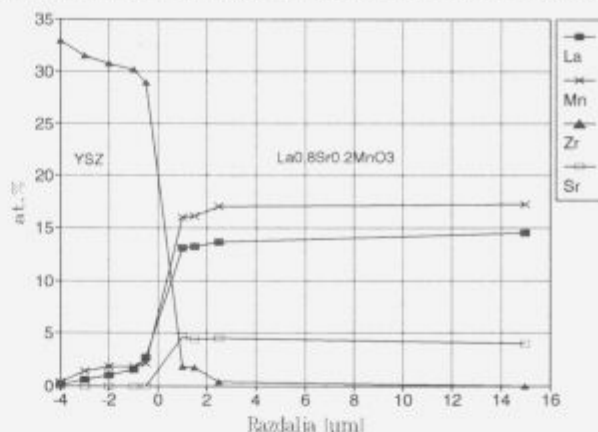
¹ Danijela Kuščer, dipl. inž. kem. tehn.
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana



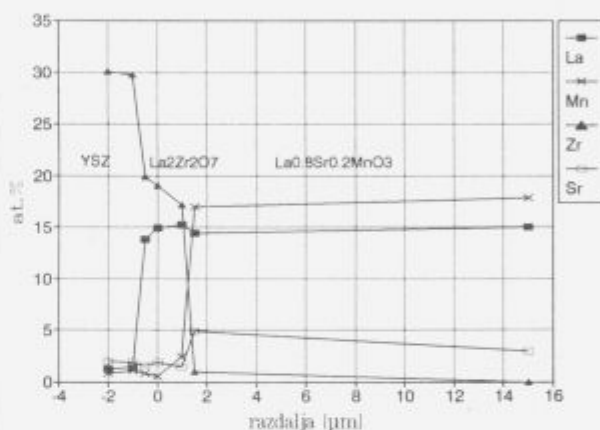
Slika 1: Mikrostruktura debeloplastne paste $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM), žgane na YSZ substratu 1 uro pri temperaturi 1450°C
Figure 1: Microstructure of thick film paste $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) on YSZ substrate aged for 1 hour at 1450°C



Slika 2: Mikrostruktura debeloplastne paste $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, žgane na YSZ substratu 30 ur pri temperaturi 1450°C , plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ je označena kot LZ
Figure 2: Microstructure of thick film paste $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) on YSZ substrate aged for 30 hours at 1450°C , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ denoted as LZ



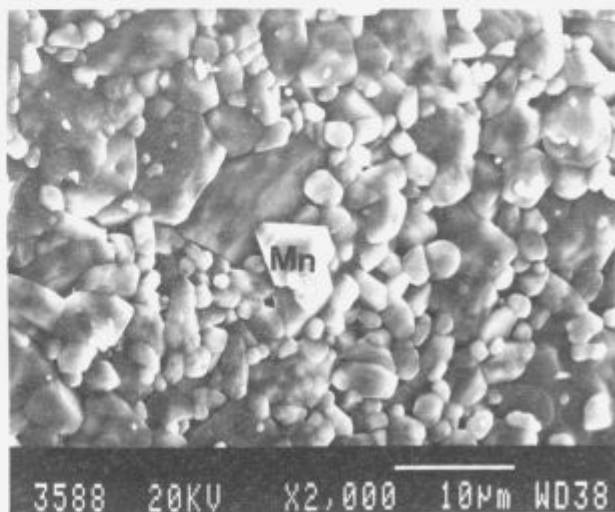
Slika 3: Semikvantitativna linijska EDS analiza vzorca $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$, žgane pri temperaturi 1450°C 1 uro
Figure 3: Semiquantitative line EDS analysis of the sample $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$, aged at 1450°C for 1 hour



Slika 4: Semikvantitativna linijska EDS analiza vzorca $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$, žgane pri temperaturi 1450°C 30 ur
Figure 4: Semiquantitative line EDS analysis of the sample $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$, aged at 1450°C for 30 hours

va koncentracija $2\ \mu\text{m}$ pod mejo okoli 6 mol%. Na strani perovskita opazimo difuzijo ZrO_2 v $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ plast.

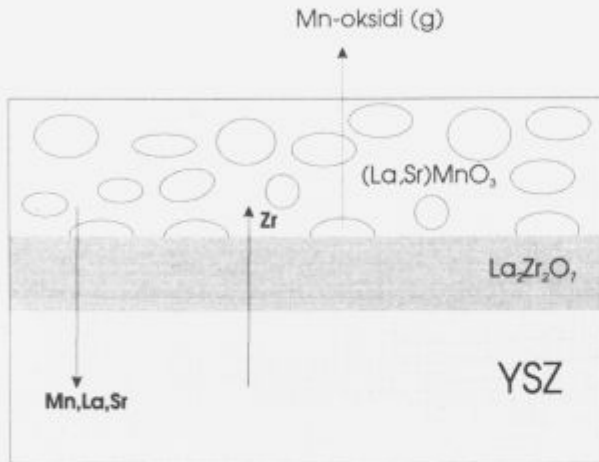
Po 1 uri žganja pri 1450°C še nismo opazili tvorbe $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Po 30 urah žganja pa opazimo plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ debeline do $2\ \mu\text{m}$. Zanimivo je, da je plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ večinoma debelejša na mestih, kjer se plasti manganita in YSZ substrata ne stikata (slika 2). Taimatsu in sodelavci ta pojav razlagajo z zastiralnim učinkom por v $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Po njihovi predpostavki je pora najprej ločena od površine substrata s tanko plastjo materiala. Med žganjem manganov oksid difundira v ZrO_2 . Zaradi tega ga v tej plasti počasi zmanjka, tako da lantanov oksid, ki nastane pri razpadu $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, reagira z ZrO_2 in tvori $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Poleg te difuzije manganovega oksida opisane v literaturi, s katero pojasnjujejo nastanek prostega La_2O_3 , so naši rezultati pokazali, da manganovi oksidi tudi izparevajo. Na sliki 5 je posnetek površine korundne ploščice, s katerim je bil pokrit lonček z vzorci $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (1450°C , 30ur). Na ploščici so konden-



Slika 5: Naparjeni manganovi oksidi (označeni kot Mn), kondenzirani na korundni ploščici, s katero je bil pokrit lonček z vzorcem $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$
Figure 5: Evaporated manganese oxide (denoted Mn) condensed on the alumina substrate which covered the crucible containing the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ sample

zirali majhni kristali. EDS analiza je pokazala, da so to manganovi oksidi. To pomeni, da sta pri povišani temperaturi dva "ponora" manganovih oksidov, to sta difuzija v YSZ in izparevanje. Na mestu pore se pojavi poleg že opisanega zastiralnega efekta pore tudi izparevanje manganovih oksidov skozi porozno plast $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ in zato povečana debelina $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Na **sliki 6** je shematično prikazana difuzija posameznih elementov in izhlapevanje manganovih oksidov.

Naši rezultati potrjujejo, da zamenjava dela La_2O_3 v LaMnO_3 s SrO zavira tvorbo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Po 30 urah žganja je debelina plasti $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, kot smo že omenili, 1 do 2 μm . Če pa pod istimi pogoji žgemo na YSZ plast nedopiranega LaMnO_3 , je debelina reakcijske plasti približno 10 μm ¹¹.



Slika 6: Shematičen prikaz $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ spoja po staranju vzorca pri povišani temperaturi

Figure 6: Schematic representation of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ interface after ageing at high temperature

4. Sklepi

Študirali smo interakcije med $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ in YSZ pri povišani temperaturi.

Pri 1450°C je po 30 urah žganja nastala plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, debeline do 2 μm , medtem ko po 1 uri žganja plasti $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nismo opazili. Plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ je večinoma debelejša na mestih,

kjer se plasti manganita in YSZ substrata ne stikata. V YSZ difundirajo manganov, lantanov in stroncijev oksid, medtem ko v plast $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ difundira ZrO_2 . Poleg difuzije manganovega oksida, opisane v literaturi, s katero pojasnjujejo ta efekt, so naši rezultati pokazali, da manganovi oksidi tudi izparevajo.

Zahvala

Zahvaljujemo se Ministrstvu za znanost in tehnologijo republike Slovenije za finančno pomoč.

5. Literatura

- ¹ N. Q. Minh, High temperature fuel cells; Part 2: The solid oxide cell, *Chemtech*, 2, 1991, 120-126
- ² K. Kendall, Ceramics in fuel cells, *Cer. Bull.*, 70, 1991, 7, 1159-1160
- ³ N. Q. Minh, Ceramic fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 3, 563-588
- ⁴ H. Taimatsu, K. Wada and H. Kaneko, Mechanism of reaction between Lanthanum Manganite and Yttria Stabilized Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 2, 401-405
- ⁵ J. A. M. van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, Chemical reactivity and interdiffusion of $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{Zr,Y})\text{O}_2$ solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials, *Solid State Ionics*, 52, 1992, 303-312
- ⁶ J. A. Labrincha, J. R. Frade and F. M. B. Marques, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ formed at ceramic electrode/YSZ contacts, *J. Mater. Sci.*, 28, 1993, 3809-3815
- ⁷ J. A. Labrincha, J. R. Frade and F. M. B. Marques, Reaction between cobaltate cathodes and YSZ, *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Ed. by F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, Commission of European Communities, Athens, 1991, 689-696
- ⁸ H. Kaneko, H. Taimatsu, K. Wada and E. Iwamoto, Reaction of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ cathode with YSZ and its influence on the electrode characteristics, *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Ed. by F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, Commission of European Communities, Athens, 1991, 673-680
- ⁹ J. A. Labrincha, J. R. Frade and F. M. B. Marques, Cathode materials for SOFC, *Silicates Industriels*, 59, 1994, 1-2, 59-64
- ¹⁰ G. Stochniol, E. Syskakis, A. Naoumidis, Chemical compatibility between strontium-doped lanthanum manganite and yttria stabilized zirconia (Submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*)
- ¹¹ D. Kuščer, J. Holc, M. Hrovat, S. Bernik, Z. Samarlija, D. Kolar, Interactions between a thick film LaMnO_3 SOFC cathode and ZrO_2 during high temperature aging (poslano v *Solid State Ionics*)

Določitev kalcijevih kromatov $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ z rentgensko difrakcijo, optičnim in elektronskim mikroskopom

Determination of Calcium Chromates $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ and $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ with Powder Diffraction, Optical and Electron Microscope

Bole M.¹, B. Mirtič, FNT Oddelek za montanistiko, Ljubljana

Sintetizirali smo kalcijeve kromate $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, ki nastajajo pri reakciji CaO s Cr_2O_3 pri različnih temperaturah. Mineralne faze smo dokazali z metodo rentgenske difrakcije. Z optičnim mikroskopom smo v odsevni polarizirani svetlobi ugotovili, da imata fazi $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$ in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ manjšo odsevno sposobnost ter odpornost na jedkanje s HCl kot $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$. V presevani polarizirani svetlobi se minerali po optičnih lastnostih bistveno ne razlikujejo, opazujemo pa lahko vpliv temperature žganja na velikost mineralnih zrn. Z vrstičnim elektronskim mikroskopom smo ugotovili, da se mineralne faze ločijo tudi po morfologiji zrn.

Ključne besede: kalcijevi kromati

Calcium chromates $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ and $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, that form in the reaction of CaO with Cr_2O_3 at different temperatures have been synthesised. Mineral phases formed have been identified by means of x-ray powder diffraction. Phases were investigated with optical microscope. In reflected polarized light $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ is brighter than $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$ and $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ and it is also more resistant to HCl . In thin sections mineral phases do not differ significantly, but the influence of firing temperature on crystal size is obvious. Scanning electron microscopy showed that mineral phases differ by morphology.

Key words: calcium chromates

1. Uvod

Kalcijevi kromati nastajajo med drugim tudi v pečeh za žganje cementnega klinkerja pri reakciji kroma, ki izpareva iz ognjeodporne obloge peči, s prostim apnom iz surovine za klinker. Vgrajujejo se v minerale cementnega klinkerja in značilno vplivajo na njihove vezivne lastnosti. Fazni sistem $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ v oksidacijski atmosferi je obravnavalo več avtorjev¹⁻⁴, vendar se njihove določitve mineralnih faz, ki nastajajo pri določeni temperaturi, precej razlikujejo predvsem v delu sistema, kjer je CaO v prebitku. Mineralnim fazam $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, ki nastajajo v tem delu sistema, je bila določena kristalna struktura⁴⁻¹¹, nekatere optične lastnosti pa so jim določili le Ford & al.¹, Vasenin¹² in Mirtičeva¹³.

2. Priprava vzorcev

Iz kemijsko čistih vhodnih komponent CaCO_3 in Cr_2O_3 smo pri različnih temperaturah žganja sintetizirali kalcijeve kromate. Molska razmerja in temperature, pri katerih so bili vzorci pripravljani, so podani v tabeli 1. Nastale mineralne faze smo

identificirali z metodo rentgenske difrakcije. Pogoji nastanka faz se ujemajo z literaturnimi podatki¹.

Tabela 1: Molska razmerja in temperature sintetiziranja vzorcev

Molsko razmerje $\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$	10:3	3:1
T = 930°C	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$	
T = 1000°C		$\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$
T = 1200°C	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$	

3. Preiskave z optičnim in elektronskim mikroskopom

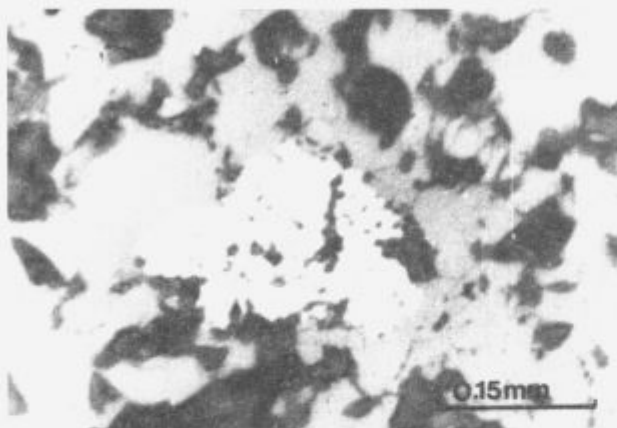
V presevani polarizirani svetlobi so vse tri faze temno modro zelene barve in anizotropne. Velikost kristalov posamezne faze je odvisna od temperature, pri kateri je faza kristalila. Kristali nizkotemperaturne faze $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$ dosegajo velikost od 1-3 μm , $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ do 5 μm in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, ki kristali pri temperaturi 1200°C od 5-15 μm . Interferenčne barve mineralnih faz (I. red) so prekrte z njihovo lastno barvo. Kristali vseh treh mineralnih faz so nepravilnih, izometričnih oblik. Mineralnim fazam smo določili lomne količnike. Vrednosti za natrijevo svetlobo so podane v tabeli 2. Mineralna faza $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, kateri je bil lomni količnik že

¹ mag. Meta Bole, dipl. inž. geol.
Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Montanistika
Alikova 12, 61000 Ljubljana

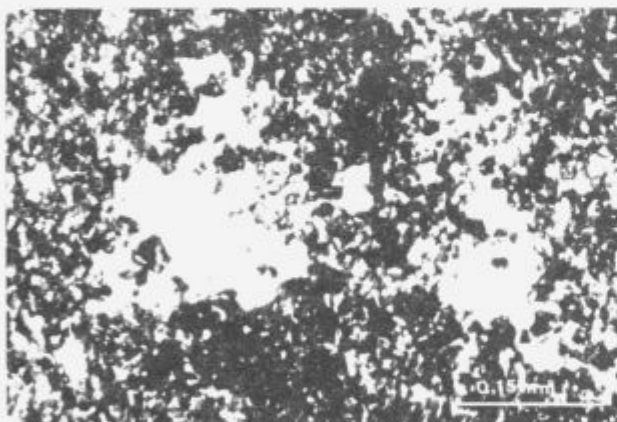
določen^{12,13}, pa je v uporabljenih tekočinah hitro topna, zato meritve niso bile mogoče.

Tabela 2: Vrednost lomnih količnikov mineralnih faz za natrijevo svetlobo

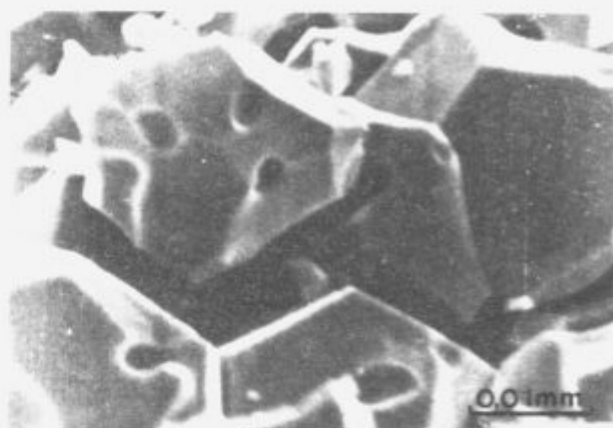
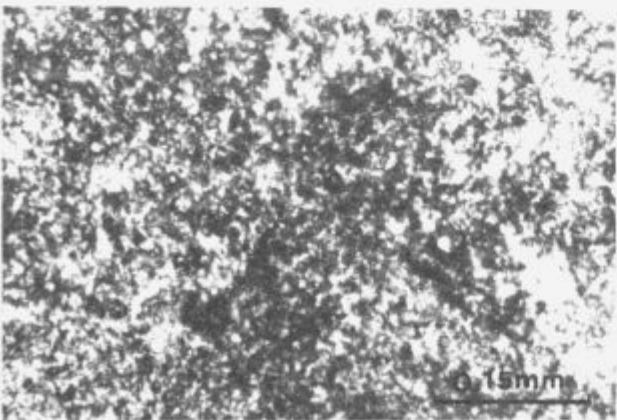
Miner. faza	Ng	Np
$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0,5}$	$1,815 \pm 0,001$	$1,797 \pm 0,001$
$\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$	$1,790 \pm 0,001$	$1,783 \pm 0,001$



Slika 1: Vključek mineralne faze $\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$ (močnejša odsevna sposobnost) v $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2$. Najslabšo odsevno sposobnost ima araldit, ki zapolnjuje pore
Figure 1: Inclusion of $\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$ (brighter) in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2$. Pores are filled with araldite



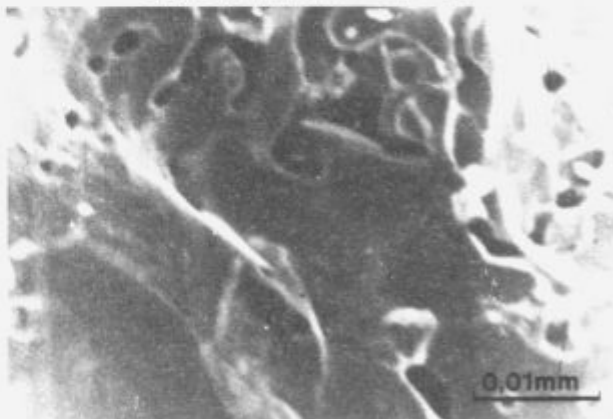
Slika 2: Zgoraj: Vzorec $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0,5}$ (svetla polja). Spodaj: Isti vzorec po jedkanju 1 sek. v 0.1% HCl
Figure 2: Upper: Sample of $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0,5}$ (light fields). Lower: Same sample after 1 sec. in 0.1% HCl



Slika 3: Posnetek faze $\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$ na elektronskem mikroskopu
Figure 3: SEM picture of $\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$



Slika 4: Posnetek faze $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2$ na elektronskem mikroskopu
Figure 4: SEM picture of $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2$



Slika 5: Posnetek faze $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0,5}$ na elektronskem mikroskopu
Figure 5: SEM picture of $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0,5}$

Vsi vzorci so bili močno porozni, kar je posledica slabega stika med vhodnimi komponentami, ki je pogojen s tlakom stiskanja, pa tudi z izhajanjem CO_2 pri žganju.

V odsevni polarizirani svetlobi opazujemo mineralne faze kot svetla polja, ki predstavljajo polikristalno površino med številnimi porami. Faze se razlikujejo po odsevni sposobnosti, glede na vsebnost kroma v fazi. $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0,5}$ (28 mas.% Cr) in $\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$ (28,4 mas.% Cr) imata približno enako odsevno sposobnost, $\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$ pa ima višjo, ker od vseh treh faz vsebuje največ, to je 29,5 mas.% kroma. Razlika v odsevni sposob-

nosti se vidi na **sliki 1**, kjer sta v istem vzorcu dve fazi: $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ in $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4)_3$.

Vzorci smo jedkali 1 sekundo z 0.1 % raztopino HCl. Jedkajo se vse tri faze, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ slabše, fazi z nižjo vsebnostjo kroma pa se v istem času bolj ojedkata. Močno porozen vzorec $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0.5}$ pred jedkanjem in po njem je na **sliki 2**.

Vzorci posameznih mineralnih faz smo pregledali tudi z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Faza $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ ima največje in najlepše razvite kristale (**slika 3**), nižjetemperaturni fazi $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4)_3$ (**slika 4**) in $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4)_3$ (**slika 5**) pa imata manjše, ploščičaste kristale, kar ustreza njuni heksagonalni singoniji. V vseh vzorcih so jasno vidne pore.

4. Zaključek

Z mikroskopsko analizo mineralnih faz $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4)_3$ in $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4)_3$, ki nastajajo pri reakciji CaO in Cr_2O_3 v oksidacijski atmosferi pri različnih temperaturah, smo ugotovili, da se faze v presewni svetlobi ne razlikujejo bistveno po optičnih lastnostih, precej različna je le velikost zrn, ki narašča z naraščajočo temperaturo žganja. V odsewni svetlobi se mineralne faze razlikujejo glede na odsewno sposobnost, ki je sorazmerna vsebnosti kroma v posamezni fazi. Z naraščajočo vsebnostjo kroma narašča tudi odpornost proti jedkanju s HCl.

Literatura

- ¹ W. F. Ford, W. J. Rees, J. White, The CaO-MgO-Cr₂O₃ Ternary System Part II. *Trans. British Ceram. Soc.*, 48, 1949, 291-321; Z. Panek, E. Kanclir, A Study of the Reactions in the System Mg-Ca-Cr-O. *Silikaty*, 2, 1976, 113-122
- ² Z. Panek, Phase Equilibria in the System Ca-Cr-O. *Silikaty*, 2, 1981, 169-171
- ³ J. P. R. de Villiers, J. Mathias, A. Muan, Phase relations in the system CaO-chromium oxide-SiO₂ in air and solid-solution relations along the Ca₂SiO₄-Ca₃(CrO₄)₂ join. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 96, 1987, 55-62
- ⁴ W. M. A. Johnson, Two synthetic compounds containing chromium in different valency states. *Mineral. Mag.*, 34, 1960, 408-411
- ⁵ R. Scholder, H. Schwartz, Zur Kenntnis der Erdalkalichromate (V). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 326, 1963, 11-24
- ⁶ E. Banks, K. L. Jaunars, Chromium analogs of apatite and spodiosite. *Inorg. Chem.*, 4, 1965, 1, 78-83
- ⁷ K. Wilhelm, O. Jonsson, X-ray studies on some alkali and alkaline earth chromates (V). *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, 177-184
- ⁸ D. Gyepesova, M. Handlovič, I. K. Butikova, Determination of the oxidation states of chromium atoms in the structures of Ca₁₀/Cr³⁺O₄/Cr³⁺O₄ and Ca₅/Cr³⁺O₄/Cr³⁺O₄ using x-ray diffraction methods. *Proceedings of the 10. conference on coordination chemistry*, 1985, 131-136
- ⁹ K. T. Adendorff, J. P. R. de Villiers, G. J. Kruger, Crystal Structures of Ca₅Cr₂O₁₂ and Ca₃Cr₂SiO₁₂, the Chromium Analogs of Silicocarnotite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 6, 1416-1422
- ¹⁰ A. Kaiser, B. Sommer, E. Woerman, The System CaO-CaCr₂O₇-CaAl₂O₄ in air and under mildly reducing conditions. *J. Am. Cer. Soc.*, 75, 1992, 6, 1463-1471
- ¹¹ F.I. Vasenin, Termičeskoe oksidlenie okisi kroma i dissociacija kromatov kalcija. *Zh. P. Kh.*, 21, 1948, 5, 429-436
- ¹² B. Mirtič, Eksperimentalne raziskave kristalnih faz v delu sistema CaO-Cr₂O₃ v oksidacijski atmosferi in kinetika njihovega nastajanja. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, 1989

Determination of the Solubility of Ce and La in BaTiO₃ by Quantitative WDS Electron Probe Microanalysis

Določanje topnosti Ce in La v BaTiO₃ s kvantitativno WDS elektronsko mikroanalizo

Samardžija Z¹, D. Makovec, D. Kolar, Jožef Stefan Institute, Ljubljana

Quantitative wavelength dispersive (WDS) electron probe microanalysis was applied for determination of Ba, Ti, Ce and La concentrations in Ce and La doped BaTiO₃ ceramics. The high resolution and analytical sensitivity of the wavelength dispersive spectrometer allowed accurate quantitative measurements of cation concentrations in doped BaTiO₃. Pure BaTiO₃, CeO₂ and La₂Ti₂O₇ were used as verified standard compounds. The experimental parameters of an electron probe microanalyzer were optimized to achieve the maximum sensitivity and precision of analysis. K-ratios were determined for the BaL α_1 , TiK α_1 , CeL α_1 and LaL α_1 spectral lines. Because of multiple peak overlapping of the CeL $\alpha_{1,2}$ and BaL $\beta_{1,4}$ lines, which introduces substantial error in the measured CeL α_1 intensity, k-ratios for CeL α_1 were corrected using the empirical calibration curve method. Element concentrations were calculated by ZAF and/or PROZA matrix correction procedures. Results were calculated to the perovskite ABO₃ formula considering different modes of dopant incorporation and donor charge compensation.

Key words: quantitative electron probe microanalysis, wavelength dispersive analysis, solid solubility of Ce and La in BaTiO₃

S kvantitativno valovno disperzijsko (WDS) elektronsko mikroanalizo smo določali koncentracije Ba, Ti, Ce in La v keramiki BaTiO₃ dopirani s cerijem in lantanom. Visoka ločljivost in analitična občutljivost valovnega disperzijskega spektrometra omogoča natančno kvantitativno meritev koncentracij kationov. Kot standardi so bile uporabljene čiste spojine BaTiO₃, La₂Ti₂O₇ in CeO₂. Eksperimentalni parametri elektronskega mikroanalizatorja so bili optimizirani za doseg visoke občutljivosti in natančnosti analize. K-razmerja smo določali za spektralne linije BaL α_1 , TiK α_1 , CeL α_1 in LaL α_1 . Pri tovrstni analizi prihaja do prekrivanja spektralnih linij CeL $\alpha_{1,2}$ in BaL $\beta_{1,4}$, kar povzroča napako pri merjenju intenzitete linije CeL α_1 . Z uporabo empirične umeritvene krivulje smo korigirali k-razmerja za CeL α_1 . Koncentracije elementov smo izračunali z uporabo ZAF in/ali PROZA matrične korekcijske metode. Podani rezultati so preračunani na formulo perovskita ABO₃ z upoštevanjem različnega načina vgradnje dopantov in kompenzacije donorskih nabojev.

Ključne besede: kvantitativna elektronska mikroanaliza, valovna disperzijska analiza, trdna topnost Ce in La v BaTiO₃

1. Introduction

BaTiO₃ ceramics modified with donor dopants, such as La³⁺ or Nb⁵⁺, are extensively studied because of their interesting dielectric and semiconducting properties. Donor dopants may be incorporated into the BaTiO₃ perovskite lattice differently as regards their site of incorporation and donor charge compensation¹. A knowledge of the quantity and modality of dopant incorporation is of fundamental importance in the optimization of the processing of materials. Characterization methods usually applied such as XRD, TGA, DTA and electrical measurements

give information about solid solubility indirectly by measuring changes in material properties. Quantitative wavelength dispersive (WDS) electron probe microanalysis (EPMA) is the best appropriate direct method² for determination of the mode and amount of dopant incorporation. The information about sample composition is taken at the micro-level (from a micro-volume of approximately 1 μm^3) giving the possibility of analyzing multiphase ceramic samples. In this paper a detailed study of the optimal experimental procedure for WDS quantitation in the Ba-Ce-Ti-O and Ba-La-Ti-O systems is presented.

2. Experimental

La and Ce doped BaTiO₃ ceramic samples were prepared by conventional ceramic technology. Oxides were mixed, pressed

¹ Zoran SAMARDŽIJA, dipl. fiz.
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

into pellets and sintered at 1400°C in air for a longer period (5 days) with intermittent cooling, crushing and mixing to promote homogeneity. Samples were polished and coated with a thin film of carbon in order to assure electrical conductivity and prevent charging under the electron beam.

A JEOL JXA 840A SEM/EPMA scanning electron microscope and electron probe microanalyzer equipped with a Tracor Z-Max 30 EDS analyzer and two JEOL WD spectrometers controlled by a Tracor Series II X-Ray Microanalysis System were used for overall analysis of the samples.

Preliminary information about the ceramic microstructure and grain size of the doped BaTiO₃ samples was obtained by SEM observations. In the WDS microanalysis it is important that the grain size of the phase analyzed is quite large (min. 5-10 μm average diameter) in order to avoid the influence of neighbouring phases during the analysis. Electron micrographs of the samples were recorded using compositional backscattered electron imaging based on atomic number contrast.

Because of strong and multiple peak overlapping of the most intense Ba, Ti, La and Ba, Ti, Ce spectral lines in the EDS spectra, accurate quantitative analysis based on EDS (resolution 150eV) was not possible. The better resolution achieved in the WD spectrometer (5-10 eV) allowed separate analysis of BaLa₂O₇, TiK_α, LaL_α and CeL_α spectral lines without spectral interference. At the same time a high X-ray collection efficiency and higher peak to background ratios were achieved.

The experimental parameters in EPMA were optimized according to data based on a Monte Carlo electron trajectory simulation, Kanaya-Okayama calculations for electron range and Φ(ρz) curve calculations for X-rays generated by electron-solid interactions. Taking into account the excitation energies of characteristic X-rays, absorption and fluorescence processes in the material, the optimal conditions were found to be 20 kV voltage and 10/15 nA electron beam current. X-rays were diffracted on the high resolution and reflectivity crystals: PET (2d_{hkl}=0.40267nm), was used for Ba, La, Ti and LiF (2d_{hkl}=0.87420 nm), was used for the Ba, Ce, Ti element combination. Diffracted X-rays were detected by a sealed xenon filled gas proportional counter. Accurate peak positions for the spectral lines analyzed as well as background positions were determined by slow wavelength scans. Counting time was set to assure less than 1% standard counting deviation. Peak to background ratios were maximized setting the pulse height analyzer parameters, bias and pulse voltage discriminators, to the optimum values. This led to improved analytical sensitivity due to the decreased minimum detectability limit, which was calculated according to Ziebold criterion and was found to be in the range of 100 to 300 ppm element concentration (0.01 to 0.03wt%) in the samples.

Homogeneity of standards and samples is required in EPMA. It was checked and confirmed according to the criterion² that all the measured peak intensity counts, N, from the analyzed points, should fall within N±3N^{1/2}, where N^{1/2}=σ is the standard counting deviation.

Specimen surface contamination, which may occur during the analysis, was reduced using a liquid nitrogen cold trap in the vacuum system and mounting the cold finger above the samples. Analysis was performed point by point on selected doped BaTiO₃ grains. The programmed software controlled and automated the multi-point analysis, with a complete quantitative routine was applied in the case of long data-collection times. In such cases the electron beam current stability was confirmed to be better than 0.5% of the nominal value.

Measured intensities of generated characteristic X-rays in the samples were transformed into k-ratios relative to known element concentrations in the appropriate standards consisting of BaTiO₃, La₂Ti₂O₇ and CeO₂. The systematic error which appeared in the measurements of Ce concentration was due to BaL_{β,4} and CeL_{α,1,2} spectral interference causing overlap of the corresponding spectral peaks even in the WDS analysis. This problem was solved by using the empirical calibration curve method for correction of the CeL_{α,1} intensity³. Corrected k-ratios for Ce were then processed in the quantitation routine. Quantitative analysis was performed through the ZAF and/or PROZA matrix correction programs, transforming the measured k-ratios into element concentrations.

3. Results and discussion

Microstructures of typical Ce-doped and La-doped BaTiO₃ samples are shown in Figures 1 and 2.

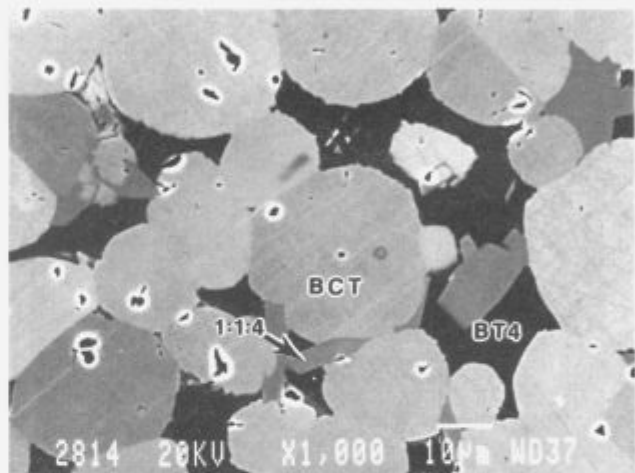


Figure 1: Backscattered electron micrograph of Ce-doped BaTiO₃; phase identification: 1:1:4 lamellae - BaCe₂Ti₂O₁₂, BT4 - polytitanate BaTi₄O₉, BCT - Ce-doped BaTiO₃ grains

Slika 1: Slika odbitih elektronov mikrostrukture keramike BaTiO₃ dopirane s Ce; oznake faz: 1:1:4 lamele - spojina BaCe₂Ti₂O₁₂, BT4 polititanat BaTi₄O₉, BCT - zrna BaTiO₃ dopirana s Ce

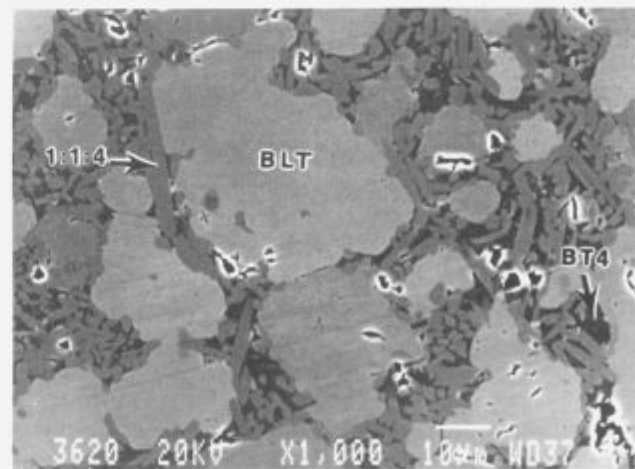


Figure 2: Backscattered electron micrograph of La-doped BaTiO₃; phase identification: 1:1:4 lamellae - BaLa₂Ti₂O₁₂, BT4 - polytitanate BaTi₄O₉, BLT - La-doped BaTiO₃ grains

Slika 2: Slika odbitih elektronov mikrostrukture keramike BaTiO₃ dopirane z La; oznake faz: 1:1:4 lamele - spojina BaLa₂Ti₂O₁₂, BT4 polititanat BaTi₄O₉, BLT - zrna BaTiO₃ dopirana z La

In every sample at least 10 doped BaTiO₃ grains were analyzed. Data obtained from counting statistics confirmed the homogeneity of the phases analyzed within the range $N \pm \sigma$, better than required $N \pm 3\sigma$. In **Tables 1** and **2** the average results of measurements of cation concentrations in 4 Ce-doped and 3 La-doped characteristic samples are presented. Data were calculated to the perovskite ABO₃ formula considering different modes of Ce and La incorporation^{4,5}. It should be noted that the oxygen content was not measured but calculated by difference from 100%, which is the usual approach in the analysis of oxide compounds.

Table 1: Results of WDS microanalysis of chosen Ce-doped BaTiO₃ samples

Sample	Ba (at%)	Ce (at%)	Ti (at%)	Calculated formula
1	19.51±0.41	6.79±0.43	12.31±0.30	Ba _{0.715} La _{0.285} Ti _{0.928} (V _{Ti}) ^{0.072} O ₃
2	19.44±0.49	0.54±0.11	19.57±0.54	Ba _{0.948} Ce _{0.052} Ti _{0.985} (V _{Ti}) ^{0.015} O ₃
3	17.55±0.40	1.60±0.07	18.66±0.50	Ba _{0.715} Ce _{0.085} Ti _{0.907} (V _{Ti}) ^{0.088} O ₃
4	18.72±0.44	1.02±0.09	19.44±0.46	Ba _{0.948} Ce _{0.052} Ti _{0.985} (V _{Ti}) ^{0.015} O ₃

Table 2: Results of WDS microanalysis of chosen La-doped BaTiO₃ samples

Composition of La-doped BaTiO ₃ phase: Ba _{1-x} La _x Ti _{1-y} (V _{Ti}) ^y O ₃				
Sample	Ba (at%)	La (at%)	Ti (at%)	X (mol % La)
1	17.35±0.28	2.53±0.04	19.43±0.25	13
2	16.24±0.20	3.97±0.04	19.58±0.25	20
3	14.69±0.23	5.84±0.09	18.63±0.24	28

The quoted standard deviations from the average values relate to data measured on the various grains analyzed in the samples. Ce could be incorporated into the BaTiO₃ lattice in two different modes; substitutionally at Ti sites, as well as at Ba sites. It is generally accepted that the large trivalent rare earth cations La³⁺ and Ce³⁺ enter the BaTiO₃ lattice at Ba²⁺ sites and act as donors. In the present investigation, it is assumed that donor charge compensation takes place by creation of Ti⁴⁺ vacancies, (V_{Ti})^{0.072}.

Ce⁴⁺ ions enter the Ti⁴⁺ sites⁷. The distribution of Ce between Ba and Ti sites, expressed in the formulas given in **Table 1**, is calculated on the basis of WDS microanalysis of the (Ba+Ce)/Ti ratio. The chemical formulas of La containing BaTiO₃ solid solution listed in **Table 2** take into account La³⁺ on Ba²⁺ sites and the presence of Ti-site vacancies.

Correction of the Ba-Ce interference allows the correct analysis of samples with a low Ce concentration. Without cor-

rection the high Ba to Ce peak overlap ratio introduces a large error in the final quantitative analysis. Use of the ZAF and PROZA quantitative matrix correction programs gave practically the same results for calculated element concentrations within the range of statistical precision. Such a result is expected for the experimental conditions applied.

As an illustration of the analytical precision achieved the La-doped BaTiO₃ sample 3 can be presented as an example. Starting composition of the sample was expressed by the formula Ba_{0.715}La_{0.285}Ti_{0.928}(V_{Ti})^{0.072}O₃. The sintered sample was monophasic and the calculated formula based on the results of WDS microanalysis was Ba_{0.715}La_{0.285}Ti_{0.907}(V_{Ti})^{0.088}O₃. For the Ce-doped BaTiO₃ sample 4 can be used as an illustration of the analytical precision. Starting composition of the sample was expressed by the formula Ba_{0.948}Ce_{0.052}Ti_{0.985}(V_{Ti})^{0.015}O₃. The sintered sample was monophasic and the corresponding formula based on the results of WDS microanalysis was Ba_{0.948}Ce_{0.052}Ti_{0.985}(V_{Ti})^{0.015}O₃.

4. Conclusions

WDS quantitative microanalysis can be successfully applied for the investigation of oxide compound solid solutions. A detailed study and the optimization of WDS experimental EPMA procedure was performed for the analysis of Ce and La doped BaTiO₃ ceramics. The results allow the determination of solid solubility and investigation of the mode of dopant incorporation in BaTiO₃. The basic advantages of WDS microanalysis realized can be summarized as follows: direct analysis of phases of interest in the chosen samples, good analytical sensitivity and precision.

5. References

- H. M. Chan, M. P. Harmer and D. M. Smyth, Compensating Defects in Highly Donor Doped BaTiO₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 1986, 6, 507-510
- J. I. Goldstein et al., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York 1992
- M. Čeh, Z. Samardžija, D. Makovec, Study of Solid Solubility of Cerium in BaTiO₃ by Quantitative WDS Microanalysis, *Scanning*, Vol. 15, Supplement III, 1993, 94-95
- D. Makovec, Z. Samardžija and D. Kolar, Incorporation of Cerium into the BaTiO₃ Lattice, *Third Euro-Ceramics Proc.*, 1, 1993, 961-966
- D. Makovec, Z. Samardžija, U. Delalut and D. Kolar, Defect Structure and Phase Relations of Highly La-Doped BaTiO₃, to be published
- G. H. Jonker and E. E. Havinga, The Influence of Foreign Ions on the Crystal Lattice of Barium Titanate, *Mat. Res. Bull.*, 17, 1982, 345-350
- J. P. Guha, D. Kolar, Subsolidus Equilibria in the System BaO-CeO₂-TiO₂, *J. Am. Cer. Soc.*, 56, 1973, 1, 5-6

Razvoj mikrostrukture v grobozrnati korundni keramiki

Microstructure Development in Coarse Grain Alumina Ceramics

Kosmos-Šventner A.¹, L. I. Belič, IEVT, Ljubljana
D. Sušnik, D. Kolar, IJS, Ljubljana

Keramika za izdelavo spojev s kovino po MoMn postopku ima izredno velika zrna in vsebuje do 4 ut. % dodatkov SiO₂ in zemljoalkalij. Dodatke smo glinici primešali kot raztopino organometalnih spojin ali v obliki frite. Spremljali smo vpliv sestave dodatka in pogojev sintranja na zgoščevanje in razvoj mikrostrukture. Mikrostruktura je močno odvisna od količine SiO₂ v dodatku: večja vsebnost SiO₂ povzroči usmerjeno rast zrn in razvoj zaprte poroznosti. Zadovoljive rezultate (dovolj velika zrna in gostoto) smo dosegli pri sorazmerno visokih temperaturah (1750°C) in normalnih časih sintranja.

Ključne besede: korundna keramika, mikrostruktura Al₂O₃, spoji keramika-kovina

A coarse grain alumina ceramics for MoMn metallization with additives from system CaO-MgO-SiO₂ were investigated. The additives were added as organometallic compounds or as premelted glasses. The effect of additive composition and sintering conditions on the density and microstructure development were studied. The microstructure depends on SiO₂ amount: an oriented grain growth and porosity in alumina grains are caused by a large SiO₂ content in the additive. Optimum results were achieved by high sintering temperatures (1750°C) and normal sintering times.

Key words: corundum ceramics, alumina microstructure, ceramic-metal seals

1. Uvod

Visokovakuumske tesne spoje keramike s kovino pogosto izdelujemo po MoMn postopku. Poleg vakuumske tesnosti 10⁻¹⁴ mbar/s morajo omerjeni spoji imeti tudi visoko natezno trdnost; vsaj 100 MN/m². Iz literature¹ je že dolgo znano, da je natezna trdnost spoja povezana predvsem z zrnastostjo uporabljene keramike. S predhodnimi raziskavami^{2,3} smo ugotovili, da imajo tuje komercialne keramike, ki se uporabljajo za take namene, povprečno velikost korundnih zrn 15-20 µm in vsebujejo približno 98 ut. % Al₂O₃ ter steklasto fazo iz sistema CaO-MgO-SiO₂, ki obdaja korundna zrna.

Steklasta faza ima več funkcij: med sintranjem keramike nastane talina, ki vpliva na zgoščevanje in rast zrn med procesom raztapljanja in obarjanja med sintranjem metalizacijske plasti talina migrira po mejah med Mo zrna, zapolni pore in reagira z Mn₂O₄ ter tako kemijsko poveže keramiko z MoMn plastjo ter s tem zagotovi dobro adhezijo spoja.

V literaturi so navedene zelo različne sestave dodatkov, iz katerih med sintranjem nastane talina^{4,5}. Dodatki so v glavnem iz sistema CaO-MgO-SiO₂, razmerje med njimi pa je zelo različno¹. Pri primerjavi razmerja CaO+MgO/SiO₂ smo ugotovili, da avtorji velika zrna dobijo pri razmerju 0.2 (keramika Kyocera, DEP) in tudi pri razmerju cca. 1 (keramika Wesgo, BBC)¹.

Pri našem delu smo raziskovali vpliv sestave dodatkov v povezavi z načinom dodajanja in temperaturo sintranja pri 98% keramiki na razvoj mikrostrukture in gostoto.

2. Eksperimentalni del

Vzorci 98% korundne keramike smo pripravili na dva načina: klasično s predhodno pretaljenimi dodatki iz mešanice oksidov in z uvajanjem dodatkov v obliki raztopine. Vse preiskave smo izvedli z glinico Alcoa A 16, ki ima povprečno velikost delcev 0,48 µm.

2.1 Predhodno pretaljeni dodatki

Mešanice prahov CaCO₃, MgO in SiO₂ v dveh različnih ut. razmerjih (1:1.78:10.13 in 1.72:1:1.29) ter mešanico CaCO₃ in SiO₂ v razmerju 1.29:1 smo talili pri temperaturi 1550°C 1 uro in stekla zakalili v vodi. Po drobljenju smo stekla 6 ur mleli v ahatnem planetarnem mlinu in 20 ur v atritorju. Tako pripravljene prahove smo dodali glinici A 16 in alkoholne suspenzije homogenizirali 1 uro v ahatnem planetarnem mlinu. Osušene prahove smo ročno granulirali in stisnili tablete ø 16 mm s tlakom 1 MPa.

2.2 Dodatki v obliki raztopine

Dodatke v obliki raztopine smo pripravili iz silicijevega etoksida ter magnezijevega in kalcijevega acetata. Vodni raz-

¹ Alenka KOSMOS ŠVENTNER, dipl. inž. kem.
Institut za elektroniko in vakuumsko tehniko
Tešova 30, 61111 Ljubljana

topini acetatov smo dodali kot katalizator očetno kislino ter zmes etilnega alkohola in silicijevega etoksida. Po mešanju smo raztopino z dodatki acetatov in etoksida homogenizirali z glinico A 16 v ahatnem planetarnem mlinu 1 uro. Vzorce smo pripravili enako kot pri pretaljenih dodatkih.

Vzorce smo sintrali v električni peči pri temperaturi 1700°C 4 ure in v plinski peči pri temperaturi 1750°C 4 ure. Sintranim vzorcem smo izmerili gostoto po Arhimedovi metodi in pripravili obruse, ki smo jih termično jedkali in fotografirali na optičnem mikroskopu. Velikost zrn smo izmerili s fotografij s pomočjo programa DIGI.

3. Rezultati in diskusija

Sestave korundne keramike so skupaj z meritvami gostot in velikosti zrn po sintranju pri 1700 in 1750°C podane v tabelah 1 in 2.

Pri pripravi dodatkov je bilo najbolj pomembno doseči čim bolj homogeno porazdelitev, ki pri sintranju omogoča enakomerno razporejeno tekočo fazo med korundnimi zrn. To smo skušali doseči z intenzivnim mletjem predhodno pretaljenih dodatkov (do zrnivosti reda velikosti 1 µm) oziroma z dodajanjem raztopine.

Z izbiro sestav dodatkov smo se skušali približati nekaterim komercialnim sestavam. Vzorec z oznako 1 ima sestavo komercialne keramike proizvajalca Kyocera, vzorec 2 sestavo granulata Martinswerk, vzorec 3 pa sestavo komercialne keramike BBC².

Tabela 1: Sestave vzorcev v utežnih %

dodatek	sestava %			
frita	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃
1	1.5	0.17	0.08	98.25
2	0.9	0.45	0.65	98.00
3	1.16	-	0.84	98.00
raztopina				
1	1.5	0.17	0.08	98.25
2	0.9	0.45	0.65	98.00

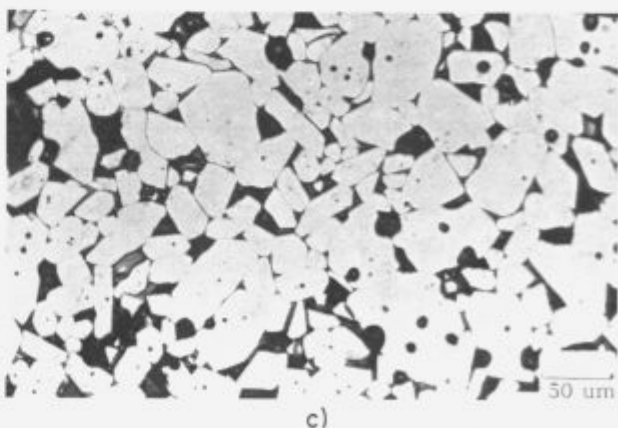
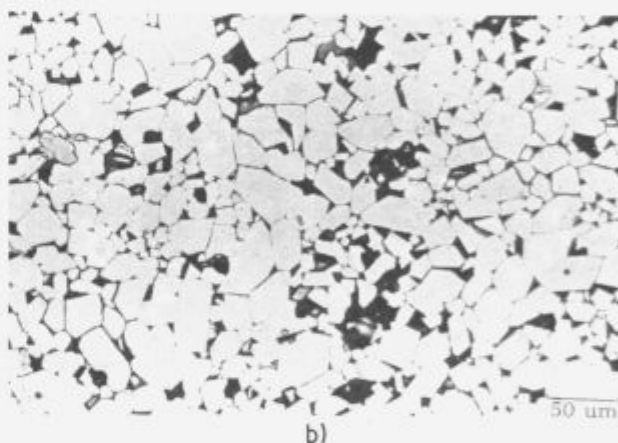
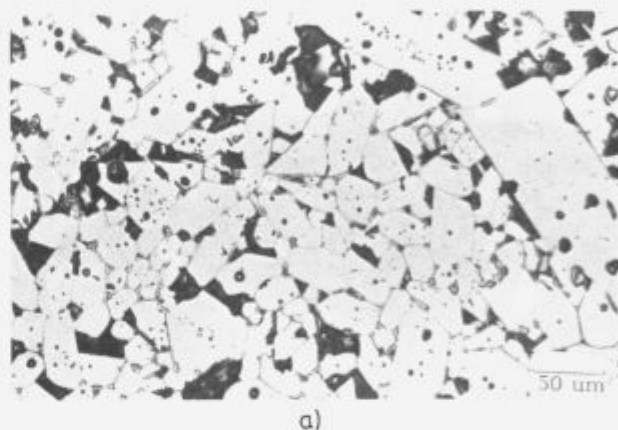
Tabela 2: Gostote in velikosti zrn vzorcev, sintranih 4 ure pri temperaturi 1700 in 1750°C v g/cm³ oziroma v µm

dodatek	1700°C			1750°C		
frita	ρ(g/cm ³)	p*(%)	d(µm)	ρ(g/cm ³)	p*(%)	d(µm)
1	3.68	8.00	11	3.77	5.75	23
2	3.66	8.50	10	3.65	8.75	14
3	3.59	10.25	18	3.63	9.25	25
raztopina						
1	3.73	6.75	6	3.79	5.25	19
2	3.70	7.50	5	3.72	7.00	15

p* = ocenjeni procent preostale poroznosti (ocenjena teoretična gostota je 3.97 g/cm³)

Pri temperaturi 1750°C z vsemi dodatki dosežemo želeno grobo zrnovitost keramike. Gostote so za vzorca 2 in 3 s predhodno pretaljenimi dodatki nekoliko nižje od predpisane (3.70 g/cm³; 7.5% preostale poroznosti). Glinica A 16 je zelo aktivna in se sama, brez dodatkov, sintra do 98% teoretične gostote že pri temperaturi 1550°C. Vsi dodatki, ne glede na sestavo, pri tej glinici gostoto znižajo. Naredili smo nekaj poskusov z bolj grobo glinico, ki ima povprečno zrnovitost 2-2.5 µm in se tudi pri temperaturi 1750°C brez dodatkov ne sintra do primernih gostot.

V tem primeru gostota s temperaturo ni padala. O poskusih z bolj grobimi glinicami in vplivu zrnovitosti glinice na razvoj mikrostrukture bomo poročali v nadaljnjem delu. Domnevamo, da pri glinici A 16 zaradi zelo aktivnega sistema pride do napihovanja. Za bolj goste vzorce je optimalna nižja temperatura sintranja, kar smo potrdili s poskusom pri 1600°C, kjer je gostota po 4 urnem sintranju za vzorce 1, 2 in 3 3.79, 3.81 in 3.74 g/cm³ (preostale poroznosti od 4,75-6,50%). Vendar taki pogoji ne omogočajo dovolj hitre rasti zrn in povprečne zrnovitosti so daleč pod želenimi.



Slika 1: Mikrostrukture vzorcev, sintranih 4 ure pri temperaturi 1750°C: 1a: vzorec 1, 1b: vzorec 2, 1c: vzorec 3; povečano 270x
Figure 1: Microstructures of samples sintered 4 hours at 1750°C: 1a: sample 1, 1b: sample 2, 1c: sample 3.

Pregled posnetkov mikrostruktur kaže, da je oblika korundnih zrn in vrsta poroznosti odvisna od sestave dodatkov (slika 1a, b in c). Pomemben vpliv ima količina SiO_2 v dodatku oziroma razmerje med CaO in MgO proti SiO_2 . Pri nizkem razmerju (večji % SiO_2 v dodatku) opazimo usmerjeno rast korundnih zrn in pore v zrnih (slika 1a). Pri višjem razmerju (manjši % SiO_2 v dodatku) takega razvoja mikrostrukture ne opazimo (sliki 1b in 1c). Intragranularna poroznost pri vzorcih 1 in 3 se pojavlja tudi pri nižjih temperaturah sintranja (1700°C), vendar je tu bolj očitna pri vzorcu 1. Velik delež te vrste poroznosti pripisujemo reaktivnosti tekoče faze, zaradi katere zna med raztapljanjem in obarjanjem hitro rastejo in preskočijo pore. Pore, ki ostanejo ujete v zrnih, bi zaradi izredno počasne difuzije za premikanje na meje potrebovale zelo veliko časa.

Vzorci z dodatki v obliki raztopine imajo višje gostote; velikost zrn pri temperaturi 1750°C je primerljiva z vzorci s predhodno pretaljenimi dodatki. Pomankljivost metode je velika hlapnost silicijevega etoksida, zaradi katere ne moremo natančno poznati sestave dodatka. Sestava v tabeli 1 je zatehtana sestava dodatkov. Pričakujemo, da je med procesiranjem kljub katalizatorju, ki pospeši nastanek SiO_2 iz organske komponente in vode, del silicijevega etoksida odhlapel.

4. Sklepi

- grobozrnato 98% korundno keramiko smo dobili s sintranjem pri visoki temperaturi (1750°C).
- pri takih pogojih je velikost korundnih zrn le delno odvisna od sestave dodatkov. Mikrostruktura vzorcev (oblika zrn in razporeditev por) je povezana predvsem z vsebnostjo SiO_2 ; več SiO_2 v dodatku povzroči usmerjeno rast korundnih zrn in razvoj por v zrnih.
- gostote vzorcev s predreagiranimi dodatki so nižje kot pri dodatkih v obliki raztopine.

5. Literatura

- ¹ J. R. Floyd, Effect of Composition on Crystal Size of Alumina Ceramics on Metal to Ceramics Bond Strength, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 42, 2, 1963, 65-70
- ² M. E. Twentyman, High-Temperature Metallizing, Part 1, *J. Mat. Sci.*, 10, 1975, 765-776
- ³ L. I. Belič, Reakcije na fazni meji keramika-metalizacijska plast, dizertacija, Oddelek za kemijo, FNT, Univerza v Ljubljani, 1992, 41
- ⁴ E. Kostić, S. J. Kiss, S. Bošković, Liquid Sintering of Alumina, *Powder Metall. Int.*, 19, 1987, 41-3
- ⁵ E. Kostić, S. Bošković, S. J. Kiss, Reaction Sintering of Al_2O_3 in the presence of the Liquid Phase, *Ceramics International*, 19, 1993, 235-240

Strukturna analiza ploskovnih napak v oksidni keramiki

Structural Analysis of Planar Faults in Oxide Ceramics

Rečnik A.¹, D. Kolar, IJS, Ljubljana

Razvoj mikrostrukture keramike je v veliki meri odvisen od pretirane rasti nekaterih zrn. Ta fenomen opazimo v različnih oksidno-keramičnih sistemih. Podrobnejša preiskava mikrostruktur takšnih keramičnih materialov pokaže, da je pretirana rast zrn v večini primerov povezana z nastankom ploskovnih napak v pretirano zrastlih zrnih. Ploskovne napake so običajno visoko urejeni defekti znotraj kristalne mreže gostiteljskega kristala. Glede na njihove strukturne značilnosti jih imenujemo dvojčki, antifazne meje, inverzne meje in lahko nastopajo posamezno ali pa tvorijo domenske strukture, ki se v posebnih primerih urejajo v obliki novih faz. Najprimernejša metoda za analizo njihove strukture je kombinacija kvantitativne visokoločljivostne transmisijske elektronske mikroskopije (HRTEM) in spektroskopije izgube energije elektronov (EELS) na karakterističnih energetskih robovih (ELNES) ter elektronsko disperzijske rentgenske spektroskopije (EDX) na meji defekta. S tem pristopom je mogoče rekonstruirati strukturo ploskovne napake ter določiti lege posameznih atomov okrog takšne meje. Rezultati strukturne analize dajejo povsem nov vpogled v naravo teh defektov in posredno omogočajo zanesljivejšo interpretacijo mehanizmov njihovega nastanka. Glavni poudarek pri raziskavah je bil na analizi strukture (111) dvojčka v BaTiO₃. Poleg tega smo proučevali podobne ploskovne napake v sistemih CaTiO₃/SrO in ZnO/Sb₂O₃. V vseh treh oksidno-keramičnih sistemih namreč opazimo nastanek urejenih defektnih struktur (dvojčki, inverzne meje, antifazne meje), ki vplivajo na razvoj mikrostrukture keramike.

Ključne besede: ploskovne napake, kvantitativna HRTEM analiza, BaTiO₃, CaTiO₃, ZnO

In several oxide-ceramic systems a microstructure development is strongly influenced by the occurrence of discontinuous grain growth. A detailed study of this phenomenon shows the exaggerated growth to be in the most cases associated with the occurrence of planar faults in such grains. Depending on their structural features planar faults are classified as twins, antiphase boundaries or inversion boundaries appearing either as individual defects along preferential planes or forming more or less ordered domain structures in a host crystal. The information about the structural and compositional properties of planar faults can be obtained employing the quantitative high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) combined with spatially resolved electron energy loss spectroscopy (SREELS) of the characteristic energy edges (ELNES) in the vicinity of such interface. Quantification of HRTEM and EELS data results in a detailed information about the orientation of the host crystal blocks, atomic-column positions in the interface in selected projections, rough atomic-column displacements, chemical composition of the defect plane and in some favourable cases also the oxidation state of the investigated atoms.

Key words: planar faults, quantitative HRTEM analysis, BaTiO₃, CaTiO₃, ZnO

1. Opis problematike

Vpliv ploskovnih napak na mikrostrukturo in s tem posredno na fizikalne lastnosti keramičnih materialov je, odvisno od sistema, precej dobro poznan, zelo malo pa je znanega o mehanizmi nastanka takšnih defektov. Da bi lahko s precejšnjo mero zanesljivosti določili mehanizem tvorbe določene

ploskovne napake v nekem sistemu, ne zadošča zgolj poznavanje pogojev priprave materiala, pod katerimi se takšni defekti pojavljajo, ampak moramo predvsem poznati njihovo dejansko strukturo ter kemijsko sestavo. Le na ta način je mogoče opredeliti ali je opazovana napaka le posledica deformacije kristala ali je le-ta transformacijske narave ali pa je nemara nastala hkrati z rastjo zrna. Ko nam je mehanizem nastanka napake poznan, lahko proces priprave keramike ustrezno prilagodimo zahtevam končnega proizvoda.

¹ mag. Aleksander REČNIK, kem. proc. inž.
Inštitut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

1.1 Dvojčki v BaTiO₃

V BaTiO₃ so {111} dvojčki področje intenzivnih raziskav zadnjih trideset let. Mnogi avtorji jim pripisujejo glavno vlogo pri pojavu pretirane rasti v BaTiO₃ keramiki. V večini pretirano zrastleh zm¹ najdemo {111} dvojčične meje. Najbolj pogosti so enojni (111) dvojčki, ki se raztezajo preko celega zrna, velikokrat pa je opaziti tudi različne njihove kombinacije od katerih so najpogostejši tako imenovani lamelni dvojčki, kjer gre za hkratno pojavljanje dveh paralelnih dvojčkov v obliki lamele. Rastni mehanizem lamelnih dvojčkov je v literaturi že precej dobro obdelan¹, medtem ko je o nastanku teh napak bolj malo znanega. Med možnimi izvori dvojčkov v BaTiO₃ keramiki je lahko način priprave izhodiščnega prahu. Pokazalo se je, da priprava BaTiO₃ prahu po postopku kalcinacije BaCO₃ in TiO₂ zmesi, privede do nastanka številnih {111} dvojčkov v izhodiščnem prahu². To pa ne razloži dejstva, da je mogoče na število dvojčkov vplivati tudi kasneje, v procesu sintranja. Nastanek {111} dvojčkov so nekateri avtorji poizkušali razložiti s koalescenco BaTiO₃ zm v orientacijo, v kateri se z ustreznima {111} ploskvama kristalita spojita v (111) dvojček³. Podobno razlago so ponujali tudi za nastanek lamelnih {111} dvojčkov in svoje predpostavke potrdili z izračuni na osnovi statistične termodinamike.

Jugle je med prvimi poizkušal razložiti nejasnosti v zvezi z mehanizmom nastanka {111} dvojčkov v BaTiO₃ s proučevanjem kristalografskih zakonitosti dvojčičenja⁴. Ugotovil je, da je število dvojčkov pod redukcijskimi pogoji sintranja bistveno večje kot pri sintranju na zraku, medtem ko povečani tlak in temperatura sintranja nista vplivala na njihov nastanek. Iz tega je zaključil, da so te napake rastnega in ne deformacijskega izvora. Na osnovi kristalografije BaTiO₃ je prvi predlagal strukturni model (111) dvojčka, kjer je meja dvojčičenja ravnina gostega sklada Ba-O₃. TiO₆ oktaedri naj bi se na tej ravnini stikali s ploskvami in ne z oglišči kot v perovskitinu strukturi BaTiO₃. Na ta način nastane heksagonalni zlog, ki je značilen za heksagonalno modifikacijo, osnovni dvojčični elementi pa so pari TiO₆ oktaedrov s sestavo Ti₂O₆. Nastanek dvojčkov pod redukcijskimi pogoji sintranja je povezal z zelo verjetnim nastankom Ti³⁺ ionov, ki naj bi po njegovem mnenju zasedali oktaedrske položaje v Ti₂O₆ skupinah namesto visoko polariziranih Ti⁴⁺ ionov.

Kasneje so Eibl et al.⁵ predstavili dva možna atomistična modela (111) dvojčične meje. Pri enakem vektorju premika je lahko dvojčična meja ravnina gostega sklada Ba-O₃ ali pa kar štirikrat manj zasedena ravnina samih Ti. Glede na sorodnost s heksagonalno modifikacijo BaTiO₃ so avtorji predlagali Ba-O₃ ravnino kot najverjetnejšo ravnino dvojčičenja. V enem zadnjih del s tega področja so Kraševac et al.⁶ bogate faze Ba₆Ti₁₇O₄₀, ki je tudi sicer zaradi prebitnega TiO₂ pri sintranju BaTiO₃ keramike vedno prisotna. Na osnovi tega modela so avtorji ponudili možno razlago za nastanek {111} dvojčkov in pojav pretirane rasti v BaTiO₃ keramiki. Pri tem ostanejo odprta naslednja vprašanja:

Kakšna je dejanska struktura (111) dvojčka v BaTiO₃ - ali je to zrealni dvojček z dvojčično ravnino gostega sklada Ba-O₃^{4,5} ali z ravnino samih Ti⁵ ali pa je res tretja možnost, da je na meji dvojčka prisotnih nekaj plasti s Ti bogate faze⁶ Ba₆Ti₁₇O₄₀? Kako se odražajo redukcijski pogoji sintranja na sestavi dvojčka? Kako nastanejo (111) dvojčki in zakaj včasih nastopajo v parih?

1.2 Antifazne meje v CaTiO₃

Antifazne meje, poznane tudi pod imenom Ruddlesden-Popperjeve plasti so pogost način kompenzacije nestehiometri-

je zaradi prebitne količine oksidov pri zemljoalkalijskih titanatih s perovskitno strukturo. Oksidne plasti, razporejene po {100} ravninah so bile prvič opisane v sistemu SrTiO₃/SrO, kjer nastopajo v obliki posameznih defektov ali pa urejeni v politipoidne faze homologne serije Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1} (Sr₂Ti₁O₁₀, Sr₃Ti₂O₁₂ in Sr₂TiO₇), ki se razlikujejo po številu perovskitnih blokov na eno oksidno plast. Takšni planarni defekti so tudi v sistemu CaTiO₃/SrO. Fujimoto et al.⁷ so na sistemu (Sr_{0,85}Ca_{0,15}O)_{1,02}TiO₂ proučevali način vgradnje prebitnega oksida (Sr,Ca)O v ABO₃ strukturi, kjer običajno Ca ali Sr zasedata A mesta in Ti B mesta. Z uporabo metode za določitev zasedenosti značilnih kristalografskih mest na osnovi rentgenske mikroanalize povečanega tuneliranja elektronov (ALCHEMI) so ugotovili, da se prebitna Ca in Sr v tem sistemu ne vgrajujeta na B mesta. Večina prebitnega (Sr,Ca)O naj bi se vgradila v obliki Ruddlesden-Popperjevih plasti, kar so potrdili s HRTEM posnetki.

Nejasnosti v zvezi z načinom vgradnje SrO v sistemu CaTiO₃/SrO so v veliki meri odpravili Elcombe et al.⁸ v študiji politipoidov homologne serije (Ca,Sr_{1-x})_{n+1}Ti_nO_{3n+1}. Ugotovili so, da se oktaedrski zamik TiO₆ skupin v ortorombi strukturi CaTiO₃ z dodatkom SrO zmanjša zaradi vgradnje Sr namesto Ca na A mestih. Politipoidi so tako, po zgledu na Ruddlesden-Popperjeve plasti, sestavljeni iz n-perovskitnih blokov (Ca,Sr)TiO₃ koherentno zraščeni s posameznimi CaO plastmi s sestavo kamene soli. Še vedno pa je ostalo odprto vprašanje ali to velja tudi v primeru posameznih ploskovnih napak, ki niso urejene v politipoidne faze. Na osnovi posnetkov transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) in kristalografskih relacij med CaTiO₃ in SrO so Čeh et al.⁹ ponudili tezo, da se SrO vgrajuje v mrežo CaTiO₃ v obliki Ruddlesden-Popper plasti. Poleg tega so ugotovili, da obstoja, glede na orientacijo posameznih blokov CaTiO₃, več različnih tipov teh napak. Ustreznega odgovora o dejanski sestavi teh defektov v literaturi ni in ostajajo nepojasnjena naslednja vprašanja:

Kakšna je struktura posameznih ploskovnih napak v CaTiO₃? Ali je zaradi prebitka SrO na ravnini defekta plast SrO⁹ ali je kot pri politipoidih homologne serije (Ca,Sr_{1-x})_{n+1}Ti_nO_{3n+1} na meji vendarle CaO in se Sr vgrajuje namesto Ca na A mesta⁹?

1.3 Inverzne meje v ZnO

Inverzne meje so pogost pojav v varistorski ZnO/Sb₂O₃ keramiki. ZnO kristalizira v necentrosimetrični, wurtzitni, strukturi s heksagonalno osnovno celico. Pri proučevanju mikrostrukturnih lastnosti ZnO keramike z dodatkom Sb₂O₃ sta Trontelj in Kraševac¹⁰ odkrila ploskovne napake v bazalnih ravninah ZnO. Z uporabo TEM sta jih identificirala kot zlogovne napake v obliki monoatomarne plasti z Sb bogate sekundarne faze, ki naj bi bila posledica reakcije ZnO in Sb₂O₃ v začetni fazi sintranja. Kasnejše študije so v veliki meri potrdile te predpostavke. Tako sta Senda in Bradt¹¹ na osnovi kristalografskih relacij med wurtzitno strukturo ZnO in spinelno strukturo Zn₇Sb₂O₁₂ zaključila, da so omenjeni defekti v resnici inverzijski dvojčki, oziroma inverzne meje, s tako imenovano glava-glava konfiguracijo ZnO₄ tetraedrov ob meji ploskovne napake.

Do podobnih zaključkov sta prišla tudi Kim in Goo¹², ki sta se inverzijskih dvojčkov v ZnO lotila s kvantitativno HRTEM analizo. Primerjava eksperimentalnih HRTEM posnetkov s simulacijami na osnovi različnih strukturnih modelov inverzne meje sta dala prednost glava-glava konfiguraciji pred rep-rep konfiguracijo. Posebnost njenega prispevka je, da sta inverzne

meje našla v čistem ZnO in na osnovi te predpostavke zgradila vse predlagane modele. Zadnje raziskave z EDX in EELS analizo¹¹ so pokazale prisotnost ob ene atomarne plasti Sb na inverzni meji. Tako pri problematiki inverznih mej ni pojasnjeno:

Kakšna je dejanska smer polarne osi wurtzitne strukture ZnO na vsaki strani inverzne meje? Ali je mogoče predpostavko o glava-glava¹¹ konfiguraciji ZnO₄ tetraedrov dokazati? Ali ti defekti res nastajajo brez prisotnosti Sb¹² ali pa je Sb sestavni del strukture inverzne meje¹³?

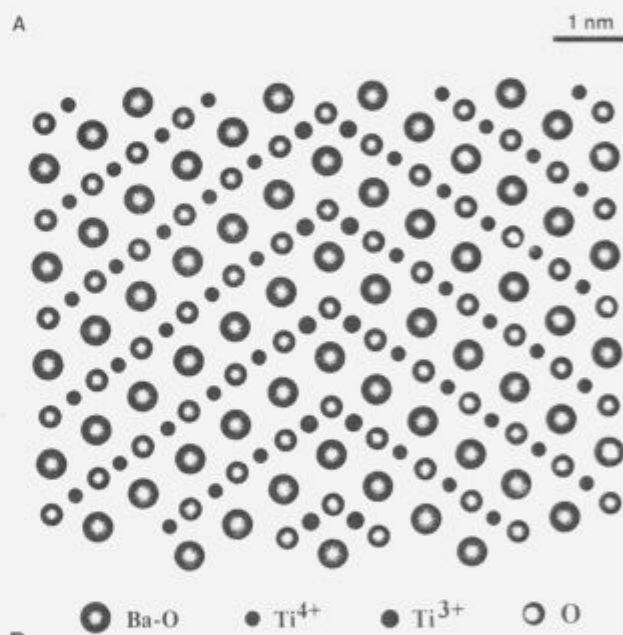
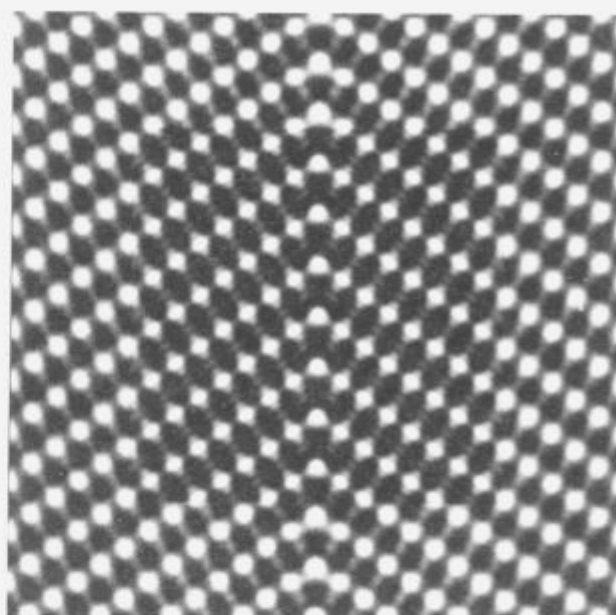
2. Rezultati in diskusija

Eksperimentalno delo je bilo opravljeno na konvencionalnem transmisijskem elektronskem mikroskopu JEM-2000FX ter visokoločljivostnem mikroskopu JEM-4000EX s točkovno ločljivostjo 0.16 nm. Izhajajoč iz eksperimentalnih HRTEM posnetkov in podatkov o sestavi na osnovi EELS in EDX analiz je bilo mogoče predpostaviti strukturne modele planarnih defektov in jih s slikovnimi simulacijami za set eksperimentalnih parametrov preveriti.

2.1 Lokalna struktura (111) dvojčka v BaTiO₃

Na osnovi kvantitativne HRTEM analize¹⁴ je določena struktura (111) dvojčka v BaTiO₃, kjer je dvojčična ravnina gosti sklad Ba-O₃. Slikovne simulacije na osnovi strukturnih modelov, pri katerih je dvojčična meja sestavljena iz samih Ti³⁺ ali iz nekaj plasti Ba₂Ti₂O₁₀⁹, ne ustrezata eksperimentalnim HRTEM posnetkom in ju zaradi tega lahko razumemo kot neveljavna. Glede na eksperimentalno dejstvo, da se ti defekti množično pojavljajo pri sintranju pod redukcijskimi pogoji, obstoja precejšnja verjetnost, da je tudi sama dvojčična meja v reduciranem stanju. Predpostavka je potrjena z analizo valenčnega stanja Ti ionov ob dvojčični meji¹⁵. Z EELS meritvami pri L_{2,3} robu za Ti je ugotovljen premik k nižjim energijam, kar pomeni, da je valenca Ti ionov ob dvojčični meji 3+ in ne 4+ kot je to v preostalih delih BaTiO₃ kristala¹⁶. Razlika v naboju se zelo verjetno kompenzira z nastankom šibko lokaliziranih kisikovih vrzeli v dvojčični ravnini (slika 1).

Na osnovi strukturnih in spektroskopskih podatkov ter pravih nastajanja [111] dvojčkov v BaTiO₃ keramiki je predpostavljen mehanizem nastanka teh defektov. Zrna BaTiO₃ se v začetni fazi sintranja površinsko reducirajo. Ker je rast zrn pri temperaturah okrog 1100°C še zanemarljivo majhna, je dovolj časa za vzpostavitev ravnotežnih koncentracij nastalih kisikovih vrzeli □⁻ po površini BaTiO₃ zrn. V primeru družine [111] ravnin s sestavo Ba-O₃ so te vrzeli zelo mobilne in se lahko celo urejajo. Najnižja možna urejena sestava, glede na enoznačnost kisikovih položajev v ravnini gostega zloga Ba-O₃, je Ba-O₃□⁻. Takšna s kisikom deficitna plast ne nudi več identičnih pogojev in postane ovira za nadaljevanje monotonega perovskitnega strukturnega vzorca BaTiO₃ kristala. Tu verjetno leži vzrok, da naslednja plast Ti ne zavzame pričakovanih perovskitnih položajev, ampak mesta, ki so značilna za Ti₂O₃ koordinacijske skupine. Razlika v naboju, ki je nastala s kisikovimi vrzeli □⁻, se uravnava s prerazporeditvijo elektronov v Ti valenčnih orbitalah, kjer vsak Ti⁴⁺ iz sosednjih dveh Ti plasti ob Ba-O₃□⁻ ravnini, prispeva po en elektron iz zunanjega valenčnega pasu v obstoječo kisikovo vrzel □⁻ in se sam pri tem reducira v Ti³⁺. S tem se spremeni tudi sestava nastajajočih oktaedrov s skupnimi ploskvami na Ba-O₃□⁻ ravnini v Ti₂O₃□⁻ pri čemer ostane koordinacija Ti ionov v teh skupinah nespremenjena. Prav te skupine so osnovni element (111) dvojčične meje¹⁵ v BaTiO₃.



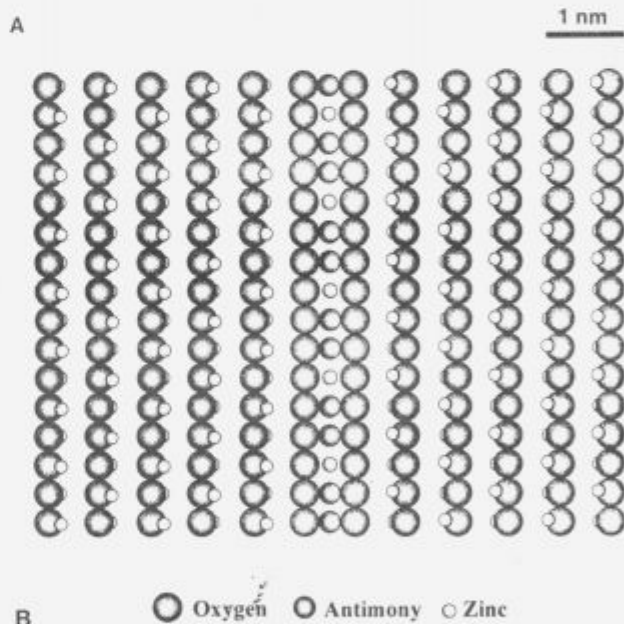
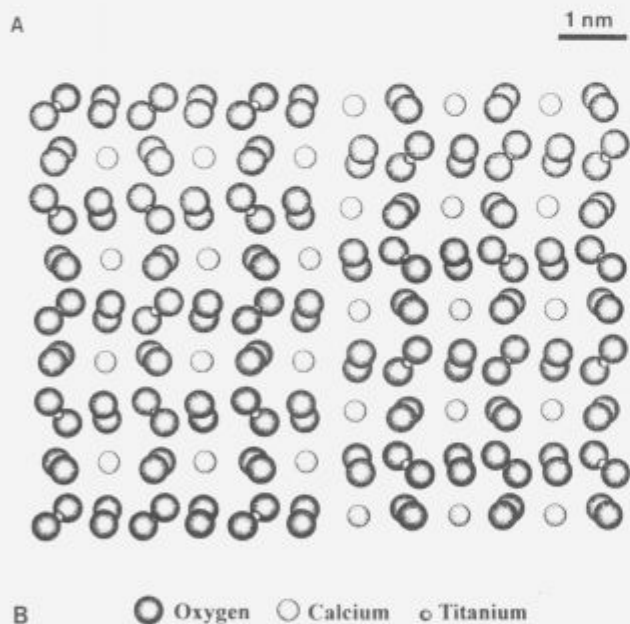
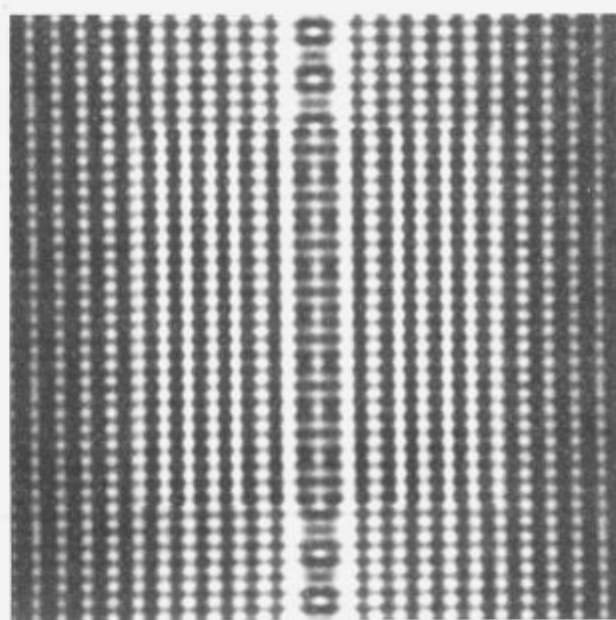
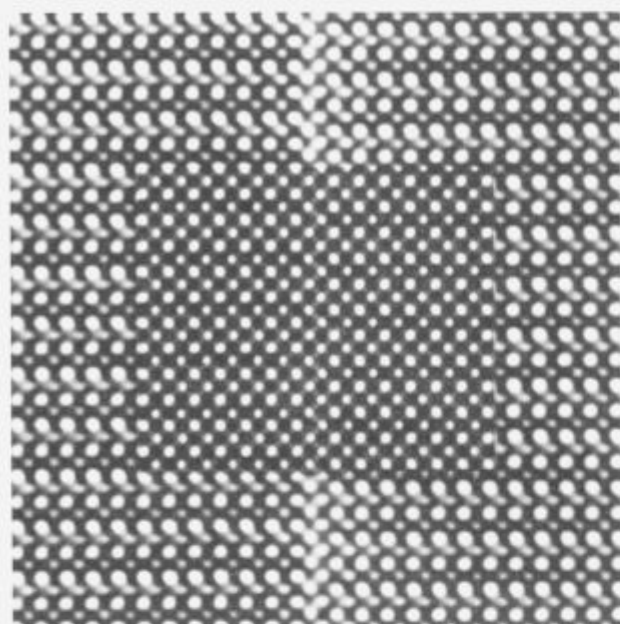
Slika 1: (a) Eksperimentalni HRTEM posnetek z insertom simulirane slike na osnovi predpostavljene (b) nerelaksiranega modela (111) dvojčične meje v BaTiO₃.

Figure 1: (a) Experimental HRTEM micrograph with simulated image based on the proposed (b) unrelaxed structural model of (111) twin boundary in BaTiO₃.

Pri višjih temperaturah, ko pride do difuzije v trdnem stanju, nanešeni material na takšnih površinah kristalizira, zaradi defektne zloga na (111) ravninah, v edini možni, dvojčični orientaciji glede na originalni kristal BaTiO₃. Odvisno od morfologije osnovnih kristalov nastajajo enojni dvojčki, ali pa katerakoli od opaženih dvojčičnih kombinacij. Različne kombinacije parov dvojčkov (ostrokotni ali 72°, topokotni ali 108° in paralelni ali 180°) so posledica ugodne morfologije osnovnih kristalov BaTiO₃. Tako je na primer paralelni par [111] dvojčkov posledica tvorbe dvojčičnega zloga na dveh nasprotnih oktaederskih ploskvah kristalita¹⁷.

Nadalje je bilo ugotovljeno, da je pretirana rast zrn s paralelnima $\{111\}$ dvojčkoma podobna pretirani rasti heksagonalnega polimorfa BaTiO_3 . V obeh primerih je (i) rast povečana vzdolž dvojčičnega zloga, (ii) tvorba takšnega zloga je še pose-

s tvorbo planarnih defektov v $\{100\}$ perovskitnih ravninah¹⁸ kar kaže na dejstvo, da je pri temperaturi njihovega nastanka CaTiO_3 kubičen in tako so te ravnine energetsko ekvivalentne. Defekti se odvisno od temperature sintranja združujejo v pra-



Slika 2: (a) Eksperimentalni HRTEM posnetek z insertom simulirane slike na osnovi predpostavljene (b) nerelaksiranega modela antifazne meje v CaTiO_3 .

Slika 3: (a) Eksperimentalni HRTEM posnetek z insertom simulirane slike na osnovi predpostavljene (b) nerelaksiranega modela inverzne meje v ZnO .

Figure 2: (a) Experimental HRTEM micrograph with simulated image based on the proposed (b) unrelaxed structural model of antiphase

Figure 3: (a) Experimental HRTEM micrograph with simulated image based on the proposed (b) unrelaxed structural model of inversion boundary in ZnO .

bej izrazita pod redukcijskimi pogoji sintranja in (iii) strukturna podobnost dvojčičnega ter heksagonalnega zloga kaže na sorodnost teh dveh pojavov.

2.2 Lokalna struktura antifaznih mej v CaTiO_3

V sistemu $\text{CaTiO}_3/\text{SrO}$ prihaja do pojava planarnih defektov, ki so posledica nestehiometrije, povezane z dodano prebitno količino SrO . Nestehiometrija v tem sistemu se kompenzira

vokotne vzorce ali pa v visoko urejene politipoide. Na osnovi EDX in EELS analize¹⁹ je bila ugotovljena povišana koncentracija Ca na meji defekta in prisotnost Sr v gostiteljskem kristalu CaTiO_3 , kar zavrača predpostavko o eksistenci SrO plasti na antifazni meji⁹.

Kvantitativna HRTEM analiza je potrdila strukturo planarnih defektov, pri kateri gre za koherentno zraščanje dveh

perovskitnih blokov (Ca,Sr)TiO₃ preko vmesne CaO plasti. Na ta način preideta dva sosednja perovskitna bloka preko meje defekta v antifazni položaj (slika 2). V (Ca,Sr)TiO₃ kristalnih so bili odkriti trije tipi antifaznih mej²⁰, ki se med seboj razlikujejo po orientaciji c-osi perovskitnih blokov.

2.3 Lokalna struktura inverzne meje v ZnO

Pogosto opaženi planarni defekti v varistorski ZnO/Sb₂O₃ keramiki, imenovani inverzne meje, ležijo pretežno v bazalnih ravninah kristalov cinkovega oksida. Struktura inverznih mej doslej še ni bila ustrezno opisana kot tudi ni bila poznana dejanska smer c-osi ZnO kristalov na vsaki strani inverzne meje. Na konvencionalnem JEM-2000FX mikroskopu je bila razvita posebna metoda za določitev polarne osi necentrosimetričnih kristalov²¹, kar je pripomoglo k določitvi smeri c-osi ZnO kristalov ob inverzni meji. Izkazalo se je, da kaže polarna os kristalov proti ravnini planarnega defekta kar potrjuje glava-glava konfiguracijo¹¹.

Z EELS meritvami je bilo ugotovljeno, da je na sami meji defekta prisoten Sb v množinah do ene atomarne plasti¹³. Na osnovi teh ugotovitev ter z upoštevanjem strukturnih posebnosti s HRTEM posnetkov je bil postavljen strukturni model inverzne meje, pri katerem je razmerje Sb:Zn=2:1 za sestavo [Sb₂Zn₂O₆]¹² oktaedrske plasti inverzije²². Ujemanje HRTEM slikovnih simulacij na osnovi predpostavljenega modela z eksperimentalnimi mrežnimi slikami tega defekta je zadovoljivo, kar potrjuje veljavnost predlaganega strukturnega modela (slika 3). Po drugi strani je mogoče model, ki ne vključuje Sb ionov na meji defekta¹², zavreči, ker slikovne simulacije tega modela v nekaterih kristalografskih projekcijah ne sledijo eksperimentalnim mrežnim slikam.

3. Zaključek

V preiskovanih oksidno-keramičnih sistemih so bili na osnovi kvantitativne HRTEM in EELS določene strukture opazovanih ploskovnih napak. Nerelaksirani strukturni modeli imajo v posameznih primerih naslednje značilnosti:

- (111) dvojček v BaTiO₃ je zrcalni koherentni dvojček v ravnini gostega sklada Ba-O₃. Posledica dvojčičenja v tej ravnini je heksagonalni zlog preko meje defekta. Na vsaki strani Ba-O₃ ravnine sledita plasti Ti, ki nastopajo v oksidacijskem stanju 3+. Naboj na dvojčku se kompenzira z nastankom kisikovih vrzeli v mejni plasti Ba-O₃, s sestavo Ba-O_{3,4}(□)₁, dejanska sestava ploskovno razmejenih TiO₆ oktaedrov na heksagonalnem zlogu pa je od tod [(Ti^{IV})₂O_{6,4}(□)₁]¹⁶. Iz ugotovljenega sledi, da so (111) dvojčki v BaTiO₃ rastnega izvora in so posledica redukcijskih pogojev sintranja.
- Antifazne meje v CaTiO₃ so Ruddlesden-Popperjevega tipa s plastjo CaO na meji defekta. Dodani SrO se vgrajuje kot Sr²⁺ na perovskitne položaje namesto Ca²⁺ ta pa se s prebitnim O izloča kot CaO na antifaznih mejah. Defekti so pri nižjih temperaturah sintranja neurejeni in potekajo po perovskitnih {100} ravninah, medtem ko se pri višjih temperaturah urejajo v obliki (Ca_xSr_{1-x})_{n+1}Ti_nO_{3n+1} politipoidnih faz.
- Inverzne meje v ZnO so koherentni inverzni (0001) dvojčki z glava-glava konfiguracijo. V mejni plasti je prisotna večja količina antimona kar je posledica dopiranja ZnO z

Sb₂O₃. Sestava mejne plasti je [Sb₂Zn₂O₆]¹², kjer sta kationa oktaedrsko koordinirana s O. Konfiguracije rep-rep v preiskovanih materialih ni bilo opaziti.

4. Literatura

- H. Schmelz and H. Thomann, Twinning in BaTiO₃, *Ceramics, Cfr. Ber.*, 61, 1983, 199-205
- O. Eibl, P. Pongratz, P. Skalicky and H. Schmelz, Formation of (111) Twins in BaTiO₃, *Ceramics, J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 1987, C 195-197
- G. Kästner, R. Wagner, G. Lacayo and V. Hilarius, Twins and Grain Growth during Liquid-Phase Sintering of BaTiO₃, *Ceramics, J. Mat. Sci. Letters*, 8, 1989, 802-804
- D. B. Jugle, The Control of Cubic (111) Twins in Polycrystalline BaTiO₃ and their Effect on the Electrical Properties, Ph.D. Thesis, Ransselaar Polytec. Institute Troy NY, 1966
- O. Eibl, P. Pongratz and P. Skalicky, Crystallography of (111) Twins in BaTiO₃, *Phil. Mag. B*, 57, 1988, 521-534
- V. Kraševac, M. Drofenik and D. Kolar, Genesis of the (111) Twin in Barium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1990, 856-859
- M. Fujimoto, J. Tanaka and S. Shirasaki, Planar Faults and Grain Boundary Precipitation in Non-Stoichiometric (Sr,Ca)TiO₃, *Ceramics, Jap. J. Appl. Physics*, 27, 1988, 1162-1166
- M. M. Elcombe, E. H. Kisi, K. D. Hawkins, T. J. White, P. Goodman and S. Matheson, Structure Determinations for Ca₂Ti₂O₇, Ca₄Ti₂O₁₀, Ca₆Sr₂Ti₂O₁₀ and a Refinement of Sr₂Ti₂O₇, *Acta Cryst. B*, 47, 1991, 305-314
- M. Čeh, V. Kraševac and D. Kolar, A Transmission Electron Microscope Study of SrO-Doped CaTiO₃, *J. Sol. St. Chem.*, 103, 1993, 263
- M. Trontelj and V. Kraševac, The Microstructure of Sb-Doped ZnO-Ceramics, *Science of Ceramics, Inst. Cer.*, Shelton UK, 14, 1988, 915-920
- T. Senda and R. C. Bradt, Twinning in ZnO Ceramics with Sb₂O₃ Additions, *Nippon Ser. Kyo. Gaku. Ronbun.*, 99, 1991, 727-731
- J. C. Kim and E. Goo, Inversion Twin Boundaries in Zinc Oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1990, 877-784
- J. Bruley, U. Bremer and V. Kraševac, Chemistry of Basal Plane Defects in Zinc Oxide - Antimony Oxide (0.1 mol%) Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 3127-3128
- A. Rečnik, J. Bruley, W. Mader and D. Kolar, Structural and Spectroscopic Study of (111) Twins in Barium Titanate, *Int. J. Light & El. Optics*, Suppl.5, 94, 1993, 117
- A. Rečnik, J. Bruley, W. Mader, D. Kolar and M. Rühle, Structural and Spectroscopic Investigation of (111) Twins in Barium Titanate, *Phil. Mag. B*, 70, 1994, 1021-1034
- J. Bruley, A. Rečnik and W. Mader, Structure and Valence State of Ti at the Coherent (111) Twin Boundary in Barium Titanate, *Am. Mat. Res. Soc. Meeting*, Boston, v tisku, 1993
- A. Rečnik and D. Kolar, The Formation of Growth Twins in Cubic Barium Titanate under Reducing Sintering Conditions, *Micr. Electronica*, Suppl.2, 14, 1993, 283-284
- M. Čeh and A. Rečnik, HRTEM Study of Ruddlesden-Popper Faults in SrO-Doped CaTiO₃, *Micr. Electronica*, Suppl. 2, 14, 1993, 281-282
- M. Čeh, Hui Gu and A. Rečnik, EELS and EDS Analysis of Planar Faults in SrO-Doped Calcium Titanate, *Int. Congr. El. Microscopy*, Paris, 13, 1994, 687-688
- A. Rečnik, M. Čeh and F. Ernst, Quantitative HRTEM Analysis of Antiphase Boundaries in SrO-Doped Calcium Titanate, *Int. Congr. El. Microscopy*, Paris, 13, 1994, 405-406
- W. Mader and A. Rečnik, A Simple Method for the Determination of Crystal Polarity, *Int. Congr. El. Microscopy*, Paris, 13, 1994, 933-934
- A. Rečnik, W. Mader and M. Trontelj, Structural Study of Inversion Boundaries in Sb-Doped Zinc Oxide, *Int. Congr. El. Microscopy*, Paris, 13, 1994, 407-408

Nizkotlačno injekcijsko brizganje reakcijsko vezane keramike na osnovi aluminijevega oksida

Low Pressure Injection Molding of Reaction Bonded Alumina (RBAO) Ceramics

Sajko M.¹, T. Kosmač, S. Novak, IJS, Ljubljana

Reakcijsko vezan aluminijev oksid (RBAO) smo izdelali iz mehansko legirane (mechanically alloyed - MA) mešanice prahu Al-Al₂O₃-ZrO₂. Proučevali smo reološke lastnosti suspenzije mletega RBAO prahu v raztaljenem parafinu in sicer v odvisnosti od velikosti delcev in lastnosti površine prahu. Da bi dosegli visok delež suhe snovi in koloidno stabilnost prašnih delcev v suspenziji za nizkotlačno injekcijsko brizganje (LPIM), smo morali površino prahu primerno modificirati. Po injekcijskem brizganju in izgonu veziva smo vzorce reakcijsko sintrali pod pogoji, ki so prilagojeni izdelavi RBAO keramike. Analizirali smo mikrostrukturo sintrane keramike in jo primerjali z lastnostmi izhodnega prahu, reološkimi lastnostmi suspenzije in parametri injekcijskega brizganja.

Ključne besede: reakcijsko vezana keramika, korund, atritorsko mletje, porazdelitev velikosti delcev, nizkotlačno injekcijsko brizganje, suspenzija, viskoznost

Reaction Bonded Alumina (RBAO) ceramics were fabricated from mechanically alloyed (MA) Al-Al₂O₃-ZrO₂ powder mixture. Dispersion of RBAO powder blend in molten paraffin-wax binder system was studied with respect to particle size and powder surface characteristics. Modification of powder surfaces was needed in order to obtain high solids loading and colloidal stability of the powder constituents in the suspension, required for Low Pressure Injection Molding (LPIM). After injection molding and dewaxing the specimens were reaction sintered under conditions developed for RBAO ceramics. Microstructures of sintered RBAO ceramics were analysed and related to the starting MA powder characteristics, rheological properties of the suspension and LPIM conditions.

Key words: reaction bonded ceramics, alumina, attrition milling, particle size distribution, low pressure injection molding, suspension, viscosity

1. Uvod

Skrček materiala zaradi zgoščevanja med procesom sintranja predstavlja velik problem pri načrtovanju orodja za oblikovanje keramike. Da bi dosegli končne tolerance, je neobhodno potrebna končna obdelava sintranega izdelka, kar povzroča enega od večjih delov stroškov proizvodnje. Skrček in z njim povezano nihanje končnih dimenzij lahko zmanjšamo ali celo odpravimo, če med sintranjem eno od komponent izpostavimo oksidaciji, pri kateri pride do ekspanzije zaradi večjega molskega volumna produkta.

Reakcijsko vezan aluminijev oksid je zanimiv iz več vidikov. Prostorninska ekspanzija aluminija med procesom oksidacije aluminija zaradi povečanja molskega volumna delno

kompenzira skrček zaradi zgoščevanja med sintranjem. Faza, ki se med procesom sintranja oksidira, služi kot vezivo in je tako potrebna nekoliko nižja temperatura sintranja, pri čemer je možno doseči boljše mehanske lastnosti keramike¹.

Pri postopku priprave prahu moramo skrbno izbrati surovine ter optimizirati postopek mletja in sušenja. Da bi dosegli popolno oksidacijo aluminija in s tem željeno mikrostrukturo, moramo prah zmleti do določene mikrogranulacije². Za varno rokovanje moramo kontrolirano pasivirati svežo površino aluminija, ki nastaja med mletjem. Običajno se okoli 25% aluminija oksidira v fazi mletja in sušenja.

Oksidacija in sintranje surovcev potekata postopno, da med segrevanjem ne pride do notranjih napetosti zaradi povišanja parnega tlaka nad aluminijem v tekoči fazi. Dobršen del aluminija (okoli 60%) moramo oksidirati že v trdni fazi, pri tem pa moramo upoštevati počasno difuzijo kisika skozi zaščitno oksidno plast, ki obdaja aluminijeva zrna.

¹ Marjan SAJKO, dipl. inž. kem. tehn.
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

Injekcijsko brizganje keramičnih izdelkov ima pred ostalimi tehnikami oblikovanja prednost v možnosti doseganja kompleksnih oblik s homogeno sestavo¹. Običajni postopki injekcijskega brizganja, kjer kot vezivo uporabljamo mešanice polimerov, potekajo pri temperaturah okoli 200°C in tlakih nad 100 barov. Zaradi nižje obrabe orodja je zanimiv postopek nizkotlačnega brizganja, kjer kot vezivo uporabljamo mešanico parafinov oz. voskov¹. Tu poteka brizganje pri temperaturah nekoliko nad zmečkščem parafinske komponente (60 - 90°C) in pri tlakih 0,5 - 6 barov.

Da bi dosegli čim višjo želeno gostoto, mora biti delež suhe snovi v suspenziji čim večji, običajno se giblje med 40 in 60 vol.%. Suspenzija za nizkotlačno injekcijsko brizganje mora imeti določene reološke lastnosti, ki omogočajo homogeno porazdelitev suhe snovi, stabilnost suspenzije proti sedimentaciji in razslojevanju ter viskoznost, ki še omogoča nemoteno brizganje¹.

RBAO prah, primeren za oksidacijo, ima zaradi drobne zrnivosti zelo veliko specifično površino. Zaradi tega in zaradi prisotnih hidroksilnih skupin na površini je aglomeriran, omočljivost s parafinom pa je zelo slaba. Izboljšamo jo lahko z dodatki, ki hidrofobizirajo površino in s tem izboljšajo omočljivost prahu z nepolarnim medijem. Dodatki lahko zmanjšajo tudi trenje med trdnimi delci, z mehanizmom steričnega oviranja pa povečajo stabilnost suspenzije.

Značilnost parafinskih suspenzij je izrazita psevdoplastičnost, ki jo opisuje Ostwald-ova enačba: $\eta = A \cdot D^b$ (η - viskoznost, D - strižna hitrost, A - konstanta, b - stopnja psevdoplastičnosti). S primernim režimom brizganja in vstopno odprtno modela lahko viskoznost prilagodimo zahtevam, paziti pa moramo, da pri tem ne pride do turbulentnega toka in zajemanja zračnih mehurjev v brizganem izdelku. Zaradi relativno velikega termičnega raztezka parafina in skrčka med ohlajanjem je priporočljivo brizganje pri čim nižji temperaturi (nekoliko nad zmečkščem), kar dodatno zviša viskoznost.

2. Eksperimentalno delo

Kot izhodni material smo uporabili mešanico prahu s sestavo 45 vol.% Al (0-100µm, 99% Al, Exoterm Kranj), 35 vol.% Al₂O₃ (d_{50} =2,5 µm, A-15, Alcoa Pittsburg) in 20 vol.% ZrO₂ (d_{50} =0,35 µm, Dynazircon F5Y, Hüls Troisdorf). Prah smo mletli v 750 ml atritorju z ZrO₂ (TZP) mlevnimi telesi, 7 h in hitrostjo 700 min⁻¹. Zaščitni medij je bil aceton, etanol ali mešanica etanola in n-heksana (1:1). Posušenemu prahu smo merili porazdelitev velikosti delcev (Cilas HR 850), specifično površino (BET, Perkin-Elmer), TGA in opazovali morfologijo (SEM).

Posušeni prah smo vmešali v raztaljeni parafin (T_f =52-53°C, KX1313, Zschimmer&Schwartz). Suspenziji smo ob dodatku različnih površinsko aktivnih snovi (stearinska kislina, čebelji vosek, oktadecilamin in sintetični vosek) merili viskoznost z rotacijskim viskozimetrom (Haake VT500).

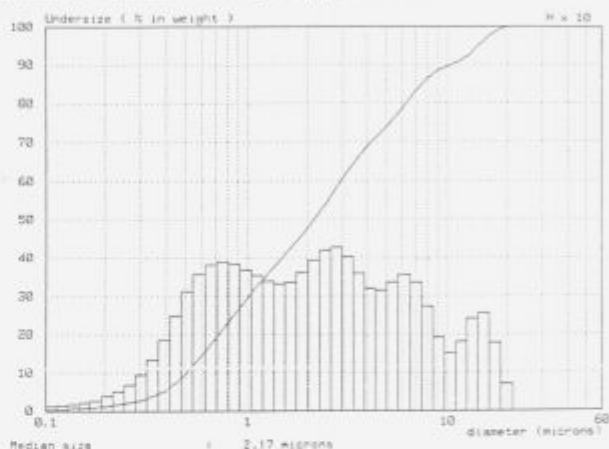
Suspenzijo smo brizgali s tlakom 2-6 barov in pri temperaturi 70-95°C v kovinski model (45x5x5 mm), ohlajen na sobno temperaturo. Po postopku izгона veziva in reakcijskega sintranja smo vzorcem merili gostoto in opazovali mikrostrukturo.

3. Rezultati in diskusija

Nemleti prah ima povprečno velikost delcev preko 13 µm, predvsem na račun grobega prahu Al. Pripravimo in uspešno lahko brizgamo suspenzijo s 74 vol.% suhe snovi, vendar je prah Al pregrob, tako da se med segrevanjem prej stali kot

oksidira in seveda ni primeren za RBAO. Posledica tega je nizka gostota po sintranju. Po oksidaciji in sintranju je gostota 57 % TG, pri čemer se material celo razteza (za 11 %). Da bi dosegli višjo gostoto, je mletje prahu nujno.

Po mletju v acetonu ima prah specifično površino 23,3 m²/g in zelo široko in polimodalno porazdelitev velikosti zrn (slika 1). Tudi SEM posnetek prahu (slika 2) kaže močno aglomeriranost in delce nepravilnih oblik. Zaradi velike izgube (2,8 ut.%) hlapnih komponent pod 300°C in znižanja pH vrednosti vodne suspenzije prahu (20 ut.%) z začetnih 8-9 pred mletjem na 3-4 po mletju sumimo, da je na površini prahu prišlo do mehanokemijskih reakcij(e) med Al in acetonom, ki so lahko vzrok za neučinkovitost površinsko aktivnih snovi. Maksimalna vsebnost suhe snovi v parafinski suspenziji je bila samo 28 vol.%.

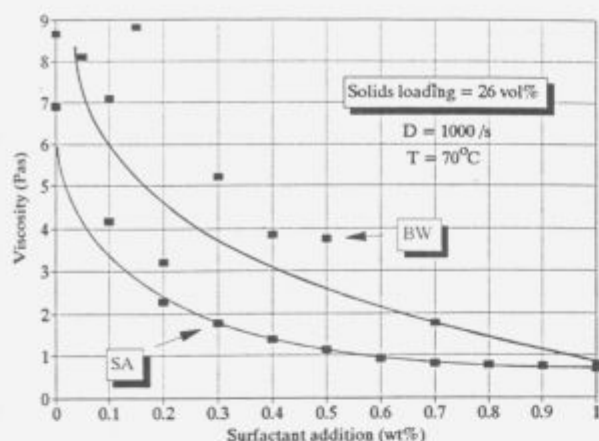


Slika 1: Porazdelitev velikosti delcev RBAO prahu po mletju v acetonu
Figure 1: Particle size distribution for RBAO powder milled in acetone



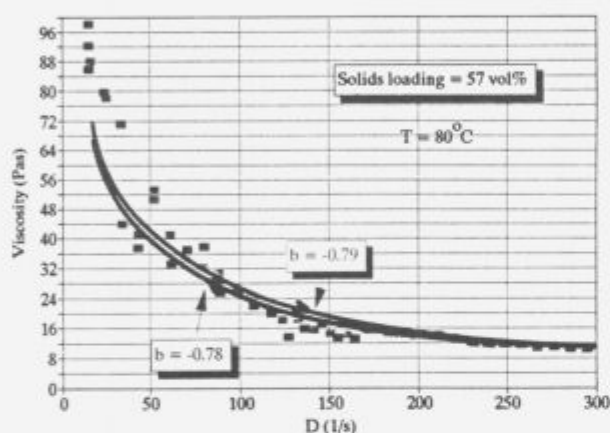
Slika 2: SEM posnetek RBAO prahu po mletju v acetonu
Figure 2: SEM micrograph of RBAO powder after milling in acetone

Po mletju v etanolu ne pride do bistvenega znižanja pH vrednosti vodne suspenzije pomletega prahu. Dobimo podobno porazdelitev velikosti delcev in $d_{50} = 2,75 \mu\text{m}$. Povečanje dodatka stearinske kisline ali čebeljega voska v parafinski suspenziji povzroča kontinuirno znižanje viskoznosti (slika 3). Kombinacija obeh se je izkazala kot bolj učinkovita, dodatni napredek pa je prinesla zamenjava čebeljega voska s sintetičnim. Maksimalna vsebnost suhe snovi, ki smo jo tako dosegli, je bila 41 vol.%. Da bi zmanjšali aglomeriranost prahu pred vmešavanjem v parafin, smo prah dodatno mletli v 2 ut.%



Slika 3: Vpliv koncentracije površinsko aktivnih snovi na viskoznost parafinske suspenzije RBAO prahu mletega v etanolu (SA - stearinska kislina, BW - čebelji vosek)

Figure 3: Viscosity of paraffin-wax suspension with RBAO powder milled in ethanol as a function of surfactant concentration (SA - stearic acid, BW - bees wax)



Slika 4: Odvisnost viskoznosti parafinske suspenzije RBAO prahu (mletega v raztopini etanola in n-heksana) od strižne hitrosti (b - stopnja pseudoplastičnosti)

Figure 4: Flow curve of paraffin-wax suspension with RBAO powder milled in a mixture of ethanol and n-hexane (b - degree of pseudoplasticity)

raztopini stearinske kisline v n-heksanu. Prah smo nato segreti na 150°C v vakuumu, da bi omogočili nastanek kovalentne vezi med stearinsko kislino in hidroksilnimi skupinami na

površini. S tako obdelanim prahom smo dosegli 48 vol.% delež suhe snovi.

Proces mletja in deaglomeracije smo združili tako, da smo prah mleti v raztopini etanola in n-heksana (1:1) ob dodatku ribjega olja (1.5 ut.%). Mleti prah ima ožjo porazdelitev velikosti delcev, $d_{50}=1.71$ in enako veliko specifično površino (BET = 23,0 m²/g). Na ta način smo uspeli pripraviti suspenzijo s 57 vol.% suhe snovi in nizko stopnjo tiksotropije (slika 4). Boljši rezultat je posledica manjše aglomeriranosti prahu. Molekule ribjega olja vezane na površino prahu s pomočjo dolgih alifatskih verig omogočajo kompatibilnost in s tem boljšo omočljivost prahu z nepolarnom parafinom. Kovalentna vez daje hkrati stabilnost tudi pri temperaturi mešanja in brizganja.

Med procesom izгона veziva pride do transporta snovi, kar povzroča migracijo delcev proti površini in gradient gostote v zelenem oz. sintranem vzorcu. Proces je manj izrazit ob višji vsebnosti suhe snovi in ob nižji hitrosti segrevanja. Prav tako prihaja do tvorbe plinastih produktov, ki lahko ob slabši propustnosti vzorca povzročijo naphovanje ali pokanje vzorcev. Gostota po sintranju je 91 % TG, kar je posledica manj goste sredinske cone.

4. Zaključki

Postopek nizkotlačnega injekcijskega brizganja smo uspešno uporabili pri izdelavi reakcijsko vezane Al₂O₃ keramike. Bistveni problem pri pripravi parafinske suspenzije z dovolj visoko vsebnostjo suhe snovi predstavlja: velika specifična površina prahu, aglomeriranost in prisotnost hidroksilnih skupin na površini prahu. Velik vpliv na vsebnost suhe snovi in reološke lastnosti suspenzije ima izbira ustreznih površinsko aktivnih dodatkov že med mletjem. Zelo občutljiva je tudi faza izгона veziva, kjer prihaja do večine makroskopskih defektov.

5. Literatura

- ¹ Suxing Wu, Dietmar Holz, Nils Claussen: Mechanisms and Kinetics of Reaction-Bonded Aluminium Oxide Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 4, 970-80
- ² Dietmar Holz, Suxing Wu, Nils Claussen: Processing of Reaction-Bonded Aluminum Oxide, Technische Universität Hamburg-Hamburg, 1994
- ³ R. M. German: Powder Injection Molding, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1990
- ⁴ P. O. Gribovskij: Gorjačee litie keramičeskij izdelij. Gosudarstvennoe energičeskoe izdatelstvo, Moskva-Leningrad, 1961

Vpliv dodatka Al_2O_3 na mikrostrukturo, mehanske in električne lastnosti trdnega elektrolita $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$

The Influence of Al_2O_3 Addition on the Microstructure, Mechanical and Electrical Characteristics of $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ Solid Electrolyte

Sušnik D¹, J. Holc, M. Hrovat, T. Kosmač, S. Zupančič, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

Študirali smo vpliv dodatkov Al_2O_3 in kovinskega Al na mikrostrukturo, mehanske in električne lastnosti ZrO_2 , stabiliziranega z 8 mol. % Y_2O_3 (YSZ), ki se uporablja kot trdni elektrolit v visokotemperaturnih gorivnih celicah. Vključki Al_2O_3 praviloma ostajajo na mejah med zrnji YSZ in zavirajo njihovo rast. Zaradi nekoliko nižje relativne gostote je upogibna trdnost YSZ/ Al_2O_3 kompozitov nižja. Al_2O_3 reagira s silikatnimi nečistočami na mejah med zrnji YSZ, s tem očisti meje in zniža električno upornost mej. Efekt je odvisen od porazdelitve in velikosti delcev Al_2O_3 v matrici YSZ.

Ključne besede: cirkonijev oksid, trdni elektrolit, aluminijev oksid, lastnosti

The influence of Al_2O_3 and metallic Al additions on microstructure, mechanical and electrical characteristics of YSZ solid electrolyte for SOFC was studied. Al_2O_3 inclusions remain on the YSZ grain boundaries, retarding thereby the grain growth. Due to somewhat lower sintered densities the bending strength of YSZ/ Al_2O_3 composites is reduced. Al_2O_3 reacts with silicate impurities on grain boundaries, cleans the grain boundaries and lowers the electrical grain boundary resistivity. These effects depend on the distribution and particle size of added alumina particles in the YSZ matrix.

Key words: zirconia, solid electrolyte, alumina, properties

1. Uvod

Visokotemperaturne gorivne celice s trdnim oksidnim elektrolitom (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) delujejo pri temperaturah do 1000°C. Trdni oksidni elektrolit je v večini primerov kubični ZrO_2 , stabiliziran z Y_2O_3 (YSZ), ki je dober ionski prevodnik s specifično upornostjo 10 Ωm pri 1000°C. V novejših ploščatih izvedbah SOFC je trdni elektrolit nosilec strukture, nanj pa sta nanešeni porozna anoda in katoda. Pri teh izvedbah je glavni del ohmskega upora celice upornost trdnega elektrolita, ki je običajno debel od 150 do 250 μm . Eden od načinov zmanjšanja ohmske upornosti celice in s tem povezanega zaželenega znižanja temperature delovanja SOFC je stanjšanje debeline elektrolita, zato je pomembna njegova mehanska trdnost. Večina komercialnih ZrO_2 prahov je izdelanih iz ZrSiO_4 , zato vsebujejo silikatne nečistoče². Te nečistoče se med zgoščevanjem izločajo na mejah med zrnji in povečujejo prispevek električne upornosti mej k skupni upornosti. Znano je, da dodatek Al_2O_3 reagira s silikatnimi nečistočami, reakcijski produkti pa se v obliki vključkov izločajo v stičiščih zrn. Poleg tega delci Al_2O_3 , dispergirani v matrici ZrO_2 , preprečujejo rast zrn med sintranjem^{3,6}, kar vpliva na mehanske lastnosti sintrane YSZ keramike.

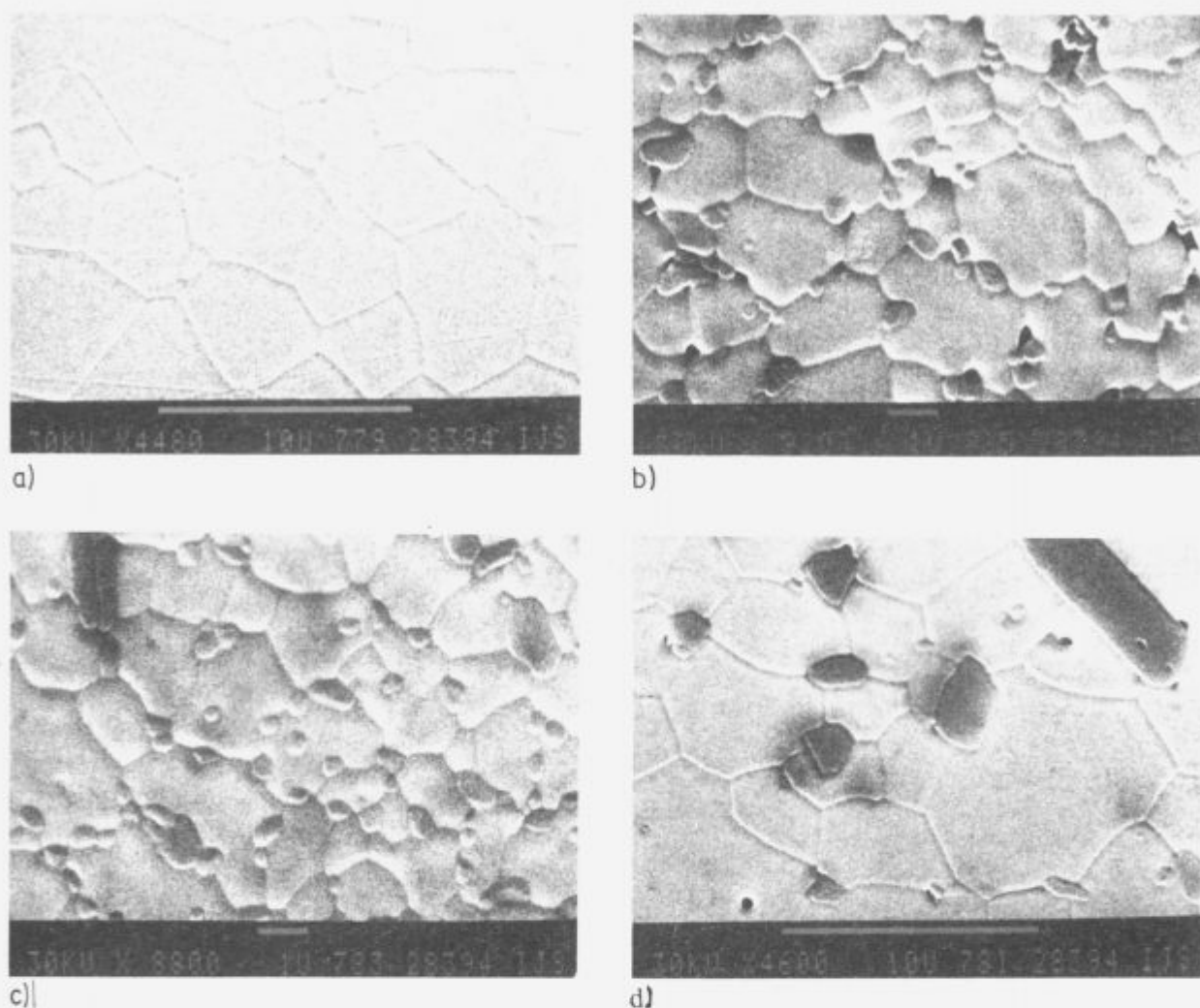
Pri našem delu smo raziskovali vpliv velikosti delcev dodatka Al_2O_3 oziroma kovinskega Al na mikrostrukturo ter mehanske in električne lastnosti YSZ trdnega elektrolita. Kovinski aluminij namreč med žganjem oksidira, nastali oksid je reaktivnejši od glinice, zato smo pričakovali, da bo pri čiščenju mej YSZ učinkovitejši.

2. Eksperimentalni del

Pri eksperimentalnem delu smo uporabljali submikronski prah YSZ (TOSOH, oznaka TZ8Y) s specifično površino 18,8 m^2/g . Temu prahu smo dodali 10 ut. % glinice Alcoa A16-SG (d_{50} 0,3-0,5 μm , sp. površina 9 m^2/g) oziroma glinice Alcoa CT999 (d_{50} 4-6 μm , sp. površina 0,3 m^2/g). V primeru dodatka kovinskega aluminija smo uporabili atomiziran prah tovarne Exoterm, 99% čistoče z velikostjo delcev pod 100 μm . Dodali smo 5,6 ut. % kovinskega Al, kar pomeni 10 ut. % Al_2O_3 po oksidaciji. Mešanici YSZ in Al_2O_3 prahu smo homogenizirali z enournim mletjem v atritorju, mešanico YSZ in kovinskega Al prahu pa smo mleli šest ur. Kot mlevni medij smo uporabili aceton. Po sušenju smo prahove granulirali in stisnili tablete ϕ 8×2 mm in ploščice 6×4×30 mm. Vzorce smo sintrali na zraku 4 ure pri temperaturah med 1400 in 1500°C.

Po sintranju smo izmerili živosrebrne gostote pri 25°C. Upogibne trdnosti smo merili s tritočkovno metodo z razdaljo med podporama 15 mm. Za preiskave mikrostrukture smo polirane vzorce termično jedkali pri 1300°C pol ure. Jedkane vzorce smo fotografirali na elektronskem vrstičnem mikroskopu.

¹ dr. Dimirij SUŠNIK
Institut Jožef Stefan
Jamova 30, 61000 Ljubljana



Slika 1: Mikrostrukture vzorcev sintranih pri 1450°C

- a) ZrO_2 , 8% Y_2O_3
- b) ZrO_2 , 8% Y_2O_3 + 10 % Al_2O_3 , iz Al
- c) ZrO_2 , 8% Y_2O_3 + 10 % Al_2O_3 , A-16
- d) ZrO_2 , 8% Y_2O_3 + 10 % Al_2O_3 , CT 999

Figure 1: Microstructures of samples sintered at 1450°C

Električno enosmerno upornost smo merili na sintranih tabletah $\phi 6 \times 5$ mm v temperaturnem območju od 20 do 925°C. Komplexno impedanco sintranih vzorcev smo izmerili pri 500°C v frekvenčnem območju od 5 Hz do 13 MHz in amplitudi električne napetosti 1 V. Za elektrode na vzorcih smo uporabili Pt pasto Demetron 8014 brez dodatka steklaste vezivne faze.

3. Rezultati in diskusija

3.1. Mikrostruktura in mehanske lastnosti

Mikrostrukture termično jedkanih vzorcev, sintranih pri 1450°C, so na slikah **1a** (YSZ), **1b** (YSZ + 10% Al_2O_3 , iz Al), **1c** (YSZ + 10% Al_2O_3 , A-16) in **1d** (YSZ + 10 % Al_2O_3 , CT999). Al_2O_3 , na posnetkih je to temnejša faza, ostaja na mejah med zrn in v primeru drobno zrnate glinice ali kovinskega Al zavira rast zrn. Dodatek grobo zrnate glinice CT999 pa ne vpliva bistveno na mikrostrukturo matrice YSZ. Podobno kot pri večini reakcijsko vezanih keramičnih materialov pri katerih med zgoščevanjem poteka kemijska reakcija med prahom in atmosfero tudi v primeru YSZ z dodatkom Al ne dobimo goste strukture.

V **tabeli 1** so prikazane relativne gostote in upogibne trdnosti YSZ vzorcev brez dodatka Al_2O_3 , z dodatkom 10 % Al_2O_3 in 10% Al_2O_3 nastalim iz Al in sicer v odvisnosti od temperature žganja. YSZ brez dodatka Al_2O_3 oz. Al se že pri 1400°C sintra skoraj do teoretične gostote, z dodatkom Al_2O_3 pa se gostota pri vseh temperaturah žganja zniža. Gostote vzorcev z dodatkom kovinskega Al so bile med 93 in 95 % T.G. (T.G. teoretična gostota), z dodatkom grobo zrnate glinice CT999 okrog 96 % T.G. in z dodatkom fino zrnate glinice A-16-SG pa okrog 98 % T.G.

Tabela 1:

Temperatura ZrO_2 - Y_2O_3 sintranja	Gostota in upogibna trdnost sintranih vzorcev ZrO_2 -8% Y_2O_3					
	1400°C		1450°C		1500°C	
	T.G. (%)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	T.G. (%)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	T.G. (%)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)
Brez dodatkov	99+	310	99+	390	99+	400
10% Al_2O_3 , iz Al	95	270	95	270	94	340
10% Al_2O_3 , A 16	98	320	98	290		
10% Al_2O_3 , CT999	96	170	96	180	96	170

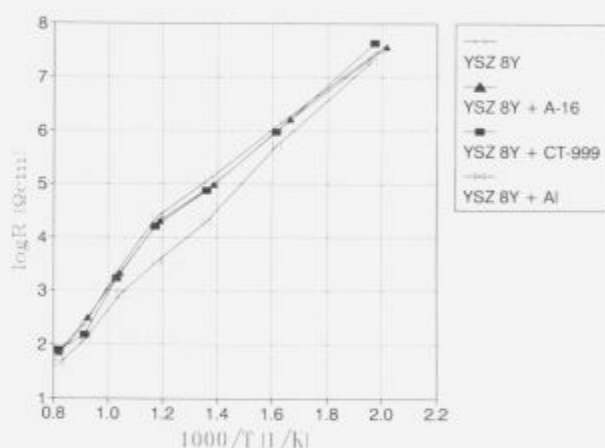
Gostota ZrO_2 , 8% Y_2O_3 = 5.988 g/cm³(8)

Gostota 90% ZrO_2 , 8% Y_2O_3 , 10% Al_2O_3 = 5.755 g/cm³(8)

Upogibne trdnosti YSZ sintranih vzorcev YSZ naraščajo od 310 po žganju pri 1400°C do 400 MPa po žganju pri 1500°C. Dodatek aktivnega prahu Al_2O_3 ali Al k YSZ upogibno trdnost sicer nekoliko zniža, je pa primerljiva s podatki v literaturi (okrog 300 MPa pri dodatku 10% Al_2O_3 ¹⁷), bistveno pa se zniža trdnost ob dodatku grobe glinice. Kljub relativno nizki gostoti YSZ z dodatkom kovinskega Al imajo ti vzorci precej višje upogibne trdnosti, kot material z dodatkom grobe glinice, ki ima primerljivo gostoto. Tudi v tem primeru se kaže podobnost z reakcijsko vezanim Al_2O_3 , pri katerem se tako ob nižji gostoti dosegajo visoke mehanske trdnosti⁸.

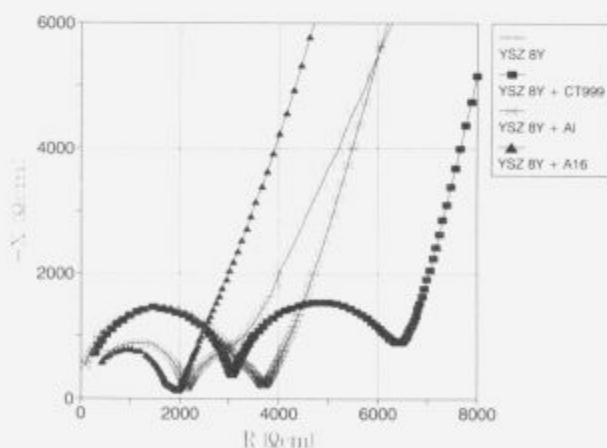
3.2. Električne lastnosti

Slika 2 kaže odvisnost logaritma specifičnih upornosti v odvisnosti od recipročne temperature za vzorce YSZ brez in dodatkom Al_2O_3 in kovinskega Al sintrane pri 1500°C. Specifična upornost YSZ brez dodatka ter z dodatkom tako fino kot grobo zrnate glinice so podobne medtem ko dodatek kovinskega Al zniža električno upornost za približno tretjino.



Slika 2: Logaritmem specifične upornosti kot funkcija recipročne temperature keramike YSZ v odvisnosti od vrste dodatka Al_2O_3 (temperatura sintranja 1500°C)

Figure 2: Log. of specific resistivity vs. reciprocal temperature of YSZ ceramics with or without Al_2O_3 addition (sintering temperature 1500°C)



Slika 3: Kompleksna impedančna analiza YSZ keramike v odvisnosti od vrste dodatka Al_2O_3 , merjeno pri 500°C (temperatura sintranja 1500°C)

Figure 3: Complex impedance analysis of YSZ ceramics with or without Al_2O_3 addition, measured at 500°C (sintering temperature 1500°C)

Meritve kompleksne impedance so prikazane na sliki 3. Frekvenca električnega toka narašča od leve proti desni. Prvi minimum na krivuljah pri višjih upornostih predstavlja vsoto upornosti mej in zrn. Drugi minimum pa upornost samih zrn YSZ. Upornosti mej je vsota prispevkov upornosti silikatne faze na mejah med zrni YSZ, Al_2O_3 zrn in morebitnih por⁹. Od razmerja navedenih faktorjev je odvisna tudi oblika krivulj. Prispevek upornosti mej je najmanjši v primeru dodatka kovinskega Al in fino zrnate glinice, največji pa pri dodatku grobo zrnate glinice. V zadnjem primeru velika zrna Al_2O_3 očitno ovirajo prevajanje, kar je znan pojav iz literature¹⁰.

4. Sklepi

Preiskovali smo vpliv velikosti delcev dodatka Al_2O_3 oziroma kovinskega Al na mikrostrukturo ter mehanske in električne lastnosti YSZ/ Al_2O_3 kompozita. YSZ se pri temperaturah od 1400 do 1500°C sintra do skoraj teoretične gostote, z dodatkom Al_2O_3 pa se gostota zniža. Al_2O_3 ostaja na mejah med zrni in v primeru drobno zrnate glinice ali kovinskega Al zavira rast zrn. Dodatek grobo zrnate glinice CT999 pa ne vpliva bistveno na mikrostrukturo matrice YSZ. Rezultati meritev upogibnih trdnosti kažejo, da dodatek aktivnega prahu Al_2O_3 ali Al k YSZ upogibno trdnost nekoliko zniža, skoraj za polovico pa je nižja pri dodatku grobo zrnate glinice. Omeniti velja, da imajo vzorci z dodatkom kovinskega Al precej višje upogibne trdnosti, kot material z dodatkom grobe glinice, ki ima primerljivo gostoto. Specifična upornost YSZ brez dodatka ter z dodatkom tako fino kot grobo zrnate glinice so podobne, medtem ko dodatek kovinskega Al zniža električno upornost. Meritve kompleksne impedance so pokazale, da je prispevek upornosti mej najmanjši v primeru dodatka kovinskega Al in fino zrnate glinice, največji pa pri dodatku grobo zrnate glinice.

5. Zahvala

Ministrstvu za znanost in tehnologijo Slovenije se zahvaljujemo za finančno podporo.

6. Literatura

- N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 3, 563-588
- R. Stevens, *Zirconia and Zirconia Ceramics*, 1986 (Second Ed.), Published by Magnesium Electron Ltd., Twickenham, England
- L. M. Navarro, R. Recio, J. R. Durado, P. Duran, *Third Euro Ceramics*, Vol. 2, Ed. by P. Duran et J. F. Fernandez, Editrice Iberica S. A., 1993, 281-286
- M. Miyayama, H. Yanagida, A. Asada, *Am. Ceram. Bull.*, 64, 1985, 660-664
- M. Filal, C. Lacour, M. C. Amara, G. Petot-Ervas, C. Petot, *Electroceramics IV*, Vol. 2, Ed. by R. Wasser, IWE RWTH Aachen, Aachen 1994, 789-792
- M. C. Steil, F. Thevenot, L. Dessemond, M. Kleitz, *Third Euro Ceramics*, Vol. 2, Ed. by P. Duran and J. F. Fernandez, Editrice Iberica S. A., 1993, 271-280
- O. Yamamoto et al., *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Commission of the European Communities (Ed. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto), Athens, 1991, 437-444
- N. Claussen, T. Le, S. Wu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 5, 1989, 29-35
- S. P. Badwal and A. E. Huges, *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Commission of the European Communities (Ed. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto), Athens, 1991, 445-454
- M. Kleitz, L. Dessemond, M. C. Steil, *SOFIC Materials*, Process Engineering and Electrochemistry, Ed. by P. Biedermann, B. Krahl-Urban, Forschungszentrum Jülich, Jülich 1993, 147-165

Nizkoenergijski pospeševalnik pri analizah materialov

Low-energy Accelerator for Material Analysis

Budnar M.¹, A. Cvelbar, P. Panjan, P. Pelicon, Ž. Šmit, B. Zorko,
Instit ut Jožef Stefan, Ljubljana

Pospeševalnik za pospeševanje ionov do nekaj MeV je prikladno orodje pri modifikacijah in analizah materialov. V prispevku so opisane nekatere jedrske spektroskopske metode, ki temeljijo na uporabi takega nizkoenergijskega pospeševalnika. Metode kot so protonsko vzbuena emisija rentgenskih žarkov (PIXE), metoda povratno sipanih projektilov (RBS), analiza elastično odrinjenih tarčnih atomov (ERDA) ter analiza produktov jedrskih reakcij (NRA), so uspešne pri določanju elementne sestave materialov in pri določanju globinskih porazdelitev elementov. Zaradi majhnega dosega ionov v snovi so še posebej primerne pri analizah površin. So neporušne in večelementne ter omogočajo določevanje praktično vseh elementov periodnega sistema, mnogih z občutljivostjo pod ppm.

Ključne besede: nizkoenergijski pospeševalnik, jedrske spektroskopske metode, analiza materialov

Accelerator for accelerating ions up to few MeV is a convenient tool for modification and analysis of materials. In the contribution some methods based on such low-energy accelerator are described. The methods as Proton Induced X-ray Emission (PIXE), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) and Nuclear Reaction Analysis (NRA) are successful in elemental composition determination or for depth profiling. Due to small depth range of ions in matter the methods are especially useful for analysis of surfaces. The techniques are nondestructive and multielemental and enable determination of nearly all elements of the periodic system, some of them with sensitivities below ppm.

Key words: low-energy accelerator, nuclear spectroscopic methods, material analysis

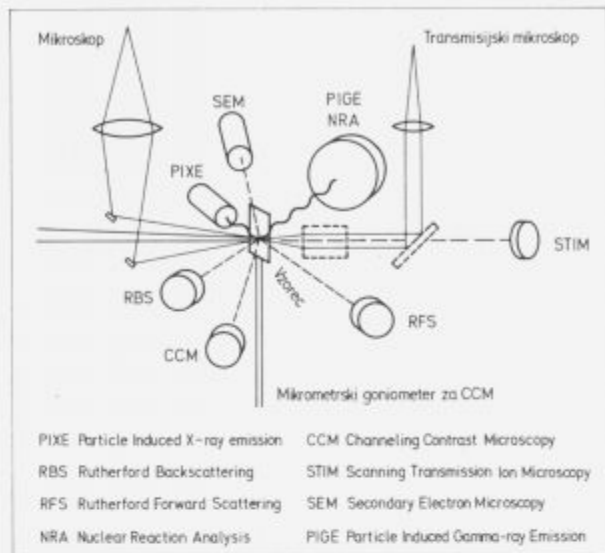
1. Uvod

Jedrske spektroskopske metode izhajajo iz sodelovanja pospešenih ionov s snovjo. Pri tem se vzbudijo različna sevanja, ki odražajo lastnosti snovi¹. To je še posebej pomembno pri analizah različnih materialov, kjer podatki o vsebnosti posameznih sestavin, nekaterih tudi s koncentracijami pod ppm, igrajo bistveno vlogo. V drugih primerih so odločilne globinske porazdelitve elementov, še posebej kadar naletimo na večplastne strukture. Pogosto pa je potrebno poznati mikrostrukturo materiala, kjer uporaba ionskega mikrocurka omogoča preiskave na dimenzijah manjših od μm . Izkaže se, da so v omenjenih primerih jedrske spektroskopske metode zelo uspešne in da pogosto dopolnjujejo konvencionalne pristope kot so presečna elektronska mikroskopija (XTEM), Augerjeva elektronska spektroskopija (AES) in druge. Mnogi laboratoriji za analize in modifikacije materialov so zato danes opremljeni z nizkoenergijskimi pospeševalniki, ki so bili do sedaj le orodje za raziskave v jedrski in atomski fiziki².

2. Jedrske spektroskopske metode

Nabitni delci pri prodiranju v vzorec sodelujejo s snovjo tako, da se sipajo na atomih snovi, jih odrivajo, predvsem pa izbijajo elektrone ali pa jih dvigajo v vzbuena stanja. Posledica so razna sevanja od svetlobe do rentgenskih žarkov. Izsevane žarkovje uporabimo za raziskave sestave in oblike snovi, ki jo želimo analizirati (**slika 1**). Pri metodi protonskega vzbujanja rentgenskih žarkov (PIXE) merimo rentgenske žarke, karakteristične za atome, ki sestavljajo snov. Analiza omogoča, da merimo koncentracije elementov z občutljivostjo pod 1 ppm. Seveda lahko določamo koncentracije še s precej večjo občutljivostjo, če vzorec pred meritvijo prekoncentriramo. Metoda PIXE omogoča hkratno meritev vrste kemijskih elementov od ogljika do urana. Pri meritvi se vzorec ne poškoduje, poleg tega pa jo lahko opravimo že v nekaj minutah. Prednost metode PIXE je tudi v tem, da omogoča analize majhnih količin snovi (celo do nekaj μg). Z razvojem protonske mikroprobe, ki omogoča elementne analize na dimenzijah manjših od $1\ \mu\text{m}^2$, pa je ta metoda dobila dodatne prednosti. Varianta metode PIXE, kjer rentgenske žarke spektrometriramo še s posebej veliko ločljivostjo, omogoča, da določamo elementno sestavo kompleksnih

¹ dr. Miloš BUDNAR, dipl. inž. fiz.,
Instit ut Jožef Stefan
Jamova 39, 61111 Ljubljana



Slika 1: Pospešeni ioni iz nizkoenergijskega pospeševalnika omogočajo vrsto jedrskih spektroskopij za preiskave materialov
 Figure 1: Accelerated ions from low-energy accelerator enable several nuclear spectroscopies for material studies

vzorcev in celo kemijska stanja elementov, ki tak vzorec sestavljajo.

Pogosto nas ne zanima samo elementna sestava, temveč tudi globinska porazdelitev elementov. Določamo jo z opazovanjem spektrov, ki pripadajo prožno sipanim projektilom na atomih vzorca. Če prožno sipanje merimo v smeri nazaj glede na vpadno smer, govorimo o metodi povratnega sipanja projektilov (RBS). Možna je tudi meritev v smeri naprej, ki tvori metodo naprej sipanih projektilov (RFS). Če detektiramo tudi iz vzorca odrinjene ione, imamo opravka s spektrometrijo prožno odrinjenih ionov (ERDA). Vse te metode so sicer manj občutljive kot PIXE (do 100 ppm), a kljub temu omogočajo, da z njimi določimo globinsko porazdelitev praktično vseh elementov periodnega sistema, vključno z vodikom. Bolj kot občutljivost je tu odločilen podatek, da globinske porazdelitve določamo z ločljivostjo okrog 10 nm v globino do nekaj 10 μm. To pomeni, da so omenjene metode zelo uporabne pri analizah površin.

Zanimiva modifikacija metode RBS temelji na usmerjanju projektilov v kanale med kristalnimi ravninami, to je kanalska kontrastna mikroskopija (CCM). Z njo je mogoče raziskovati nepravilnosti v kristalni strukturi materialov. Za elektronsko industrijo pa sta uporabni tudi mikroskopija transmitiranih ionov (STIM), pri kateri merimo ione, ki so prešli vzorec ter mikroskopija sekundarnih elektronov (SEM), kjer merimo izbite elektrone. Pri naštetih treh metodah seveda potrebujemo ionski mikročurek.

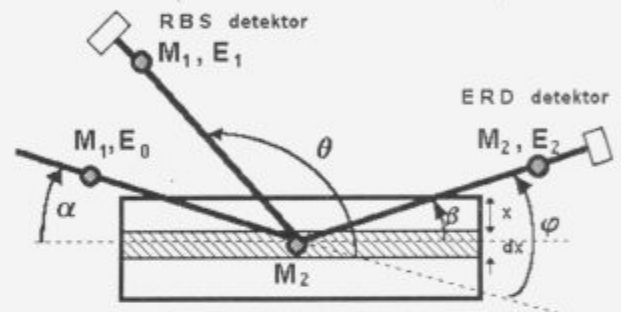
Sestavo snovi in plasti lahko določamo tudi z jedrskimi reakcijami. Merimo njihove razpadne produkte (NRA) ali pa izsevane žarke gama (PIGE). Ti dve metodi sta še posebej selektivni za določene lahke elemente, ki jih zato lahko merimo z veliko občutljivostjo.

Vsem omenjenim metodam je skupno, da slonijo na uporabi nizkoenergijskega pospeševalnika. Prednost je tudi v tem, da s pospešenimi ioni lahko opravimo več vrst meritev istočasno, saj detektorje namestimo na različnih legah okrog merjenega vzorca. Običajno je vzorec v posebni vakuumski merilni komori, saj v pospeševalniku projektili lahko potujejo le v vakuumu. Z določenimi prilagoditvami je možno curek projektilov speljati tudi iz pospeševalnika. Z njim analiziramo večje predmete, ki jih ne želimo poškodovati.

3. Poskusne meritve

Metodo RBS smo preizkusili na večplastnih vzorcih, ki se uporabljajo kot standardi pri študijah trdih prevlek¹. Kot projektele smo uporabljali He⁺ ione z energijo 1.3 MeV in tokovi nekaj nA iz Van de Graaffovega pospeševalnika. Projektili so se sipali na večplastnih vzorcih v vakuumski merilni komori (slika 2). Sipane projektele smo detektirali s polvodniškim števcem pod kotom 140° glede na vpadno smer. Kinematski faktor za prožni trk med projektilom in tarčnim jedrom (enačba 1) omogoča, da ločimo prispevke, ki pripadajo posameznim elementom v vzorcu.

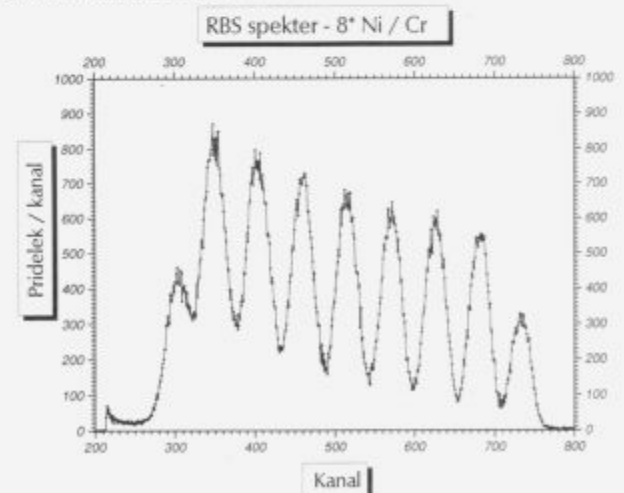
$$K_{RBS} = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (1)$$



Slika 2: Geometrijska rasporeditev pri meritvah z metodama RBS in ERDA
 Figure 2: Geometrical set-up at RBS and ERDA methods

Slika 3 prikazuje spekter sipanih projektilov na Ni/Cr vzorcu, sestavljenem iz osmih izmeničnih plasti Ni in Cr z debelinama po 30 nm. Ilustrativna je globinska ločljivost metode, ki je znašala okrog 10 nm. Ta je omogočala dobro reprodukcijo večplastne strukture in celo študij sprememb profilov s temperaturo. Izkazalo se je, da so rezultati z metodo RBS primerljivi s tistimi, ki jih nudi AES. Kljub vsemu pa je za popolnejšo analizo priporočljiva analiza z obema metodama hkrati, ker nudi komplementarne informacije.

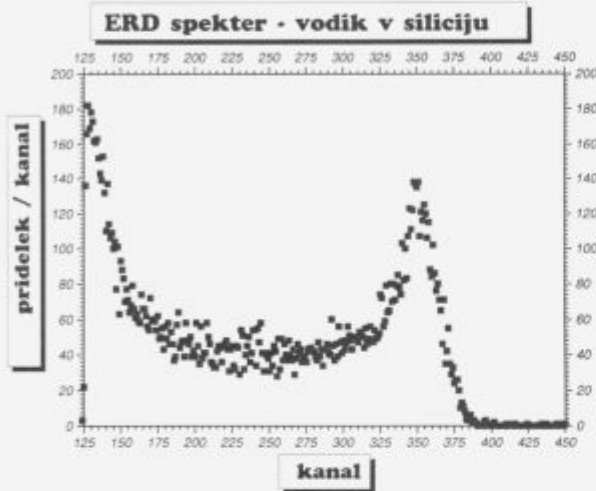
Lahkih elementov, kot je vodik, z metodo RBS ne moremo detektirati. Poleg analize s pomočjo jedrskih reakcij, ki pa zahteva težke projektele, je možna tudi spektrometrija prožno odrinjenih ionov (ERDA). Pri tej smo zopet uporabljali He⁺ projektele, tokrat z energijo 1.5 MeV. V vakuumski merilni komori



Slika 3: RBS spekter večplastne strukture Ni/Cr vzorca
 Figure 3: RBS spectrum of multi-layer Ni/Cr sample

smo s polvodniškim števcem detektirali iz vzorca odrinjene protone (slika 2). Kinematika prožnega trka (enačba 2) omogoča, da ločimo odrinjene protone od sipanih He projektilov. Pri meritvah smo delali v odbojni geometriji pri vpadnem kotu $\alpha=10^\circ$ in odbojnem kotu $\beta=10^\circ$ ($\varphi=20^\circ$) glede na površino tarče.

$$K_{ERDA} = \frac{4M_1M_2 \cos^2 \varphi}{(M_1 + M_2)^2} \quad (2)$$



Slika 4: Spekter odrinjenih protonov izmerjen z metodo ERDA na amorfnem Si, obdelanem v vodikovi plazmi

Figure 4: Recoiled proton spectrum measured by ERDA method on amorphous Si treated in hydrogen plasma

Meritve vsebnosti vodika smo opravili na vzorcih z znano stehiometrijo. Izmerjene koncentracije v plastiki in kaptonu se z znanimi utežnimi razmerji ujemajo na $\pm 10\%$. Tako umerjeno metodo smo uporabili za določitev koncentracije vodika v amorfnem Si, obdelanem z vodikovo plazmo. Na sliki 4 je prikazan spekter odrinjenih protonov iz Si vzorca. Vrh pripada vodikovi, ki je bil adsorbiran na Si površini in ustreza $35(1 \pm 0.1)\%$ vodikovi povprečni atomski koncentraciji v 30 nm debeli plasti. Pod površino se vodikova povprečna atomska koncentracija ustali pri $12(1 \pm 0.1)\%$.

4. Zaključek

Pri izbranih primerih smo nakazali nekatere možnosti, ki jih nudijo jedrske spektroskopske metode pri analizi materialov. Metode, ki temeljijo na prožnih trkih projektilov in tarčnih jeder so uporabne predvsem za določanje globinske porazdelitve elementov. Tiste, pri katerih se vzbudijo različna sevanja, pa služijo za določanje elementne sestave vzorcev. Z uporabo ionskega mikrocurka je možno tudi mikroskopiranje vzorca.

5. Literatura

- ¹ V. Valkovič and G. Moschini: Application of Charged-Particle Beams in Science and Technology, *Rivista del Nuovo Cimento*, 15, 1992, 3, 1-73
- ² V. Valkovič and W. Zyszkowski: Accelerators in Science and Industry - Focus on the Middle East & Europe, *IAEA Bulletin*, 36, 1994, 1, 24-29
- ³ P. Panjan, Ž. Šmit, A. Cvelbar, A. Batagelj, M. Budnar, P. Pelicon, B. Navinšek, G. Dražič, M. Remškar, A. Zalar in B. Praček, Spektroskopija tankih plasti z Rutherfordovim povratnim sipanjem (RBS), *Vakuumist*, 13, 1993, 3, 7-11

Korozija kromita v kromitno magnezitnih gradivih

The Chromite Corrosion in Magnesia-chrome Refractories

Mirtič B.¹, FNT Montanistika, Odsek za geologijo Univerze v Ljubljani

Kromitno magnezitna gradiva uporabljamo za oblaganje toplotno, mehansko in kemično najbolj obremenjenih delov peči, kjer pa gradivo tudi propada. Eden od vzrokov propadanja je korozija zrn kromita. Zaradi pomanjkljive zaščitne prevleke na kromitno magnezitni oblogi peči je le-ta izpostavljena previsoki delovni temperaturi, ki povzroči izparevanje kromovega oksida iz kromita. Raziskave korodiranih kromitno magnezitnih opek iz peči za žganje cementnega klinkerja so pokazale, da je infiltrirana kalcijevo silikatna talina iz cementnega klinkerja, ki je po porah prodrla v opeko, zapolnila pore in povzročila t.i. rekristalizacijo kromita.

Ključne besede: kromitno magnezitna gradiva, korozija kromita, cementna peč, izparevanje kromovega oksida

Magnesia-chrome refractories are used for covering the thermally, mechanically and chemically most loaded parts of kiln where lining damages are also present. One of the distinguished causes of damage is the chromite corrosion in the brick. As the consequence of the insufficient protective coating magnesia-chrome lining is overheated. Too high working temperatures cause evaporating of the chromium oxide from the chromite grains. Investigations made on corroded magnesia-chrome bricks from the burning zone of rotary cement kiln have shown that the melt full of calcium oxide and silica from the cement clinker has penetrated into the lining, filled the pores and caused the so called recrystallization of chromite.

Key words: magnesia-chrome refractories, chromite corrosion, cement kiln, evaporation of chromium oxide

1. Uvod

Kromitno magnezitna gradiva uporabljamo za oblaganje temperaturno, mehansko in kemično najbolj obremenjenih delov peči, saj se odlikujejo po izraziti ognjeodpornosti. Na njihovo obstojnost vpliva stopnja sintranja in vsebnost prevladujočih oksidov, periklaza in Cr_2O_3 v obliki kromita. Kromov oksid pri povišani temperaturi po porah izpareva iz kromita. Ognjeodpornost gradiva se slabša, zato naj bi bilo gradivo čim manj porozno. Prav tako je ugodno, če so kromitna zrna direktno vezana s kristali periklaza, ker ščitijo kromitno zmo pred neposrednim stikom z agresivno talino. Le-ta lahko po porah prodre v gradivo do kromita in ga korodira oz. topi. Višja je temperatura žganja gradiva, pogostejša je direktna vez med kromitnimi in periklaznimi zrnji. Možnosti propadanja kromitno magnezitnih gradiv smo sistematično že raziskali¹.

V prispevku smo opisali samo vzroka, ko je propadanje kromitno magnezitnega gradiva zaradi korozije kromitnih zrn povzročila:

- previsoka temperatura, zaradi katere je kromov oksid izparel iz kromitnih zrn,
- kalcijevo silikatna talina, ki je po porah prodrla do kromitnih zrn in jih korodirala.

2. Eksperimentalno delo

Za preiskave z elektronskim mikroanalizatorjem in optičnim mikroskopom v odsevni svetlobi smo uporabili kromitno magnezitno opeko, ki je bila nekaj mesecev vgrajena v cono sintranja cementne rotacijske peči. Ocenjena kvantitativna kemična in mineralna sestava (v mas.%) kromitno magnezitne opeke pred vgradnjo je bila:

MgO	70
Cr_2O_3	13
CaO	1
SiO_2	4
Fe_2O_3	7
Al_2O_3	5
gostota	2,9 g/cm ³
poroznost	20%
kromit	14
periklaz+magnezijev ferit	81
silikatni medprostor	5
pore	31

3. Rezultati in diskusija

3.1. Korozija kromita zaradi izparevanja kromovega oksida

Intenzivno izparevanje kromovega oksida iz kromitnih zrn v opeki je omogočila visoka poroznost opeke. Opeka je bila mor-

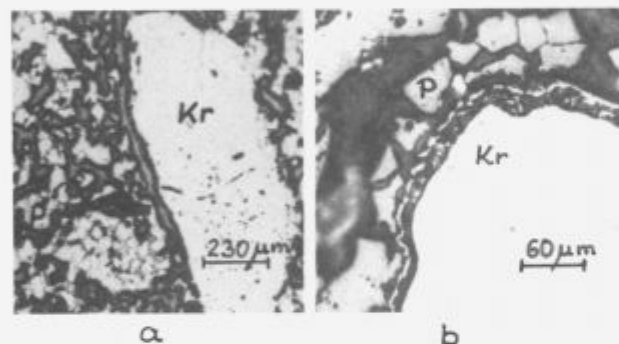
¹ dr. Breda MIRTČIČ, dipl. inž. geol.
Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo
Aškerčeva 12, 61000 Ljubljana

da v procesu izdelave slabo žgana, morda tudi slabo stisnjena, da drobnozrnat agregat periklaza ni tesno obdal kromitnih zrn in s tem omogočil med procesom žganja nastanek direktne vezi med periklazom in kromitom. Zato je okrog kromitnih zrn veliko praznega prostora. Med obratovanjem peči je bila opeka dalj časa izpostavljena previsoki temperaturi, zato je lahko krom intenzivno izpareval. Do pregrevanja pride, če na ognjeodporni oblogi peči ni zaščitnega nalepa.

Preiskava celotnega preseka opeke je pokazala, da izpareli krom ni kondenziral v obliki kromovih soli v hladnejših delih kromitno magnezitne opeke, pač pa je prehajal v atmosfero peči.

Edina učinkovita zaščita pred to vrsto korozije je direktna vez kromita - špinelna vez z zrn periklaza, zaradi česar okrog kromitnih zrn ni praznega prostora - por, po katerih lahko izpareva krom.

Slika 1 kaže, da je približno 10-15 μm debela plast kromitnega zrna korodirala. Začetno obliko kromita lahko vidimo zaradi skorje, ki je še ostala od prvotnega zrna. Korodirani del sedaj predstavlja pora. Centralni del kromitnega zrna je nespremenjen.



Slika 1: Kromitno zrnje v nerabljeni opeki (sl. a). Korodirano kromitno zrnje s kromitno skorjo, ki označuje prvotno obliko zrna (sl. b). Ods.v., Kr - kromit, P - periklaz

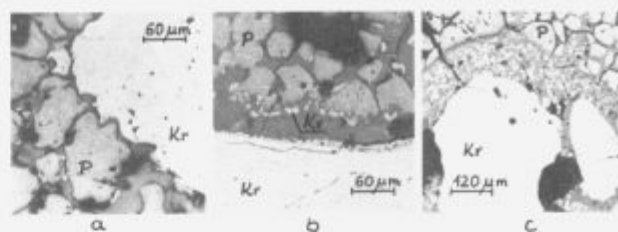
Figure 1: Chromite grain in new brick (fig. a). Corroded chromite grain with chromite core, which determines primary dimensions of grain (fig. b). Refl. light. Kr - chromite, P - periclase

3.2. Korozija kromita zaradi infiltracije kalcijevo silikatne taline v pore okrog kromitnih zrn

Izparevanje kroma iz kromitnih zrn lahko preprečuje tudi silikatna talina, ki zapolnjuje prostor med zrn periklaza in kromita in s tem zmanjšuje poroznost. Iz silikatne taline, ki sicer znižuje ognjeodpornost opeke, sta v našem primeru med ohlajanjem kristalila predvsem minerala monticellit in merwinit. Oba sta lahko nastala, ker je kalcij in silicij v obliki mineralov nečistoč v opeko vnašal magnezit, iz katerega med žganjem nastane periklaz. V tem primeru pa je silikatna talina z veliko kalcija po porah prodrla v kromitno magnezitno gradivo iz klinkerjevega nalepa, kar je tudi najverjetnejši in najpogostejši pojav. Pri ohlajanju so iz nje kristalili minerali merwinit, monticellit in celo belit.

Preiskave pa so pokazale, da silikatna talina ne predstavlja zaščite kromita pred korozijo. Krom iz kromita po porah sicer res ne izpareva v okolico, vendar kromit vseeno korodira. Površina kromitnih zrn se v silikatni talini namreč raztaplja in postane luknjčasta. Nato se kromit ponovno izloča in kristali v silikatni talini v okolici primarnega zrna (reakcijski obroč) v obliki manjših oktaedrov (slika 2a, 2b, 2c). Trojer² ta pojav imenuje rekristalizacija kromita v silikatni talini. Na sliki 2b vidimo,

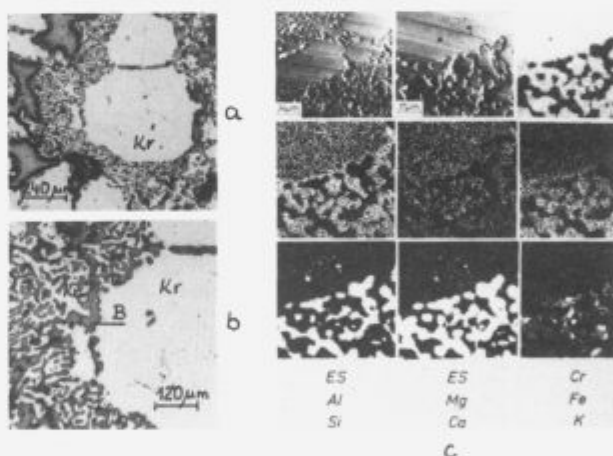
ko je segalo prvotno kromitno zrnje. Na tistem mestu, kjer se je kromitno zrnje dotikalo zrn periklaza, so le-ta ksenomorfna. To vrsto korozije smo simulirali v laboratoriju.



Slika 2a, b, c: Kalcijevo silikatna talina je topila površino kromitnega zrna in ga korodirala. Kromit se je ponovno izločil v t.i. reakcijskem obroču. Ods.v., Kr - kromit, P - periklaz

Figure 2a, b, c: Calcium oxide - silica melt has corroded a chromite grain surface. Chromite has crystallized again in reaction region. Refl. light. Kr - chromite, P - periclase

Odtapljanje kromita v silikatni talini lahko poteka bolj počasi, kar smo dokazali tudi v vzorcih opeke, ki je bila vzidana v cementni peči. Na slikah 3a, 3b in 3c vidimo, da je zunanja površina kromitnega zrna črvičasto izjedena. Izpraznjeni prostor je zalila silikatna talina, iz katere je kristalil belit. Preiskava z elektronsko mikroanalizo je pokazala, da se je dejansko najprej odtapljala krom. Korodirana plast je debela preko 100 μm .



Slika 3: Črvičasto izjedena površina kromitnih zrn. 3a in 3b ods.v., 3c EMA, Kr - kromit, B - belit

Figure 3: Corroded surface of chromite grain. Fig. 3a and 3b refl. light, fig. 3c EMA, Kr - chromite, B - belite

4. Zaključki

Posledice opisanih načinov korozije kromita v kromitno magnezitnem gradivu lahko strnemo v naslednjih točkah:

- v prvem primeru se poveča poroznost opeke, kromitna zrna nimajo več povezave z ostalimi minerali v opeki. Trdnost oz. mehanska odpornost opeke se zato zmanjša,

- v drugem primeru se poroznost opeke sicer zmanjša, ker je pore zalila silikatna talina. Le ta ima nizko ognjeodpornost, in zato zniža ognjeodpornost tudi vsej opeki. Hkrati pa zaradi zmanjšane poroznosti opeke pri večjih temperaturnih spremem-

bah (občasna ohlajanja in ponovna ogrevanja opeke zaradi zastojev v proizvodnem procesu) povzroča krčenje in širjenje opeke, ki ga gosta zataljena masa opeke ne more kompenzirati. Zato na prehodu med poroznim in gostim delom opeke nastane razpoka, ki zmanjša mehansko odpornost opeke. Opeka, v katero je infiltrirala silikatna talina, se zato odlušči skupaj z nalepom.

5. Literatura

- ¹ B. Mirtič, Propadanje ognjevzdržnih gradiv v rotacijski peči za proizvodnjo cementnega klinkerja. Magistrska naloga, Ljubljana, 1986, 146 str.
- ² F. Trojer, Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1963, 428 str.

**Polimeri
Polymers**

Psevdoživa polimerizacija akrilnih monomerov s PVC-ksantatnim makroinicijatorjem

Pseudoliving Polymerization of Acrylic Monomers with PVC-Xanthate Macroinitiator

Huškić M.¹, Kemijski inštitut, Ljubljana
A. Šebenik², Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Iz PVC in kalijevega n-propil ksantata smo sintetizirali makroinicijatorje z različnim deležem vezanega ksantata. Z UV svetlobo smo pri različnih temperaturah in razmerjih reaktantov cepili na makroinicijator metil akrilat (MA), metil metakrilat (MMA) in etil akrilat (EA). Reakcija poteka hitreje z MA in EA, predvsem kot kopolimerizacija in homopolimerizacija. Dobljene produkte smo ekstrahirali z etanolom ter določili delež homopolimera, ki je najmanjši pri cepljenju z MMA. Makroinicijator, kopolimere in homopolimer smo opredelili z UV in NMR spektroskopijo.

Ključne besede: kopolimerizacija, metil metakrilat, metil akrilat, etil akrilat, ksantat, PVC, UV

The PVC-n-propyl xanthate macroinitiators with various amount of xanthate groups were synthesised. The grafting of the initiators with methylacrylate (MA), methyl methacrylate (MMA) and ethylacrylate (EA) was carried out at different temperatures and weight ratios between monomers and initiators. Reaction with EA and MA is faster than with MMA and involves copolymerization and homopolymerization. The products were extracted with ethanol to determine the part of homopolymer which is the lowest in PMMA grafting. Macroinitiators, copolymers and homopolymers were analysed by UV, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy.

Key words: graft copolymerization, methyl methacrylate, methylacrylate, ethylacrylate, xanthate, PVC, UV

1. Uvod

Z razvojem tehnologij in novih izdelkov se pojavljajo vedno nove zahteve po materialih s specifičnimi kombinacijami fizikalnih in kemijskih lastnosti. Ker polimerov, ki bi ustrezali vsem zahtevam, vedno ni možno dobiti, željene lastnosti dosežemo z njihovo kombinacijo ali modifikacijo. To lahko naredimo fizikalno z mešanjem raznih polimerov, ali kemijsko s sintezo cepljenih ali blok kopolimerov. Kopolimerizacije lahko potekajo po radikalskem ali ionskem mehanizmu. Z ionsko kopolimerizacijo lahko pripravimo zelo čiste kopolimere z definirano strukturo, vendar je delo izredno zahtevno. Radikalne kopolimerizacije so enostavnejše, vendar poteka tudi nezaželjena homopolimerizacija. Najnovejše raziskave potekajo na področju živih ali psevdoživih radikalskih kopolimerizacij. Pri tem na polimer vežemo aktivno skupino, ki se pod vplivom UV svetlobe odcepi; na polimerni verigi nastane radikal, ki začne polimerizacijo, medtem ko radikal na aktivni skupini ne reagira z monomerom, pač pa le z radikalom na rastoči verigi. S tem zaključí rast verige, istočasno pa omogoča ponovno iniciacijo z istim ali drugim monomerom. Kot inicijatorji se pogosto uporabljajo žveplove spojine kot so: dialkil ditiokarbamati, alifatski in aromatski disulfidi itd¹⁻⁵. Te skupine se lahko nahajajo na kon-

ceh polimerne verige kot ostanek inicijatorja pri sintezi homopolimera ali pa jih vežemo na že obstoječi polimer^{6*}.

Dosedanje raziskave kažejo, da je tudi radikal na aktivni skupini sposoben sprožiti polimerizacijo, kar povzroči nastanek neželenega homopolimera.

2. Eksperimentalni del

2.1. Materiali:

PVC, Wacker C 65 V, tetrahidrofuran (THF), Carlo Erba, metil metakrilat (MMA), Merck, etilakrilat (EA), Merck, metilakrilat (MA), Fluka.

2.2. Sinteza PVC-nPX makroinicijatorja:

20% raztopino PVC v tetrahidrofuranu (THF) smo zmešali z raztopino kalijevega n-propil ksantata v zmesi THF/acetona (razmerje 1:1). Reakcija je potekala pri 40°C. S spreminjanjem količine ksantata in časa reakcije smo dobili makroinicijatorje z različnim številom aktivnih mest. Dobljene makroinicijatorje smo izoborili z destilirano vodo ter jih trikrat čistili s ponovnim raztapljanjem v THF in izobaranjem z vodo.

2.3. Kopolimerizacija PVC-nPX z akrilati:

V kvarčno bučko smo zatehtali 1g makroinicijatorja in ga raztopili v 10 g THF. Dodali smo monomer, da smo dobili razmer-

¹ mag. kem. tehn. Miroslav HUŠKIĆ
Kemijski inštitut
Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

je makroiniciator: monomer 1:1, 1:3 ali 1:5. Raztopino smo ohladili na -15°C , prepihali z dušikom in obsevali z UV svetlobo valovnih dolžin 254 in 366 nm, pri temperaturi 20°C in 40°C . Reakcijo smo prekinili s prekinitvijo obsevanja ter nato z izobarjanjem v metanolu. Po sušenju smo z tehtanjem določili količino vezanega monomera.

2.4. Analize:

Določevanje vezanega ksantata na PVC z UV spektroskopijo:

Makroiniciatorje smo raztopili v čistem THF (0,5 mg/g) in jim merili UV spektre. Signal vezane ksantatne skupine je pri 280 nm. Za kvantitativno določitev smo uporabili umeritveno krivuljo s-metil-o-etil ksantata, $\epsilon=11300\text{ Lmol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $\lambda=278\text{ nm}$.

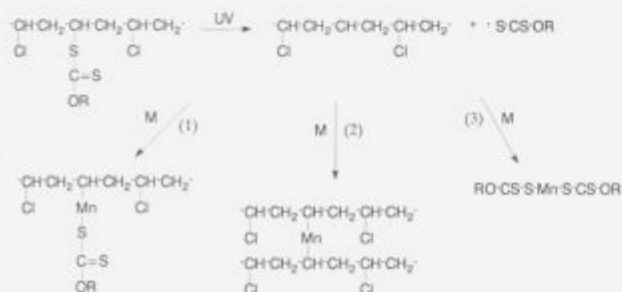
Določevanje deleža homopolimera:

Po končanem cepljenju MMA na makroiniciator smo dobili produkt, ki je bil zmes homopolimera PMMA in kopolimera PVC-MMA. Običajno je v produktu več kopolimera tako, da je v alkoholu topen homopolimer porazdeljen v matrici netopnega kopolimera. Ker je zato del homopolimera za ekstrakcijo nedostopen, smo uporabili metodo selektivnega izobarjanja. 0,8 g produkta smo raztopili v 13 g THF, segreti do vrelišča in po kapljicah dodali 40 g vročega destiliranega 96% etanola. Pri tem se izobori PVC, medtem ko PMMA ostane v raztopini in se izobori šele med ohlajanjem. Z rofaparjem smo odstranili topila in posušen produkt 48 ur ekstrahirali v Sokletovem aparatu z etanolom da odstranimo ves homopolimer.

Kopolimeri metil akrilata (MA) in etil akrilata (EA) niso primerni za selektivno izobarjanje, zato smo jih le ekstrahirali.

3. Rezultati in diskusija

Pri obsevanju raztopine makroiniciatorja in monomera z UV svetlobo poteka več reakcij. V prvi stopnji poteka cepitev C-S vezi med verigo PVC in ksantatno skupino, pri čemer nastane dva radikala. Radikala lahko reagirata z monomerom po psevdoživem mehanizmu z vrivanjem monomera med PVC in ksantatno skupino ali pa povzročita običajno radikalno polimerizacijo, pri čemer nastane makroradikala PVC-M• in •M-nPX. Z različnimi sklopitvami teh makroradikalov nastanejo tri vrste makromolekul. (Slika 1) Pri sklopitvi obeh makroradikalov nastane cepljeni kopolimer, ki ima na koncu še vedno aktivno ksantatno skupino. S sklopitvijo dveh PVC-M• radikalov se poveže ta dve PVC verigi v zamrežen produkt. Nastali kopolimer ni sposoben nadaljnje polimerizacije. S sklopitvijo dveh •M-nPX makroradikalov nastane homopolimer, ki ima na obeh koncih verige aktivno ksantatno skupino in je zato sposoben nadaljnje rasti.



Slika 1: Mehanizem cepljenja akrilatih monomerov na PVC-nPX makroiniciator.
Figure 1: Mechanism of the grafting of acrylic monomers on PVC-nPX macroinitiator

Poleg teh reakcij pa poteka tudi homopolimerizacija kot posledica vzbujanja monomernih molekul z UV svetlobo. Ta reakcija je izrazita pri MA in EA, manj pa pri MMA.

Z variranjem količine ksantata in časa reakcije smo pripravili tri makroiniciatorje z različno količino vezanega ksantata. Tabela 1 prikazuje rezultate kopolimerizacije makroiniciatorjev z MMA pri temperaturi 20°C in 40°C ter času reakcije 5 ur. Reakcija poteka hitreje pri 366 nm in pri višji temperaturi, v nasprotju s pričakovanji pa ni bistveno odvisna od količine vezanega ksantata. Z zvišanjem deleža ksantatnih skupin od 0,54% na 0,86% se prirastki povečajo nato pa ostanejo približno enaki.

Tabela 1: Odvisnost prirastka reakcije PVC-nPX in MMA v odvisnosti od valovne dolžine, temperature in razmerja makroiniciator/monomer.

Table 1: Dependence of the yield of reaction between PVC-nPX and MMA on a wavelength, temperature and macroinitiator/monomer ratio.

čas=5 ur	razmerje PVC/mon	prirastek (%)		prirastek (%)	
		$\lambda=254\text{ nm}$	$\lambda=366\text{ nm}$	$\lambda=254\text{ nm}$	$\lambda=366\text{ nm}$
		T=20°C	T=40°C	T=20°C	T=40°C
PVC-0,54X	1:1	2,5	12,3	4,1	17,3
	1:3	20,3	40,5	24,7	60,9
	1:5	28,4	65,5	48,4	96,5
PVC-0,86X	1:1	7,5	12,5	10,3	20,4
	1:3	22,1	51,3	34,3	62,7
	1:5	37,1	65,9	55,7	101,5
PVC-1,30X	1:1	8,1	15,4	8,5	19,6
	1:3	19,4	53,6	36,9	66,7
	1:5	34,4	83,0	57,0	107,3

Reakcije z MA in EA so veliko hitrejše, zato smo jih izvajali le pri 20°C . Rezultati so prikazani v tabeli 2. Hitrost reakcije pri cepljenju EA in MA se z večanjem deleža ksantatnih skupin le malo poveča.

Tabela 2: Odvisnost prirastka reakcije med PVC-nPX makroiniciatorjem in EA oziroma MA od razmerja makroiniciator/monomer, pri temperaturi 20°C in času reakcije 5 ur.

Table 2: Dependence of the yield of reaction between PVC-nPX and EA and MA on a wavelength and macroinitiator/monomer ratio. Temperature is 20°C , time of reaction is 5 hours.

T=20°C	razmerje PVC/mon	Prirastek (EA) (%)	Prirastek (EA) (%)	Prirastek (MA) (%)	Prirastek (MA) (%)
čas=5 ur		$\lambda=254\text{ nm}$	$\lambda=366\text{ nm}$	$\lambda=254\text{ nm}$	$\lambda=366\text{ nm}$
PVC-0,54X	1:1	28,7	38,3	26,8	36,8
	1:3	120,4	187,3	124,8	178,8
	1:5	214,5	343,1	232,0	361,1
PVC-1,3X	1:1	32,6	41,0	36,1	59,0
	1:3	131,2	193,5	159,1	188,4
	1:5	230,7	366,1	278,8	377,8

Ker je namen dela pridobiti kopolimer PVC-akrilat, je potrebno določiti v kolikšni meri poteka homopolimerizacija kot stranska reakcija. To smo določili z ekstrakcijo v Soxhlet aparatu z 96% etanolom. Rezultati kažejo, da pri reakciji z EA in MA v glavnem poteka le homopolimerizacija. Razmerje kopolimer/homopolimer je približno 0,1. Višje vrednosti so običajno pri produktih z manjšim deležem akrilata. Razlog je v tem, da se pri takih produktih večji del akrilata nahaja v matrici PVC, ki je zato nedostopen za ekstrakcijo. Pri produktih z visokim deležem akrilata je PVC porazdeljen v matrici akrilata

in je zato ekstrakcija bolj popolna. Vpliv valovne dolžine na delež kopolimera ni opazen.

Produkti PVC-MMA vsebujejo bistveno večji delež kopolimera. Razmerje kopolimer/homopolimer pa je odvisno od valovne dolžine. Pri valovni dolžini 254 nm je razmerje približno 0,2-0,4, pri 366 nm pa 0,7-1,0.

Rezultati ekstrakcij za makroinicijator z 0,54 mol.% so prikazani v tabeli 3.

Tabela 3: Razmerje med kopolimerom in homopolimerom v odvisnosti od valovne dolžine in razmerja makroinicijator : monomer za PVC-0,54nPX, pri temperaturi 20°C.

Table 3: Copolymer/homopolymer ratio in dependence on a wavelength and macroinitiator/monomer ratio for PVC-0,54X at 20°C

PVC-0,54X	Razmerje kopolimer : homopolimer		
	MMA	MA	EA
366 nm 1:1	/	0,25	0,24
366 nm 1:3	0,88	0,10	0,15
366 nm 1:5	0,77	0,11	0,10
254 nm 1:1	/	0,29	0,30
254 nm 1:3	0,25	0,08	0,09
254 nm 1:5	0,35	0,08	0,08

4. Zaključek

Potek cepljenja akrilatov na ksantirani PVC z UV svetlobo je odvisen od valovne dolžine UV svetlobe, temperature in uporabljenega monomera. Z večanjem deleža ksantatnih skupin,

vezanih na PVC, se hitrost reakcije najprej povečuje. Nadaljnje povečanje ksantatnih skupin pa nima večjega vpliva na hitrost kopolimerizacije. Poleg kopolimerizacije poteka tudi homopolimerizacija, katere delež je pri polimerizaciji MMA odvisen od valovne dolžine svetlobe. Delež homopolimera je večji pri krajši valovni dolžini. Pri kopolimerizaciji z MA in EA je homopolimerizacija prevladujoča reakcija ne glede na valovno dolžino.

5. Literatura

- Y. Yagci, W. Schnabel: Light induced synthesis of block and graft copolymers, *Prog. Polym. Sci.*, 15, 1990, 551.
- A. Ajayaghosh, S. Das: Photografting of acrylic monomers on polystyrene support, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 1992, 1617.
- T. Otsu, T. Ogawa, T. Yamamoto, Solid-phase block copolymer synthesis by the iniferter technique, *Macromolecules*, 19, 1986, 2087.
- M. Niwa, N. Higashi, M. Shimizu, T. Matsumoto, Molecular design of block and graft copolymers by vinyl-substituted xanthates, *Makromol.Chem.*, 189, 1988, 187.
- C. Van Kerckhoven, H. Van den Broeck, G. Smets, J. Huybrechts Dithiocarbamate telechelic polymers: Synthesis and block copolymerization, *Makromol.Chem.* 192, 1991, 101.
- S. Marian, G. Levin, Modification of PVC in solution or suspension by nucleophilic substitution, *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 1981, 3295.
- G. Martnez, C. Mijangos, P. Terroba, J. Millan, Stereoselective substitution on PVC using phase transfer catalysts, 26, 1988, 1629.
- M. Takeishi, Y. Naito, M. Okawara, Surfactant effects on heterogeneous polymer reaction: Nucleophilic substitution of PVC in water, *Angew. Makromol.Chem.* 28, 1973, 111.
- A. Ajayaghosh, S. Das, Photografting of Acrylic monomers on polystyrene support, *J. Appl. Polym. Sci.* 45, 1992, 1617.

Morfologija prepletenih polimernih mrež v odvisnosti od vgrajenih ionskih skupin

The Dependence of the Morphology of Interpenetrating Polymer Networks on the Ionic Groups Incorporated in the Polymer Backbone

Anžlovar A.¹, I. Anžur, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Na osnovi anionskih poliuretanskih in kationskih akrilnih predpolimerov z različnimi deleži vgrajenih ionskih skupin smo sintetizirali prepletene polimerne mreže, katerih morfologijo smo določali z diferenčno dinamično kalorimetrijo.

Ključne besede: ionske prepletene polimerne mreže, morfologija, diferenčna dinamična kalorimetrija

Interpenetrating polymer networks were synthesised from anionic polyurethane and cationic acrylic prepolymers with different amounts of incorporated ionic groups. Their morphology was determined by differential scanning calorimetry.

Key words: ionic interpenetrating polymer networks, morphology, differential scanning calorimetry

1. Uvod

Prepletene polimerne mreže (IPN) so kombinacije oziroma zmesi dveh ali več vrst zamreženih polimerov^{1,2}. Namen prepletene polimerizacije je dobiti zmesi, pri katerih ločevanje faz ni tako izrazito kot pri zmesih polimerov, pripravljenih z mehanskim mešanjem.

Največji problem pri njihovi pripravi je termodinamična nekompatibilnost oziroma nemešljivost polimerov, ki jih mešamo. Mešljivost velikih molekul je zagotovljena le, če je ΔH negativen. Ta pogoj je izpolnjen v primeru, če so v sistemu prisotne dodatne interakcije, to pa so lahko tudi interakcije med nasprotno nabitimi ioni³.

Ena najpomembnejših karakteristik mešanic in prepletenih polimernih mrež je njihova morfologija, od katere so odvisne tudi ostale lastnosti. Povezana je s fizikalnimi lastnostmi kot sta modul in temperatura steklastega prehoda, ki zato omogočata njeno proučevanje⁴. Za študij morfologije pa se veliko uporablja tudi elektronska mikroskopija⁵.

Namen našega dela je bil raziskati morfologijo laboratorijsko pripravljenih ionskih prepletenih polimernih mrež na podlagi sprememb temperature steklastega prehoda.

2. Eksperimentalno delo

Materiali:

Poliuretanski (PU) predpolimer (sestava: izoforondiizocianat-IPDI, politetrametilen oksid-PTMO ($M_w = 2000$), butan-

diol-BD in dimetilolpropionska kislina-DMPK) smo sintetizirali po standardnem postopku⁶, akrilni predpolimer (sestava: metil metakrilat-MMA, N,N-dimetilaminoetil metakrilat-DMAEM, hidroksietil metakrilat-HEM) pa v raztopini po mehanizmu radikalske verižne polimerizacije. Spreminjali smo delež vgrajene DMPK v PU predpolimeru in delež DMAEM v akrilnem predpolimeru. Določili smo jim povprečna molskih mas in suho snov.

Zamreževalo: 1,3,5-izocianatoheksametilen diizocianat-Desmodur-DA (DDA), Bayer, tehnični.

Postopki:

V zaprti stekleno posodo, preprihavano s sušenim dušikom, smo zatehtali obe komponenti v molskem razmerju ionskih skupin 1:1, mešali smo dve minuti in pustili stati preko noči. Nato smo k zmesi zatehtali zamreževalo (preračunano kot 100% presežek), mešali 1,5 min in nato z nožem za nanašanje filmov z režo 250 mm potegnili film na silikonizirano folijo, segreto na 60°C. Po 15 minutah smo film prenesli v sušilnik, sušen z molekulskimi siti, ga najprej dve uri sušili pri 60°C in nato šestnajst ur zamreževali pri 85°C. Zamreženje NCO skupin smo spremljali z infrardečo spektroskopijo (IR).

Določanje morfologije

Temperaturo steklastega prehoda posameznih komponent in IPN smo določali z metodo diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC). DSC krivulje smo posneli na aparatu Perkin-Elmer DSC-7 v temperaturnem območju od -120°C do 0°C in od 25°C do 130°C s hitrostjo 20°C/min. Iz krivulj smo izračunali temperature steklastega prehoda (T_g) in spremembe specifičnih toplot (ΔC_p). Primerjali smo T_g posameznih komponent in T_g prepletenih polimernih mrež.

¹ mag. Alojz ANŽLOVAR, dipl. ing. kem. tehn.
Kemijski inštitut
Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

Za računanje sestav zmesi smo uporabili preurejeno Couchmanovo⁷ enačbo (1):

$$\omega_1^* = \frac{\Delta c_{p2} (\ln T_{g2} - \ln T_g^*)}{\Delta c_{p1} (\ln T_g^* - \ln T_{g1}) + \Delta c_{p2} (\ln T_{g2} - \ln T_g^*)} \quad (1)$$

$$\omega_2^* = 1 - \omega_1^*$$

in preurejeno Foxovo⁸ enačbo (2):

$$\omega_1^* = \frac{T_{g1} (T_{g2} - T_g^*)}{T_g^* (T_{g2} - T_{g1})} \quad \omega_2^* = 1 - \omega_1^* \quad (2)$$

ω_1^* in ω_2^* sta masna deleža, T_{g1} in T_{g2} sta temperaturi steklastega prehoda, Δc_{p1} in Δc_{p2} pa spremembi toplotnih kapacitet polimernih komponent 1 in 2, T_g^* pa je temperatura steklastega prehoda zmesi ali IPN.

3. Rezultati

Glede na sestavo smo pričakovali, da se T_g akrilnih predpolimerov ne bodo bistveno razlikovali od T_g polimetilmetakrilata ($T_g=105^\circ\text{C}$), T_g PU predpolimerov pa ne od T_g politetra-metilen oksida ($T_g=-84^\circ\text{C}$), ki v PU tvori mehke segmente. T_g smo zato določali v dveh temperaturnih območjih od -120 do 0°C in od 25 do 130°C . Rezultati so v tabeli 1.

Tabela 1: T_g poliuretanske in akrilne komponente pred in po mešanju in zamreževanju

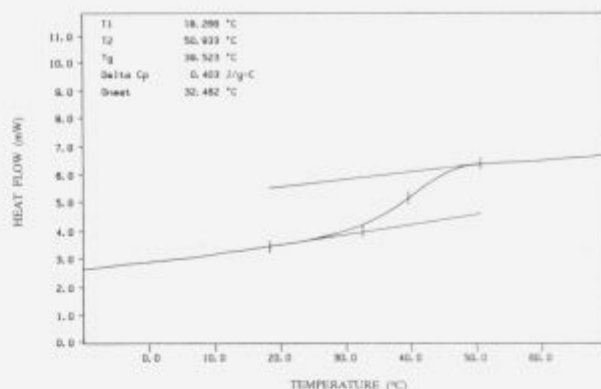
Table 1: Glass transition temperatures of polyurethane and acrylic components before and after the mixing and crosslinking

Koncentr. ionskih skupin mmol/g	T_g uretan. komp. pred mešanje $^\circ\text{C}$	T_g uretan. komponente v IPN $^\circ\text{C}$	ΔT_g $^\circ\text{C}$	T_g akrilne komp. pred mešanjem $^\circ\text{C}$	T_g akrilne komponente v IPN $^\circ\text{C}$	ΔT_g $^\circ\text{C}$
0,00	-75	-72	3	94	96	2
0,05	-76	-77	-1	94	96	2
0,15	-76	-76	0	94	90	-4
0,25	-75	-81	-6	95	78	-17
0,35	-78	-80	-2	93	80	-13
0,45	-75	-81	-6	93	81	-12

Primerjava rezultatov merjenja T_g mehkih segmentov poliuretanske komponente pred in po mešanju ne kaže bistvenih razlik, kajti napaka pri določanju T_g mehkih segmentov v IPN (po mešanju) je $\pm 5^\circ\text{C}$ zaradi slabo izraženih steklastih prehodov.

Primerjava izmerjenih T_g akrilne komponente pred in po mešanju pa kaže opazno znižanje pri vzorcih z večjimi količinami vgrajenih ionskih skupin. Ker se T_g mehkih segmentov poliuretana malo spreminjajo, sklepamo, da se akrilna komponenta meša s trdimi segmenti poliuretanske komponente. Trdi segmenti vsebujejo karboksilne skupine dimetilolpropionske kisline, ki zaradi interakcij s terciarnimi amskimi skupinami akrilne komponente omogočajo mešanje.

Da bi to potrdili, smo sintetizirali vzorec poliuretana brez mehkih segmentov in mu določili T_g (40°C) in Δc_p ($0,409 \text{ J/g}^\circ\text{C}$) (Slika 1). Določili smo tudi Δc_p akrilnih komponent. Izmerjene



Slika 1: DSC krivulja in T_g trdih segmentov poliuretana
Figure 1: DSC curve and glass transition temperature of polyurethane hard segments

vrednosti smo uporabili za izračunavanje sestav zmesi poliuretanskih trdih segmentov in akrilne komponente. Računali smo jih po enačbi (1) in (2). Rezultati so v tabeli 2.

Deleži uretanske komponente, ki smo jih izračunali po enačbi (1), so nižji od tistih izračunanih po enačbi (2), ker pri slednji niso upoštevane razlike v spremembi toplotne kapacitete (Δc_p trdih segmentov v poliuretanu je namreč enkrat večja kot Δc_p akrilne komponente).

Tabela 2: Izračunane sestave zmesi trdih segmentov poliuretana in akrilne komponente za različne koncentracije vgrajenih ionskih skupin (sestava v primeru popolnega mešanja: akrilna komponenta - 0,67, trdi uretanski segmenti - 0,34)

Table 2: Calculated compositions of mixtures of polyurethane hard segments and acrylic component for various concentrations of ionic groups (composition in the case of ideal mixing: acrylic component - 0,67, polyurethane hard segments - 0,34)

Koncentracija ionskih skup. mmol/g	delež ^a akrilne komponente	delež ^b trdih segmentov poliuretana	delež ^a akrilne komponente	delež ^b trdih segmentov poliuretana
0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
0,05	1,00	0,00	1,00	0,00
0,15	0,92	0,08	0,95	0,05
0,25	0,74	0,28	0,81	0,19
0,35	0,78	0,22	0,86	0,14
0,45	0,80	0,20	0,87	0,13

- a: deleži, izračunani po enačbi 2 v teoretičnem delu
- b: deleži, izračunani po enačbi 1 v teoretičnem delu

Na osnovi izmerjenih T_g in izračunanih sestav zmesi poliuretanske in akrilne komponente sklepamo, da v prepletenih polimernih mrežah na osnovi kationskih akrilnih kopolimerov in anionskih poliuretanov s koncentracijo ionskih skupin nad $0,25 \text{ mmol/g}$ poteče delno mešanje. Kljub delni mešljivosti še vedno obstajata dve fazi, prvo tvorijo mehki segmenti uretanske komponente, druga faza pa je zmes trdih segmentov uretanske komponente in akrilne komponente. Ločevanje faz je posledica dejstva, da mehki segmenti poliuretana ne vsebujejo ionskih skupin, ki omogočajo mešanje, in so tudi manj polarni od trdih segmentov.

Ugotovitve se ujemajo z rezultati, ki so jih dobili Eisenberg in sodelavci⁹. Pri določanju T_g polimernih mešanic kationskih

poliuretanov in anionskih stirenskih polimerov so namreč vedno opazili dva T_g , če so v poliuretan vgradili mehke segmente (PTMO) s povprečno molsko maso 2000. Pri poliuretanih s krajšimi mehkiimi segmenti je porazdelitev ionskih skupin v poliuretanski verigi bolj enakomerna, kar v nekaterih primerih omogoča tudi mešanje mehke faze.

4. Ugotovitve

Na osnovi izmerjenih temperatur steklastega prehoda prepletenih polimernih mrež sklepamo, da vgrajene ionske skupine izboljšajo mešljivost polimernih komponent.

Kljub izboljšani mešljivosti zaradi vgrajenih ionskih skupin pa izmerjene temperature steklastega prehoda mehkih segmentov poliuretanske komponente kažejo, da sta pri vseh vzorcih prisotni dve fazi. Eno fazo tvorijo mehki segmenti poliuretanske komponente, druga pa je zmes akrilne in trdih segmentov uretanske komponente. Deleži akrilne komponente in trdih segmentov PU, izračunani na osnovi Couchmanove in Foxove enačbe, kažejo pri vzorcih z visoko vsebnostjo ionskih skupin dokaj intenzivno mešanje.

5. Zahvala

Delo je del projekta Polimeri in polimerne mreže v usnjarstvu, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

6. Literatura

- ¹ H. L. Frisch, D. Klemper, K. C. Frisch, *Polym. Lett.*, 7, 1969, 775
- ² L. H. Sperling, D. W. Friedman, *J. Polym. Sci., A-2* 7, 1969, 425
- ³ D. Fox, R. Allen, Compatibility v knjigi: H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science*, John Wiley & Sons, 3, 1985, 766
- ⁴ D. Klemper, L. Berkowski, Interpenetrating Polymer Networks v knjigi: H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 8, 1985, 297
- ⁵ D. A. Thomas, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 60, 1974, 198
- ⁶ R. E. Tirpak, P. H. Markusch, *J. Coat. Technol.*, 58, 1986, 49
- ⁷ Z. Roslanec, *Polymer*, 34, 1993, 359
- ⁸ D. Fox, R. Allen, Compatibility v knjigi: H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 3, 1985, 768
- ⁹ R. Murali, A. Eisenberg, Glass Transition Temperatures in Styrene Ionomers and their Blends, v knjigi: M. Pineri, A. Eisenberg *Structure and Properties of Ionomers*, D. Reidel Publishing Company, 1987, 316

Optimiranje pogojev za imobilizacijo tripsina na površino membrane iz celuloznega acetata

Optimization of Terms for the Immobilization of Trypsin on the Surface of Cellulosic Acetate Membrane

Bezjak A.¹, Č. Stropnik, Tehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru

V prispevku opisana metoda imobilizacije tripsina temelji na nastanku kovalentne vezi med tripsinom in celulozno acetatno membrano, ki je površinsko aktivirana. Podrobno je raziskana aktivacija membrane s triklorotriazinom, ki je odločilna za uspešnost imobilizacije.

Ključne besede: aktivacija, imobilizacija, tripsin, aktivnost

In the paper described method of trypsin immobilization is based on the formation of the covalent bond between the trypsin and the cellulosic acetate membrane which is activated on the surface. The activation of the membrane with trichlorotriazine which is decisive for efficiency of the immobilization has been investigated in details.

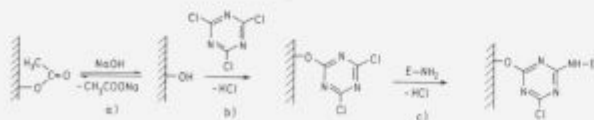
Key words: activation, immobilization, trypsin, activity

1. Uvod

Kovalentna imobilizacija encimov na trdne nosilce^{1,2} je eksperimentalno ena izmed zahtevnejših imobilizacijskih metod, saj poteka v več stopnjah. Nosilec moramo za vezavo encima aktivirati, za kar uporabljamo aktivirajoče reagente, ki morajo biti sposobni reagirati s funkcionalnimi skupinami nosilca in encima. Izbira aktivirajočega reagenta in potek aktivacije nosilca za vezavo encima je korak, ki odločilno vpliva na uspešnost imobilizacije. Kovalentna vezava encima na aktivirani nosilec poteka preko funkcionalnih skupin encima popolnoma naključno; med imobilizacijskim postopkom zato pogosto pride do deaktivacije encima, ki je posledica poškodbe aktivnega mesta ali spremembe terciarne (kvarterne) strukture encima. Optimiranje eksperimentalnih pogojev vseh stopenj imobilizacijskega postopka omogoča znižanje deaktivacije encima.

2. Teoretični del

Celoten postopek imobilizacije tripsina na površino membrane celuloznega acetata (CA) poteka v treh stopnjah, kot je prikazano na sliki 1.

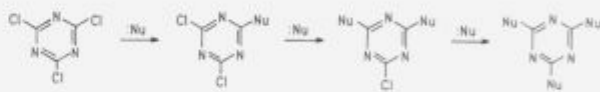


Slika 1: Imobilizacija tripsina na površino membrane iz CA:
a) hidroliza površine membrane iz CA,
b) aktivacija površine membrane s triklorotriazinom (TCT),
c) kovalentna imobilizacija encima na površino membrane.

Figure 1: Immobilization of Trypsin on the surface of CA membrane:
a) hydrolysis of the surface of CA membrane,
b) activation of the membrane surface by trichlorotriazine (TCT),
c) covalent immobilization of enzyme on the membrane surface.

¹Andreja BEZJAK, dipl. inž. kem. tehn. Fakulteta za kemijo in kem. tehn. Smetanova ul. 17, 62000 Maribor

Membrano iz CA je potrebno površinsko hidrolizirati z NaOH (slika 1.a); produkt reakcije so hidroksilne skupine celuloze na površini membrane, ki so sposobne reagirati z aktivirajočim reagentom. Kot aktivirajoči reagent uporabimo triklorotriazin³ (TCT), ki je zaradi ugodnega položaja treh dušikovih atomov v s-triazinskem obroču močno reaktiven. Dušikovi atomi povzročajo zaradi svoje elektronegativnosti pomanjkanje elektronov na ogljikovih atomih triazinskega obroča, dodatno pomanjkanje elektronov pa je posledica prisotnosti klorovih atomov, ki polarizirajo C-Cl vez. Primankljaj elektronov na ogljikovih atomih omogoča nukleofilno aromatsko substitucijo klorovih atomov s skoraj vsemi nukleofili. Večina substitucijskih reakcij poteka stopenjsko, kar omogoča izolacijo mono-, di- ali tri- substituiranih produktov, kot prikazuje slika 2.



Slika 2: Nukleofilna aromatska substitucija TCT-ja
Figure 2: Nucleophilic aromatic substitution of TCT

Znano je⁴, da poteče reakcija med hidroksilnimi skupinami na celulozi in enim klorovim atomom na triazinskem obroču (slika 1b) v nekaj minutah pri sobni temperaturi. Le močnejši nukleofili, kot npr. -NH₂ skupine proteinov, lahko nato reagirajo z drugim klorovim atomom (slika 1c) v vodni raztopini pri sobni temperaturi; pri nekoliko višjih temperaturah poteče reakcija tudi s tretjim klorovim atomom.

3. Eksperimentalni del

3.1. Določitev aktivnosti tripsina v raztopini

Za določitev proteolitske aktivnosti tripsina smo uporabili naravni substrat kazein. Metoda⁵ temelji na dejstvu, da tripsin razgrajuje kazein na produkte, ki so topni v trikloroacetni kislini in absorbirajo svetlobo valovne dolžine 280 nm.

Priprava raztopine substrata: 1 g kazeina (Merck, Casein acc. to Hammarsten) smo raztopili v 100 ml fosfatnega pufru (0.157 g KH_2PO_4 in 1.575 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot x2\text{H}_2\text{O}$ raztopimo v 100 ml bidestilirane vode, $\text{pH}=7.6$) in segrevali na vreli vodni kopeli približno 15 minut, dokler ni bil kazein popolnoma raztopljen.

K 1 ml substrata smo dodali 1 ml raztopine tripsina (Serva, $M=23800$ g/mol) različnih koncentracij v 0.001M HCl in inkubirali 20 minut pri temperaturi 35°C . Reakcijo smo prekinili z dodatkom 3 ml 5% vodne raztopine trikloroacetne kisline. Nastalo oborino nerazgrajenega kazeina smo po tridesetih minutah odstranili s centrifugiranjem ($t=20$ min, 13000 obratov/min). Bistri raztopini smo izmerili absorbanco pri 280 nm.

3.2. Optimiranje pogojev imobilizacije tripsina na površino membrane iz celuloznega acetata (CA)

Asimetrično porozno membrano iz raztopine CA (14.8 g CA, 63.0 g acetona, 2.3 g $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, 19.9 ml vode) smo pripravili s procesom fazne inverzije (debelina nanosa 0.25 nm, netopilo čista deionizirana voda).

Za določitev optimalnih pogojev imobilizacije smo izvedli štiri različne imobilizacijske postopke.

Postopek 1: površine membran iz CA smo hidrolizirali 5, 15 in 30 minut z 0.1M NaOH. Spirali smo jih eno uro z deionizirano vodo (1000 ml) in z benzenom (500 ml). Za aktivacijo membran smo uporabili 50 ml nasičene raztopine triklorotriazina (TCT) v benzenu. Aktivacija je potekala eno uro pri sobni temperaturi: nato smo membrane ponovno spirali deset ur z benzenom (500 ml) in eno uro z deionizirano vodo (1000 ml) pri 0°C . 0.188 g tripsina smo raztopili v 250 ml 0.001M HCl, reakcijo imobilizacije (slika 1c) pa smo vodili s 50 ml raztopine tripsina eno uro. Po imobilizaciji smo membrane spirali z deionizirano vodo dve uri (1000 ml) in z 0.09% raztopino NaCl (6×1000 ml) šest dni, s čimer smo odstranili na površino membrane adsorbiran tripsin.

Reakcije hidrolize, aktivacije in imobilizacije smo vodili na membranah iz CA, ki so bile napete preko dna odprtega steklenega valja; spiranje membran smo izvajali v kristalizirkih z volumnom 1000 ml.

Postopek 2: membrane z imobiliziranim encimom smo pripravili tako kot v postopku 1, le da smo reakcije izvajali pri tlaku 4 bar v ultrafiltracijski celici ob močnem mešanju.

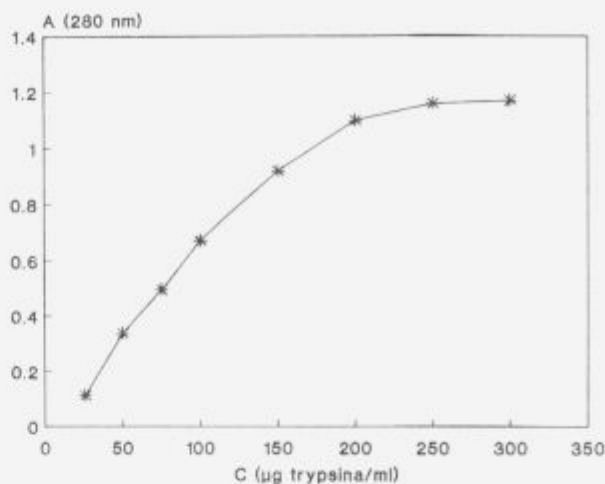
Postopek 3: delali smo enako kot pri postopku 1, le da smo membrane pred aktivacijo s TCT spirali s toplimi padajoče polarosti (prehod iz vodnega na nevodni medij) v vrstnem redu metanol (50 ml, 20 min), butanol (50 ml, 20 min), benzen (50 ml, 20 min). Po aktivaciji smo spirali površine membran s toplimi naraščajoče polarosti v vrstnem redu butanol, metanol, voda. Izbrana topila se med seboj mešajo.

Postopek 4: je enak postopku 3, le da membran po aktivaciji nismo spirali z alkoholi, temveč takoj z deionizirano vodo dve uri pri 0°C .

Aktivnost imobiliziranega tripsina smo določili z zgoraj opisano metodo. Reakcija med substratom in imobiliziranim tripsinom je potekala na fazni meji tekoče-trdno, zato smo povečali količino substrata (5 ml) in podaljšali čas inkubacije (ena ura, dva dni).

4. Rezultati in diskusija

Slika 3 prikazuje meritve absorbanco v odvisnosti od koncentracije tripsina v raztopini.



Slika 3: Odvisnost absorbanco ($\lambda=280$ nm) od koncentracije tripsina
Figure 3: Absorbance ($\lambda=280$ nm) as a function of Trypsin concentration

Iz slike 3 je razvidno, da med absorbanco in koncentracijo tripsina ni linearne zveze, zato moramo za izračun aktivnosti tripsina vrednosti ekstrapolirati na začetno hitrost reakcije.

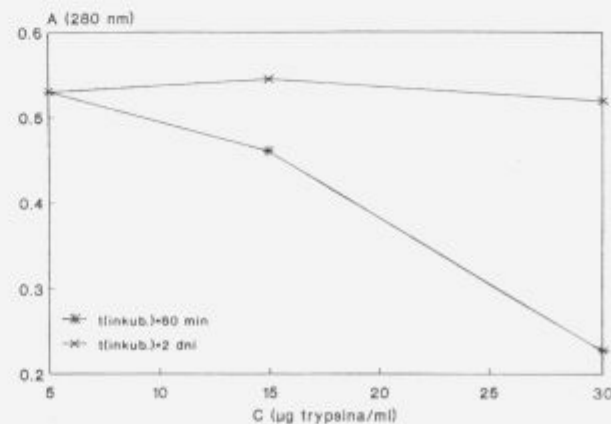
Ena tripsinska enota (TU^{Cas}) je definirana kot količina tripsina, ki pod opisanimi pogoji (čas reakcije je 20 min, $T=35^\circ\text{C}$, $V=2$ ml) razkroji toliko kazeina, da naraste absorbanca pri 280 nm v eni minuti na vrednost 1.000.

Iz slike 3 izračunamo:

$$\begin{aligned} \frac{\text{TU}^{\text{Cas}}}{\mu\text{g (trip.)}} &= \frac{\Delta E_{280\text{nm}} / 20 \text{ min}}{(\mu\text{g (trip.)} / \text{ml}) \cdot 20 \text{ min}} = \\ &= \frac{0,4}{50 \cdot 20} = 0,4 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

1 mg trgovskega tripsina vsebuje 0.4 TU^{Cas} aktivnostnih enot.

Encim, imobiliziran po postopku 1 in 3, ne kaže aktivnosti, pri encimu, imobiliziranem po postopku 2, zasledimo aktivnost, ki je zelo nizka in je lahko v okviru eksperimentalne napake. Visoko aktivnost tripsina zasledimo le v primeru, če imobilizacijo izvedemo po postopku 4. Slika 4 prikazuje odvisnost absorbanco pri 280 nm od časa hidrolize za postopek 4.



Slika 4: Odvisnost absorbanco ($\lambda=280$ nm) od časa hidrolize membrane
Figure 4: Absorbance ($\lambda=280$ nm) as a function of hydrolysis time

Domnevamo, da daljši čas hidrolize CA povzroči večjo poroznost površine membrane in da se v tem primeru tripsin imobilizira tudi v pore membrane. Z daljšanjem kontaktnega časa med tripsinom in kazeinom lahko pri reakciji sodeluje tudi tripsin, ki je imobiliziran v porah membrane (slika 4).

Iz primerjave rezultatov in postopkov imobilizacije je razvidno, da je za uspešnost imobilizacije ključnega pomena reakcija aktivacije membrane s TCT. Spiranje membran s topli padajoče polarosti do benzena (postopek 4) povzroči omočitev površine membrane z benzenom in s tem lažji dostop TCT do površine membrane. Koncentracija TCT-na ob površini membrane je bila pri postopku 1 zelo nizka zaradi slabe topnosti TCT-ja v vodi. V vodnem filmu lahko poteče tudi hidroliza TCT-ja, kar še dodatno zniža njegovo reaktivnost za reakcijo s hidroksilnimi skupinami na membrani. Uporaba tlaka in močnega mešanja v postopku 2 je povzročila tanjšanje vodnega filma ob površini membrane, zato smo pri tem postopku zasledili aktivnost tripsina, ki pa je bila zelo nizka. Spiranje že aktivirane membrane z alkoholi (postopek 3) je povzročilo alkoholizo TCT-ja in zato reakcija vezave encima ni mogla poteči.

5. Zaključki

Na površino membrane iz CA smo kovalentno imobilizirali tripsin. TCT je kot aktivirajoči reagent zelo reaktiven z nukleofili, zato je imobilizacijo potrebno izvesti takoj po vezavi TCT-ja na membrano. Kondicioniranje membrane z alkoholi pri prehodu nazaj na vodni medij povzroči alkoholizo vezanega TCT-ja. Učinkovito je že spiranje z ledeno mrzlo vodo.

6. Literatura

- ¹ O. Zaboraky: *Immobilized Enzymes*, CTR Press, Inc., Boca Raton, Fla., 1973
- ² A. Wiseman: *Handbook of Enzyme Biotechnology*, Halsted Press, John Wiley and Sons, Chichester, England, 1985
- ³ W. F. Beech: *Fibre-Reactive Dyes*, Logos Press Ltd., London, 1970
- ⁴ G. Kay, E. M. Crook: Coupling of enzymes to cellulose using chloro-s-triazines, *Nature*, 216, 1967, 524
- ⁵ H. U. Bergmeyer, K. Gawehn: *Methoden der enzymatischen Analyse*, Verlag Chemie Weinheim, 1975, 1056
- ⁶ D. Podvršnik: *Fazno inverzne membrane iz celuloznega acetata*, Magistrsko delo, Ljubljana, 1991

Friedel-Crafts-ove reakcije na površini membran iz polisulfona

Friedel-Crafts Reactions on the Surfaces of Polysulphone Membranes

Verko N.¹, Č. Stropnik, Tehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru

Membrane iz polisulfona smo na površini kemijsko modificirali z vrsto Friedel-Crafts-ovih reakcij elektrofilne substitucije aromatskih delov molekule polisulfona. Na površino membrane smo vezali polarne in nepolarne skupine, ki tvorijo hidrofilno oziroma hidrofobno oblogo. S kemijsko modifikacijo površine membrane se spremenijo njene lastnosti v procesu separacije, kot so koncentracijska polarizacija in začepljenost por membrane oziroma fouling.

Ključne besede: polisulfon, membrane, kemijska modifikacija, reakcije po Friedel-Crafts-u

The surfaces of polysulphone membranes were chemically modified with a series of Friedel-Crafts electrophilic substitutions of aromatic rings in polysulphone molecules. Polar and nonpolar groups forming hydrophilic and hydrophobic coatings were bonded on the surface of membranes. With the chemical modification of membrane surfaces their properties were changed as concentration polarisation and fouling.

Key words: polysulphone, membranes, chemical modification, Friedel-Crafts reactions

1. Uvod

Pri ultrafiltraciji in mikrofiltraciji se pojavi problem koncentracijske polarizacije in "foulinga": topljenec se nakopiči ob površini membrane, pore se zožijo oziroma začeplijo. Membrane iz polisulfona na površini kemijsko modificiramo¹, ker pričakujemo spremembo adsorpcije topljenca in s tem spremembo koncentracijske polarizacije in foulinga².

Membrane pripravimo iz 15 % raztopine polisulfona v N,N-dimetilacetamidu s postopkom fazne inverzije. Na površini membran¹ izvedemo Friedel-Crafts-ove reakcije z različnimi reagenti in katalizatorji³. Pred in po reakcijah je potrebno membrane kondicionirati⁴ z različnimi topili (voda, metanol, butanol, heksan).

Modificirane membrane karakteriziramo z določitvijo transportnih lastnosti ter s pomočjo IR-spektrov njihove površine.

2. Teoretični del

Asimetrične porozne membrane pripravimo s postopkom fazne inverzije: tanko plast 15 % raztopine polisulfona v N,N-dimetilacetamidu potopimo v koagulacijsko kopel, ki je čista deionizirana voda. Topilo difundira iz plasti raztopine polimera v netopilo, netopilo pa difundira v raztopino polimera. Zaradi novo nastalih termodinamskih neravnotežij pride do

fazne inverzije, ki vodi v nastanek asimetrične porozne membrane.

Katalizatorji za reakcije po Friedel-Crafts-u so Lewis-ove kisline, ki so akceptorji elektronskih parov. Imajo velik dipolni moment in sposobnost tvoriti adicijske spojine s topilom oziroma z reagenti v reakcijski zmesi. V adicijskih spojinah z reagentom močno povečajo polarnost nekaterih vezi. V končni fazi to lahko privede do nastanka karbokationa, ki vstopa kot elektrofil v reakcijo po Friedel-Crafts-u.

Trdni $AlCl_3$ se vselej nahaja v dimerni obliki. Aktivni katalizator za reakcije pa je monomerni $AlCl_3$. Njegova vez z molekulo topila v adicijski spojini je šibkejša od vezi med dvema molekulama $AlCl_3$ v dimeru; zato se $AlCl_3$ kot katalizator lažje sprošča iz adicijske spojine kot iz dimera.

Reakcije na površini membrane predstavljajo heterogeni sistem; membrana je trdna faza, reakcijska zmes pa je bistra raztopina (reakcija z butirolaktonom) oziroma fina suspenzija (reakcija s klordekanom ter propilenoksidom).

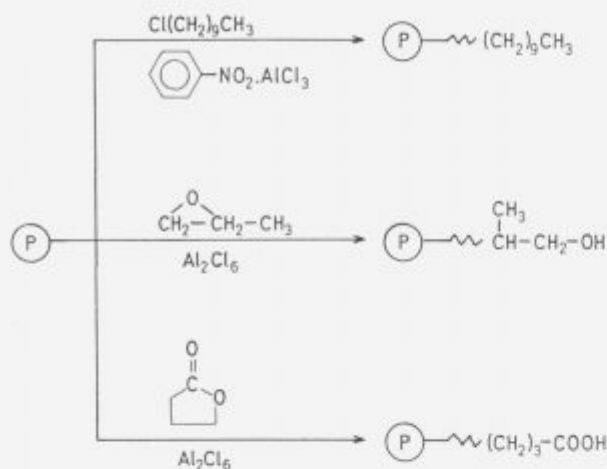
3. Eksperimentalni del

Membrane pripravimo s potopitvijo 250 μm debele plasti 15% raztopine polisulfona v N,N-dimetilacetamidu v deionizirano vodo.

Reakcije po Friedel-Crafts-u izvedemo na tisti površini membrane, ki je ob njenem nastanku v stiku z netopilom (zgornja stran membrane); vse reakcije izvajamo v ultrafiltracijski celici.

¹ Nerina VERKO, dipl. inž. kem. tehn. Fakulteta za kemijo in kem. tehn. Smetanova ul. 17, 62000 Maribor.

Na **sliki 1** so shematsko predstavljene izvedene reakcije s klordekanom, propilenoksidom in butirolaktonom.



Slika 1: Prikaz vezanih skupin na površino membran iz polisulfona
Figure 1: Presentation of bonded groups on polysulphone membrane surface

Reakcijski sistemi s trdnim $AlCl_3$ so zelo reaktivni. Trdni $AlCl_3$ zelo burno reagira; lokalne temperature se močno povečajo, kar povzroči potek številnih nekontroliranih reakcij, reakcijska zmes pa postane smolnata in nedefinirane sestave. Zato dodajamo trdni $AlCl_3$ v reakcijsko zmes dobro uprašen, počasi in v malih količinah ob intenzivnem mešanju in hlajenju. Tem zapletom se izognemo z uporabo adicijske spojine $AlCl_3$ z nitrobenzenom.

Pred reakcijo s klordekanom oziroma propilenoksidom v ultrafiltracijski celici pri določenem tlaku kondicioniramo membrano tako, da pretočimo skozi trikrat 250 ml vode, dvakrat 250 ml metanola, dvakrat 250 ml butanola in 250 ml heksana; pred reakcijo z butirolaktonom pa le trikrat z 250 ml vode in 250 ml metanola.

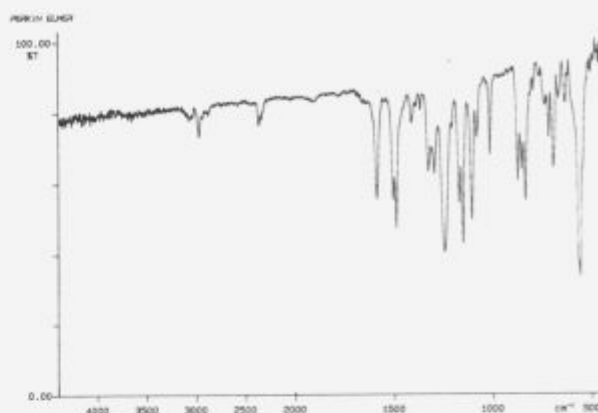
Reakcije potekajo tako, da na površino kondicionirane membrane v ultrafiltracijski celici ob intenzivnem mešanju vlijemo reakcijsko zmes. Reakcijska zmes je sestavljena v prvem primeru iz 100 ml klordekana in 4,53 g adicijske spojine $AlCl_3$ z nitrobenzenom (reakcija poteka dve minuti in pol pri $20^\circ C$), v drugem primeru iz 28,81 g propilenoksida, 157,8 ml heksana in 0,2 g trdnega $AlCl_3$ (reakcija poteka pet minut pri $5^\circ C$) in v tretjem primeru iz 20 ml butirolaktona, 160 ml metanola in 3,5 g trdnega $AlCl_3$ (reakcija poteka dve minuti in pol pri $20^\circ C$). Adicijsko spojino $AlCl_3$ in nitrobenzena pripravimo z dodajanjem 26,6 g $AlCl_3$ v majhnih porcijah v 100 ml nitrobenzena pri $5^\circ C$.

Po reakciji kondicioniramo membrano z istimi topili v obratnem vrstnem redu.

IR spektre površine membran lahko posnamemo na FTIR spektrometru s pomočjo ATR celice. Z zrcali usmerimo IR žarek na kristal, v katerem se pred prehodom v detektor ob popolnem odboju večkrat sreča s površino vzorca.

4. Rezultati in diskusija

Priprava membran je potekala po standardnem postopku. Posneli smo IR spekter površine nemodificirane membrane (**slika 2**), ki povsem ustreza IR spektru polisulfona⁶.



Slika 2: IR spekter površine membrane iz polisulfona
Figure 2: IR spectrum of the polymer surface membrane

Membrane smo kondicionirali z deionizirano vodo, metanolom, butanolom in heksanom pred reakcijo, po reakciji pa z istimi topili v obratnem vrstnem redu. Pri tem smo merili pretoke topli (**tabela 1**).

Tabela 1: Vrednosti pretokov topli skozi membrane pred reakcijo in po reakciji

Table 1: Solvent fluxes for membranes before and after reaction

PRETOKI (m^3/m^2 dan); (bar)							
d. voda	8.4 (7)	5.8 (7)	10.2 (7)	10.6 (7)	11.1 (7)		Pretoki
metanol	13.4 (7)	21.0 (7)	22.4 (5)	24.9 (7)	36.2 (7)		
butanol	9.4 (7)	6.2 (7)	11.8 (7)	/	/		reakcija
heksan	92.0 (7)	17.4 (2)	24.2 (2)	/	/		
	/	klordekan	propilenoksid	/	butirolakton		Reakcija
heksan	20.8 (2)	3.7 (2)	51.6 (1.6)	/	/		Pretoki
butanol	12.0 (7)	6.4 (7)	30.1 (5)	/	/		
metanol	28.3 (3.5)	15.2 (5)	35.3 (2)	33.0 (7)	62.4 (7)		reakcija
d. voda	12.2 (5)	17.4 (5)	23.0 (4)	12.07 (7)	18.8 (7)		

Nemodificirana membrana, kondicionirana s topili, kaže povišane pretoke topli pri kondicioniranju s topili v obratnem vrstnem redu. Membrane, na katerih so bile izvedene reakcije, kažejo višje vrednosti pretokov v primerjavi z nemodificirano membrano; po reakciji s propilenoksidom (hidrofilna obloga) imajo pretoki topli skozi membrane višje vrednosti kot po reakciji s klordekanom (hidrofobna obloga). Pri reakciji z butirolaktonom smo kondicionirali membrane le z deionizirano vodo in metanolom; nemodificirana membrana ima le nezatno povišane vrednosti pretokov pri spiranju s topili v obratnem vrstnem redu, membrana, na kateri je bila izvedena reakcija, pa ima nekoliko višje vrednosti pretokov v primerjavi z nemodificirano.

5. Zaključki

V ultrafiltracijski celici smo kondicionirali membrane za reakcijo na površini s spiranjem z vodo, metanolom, butanolom in heksanom, po reakciji pa z istimi topili v obratnem vrstnem redu; pri tem smo določili tudi njihove transportne lastnosti.

Pretoki se pri spiranju membran s topili v obratnem vrstnem redu povečajo v primerjavi s prvotnimi pretoki že pri nemodificirani membrani; pri modificiranih membranah pa je povišanje pretokov še bolj izrazito. Razviden je tudi trend, da se pri vezavi hidrofobne obloge (klordekan) isti pretoki manj povečajo kot pri vezavi hidrofilne obloge (propilenoksid).

Pri reakcijah z butirolaktonom smo membrane kondicionirali le z vodo in metanolom. Pri nemodificirani membrani so pre-

toki pri spiranju s topili v obratnem vrstnem redu le minimalno povišani; nekoliko bolj pa so povišani pretoki skozi membrane, na katerih so bile izvedene reakcije.

Že samo kondicioniranje membran spreminja njihove pretočne lastnosti. Tako samo z merjenjem permeabilnosti nemo-
dificiranih in modificiranih membran ne moremo zanesljivo
ugotoviti učinka kemijske modifikacije.

S FTIR-ATR tehniko smo posneli IR spektre površine modi-
ficiranih membran. Površine modificiranih membran niso glad-
ke; zato se pojavi problem prileganja membran ob kristal v ATR
celici, kar otežuje karakterizacijo kemijsko modificirane
površine polisulfonske membrane.

6. Literatura

- ¹ L. Breithbach, E. Hinke, E. Stande: Heterogeneous functionalizing of polysulphone membranes, *Angew. Makromol. Chem.* 184, 1991, 183-196.
- ² A. Higuchi, N. Iwata, M. Tsubaki, T. Nakagava: Surface modified poly-
sulfone hollow fibres, *J. Appl. Polym. Sci.* 36, 1988, 1753.
- ³ D. C. Sherrington: Polymer-supported reactions in organic synthesis, John Wiley, New York, 1980.
- ⁴ G. A. Olah: Friedel-Crafts alkylation chemistry, John Wiley, New York, 1984.
- ⁵ E. Hinke: *Doctor thesis*, Universitat Essen, 1990.
- ⁶ Hymmel/Scholl: Atlas der Polymer und Kunststoffanalyse, New York, 1978.

Interakcije v mešanicah polimerov na osnovi poliestereuretanov

Interactions in Polymer Blends Based on Polyesterurethanes

Ulčnik M¹, FKKT Maribor
B. Žerjal, EPF, Inštitut za tehnologijo Maribor
T. Malavašič, Kemijski inštitut Ljubljana

Iz sintetiziranega termoplastičnega poliuretana (TPU) in kloriranega termoplastičnega poliuretana (CTPU) smo s stiren/akrilonitriloma (SAN34, SAN24) z različnima deležema akrilonitrila pripravili mešanice z dodatkom 25% SAN. Vzorci so bili pripravljene v raztopini dimetilformamida (DMF). Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) smo proučevali interakcije med polimeroma ter vpliv vsebnosti akrilonitrila v SAN in strukture poliuretana v mešanicah TPU/SAN in CTPU/SAN.

Ključne besede: termoplastični poliuretan, klorirani termoplastični poliuretan, mešanice, diferenčna dinamična kalorimetrija, interakcije, termične lastnosti

Synthesised thermoplastic polyurethane (TPU) and chlorinated thermoplastic polyurethane (CTPU) were blended with 25 wt. % of styrene/acrylonitriles with different amount of acrylonitrile (SAN34, SAN24). The samples were prepared in solution of dimethylformamide (DMF). The interactions between polymers, the effect of amount of acrylonitrile in SAN and the structure of polyurethane in TPU/SAN and CTPU/SAN blends were studied by differential scanning calorimetry (DSC).

Key words: thermoplastic polyurethane, chlorinated thermoplastic polyurethane, blends, differential scanning calorimetry, interactions, thermal properties

1. Uvod

Možnost enostavnega spreminjanja lastnosti polimerov in kopolimerov s fizikalnim mešanjem omogoča hiter razvoj novih polimernih materialov. V preteklosti so bile raziskave najpogosteje namenjene določevanju odnosov in povezav med sestavo, morfologijo ter reološkimi, kemijskimi in fizikalnimi lastnostmi polimerov. Razvoj novih polimernih materialov v povezavi z lastnostmi in možnostmi karakterizacije prikazuje **slika 1**.

Fizikalne in kemijske lastnosti termoplastičnega poliuretana (TPU) so odvisne od strukture t.j. deležev trdih in mehkih segmentov, ki jih lahko uravnavamo z načinom sinteze. Kadar TPU uporabljamo v mešanicah z drugimi polimeri, moramo upoštevati, da lahko na fazno separacijo vplivajo stopnja kristaliničnosti posameznih domen, specifične interakcije zaradi vodikovih vezi ter možnost zamreževanja med trdimi in mehki segmenti v TPU.

Na področju sinteze in karakterizacije poliuretana so bile izvedene številne raziskave¹⁻⁵. Ho⁶ in Yoon⁷ sta proučevala lastnosti halogeniranih TPU. Objavljeni so rezultati raziskav lastnosti mešanic TPU s kloriranimi polimeri^{8,9,10}, medtem ko so dela s področja mešanic termoplastičnega poliuretana s stiren/akrilonitrilom (SAN) razmeroma redka^{11,14}.

V delu bosta prikazani sintezi poliuretana na osnovi polikaprolaktona (CAPA) in 4,4'-metilendifenildizocianata (MDI), kjer smo kot verižno podaljševalo uporabili 1,2-propandiol (PD) oz. 3-kloro-1,2-propandiol (CPD). Iz sintetiziranih poliuretana smo pripravili mešanice s SAN. Termične lastnosti čistega TPU in kloriranega termoplastičnega poliuretana (CTPU) ter njihovih mešanic s SAN smo določili z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Na osnovi dobljenih rezultatov smo opisali fazne separacije trdih in mehkih segmentov ter interakcije v mešanicah polimerov.

2. Eksperimentalni del

2.1 Sinteza

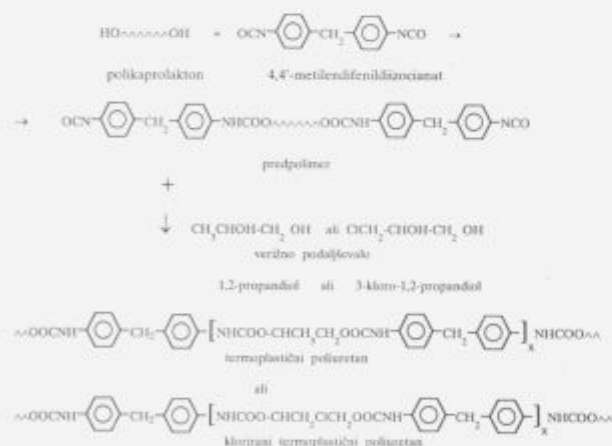
TPU in CTPU smo sintetizirali iz CAPA ($M_n=2000$) in MDI po standardnem predpolimernem postopku ter kot verižno podaljševalo uporabili PD oz. CPD (**slika 2**).

Polikaprolakton smo 60 min vakuumirali pri 393 K in ohlajenemu na 323 K dodali predestilirani MDI. Potek sinteze predpolimera pri 343 K smo spremljali z določanjem nezreagiranih-NCO skupin med reakcijo s titracijo (po metodi dodatka prebitnega n-butilamina) s klorovodikovo kislino, v prisotnosti indikatorja bromfenol modrega (ASTM D 1638-74). Po dodatku verižnega podaljševala pri 303 K, smo reakcijsko zmes postopoma segreli na 363 K in obseg reakcije zasledovali z IR spektroskopijo z opazovanjem izginevanja traku za prosto -NCO skupino pri 2260 cm^{-1} . Razmerje NCO:OH je bilo 1:1.

¹ Manica ULČNIK, dipl. inž. kem. tehn.
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
Smetanova 17, 62000 Maribor



Slika 1: Razvoj novih polimernih materialov
Figure 1: Development of new polymer materials



Slika 2: Reakcije dvostopenjske sinteze poliuretana
Figure 2: Reactions of two-step synthesis of polyurethane

2.2 Priprava mešanic

Iz sintetiziranih TPU in CTPU smo pripravili mešanice s SAN. Uporabili smo dva komercialna SAN:

- SAN34, Luran 388 S, s 32,9% akrilonitrila, BASF in
- SAN24, Luran 368 R, s 23,6% akrilonitrila, BASF.

Povprečja molskih mas polimerov smo določili z gelsko porazdelitveno kromatografijo (GPC), primerjalno glede na polistirenske standarde (Tabela 1).

Tabela 1: Povprečja molskih mas polimerov
Table 1: Averaged molar masses of polymers

	SAN34	SAN24	TPU	CTPU
M_n	307500	321600	131900	148400
M_w	187500	191700	88600	91600

Mešanice TPU/SAN in CTPU/SAN smo pripravili v masnem razmerju 75/25 iz 15% raztopine dimetilformamida (DMF), nanesli na površino stekla (nominalna debelina nanosa 300 μm) in 6 ur sušili pri 313 K v vakuumskem sušilniku. Efektivna debelina filmov je bila 30 μm .

2.3 Metoda preiskav

Termične lastnosti sintetiziranih polimerov in njihovih mešanic s SAN smo določili z diferencialno dinamično kalorimetrijo na aparatu DSC-7 Perkin Elmer. Hitrost segrevanja vzorcev je bila 20 K/min. Analizo smo izvedli v nizkotemperaturnem območju (od 203 K do 298 K) za določitev temperature steklastega prehoda mehkih segmentov TPU oz. CTPU, in v visokotemperaturnem območju (od 298 K do 503 K) za določitev temperature steklastega prehoda SAN in trdih segmentov TPU oz. CTPU ter tališča trdih in mehkih segmentov TPU oz. CTPU.

3. Rezultati

V tabeli 2 prikazujemo temperature steklastega prehoda (T_g) in tališča mehkih segmentov (T_m) TPU oz. CTPU ter njihovih mešanic s SAN34 in SAN24.

Tabela 2: Temperature steklastega prehoda in tališča mehkih segmentov TPU, CTPU ter mešanic s SAN34 in SAN24

Table 2: Glass transition temperatures and melting temperatures of soft segment of TPU, CTPU and of blends with SAN34 and SAN24

	TPU	TPU/SAN34	TPU/SAN24	CTPU	CTPU/SAN34	CTPU/SAN24
		75/25	75/25		75/25	75/25
T_g [K]	242	242	245	242	242	245
T_m [K]	313	312	311	313	312	311

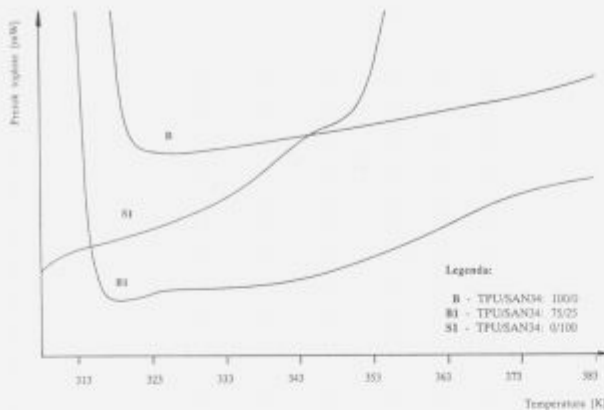
Rezultati kažejo, da ima CTPU enako T_g kot TPU ter, da dodatek 25% SAN24 k TPU in CTPU le-to zvišuje. 25% dodatek SAN34 ne povzroča spremembe T_g TPU in CTPU.

Tališče mehkega segmenta čistega TPU in CTPU (T_m) ustreza tališču polikaprolaktonskih segmentov pri 313 K. Dodatek SAN to temperaturo minimalno zniža; dodatek SAN24 bolj kot dodatek SAN34.

Pri proučevanju termičnih lastnosti v visokotemperaturnem območju (slike 3, 4, 5 in 6) je mogoče iz krivulj B in C ugotoviti, da čista TPU in CTPU nimata steklastega prehoda trdih segmentov (T_g). Dodatek SAN34 oz. SAN24 k TPU (krivulji B1 in B2) oz. k CTPU (krivulji C1 in C2) povzroči močno separacijo trdih in mehkih segmentov TPU oz. CTPU. DSC krivulje kažejo novi steklasti prehod, katerega temperaturno območje ustreza temperaturi steklastega prehoda trdih segmentov. Mešanice TPU/SAN24 in CTPU/SAN24 imajo nižje T_g TPU oz. CTPU, kot mešanice TPU/SAN34 oz. CTPU/SAN34.

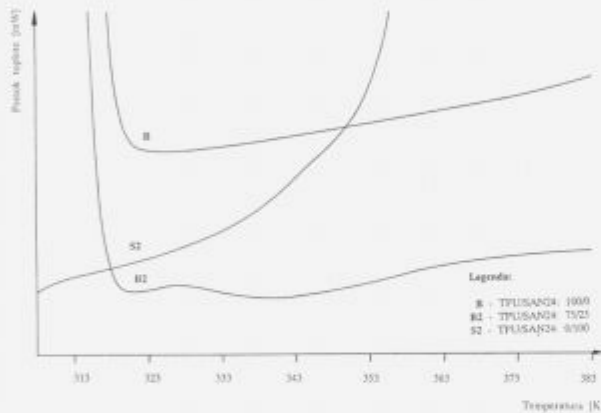
Krivulji S1 oz. S2 na slikah 3, 4, 5 in 6 prikazujeta temperaturo steklastega prehoda čistega SAN34 oz. SAN24 v visokotemperaturnem območju. (T_{gSAN34} =358 K, T_{gSAN24} =353 K) (krivulje B1, B2, C1 in C2). Mešanici CTPU z obema SAN imata nižji T_{gSAN} , kot mešanici s TPU.

Tališča trdih segmentov (T_m) se pojavljajo v temperaturnem območju od 483 K do 503 K.



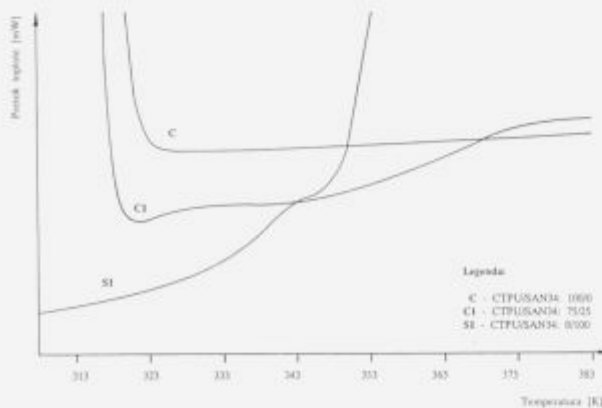
Slika 3: DSC krivulje mešanic TPU/SAN34 v visokotemperaturnem območju

Figure 3: DSC curves of TPU/SAN34 blends at high temperature range



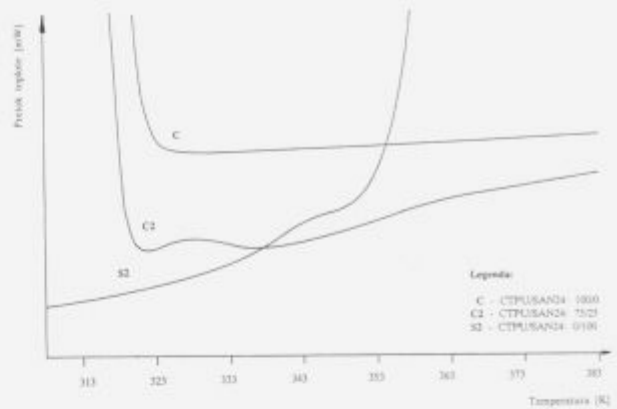
Slika 4: DSC krivulje mešanic TPU/SAN24 v visokotemperaturnem območju

Figure 4: DSC curves of TPU/SAN24 blends at high temperature range



Slika 5: DSC krivulje mešanic CTPU/SAN34 v visokotemperaturnem območju

Figure 5: DSC curves of CTPU/SAN34 blends at high temperature range



Slika 6: DSC krivulje mešanic CTPU/SAN24 v visokotemperaturnem območju

Figure 6: DSC curves of CTPU/SAN24 blends at high temperature range

4. Zaključki

Z dvostopenjsko polimerizacijo v raztopini smo iz polikaprolaktona in 4,4'-metilendifenil-diizocianata z verižnim podaljševalom 1,2-propandiolom oz. 3-kloro-1,2-propandiolom sintetizirali TPU in CTPU.

Termične lastnosti mešanic TPU/SAN oz. CTPU/SAN kažejo, da dodatek SAN k TPU oz. CTPU povzroči močno fazno separacijo trdih in mehkih segmentov v TPU in CTPU. Čisti TPU in CTPU nimata steklastega prehoda trdih segmentov. Pri 25% dodatku SAN34 oz. SAN24 pa je steklasti prehod v temperaturnem območju steklastega prehoda trdih segmentov TPU oz. CTPU. Mešanice CTPU/SAN34 in CTPU/SAN24 imajo višjo temperaturo steklastega prehoda trdih segmentov TPU oz. CTPU in temperaturo steklastega prehoda SAN kot mešanice TPU/SAN34 in TPU/SAN24. Dodatek SAN24 vpliva na večje znižanje temperature steklastega prehoda mehkih segmentov in trdih segmentov v TPU oz. CTPU, temperature steklastega prehoda SAN ter tališč mehkih segmentov TPU oz. CTPU, kot dodatek SAN34.

5. Literatura

- O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw. *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press, Inc, London, 1984
- B. Bengtson, C. Feger, W. J. MacKnight, N. S. Schneider, Thermal and Mechanical Properties of Solution Polymerized Segmented Polyurethanes with Butadiene Soft Segments, *Polymer*, 26, 1985, 895-900
- X. Yuying, Z. Zhiping, W. Dening, Y. Shengkang, Hydrogen Bonding and Crystallization Behaviour of Segmented Polyurethane-urea: Effects of Hard Segment Concentration, *Polymer*, 33, 1992, 1335-1338
- T. O. Ahn, I. S. Choi, H. M. Jeong, K. Cho, Thermal and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers from Different Polymerization Methods, *Polym. Int.*, 31, 1993, 329-333
- C. Z. Yang, K. K. S. Hwang, S. L. Cooper, Morphology and Properties of Polybutadiene- and Polyether-Polyurethane Zwitterionomers, *Makromol. Chem.*, 184, 1993, 651-668
- T. Ho, K. J. Wynne, A New Fluorinated Polyurethane: Polymerization, Characterization, and Mechanical Properties, *Macromolecules*, 25, 1992, 3521-3527
- S. C. Yoon, Y. K. Sung, B. D. Ratner, Surface and Bulk Structure of Segmented Poly(ether urethanes) with Perfluoro Chain Extenders. 4. Role of Hydrogen Bonding on Thermal Transitions, *Macromolecules*, 23, 1990, 4351-4356

- ⁹ T. O. Ahn, K. T. Han, H. M. Jeong, S. W. Lee, Miscibility of Thermoplastic Polyurethane Elastomers with Chlorine-Containing Polymers, *Polym. Int.*, 29, 1990, 115-120
- ¹⁰ F. Xiao, D. Shen, X. Zhang, S. Hu, M. Xu, Studies on the Morphology of Blends of Poly(vinyl chloride) and Segmented Polyurethanes, *Polymer*, 28, 1987, 2335-2345
- ¹¹ A. Koscielcka, Chlorinated Polyethylene as Modifier of Thermal Stability of Polyurethane, *Eur. Polym. J.*, 29, 1993, 23-26
- ¹² M. Iskandar, C. Tran, J. E. McGrath, Thermal, Mechanical and Spectroscopic Studies of Linear Segmented Polyurethane Blends. 2. Blends of Polyester Urethanes with a Styrene/Acrylonitrile Copolymer, *Polym. Prepr.*, 24, 1983, 126-129
- ¹³ M. Rätzch, G. Haudel, G. Pompe, E. Meyer, Interactions Between Polymers, *J. Macromol. Sci.*, 27, 1990, 1631-1655
- ¹⁴ B. Žerjal, V. Musil, I. Šmit, Ž. Jelčić, T. Malavašič, Structure-Property Relationships in Polyurethane-Poly (styrene-co-acrylonitrile) Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1993, 719-727
- ¹⁵ B. Žerjal, V. Musil, Ž. Jelčić, I. Šmit, T. Malavašič, Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Blends and Copolymers of Styrene and Acrylonitrile, *Int. Polym. Proc. VII*, 2, 1992, 123-126

Študij mehanskih lastnosti PP/EPM in PP/EPDM mešanic

Study of the Mechanical Properties of PP/EPM and PP/EPDM Blends

Musil V.¹, Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor
A. Senčar, FIN TRADE d.o.o. Celje

Raziskovali smo pripravo, predelavo in karakterizacijo PP/EPM in PP/EPDM mešanic, pri čemer smo spreminjali masne deleže plastomernih kavčukov (PK) od 0,05 do 0,2. Mešanje smo izvedli v Brabenderjevem ekstruderju in ekstrudirani material stisnili v plošče. Merili smo mehanske lastnosti (zarezna udarna žilavost v temperaturnem intervalu od -40°C do 23°C, meja plastičnosti, raztezek na meji plastičnosti, pretržna trdnost, raztezek pri pretrgu) v odvisnosti od vrste in deleža PK. Rezultati so pokazali, da dodatek PK vpliva na povečanje zarezne udarne žilavosti v celotnem temperaturnem intervalu. Ugotovili smo, da se vrednosti meje plastičnosti in pretržne trdnosti znižujejo s povečanim deležem PK. Raztezek na meji plastičnosti se s povečanim deležem PK minimalno znižuje, medtem ko se raztezek pri pretrgu v splošnem povečuje.

Ključne besede: polimerne mešanice, modifikatorji udarne žilavosti, mehanske lastnosti

The preparation, forming and characterization of PP/EPM and PP/EPDM blends were investigated. The samples were prepared in a Brabender measuring extruder and by compression molding on laboratory press. The aim of this work was the study of the mechanical properties (notched impact strength in the temperature range from -40°C to 23°C, tensile strength at yield, elongation at yield, tensile strength at break, elongation at break) of modified homopolymer PP in dependence on the type and quantity of elastomer component (EC). The results show, that the addition of EC to PP increases notched impact strength in whole temperature range, increases elongation at break, while decreases tensile strength at yield, as well as elongation at yield.

Key words: polymer blends, impact modifiers, mechanical properties

1. Uvod

Čeprav je v industriji polimernih materialov polipropilen (PP) znan kot material s številnimi prednostmi v primerjavi z drugimi plastomeri, je ena od njegovih slabih lastnosti nizka udarna žilavost, še zlasti pri nizkih temperaturah. V obsežni literaturi¹⁻⁶ predlagajo za izboljšanje udarne žilavosti PP dodatek elastomerov kot etilen/propilen kopolimer (EPM), etilen/propilen/dien terpolimer (EPDM), naravni kavčuk (cis 1,4-polizopren), stiren/butadien/stiren blokkopolimer (SBS), stiren/izopren/stiren blokkopolimer (SIS), kakor tudi drugih plastomerov n.pr. polietilena visoke gostote (PE-HD). V večini primerov uporabljamo EPM, EPDM in naravni kavčuk.

Zaradi povečanih potreb tržišča po PP, izboljšane udarne žilavosti in mnogih tehnoloških problemov, ki jih je potrebno rešiti v proizvodnji in predelavi modificiranega PP, so še vedno v središču pozornosti temeljne in aplikativne raziskave mešanic PP s plastomernimi kavčuki.

Na podlagi teh izhodišč smo se odločili za proučevanje priprave, predelave in karakterizacije mešanic homopolimera PP in plastomernega kavčuka (PK). Namen raziskav je bil pripraviti mešanice iz homopolimera PP z različnimi masnimi deleži PK (etilen/propilen kopolimera, EPM in etilen/propilen/dien terpolimera, EPDM) in opredeliti mehanske lastnosti (zarezna udarna žilavost v temperaturnem intervalu od -40°C do 23°C, meja plastičnosti, raztezek na meji plastičnosti, pretržna trdnost in raztezek pri pretrgu) v odvisnosti od vrste in deleža PK.

2. Eksperimentalno delo

2.1. Uporabljeni materiali

V raziskavah smo uporabili kot osnovni material komercialni tip izotaktičnega homopolimera polipropilena s trgovskim imenom Hipolen FY-6 (proizvajalec Hipol Odžaci) v obliki granulata. V delu bomo zanj uporabljali kratico PP. Lastnosti PP so bile naslednje: MFI 230°C/2,16 kg = 1,6-2,8 g/10 min, $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ in zarezna udarna žilavost po Izodu 25 J/m.

¹ dr. Vojko MUSIL, dipl. ing. kem. tehn.
Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor
Razlagova 14, 62000 Maribor

- Kod modifikatorja smo k PP dodajali plastomerna kavčuka:
- etilen/propilen kopolimer Dutral CO 054 (Montedison, Italija) v obliki meljave (Moonejeva viskoznost ML (1+4) 100°C = 40, $\rho = 865 \text{ kg/m}^3$, vsebnost propena = 60%), v nadaljevanju teksta EPM in
- etilen/propilen/dien terpolimer Dutral TER 038 (Montedison, Italija) v obliki meljave (Moonejeva viskoznost ML (1+4) 121°C = 65, $\rho = 865 \text{ kg/m}^3$, vsebnost propena = 73%), v nadaljevanju teksta EPDM.

2.2. Priprava vzorcev

V laboratorijskem merilu smo pripravili PP/EPM in PP/EPDM mešanice z masnimi deleži 0,05, 0,10, 0,15 in 0,20 EPM oziroma EPDM. Plastomerna kavčuka v obliki bloka smo zmleli v laboratorijskem mlinu do velikosti zrn 1-2 mm. Granulirana PP in EPM oziroma EPDM smo ročno zmešali, nato pa izvedli mešanje v talini v računalniško vodenemu Brabenderjevemu merilnemu ekstruderju. Tehnološki pogoji mešanja komponent so bili podobni, kot so opisani v literaturi⁷:

- L/D = 25
- vrtilna frekvenca polža: 60 min⁻¹ za PP in PP/EPM
50 min⁻¹ za PP/EPDM
- temperature posameznih con: T1 = 190°C
T2 = 220°C
T3 = 220°C
T4 = 220°C.

Homogenizirane mešanice so izstopale v obliki trakov, ki smo jih navijali v svitek. Trakove smo zmleli v industrijskem mlinu v meljavo z velikostjo zrn 1-2 mm.

Meljavo mešanic smo stisnili v plošče na prototipni stiskalnici z oznako Ark, izdelani v DO Konus. Materiale smo homogenizirali pri povišani temperaturi in tlaku.

Čas stiskanja plošč je bil določen s časovnimi intervali, pri katerih smo spreminjali tlak, temperaturo in časovni interval posameznega cikla. Potek stiskanja je podan v tabeli 1.

Tabela 1: Tehnološki pogoji stiskanja
Table 1: Technological conditions of compression molding

Interval	Čas (min)	Temperatura (°C)	Tlak (MPa)
1	10	23	15
2	180	23 - 185	5
3	120	185	5
4	15	185 - 150	7
5	10	150 - 120	10
6	10	120 - 100	12
7	180	100 - 23	15

2.3. Metode preiskav

Zarezno udarno žilavost (a_k) smo merili s Charpyjevo metodo (DIN 53453) na Zwickovem aparatu. Uporabili smo standardno epruveto dimenzij 120mm x 15mm x 10 mm z zarezo v obliki črke u, globine 2,7mm in širine 0,8mm. Merjenja zarezne udarne žilavosti smo izvajali pri temperaturah -40°C, -20°C, 0°C in 23°C. Merili smo tako, da smo epruvete pustili 24 ur pri željeni temperaturi, jih nato hitro vzeli iz hladilnika in izmerili zarezno udarno žilavost. Za vsak vzorec smo izračunali povpreček 5 paralelek.

Mejo plastičnosti (σ_e), raztezek na meji plastičnosti (ϵ_e), pretržno trdnost (σ_p) in raztezek pri pretrgu (ϵ_p) smo določili s

Frankovim dinamometrom po JUS G. S2. 612. Izbrali smo naslednje pogoje: dolžina epruvete v ozkem delu je bila 12,5 mm, širina 2,7 mm, medtem je znašala debelina epruvete 0,55 mm; hitrost razdvajanja prižem je bila 50 mm/min. Za vsako lastnost smo izračunali povpreček 5 paralelek.

3. Rezultati in diskusija

3.1. Meritve zarezne udarne žilavosti

Rezultati meritev zarezne udarne žilavosti v odvisnosti od temperature za PP ter PP/EPM in PP/EPDM mešanice so zbrani v tabeli 2.

Tabela 2: Odvisnost zarezne udarne žilavosti (a_k) od temperature za PP ter mešanici PP/EPM in PP/EPDM

Table 2: Notched impact strength in dependence on temperature of PP and PP/EPM and PP/EPDM blends

Vzorec	Sestava PP/PK (g/g)	a_k (kJ/m ²)			
		T ₁ = -40°C	T ₂ = -20°C	T ₃ = 0°C	T ₄ = 23°C
1	100/0 PP/EPM	3,2	3,4	3,7	7,1
2	95/ 5	3,5	3,6	4,2	13,9
3	90/10	4,1	4,2	4,4	32,1
4	85/15	4,4	4,7	5,2	47,1
5	80/20 PP/EPDM	4,9	4,9	5,5	57,1
6	95/ 5	4,2	4,0	4,4	10,2
7	90/10	4,3	4,5	5,0	15,0
8	85/15	4,3	4,7	5,2	26,0
9	80/20	4,6	5,1	6,3	52,3

Razvidno je, da se vrednosti zarezne udarne žilavosti PP povečujejo s povišano temperaturo. Povečanje zarezne udarne žilavosti je v temperaturnem intervalu od -40°C do 0°C minimalno (od 3,2 do 3,7 kJ/m²), pri 23°C pa se zarezna udarna žilavost poveča na 7,1 kJ/m².

Pri PP/EPM in PP/EPDM mešanicah se zarezna udarna žilavost pri določeni temperaturi linearno povečuje s povečanim deležem PK. Prav tako je vidno, da je pri obeh sistemih mešanic zarezna udarna žilavost višja pri višji temperaturi.

Razlika med plastomernima kavčukoma EPM in EPDM, ki smo ju uporabili v raziskavah, je v deležu propena, viskoznosti taline, temperaturi steklastega prehoda in v tem, da ima EPDM v polimerni verigi vgrajeno še diensko komponento.

Plastomerni kavčuk z nižjo temperaturo steklastega prehoda praviloma bolje vpliva na povečanje zarezne udarne žilavosti pri nizkih temperaturah. Viskoznost taline posamezne komponente vpliva na kakovostno pripravo mešanice in na mehanske lastnosti. Delež propena pa vpliva na fizikalne in s tem tudi na mehanske lastnosti mešanice.

Ker ima EPM viskoznost taline bližje viskoznosti taline PP, imajo pri sobni temperaturi PP/EPM mešanice večjo zarezno udarno žilavost kot PP/EPDM mešanice, kar je v skladu z rezultati, objavljenimi v literaturi⁸. Pri nizkih temperaturah (pod 0°C) pa so vrednosti zarezne udarne žilavosti v splošnem višje pri PP/EPDM mešanicah.

3.2. Dinamometrične meritve

Rezultati dinamometričnih meritev (σ_e , ϵ_e , σ_p , ϵ_p) vzorcev PP ter PP/EPM in PP/EPDM mešanic so zbrani v tabeli 3.

Tabela 3: Natezne lastnosti PP ter PP/EPM in PP/EPDM mešanic
Table 3: Tensile properties of PP and PP/EPM and PP/EPDM blends

Vzorec	Sestava PP/PK (g/g)	Meja plastičnosti σ_1 (N/mm ²)	Raztezek na meji plastičnosti ϵ_1 (%)	Pretržna trdnost σ_2 (N/mm ²)	Raztezek pri pretrgu ϵ_2 (%)
1	100/0	28,5	23	30,3	654
	PP/EPM				
2	95/ 5	25,5	16	31,3	846
3	90/10	21,2	26	31,8	940
4	85/15	18,1	17	22,9	784
5	80/20	17,3	21	20,4	506
	PP/EPDM				
6	95/ 5	26,2	20	24,1	390
7	90/10	22,7	20	21,4	480
8	85/15	19,6	18	20,7	-
9	80/20	18,5	22	18,7	-

Rezultati kažejo, da dodatek PK k PP znižuje mejo plastičnosti, kar je v skladu z ugotovitvami nekaterih avtorjev⁹. Vrednosti raztezka na meji plastičnosti se s povečanim deležem PK v mešanicah minimalno znižujejo.

Razvidno je, da dodatka 0,05 in 0,1 masnega deleža EPM k PP nekoliko zvišata pretržno trdnost, nato pa se pretržna trdnost s povečano koncentracijo EPM zniža. Povečani delež EPDM v mešanicah s PP znižuje pretržno trdnost.

Rezultati meritev raztezka pri pretrgu kažejo, da dodatka 0,05 in 0,1 masnega deleža EPM k PP povečujeta raztezek pri pretrgu, medtem ko povečani delež EPM znižuje vrednosti raztezka pri pretrgu.

Meritve raztezka pri pretrgu za PP/EPDM mešanici pri sestavih 85/15 in 80/20 niso bile v zadostni meri ponovljive, zato jih ne navajamo.

4. Zaključek

Rezultati so pokazali, da dodatek PK vpliva na povečanje zarezne udarne žilavosti v celotnem temperaturnem intervalu od -40°C do 23°C. Kopolimer EPM poveča zarezno udarno žilavost bolj pri sobni temperaturi, medtem ko terpolimer EPDM bolj pri nizkih temperaturah.

Vrednosti meje plastičnosti in pretržne trdnosti padajo s povečanim deležem PK. Raztezek na meji plastičnosti se s povečanim deležem PK minimalno znižuje, raztezek pri pretrgu pa se z dodatkom EPM k PP v splošnem povečuje.

Literatura

- ¹ R. Gächtner, H. Mueller: *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, 1984, 245
- ² E. Martuscelli, R. Palumbo, M. Kryszewski: *Polymer Blends*, Vol. 1, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1980, 35-40, 68-75
- ³ D. R. Paul, S. Newman: *Polymer Blends*, Vol. 2., Chapters 20, 21, Academic Press, New York, 1978
- ⁴ A. W. Birley: *Plastics Materials*, Leonard Hill, 1982, 54
- ⁵ R. D. Deanin, Y. Chang, Antec'85, Washington, 1985, 449-450
- ⁶ J. Karger-Kocsis, V. N. Kuleznev, *Polymer*, 23, 1982, 699
- ⁷ N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder: *Thermoplastic Elastomers*, Hanser Publishers, Munich, 1987, 187
- ⁸ E. Martuscelli, R. Palumbo, M. Kryszewski: *Polymer Blends*, Vol. 1., Vol. 2., Plenum Press, New York, 1980
- ⁹ Sh. Onogi, T. Asada, T. Tanaka, *J. Polym. Sci.*, A-2, 7, 1969, 171

Modifikacija PP/SAN mešanic

Modification of PP/SAN Blends

Radonjič G., V. Musil, EPF Maribor

Izotaktični polipropilen (PP) je med poliolefini eden od najpogosteje uporabljenih polimerov. Kopolimer stiren/akrilonitril ima nekatere dobre lastnosti, ki skupaj z lastnostmi PP omogočajo doseganje sinergističnih učinkov. Polimerna mešanica PP/SAN je nemešljiva in kaže določeno poslabšanje nekaterih mehanskih lastnosti, vendar pa se izboljšajo predelovalne in nekatere druge lastnosti. Na spremembe lastnosti PP/SAN mešanic lahko vplivamo tudi z dodatkom modifikatorja. Zaradi omenjenih dejstev smo se odločili za raziskave vplivov dodatka modifikatorja udarne žilavosti na mehanske lastnosti in morfologijo. Kot modifikator smo uporabili triblok kopolimer poli(stiren-b-etilen-co-butilen-b-stiren) (SEBS). Vzorce smo pripravili v talini v Brabenderjevem gnetilniku. Plošče smo stiskali z laboratorijsko stiskalnico in jih karakterizirali s torzijsko reometrijo, merjenjem udarne žilavosti in scanning elektronsko mikroskopijo. V prispevku predstavljamo in komentiramo rezultate predelovalnih, mehanskih in morfoloških lastnosti binarnih PP/SAN in ternarnih PP/SAN/SEBS mešanic.

Ključne besede: polimerne mešanice, polipropilen, stiren/akrilonitril, poli(stiren-b-etilen-co-butilen-b-stiren)

Properties of isotactic polypropylene (PP) can be improved with the preparation of PP blends. Polymer blend PP/SAN is immiscible and it shows a decrease in some mechanical properties but processing and some other properties can be improved. Addition of an impact modifier can also change the final properties of the PP/SAN blends. As a modifier we used poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) (SEBS) triblock copolymer. Blends were prepared in the melt in a Brabender kneading chamber, cooled and then compression-molded into sheets. We investigated the influence of the addition of SEBS on the processing properties (torque moment), mechanical properties (notched impact strength) as well as the morphological properties with scanning electron microscopy. In a paper we present and comment the results obtained from the analysis of the processing, mechanical and morphological properties of the binary PP/SAN blends and ternary PP/SAN/SEBS blends.

Key words: polymer blends, polypropylene, styrene/acrylonitrile, poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene)

1. Uvod

Razvoj na področju polimernih mešanic in zlitin omogoča pripravo polimernih materialov izboljšanih lastnosti v primerjavi s homopolimeri. Poleg tega je pomembno tudi dejstvo, da je za razvoj novega polimera od zamisli do plasmaja na tržišču potreben bistveno daljši čas v primerjavi z razvojem polimernih mešanic in zlitin, kar pa ni edini razlog za njihovo pripravo. Med pomembne razloge spadajo tudi širjenje lastnosti polimernih materialov ali doseganje vnaprej željenih lastnosti¹.

Izotaktični polipropilen (PP) je med poliolefini eden od najpogosteje uporabljenih polimerov. Njegovo uporabo je možno razširiti tudi s pripravo mešanic z različnimi homopolimeri oziroma kopolimeri. Opravljene so bile mnoge raziskave meša-

nic PP z različnimi polimeri. Izmed stirenskih polimerov so v zadnjem času proučevali mešanice PP s polistirenom (PS)²⁻⁴ in mešanice PP z akrilonitril/butadien/stirenom (ABS)^{5,6}. Slabo pa je proučena mešanica PP s stiren/akrilonitrilom (SAN). Objavljeni so bili le rezultati nekaterih reoloških raziskav⁷. Polimerna mešanica PP/SAN je nemešljiva, vendar se lahko na osnovi lastnosti posameznih komponent pričakujejo nekatere izboljšane lastnosti.

Gupta in Purwar sta objavila rezultate obsežnih raziskav, opravljenih z mešanico med PP in poli(stiren-b-etilen-co-butilen-b-stirenom) (SEBS)⁸⁻¹³. SEBS se je pokazal kot učinkovit modifikator žilavosti. SEBS so kot modifikator žilavosti uporabili tudi v mešanicah s PS¹⁴ ali s poliamidi^{15,16}.

Kemijska struktura SEBS nastane s selektivnim hidrogeniranjem srednjega segmenta poli(stiren-b-butadien-b-stirena). Zunanji polistirenski in srednji etilen/butilenski bloki sestavljajo

¹ mag. Gregor RADONJIČ, dipl. ing. kemijske tehn.
Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor
Razlagova 14, 62000 Maribor

jo dvofazni sistem zaradi termodinamske nekompatibilnosti obeh blokov. Ker je v komercialnih SEBS delež PS približno 30%, tvorijo polistirenski bloki področja znotraj kavčukove matrike in delujejo kot zamreževala, kar daje termoplastičnemu kavčuku trdnost in elastičnost. SEBS deluje kot koncentrador napetosti in sprejema mehansko energijo brez nadaljnje rasti makroskopskih razpok.

Na drugi strani pa se je SEBS v zadnjih letih uveljavil pri modificiranju polimernih mešanice tudi kot kompatibilizator. Kompatibilizatorji zmanjšujejo napetost na meji faz v mešanici in s tem zmanjšujejo velikost delcev dispergirane faze, kar vodi do izboljšanih mehanskih lastnosti, predvsem do večje udarne žilavosti in večjega raztezka. SEBS so kot kompatibilizator uspešno uporabili na primer v mešanici PS/PE-HD, PS/PP¹⁷, PPO/PP¹⁸ ali PET/PE-HD¹⁹.

Zaradi omenjenih dejstev smo proučevali predelovalne, mehanske in morfološke lastnosti binarnih mešanice PP/SAN in ternarnih mešanice PP/SAN/SEBS. Z uporabo dveh tipov kopolimera SAN, in sicer SAN-34 z vsebnostjo akrilonitrila 34% ter SAN-24 z vsebnostjo akrilonitrila 24%, smo proučili vpliv vsebnosti akrilonitrila na lastnosti mešanice. K PP/SAN-34 in PP/SAN-24 mešanici v celotnem koncentracijskem območju smo dodali 20 masnih % SEBS in raziskali njegov vpliv na predelovalne, mehanske in morfološke lastnosti mešanice.

2. Eksperimentalni del

2.1 Uporabljeni materiali

Za pripravo mešanice PP/SAN-34, PP/SAN-24, PP/SAN-34/SEBS in PP/SAN-24/SEBS so bili uporabljeni naslednji polimerni materiali:

- polipropilen Novolen 1100 LX (BASF); $\rho=0,908 \text{ g/cm}^3$, MFI=5 g/10min (230/2,16);
- kopolimer stiren/akrilonitril Luran 388 S (BASF); vsebnost akrilonitrila 34%, $\rho=1,08 \text{ g/cm}^3$, MFI=5,5 g/10min (220/10);
- kopolimer stiren/akrilonitril Luran 368 R (BASF); vsebnost akrilonitrila 24%, $\rho=1,08 \text{ g/cm}^3$, MFI=9 g/10min (220/10);
- triblok kopolimer SEBS Kraton G 1650 (Shell Chemical Co.); razmerje stiren/kavčuk 28/72, $\rho=0,91 \text{ g/cm}^3$.

2.2 Priprava mešanice

Granulat SAN-34 in SAN-24 smo sušili 24 ur pri temperaturi 60°C. Binarne mešanice PP/SAN v celotnem koncentracijskem območju (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) in ternarne mešanice PP/SAN/SEBS z 20 masnimi % SEBS (masno razmerje PP in SAN je bilo enako kot pri binarnih mešanicih) smo pripravili v talini v Brabenderjevem gnetilniku pri temperaturi 200°C in vrtilni frekvenci rotorja 50 min⁻¹. Vzorce smo gnetli 10 minut. Po ohlaiditvi pri sobni temperaturi smo jih zmleli v Brabenderjevem mlinu. Meljavo smo nato stisnili v plošče debeline 4 mm z laboratorijsko stiskalnico Litostroj. Temperatura grelnih plošč je bila 220°C, tlak 100 bar, čas stiskanja pa 20 minut. Nato smo plošče hladili na zraku do sobne temperature.

2.3 Metode preiskav

Predelovalne lastnosti

Predelovalne lastnosti smo proučevali z določevanjem torzijskega momenta mešanja v Brabenderjevem gnetilniku 50 WH iz diagramov poteka gnetenja.

Mehanske lastnosti

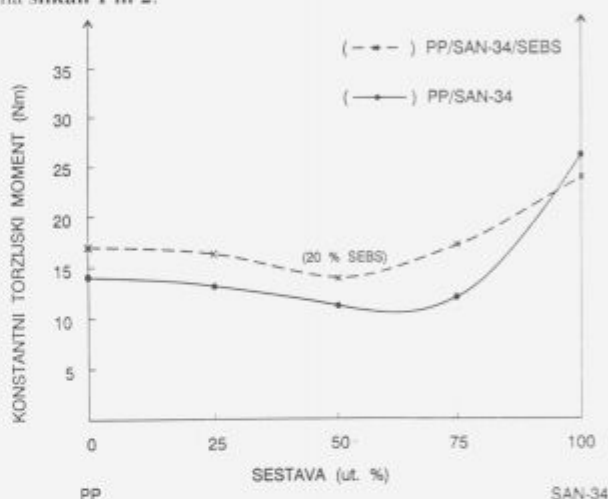
Mehanske lastnosti smo proučevali z merjenjem zrezne udarne žilavosti. Meritve smo opravili na aparatu Frank z udarnim kladivom po Charpyju pri temperaturi 23°C.

Morfološke lastnosti

Morfološke preiskave smo opravili s scanning elektronskim mikroskopom Jeol JSM-840 A pri povečavi 350-krat in pospeševalni hitrosti 10 kV. Vzorce smo predhodno prelomili v tekočem dušiku in prelomno površino napršili z zlatom.

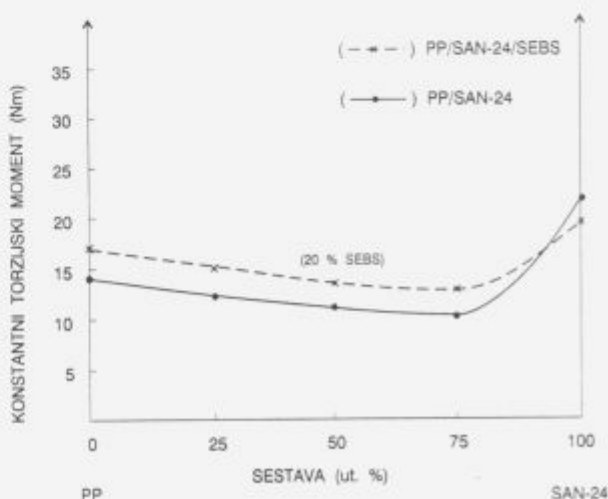
3. Rezultati in diskusija

Torzijski moment mešanja nam daje informacije o predelovalnih lastnostih in s tem posredno tudi o reoloških lastnostih polimerne mešanice. Ugotovimo lahko, kako dodatek drugega polimera vpliva na predelovalne lastnosti prvega, oziroma kako vpliva dodatek modifikatorja na predelovalne lastnosti binarne mešanice. Rezultati, dobljeni s torzijsko reometrijo, so prikazani na slikah 1 in 2.



Slika 1: Konstantni torzijski moment mešanice PP/SAN-34 in PP/SAN-34/SEBS v odvisnosti od sestave

Figure 1: Steady state torque of PP/SAN-34 and PP/SAN-34/SEBS blends as a function of composition



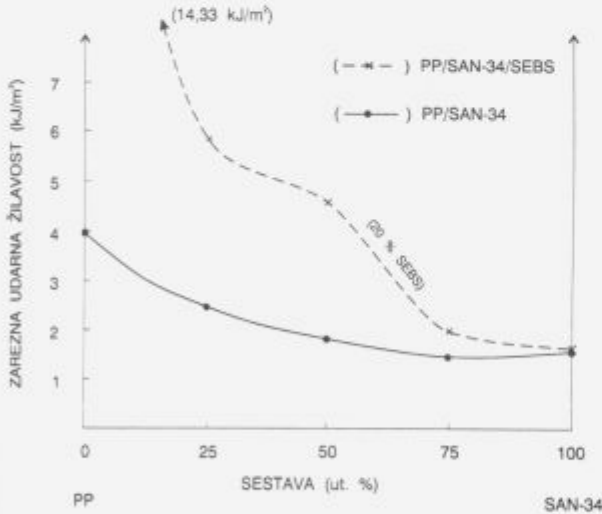
Slika 2: Konstantni torzijski moment mešanice PP/SAN-24 in PP/SAN-24/SEBS v odvisnosti od sestave

Figure 2: Steady state torque of PP/SAN-24 and PP/SAN-24/SEBS blends as a function of composition

Pri vseh sestavah je opazen minimum konstantnega torzijskega momenta in sicer je le-ta pomaknjen proti sestavam z večjo vsebnostjo SAN. Konstantni torzijski moment binarnih mešanic PP/SAN-34 in PP/SAN-24 se enakomerno zmanjšuje do sestav z večjo vsebnostjo SAN in doseže najvišjo vrednost v primeru čistega SAN. Čisti SAN-34 ima višji konstantni torzijski moment kot SAN-24 oziroma mešanice s SAN-34 višji konstantni torzijski moment kot mešanice s SAN-24. Vzrok je višja vsebnost akrilonitrila, kar verjetno pogojuje večje intramolekularne interakcije. Dodatek SAN-34 in SAN-24 k PP izboljša predelovalne lastnosti PP (učinek drsnega sredstva) v primeru, ko je kontinuirna faza PP. Ti rezultati so v skladu z rezultati reoloških meritev, ki so jih izvedli Gupta in sodelavci⁷. Konstantni torzijski moment prične ponovno naraščati v primerih, ko je kontinuirna faza SAN. Očitno gre tudi v tem primeru za učinek drsnega sredstva, saj je torzijski moment še vedno dosti nižji kot za čisti SAN.

Dodatek 20 masnih odstotkov SEBS povzroči poslabšanje predelovalnih lastnosti, kar je pričakovano. Vendar pa ostaja oblika krivulj konstantnega torzijskega momenta v odvisnosti od sestave zelo podobna za binarne in ternarne mešanice. Zanimivo pa je, da SEBS kljub svoji elastomerni naravi nekoliko izboljša predelovalne lastnosti čistega SAN. Naklon krivulje je bolj strm za binarne mešanice (brez SEBS), vendar je tudi razlika med konstantnim torzijskim momentom čistega PP in čistega SAN mnogo večja kot je razlika med konstantnim torzijskim momentom mešanic PP/SEBS in SAN/SEBS.

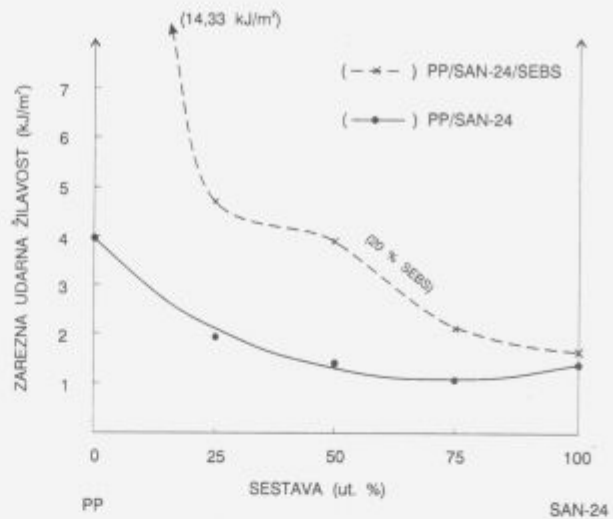
Zarezna udarna žilavost je takšna mehanska lastnost, kjer se vpliv modifikatorja žilavosti ali kompatibilizatorja lahko očitno pokaže. Zarezna udarna žilavost v odvisnosti od sestave polimernih mešanic in od dodatka modifikatorja SEBS je prikazana na slikah 3 in 4.



Slika 3: Zarezna udarna žilavost mešanice PP/SAN-34 in PP/SAN-34/SEBS v odvisnosti od sestave

Figure 3: Notched impact strength of PP/SAN-34 and PP/SAN-34/SEBS blends as a function of composition

Mešanice PP s krhkim SAN so nemešljive s slabo medfazno adhezijo, kar se odraža tudi pri zarezni udarni žilavosti, katere vrednost se s povečevanjem vsebnosti SAN dokaj enakomerno zmanjšuje. SAN-34 ima zaradi višje vsebnosti akrilonitrila boljše mehanske lastnosti v primerjavi s SAN-24, kar pogojuje nekoliko višje vrednosti zarezne udarne žilavosti tudi za mešanice, ki vsebujejo SAN-34 v primerjavi s tistimi, ki vsebujejo SAN-24. Dodatek SEBS (20 masnih %) k binarnim mešanicam

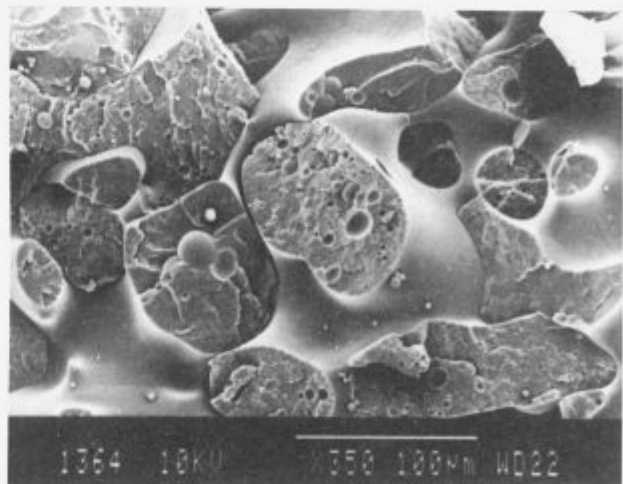


Slika 4: Zarezna udarna žilavost mešanice PP/SAN-24 in PP/SAN-24/SEBS v odvisnosti od sestave

Figure 4: Notched impact strength of PP/SAN-24 and PP/SAN-24/SEBS blends as a function of composition

PP/SAN-34 in PP/SAN-24 poveča vrednost zarezne udarne žilavosti predvsem tam, kjer je PP kontinuirna faza. SEBS se namreč enakomerno porazdeli v PP matriki, s katero sicer tvori nekompatibilno mešanico³⁰, vendar se kljub temu lahko pričakuje določena stopnja medfazne adhezije etilen/butilenskih segmentov SEBS in PP⁸. SEBS deluje kot modifikator žilavosti za PP in ta učinek je seveda bolj izrazit pri mešanicah z višjo vsebnostjo PP.

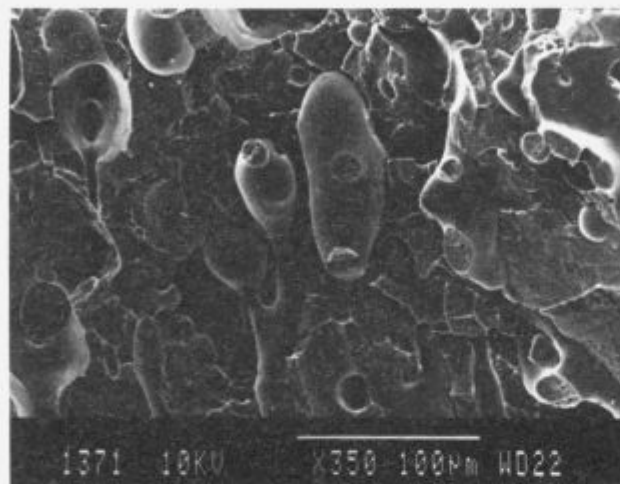
Potrditev takšnih razmišljanj nam da morfološka preiskava. Proučevanje morfologije mešanice PP/SAN-34 in PP/SAN-24 pokaže popolno nemešljivost v celotnem koncentracijskem območju in to z ali brez dodatka SEBS. Zanimivo morfološko imajo mešanice z isto vsebnostjo PP in SAN. Morfološka binarne mešanice PP/SAN-34 sestave 50/50, prikazane na sliki 5, nam razkrije prepletenost obeh faz, kar še najbolj spominja na t.i. kokontinuirno morfološko. V obeh fazah pa so dodatno razporejeni delci druge faze. Raziskave mešanice polipropilena in



Slika 5: Scanning elektronski posnetek morfološke strukture mešanice sestave 50/50

Figure 5: Scanning electron micrograph of blend PP/SAN-34 50/50

polikarbonata, ki sta jih opravila Favis in Chalifoux²¹, so pokazale podobno morfologijo, t. i. morfologijo kapljastega kompozita (composite droplet). Enako morfologijo ima tudi mešanica PP/SAN-24 50/50. Dodatek 20 masnih % SEBS k binarnim mešanicam sestave 50/50 povzroči disperzijo delcev SAN v kompleksne oblike, kar prikazuje **slika 6**. V primerih, ko je ena od faz kontinuirna, je morfologija takšnih mešanic podobna. Delci različnih velikosti dispergirane faze so enakomerno porazdeljeni po matriki, medfazna adhezija je šibka.



Slika 6: Scanning elektronski posnetek morfologije PP/SAN-34/SEBS mešanice sestave 40/40/20

Figure 6: Scanning electron micrograph of blend PP/SAN-34/SEBS 40/40/20

4. Zaključki

Proučevanje mešanic PP/SAN-34 in PP/SAN-24 je potrdilo pričakovanja o izboljšanju predelovalnih lastnosti takšnih mešanic glede na čiste komponente in poslabšanje vrednosti zarezne udarne žilavosti s poveševanjem vsebnosti SAN v mešanici. Z dodatkom SEBS se poslabšajo predelovalne last-

nosti mešanic zaradi njegove strukture. Zanimivo je znižanje vrednosti konstantnega torzijskega momenta ob dodatku SEBS k čistima SAN-34 in SAN-24. Dodatek triblok kopolimera SEBS izboljša zarezno udarno žilavost v mešanicah, kjer je PP kontinuirna faza.

V nadaljevanju raziskav bo potrebno povečati medfazno adhezijo v nemešljivih mešanicah PP in SAN ter doseči zmanjšanje velikosti delcev dispergirane faze, kar lahko vodi k izboljšanim mehanskim lastnostim.

5. Literatura

- ¹ V. Musil: *Polimeri* 13, 1992, 51
- ² A. Cohen, J. R. Schroeder: *J. Rheol.* 34, 5, 1990, 685
- ³ U. Sundararaj, C. W. Macosko: *Polym. Eng. Sci.* 32, 24, 1992, 1814
- ⁴ O. O. Santana, A. J. Müller: *Polym. Bulletin* 32, 4, 1994, 471
- ⁵ A. K. Gupta, A. K. Jain, S. N. Maiti: *J. Appl. Polym. Sci.* 38, 1989, 1699
- ⁶ A. K. Gupta, A. K. Jain, B. K. Ratnam, S. N. Maiti: *J. Appl. Polym. Sci.* 39, 1990, 515
- ⁷ S. N. Maiti, V. Agarwal, A. K. Gupta: *J. Appl. Polym. Sci.* 43, 1991, 1891
- ⁸ A. K. Gupta, S. N. Purwar: *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 1984, 1079
- ⁹ A. K. Gupta, S. N. Purwar: *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 1984, 1595
- ¹⁰ A. K. Gupta, S. N. Purwar: *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 1984, 3513
- ¹¹ A. K. Gupta, S. N. Purwar: *J. Appl. Polym. Sci.* 30, 1984, 1777
- ¹² A. K. Gupta, S. N. Purwar: *J. Appl. Polym. Sci.* 30, 1984, 1799
- ¹³ A. K. Gupta, S. N. Purwar: *J. Appl. Polym. Sci.* 31, 1984, 535
- ¹⁴ A. F. Yee, J. Diamant: *Polym. Prepr., Am Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 19, 1, 1978, 92
- ¹⁵ C. Boman: *Blends of Engineering Plastics with Styrenic Block Copolymers*, Proceedings of 3rd European Symposium on Polymer Blends, Cambridge, 1990
- ¹⁶ A. J. Oshinski, H. Keskkula, D. R. Paul: *Polym. Prepr., ACS*, 1991, 153
- ¹⁷ D. R. Paul: *Compatibilization of Polymer Blends by Styrene/Hydrogenated Butadiene Block Copolymers*, Thermoplastic Elastomers, Ch. 12/6, Ed. by N.R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, 1987
- ¹⁸ M. K. Akkapeddi, B. VanBuskirk: *Adv. Polym. Techn.* 11, 1992, 263
- ¹⁹ I. Chen, C. Shiah: *Toughening of PET/HDPE Polyblends from Recycled Beverage Bottles*, ANTEC 89-47th Annual Technical Conference of SPE, Published by Soc. of Plastic Engineers, Brookfield Center, 1989, 1802
- ²⁰ G. Radonjič, V. Musil: prispevek v pripravi

Pregled in kriteriji za izbiro toplotnoizolacijskih materialov

Review and Criteria for Choosing Thermal Insulation Materials

Radonjič G.¹, V. Musil, EPF Maribor

V preglednem članku opisujemo vrste in lastnosti najpomembnejših toplotnoizolacijskih materialov, smisel in pomembnost pravilnega izoliranja kot tudi ključne kriterije za določitev optimalne izolacije. Poleg pravilne izbire ustreznega toplotnoizolacijskega materiala je potrebno vselej sistematično pristopiti tudi k izračunu debeline izolacijskega sloja. Med toplotnoizolacijskimi materiali je dan večji poudarek trdim poliuretanskim (PUR) penam. Za izboljšanje kakovosti trdih PUR pen je potrebno dobro poznavanje zakonitosti prenosa toplote skozi njihovo porozno strukturo, kar omogoča doseganje nizkih vrednosti toplotne prevodnosti. Podani so tudi izrazi za določitev efektivne toplotne prevodnosti, kakor tudi možnosti substitucije penilcev in recikliranja pri proizvodnji PUR pen.

Ključne besede: toplotnoizolacijski materiali, optimalna izolacija, trde poliuretanske pene

The aim of our paper is to show the role and the significance of proper use of thermal insulation materials. We discuss different criteria for choosing the most proper insulation as well as the importance of the determination of economic thickness of insulation layer. Among many different insulation materials rigid polyurethane foam is distinguished as one of the most efficient. In order to improve the quality of such foamed material a good knowledge of the heat transfer phenomenon in its porous structure is necessary. We also discuss about some possibilities of freon substitution and polyurethane foam recycling.

Key words: thermal insulation materials, optimal insulation, rigid polyurethane foam

1. Uvod

Varčevanje s toplotno energijo in njena gospodarna raba sta danes bolj aktualni kot kdajkoli doslej, saj zmanjšanje porabe energije ni le vprašanje energetike, temveč tudi ekologije. Izolacija je še vedno eden najpreprostejših in najučinkovitejših načinov, s katerim lahko prihranimo veliko toplotne energije. Nekateri industrijski obrati, kot na primer tisti, ki vključujejo parovode ali kriogene sisteme, bi bili popolnoma negospodarni brez uporabe primerne izolacije. Toplotna zaščita zgradb, poleg prihranka toplotne energije, vpliva še na mikroklimatske razmere v njih.

Problematika izoliranja oziroma uporabe toplotnoizolacijskih materialov je v naših strokovnih publikacijah obravnavana dokaj redko. To je na nek način presenetljivo, saj je k izoliranju potrebno pristopiti sistematično. Kriterijev za izbiro najprimernejšega izolacijskega materiala je več, poleg upoštevanja le-teh pa je pomembno določiti tudi najprimernejšo debelino izolacijskega sloja. Tako je namen prispevka pregledno predstaviti vse tiste najpomembnejše dejavnike, ki vplivajo na to, da bo aplikativni učinek uporabljenega toplotnoizolacijskega materiala največji.

2. Kriteriji za izbiro toplotnoizolacijskega materiala

2.1 Toplotna prevodnost

Toplotna prevodnost mora biti čim nižja. Nizka toplotna prevodnost ne pomeni le tanjše izolacije, ampak pogojuje tudi nižjo temperaturo na izstopni strani toplotnega toka. Predvsem vplivajo na njeno vrednost struktura materiala, temperatura in vlaga.

2.2 Temperaturno območje uporabe

Tehnološki pogoji določajo, kateri toplotnoizolacijski materiali so primerni za učinkovito izoliranje. Pri tem predvsem mislimo na obratovalno temperaturo, saj vsi izolacijski materiali niso primerni za uporabo pri vseh temperaturah. Pri previsokih temperaturah lahko pride do strukturne nestabilnosti ali celo do vžiga. Pri višjih temperaturah se lahko vrednost toplotne prevodnosti tako poveča, da material ni več izolacijsko učinkovit.

Pomembna pa je tudi spodnja temperaturna meja, saj material lahko postane preveč krhek. Vendar pa je največji problem pri nizkih temperaturah predvsem možna kondenzacija vlage, kar bistveno poveča prenos toplote skozi izolacijski sloj. Glede na to so toplotnoizolacijski materiali razvrščeni po temperaturnih območjih uporabe¹:

¹ mag. Gregor RADONJIČ dipl. inž. kem. tehn.
Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor
Raušagova 14, 62000 Maribor

(a) kriogeno območje (< -100°C): vakuumsko ploskovne izolacije, silikatni aerogel, penjeno steklo, trda poliuretanska pena. Bistveno je, da je primerno izbran tudi zaščitni sloj proti vdoru vlage v izolacijski material;

(b) nizkotemperaturno območje (-100°C do 25°C): steklena vlakna, mineralna vlakna, penjeni polimerni materiali;

(c) vmesno področje (25°C do 600°C): steklena vlakna, mineralna vlakna, trda poliuretanska pena, Ca-silikat. Vrednost toplotne prevodnosti se v tem temperaturnem območju bistveno spreminja s temperaturo;

(d) visokotemperaturno območje (>600°C): Ca-silikat, mineralna vlakna, ekspandirani perlit, keramična vlakna.

2.3 Tlačna trdnost

Ustrezna tlačna trdnost je potrebna zaradi možnih udarcev, vibracij in podobno. S tem se zmanjšujejo stroški vzdrževanja.

Drugi pomembni kriteriji pri izbiri toplotnoizolacijskega materiala so še kemijska odpornost, absorpcija vode in vodne pare, cena ter oblika^{2,3}.

3. Vrste in lastnosti toplotnoizolacijskih materialov

Proizvajalci ponujajo na tržišču veliko različnih vrst izolacijskih materialov, namenjenih za raznovrstne tehnične rešitve. V nadaljevanju na kratko predstavljamo najznačilnejše toplotnoizolacijske materiale in nekatere njihove lastnosti. Pregled je opravljen na osnovi literaturnih virov¹⁻⁷ in na osnovi podatkov, dobljenih iz različnih tehnično-informativnih materialov proizvajalcev⁸.

Kalcijev silikat

Kalcijev silikat je mešanica apna in SiO₂ ter različnih vlaken (npr. steklenih) za ojačevanje. Ne vsebuje organskih snovi. Ima dobre mehanske lastnosti in je zelo obstojen v srednje- in visokotemperaturnem območju. V glavnem se uporablja pri visokih temperaturah.

Steklena vlakna/steklena volna

Steklena vlakna so materiali na osnovi silikatov in se med seboj razlikujejo v gostoti, obliki in temperaturni obstojnosti. Vsebnost vlage je nizka. Plošče so lahko nekaširane ali kaširane z aluminijско folijo ali natron papirjem.

Mineralna vlakna/mineralna volna

Izdelujejo jih na primer iz diabaza z dodatkom kamenin, ki dajejo zelo odporna in elastična vlakna, dobljena iz staljene kameninske mase. Kot vezivo se uporablja fenolna smola. So bolj temperaturno obstojna kot steklena vlakna, vendar je ponavadi dolžina vlaken krajša kot pri steklenih.

Keramična vlakna

Keramična vlakna so sestavljena iz približno 43-54% Al₂O₃ in 43-54% SiO₂, njihov premer je med 1 in 10 μm. Včasih so takšna vlakna med seboj povezana z organskimi vezivi. Uporabljajo se pri zelo visokih temperaturah.

Vermikulit

Vermikulit je mineral, po sestavi hidratiran aluminijev-železo-magnezijev silikat. Pri višjih temperaturah se lušči v plasti in zaradi nastajanja pare med plastmi ekspandira v zmca. Gostota takšnega vermikulita je tako bistveno manjša. Ni gorljiv, ni topen v vodi in organskih topilih, ima pa sposobnost adsorpcije vode. Vermikulit postane vodoodbojen in primeren za izoliranje, če je obdelan z bitumnom ali silikoni.

Penjeno steklo

Penjeno steklo vsebuje veliko število popolnoma zaprtih celic (premera 0,1-1mm) in je brez organskih snovi. Ker ne adsor-

bira vlage, je primerno za uporabo pri kriogenih sistemih. Ima sicer nekoliko višjo vrednost toplotne prevodnosti, vendar pa so druge lastnosti takšne, da je za določene aplikacije primernejše kot kakšen drugi izolacijski material.

Ekspandirani perlit

Proizvajajo ga iz naravnega silikatnega minerala perlita, ki ga pri visokih temperaturah ekspandirajo na 4 do 20-kratno začetno prostornino, kar daje material z veliko celicami majhnega premera. Takšna struktura se lahko stabilizira z organskimi in anorganskimi vezivi in ojačitvenimi vlakni. Je slabo prepusten za vlago. Ima pa slabše mehanske lastnosti kot na primer kalcijev silikat.

Silikatni aerogel

Zanj je značilno, da vsebuje pore, ki imajo manjši premer kot je srednja prosta pot molekul zraka. Za zmanjšanje vrednosti toplotne prevodnosti dodajajo v aerogel saje ali TiO₂, s čimer se v materialu zmanjšuje prenos toplote s sevanjem. Zaradi zelo nizkih vrednosti toplotne prevodnosti, ki so posledica značilne strukture, se smatra za primeren substitut za trde poliuretanske pene.

Penobeton

Po zamešanju osnovnih komponent betona se dodaja pena in s količino le-te lahko spreminja gostota penobetona od 400 do 2000 kg/m³. Tako se zapolni ves spekter uporabe, od toplotnoizolacijskega do tipično nosilnega materiala.

Pluta

Pluta je naravni proizvod posebne vrste hrasta plutovca. Zanj je značilna posebna celična struktura. Notranjost celic je zapolnjena s plinom podobne sestave kot zrak, vendar brez CO₂. Je lahka, elastična, nepropustna za tekočine in pline, pri gorenju ne razvija strupenih plinov. Proizvajajo različne tipe plute (granulat, ekspandirani granulat, aglomerat).

Penjeni polistiren

Sestavljajo ga zaprte celice, v katerih je zrak, ki zavzema do 98% prostornine. Struktura celic je odvisna od tehnološkega procesa proizvodnje. Kot penilo uporabljajo v glavnem pentan, ki je v primerjavi z drugimi penilci ekološko neoporečen. Penjeni polistiren ima nizko gostoto, majhno prepustnost in dobro obstojnost proti vlagi. Ima pa relativno nizko temperaturno obstojnost.

Fenol-formaldehidne pene

Proizvajajo jih različnih gostot. V primerjavi z drugimi sorodnimi polimernimi materiali imajo višjo vrednost toplotne prevodnosti. Vendar pa so negorljive in pri gorenju ne razvijajo strupenih hlapov.

Penjeni polietilen

Toplotnoizolacijske cevi iz penjenega polietilena proizvajajo s postopkom modificirane ekstruzije polietilena, pri čemer dobijo material z zaprtocelično strukturo. Je elastičen in gibek. Včasih uporabljajo še dodatke za zmanjšanje gorljivosti.

Penjeni poliuretani

Proizvajajo več različnih tipov poliuretanskih (PUR) pen, kot so mehke, trde in integralne. Trda PUR pena je med toplotnoizolacijskimi materiali v marsičem specifična. Skupaj s penjenim polistirenom predstavlja približno 90% vseh proizvedenih polimernih pen. Nekatero značilne lastnosti PUR pen bomo opisali nekoliko podrobneje v naslednjem poglavju.

V tabeli 1 podajamo nekatere lastnosti toplotnoizolacijskih materialov, ki jih v industriji in gradbeništvu največ uporabljajo. Vrednosti za toplotne prevodnosti so podane za temperaturo 20°C. Glede na to, da proizvajajo veliko različnih tipov oziroma izvedb istega materiala, so lastnosti podane največkrat v posameznih intervalih.

Tabela 1: Nekatere lastnosti toplotnoizolacijskih materialov
Table 1: Some properties of thermal insulation materials

Toplotnoizolacijski material	Temperaturno območje uporabe (°C)	Toplotna prevodnost (W/mK) pri 20°C	Gostota (kg/m ³)
Ca - silikat	650 - 900	-	160 - 320
Steklena vlakna	do 500	0,035 - 0,042	16 - 110
Mineralna vlakna	do 900	0,038 0,093 (300°C)	50 - 120
Keramična vlakna	1300 - 1400	-	8 - 348
Vermikulit	do 1300	0,060 - 0,065 0,155 (500°C)	50 - 120
Penjeno steklo	-270 do 480	0,050	128 - 160
Ekspandirani perlit	-165 do 900	0,034	50
Silikatni aerogel	-270 do 700	0,010 - 0,020	80 - 150
Penobeton		0,170 - 0,650	400 - 2000
Pluta	-200 do 95	0,040 - 0,046	105 - 200
Penjeni polistiren	-200 do 75	0,030 - 0,040	16 - 80
Fenol-formaldehidna pena	do 130	0,035	24 - 60
Penjeni polietilen	-40 do 90	0,029	40
Trda PUR pena	-200 do 120	0,023 - 0,035	20 - 200

Ob koncu pregleda najbolj uporabljenih toplotnoizolacijskih materialov omenjamo še izolatorje, katerih delovanje temelji na principu optičnih vlaken in jih nekateri že smatrajo za novo generacijo toplotnoizolacijskih materialov, namenjenih za ekstremne pogoje⁹.

4. Trda poliuretanska pena

Poliuretani so produkti reakcije izocianatov s polioli. PUR pena lahko nastane na kemijski način, kjer v reakciji nastajajoči CO₂ povzroča nastanek pene, ali na fizikalni način, to je z dodatkom lahko hlapnega ekspandirnega sredstva (freon). Po reakciji nastane material z veliko majhnimi, večinoma dvanajst ploskovnimi celicami, v katerih se nahaja freon, zrak ali CO₂. Takšna struktura z 90-97% zaprtih celic zagotavlja najnižjo toplotno prevodnost v primerjavi z ostalimi konvencionalnimi toplotnoizolacijskimi materiali na tržišču.

Za izboljšanje kakovosti trdih PUR pen z vidika nižje toplotne prevodnosti (in s tem boljšega izolacijskega učinka) je potrebno dobro poznati in opisati fizikalni proces (prenos toplote), ki poteka znotraj takšnih materialov. Postavljeni so bili nekateri matematični in geometrijski modeli za določitev efektivne toplotne prevodnosti¹⁰⁻¹². Efektivna toplotna prevodnost trdih pen je pravzaprav vsota toplotne prevodnosti celičnega plina (λ_g), toplotne prevodnosti plastične matrice (λ_s), prispevka, ki je posledica toplotnega toka sevanja znotraj pene (λ_r), in konvekcije znotraj zaprtih celic. V primeru trde PUR pene, kjer so premeri celic zelo majhni, je konvekcija zanemarljiva. Zato lahko zapišemo:

$$\lambda_{ef} = \lambda_g + \lambda_s + \lambda_r \quad (1)$$

Schuetz in Glicksman¹¹ sta postavila geometrijski model strukture pene, ki omogoča določitev izraza za efektivno toplotno prevodnost.

$$\lambda_{ef} = \lambda_g + \left(\frac{2}{3} - \frac{f_s}{3} \right) (1 - \delta) \lambda_s + \frac{16\sigma T_m^3}{3a_k} \quad (2)$$

Pri tem so f_s delež polimera v nosilnih vozliščnih segmentih celic, δ poroznost (delež celičnega plina), a_k srednji ekstinkcijski

koefficient, T_m srednja aritmetična temperatura in σ Stefan-Boltzmannova konstanta. Enačba (2) predstavlja dejansko kompromis med kompleksnostjo opisovanja prenosa toplote v peni in natančnostjo izračuna. Prispevki λ_g , λ_s in λ_r namreč izključujejo drug drugega. Zato je potrebno najti kompromisno optimalno rešitev. Vendar pa je kljub vsemu enačba (2) dovolj natančna za ocenitev efektivne toplotne prevodnosti trde PUR pene.

Da bi zmanjšali delež sevanja λ_r , so dodajali v PUR peno nizko prevodne delce, prevlečene z grafitom¹³. Takšni dodatki so zmanjšali vpliv sevanja, ne da bi se pri tem povečala prevodnost trdne faze.

Toplotna prevodnost trdih PUR pen se s časom spreminja zaradi staranja pene. To dejstvo je posledica difuzije molekul zraka v celice pene, kjer postopoma zamenjujejo molekule freona, ki difundirajo iz pene. Plinske molekule zraka difundirajo približno 20-krat hitreje v peno kot difundirajo freoni iz nje¹⁴. Raziskave so pokazale, da na staranje pene najbolj vplivajo gostota pene, oblika celic in prepustnost polimerne matrice¹⁵.

Vidimo, da je na področju inženiringa trdih PUR pen opravljenih veliko raziskav, kar vodi k zagotavljanju večje kakovosti takšnih izolacijskih materialov. Dejstvo je, da se povpraševanje po takšnih materialih v prihodnosti ne bo zmanjšalo, nasprotno, glede na energetske situacije bo interes kvečjemu večji. Inženiring toplotnoizolacijskih materialov pomeni pravzaprav prvo stopnjo pri optimizaciji le-teh, ki se mu v naslednjih fazah pridružijo še pravilna izbira materiala in določitev debeline izolacijskega sloja. Prej opisane raziskave so pomembne tudi zaradi tega, ker je pričakovati, da bodo trenutno uporabljeni freoni postali sčasoma v celoti prepovedani zaradi škodljivih vplivov v zemeljski atmosferi. V svetu potekajo tudi na tem področju številne raziskave, da bi našli zanje ustrezen substitut¹⁶⁻¹⁸. Najperspektivnejši substituti so na primer CHClFCF₃, CF₃CH₂F, CO₂, pentan idr.

Za reševanje problematike odpadkov trdih PUR pen je primeren postopek alkoholize oziroma glikolize, ki sodi v skupino postopkov kemijskega recikliranja odpadkov polimernih materialov¹⁹. Obstaja množica publikacij in patentov, ki obravnavajo alkoholizo odpadkov poliuretanov, pri čemer so spoznanja uresničili tudi v praksi. Naprave za alkoholizo obratujejo v ZDA, Franciji, Italiji in Nemčiji.

Podjetje ESO iz Velenja, ki ima že dolgo izkušnje pri razvijanju ekoloških programov, z najnovejšim projektom omogoča recikliranje freonov, če so le-ti bili uporabljeni kot penilec za proizvodnjo trdih PUR pen²⁰.

5. Ekonomična debelina izolacije

Zadnja stopnja pri optimiranju toplotnih izolacij je določitev debeline izolacijskega sloja. Izolacija v končni fazi pomeni določeno naložbo. Medtem ko z večanjem debeline izolacije znižujemo toplotne izgube, povečujemo višino naložbe v izolacijski material. Potrebno je torej poiskati minimum vsote obeh stroškovnih komponent. V ta namen obstajajo nekatere grafične in analitične metode^{21,22}. Določitev ekonomične debeline ni enostavna, saj nanjo vpliva vsaj dvajset neodvisnih spremenljivk, kar zahteva določene poenostavitve.

Čeprav je določitev ekonomične debeline izolacije lahko zamudno delo, pa je nujna vsaj približna določitev, saj le-ta pogojuje ugodno naložbo. Pri določevanju ekonomične debeline izolacije je včasih potrebno vključiti tudi numerične metode, še posebej, če gre za kompleksne oblike (kot na primer

pri izolaciji ventilov, prirobnic ipd)²². Potrebno je tudi paziti, da je presežena t.i. kritična debelina izolacije, kjer je toplotni tok maksimalen.

6. Zaključki

Kot je razvidno iz prispevka, je za uspešno izoliranje potrebno upoštevati različne dejavnike. K izbiri ustreznega in kakovostnega izolacijskega materiala moramo pristopiti sistematično in natančno. Optimizacija strukture toplotnoizolacijskega materiala v smislu zniževanja vrednosti toplotne prevodnosti in ekološke neoporečnosti je problem, s katerim se soočajo proizvajalci. Določitev ekonomične debeline izolacijskega sloja pa je pomembna z vidika ekonomičnosti naložbe v izoliranje. Skrbno moramo opraviti tudi montažo in vzdrževanje. Predvsem moramo vedeti, da je izoliranje naložba, ki se lahko hitro povrne. Ostaja pa dejstvo, da bodo tudi na tem področju vedno večjo vlogo dobivali ekološko neoporečni materiali.

7. Literatura

- ¹ M. R. Harrison, C. M. Pelanne: Chem. Eng. 19, 1977, 62
² S. D. Probert, S. Giani: Applied Energy 2, 1976, 83
³ W. C. Turner: Energy Management Handbook, Ch.15, John Wiley and Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore 1982
⁴ J. Fricke, M. C. Arduini-Schuster, D. Büttner, H. P. Ebert, U. Heinmann, J. Hetfleisch, E. Hümmer, J. Kuhn, X. Lu: Thermal Conductivity 21, Ed. by C. J. Cremer, H. A. Fine, Plenum Press New York-London 1990
⁵ Mark, Bikales, Overberger, Menges: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 3, John Wiley and Sons, New York-Chichester-Brisbane 1985
⁶ M. Zagorec: Polimeri 1, 1980, 59
⁷ G. Bocevič, A. Ergič, G. Jurković: Polimeri 9, 1988, 323
⁸ Tehnično-informativni material proizvajalcev: TIM Laško, Nafta Lendava, Standard Operativa Ljubljana, Plama Podgrad, Krka-Novoterm Novo Mesto, Termika Ljubljana, ZRMK Ljubljana
⁹ Wen-Jei Yang, N. Zhang: Introducing the Next Generation in Insulation, Transport Phenomena in Thermal Engineering Vol.2, Proceedings of 6th ISTP, Seoul, May 1993; Begell House Inc. Publishers, New York-Wallingford, 1993, 1489
¹⁰ R. J. J. Williams, C. M. Aldao: Polym. Eng. Sci. 23, 1983, 293
¹¹ M. A. Schuetz, L. R. Glicksman: J. Cell. Plastics, March-April, 1984, 114
¹² A. Cunningham, D. J. Sparrow: Cellular Polymers 5, 1986, 327
¹³ L. R. Glicksman, M. Torpey, A. Marge: J. Cell. Plastics 28, 1992, 571
¹⁴ A. G. Ostrogorsky, L. R. Glicksman, D. W. Reitz: Int. J. Heat Mass Transfer 29, 1986, 1169
¹⁵ D. W. Reitz, M. A. Schuetz, L. R. Glicksman: J. Cell. Plastics, March-April, 1984, 104
¹⁶ B. R. Decaire, H. T. Pham, R. G. Richard, I. R. Shakland: J. Cell. Plastics 30, 1994, 11-33
¹⁷ B. R. Fellows, R. G. Richard, I. R. Shakland: Thermal Conductivity Data for some Environmentally Acceptable Fluorocarbons, Thermal Conductivity 21, Ed. by C. J. Cremer, H. A. Fine, Plenum Press, New York-London, 1990, 311
¹⁸ M. Mann, B. Phillips: Kunststoffe 79, 1989, 328
¹⁹ G. Menges, W. Michaeli, M. Bittner: Recycling von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag, München-Wien 1992
²⁰ R. Finka: Gospodarjenje z odpadki, september, 1992, 20
²¹ M. Matić: Energija i ekonomija, Školska knjiga, Zagreb, 1993
²² G. Radonjič: Optimalna poliuretanska izolacija ventilov, Magistrska naloga, Tehniška fakulteta Maribor, november, 1992

Elastični izbruh in porazdelitev molskih mas v kavčukih

Spurting Effect and Molecular Weight Distribution in Rubbers

Kralj Novak M¹, Z. Šušterič, N. Trček, Sava Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut

Delo obravnava odvisnost kritičnih pogojev strižne napetosti in strižne hitrosti za prehod kavčukovih talin v gumeno stanje in elastični izbruh od porazdelitve molskih mas v talinah. Z metodami kapilarne viskozimetrije in gelske prepustnostne kromatografije je na primerih nekaterih polibutadienskih in etilen-propilen-dienskih kavčukih pokazano, da so kritični pogoji odločilno odvisni od deleža majhnih molekul v kavčukih.

Ključne besede: elastični izbruh, kavčukove taline, porazdelitev molskih mas

The work deals with the dependence of the critical shear stress and shear rate conditions for rubber melt transition into rubbery state and spurt on the melts' molecular weight distribution. Using the methods of capillary viscometry and gel permeation chromatography, it is demonstrated on certain butadiene and ethylene-propylene-diene rubbers that the critical conditions essentially depend on the fraction of small molecules in rubbers.

Keywords: spurting effect, rubber melts, molecular weight distribution

1. Uvod

Analitično obravnavanje reološkega obnašanja polimerov v nelinearnem območju deformacij ali deformacijskih hitrosti je v okviru fenomenoloških teorij večinoma težavno, zlasti še, če pri tem pride do spremembe morfološke strukture snovi. V takšnih primerih je potrebno uporabiti molekulske reološke teorije, ki so edine sposobne napovedati strukturne spremembe pri določenih pogojih in posledične spremembe lastnosti snovi. To je še posebej pomembno za prakso, saj so območja predelave polimerov skoraj praviloma nelinearna.

Pri tečenju kavčukovih talin je pomemben pojav te vrste prehod taline v gumeno stanje s posledičnim elastičnim izbruhom, ki nastane zaradi prekoračitve kritičnih pogojev strižne napetosti in hitrosti^{1,2}, pri katerih molekule s spreminjanjem svojih konformacij ne morejo več slediti toku. Tok postane nestabilen, saj se molekule začnejo obnašati tako, kot da bi bile zamrežene: pridejo v gumeno stanje in s tokom potujejo kot gumen vključek, ki se po prenehanju delovanja strižne napetosti nenadno sprosti v obliki elastičnega izbruha. S tehnološkega vidika je prehod v gumeno stanje pri tečenju izrazito negativen pojav, saj kvarji izplen tistih predelovalnih procesov, pri katerih je snov izpostavljena strigu, npr. brizganju in kalandriranju. Zato je potrebno poznati odvisnosti kritičnih pogojev za prehod taline v gumeno stanje od različnih vplivov, prav tako tudi način njihovega eksperimentalnega ugotavljanja.

Teorije, ki napovedujejo nestabilnost toka zaradi prehoda taline v gumeno stanje, so bile predlagane le za monodisperzne taline linearnih polimerov^{3,4}. Ker so kavčuki večinoma polidisperzni polimeri, je namen tega dela prikazati odvisnost kritičnih pogojev za prehod v gumeno stanje oz. elastični izbruh od porazdelitve molskih mas. Analiza je izvedena na nekaterih polibutadienskih in etilen-propilen-dienskih kavčukih z kapilarno viskozimetrijo in gelsko prepustnostno kromatografijo.

2. Teoretični del

Molekule kavčukovih talin nastopajo v obliki klobčičev, katerih težišča se pri tečenju premikajo kot posledica kooperativnega gibanja njihovih segmentov ali kinetičnih enot. Pri tem molekule neprestano spreminjajo svoje konformacije. Za tečenje morata biti izpolnjena dva pogoja. Prvi je, da imajo segmenti dovolj veliko kinetično energijo za premagovanje potencialne plasti, ki jo tvorijo sosedne molekule in katere velikost se običajno navaja kot aktivacijska energija za viskozni tok. Drugi pogoj je, da v povprečju obstaja dovolj velik prostor, znan kot prosti volumen, v katerega lahko pridejo segmenti po prehodu potencialne plasti. Medtem ko je aktivacijska energija za viskozni tok običajno neodvisna ali le malo odvisna od temperature, je temperaturna odvisnost prostega volumna znatna.

Za vsako vrsto polimera obstaja določena kritična molska masa M_c , pri čemer talina z molsko maso $M < M_c$ teče newtonsko, z linearno odvisnostjo viskoznosti od molske mase. Viskoznost talin z $M \geq M_c$ (kar je za kavčuke pravilo) postane zaradi nastanka vozlov odvisna od strižne hitrosti in sorazmerna

¹Metka KRALJ-NOVAK, dipl. inž. fiz.
Sava Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut
Škofjeloška c. 6, 64000 Kranj

molski masi (natančneje utežnemu povprečju) na potenco okoli 3,4⁵. Pri tem je molekulska struktura zajeta implicitno v velikosti sorazmernostnega faktorja. Ker so kavčukove taline psevdoplastične kapljevine, njihova viskoznost z naraščajočo strižno hitrostjo pojema, kar dobro opisuje potenčni zakon v modificirani obliki⁶

$$\eta - \eta_{\infty} = (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + A\dot{\gamma})^{1-n}, \quad (1)$$

kjer so η , η_0 in η_{∞} viskoznosti pri strižnih hitrostih $\dot{\gamma}$, $\dot{\gamma}=0$ oz $\dot{\gamma}=\infty$ ter A in n konstanti ($A > 0$, $0 < n < 1$). Za newtonske kapljevine je $n = 1$. Taline polimerov z ozko porazdelitvijo molskih mas in z $M > 10M_c$ se zaradi velike gostote vozlov začnejo obnašati spet newtonsko, saj nastane dinamično ravnovesje med razpadanjem in nastajanjem vozlov. Nenevtonski značaj kavčukovih talin je torej predvsem posledica porazdelitve molskih mas.

Potenčni zakon v obliki (1) napoveduje pojemanje viskoznosti proti določeni nizki končni vrednosti η_{∞} ($\eta_{\infty} \ll \eta_0$ z naraščanjem strižne hitrosti. Vendar se v praksi viskoznost kavčukovih talin pogosto niti ne približa tej končni vrednosti, ker že znatno prej pride do spremembe morfološke strukture snovi. Konformacijske spremembe kavčukovih molekul se namreč odvijajo postopno, pri čemer so za to potrebni časi odvisni od velikosti deležev molekule, ki doživijo spremembo, in od prostega volumna. Ti časi so določeni z relaksacijskimi lastnostmi snovi ali natančneje, s spektrom relaksacijskih časov, ker relaksacija ne poteka za vse deleže molekule enako hitro. Najhitreje relaksirajo posamezni segmenti, najpočasneje pa molekule v celoti. To velja, če so molekule proste, brez vozlov.

Ker povprečne molske mase kavčukov večinoma daleč presegajo M_c ti kavčuki vsebujejo molekulske vozle, delujoče kot nekakšne drseče psevdo vezi, ki sicer omogočajo tečenje, vendar talinam znatno povečajo viskoznost in vplivajo na relaksacijo. Zaradi takšne psevdo mreže je spekter relaksacijskih časov dvodelen. Del s kratkimi relaksacijskimi časi odgovarja relaksaciji mreže, del z dolgimi časi pa relaksaciji molekul, ki je povezana s tečenjem in viskoznostjo. Pri tem je vlogo segmenta možno pripisati kar delu molekule med topološko sosednima vozlova, saj relaksacija manjših delov vpliva le na konformacijsko spremembo tega dela in ne molekule v celoti.

Pri kritični strižni napetosti σ_c in strižni hitrosti $\dot{\gamma}_c$ molekule določene molske mase ne morejo več dovolj hitro spreminjati konformacij, ker postanejo relaksacijski časi dela spektra daljši od časa, ki ga narekuje strižna hitrost, $t = \dot{\gamma}_c^{-1}$. Večina molekulskih reoloških modelov podaja za sisteme brez vozlov, to je za proste molekule, relaksacijske čase (τ) v naslednji obliki⁷:

$$\tau_i = a\eta_0 M / i^2 \rho R T, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2)$$

kjer je a numerična konstanta, odvisna od podmen modela, ρ gostota elastomera, R plinska konstanta, T absolutna temperatura in N število segmentov v molekuli. Kljub temu je enačba (2) uporabna tudi za sisteme z vozli⁸, če gre za del spektra z daljšimi relaksacijskimi časi.

Vsakemu relaksacijskemu času τ_i je možno pripisati strižno hitrost $\dot{\gamma}_i$, ki je enaka njegovi recipročni vrednosti, $\dot{\gamma}_i = \tau_i^{-1}$. Eksperimentalno je ugotovljeno, da je kritična strižna hitrost za spremembo konformacij, $\dot{\gamma}_c$, vedno znatno večja od strižne hitrosti $\dot{\gamma}_i$, ki ustreza recipročni vrednosti najdaljšega relaksacijskega časa $\tau_1 = a\eta_0 M / \rho R T$, $\dot{\gamma}_c \gg \dot{\gamma}_1 = \tau_1^{-1}$. To pomeni, da se $\dot{\gamma}_c$ nahaja med vrednostima $\dot{\gamma}_1 = \tau_1^{-1}$ in $\dot{\gamma}_N = \tau_N^{-1}$, kjer je $\tau_N = a\eta_0 M / N^2 \rho R T$ najkrajši relaksacijski čas. Zato je pričakovati, da

$\dot{\gamma}_c$ ne bo enaka recipročni vrednosti nekega določenega relaksacijskega časa τ_i , temveč, da bo z njim povezana na naslednji način:

$$\dot{\gamma}_c = \tau_i^{-1} - b, \quad (3)$$

kjer je $b = \dot{\gamma}_c - \dot{\gamma}_i$. Pri tem je τ_i in b možno določiti iz odvisnosti $\dot{\gamma}_c$ od recipročne vrednosti izraza $\eta_0 M / \rho$ pri dani temperaturi iz enačbe (2) ter z uporabo ustreznega reološkega modela.

Pri kritičnih pogojih postane tok nestabilen. Molekule se obnašajo togo, kot da bi bile gosto premrežene, in ne sodelujejo več v tečenju taline, temveč s tokom potujejo v obliki nekakšnega gumenega vključka. Po prenehanju delovanja strižne napetosti pride do nenadne elastične sprostitve vključka, imenovane elastični izbruh. Če je način striga takšen, da je strižna hitrost v danem trenutku povsod v snovi enaka, je pri kavčukovih talinah z ozko porazdelitvijo molskih mas prehod v gumeno stanje pri kritičnih pogojih celovit in enkraten, pri talinah s širšimi porazdelitvami pa postopen, saj so kritični pogoji za različno velike molekule različni. V nasprotnem primeru, če obstaja polje strižnih hitrosti, kot na primer pri toku skozi kapilare, je prehod postopen tudi pri monodisperznih talinah. V primeru, da pogoji postanejo superkritični, to je $\sigma > \sigma_c$ in $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$, pride do trganja snovi.

Kritični pogoji so odvisni od morfološke strukture kavčukovih talin, temperature in od geometrije medija, v katerem se tečenje odvija, npr. od razmerja dolžine in premera kapilare, če gre za tok skozi kapilare. Pri kavčukovih zmeseh so kritični pogoji odvisni tudi od dodatkov. Za dano snov in geometrijo medija je pri temperaturi odvisnosti kritičnih pogojev zanimivo, da so kritične strižne napetosti od temperature skoraj neodvisne, torej, da gre vsa odvisnost na račun temperaturne odvisnosti viskoznosti. Tako se s temperaturo spreminjajo le kritične strižne hitrosti in sicer, višja je temperatura, nižja je viskoznost in višje so kritične strižne hitrosti.

Porazdelitev molskih mas je najpomembnejša morfološka strukturalna karakteristika kavčukovih talin. Kritični pogoji za prehod v gumeno stanje so predvsem odvisni od vsebnosti majhnih molekul, ki je razvidna iz porazdelitvenih krivulj, dobljenih z gelsko prepustnostno kromatografijo in ki določa povprečja. Molekulska struktura je pri tem zajeta implicitno v viskoznosti. Majhne molekule v talini povečujejo tudi prosti volumen in s tem delujejo kot mehčalo, torej znižujejo



Slika 1: Prikaz elastičnega izbruha pri izhodu kavčukove taline iz kapilare

Figure 1: Demonstration of spurring effect upon rubber melt exit from the capillary

viskozno. Tako z naraščanjem vsebnosti majhnih molekul naraščajo kritične strižne hitrosti. V praksi je seveda potrebno kompromisno razmerje, saj prevelika vsebnost majhnih molekul škoduje nastajanju strukture in lastnostim kasnejših elastičnih mrež (gume).

Ugotavljanje kritičnih pogojev za prehod v gumeno stanje oz. elastični izbruh je učinkovito izvedljivo s kapilarno viskozimetrijo. Pri kritičnih pogojih tlak v kapilari nenadoma pade ali značilno zaniha glede na to ali je porazdelitev molških mas kavčukove taline ožja ali širša. Frekvenca nihanja tlaka ponazarja postopno prehajanje v gumeno stanje. Tako nastala gumena snov se pri tem oddvoji od stene kapilare in kot vključek potuje s tokom. Elastični izbruh je razviden iz nagubanosti izbrizganca takoj po izhodu iz kapilare (slika 1). Prehod v gumeno stanje je viden tudi na tokovnih krivuljah (strižna napetost kot funkcija strižne hitrosti), saj pri kritičnih pogojih viskoznost značilno pade ali zaniha.

3. Eksperimentalni del

Za analizo prehoda taline v gumeno stanje so bili izbrani kavčuki z naslednjimi komercialnimi imeni (v nadaljevanju bodo navajani le s številkami):

Polibutadienski (BR): 1. Europrene cis, 2. Buna CB 29, 3. SKD 14121, 4. Neocis BR 40.

Etilen-propilen-dienski (EPDM): 5. Keltan 512, 6. Vista-lon 7000, 7. Dutral ter 4038EP, 8. Epsyn 5508, 9. Dutral ter 6573.

Porazdelitve molških mas in ustrezna povprečja so bila določena z gelsko prepustnostno kromatografijo (LC-Hewlett-Packard 1090), pri čemer je bil kot topilo v vseh primerih uporabljen tetrahidrofur. Zaporedno vezane so bile tri kolone: dve LichroGel PS 40000 in ena LichroGel PS 40, ob pretoku mobilne faze 1 ml/min. Detekcija je bila izvedena z RI-detektorjem. Meritve so potekale pri 40°C.

S kapilarno viskozimetrijo (kapilarni viskozimeter Goettfert R2001) so bile pri 100°C izmerjene odvisnosti strižne napetosti in viskoznosti od strižne hitrosti. Iz slednje odvisnosti in s pomočjo potenčnega zakona (1) so bile določene začetne viskoznosti η_0 . Z merjenjem poteka tlaka so bile ugotovljene kritične strižne hitrosti $\dot{\gamma}_c$ (in napetosti σ_c), pri katerih začnejo taline prehajati v gumeno stanje. Kritični pogoji so razvidni tudi iz odvisnosti $\sigma-\dot{\gamma}$.

Z Mooneyevo viskozimetrijo so bili določeni tudi najdaljši relaksacijski časi τ_1 , ki so privedli do ugotovitve, da je $\dot{\gamma}_c \gg \tau_1^{-1}$.

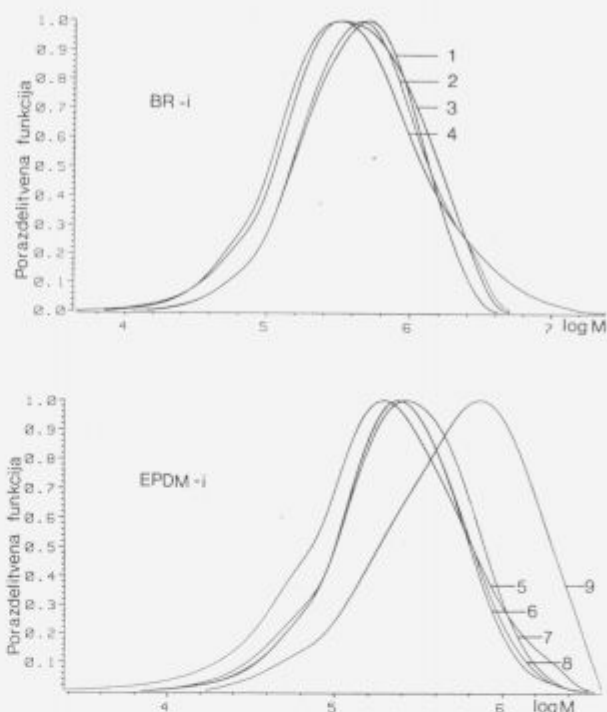
Napovedana zveza $\dot{\gamma}_c$ s τ_1 (enačba 3) je preverjena z odvisnostjo od recipročne vrednosti izraza $\eta_0 M / \rho$ iz enačbe (2).

4. Rezultati in razprava

Slika 2 prikazuje porazdelitve molških mas vseh analiziranih kavčukov. Iz porazdelitev so razvidni različni deleži majhnih molekul, ki vplivajo na povprečja molških mas.

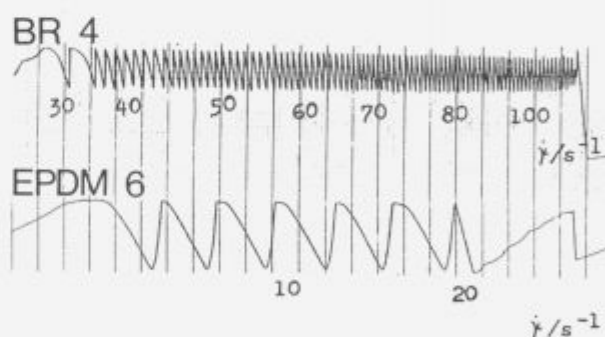
Na sliki 3 je prikazan značilen potek tlaka v kapilari pri postopnem prehajanju v gumeno stanje dveh kavčukovih talin (BR 4 in EPDM 6) z ustreznimi kritičnimi hitrostmi. Pri tem je potrebno opozoriti na zelo različne frekvence in amplitude pri nihanju tlaka.

Tokovne krivulje, t.j. odvisnosti strižne napetosti od strižne hitrosti, vseh talin so podane na sliki 4. Na vrhu diagramov so za posamezne taline označena območja kritičnih strižnih hitrosti. Kritična strižna napetost je za vse taline razen EPDM 9 približno enaka, okoli $3 \cdot 10^5$ Pa.



Slika 2: Porazdelitve molških mas polibutadienskih (BR) in etilen-propilen-dienskih (EPDM) kavčukov. Številke podajajo oznake kavčukov v tabeli 1

Figure 2: Molecular weight distributions of butadiene (BR) and ethylene-propylene-diene (EPDM) rubbers. The numbers correspond to the rubbers in Table 1



Slika 3: Potek tlaka v kapilari pri postopnem prehajanju talin BR 4 in EPDM 6 v gumeno stanje

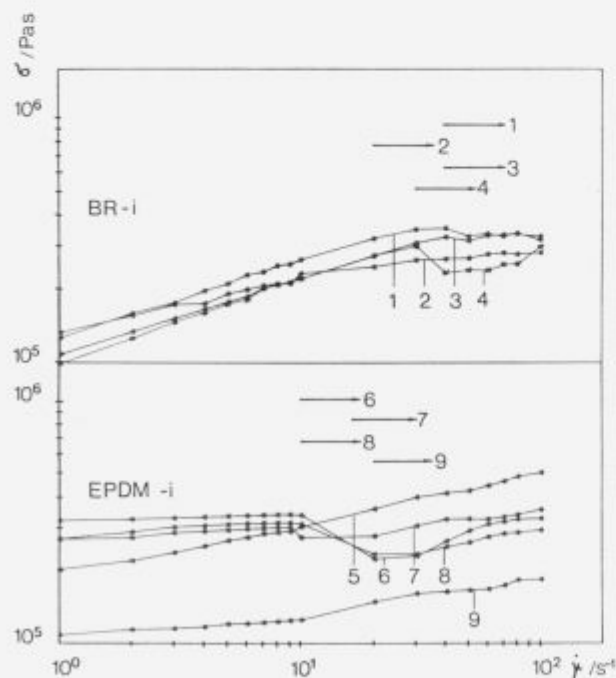
Figure 3: Pressure course in the capillary at gradual transition of BR 4 and EPDM 6 melts into rubbery state

V tabeli 1 so navedeni vsi relevantni numerični rezultati za opredelitev prehoda kavčukovih talin v gumeno stanje, in sicer utežno povprečje molških mas, M_w , polidisperznost, $D=M_w/M_n$, v katerem je M_n številčno povprečje molških mas in ki predstavlja mero za širino porazdelitve, odstotni utežni delež molekul z molškimi masami izpod 10^5 , začetno viskoznost, η_0 , najnižjo kritično strižno hitrost, $\dot{\gamma}_c$, pri kateri se prične prehod v gumeno stanje in najdaljši relaksacijski časi, τ_1 .

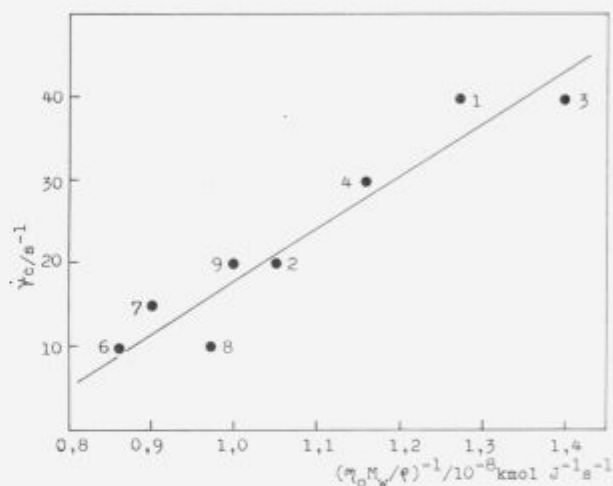
Tabela 1: Vrednosti $M_w/D = M_w/M_n$, ut. % $M < 10^5$, η_0 , $\dot{\gamma}_c$ in τ_1 za kavčukove taline**Table 1:** The values of $M_w/D = M_w/M_n$, wt. % $M < 10^5$, η_0 , $\dot{\gamma}_c$ and τ_1 for rubber melts

Kavčuk	M_w/kgkmol^{-1}	$D=M_w/M_n$	ut. % $M < 10^5$	η_0/MPas	$\dot{\gamma}_c/\text{s}^{-1}$	τ_1/s
1	596000	2,24	7,5	0,12	40	16
2	671000	2,52	7,5	0,13	20	22
3	595000	2,92	12,7	0,11	40	14
4	782000	3,90	12,5	0,10	30	20
5	334000	3,18	26,6	0,19	-	15
6	318000	2,09	17,7	0,32	10	30
7	355000	2,21	17,0	0,27	15	28
8	330000	2,12	17,4	0,27	10	25
9	781000	2,77	7,8	0,11	20	23

Iz tabele je razvidno, da začetna viskoznost, za katero sicer velja $\eta_0 = KM_w^{3,4}$, ni odvisna le od utežnega povprečja molskih mas, temveč odločilno tudi od molekulske strukture in stopnje razvejanosti, kar je implicitno zajeto v sorazmernostnem faktorju K . Slednje se kaže zlasti pri kavčuku BR 4 in vseh EPDM kavčukih. Kritične strižne hitrosti so nekako v skladu z vsebnostjo majhnih molekul, čeprav je majhnost ($< 10^5$) izbrana poljubno. Pri tem je razvidno, da zaradi izjemno velike vsebnosti majhnih molekul (26,6 ut. %) kavčukova talina EPDM 5 sploh ne preide v gumeno stanje in ne izkazuje elastičnega izbruha v območju uporabljenih strižnih hitrosti. Takoj je možno tudi ugotoviti da so $\dot{\gamma}_c \gg \tau_1^{-1}$.

**Slika 4:** Prikaz prehoda polibutadienskih (BR) in etilen-propilendienskih (EPDM) kavčukovih talin v gumeno stanje na tokovnih krivuljah**Figure 4:** Demonstration of the butadiene (BR) and ethylene-propylene-diene (EPDM) rubber melt transition into rubbery state on flow curves

Slika 5 prikazuje odvisnost najnižjih kritičnih strižnih hitrosti od recipročne vrednosti izraza $\eta_0 M_w/\rho$ iz enačbe (2) za vse analizirane taline, razen EPDM 5. Dobljena linearna odvisnost z visoko korelacijo ($r = 0,955$) potrjuje domnevo, podano z enačbo (3). Naklon, ki je po enačbah (2) in (3) enak iRT/a , ima pri temperaturi 373 K vrednost $6,65 \cdot 10^9 \text{ Jkmol}^{-1}$, konstanta b pa vrednost 44 s^{-1} . Numerična konstanta a ima npr. v Buechejevem molekulskem reološkem modelu⁹, ki je dokaj realističen, vrednost $12/\pi^2$, iz česar sledi $i=50$. Če bi bil $i=N$, torej $\tau_c = \tau_c$, najkrajši relaksacijski čas, bi bile molske mase segmentov, izračunane iz utežnih povprečij, za polibutadienske kavčuke med 12000 in 16000 ter za etilen-propilen-dienske kavčuke med 6500 in 7000. To so za te kavčuke po nekaterih določitvenih metodah redi velikosti povprečnih molskih mas delov molekul med sosednimi vozli.

**Slika 5:** Odvisnost kritične strižne hitrosti za posamezne kavčukove taline od recipročne vrednosti izraza $\eta_0 M_w/\rho$. Številke podajajo oznake kavčukov v tabeli 1**Figure 5:** Dependence of critical shear rate for individual rubber melts on reciprocal value of the expression $\eta_0 M_w/\rho$. The numbers correspond to the rubbers in Table 1

Tako je pokazana neposredna zveza kritičnih pogojev za prehod kavčukovih talin v gumeno stanje z njihovimi strukturimi karakteristikami. Očitno pa vsebnost majhnih molekul, torej porazdelitev molskih mas, ne vpliva na nastanek prehoda le z učinkom na povprečje molskih mas, temveč tudi eksplicitno.

5. Zaključek

Na primerih polibutadienskih in etilen-propilen-dienskih kavčukovih talinah je pokazana odvisnost kritičnih pogojev za prehod taline v gumeno stanje z elastičnim izbruhom od porazdelitve molskih mas v kavčukih. Ta odvisnost je dvojna. Prva je implicitna, saj so od porazdelitve odvisna povprečja molskih mas in naprej viskoznost. Pokazano je, da je kritična strižna hitrost neposredno povezana z relaksacijskimi časi in s tem s pomočjo reoloških molekulskih modelov z povprečjem molskih mas in viskoznostjo. S temi količinami je tako mogoče kritične pogoje napovedati. Druga odvisnost je eksplicitna, ker je sam prehod v gumeno stanje pogojen z vsebnostjo majhnih molekul.

6. Literatura

- ¹ G. V. Vinogradov, V. P. Protasov and V. E. Dreval: The Rheological Behaviour of Flexible - Chain Polymers in the Region of High Shear Rates and Stresses, the Critical Process of Spurting, and Supercritical Conditions of Their Movement at $T > T_g$, *Rheol. Acta*, 23, 1984, 46-61
- ² G. V. Vinogradov, V. P. Protasov and V. E. Dreval: Transition of Linear Flexible-Chain Polymers from the Fluid to the High-Elastic State, Spurt Effect, and Superspurting Modes of Their Motion, *Polym. Bull.*, 10, 1983, 274-281
- ³ T. C. B. Mc Leish and R. C. Ball: A Molecular Approach to the Spurt Effect in Polymer Melt Flow, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 24, 1986, 1735-1745
- ⁴ T. C. B. Mc Leish: Stability of the Interface Between Two Dynamic Phases in Capillary Flow of Linear Polymer Melts, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 25, 1987, 2253-2264
- ⁵ W. W. Graessley: The Entanglement Concept in Polymer Rheology, *Adv. Polym. Sci.*, 16, 1974, 1-179
- ⁶ Z. Šušterič: To Shear Rate Dependence of Rubber Melt Viscosity by Statistical Mechanics, *Polimeri*, 15, 1994, 52-55
- ⁷ M. Doi and S. F. Edwards: The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, Oxford, 1988
- ⁸ J. D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York, 1980, Chap.10
- ⁹ G. V. Vinogradov and A. Ya. Malkin: Rheology of Polymers, Mir, Moscow, 1980, Chap.3

Raztezanje talin polimerov

Elongation of Polymer Melts

Žerjal B¹, EPF, Inštitut za tehnologijo, Maribor

Proučevali smo viskoznost taline polistirena pri različnih hitrostih raztezanja taline na ekstenzijskem reometru z rotirajočimi klemami. Vzorce smo pripravili na laboratorijski stiskalnici širine 10 mm in debeline 2 mm. Meritve so pokazale, da je mogoče določiti viskoznost taline pri raztezanju pri različnih hitrostih raztezanja ter da se ta spreminja s hitrostjo in časom raztezanja.

Ključne besede: reologija, talina polimerov, raztezanje taline

The elongational viscosity of polystyrene at different strain rates were investigated on elongational rheometer with rotary clamps. The samples were prepared on laboratory press and then the measurements were performed on elongational rheometer. The elongational viscosity can be measured at different strain rates and the maximum Hencky strain is 7.

Key words: reology, polymer melt elongation, elongational rheometry

1. Uvod

Na področju termoplastičnih polimerov predstavlja poznavanje reologije talin osnovo za povezovanje strukture, predelave in končnih lastnosti. **Slika 1** prikazuje makromolekularni sistem, ki je prisoten pri predelavi polimerov. Iz **slike 1** je mogoče videti, da so reološke lastnosti odvisne od kemijske strukture posameznih makromolekul in fizikalne strukture molekul v celoti; te pa so veliko bolj občutljive v talini kot v razredčenih raztopinah polimerov.

Raziskave obnašanja raztezkov talin polimerov so tehnološko in znanstveno pomembne in v literaturi zelo malo proučevane. Pri predelavi polimerov često nastopijo deformacije taline, kar pa ima velik vpliv na molekularno orientacijo končnega proizvoda.

Obstaja več metod za opredeljevanje lastnosti talin polimerov: kapilarna reometrija, linearne viskoelastične metode, reogoniometrija, strižno inducirana reološka anizotropija, enostavno raztezanje ter raztezanje v več smeri¹.

Raziskave na področju enostavnega raztezanja talin polimerov so se pričele leta 1970. Nekaj avtorjev je pred letom 1970 že razvijalo različne merilne tehnike². Razvoj reometra z rotirajočimi klemami pa pripisujemo Meissnerju in njegovim sodelavcem^{3,4,5}. Prvi razviti reometer z rotirajočimi klemami je imel številne pomanjkljivosti: za meritve so bili potrebni veliki vzorci, nadalje velik volumen tekočine, ki je povzročil fizikalno-kemijske interakcije s talino polimera ter omejitve v temperaturi (zgornja možna delovna temperatura 200°C).

Pred časom pa je bil razvit ekstenzijski reometer z rotirajočimi klemami⁶.

V prispevku bodo predstavljene teoretične osnove enostavnega raztezanja talin polimerov in prikazane možnosti določanja viskoznosti talin polimerov pri raztezanju na ekstenzijskem reometru z rotirajočimi klemami.

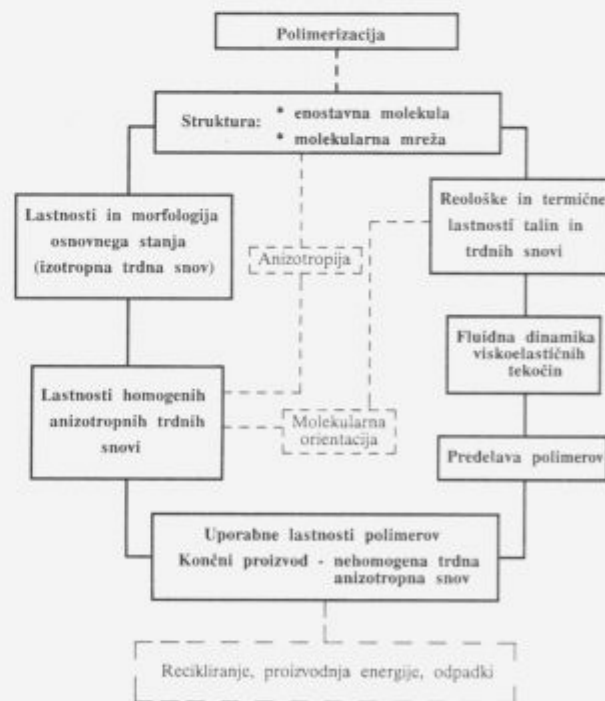
2. Teoretični del

Ker so pri raztezanju talin polimerov prisotni veliki raztezki, je pomembno definirati raztezek taline (ϵ):

$$\dot{\epsilon}(t) = \dot{\epsilon}_0 h(t)$$

kjer je $h(t) = 0$ ($t < 0$)

ali 1 ($t > 0$).



Slika 1: Povezave na področju znanosti in inženirstva polimerov
Figure 1: Interconnections in polymer science and engineering¹

¹ dr. kem. zn. Breda ŽERJAL
EPF, Inštitut za tehnologijo
Razlagova 14, 62000 Maribor

Natezna napetost $\sigma(t)$ deljena s hitrostjo raztezanja taline ($\dot{\epsilon}_0$), ki je konstantna med enostavnim raztezanjem taline, definira viskoznost taline pri raztezanju (μ):

$$\mu(t) = \sigma(t) / \dot{\epsilon}_0$$

3. Eksperimentalni del

3.1 Uporabljeni materiali

Pri delu je bil uporabljen komercialni polistiren (PS), Polystyrol 158 K, BASF z gostoto 970 kg/m^3 .

3.2 Priprava vzorcev

Granulat čistega polistirena smo sušili v vakuumskem sušilniku 6 ur pri 70°C , nato pa smo pripravili na laboratorijski stiskalnici pri 170°C plošče debeline 2 mm. Za meritve smo uporabili vzorce širine 10 mm in debeline 2 mm.

3.3 Aparatura

Viskoznost raztezanja taline polistirena smo merili na novo izgrajenem ekstenzijskem reometru. Meritve smo izvedli pri različnih hitrostih vrtenja klem.

4. Rezultati in diskusija

Za natančno interpretacijo merjenja sile je potrebno določiti dejansko hitrost raztezanja taline. Hitrost raztezanja je bila določena iz nominalne hitrosti raztezanja, ki se izračuna iz razdalje med klemama in hitrostjo vrtenja kovinskih trakov

$$(\dot{\epsilon}_{\text{nominalna}} = 2 u/L_0)$$

Meritve, izvedene pri konstantni hitrosti raztezanja taline, dajo silo v odvisnosti od časa. Ugotovili smo, da je po pričetku eksperimenta sila maksimalna, nato pa postopoma pada. Na osnovi poznane začetnega preseka vzorca lahko po enačbi izračunamo natezno napetost

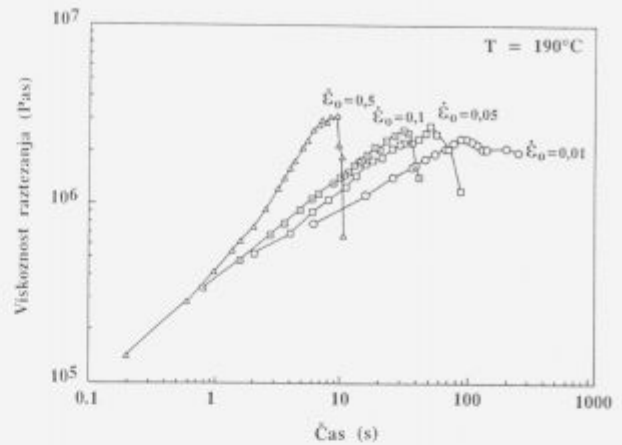
$$\sigma(t) = F(t) / A(t) = F(t) / A_0 e^{-\dot{\epsilon}_0 t}$$

Rezultati so pokazali, da po 50 s postane natezna napetost konstantna in raztezek po Henckyju znaša 5 za $\dot{\epsilon}_0 = 0,1 \text{ s}^{-1}$ (izračunano po enačbi $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 t$).

Zaradi eksponentnega padanja preseka vzorca, postaja pri velikih hitrostih raztezanja sila zelo majhna, pri tem pa narašča napaka zapisa natezne napetosti.

Na **sliki 2** je prikazana viskoznost taline polistirena pri raztezanju v odvisnosti od časa. Rezultati so prikazani za štiri različne hitrosti raztezanja taline ($\dot{\epsilon}_0 = 0,01, 0,05, 0,1, 0,5$) in temperaturo 190°C na dvojni logaritemski skali.

Rezultati so pokazali, da se viskoznost taline polistirena pri raztezanju s hitrostjo in časom raztezanja spreminja. Pri majhnih hitrostih raztezanja je viskoznost taline pri raztezanju po določenem času konstantna in določen je bil maksimalen raztezek po Henckyju 7. Dobljeni rezultati so bili kasneje še



Slika 2: Raztezna viskoznost v odvisnosti od časa
Figure 2: Elongational viscosity depends on time

potrjeni na polietilenu, metoda pa se je izredno dobro potrdila tudi pri proučevanju reologije testa⁷.

5. Sklepi

V delu je prikazana možnost določanja viskoznosti talin polimerov pri raztezanju na enostavnem ekstenzijskem reometru.

Meritve so pokazale, da je mogoče določiti viskoznost taline polistirena na majhnih vzorcih pri različnih hitrostih raztezanja.

Viskoznost raztezanja se s hitrostjo in časom raztezanja spreminja. Za polistiren je bil določen raztezek po Henckyju 7.

6. Literatura

- J. Meissner, Conventional and New test Modes in Polymer Melt Rheometry, Applied Polymer Analysis and Characterization, Hanser Publishers, New York, 1993
- J. Meissner, Experimental Aspects in Polymer Melt Elongational Rheometry, *Chem Eng. Commun.* 33, 1985, 159-180
- J. Meissner, Polymer Melt Elongation- Methods, Results, and Recent Developments, *Polymer Engineering and Science*, 27, 1987, 8, 537-546
- J. Meissner, T. Raible, S. E. Stephenson, Rotary Clamp in Uniaxial and Biaxial Extensional Rheometry of Polymer Melts, *Journal of Rheology*, 25, 1981, 1, 1-28
- J. Meissner, S. E. Stephenson, A. Demarles, P. Portmann, Multiaxial Elongational Flows of Polymer Melts-Classification and Experimental Realization, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 11, 1982, 221-237
- J. Meissner, J. Hostettler, A New Elongational Rheometer for Polymer Melts and other Highly Viscoelastic Liquids, *Rheol. Acta*, 33, 1994, 1-21
- J. J. Linster, J. Meissner, Melt Elongational of a Commercial Poly(methylmethacrylate) Product and a Commercial Polystyrene, *Makromol. Chem.* 190, 1989, 599-611

Uporaba načrtovanja poskusov in modeliranja z nevronske mreže pri določitvi recepture premaza z optimalnimi reološkimi in mehanskimi lastnostmi

Optimization of Rheological and Mechanical Properties of Paint Using Methods of Experimental Design and Neural Network Modeling

Leskovšek N.¹, COLOR Medvode
L. Tušar, M. Tušar, SRC d.o.o. Ljubljana

Premaz je kompleksna zmes velikega števila med seboj delujočih komponent. Sestava pa je odvisna predvsem od namena uporabe. Cilj raziskave je bil določiti vplive izbranih dejavnikov (komponent) na mehanske in reološke lastnosti premaza in določiti optimalno recepturo s pomočjo uporabe modela nevronske mreže. Nevronski model omogoča raziskovanje vpliva dejavnikov na posamezno lastnost, izbrano skupino lastnosti ali na vse lastnosti skupaj. Na osnovi ustreznega ovrednotenega modela lahko določimo lastnosti premaza v celotnem izbranem območju posameznih dejavnikov.

Ključne besede: načrtovanje poskusov, modeliranje, nevronska mreža, optimalna receptura premaza

A paint has to be regarded as a complex mixture of mutually interacting components, usually formulated for a specific application condition. The purpose of this work was an investigation of all influences of selected factors on mechanical and rheological properties (responses) of the high solid coating and to find the optimal formulation through neural network model. This approach allows to investigate each quality parameter (response) separately or all of them together, according to the variations of each component (factor) of the formulation. On the basis of the model properties are known for every formulation i.e. combination of factors within the area determined by the selected range of factors.

Key words: experimental design, modeling, neural network, optimal coating recipe

1. Uvod

Premaz, kot zmes več različnih komponent, ki medsebojno vplivajo, predstavlja kompleksen sistem in kot tak primeren za uporabo metod načrtovanja poskusov¹. Količina komponent v zmesi je odvisna od pogojev pri aplikaciji in kakovostnih zahtev kupca. Zaradi nizke molske mase veziva v premazih z majhno vsebnostjo topil, je stekanje z vertikalnih površin, ki ga lahko ovrednotimo z merjenjem reoloških lastnosti, kritična lastnost premaza. Raziskovali smo vpliv količine posameznih komponent (veziva, pigmenta, reoloških aditivov, polnila in matirnega sredstva) na reološke² in mehanske lastnosti premaza.

2. Eksperimentalno delo

Za študij smo izbrali sistem poliestere/melamin, ki se običajno uporablja kot pečeno sušeci premaz za industrijsko lakiranje. Dejavniki, ki smo jih spreminjali v vnaprej izbranih možnih območjih in po izbranem načrtu, so bili vsebnost pigmenta x_1 , veziva x_2 , polnila x_3 , matirnega sredstva x_4 in reoloških aditivov x_5 . Na ta način smo dobili različne premaze, ki smo jih ovrednotili na osnovi meritev mehanskih in reoloških lastnosti. Merjene mehanske lastnosti so bile trdota, elastičnost, odpornost na udar in kontra udar, oprijem, odpornost na organska topila in sijaj. Merjene reološke lastnosti pa so bile stekanje, viskoznost, mejna napetost τ_0 , iz tokovnih krivulj, modul akumulacije G' in modul energijskih izgub G'' iz oscilatornih meritev. Mehanske lastnosti smo merili po ustreznih DIN in ISO standardih, reološke pa s 'control stress' reometrom Carri - Med CSL 500.

¹ Nevenka LESKOVŠEK, dipl. inž. kem.
COLOR Medvode
Komandanta Staneta 4, 61215 Medvode

Pri načrtovanju poskusov smo uporabili načrt za zmesi z vnaprej določenimi robnimi pogoji. Celotni načrt obsega 23 točk. Za preliminarne raziskave smo izvedli 15 poskusov.

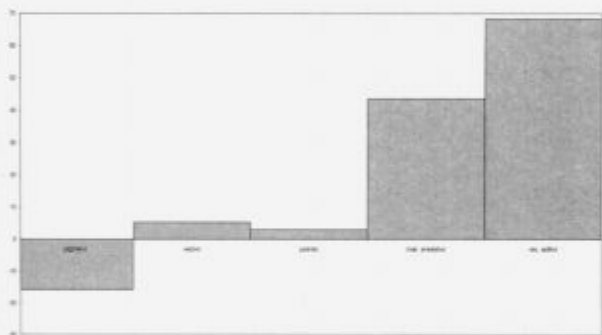
3. Modeliranje in rezultati

Za določitev vplivov posameznih dejavnikov (vsebnost izbranih komponent) na posamezno lastnost premaza smo uporabili linearni model tipa

$$y = a \cdot x_1 + b \cdot x_2 + c \cdot x_3 + d \cdot x_4 + e \cdot x_5 \quad (1)$$

Na **sliki 1** je prikazan vpliv posameznih komponent (pigmenta x_1 , veziva x_2 , polnila x_3 , matirnega sredstva x_4 in reoloških aditivov x_5), ki se odraža s parametri a , b , c , d in e (glede na **enačbo 1**) na modul akumulacije energije G' (y). Na G' (y) imajo največji vpliv reološki aditivi x_5 , nekoliko manjši matirno sredstvo x_4 sledijo pa pigment x_1 , vezivo x_2 in polnilo x_3 .

Modeliranje smo izvedli tudi z nevronske mrežo^{4,5}, kjer smo uporabili algoritem za vzratno popravljanje napak. Arhitektura nevronske mreže je bila dvonivojska s petimi vozli na prvem nivoju (5 dejavnikov), s šestimi vozli na skritem nivoju ter desetimi vozli (število merjenih lastnosti) na izhodnem nivoju (**slika 2**).



Slika 1: Velikostni red parametrov v linearni enačbi $y = a \cdot x_1 + b \cdot x_2 + c \cdot x_3 + d \cdot x_4 + e \cdot x_5$ določa vpliv posamezne komponente (pigmenta x_1 , veziva x_2 , polnila x_3 , matirnega sredstva x_4 in reoloških aditivov x_5) na modul akumulacije energije G' (y)

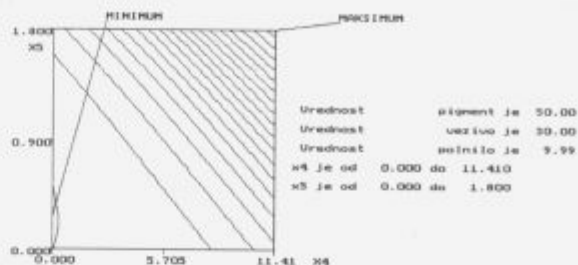
Figure 1: The size of the parameters in the linear equation $y = a \cdot x_1 + b \cdot x_2 + c \cdot x_3 + d \cdot x_4 + e \cdot x_5$ determines the influence of each component (pigment x_1 , binder x_2 , extender x_3 , matting agent x_4 , rheological additives x_5) on storage modulus G' (y)



Slika 2: Arhitektura nevronske mreže je bila dvonivojska. Na prvem nivoju je bilo pet vozlov (5 dejavnikov oziroma vsebnosti komponent), na skritem nivoju je bilo šest vozlov in na zadnjem nivoju je bilo deset vozlov (10 merjenih lastnosti premaza). Uporabljen je bil algoritem z vzratnim popravljanjem napak

Figure 2: Architecture of the neural network was two-layer with five nodes on first level (5 factors), six nodes on hidden layer and ten nodes on output layer (10 properties). The back-propagation algorithm was used

Datoteka z vzorci: OSCSP.NET
Lastnost G' dol: maksimum (y): 99.121 minimum (y): -0.080
Utlakal vrednost kontur (0.01- 99.20): 5



Slika 3: Dvodimenzionalen prerez izdelan na osnovi nevronskega modela za odvisnost modula akumulacije energije G' od določenih vrednosti za vsebnost pigmenta x_1 , veziva x_2 in polnila x_3 . Vsebnosti matirnega sredstva x_4 in reoloških aditivov x_5 pa se spreminjata po vnaprej določenem območju

Figure 3: Contours on the basis of the neural network model for dependency of storage modulus G' from determined values of pigment x_1 , binder x_2 and extender x_3 . The contents of matting agent x_4 and rheological additives x_5 are changing in the selected areas

Rezultat modeliranja je nevronske model, ki je lahko skupen za vse lastnosti ali pa za skupino izbranih lastnosti oziroma eno samo lastnost. Iz modela lahko za vsako točko znotraj izbranega območja dejavnikov napovemo vse lastnosti premaza. Natančnost napovedanih lastnosti je pogojena z natančnostjo meritev lastnosti posameznega premaza.

Na **sliki 3** je prikazan dvodimenzionalni prerez (izračunan na osnovi modela) za modul akumulacije energije G' (y) pri določeni vrednosti pigmenta x_1 , veziva x_2 in polnila x_3 , spreminjata pa se vsebnosti matirnega sredstva x_4 in reoloških aditivov x_5 v izbranih območjih. Območje maksimalnega G' je pri največji vsebnosti reoloških aditivov in matirnega sredstva in se z zniževanjem omenjenih komponent zmanjšuje.

4. Zaključek

Na osnovi izdelanih meritev smo dobili nevronske model iz katerega lahko za vsako točko znotraj izbranega območja dejavnikov napovemo lastnosti premaza. To nam omogoča kvantitativno vrednotenje vpliva posameznega dejavnika na določeno lastnost.

Prednosti modeliranja z nevronske mrežo so naslednje:

- za vse lastnosti lahko uporabimo en sam model
- ni potrebno poznavanje konstitutivnih enačb ali globljega eksaktnega poznavanja strukture posameznih komponent, njihove kemijske sestave, ... za simulacijo sistema
- če naknadno naredimo še dodatne eksperimente, lahko uporabimo isto nevronske mrežo za modeliranje izbranega sistema.

Ugotovili smo, da je nevronske mreže uporabna za modeliranje lastnosti v odvisnosti od sestave tako newtonskih kot newtonskih suspenzij.

5. Zahvala

Avtorji se zahvaljujemo Ministrstvu za Znanost in Tehnologijo Republike Slovenije, ki je delo sofinanciralo.

6. Literatura

- ¹ H. M. Wadsworth (Ed.): Handbook of Statistical Methods for Engineers and Scientist, McGraw-Hill Publishing Company, 1990
- ² M. Osternhold, M. Breucker: *Rheology*, 1, 1991, 230-234
- ³ G. S. Broten, H. C. Wood: A Neural Network Approach to Analysing Multi-Component Mixtures, *Meas. Sci. Technol.* 4, 1993, 1096-1105
- ⁴ D. E. Rumelhart, J. L. McClelland, the PDP Research Group: Parallel Distributed Processing, The Press, Cambridge, 1987
- ⁵ W. C. Carpenter, J.-F. M. Barthelemy: A Comparison of Polynomial Approximations and Artificial Neural Nets as Response Surfaces, *Structural Optimization* 5, 1993, 166-174

Študij zamreževanja nasičenega poliestra s heksametoksimetilmelaminom z infrardečo spektroskopijo

Study of the Crosslinking Saturated Polyester with Hexamethoxymethyl-Melamine by Infrared Spectroscopy

Leskovšek N¹, COLOR Medvode

Z. Crnjak Orel, B. Orel, Kemijski inštitut, Ljubljana

Ekološki problemi pospešujejo uporabo premaznih sredstev z nizko vsebnostjo organskih topil. V tovrstnih premaznih sredstvih se uporabljajo veziva z nizko molekularno maso, pri katerih mora v času zamreževanja nastati več novih vezi, kot pri klasičnih premazih. Cilj raziskave je bil ugotoviti vpliv temperature in količine dodanega katalizatorja na potek zamreževanja -OH funkcionalnega poliestra s heksametoksimetil melaminom z uporabo FTIR spektroskopije. Ugotovili smo, da istočasno poteka lahko več reakcij. Poleg transesterifikacije med hidroksi skupinami na poliestru in metoksi skupinami na melaminu, je možnih še več reakcij, ki kompetitivno potekajo ves čas segrevanja.

Ključne besede: premazi z visoko vsebnostjo suhe snovi, poliestri/HMMM, zamreževanje, FTIR

Ecological problems, due to the evaporation of organic solvents, are the main reason for application high solid coatings in which binders with lower molecular weight are used. Crosslinking of low molecular weight polymers requires special attentions since greater number of bond must be formed to crosslink the resin binder as in the classical paint systems. The influence of the temperature and catalyst on crosslinking reactions was followed by FTIR spectroscopy in -OH terminated polyester/hexamethoxymethyl melamine clearcoat. The main reaction of transesterification between hydroxy groups on polyester and methoxy groups on melamine was accompanied by several side competitive reactions.

Key words: high solid coatings, polyester/HMMM, crosslinking, FTIR

1. Uvod

Veliko onesnaževanje okolja, do katerega prihaja pri uporabi premazov na osnovi organskih topil, t.i. klasičnih premazov, je odločilno vplivalo na zakonsko omejitve množine organskih topil. Prehod k ekološko ugodnim premazom (praškasti premazi) predstavljajo premazi z nizko vsebnostjo organskih topil (medium, high solid coatings). Zamreževanje smo zasledovali z IR spektroskopijo, ki omogoča in situ zasledovanje spremembe signalov funkcionalnih skupin, tako da lahko ugotavljamo potek reakcije. Modelne sisteme zamreževanja -OH funkcionalnih veziv in različnih melaminskih zamreževal so študirali z različnimi metodami^{1,2,3}. V zadnjem času je bila največ uporabljena IR spektroskopija.

Za študij zamreževanja smo izbrali sistem -OH funkcionalnega nasičenega poliestra in heksametoksimetilmelamina HMMM (-OCH₃ funkcionalen), ki pa ni teoretično modelen, saj se

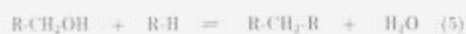
navezuje na realen, v praksi uporabljen sistem veziv pečeno-sušičih premazov.

2. Reakcije zamreževanja

Reakcije, ki lahko potekajo med -OH terminiranim poliestrom in HMMM-om so reakcije stopenjske polimerizacije in so prikazane na **sliki 1**⁴. Osnovna reakcija je reverzibilna reakcija transesterifikacije, pri kateri -OH skupina na poliestru reagira z OCH₃ skupino na HMMM-u (reakcija 1). Pri tem na vsak mol zreagiranih -OH skupin nastane mol metanola. Novo nastala vez vodi do nastanka velikih makromolekul, ki prispevajo k učinkovitemu zamreženju premaza (effective crosslink).

Ob prisotnosti vode v topilih ali vlage iz zraka v času nanašanja premaza lahko poteče hidroliza -OCH₃ skupin v CH₂OH skupine (reakcija 2). Ta lahko razpade (reakcija 3), reagira z -OH skupinami na poliestru (reakcija 4) ali s skupinami na HMMM-u (reakcija 5). Možne so še reakcije med molekulami HMMM-a (reakcije 7 in 8).

¹ Nevenka LESKOVŠEK, dipl. inž. kem.
COLOR Medvode
Komandanta Staneta 4, 61215 Medvode



Slika 1: Reakcije HMMM-a med zamreževanjem HMMM-a z -OH funkcionalnimi polimeri, R = HMMM, P = poliester

Figure 1: Crosslinking reaction of HMMM/polyester clearcoat

Reakcije lahko razdelimo tudi glede na to, ali se molekule HMMM-a vežejo na poliesterske verige, kar vodi do nastanka zelo dolgih verig (reakcije 1,9), ali pa se rast verige zaključí z reakcijo molekul HMMM-a med seboj. Slednje so intenzivnejše pri večjem deležu HMMM-a, višji temperaturi zamreževanja in ob prisotnosti večje množine kislinskega katalizatorja. Vse reakcije so reverzibilne in pri vseh nastajajo hlapni produkti kot so CH_3OH , H_2O in $HCHO$.

3. Eksperimentalni del

Uporabili smo transmissijsko metodo IR spektroskopije. V območju izbranih koncentracij je bila sprememba intenzitet signalov sorazmerna absorpciji, s čimer je bila zagotovljena kvantitativnost metode.

Debelina filma se med potekom reakcije lahko spreminja, zato smo signale normalizirali na signal kemijsko nereaktivnega triazinskega obroča pri 813 cm^{-1} po enačbi:

$$A_{\lambda(t,T)}^N = A_{\lambda(t,T)} \frac{A_{R(t,T)}}{A_{R(0,T)}} \quad (1)$$

$A_{\lambda(t,T)}^N$ normalizirana absorpcija signala A_{λ} v času t na temp. T

$A_{\lambda(t,T)}$ izmerjena absorpcija signala A_{λ} v času t na temp. T

$A_{R(t,T)}$ izmerjena absorpcija referenčnega signala A_R v času t na temp. T

$A_{R(0,T)}$ izmerjena absorpcija referenčnega signala A_R v času t=0 na temp. T

Za -OH funkcionalno nasičeno poliestersko vezivo smo izbrali Vialkyd VAN 1211 (Vianova), ki je 80% raztopina v silenu.

Cymel 303 (Cyanamid) smo izbrali za melaminsko komponento. To je heksametoksimetilmelamin (HMMM) z visoko stopnjo zaetrenja in nizko stopnjo kondenzacije.

Za kislinski katalizator smo izbrali Cycat 4040 (Cyanamid), ki je 40% raztopina p-toluensulfonske kisline (pTSK) v i-propanolu s pKa manjšim od 1. Mešanico poliestra in HMMM-a smo pripravili v razmerju 75:25 utežnih delov 100% polimerov, saj se je v praksi pokazalo, da to razmerje zagotavlja zadovoljive mehanske lastnosti premaza. Razmerje ekvivalentov -OH : -OCH₃ skupin je bilo 1:1.47. Katalizirali smo z 0,5-2,0% pTSK, računano na suho snov obeh komponent.

Zamreževanje sistema poliester/HMMM smo študirali med izotermnim segrevanjem na temperaturah 120°C, 140°C, 160°C in 180°C kot tudi med neizotermnim segrevanjem (25°C - 180°C).

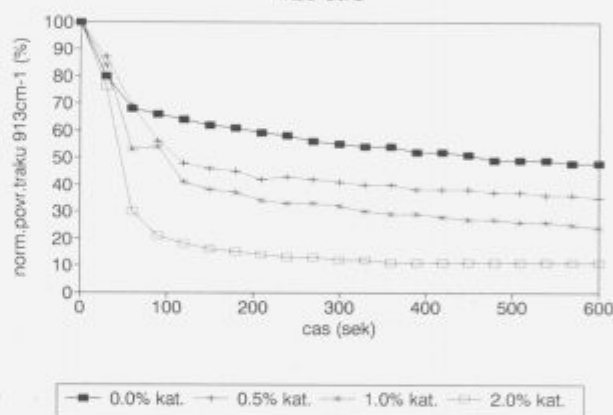
4. Rezultati in diskusija

Zamreževanje smo pri obeh sistemih ugotavljali s spremembami normaliziranih absorbcij signalov metoksi skupine -OCH₃ pri 914 cm^{-1} in metilolne skupine -CH₂OH pri 870 cm^{-1} na HMMM-u, ter signalov nihanj hidroksi skupin med 3200 cm^{-1} in 3600 cm^{-1} na poliesteru.

Pri izotermnem zamreževanju se delež zreagiranih -OCH₃ in -OH skupin z rastočo temperaturo povečuje. Reakcije potečejo le do določene stopnje, tako da tudi po dveh urah segrevanja na temperaturi 180°C vse metoksi skupine ne zreagirajo.

Vpliv množine dodanega katalizatorja na delež zreagiranih metoksi skupin med segrevanjem pri 120°C je prikazan na **sliki 2**. Katalizator poveča delež skupin, ki sodelujejo v reakcijah od 52% pri nekataliziranem vzorcu na 80% po dodatku 2,0% katalizatorja.

POLIESTER-MELAMIN 75:25 OCH3 120 st.C



Slika 2: Vpliv katalizatorja na normalizirano površino signala metoksi skupine pri 913 cm^{-1} med segrevanjem pri 120°C

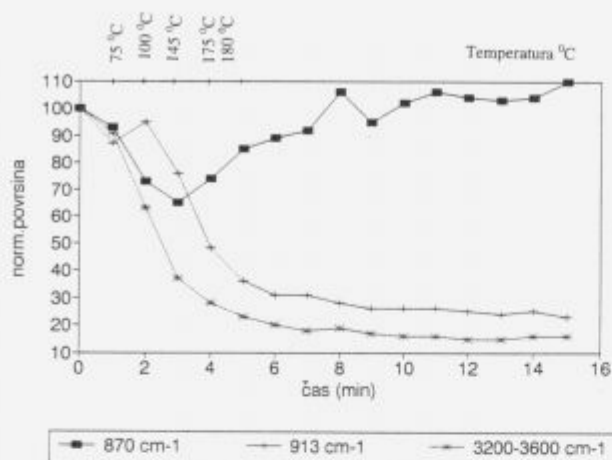
Figure 2: The influence of catalyst on normalise band area of methoxy group at 913 cm^{-1} baked at 120°C

Da bi se čim bolj približali pogojem, ki so običajno v industrijskih lakirnicah, smo zasledovali proces zamreževanja pri neizotermnih pogojih. Spremembe normaliziranih površin signalov -OCH₃ in -OH skupin med neizotermnim segrevanjem so prikazane na **sliki 3**. Najintenzivnejše so spremembe med prvo in tretjo minuto segrevanja, ko naraste temperatura v celici od 75°C na 145°C.

Normalizirani signal nihanja metilolne -CH₂OH skupine se do četrte minute segrevanja, ko doseže temperatura 175°C zmanjšuje, nato pa prične naraščati, kar kaže, da do temperature 175°C več CH₂OH skupin reagira dalje (reakcije 3, 5, 8, 9) kot pa jih nastane. Stalno spreminjanje intenzitete kaže, da ta skupina vstopa v različne reakcije, ki kompetitivno potekajo ves čas segrevanja.

Spremembe normaliziranih površin signalov med neizotermnim segrevanju po dodatku katalizatorja so prikazane na **sliki 4**. Spremembe signala -OCH₃ in -OH skupin so največje v drugi minuti segrevanja, ko temperatura v celici naraste od 75°C

**POLIESTER:MELAMIN 75:25
NEIZOTERMNO**



Slika 3: Normalizirane površine signalov v odvisnosti od temperature med neizotermnim segrevanjem

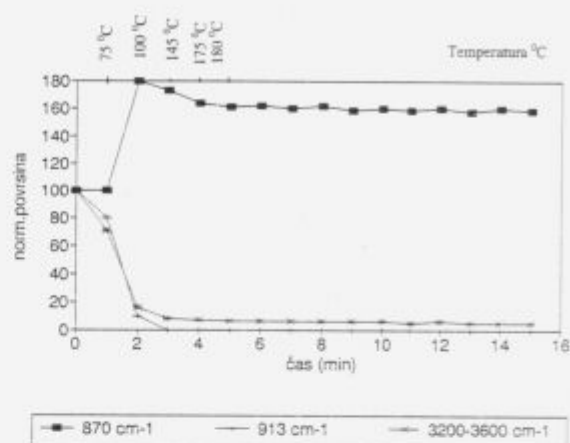
Figure 3: Normalised band area vs temperature at nonisothermal curing

do 115°C. Največje spremembe po dodatku katalizatorja opazimo na signalu metilolne skupine pri 870 cm⁻¹. Ta močno naraste že pri temperaturi nad 100°C in se pri nadaljnjem segrevanju ustali na 160% začetne vrednosti. Metilolne skupine najverjetneje nastanejo iz metoksi skupin (reakcija št.2) in ne s cepitvijo eterskih vezi, saj bi v tem primeru nastale tudi proste -OH skupine na poliestru, česar pa nismo opazili.

5. Zaključki

Pri izotermnem zamreževanju smo ugotovili da se obseg reakcij metoksi skupin s temperaturo povečuje in da se vpliv katalizatorja zmanjšuje s povečanjem temperature. Med neizotermnim zamreževanjem smo ugotovili, da reakcije metilolne skupine (reakcije 2, 3, 5, 8, 9) kompetitivno potekajo ves čas segrevanja. Med neizotermnom segrevanjem nekataliziranega sistema je reakcija 2, pri kateri metilolna skupina nastaja, počasnejša do temperature 145°C. Pri višjih temperaturah

**POLIESTER:MELAMIN 75:25 1.0% KAT
NEIZOTERMNO**



Slika 4: Normalizirane površine signalov v odvisnosti od temperature med neizotermnim segrevanjem ob dodatku katalizatorja

Figure 4: The influence of catalyst on normalised band area at nonisothermal curing

pa je hitrejša od ostalih reakcij. V kataliziranem sistemu pa je reakcija 2 hitrejša od ostalih že na temperaturah nad 100°C.

Literatura

- ¹ Nakamichi, T., Curing behaviour and Physical Properties of Cured Films in High solids Coatings based on Hexamethoxymethyl-Melamine, *Progr. Org. Coat.*, 14, 1986, 23
- ² Yamamoto, T., Nakamichi, T., Ohe, O., Kinetics of Carboxylic Acid Catalyzed Melamine/Polyol Reaction in a film, *J. Coat. Tech.*, 56, 1984, 19, 710
- ³ Guobei Chu, Jones, F. J., Low-Temperature Curing Higher-Solids Polyester Coatings with Melamine-Formaldehyde Resin Crosslinker, *J. Coat. Tech.*, 65, 1993, 43, 819
- ⁴ van Dijk, J. H., Proceedings of the VI Int. Conference in Organic Coatings, Continuous measurement of Stoving Film Properties during Thermal Curing with Melamines, Athens, Greece, 1980, 223

Skrčitev tanke plasti raztopine polimera v asimetrično porozno membrano pri fazni inverziji

Shrinkage of the Thin Layer of the Polymer Solution to Asymmetric Porous Membrane at Phase Inversion Process

Stropnik Č., L. Gerič, Tehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko tehnologijo, Maribor

Nominalno debelino tanke plasti raztopine polimera (od 60 μm do 300 μm), ki se s potopitvijo v koagulacijsko kopel z netopilom s fazno inverzijo pretvori v asimetrično porozno membrano, smo določili kot dimenzijo reže na nožu za vlivanje; debelino asimetrične porozne membrane (od 15 μm do 170 μm) pa smo določili z mikrometrskim vijakom, s sondo za magnetno merjenje debelin premazov in iz posnetkov SEM presekov membran. Pri gostih membranah (celulozni acetat), kjer je skrčitev velika, so razlike med določitvami debelin z naštetimi metodami zanemarljive, pri membranah z razvitejšo poroznostjo in/ali makroprazninami (polisulfon) pa so določitve debelin s SEM precej večje.

Ključne besede: polimerne asimetrične membrane, celulozni acetat, polisulfon, fazna inverzija, določanje debelin.

The nominal thickness of the thin layer of polymer solution (from 60 μm to 300 μm), which transforms into polymeric asymmetric porous membrane by phase inversion after immersing into the coagulation bath, was determined as the slit on the knife for casting; the thickness of the asymmetric porous membrane (from 15 μm to 170 μm) was determined by micrometer screw, by magnetic probe for thickness measurements of coating and from SEM micrographs. At dense membranes (cellulose acetate), where the shrinkage is great, the differences between thicknesses, determined with upper mentioned methods, are negligible, while at membranes with more developed porosity and/or macrovoids (polysulphone) the differences are appreciably greater.

Key words: polymeric asymmetric porous membranes, cellulosic acetate, polysulphone, phase inversion, thicknesses determination.

1. Uvod

Pri procesu nastanka polimerne asimetrične porozne membrane (PAPM) s fazno inverzijo iz tanke plasti raztopine polimera pride do skrčitve le te v nastalo membrano¹. Velikost skrčitve odraža mehanizem nastajanja PAPM, obenem pa je tudi eno od meril njene poroznosti. Debeline tanke plasti raztopine polimera in debeline PAPM so reda velikosti od nekaj deset do nekaj sto mikrometrov; za določanje teh dimenzij smo uporabili nekaj različnih tehnik merjenja.

2. Teoretski del

Najobičajnejša metoda priprave polimerne asimetrične porozne membrane (PAPM) je induciranje fazne inverzije v tanki plasti raztopine polimera¹. Pri mokrem postopku fazne inverzije se na trdno podlago nanešena tanka plast raztopine polimera potopi v koagulacijsko kopel, ki je netopila za polimer. Zaradi difuzije topila iz in netopila v tanko plast raztopine polimera^{2,4} pride do spremembe njene sestave; s prekoračitvijo

binodalne sestave se termodinamsko neravnovesje razreši z razmešanjem raztopine v s polimerom revno in v s polimerom bogato fazo. Z nadaljnjo vitifikacijo^{3,5} s polimerom bogate faze nastane mehansko trdna struktura PAPM. Pri procesu pretvarjanja tanke plasti raztopine polimera v PAPM, oziroma pri procesu nastajanja PAPM iz tanke plasti raztopine polimera, pa seveda pride do skrčitve. Vsebnost polimera v raztopini je med 10 in 35 ut. %. Proces krčenja pri nastajanju membrane s fazno inverzijo pa praviloma ne poteče do dimenzij gostega polimerne filma s specifično težo čistega polimera (ob poznavanju parcialnih molskih volumnov topila in polimera je to dimenzijo mogoče računsko določiti), temveč se zaradi nastanka bolj ali manj porozne strukture membrane zaustavi pri večjih dimenzijah.

Skrčitev tanke plasti raztopine polimera v PAPM tako odraža mehanizem nastajanja PAPM, obenem pa je tudi eno od meril njene poroznosti.

Red velikosti dimenzij, pomembnih pri pripravi PAPM, je nekaj deset do nekaj sto mikrometrov. Natančno brušena steklena podlaga in natančno izdelano orodje za nanašanje tanke plasti raztopine polimera sta osnovna pogoja za analizo dimenzij, ki so pomembne pri nastanku PAPM iz tanke plasti raztopine

¹ dr. Črnomelj STROPNIK, dipl. ing. kem.
Fakulteta za kemijo in kem. tehnologijo
Šmaranova ul. 17, 62000 Maribor

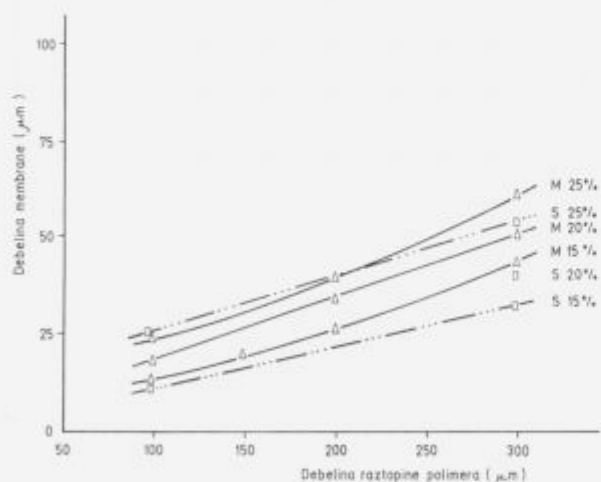
polimera. Na drugi strani je določitev debeline nastale PAMP prav tako zahtevna: mikrometrski vijak, sonda za magnetno merjenje nekovinskih premazov in merjenje dimenzije na mikrografih rasterskega elektronskega mikroskopa (SEM) so sredstva oziroma metode za določanje debeline PAMP, ki je reda velikosti nekaj deset do dobrih sto mikrometrov. Vsako od navedenih sredstev oziroma metod pa ima svoje prednosti in svoje slabosti.

3. Eksperimentalni del

Polimerne asimetrične porozne membrane (PAMP) smo pripravili iz 15, 20 in 25 ut.% raztopin celuloznega acetata (CA) v acetonu in iz 10, 15, 20, 25 in 30 ut.% raztopin polisulfona (PSf) v N,N-dimetilacetamidu (DMA). Na brušeno površino steklene plošče (največja neravnina 4 μm) smo s kvadrastim nožem z natančno brušeno režo (kakovost brušenja $\pm 2 \mu\text{m}$) nanесли 60, 80, 100, 150, 200, 250 in 300 μm debele plasti raztopine CA oziroma PSf in jih s potopitvijo v koagulacijsko kopel (čista deionizirana voda) pretvorili v PAMP (mokri postopek fazne inverzije). Debelino nastale membrane smo določili z mikrometrskim vijakom (V) in/ali z magnetno sondo (M) in/ali iz mikrografskih posnetkov SEM (S).

4. Rezultati in diskusija

Na **sliki 1** so predstavljene spremembe dimenzij tanke plasti raztopine celuloznega acetata (CA) v acetonu pri pretvorbi v polimerno asimetrično porozno membrano (PAMP); debelina PAMP je določena z magnetno sondo (M) in iz mikrografskih posnetkov (S) rasterskega elektronskega mikroskopa (SEM).



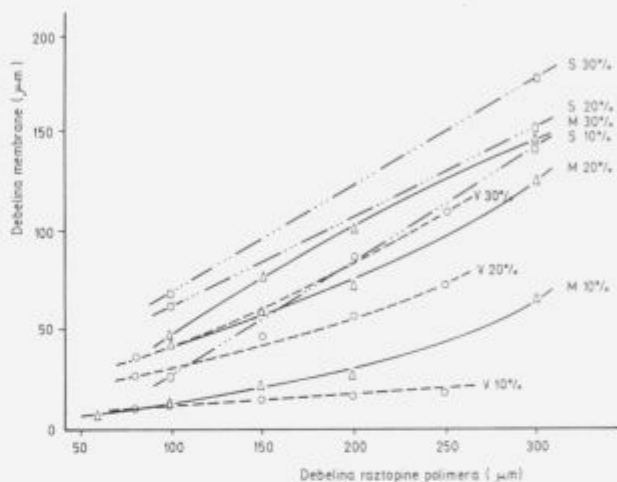
Slika 1: Z magnetno sondo (M) in iz SEM mikrografskih posnetkov (S) določene debeline membran, pripravljenih iz raztopin CA/aceton z različni sestavo in različnih debelin

Figure 1: With magnetic probe (M) and from SEM micrographs determined thicknesses of membranes, prepared from CA/acetone solutions of different compositions and thicknesses

Razlike v določenih vrednostih so minimalne in so v okviru napake meritve z eno oziroma drugo metodo. Za membrane, pripravljene iz sistema CA/aceton:voda, je znano, da je njihova poroznost nizka, da prepuščajo deionizirano vodo le pod reverzno-osmotskimi pogoji (tlak nad 25 bar) in da nastanejo po mehanizmu zakasnelega razmešanja^{2,6} (pri procesu nastajanja PAMP z mokrim postopkom inverzije faz se motnost pojavi nekaj časa (10 do 30 sekund) po potopitvi raztopine CA v ko-

agulacijsko kopel). Navedena dejstva so skladna: zakasnelo razmešanje pomeni nastajanje "goste membrane" z nizko poroznostjo, nizko permeabilnostjo in veliko skrčitvijo. "Gosta membrana" se pod mehansko silo magnetne sonde praktično ne poda, priprava vzorca za SEM pa tudi nima vpliva na dimenzije njenega preseka.

Precej drugačne so razmere pri PAMP, pripravljenih iz sistema PSf/DMA:voda. Na **sliki 2** so predstavljene spremembe dimenzij za navedeni sistem.



Slika 2: Z mikrometrskim vijakom (V), z magnetno sondo (M) in iz SEM mikrografskih posnetkov (S) določene debeline membran, pripravljenih iz raztopin PSf/DMA z različni sestavo in različnih debelin

Figure 2: With micrometer screw (V), with magnetic probe (M) and from SEM micrographs (S) determined thicknesses of membranes, prepared from PSf/DMA solutions of different compositions and thicknesses

Očitne so mnogo večje razlike med določenimi vrednostmi za debelino PAMP, dobljenimi z mikrometrskim vijakom (V), magnetno sondo (M) in iz mikrografskih posnetkov SEM (S). Za membrane, pripravljene iz sistema PSf/DMA:voda, je znano^{2,6}, da je njihova poroznost velika, da prepuščajo deionizirano vodo v mikro- in ultrafiltracijskem območju (tlak od 1 do 5 bar) in da nastanejo po mehanizmu takojšnjega razmešanja (pri mokrem postopku fazne inverzije se pojavi motnost praktično takoj po potopitvi tanke plasti raztopine polimera v koagulacijsko kopel). Tudi ta navedena dejstva so skladna: takojšnje razmešanje pomeni nastajanje zelo porozne membrane z veliko permeabilnostjo in z malo skrčitvijo. Takšna porozna membrana se pod pritiskom mehanske sile mikrometerskega vijaka zelo (elastično) poda; nekaj manjša je (elastična) deformacija pri merjenju z magnetno sondo, saj ima ta večjo površino dotika s PAMP. Prave vrednosti debeline PAMP pa dobimo iz mikrografskih posnetkov SEM, saj predpostavljamo, da priprava vzorca za SEM nima vpliva na dimenzije njenega preseka.

5. Zaključki

Tanka plast raztopine polimera se pri procesu nastanka polimerne asimetrične porozne membrane (PAMP) z mokrim postopkom fazne inverzije skrči na 20 do 50 % prvotne debeline. Merjenje dimenzij preseka na mikrografskih posnetkih rasterskega elektronskega mikroskopa (SEM) je najzanesljivejša (in najdražja) metoda določanja debeline PAMP; v primeru zelo krhke porozne strukture pa je pri pripravi vzorca (prelom v tekočem dušiku, visoki vakuum v SEM) mogoče membrano tudi deformirati; v tem primeru dimenzije na mikrografskih

posnetkih SEM ne odgovarjajo dimenzijam native membrane. Precej enostavnejša (in cenejša) načina merjenja debeline PAMP sta merjenje z mikrometrskim vijakom in z magnetno sondo. Pri membranah z nizko poroznostjo (velika skrčitev- "goste" membrane) so rezultati teh meritev praktično enaki meritvam iz mikrografskih posnetkov SEM. Drugače pa je pri membranah z večjo poroznostjo in/ali makroporoznostjo: pod pritiskom mehanske sile mikrometrskega vijaka oziroma magnetne sonde se elastična porozna struktura membrane poda tako, da so te določiteve debeline vedno manjše od določitev debeline iz mikrografskih posnetkov SEM.

6. Literatura

- ¹ M. Mulder: *Basic Principles of Membrane Technology*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London 1992.
- ² A. J. Reuvers, J. W. A. van den Berg, C. Smolders: *J. Membrane Sci.* 34, 1987, 45.
- ³ C. S. Tsay, A. J. McHugh: *J. Polym. Sci.: Part B*; PP 28, 1990, 1327.
- ⁴ P. Radovanović, S. W. Thiel, S. T. Hwang: *J. Membrane Sci.* 65, 1992, 213.
- ⁵ C. A. Smolders, A. J. Reuvers, I. M. Wienk: *J. Membrane Sci.* 73, 1992, 259.
- ⁶ A. J. Reuvers: *Dissertation*, University of Twente, The Netherlands, 1986.

Priprava membran iz delno kristaliničnega poliamida 6,6

Preparation of Membranes from Semicrystalline Polyamide 6,6

Germič L.¹, L. Hausvald, V. Nežmah, Č. Stropnik, Tehniška fakulteta, Maribor

S postopkom potopitve tanke plasti raztopine polimera v obarjalno kopel smo pripravili membrane iz delno kristaliničnega poliamida 6,6. S spreminjanjem koncentracije raztopine polimera in sestave obarjalne kopeli smo preučevali nastale razlike v strukturi in lastnostih membran. V največji meri so razlike posledica mehanizma razmešanja pri fazni inverziji. Proces razmešanja in njegovo hitrost smo spremljali z merjenjem prepustnosti svetlobe po potopitvi raztopine polimera v obarjalno kopel.

Ključne besede: delno kristaliničen poliamid 6,6, priprava membran, načini razmešanja.

Some membranes from semicrystalline polyamide 6,6 were prepared by immersion of the thin layer of the polymer solution into the coagulation bath. The effects of casting solution and coagulation bath composition variations on the structure and performance of membranes were studied. The differences are mostly the consequence of the various types of demixing processes taking part at the phase inversion. The type of demixing process was followed by light transmission measurement after immersion of the polymer solution into the coagulation bath.

Key words: semicrystalline polyamide 6,6, membrane formation, types of demixing.

1. Uvod

Delno kristaliničen poliamid 6,6 je zaradi svojih lastnosti tudi zanimiv material za pripravo membran, kjer konkretni proces separacije določa izbiro odgovarjajočega membranskega materiala. Razmešanje faz je poleg difuzije odločilen proces v postopku priprave polimernih membran s fazno inverzijo. Karakterizacija tega procesa omogoča boljše poznavanje mehanizma nastajanja membrane.

2. Teoretični del

Obarjanje polimera s potopitvijo tanke plasti homogene raztopine polimera v netopilo za polimer je danes ena izmed najširše uporabljenih metod za pripravo asimetričnih membran, saj omogoča dokaj enostavno spreminjanje parametrov, ki bistveno vplivajo na strukturo in lastnosti membran. Raztopina polimera je v tanki plasti nanešena na določeno podlago (steklena plošča) in nato potopljena v raztopino netopila, kar povzroči difuzijo topila v obarjalno kopel in netopila v raztopino polimera. Po določenem času postane raztopina polimera termodinamsko nestabilna, kar privede do razmešanja faz. To je lahko tekoč-tekoče (T-T) razmešanje ali trdno-tekoče (S-T) razmešanje. Membrana se nato tvori s strjevanjem polimera.

T-T razmešanje je preučevano na mnogih sistemih^{1,2,3,4} in je običajno pri sistemih z amorfnim oziroma zelo malo kristaliničnim polimerom. Običajno poteče razmešanje z nukleacijo in rastjo v na polimeru revni fazi, in je zaključeno s tvorbo okoliške trdne strukture polimera. Obstajata dva tipa razmešanja glede na čas začetka razmešanja po potopitvi raztopine polimera v obarjalno kopel: trenutno in zakasnelo razmešanje. Navedena tipa razmešanja vodita tudi do popolnoma različne strukture in lastnosti membran. S-T razmešanje^{4,5} je opaziti pri sistemih z delno kristaliničnim polimerom. Za nekatere ternarne sisteme je dokazano, da je kristalizacija termodinamsko ugodnejši način razmešanja, vendar je v nasprotju s T-T razmešanjem skoraj v celoti pogojena s kinetičnimi parametri. Hitrost kristalizacije je pogojena z dvema procesoma: z nastankom kristalnih jeder in s hitrostjo rasti kristalnih jeder. Kljub temu, da bi s termodinamskih vidikov lahko prišlo do S-T razmešanja, pa zaradi kinetičnih razlogov pride do T-T razmešanja. T-T razmešanje daje membrane s celično, peni podobno strukturo, medtem ko pri membranah, ki so nastale kot posledica S-T razmešanja, najdemo različne oblike kristalne strukture polimera.

3. Eksperimentalni del

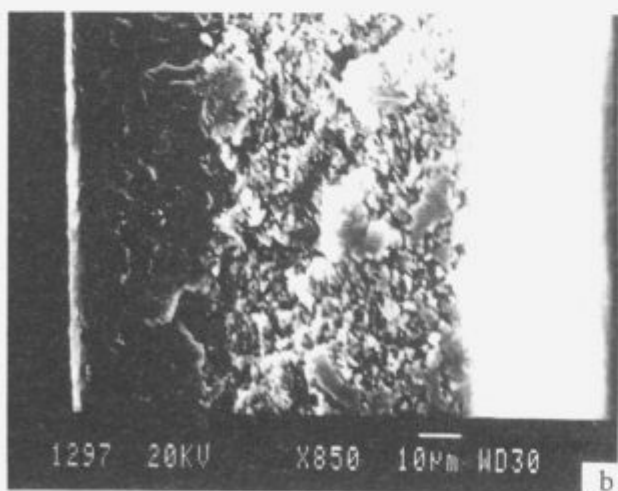
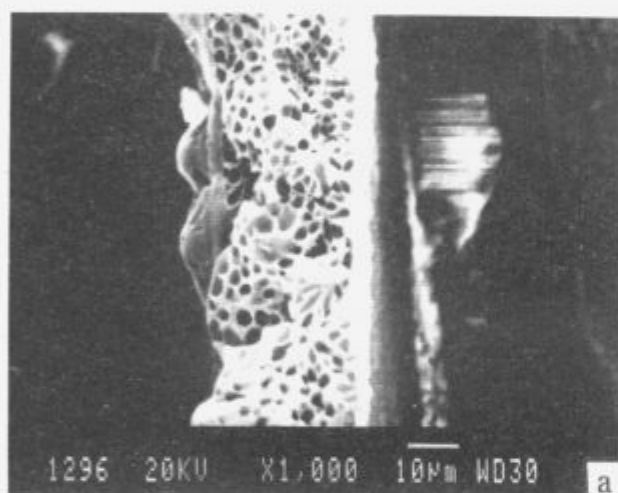
Pred pripravo raztopine polimera različnih koncentracij (20 in 30 ut.%) smo delno kristaliničen poliamid 6,6 (Zytel 1032

¹ Ljubo GERMIC, dipl. ing. kem. tehn. Tehniška fakulteta, Odd. za kem. tehn. Smetanova ul. 17, 62000 Maribor

M.C.) sušili v vakuumskem sušilniku pri temperaturi 40°C najmanj 24 ur. Polimer smo nato raztopili v koncentrirani mravljični kislini (m.k.) (Fluka, ut.% HCOOH>99, Mw=46,03 g/mol, $\rho(20^{\circ}\text{C})=1,22\text{ g/ml}$). Homogeno raztopino polimera smo nanegli v tankem sloju, debeline 0,3 mm, na stekleno ploščo in jo takoj potopili v obarjalno kopel (čisto deionizirano vodo ali raztopino topila in netopila). Ko je membrana odstopila od steklene plošče, smo jo 24 ur izluževali v deionizirani vodi. Za določanje strukture z rasterskim elektronskim mikroskopom smo del membrane posušili na zraku med dvema steklenima ploščama.

3.1. Merjenje prepustnosti svetlobe

Za določitev trenutka pojava razmešanja smo s fotouporom merili prepustnost svetlobe skozi film raztopine polimera po potopitvi v obarjalno kopel. Med eksperimentom smo merili prepustnost svetlobe kot funkcijo časa. S pojavom nehomogenosti v raztopini polimera, ki je rezultat razmešanja, se je prepustnost svetlobe zmanjšala.



Slika 1: SEM posnetki presekov membran, pripravljenih iz različno koncentriranih raztopin polimera: a) 20 ut.%, b) 30 ut.%

Figure 1: SEM photomicrographs of membrane cross sections prepared from different concentrations of polymer solutions: a) 20 wt.%, b) 30 wt.%

3.2. Struktura membran

Strukturo membran smo preučevali z rasterskim elektronskim mikroskopom Jeol-JSM-840A.

4. Rezultati in diskusija

4.1. Vpliv koncentracije raztopine polimera

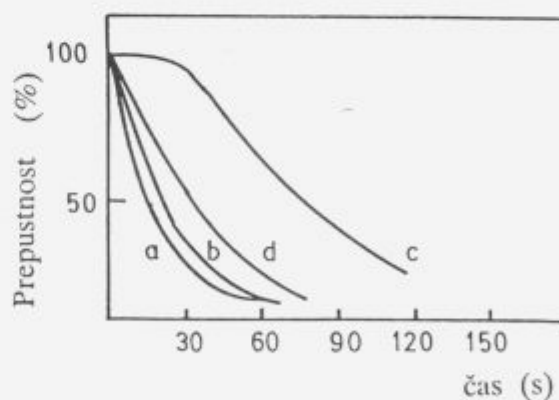
Vpliv povečanja koncentracije raztopine polimera na končno strukturo membrane vidimo na sliki 1, ki prikazuje strukturo membrane v preseku.

Pri koncentraciji raztopine polimera 20 ut.% je nastala membrana posledica T-T razmešanja, saj presek kaže tipično celično strukturo (slika 1a). Membrana, ki pa je bila pripravljena iz raztopine polimera s koncentracijo 30 ut.%, kaže popolnoma drugačno strukturo, značilno za S-T razmešanje (slika 1b). V nasprotju s T-T razmešanjem, nastopi nukleacija in rast jeder iz na polimeru bogate faze, ki se sestoji iz kristaliničnega in amorfnega dela. Polimer je v obliki aksialitov, ki so vmesna stopnja pri razvoju sferolitov. Rast kristalnih enot do velikosti sferolitov je omejena z rastjo sosednjih kristalnih enot. Povečanje koncentracije raztopine polimera vodi tudi do nastanka gostejše in debelejše povrhnjice.

Na podlagi merjenja prepustnosti svetlobe (slika 2; primer a in b) v obeh primerih vidimo pojav trenutnega razmešanja, kljub temu, da sta vrsta razmešanja in struktura membran popolnoma različni.

4.2. Vpliv sestave obarjalne kopeli

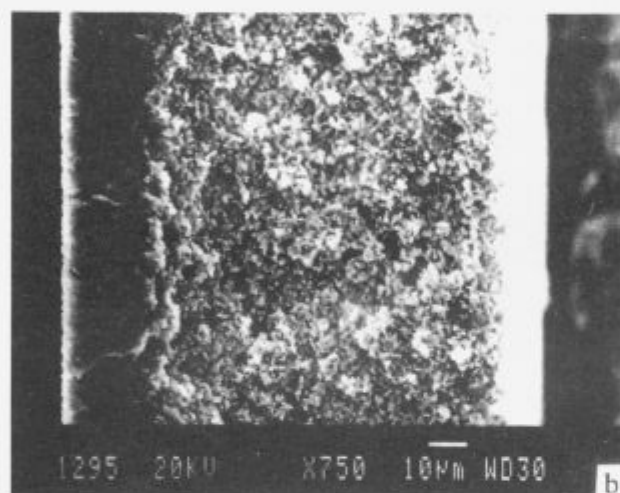
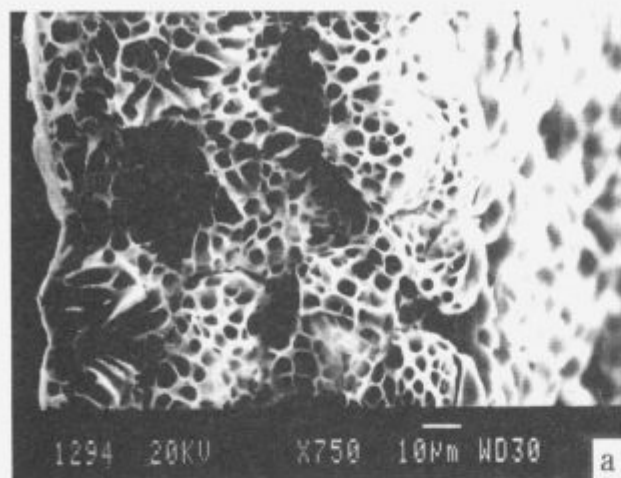
Prisotnost topila (mravljične kisline, m.k.) v obarjalni kopeli ima pomemben vpliv na vrsto in hitrost razmešanja. To lahko vidimo na sliki 2; primera c in d. Za raztopino polimera s koncentracijo 20 ut.% (primer c) se je način razmešanja premaknil od trenutnega k zakasnelemu razmešanju (termodinamski faktorji odločilni za razmešanje), medtem ko se je za raztopino s



sestava raztopine polimera	sestava koagulacijske kopeli
a: 20 ut.% PA 6,6:	0 vol.% m.k.
b: 30 ut.% PA 6,6:	0 vol.% m.k.
c: 20 ut.% PA 6,6:	30 vol.% m.k.
d: 30 ut.% PA 6,6:	30 vol.% m.k.

Slika 2: Prepustnost svetlobe v postopku priprave membran pri različnih pogojih

Figure 2: Light transmission measurements in the process of membrane preparation at different conditions



Slika 3: SEM posnetki presekov membran, pripravljenih iz različnih koncentracij raztopine polimera (a) 20 ut.%, b) 30 ut.%) in oborjenih v obarjalni kopeli z dodatkom 30 vol.% topila

Figure 3: SEM photomicrographs of membrane cross sections prepared from different concentrations of polymer solutions (a) 20 wt.%, b) 30 wt.%) and immersed into the coagulation bath with addition of 30 vol.% of solvent

koncentracijo 30 ut.% (primer d) zmanjšal le naklon krivulje (kinetski faktorji odločilno vplivajo na razmešanje).

Pojav zakasnelega razmešanja pri nižji koncentraciji polimera povzroči tudi drugačno strukturo membrane. Na **sliki 3a** vidimo gostejšo in debelejšo povrhnjico, medtem ko v spodnji plasti s celično strukturo opazimo tudi sferične strukture, ki so posledica S-L razmešanja.

Struktura membrane, pripravljene iz raztopine s koncentracijo 30 ut.%, kaže še vedno debelo povrhnjico, v nosilni plasti pa so že finejša zrna (**slika 3b**).

5. Zaključki

– Izbira ternarnega sistema polimer-topilo-netopilo v procesu priprave membran je ključnega pomena za strukturo in lastnosti membran.

– Uporaba delno kristaliničnega polimera lahko daje membrane z različno strukturo glede na izbiro izhodnih parametrov.

– Povečanje koncentracije polimera vodi do razlik v načinu razmešanja: pri nižjih koncentracijah je struktura membrane (celična struktura) posledica L-L razmešanja, medtem ko pri višjih koncentracijah opazimo strukturo (sferoliti, aksialiti), značilno za S-L razmešanje.

– Pri koncentracijah raztopin polimera, ki vodijo do T-T razmešanja, lahko opazimo pomik razmešanja od trenutnega k zakasnelemu razmešanju, če dodamo topilo v obarjalno kopel.

6. Literatura

- ¹ J. G. Wijmans, F. W. Altena, C. A. Smolders, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 22, 1984, 519.
- ² A. J. Reuvers, C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, 34, 1987, 67.
- ³ P. Radovanović, S. W. Thiel, S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, 65, 1992, 213.
- ⁴ P. Radovanović, S. W. Thiel, S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, 65, 1992, 231.
- ⁵ A. J. Reuvers, Ph. D thesis, Appendix A Chapter 2, 1987.
- ⁶ W. R. Burghardt, L. Yilmaz, A. J. McHugh, *Polymer*, 28, 1987, 2085.

Poliestri za praškaste premaze

Polyesters for Powder Coatings

Malavašič T.¹, P. Dražumerič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Sintetizirali smo nasičene poliestere s karboksilnimi končnimi skupinami iz izoftalne, 1,4- oz. 1,3-cikloheksandikarbonske kisline ter etilenglikola, neopentilglikola oz. 1,4-cikloheksandimetanola. Sestavo mešanega poliestra s primerno temperaturo steklastega prehoda in talilno viskoznostjo za uporabo v praškastih premaznih sistemih smo določili iz vrednosti za binarne poliestre. Iz mešanega poliestra smo sestavili praškasti premazni sistem in ob primernih pogojih zamreževanja dobili premaze z dobrimi lastnostmi.

Ključne besede: praškasti premazi, poliestri s karboksilnimi končnimi skupinami, cikloalifatski monomeri, zamreženje

Carboxylated saturated polyesters were synthesized from isophthalic, 1,4- or 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid and ethylene glycol, neopentyl glycol or 1,4-cyclohexanedimethanol. On the basis of the values for binary polyesters, the composition of a mixed polyester with required glass transition temperature and melt viscosity for application in a powder coating was designed. Using this polyester, a powder coating system was formulated. When sufficiently crosslinked a coating of good quality resulted.

Key words: powder coating, carboxylated polyester, cycloaliphatic monomers, crosslinking

1. Uvod

Pri proizvodnji hibridnih praškastih premazov se kot ena izmed komponent uporabljajo aromatski poliestri s karboksilnimi končnimi skupinami. V zadnjem času je, iz razlogov varstva okolja, trend zamenjave aromatskih spojin z alifatskimi, oz. cikloalifatskimi. Iz literature je znanih nekaj monomerov, ki so primerni za tako zamenjavo¹.

Pri nanašanju praškastih premazov je pomembna viskoznost taline; da dobimo gladek film, mora polimer steči, preden sistem zamreži. Druga pomembna lastnost je temperatura steklastega prehoda, ki mora biti višja od temperature skladiščenja. Pomembna je še molska masa polimera.

2. Eksperimentalno delo

Materiali

Poliestri:

Izofthalna kislina (IPA), Amoco, 1,3- in 1,4-cikloheksandikarbonska kislina (1,3-CHDA in 1,4-CHDA), Aldrich, etilenglikol (EG), Slovkem, neopentilglikol (NPG), Eastman Kodak, 1,4-cikloheksandimetanol (1,4-CHDM), Eastman Kodak.

Praškasti premaz:

Poliester iz IPA, 1,3-CHDA, 1,4-CHDM in NPG, lastna sinteza, epoksidna smola ARALDIT GT 7004, Ciba Geigy, titanov dioksid, Kronos Titan, sredstvo za izboljšanje tečenja ARALDIT XB 3032, Ciba Geigy, pospeševalec zamreženja Araldit DT 3126, Ciba Geigy, benzoin, Merck.

Metode

Poliestre smo sintetizirali v talini v temperaturnem območju 180 do 225°C. Reaktante smo dozirali istočasno. Potek reakcije smo sledili z določanjem kislinkega števila.

Temperaturo steklastega prehoda poliestrov in potek reakcije zamreževanja praškastega premaznega sistema smo določili z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC 7, Perkin Elmer).

Talilno viskoznost smo izmerili z "ICI cone and plate" viskozimetrom pri 200°C.

Molsko maso poliestra smo izmerili z metodo izključitvene kromatografije na kromatografu Perkin Elmer z UV detektorjem LC-235 DAD za aromatske, oz. diferenčnim refraktometrom LC-30 RID za cikloalifatske poliestre, na mixed-E PL gel koloni z velikostjo delcev 5µm. Topilo: tetrahidrofur, 1 ml/min.

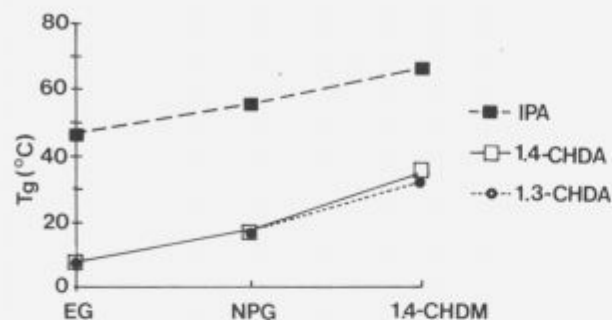
Praškasti premazni sistem smo pripravili na laboratorijskem ekstruderju Brabender. Ekstrudirano maso smo zmleli v centrifugalnem krogljčnem mlinu in vzorec presejali na situ 50µm. Vzorec smo nanegli na aluminijaste ploščice, ga zamrežili pri 180°C in določili debelino filma, njegovo trdoto, elastičnost, oprijem, sijaj, odpornost na udar, odpornost na prevoj ter odpornost na topila po standardnih metodah.

3. Rezultati in diskusija

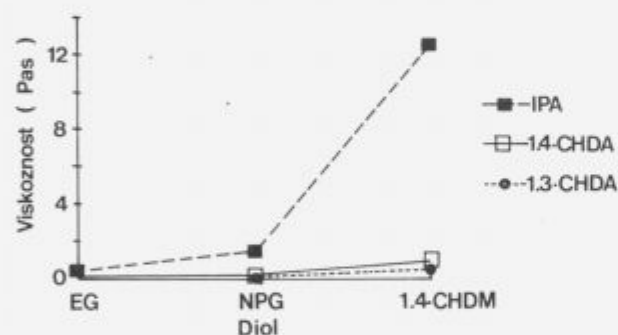
S spremljanjem časovnega poteka esterifikacije smo ugotovili, da na hitrost reakcije vpliva predvsem vrsta uporabljene glikola. Najreaktivnejši je 1,4-CHDM, ki ima dve primarni hidroksilni skupini, sledi EG, najmanj reaktiven pa je NPG. Sestava poliestra vpliva na temperaturo steklastega prehoda in talilno viskoznost. Vrednosti za sintetizirane poliestre so prikazane na slikah 1 in 2. Ugotovimo lahko, da so poliestri iz

¹ dr. T. MALAVAŠIČ,
Kemijski inštitut
Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

1,4-CHDA in 1,3-CHDA v kombinaciji z EG, NPG in 1,4-CHDM za praškaste premaze neuporabni ($T_g < 50^\circ\text{C}$). T_g dvignemo na primerno vrednost, če najmanj polovico CHDA zamenjamo z IPA. Na drugi strani IPA zaradi togosti aromatskega obroča, posebej v kombinaciji z 1,4-CHDM, ki je velika molekula v primerjavi z EG in tudi NPG, poliustru zelo zviša talilno viskoznost. CHDA, posebno 1,3-CHDA, zaradi gibljivosti molekule talilno viskoznost zniža. Tako je kombinacija IPA-1,3-CHDA pri formulaciji poliembra za praškasti premaz zelo ugodna.



Slika 1: Vpliv diolov na temperaturo steklastega prehoda poliesterov
Figure 1: Influence of diols on the glass transition temperature of polyesters

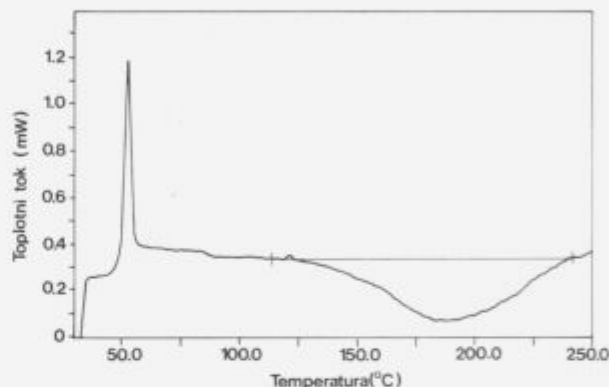


Slika 2: Vpliv diolov na talilno viskoznost poliesterov pri 200°C
Figure 2: Influence of diols on the melt viscosity of polyesters at 200°C

Na osnovi lastnosti binarnih poliesterov smo sestavili formulacijo mešanega poliembra za uporabo v praškastih premaznih

sistemih. Izbrali smo sestavo IPDI/1,3-CHDA 3/1 in 1,4-CHDM/NPG 4/1. NPG smo vključili v formulacijo, ker daje premazu dobro svetlobno obstojnost. Sintetizirani poliester je imel kislinško število 60 mg KOH/g, T_g 53°C, talilno viskoznost pri 200°C 2,08 Pa s in številčno povprečje molske mase 1330 g/mol.

Iz poliembra, epoksidne smole, polnila in dodatkov smo po recepturi, ki jo priporoča proizvajalec epoksidne smole, pripravili praškasti premazni sistem. Z diferenčno dinamično kalorimetrijo smo izmerili potek zamreževanja vzorca (slika 3) in iz kinetike reakcije² določili primerno temperaturo in čas zamreževanja premaza.



Slika 3: DSC krivulja poteka zamreževanja praškastega premaza
Figure 3: DSC curve of the course of powder coating crosslinking

Pripravljeni premazni sistem smo zamreževali 25 minut pri 180°C, testirali lastnosti premaza in jih primerjali s komercialnim vzorcem. Ugotovili smo, da je premaz nekoliko manj elastičen in ima boljšo odpornost na udar kot komercialni vzorec ter je primerno odporen na prevoj. Slabše je odporen proti toplom (etanol, metilizobutil keton). Za komercialno uporabo bi morali v sestavo dodati še nekaj katalizatorja, da bi povečali reaktivnost sistema (običajna zahteva je 10 minut pri 160°C) ter v sestavo poliembra vključiti še nekaj triola, ki sistem rahlo zamreži in tako izboljša odpornost na toplila.

4. Literatura

- 1 L. K. Johnson, W. T. Sade, *J. Coat. Technol.*, 65, 1993, 19
- 2 Perkin Elmer - DSC 7 Kinetics Software Kit N 519 - 0705, 1987

Sinteza in karakterizacija bromiranih poliuretanov

Synthesis and Characterization of Brominated Polyurethanes

Mirčeva A.¹, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Študirali smo vpliv broma na potek uretanske reakcije in lastnosti produktov na modelnih spojinah NCO terminiranega predpolimera iz izoforondiizocianata in polioksitetrametilenglikola z 1,4-butandiolom, neopentilglikolom in dibromoneopentilglikolom. Produkta smo opredelili s FTIR, SEC, DSC in TGA metodami. Ugotovili smo, da imajo bromirani PU nižjo molsko maso, višjo temperaturo steklastega prehoda ter večjo termično stabilnost v primerjavi z nebromiranimi.

Ključne besede: bromirani poliuretani, karakterizacija

The influence of bromine on the course of the urethane reaction and on the properties of the reaction products was studied. As model compound the reaction products of the NCO terminated prepolymer from isophorone diisocyanate and polyoxytetramethylene with 1,4-butanediol, neopentyle glycol and dibromoneopentyle glycol were prepared. The products were characterized by using FTIR, SEC, DSC and TGA methods. It was found that the brominated compounds have lower molar masses, higher glass transition temperatures and are thermally more stable than the nonbrominated ones.

Key words: brominated polyurethanes, characterization

1. Uvod

Poliuretani, posebej pa PU ionomeri in PU vodne disperzije, so predmet naših večletnih raziskav, v okviru katerih smo sintetizirali produkte, ki se lahko uporabljajo kot veziva za premaze¹⁻³. Za praktično uporabo so posebno zanimiva veziva z zmanjšano gorljivostjo. Eden od načinov, da to dosežemo, je uvajanje halogeniranih glikolov, ki zaradi vsebnosti klora ali broma zavirajo gorenje⁴.

Za naše raziskave je bil DBNPG zanimiv iz dveh razlogov: ker je znan kot zelo učinkovit zaviralec gorenja pri formulacijah na bazi poliestrov in ker je zaradi specifičnega položaja bromovega atoma v molekuli hidrolitsko zelo stabilen⁵. Slednje je posebej pomembno za pripravo manj gorljivih PU vodnih disperzij, kar je bil naš končni cilj.

2. Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Izoforondiizocianat (IPDI, Fluka), polioksitetrametilen glikol (PTMO 2000, BASF), 1,4-butandiol (BD, Aldrich), neopentilglikol (NPG, Fluka), dibromoneopentilglikol (DBNPG, D.S.Bromine Company LTD) ter topila tetrahydrofuran (THF, Merck) in dimetilformamid (DMF, Merck). PTMO 2000 smo sušili z vakumiranjem tri ure pri 70°C; BD, THF in DMF smo hranili na 4 Å / molekularnih sitih.

2.2 Sinteze

Modelne spojine različnih sestav (Tabela 1) smo pripravili tako, da smo predpolimeru iz PTMO 2000 in IPDI dodali različne

količine verižnega podaljševala (BD, NPG, DBNPG). Reakcije so potekale v 40% raztopini v tetrahydrofuranu pri 60°C v prisotnosti 0,2 ut.% katalizatorja (dibutitilfosforovega dilaurata).

Tabela 1: Sestave modelnih PU spojin
Table 1: The composition of the model PU compounds

Oznaka vzorca	Razmerje reaktantov (mol)					Mol. delež trdih segm. (%)	Ut. delež Br (%)
	PTMO 2000	IPDI	DBNPG	BD	NPG		
PUDBNPG1	1	2	1	-	-	75,00	5,92
PUDBNPG3	1	4	3	-	-	87,50	13,06
PUDBNPG5	1	6	5	-	-	91,60	17,12
PUNPG5	1	6	-	-	5	91,60	-
PUBD1	1	2	-	1	-	75,00	-
PUBD5	1	6	-	5	-	91,60	-

2.3 Metode

IR spektre smo posneli s Perkin Elmer spektrometrom FTIR 1725X. Tališča in temperature steklastega prehoda smo merili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin Elmer DSC-7. Termogravimetrijske meritve (TGA) smo naredil s TA 2000 inštrumentom (TA Inst. Inc. USA). Molske mase smo določili z gelsko izključitveno kromatografijo (SEC) relativno na polistirenske standarde. Merili smo z inštrumentom Perkin Elmer LC-250 z LC-30 RID detektorjem. Uporabili smo mešane kolone ter kot mobilno THF fazo s pretokom 1ml/min.

3. Rezultati in diskusija

Pogoje za sintezo modelnih spojin (temperaturo, čas reakcije, koncentracijo raztopine, količino katalizatorja) smo izbrali na podlagi reakcijske hitrosti med diizocianatom in glikoli. V predposkusih smo namreč ugotovili, da je reakcija med diizocianatom in DBNPG počasnejša od reakcije z BD in NPG. Ra/og

¹ dr. Aneta MIRČEVA
Kemijski inštitut
Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

temu so sterične ovire zaradi strukture DBNPG ter interakcije zaradi dipolnih momentov⁶.

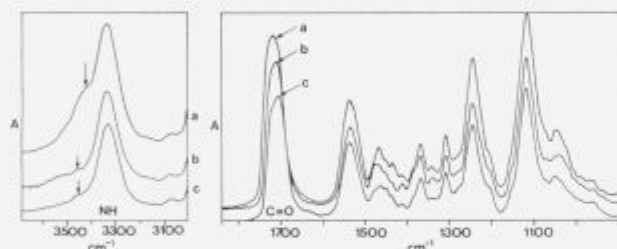
3.1 Opredelitev z izključitveno kromatografijo (SEC)

Meritve molskih mas modelnih spojin s SEC so potrdile, da je bromirani glikol manj reaktiven. Molska masa bromirane spojine PUDBNPG5 je precej nižja ($M_w = 17200$) kot masa ne-bromirane spojine PUNPG5 ($M_w = 52000$).

3.2 Opredelitev s Fourier transform infrardečo spektroskopijo (FTIR)

Lastnosti poliuretanov so odvisne od segmentne strukture, od stopnje mešanja faz mehkih in trdih segmentov in od sekundarnih vezi, kot npr. vodikove vezi. Z IR spektroskopijo smo določili vodikove vezi med N-H in C=O skupinami v sintetiziranih spojinah.

Vpliv različnih podaljševal na nastanek vodikovih vezi je razviden iz slike 1. C=O trak bromirane spojine DBNPG5 je pri najvišji frekvenci (1718 cm^{-1}), trak spojine PUNPG5 je pri 1709 cm^{-1} in trak spojine PUBD5 pri 1700 cm^{-1} . Iz mesta traku lahko sklepamo, da so v primeru PUDBNPG5 vodikove vezi najšibkeje. Enako kažejo spremembe v območju N-H vibracij, kjer je trak šibkeje vezanih skupin pri 3426 cm^{-1} primerjalno na trak močnejše vezanih skupin pri 3327 cm^{-1} najvišji pri spojini PUDBNPG5.



Slika 1: FTIR spektri modelnih spojin:
a) PUDBNPG5, b) PUNPG5, c) PUBD5
Figure 1: FTIR spectra of model compounds:
a) PUDBNPG5, b) PUNPG5, c) PUBD5

Zaključujemo, da razvejana struktura in prisotnost broma v polimerni verigi slabita vodikove vezi⁷. Posledica šibkejših vodikovih vezi je boljše mešanje faz. Vendar pa so razlike v intenziteti vodikovih vezi pri merjenih vzorcih tako majhne, da ne moremo pričakovati opaznega učinka na mehanske lastnosti PU filmov.

3.3 Opredelitev z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC)

Podatke o segmentni zgradbi modelnih spojin smo dobili z DSC meritvami. V temperaturnem območju od -100 do 150°C smo določili temperaturo steklastega prehoda (T_g) in tališča (T_m) (Tabela 2).

Tabela 2: Temperature steklastega prehoda in tališča
Table 2: The glass transition and melt temperatures

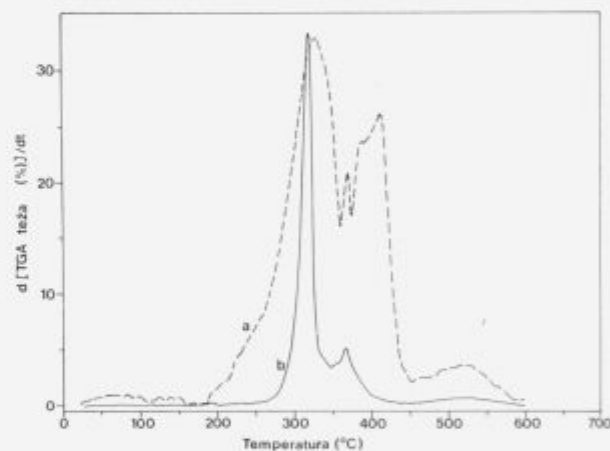
Vzorec	T_m ($^\circ\text{C}$)		T_g ($^\circ\text{C}$)	
	mehkih segm.	mehkih segm.	mešane faze	trdih segm.
PUDBNPG1	24,8	-69,9	-	-
PUDBNPG3	26,3	-37,7	-	-
PUDBNPG5	-	-	-10,8	-
PUNPG5	-	-67,4	-	40
PUBD1	29,0	-72,3	-	-
PUBD5	-	-79,2	-	30

Izrazito tališče mehkih segmentov imata spojini PUBD1 in PUDBNPG1, pri katerih je delež mehkih segmentov najvišji in je kristalizacija najbolj izrazita. Vzorci z malo ali brez bromirane komponente imajo T_g mehkih segmentov v območju od $-79,2$ do $-67,4^\circ\text{C}$. Pri vzorcih PUBD5 in PUNPG5 opazimo še prehode pri 30 in 40°C , ki ustrezajo T_g trdih segmentov. Ugotovili smo, da povzroča zvišanje količine broma (vzorci PUDBNPG1, PUDBNPG3, PUDBNPG5) zvišanje T_g , kar je posledica boljše ga mešanja trdih in mehkih segmentov.

3.4 Opredelitev s termogravimetrijo (TGA)

Termogravimetrično smo opredelili vzorce z različnim verižnim podaljševalom pri enakem razmerju trdih in mehkih segmentov. Tako smo poskušali ugotoviti vpliv broma in razvejenosti na začetek temperaturnega razpada polimera.

Razpad se pri spojini PUNPG5, ki je razvejana, začne pri najnižji temperaturi ($T_{onset} = 266^\circ\text{C}$), pri linearnem PUBD5 pri 280°C , pri PUDBNPG5, ki je razvejan in vsebuje brom, pa pri 297°C . V sliki 2 sta prikazani DTG krivulji PUNPG5 (a) in PUDBNPG5 (b). Krivulja spojine PUBD5 je zelo podobna krivulji PUNPG5 in je le malo zamaknjena. Temperature razpada se mnogo ne razlikujejo, vendar pa lahko sklepamo, da brom termično stabilnost polimera rahlo zvišuje, razvejanost verige pa jo, nasprotno, znižuje.



Slika 2: Termični razpad polimerov na zraku:
a) PUNPG5, b) PUDBNPG5

Figure 2: Thermal degradation of the polymers in air:
a) PUNPG5, b) PUDBNPG5

4. Zaključki

S spremljanjem poteka reakcij med diizocianatom in verižnimi podaljševali smo ugotovili, da pada hitrost reakcije v smeri BD, NPG ter DBNPG. Najnižjo molsko maso imajo modelne spojine, ki vsebujejo bromirano komponento, kar je lahko posledica manjše reaktivnosti te komponente. Razvejana struktura in brom v polimeru povzročata rahlo zmanjšanje intenzitete vodikovih vezi, kar pa opazno ne vpliva na mehanske lastnosti polimera. Večja količina bromirane komponente v PU povzroča zvišanje T_g , kar je posledica večjih medmolekularnih dipol-dipol interakcij in zato boljšega mešanja faz. Spojina z bromiranim podaljševalom ima najvišjo začetno temperaturo razpada, kar pomeni, da brom termično stabilizira polimer. DBNPG bistveno ne spreminja kvalitete filmov, zato sklepamo, da je primeren za sintezo PU ionomerov z zmanjšano gorljivostjo⁸.

5. Zahvala

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

6. Literatura

- ¹ A. Mirčeva, T. Malavašič, U. Osredkar: Synthesis and characterization of isophorone diisocyanate based polyurethanes, *J. Mol. Struct.*, 219, 1990, 371-376.
- ² A. Mirčeva, M. Janežič, M. Žigon, T. Malavašič: Characterization of blocked isocyanates, *J. Mol. Struct.*, 267, 1992, 129-134.
- ³ A. Mirčeva, M. Žigon, T. Malavašič: Study of deblocking and crosslinking reactions of a blocked isocyanurate cationomer, *Polym. Bull.*, 31, 1993, 75-82.
- ⁴ H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Manges: Encyclopedia of polymer science and engineering, Vol. 7, John Wiley and Sons, 1987.
- ⁵ D. P. Miller: Neopentyl bromide based flame retardants, *J. Cell. Plast.*, 15/4, 1979, 211-219.
- ⁶ T. Keller: Polyurethanes from a fluorinated tertiary diol, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 23, 1985, 2157-2163.
- ⁷ S. C. Yoon, Y. K. Sung, B. D. Ratner: Surface and bulk structure of segmented poly(ether urethanes) with perfluoro Chain Extenders. 4. Role of Hydrogen bonding on thermal transitions, *Macromolecules*, 23, 1990, 4351-4356.
- ⁸ A. Mirčeva, T. Malavašič: Bromine containing polyurethane ionomers, v pripravi za objavo.

Vpliv vrste katalizatorja na kinetiko zamreževanja bromiranih epoksidnih smol

Influence of the Type of Catalyst on the Kinetics of Cross-linking of Brominated Epoxy Resins

Žigon M.¹, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana
F. Barborič, Donit Tesniti d.o.o., Medvode
F. Rovan, Donit Laminati d.o.o., Medvode

Potek zamreževanja bromirane epoksidne smole z delno vgrajeno večbazno kislino smo spremljali z diferenčno dinamično kalorimetrijo v prisotnosti različnih katalizatorjev. Uporabili smo 1-metilimidazol (1MI), 2-metilimidazol (2MI), 2-fenil-2-imidazolin (FIN), benzil-N,N-dimetilamin (BDMA) in trifenilfosfin (TPP). Ugotovili smo, da vrsta in množina katalizatorja vplivata tako na potek kot na kinetiko reakcij zamreževanja: zaestrenje poteka najhitreje v prisotnosti TPP, medtem ko reakcije homopolimerizacije epoksidnih skupin in zaetrenja hidroksilnih skupin potekajo v večji meri v prisotnosti 1MI in 2MI.

Ključne besede: bromirana epoksidna smola, zamreževanje, kinetika, katalizatorji, diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

The course of the cross-linking of a brominated epoxy resin containing partly reacted oligo-carboxylic acid was followed by differential scanning calorimetry. Different catalysts were used: 1-methylimidazole (1MI), 2-methylimidazole (2MI), 2-phenyl-2-imidazoline (FIN), benzyl-N,N-dimethylamine (BDMA) and triphenylphosphine (TPP). It was found that the course and kinetics of cross-linking are influenced by the type and amount of the catalyst added: TPP primarily accelerates the esterification while in the presence of 1MI and 2MI homopolymerization and etherification are preferred.

Key words: brominated epoxy resin, cross-linking, kinetics, catalysts, differential scanning calorimetry (DSC)

1. Uvod

Epoksidne smole so zaradi svojih odličnih mehanskih, električnih, termičnih in predelovalnih lastnosti pomembna veziva v industriji kompozitov, lepil, premazov itd. Na področju kompozitov za elektrotehniške namene so najbolj poznane epoksidne smole na osnovi diglicidiletra bisfenola A, ki se zamrežujejo z dicianodiamidom in benzil-N,N-dimetilaminom (BDMA). Na lastnosti izdelkov iz epoksidnih smol vplivajo tako kemijska narava reaktantov in dodatkov, posebno zamreževal in katalizatorjev, kot tudi izbrane eksperimentalne razmere pri zamreževanju^{1,2}.

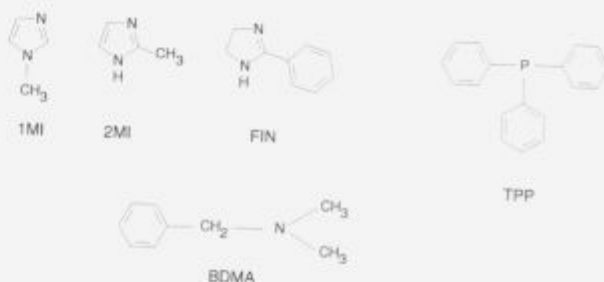
Namen našega dela je bil študij vpliva vrste in množine katalizatorja na potek in kinetiko zamreževanja bromirane epoksidne smole z delno vgrajeno večbazno kislino z diferenčno dinamično kalorimetrijo. Pri zamreževanju te vrste smol lahko poteka več reakcij: zaestrenje epoksidnih skupin, zaetrenje hidroksilnih skupin in/ali homopolimerizacija epoksidnih skupin¹⁻⁶. Razmerje med posameznimi funkcionalnimi skupinami v smoli je odvisno od stopnje polimerizacije izhodne epoksidne smole ter od izbranega molskega razmerja med epoksidno smolo in večbazno kislino.

2. Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Bromirana epoksidna smola na osnovi bisfenola A in tetra-bromobisfenola A z delno vgrajeno večbazno kislino⁷. Epoksidni ekvivalent suhe smole je bil 998 g/mol epoksidnih skupin, kislinsko število pa 31,8 mg KOH/g smole. Epoksidne skupine so bile v smoli v prebitku: molsko razmerje med karboksilnimi in epoksidnimi skupinami je bilo 0,57.

Za katalizatorje smo uporabili naslednje spojine: 1-metilimidazol (1MI, Aldrich), 2-metilimidazol (2MI, Aldrich), 2-fenil-2-imidazolin (FIN, Fluka), benzil-N,N-dimetilamin (BDMA, Merck) in trifenilfosfin (TPP, Merck-Schuchardt).



¹ dr. Majda ŽIGON, dipl. inž. kem. tehnol.
Kemijski inštitut
Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

2.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Vzorci za DSC meritve smo pripravili tako, da smo bromirani epoksidni smoli dodali 1-5 mol% katalizatorja na mol epoksidnih skupin (**tabela 1**) in zmes raztopili v acetonu, zato da smo zagotovili dobro premešanje zmesi. Vzorci smo sušili na zraku čez noč in nato še v vakuumskem sušilniku pri sobni temperaturi 2 uri. Do meritev smo jih hranili pri -18°C .

Za meritve temperature steklastega prehoda (T_g) zamreženih produktov smo zmes bromirane epoksidne smole in katalizatorja segrevali dve uri pri 160°C .

Tabela 1: Dodatki katalizatorjev, ki ustrezajo množinam 1, 2,5 in 5 mol%

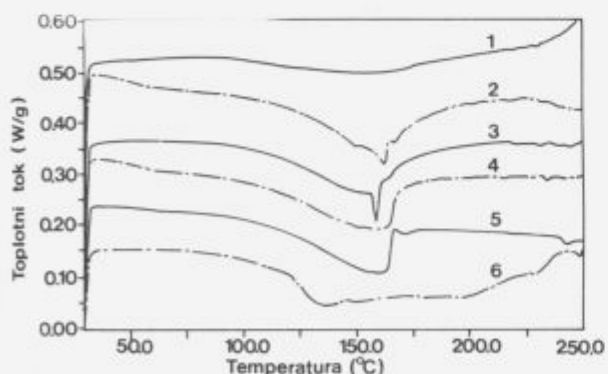
Table 1: Amounts of the catalysts used corresponding to 1, 2,5 and 5 mol%

Katalizator	Množina katalizatorja/mol%		
	1	2,5	5
1MI/m%	0,08	0,20	0,41
2MI/m%	0,08	0,20	0,41
FIN/m%	0,15	0,36	0,73
BDMA/m%	0,13	0,34	0,67
TPP/m%	0,26	0,65	1,30

Potek zamreževanja bromirane epoksidne smole smo spremljali z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin Elmer DSC-7 v temperaturnem območju od 25°C do 250°C s hitrostjo segrevanja $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. T_g zamreženih produktov smo določili v območju od -10°C do $+90^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo segrevanja $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Kinetične parametre smo izračunali s programom Perkin Elmer, DSC Kinetics V-100.

3. Rezultati in diskusija

Nekatere DSC krivulje zamreževanja bromirane epoksidne smole so prikazane na **slikah 1 in 2**, kinetični parametri pa so zbrani v tabeli 2. Reakcija zaestrenja začne potekati že pri sobni temperaturi takoj po dodatku katalizatorja⁵, še preden pričnemo z meritvami. Tako je entalpija zamreževanja, računana na mol epoksidnih skupin (ΔH), najnižja pri dodatku 5 mol% katalizatorja.



Slika 1: DSC krivulje zamreževanja bromirane epoksidne smole brez dodatka (1) in z dodatkom 2,5 mol% katalizatorja: 1-metilimidazol (2), 2-metilimidazol (3), 2-fenil-2-imidazol (4), benzil-N,N-dimetilamin (5) in trifenilfosfin (6)

Figure 1: DSC curves of the cross-linking of the brominated epoxy resin, without (1) and with the addition of 2,5 mol% of the catalysts used: 1-methylimidazole (2), 2-methylimidazole (3), 2-phenyl-2-imidazole (4), benzyl-N,N-dimethylamine (5), and triphenylphosphine (6)

Uporabljene katalizatorje lahko glede na potek zamreževanja razvrstimo v tri skupine: pri zamreževanju z BDMA in FIN imajo DSC krivulje en izrazit maksimum (največja hitrost reakcije, T_p), pri zamreževanju z obema substituiranima imidazoloma pa dva ali več nakazanih maksimumov v širšem temperaturnem območju. DSC krivulje zamreževanja s TPP se od ostalih razlikujejo po zelo širokem temperaturnem območju z dvema ali več T_p (**slika 1**).

Pri nižjih temperaturah nastajajo katalitsko aktivne zvrsti in poteka zaestrenje epoksidnih skupin, pri višjih temperaturah pa potekajo ob reakcijah zaestrenja tudi reakcije homopolimerizacije epoksidnih skupin in zaestrenja -OH skupin⁵, ki prispevajo k povečani gostoti polimerne mreže in s tem k višjim vrednostim T_g ⁵. Z razmerjem med -COOH in epoksidnimi skupinami v smoli vplivamo na potek zamreževanja in s tem tudi na lastnosti produktov.

Tabela 2: Kinetični parametri zamreževanja bromirane epoksidne smole

Table 2: Kinetic parameters of the cross-linking of the brominated epoxy resin

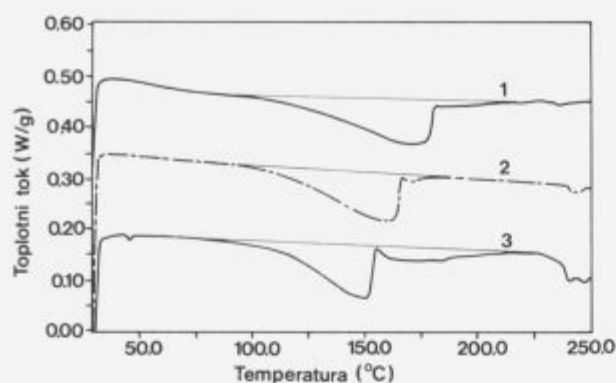
Katalizator	Množina mol%	T_p °C	ΔH kJ/mol ep.sk.	E_a kJ/mol	n	T_g °C
brez	-	154,0	32,2	53,0	1,2	pod 40
1MI	1*	153,5	223,5	228,8	-	-
	2,5	161,5	59,3	75,1	0,8	62,3
	5	154,5	52,5	86,1	1,3	61,6
2MI	1	168,7	49,7	84,0	0,8	56,0
	2,5	158,6	59,1	77,8	1,1	62,0
	5	149,8	51,0	82,1	1,4	-
FIN	1	169,7	49,7	67,8	0,7	-
	2,5	158,1	57,1	72,7	0,9	49,9
	5	144,4	44,4	100,9	1,1	48,3
BDMA	1	169,6	48,1	70,5	0,7	51,6
	2,5	159,2	42,6	76,3	0,7	49,3
	5*	150,3	42,0	-	-	47,1
TPP**	1*	132,9	189,3	-	-	48,3
	2,5*	152,5	-	-	-	47,5
	5*	140,0	-	-	-	-

* DSC krivulje imajo več maksimumov, zato nismo računali kinetičnih parametrov

** zaradi nehomogenosti vzorca ponovitve DSC meritev niso bile zadovoljive

Primerjava DSC krivulj (**slika 1**) kaže, da med uporabljenimi katalizatorji TPP najbolj učinkovito katalizira zaestrenje epoksidnih skupin (T_p pri najnižji temperaturi). Vrednosti T_g zamreženih produktov (**tabela 2**) so pri FIN, BDMA in TPP okrog 50°C , medtem ko so pri obeh substituiranih imidazolih okrog 60°C , kar pomeni, da je delež zaestrenja in homopolimerizacije pri 1MI in 2MI večji kot pri ostalih katalizatorjih.

Tudi kinetični parametri nakazujejo razliko v poteku zamreževanja z 1MI in 2MI v primerjavi z BDMA in FIN: aktivacijska energija (E_a) je v mejah med 65 in 85 kJ/mol in je pri obeh substituiranih imidazolih višja kot pri BDMA in FIN, pri katerem pa izstopata vrednosti za E_a in za red reakcije (n) pri dodatku 5 mol%. Red reakcije je pod 1,0 za BDMA in FIN ter okrog 1 za 1MI in 2MI. Razlike v poteku zamreževanja pripisujemo razlikam v nukleofilnosti uporabljenih katalizatorjev.



Slika 2: DSC krivulje zamreževanja bromirane epoksidne smole z benzil-N,N-dimetilaminom: 1 mol% (1), 2,5 mol% (2) in 5 mol% na mol epoksidnih skupin (3)

Figure 2: DSC curves of the cross-linking of the brominated epoxy resin with benzyl-N,N-dimethylamine: 1 mol% (1), 2,5 mol% (2), and 5 mol% per mol of epoxy groups (3)

4. Zaključki

Študij poteka in kinetike zamreževanja bromirane epoksidne smole z delno vgrajeno večbazno kislino z diferenčno dinamično kalorimetrijo je pokazal, da vrsta in množina katalizatorja vplivata na potek in na kinetiko zamreževanja ter s tem tudi na lastnosti zamreženih produktov. Zaestrenje poteka najhitreje v pri-

sotnosti trifenilfosfina, medtem ko homopolimerizacija epoksidnih skupin in zaestrenje hidroksilnih skupin potekata v večji meri v prisotnosti substituiranih imidazolov, 1- in 2-metilimidazola.

5. Zahvala

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

6. Literatura

- ¹ L. V. McAdams, J. A. Gannon, Epoxy Resins, v *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, 1986
- ² C. A. May (Ed.), Epoxy Resins, *Chemistry and Technology*, Sec. Ed., Marcel Dekker, New York, 1988
- ³ L. Matejka, S. Pokorný, K. Dušek, Network Formation Involving Epoxide and Carboxyl Groups, *Polym. Bull.*, 7, 1982, 123
- ⁴ P. J. Madec, E. Marechal, Kinetics and Mechanisms of Polyesterifications; II Reactions of Diacids and Diepoxides, *Adv. Polym. Sci.*, 71, 1985, 153
- ⁵ A. Mirčeva, M. Žigon, M. Mikuž, T. Malavašič, U. Osredkar, Study of epoxy-carboxy reaction: Curing of brominated epoxy esters containing free carboxyl groups, *J. Appl. Polym. Sci.*, Polym. Symp., 48, 1991, 481
- ⁶ L. Matejka, K. Dušek, Specific Features of the Kinetics of Addition Esterification of Epoxide with the Carboxyl Group, *Polym. Bull.*, 15, 1986, 215

Sinteza poliuretanov z mezogeno enoto v stranski verigi

Synthesis of Polyurethanes with a Mesogenic Unit in the Side-Chain

Brecl M.¹, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Laboratorij za polimerno kemijo in tehnologijo, Ljubljana

Iz *N*-(4-fenilazofenil)-6-[bis(2-hidroksietil)amino]heksanamida in heksametilen diizocianata v ekvimolarnem razmerju smo sintetizirali poliuretan, ki vsebuje azobenzensko mezogeno enoto, vezano kot stransko verigo na fleksibilni spacer s petimi metilenskimi skupinami. Sintetizirali smo tudi poliuretan, ki vsebuje proste karboksilne skupine v glavni verigi. Karboksilne skupine smo nevtralizirali z *N*-(4-fenilazofenil)-6-(diethylamino)heksanamidom.

Ključne besede: stransko-verižni poliuretan, mezogena enota

A side-chain polyurethane with a mesogenic azobenzene group attached to the polymer backbone through a flexible spacer of five methylene groups was synthesised from *N*-(4-phenylazophenyl)-6-[bis(2-hydroxyethyl)amino]hexaneamide and hexamethylene diisocyanate in an equimolar ratio. Polyurethane containing free carboxylic groups in the backbone was synthesised as well. Carboxylic groups were neutralised with *N*-(4-phenylazophenyl)-6-(diethylamino)hexaneamide.

Key words: side-chain polyurethane, mesogenic unit

1. Uvod

Velika uporabnost polimernih tekočih kristalov je pritegnila pozornost in pospešila raziskave na področju sinteze in proučevanja lastnosti teh snovi. Termotropni glavnoverižni ali longitudinalni polimerni tekoči kristali se uporabljajo kot inženirski materiali. So kemijsko obstojni, imajo dobre termične, mehanske in ostale fizikalne lastnosti. So zelo dobro dimenzijsko obstojni in imajo nizek koeficient termičnega raztezanja.

Termotropni stransko-verižni polimerni tekoči kristali imajo uporabne elektro-optične in feroelektrične lastnosti¹.

Tekočokristalne stransko-verižne poliuretane pripravimo s polimerizacijo diizocianatov in diolov, ki vsebujejo preko fleksibilnega spacerja vezano mezogeno enoto. Splošna sintezna pot je prikazana v **shemi 1**.

Lahko pa tudi najprej pripravimo polimerno ogrodje s polimerizacijo ustreznega diola in diizocianata, nato pa na poli-



shema 1

merno verigo pripnemo fleksibilni spacer z mezogeno enoto². Z izbiro primernih monomerov lahko v širokem območju uravnavamo mehanske in druge lastnosti dobljenih polimerov.

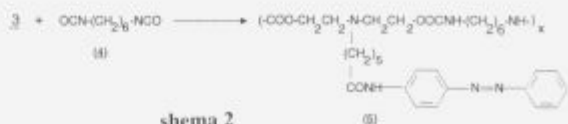
Oba načina sinteze smo uporabili za pripravo poliuretanov z azobenzensko mezogeno enoto v stranski verigi. Z diferenčno dinamično kalorimetrijo smo ugotovili, da omenjeni poliuretani niso tekočokristalni.

2. Rezultati in diskusija

Poliuretani z azobenzenom v stranski verigi

Sinteza *N*-(4-fenilazofenil)- ω -[bis-(2-hidroksietil)amino]alkanamidov je znana³. Omenjeni dioli so že bili uporabljeni za sintezo stransko-verižnih tekočokristalnih poliuretanov z azobenzensko mezogeno enoto, vendar so bili pripravljani in karakterizirani le polimeri s krajšimi fleksibilnimi spacerji.

Sintetizirali smo diol, z mezogeno enoto, pripeto preko fleksibilnega spacerja s petimi metilenskimi skupinami (3), in ustrezni tekočokristalni poliuretan (5). **Shema 2** prikazuje sintezno pot.



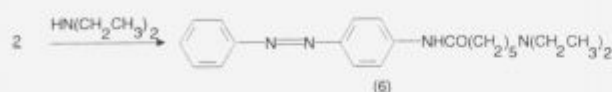
shema 2

¹ Marko BRECL, dipl. inž. kem.
Kemijski inštitut
Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

Poliuretanski anionomeri

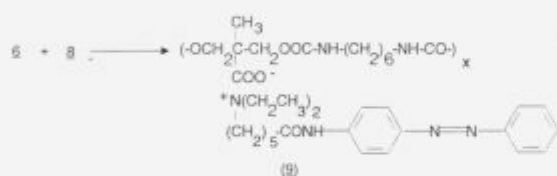
Polimerizacija 2,2-dimetanolpropanojske kisline in heksametilen diizocianata vodi do poliuretana (8), ki ima karboksilno skupino vezano na glavno verigo (shema 4).

Sintetizirali smo mezogeno enoto (6) s terciarnim dušikovim atomom v fleksibilnem spacer-ju. Sintezno pot prikazuje shema 3.



shema 3

Proste karboksilne skupine poliuretana (8) smo nevtralizirali z N-(4-fenilazofenil)-6-(diethylamino)heksanamidom (6). Nastane poliuretanski anionomer (9) kot prikazuje shema 4.



shema 4

3. Eksperimentalno delo

Sinteza

Sinteza N-(4-fenilazofenil)-6-[bis-(2-hidroksietil)amino]heksanamida (3):

Sinteza poteka v dveh stopnjah. Najprej pripravimo N-(4-fenilazofenil)-6-bromoheksanamid (2). 1,97 g (0,01 mol) 4-fenilazoanilina in 1,01 g (0,01 mol) trietilamina raztopimo v 30 ml dietil etra. 2,13 g (0,01 mol) 6-bromoheksanoil klorida raztopljenega v 15 ml dietil etra med mešanjem dokapavamo v raztopino 4-fenilazoanilina. Dobimo 3,48 g oranžne oborine produkta 2, ki ga prekrizaliziramo iz etanola.

3,74 g (0,01 mol) spojine 2 in 5,25 g (0,05 mol) dietilamina raztopimo v 60 ml 2-propanola. Reakcijsko zmes segrevamo pri pogojih refluksa 6 ur, nato odparimo polovico topila. Preostanku dodamo 100 ml vode, produkt ekstrahiramo s kloroformom. Kloroformsko fazo sušimo z natrijevim sulfatom, nato odparimo topilo. Rdeč preostanek prekrizaliziramo iz acetona. Dobimo 1,35 g produkta (3).

Območje taljenja: 96-104°C

Elementna analiza:	%C	%H	%N
Izračunana vrednost	66,31	7,59	14,06
Ugotovljena vrednost	66,31	7,60	13,82

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C, δ)

8,35 (s, 1H, NH); 7,88 (m, 4H, H-aromat); 7,25 (d, 2H, H-aromat); 7,48 (m, 3H, H-aromat); 3,62 (t, 4H, CH₂); 3,58 (s, 2H,

OH); 2,61 (t, 4H, CH₂); 2,50 (t, 2H, CH₂); 2,39 (t, 2H, CH₂); 1,74 (m, 2H, CH₂); 1,46 (m, 4H, CH₂)

FTIR-spekter (KBr, 25°C, cm⁻¹)

3451, 3315 (NH in OH); 2936, 2862 (CH₂); 1673 (CO)

Sinteza N-(4-fenilazofenil)-6-(diethylamino)heksanamida (6):

3,74 g (0,01 mol) spojine 2 in 3,65 g (0,05 mol) dietilamina raztopimo v 50 ml 2-propanola. Reakcijsko zmes segrevamo pri pogojih refluksa 3 ure, nato odparimo polovico topila, preostanku dodamo 100 ml vode in nato produkt ekstrahiramo z dietil etrom. Etrsko fazo sušimo z natrijevim sulfatom in nato odparimo topilo. Produkt prekrizaliziramo iz acetona. Dobimo 2,30 g spojine 6.

Območje taljenja: 75-82°C

Elementna analiza:	%C	%H	%N
Izračunana vrednost	72,10	8,25	15,29
Ugotovljena vrednost	71,69	8,57	14,81

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C, δ)

7,90 (m, 4H, H-aromat); 7,75 (s, 1H, NH); 7,70 (d, 2H, H-aromat); 7,48 (m, 3H, H-aromat); 2,51 (k, 4H, CH₂); 2,39 (m, 4H, CH₂); 1,76 (p, 2H, CH₂); 1,49 (m, 2H, CH₂); 1,36 (m, 2H, CH₂); 1,00 (t, 6H, CH₃)

FTIR-spekter (KBr, 25°C, cm⁻¹)

3501 (NH); 2936, 2873 (CH₂, CH₃); 1684 (CO)

Sinteza poliuretana 5: Ekvimolarni količini spojine 3 (1 g) in heksametilen diizocianata raztopimo v 10 ml N,N-dimetilformamida. Reakcijo vodimo v 100 ml bučki, opremljeni z mešalom in termometrom, ob preprihavanju s suhim dušikom pri temperaturi 90°C 3 ure. Po končani reakciji reakcijsko zmes med mešanjem zlijemo v vodo. Oborjen polimer (5) odfiltriramo in posušimo. Polimer smo opredelili z NMR in IR spektroskopijo.

Sinteza poliuretanskega anionomera 9: Sinteza poteka v dveh stopnjah. Najprej pripravimo poliuretan 8. Ekvimolarni količini 2,2-dimetanolpropanojske kisline in heksametilen diizocianata raztopimo v N,N-dimetilformamidu. Reakcijsko zmes segrevamo pri temperaturi 90°C 3 ure v reaktorju, opremljenim z mešalom in termometrom, ob preprihavanju s suhim dušikom. Po končani reakciji z vodo oborimo polimer 8 in ga posušimo. Nato zatehtamo ekvimolarni količini poliuretana 8 in spojine 6 in ju raztopimo v tetrahidrofuranu. Reakcijsko zmes mešamo pri temperaturi 60°C 1 uro. Odparimo topilo, dobimo poliuretanski anionomer (9), ki smo ga opredelili z NMR in IR spektroskopijo.

Aparature

Elementno analizo ogljika, vodika in dušika smo izvajali s Perkin-Elmerjevim analizatorjem, model 240.

NMR spektre smo posneli na Varianovem aparatu VXR-300 s TMS kot internim standardom.

Tališča smo določili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin Elmer DSC-7 s hitrostjo segrevanja 10°/min.

IR spektre smo posneli s Perkin Elmer spektrometrom FTIR 1725X.

4. Literatura

- W. Brostow, An Introduction to Liquid Crystallinity, v knjigi Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications, A. A. Collyer Ed., Elsevier Applied Science, London, 1992, 1-30
- V. P. Shibaev, N. A. Plate, *Pure & Appl. Chem.*, 57, 1985, 1589
- M. Tanaka, T. Nakaya, *Adv. Ureth. Sci. Technol.*, 12, 1993, 1

Študij zamreževanja butilnega kavčuka

The Study of the Crosslinking of the Butyl Rubber

Fajdiga B¹, B. Novak, T. Marinović, Razvojno-tehnološki inštitut, Sava Kranj

Iz butilnih kavčukov z različno vsebnostjo dvojnih vezi v glavni verigi smo pripravili zmesi, pri čemer smo spreminjali količino zamreževalnega sredstva. Potek reakcije zamreženja smo spremljali kalorimetrično in mehansko, obenem pa smo merili značilne lastnosti vulkanizatov. Dobljene odvisnosti potrjujejo pričakovanja in so dobra osnova za sestavo kavčukovih zmesi uporabljenih v proizvodnji gumenih izdelkov.

Ključne besede: butilni kavčuk, kavčukova zmes, premreževanje, (diferenčna dinamična) kalorimetrija

Butyl rubbers with varying degree of unsaturation were used for rubber compounds, which differed in sulphur concentrations too. The course of crosslinking was scanned calorimetrically as well as mechanically, whereas measurements of the vulcanizates' relevant properties were also carried out. The dependencies thus obtained were in agreement with those expected and as such will give support to further compounding with butyl rubbers.

Key words: butyl rubber, rubber compound, crosslinking, DSC

1. Uvod

Izopren-izobutilenski kavčuk (butilni, IIR) je eden od mnogih sintetičnih, ki se jih uporablja v gumarstvu. Odlikuje ga dobra možnost predelave, njegova glavna značilnost pa je obstojnost vulkanizatov pri višjih temperaturah ob prisotnosti kisika ter predvsem nizka prepustnost plinov. Inertnost IIR je pogojena z nizko stopnjo nenasičenosti: delež dvojnih vezi v polimerni verigi znaša okrog enega do dveh odstotkov. Ena od posledic tega je težavnejše zamreženje kavčuka. Pri tem procesu namreč s pomočjo zamreževalnega sredstva nastajajo intermolekularne vezi, kar se makroskopsko kaže kot prehod iz strukturno viskozne snovi v elastično - gumo.

V primerjavi s smolno in peroksidno se je žveplena vulkanizacija izkazala kot najbolj uporabna(1,2). Pri tem gre za nastanek polisulfidnih vezi med molekulama elastomera domnevno preko nastanka prostih radikalov(3). Ker so hitrosti ustreznih reakcij premajhne, se v praksi poleg višje temperature vedno uporabljajo pospeševala. Za butilni kavčuk so najprimernejša pospeševala tiuramske vrste. Običajen dodatek vulkanizacijskemu sistemu je še cinkov (II) oksid, ki služi kot aktivator pospeševala.

V našem delu smo se osredotočili na zamreženje oziroma vulkanizacijo. Pri tem smo spremljali vpliv vulkanizacijskega

sistema in stopnje nenasičenosti kavčuka na potek in stopnjo zamreženja.

Potek zamreževanja smo spremljali kalorimetrično s pomočjo diferenčne dinamične kalorimetrije(4) in mehansko s pomočjo vulkametra(5). Učinek zamreženja smo na vulkanizatih ugotavljali mehansko, z merjenjem ravnovesnih modulov elastičnosti in kemijsko, z nabreknjenjem vulkanizata v organskem topilu. Ravnovesne module smo določevali iz napetostno-deformacijskih krivulj po tem, ko je napetost v preizkušancu, predhodno hipno obremenjenem na nateg, prenehala pojmati. Iz razmerja med napetostjo in deformacijo izračunani moduli so premosorazmerni gostoti medmolekulskih vezi. Od slednje je ravno tako odvisna zmožnost difundiranja manjših molekul v elastomerno matrico, kar se kaže v šibkejšem nabrekanju gume, če je gostota zamreženja večja. Vzporedno smo z analizo vulkanizata preverjali količino med zamreževanjem porabljenega žvepla, saj bi morala njegova poraba naraščati z rastočo gostoto nastalih kovalentnih vezi v vulkanizatu.

2. Eksperimentalni del

Za primerjavo smo izbrali serijo štirih butilnih kavčukov proizvajalca Exxon (tabela 1), ki smo jim določili viskoznosti (po Mooneyu(6) in s kapilarnim viskozimetrom pri 125°C, razmerjem L/D kapilare 20/1 in strižni hitrosti 1 s-1), z gelsko prepustnostno kromatografijo molske mase in njihove porazdelitve(7), stopnjo nenasičenosti pa z adsorbicijo joda(8) in jedrsko magnetno resonanco(9).

¹ mag. Branko FAJDIGA, dipl. inž. kem.,
Sava Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut
Škofjeloška c. 6, 64000 Kranj

Tabela 1: Lastnosti butilnih kavčukov tovarne Exxon
Table 1: Properties of butyl rubbers produced by Exxon

oznaka kavčuka	NMR nenasič (%)	jodni indeks (g/100g)	Mw (g/mol)	DMw (-)	Mooney visk.(MU)	viskoznost (10E04 Pas)
B 065	0,91	8,7	40500	2,02	31	7,6
B 165	1,21	9,9	40900	2,67	29	6,7
B 268	1,57	13,5	57800	2,31	50	13
B 365	1,95	14,6	41100	2,35	30	6,6

Uporabili smo štiri vrste kavčukov. Kot vulkanizacijski sistem smo uporabili 2 phr ZnO, 0,6 phr pospeševala TMTD (tetrametiltiuramdisulfid), količino žvepla pa smo spreminjali od 1 do 4 phr. (Oznaka phr se nanaša na vsebnost komponent v kavčukovi zmesi, označuje pa gravimetrično količino glede na 100 enot kavčuka.) Mešanje kavčukovih zmesi je potekalo v gnetilni komori plastografa firme Brabender pri temperaturi 60°C in kotni hitrosti rotorjev 60 min⁻¹. Med gnetenjem kavčuka smo vmešavali ostale dodatke, celokupno mešanje je trajalo 5 minut. Del zmesi smo nato vulkanizirali 30 minut pri temperaturi 160°C.

DSC krivulje smo merili na kalorimetru DSC 7 Perkin Elmer, s hitrostjo 20 K/min v območju od 50 do 300°C.

Za mehansko spremljanje zamreževanja zmesi smo uporabljali vulkometer 100S firme Monsanto. Nihajni kot je znašal 1°, temperatura pa 160°C.

Mehanska preizkušanja vulkanizatov (2 mm debela plošča, širine 10 in dolžine 100 mm) smo izvajali na dinamometru 1185 Instron. Pri tem je hitrost raztezanja znašala 10 mm/min, deformacija pa 30 %.

Za preizkušanje zmožnosti nabreknjenja smo izpostavili vulkanizate dimenzij 50 x 25 x 2 mm za 48 ur pri temperaturi 35°C delovanju n-heptana. Vpijanje topila smo nato ugotavljali kot porast mase preizkušanca.

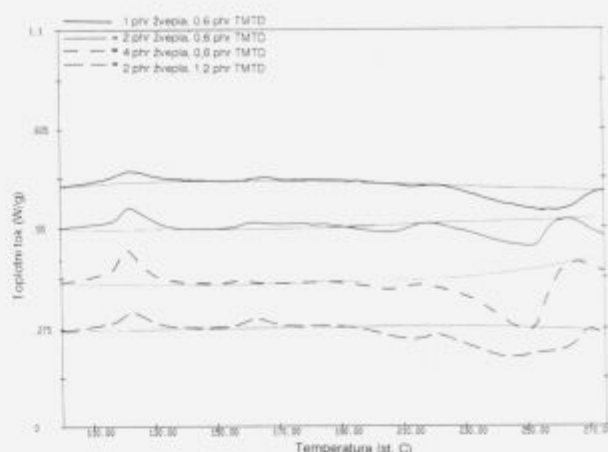
Da bi ugotovili količino med zamreževanjem porabljenega žvepla, smo drobce vulkanizata raztopili v tetrahidrofuranu. Tako dobljeno raztopino smo ločili in izmerili vsebnost nezreagirane žvepla na tekočinskem kromatografu Hewlett Packard 1090 v koloni PS4.

3. Rezultati in razprava

Iz rezultatov kalorimetričnih preizkušanj zmesi na osnovi kavčuka Exxon B 065 z različno vsebnostjo žvepla (slika 1), je iz posnetih krivulj razvidno, da reakcijske entalpije z rastočo vsebnostjo žvepla v zmesi naraščajo.

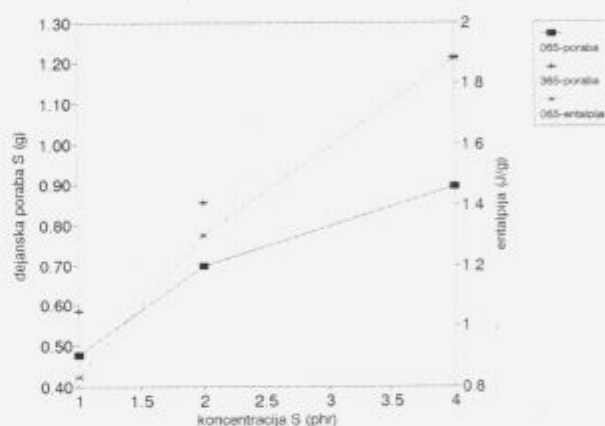
Podobne pričakovane odvisnosti smo dobili tudi pri ostalih vrstah kavčukov. Za primerjavo smo pripravili tudi zmes s podvojeno količino pospeševala. Pri tem se je pokazalo, da je entalpija zamreževanja nekoliko porasla. Reakcijske entalpije so prikazane skupaj s porabo žvepla za vse tri koncentracije žvepla v zmesi na sliki 2. Za primerjavo s kavčukom B 065 so predstavljene izmerjene vrednosti porabe žvepla tudi za kavčuk B 365, ki je v skupini štirih najbolj nenasičen.

Z rastočim dodatkom žvepla v kavčukovi zmesi narašča tudi njegova poraba, kar se seveda kaže v hkratnem naraščanju entalpij zamreženja. Na osnovi ugotovljenega sklepamo tudi na gostejšo mrežo vulkanizata, kar se mora odražati na lastnostih vulkanizata (slika 3).



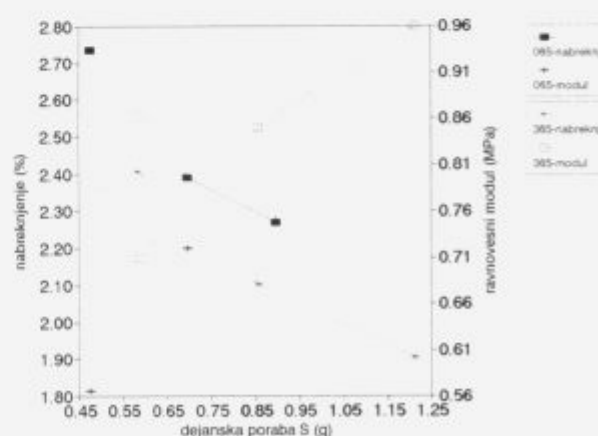
Slika 1: Odvisnost toplotnega toka od temperatura za zmesi na osnovi kavčuka B 065

Figure 1: Heat flow dependence on temperature for the rubber compounds based on the B 065 rubber



Slika 2: Odvisnost dejanske porabe žvepla in reakcijskih entalpij od vsebnosti žvepla v zmesih na osnovi kavčukov B 065 in B 365

Figure 2: Actual consumption of sulphur and reaction enthalpies as a function of sulphur content in rubber compounds based on the B 065 and B 365 rubbers



Slika 3: Odvisnosti nabreknjenja in ravnotežnih modulov od dejanske porabe žvepla za zmesi na osnovi kavčukov B 065 in B 365

Figure 3: Swell and equilibrium moduli dependence on actual sulphur consumption for the rubber compounds based on the B 065 and B 365 rubbers

Na osnovi teorije gumene elastičnosti prikazani rezultati potrjujejo pričakovanja, da pri višji gostoti zamreženja učinek topila (nabreklije vulkanizata v njem) pojema. Z rastočo gostoto mreže (kar glede na **sliko 2** ustreza rastoči porabi žvepla) ravno tako naraščajo ravnovesni moduli. Obenem je razviden vpliv deleža dvojnih vezi v elastomerni verigi (razlika med rezultati za oba kavčuka).

4. Zaključek

Dobljeni rezultati, ki povsem ustrezajo pričakovanjem, bodo dobra osnova za izbiro najprimernejšega kavčuka in ustreznih dodatkov za načrtovan izdelek. Prikazane vrednosti se nanašajo na strukturno najpodobnejša kavčuka (**Tabela 1**), saj povprečne molske mase polimerov, zlasti pa njihove porazdelitve, občutno

vplivajo na merjene lastnosti, pri čemer študij teh vplivov presega obseg tega dela.

5. Literatura

- ¹ W. Hofmann, Rubber Technology Handbook, Hauser Publishers, Munich, 1989, Chap. 3, 89
- ² J. V. Fusco, P. Hous v : Rubber Technology, M. Morton Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, Chap. 10, 289
- ³ G. Alliger, Lj. Sjöthun, Vulcanization of Elastomers, Rheinhold Publishing Corporation, New York, 1964, Chap. 7, 231
- ⁴ B. Fajdiga, Diferenčna dinamična kalorimetrija, *Obzornik*, 7, 1992, 64-70
- ⁵ ISO 3417, Rubber- measurement of vulcanization characteristics with the oscillating disc curemeter
- ⁶ ISO 289, Rubber, compounded- determination of Mooney viscosity
- ⁷ Sava Kranj, Metoda preizkušanja 212 MP 27
- ⁸ Sava Kranj, Metoda preizkušanja 212 MP 26
- ⁹ K. Sernc Banfi, Interno poročilo, Sava Kranj, 1994

Reološke lastnosti dinamično zamreženih zlitin PP/EPDM

Rheology of Dynamically Crosslinked Alloys PP/EPDM

Marinović T.¹, SAVA, Razvojno tehnološki inštitut, Kranj

Zlitine na osnovi polipropilena in etilen-propilen-dienskega kavčuka smo dinamično zamrežili z reaktivnim mešanjem v talini. Zamreževanje elastomerne faze smo sprožili s pomočjo žveplovega sistema za zamreženje. Dobili smo termoplastični elastomer, ki kaže gumi-elastično obnašanje in se lahko termoplastično predeluje.

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

Alloys, based on polypropylene and ethylene-propylene-diene rubber were dynamically crosslinked by reactive molten blending. The crosslinking reaction of elastomer phase was initiated by addition of sulfur crosslinking system. The result is a thermoplastic elastomer, which shows rubberlike elastic behaviour but has still thermoplastic processing properties.

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

1. Uvod^{1,5}

Zlitine polipropilena (PP) z etilen-propilen-dienskim kavčukom (EPDM) predstavljajo skupino termoplastičnih elastomerov, dobljenih z mehanskim mešanjem v talini. Te zlitine se zamrežujejo dinamično, kar pomeni, da se zamreževanje kavčukove komponente odvija že med mešanjem z raztaljeno termoplastično komponento. Zamreženi delci kavčuka se porazdelijo v zvezni termoplastični matrici, zaradi česar so te zlitine morfološko heterogene. Fizikalne lastnosti zlitin je možno uravnati še z dodajanjem mehčal ali polnil.

To delo obravnava vpliv razmerja PP in EPDM, kot tudi učinek mehčal in polnil na reološke lastnosti zlitin PP/EPDM, dodatno pa še učinek zamreževalnega sistema na njihove mehanske lastnosti.

2. Eksperimentalni del

2.1 Priprava zlitin in preizkušancev

Uporabili smo PP (Daplen KS10) in oljno obdelani EPDM OE (Keltan 509x100) z 62% ut. etilena in 8% ut. dienske komponente (ENB).

Mešanje je potekalo v gnetilni komori Brabender plastografa pri temperaturi 180°C s kotno hitrostjo rotorjev 60 do 100 min⁻¹, približno 20 min. Tako dinamično zamrežene zlitine smo naknadno obdelali na dvovaljčniku in še enkrat 3 min premešali v komori.

Vsebnost PP smo spreminjali od 20 do 50%. Med mešanjem smo dodajali tudi dodatke: polnila, 3 phr Al/SiO₂ (Perkasil KS207) in 2 phr TiO₂ (AC1) ter sistem za dinamično zamreževanje (0,6 phr stearinske kisline; 3 phr ZnO; 0,2 phr TMTD; 0,1 phr MBTS in 0,4 phr žvepla).

Iz pripravljenih zlitin smo v stiskalnici oblikovali preizkušance za mehansko merjenje. Zlitine smo stali s segrevanjem 20 min pri 190°C, ohladili pod tlakom do 120°C in potem v zaprtim kalupu do sobne temperature.

2.2 Eksperimentalne metode

Mehansko merjenje preizkušancev (veselca 75 mm) smo naredili na dinamometru Instron 1161 s hitrostjo raztezanja 200 mm/min, po metodi ISO 37.

Vzorci zlitin so bili testirani s standardno metodo za določanje reoloških lastnosti s kapilarnim viskozimetrom (Götfert) pri temperaturi 204°C in nastavljenih strižnih hitrostih 1/s do 3000/s. Pogoji testiranja so bili v skladu z ASTM D3835-79(1983).

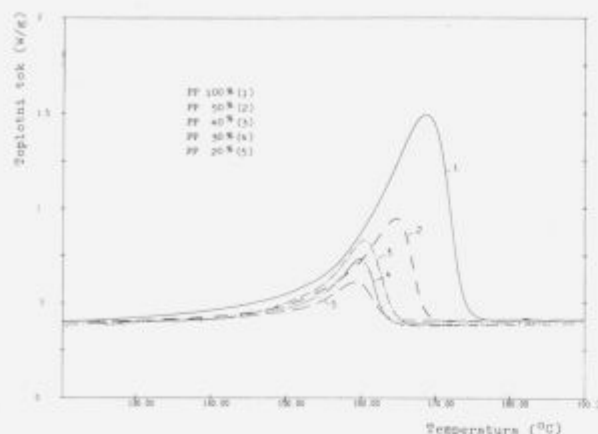
DSC krivulje smo merili na instrumentu DSC7 firme Perkin Elmer s hitrostjo 10K/min v območju 100 do 200°C.

3. Rezultati in razprava

DSC krivulje na **sliki 1** ponazarjajo razmerje PP/EPDM OE v pripravljenih zlitinah.

Sprememba talilne entalpije ΔH namreč znaša 39, 28, 21 in 13% od ΔH uporabljenega PP (Daplen KS10). Približno je porcionalna deležu PP v pripravljenih zlitinah: 33, 25, 18 in 11%. Temperature tališča se ustrezno znižajo z zmanjšanjem vsebnosti PP, dodatno zaradi prisotnega olja.

¹ dr. Tatjana Marinović, dipl. inž. kem. tehn.
Sava, Razvojno tehnološki inštitut
Škofjeloška cesta 6, 64000 Kranj



Slika 1: DSC krivulje PP in zlitin PP/EPDM OE
Figure 1: DSC plots of PP and alloys PP/EPDM OE

Tabela 1: Vpliv dodatkov na lastnosti PP/EPDM OE zlitin
Table 1: Effects of ingredients on PP/EPDM OE alloys properties

Lastnosti	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
DSC T_g / °C	154	147	148	148	147
ΔH / J/g	73,6	20,7	19,5	20,0	19,8
ϵ_1 / Pas 100/s	530	564	593	969	1065
1000/s	121	96	100	143	158
ϵ_2 / Pas 100/s	238	169	174	219	243
1000/s	55	51	55	63	36
M 100 / MPa		2,0	2,1	3,1	2,8
M 300 / MPa		3,4	3,4	5,2	4,8
M 500 / MPa		4,6	4,3	-	7,7
NT / MPa		5,0	4,5	8,6	9,9
R / %		580	610	490	580
Trdota / °Sh A		70	71	70	67
γ / g/cm ³		0,88	0,9	0,91	0,92
PP Daplen 2004SB	(1)				
PP / EPDM OE - 40 / 60	(2)				
PP / EPDM OE - 40 / 60 + polnilo	(3)				
PP / EPDM OE - 40 / 60 + zamreževalni sistem	(4)				
PP / EPDM OE - 40 / 60 + polnilo + zamreževalni sistem	(5)				

Za izbrano PP/EPDM OE razmerje 40/60 se termične lastnosti ne spreminjajo z dodanim polnilom, tudi ko zlitino dinamično zamrežimo (tabela 1). Zato lahko sklepamo, da poteka samo zamreževanje EPDM kavčuka. Lastnosti v talini kažejo elastični vpliv kavčuka brez večjega dodatnega vpliva polnila. Z zamreževanjem se večja viskoznost elastomerne faze in strižne napetosti. Zaradi povečanih strižnih napetosti se razbije kavčukova faza. Nastali delci zamrežene kavčukove faze tako ustvarijo diskontinuirno fazo v kontinuirni PP fazi^{6,7}. Nastala struktura se z zamreženjem utrdi in se ne spreminja pri predelavi. Velikost delcev v dinamično zamreženih zlitinah ima velik pomen za mehanske lastnosti.

4. Zaključek

Razmerje PP in EPDM določa osnovne lastnosti zlitin. Dodatno jih je možno uravnavati z dodajanjem polnil in mehčal. V primeru neposrednega vmešavanja v talino ti dodatki po ohlaiditvi, ko PP kristalizira, verjetno difundirajo iz kristalne faze v amorfno elastomerno fazo in tako vplivajo na lastnosti zlitine z učinkom na EPDM.

Elastični učinek zlitin je bolj izražen, čimbolj je kavčukova faza zamrežena.

5. Literatura

- W. M. Hess, C. R. Herd and P. C. Vegvari, Characterization of immiscible elastomer blends, *Rubber Chem. Technol.* 66, 1993, 329
- G. E. O'Connor, Thermoplastic elastomers opportunity or threat., *Kautsch. Gummi, Kunstst.* 39, 1986, 695
- W. Hofman, Bewertung von thermoplastischen Elastomeren, *Gummi Asbest Kunststoffe*, 40, 1987, 650
- A. Y. Coran, R. P. Patel and D. Williams, Rubber-thermoplastic compositions. Part V. Selecting polymers for thermoplastic vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.* 55, 1982, 116
- H. J. Radsch, Th. Luepke, St. Poltersdorf und E. Leamer, Dynamic vulcanizates on the basis of polypropylene/rubber mixtures, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* 43, 1990, 767
- M. Lery, Elastomeric alloys: A realistic solution to some typical problems of rubber industry, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* 43, 1990, 443
- Sabet Abdou-Sabet and Raman P. Patel, Morphology of elastomeric alloys, *Rubber Chem. Technol.* 64, 1991, 769

Interakcije med polikloroprenom in poliuretanskimi kationomeri

Interactions between Chloropren Rubber and Polyurethane Cationomers

Dimitrievski I¹, Sava, Razvojno tehnološki inštitut, Kranj

Študirali smo interakcije med kloroprenskim elastomerom (CR) in poliuretanskim kationomerom (PUC) v mešanicah kot tudi na modelni mešanici CR/N-metildietanol amina (NMDEA). PUC je v mešanicah s CR nastajal in situ med mešanjem v Banbury mešalniku na osnovi poliadicije NMDEA, polikaprolaktondiola (PCLD), butandiola (BD) in 4,4'-difenilmetan diizocianata (MDI) v razmerju NCO/OH = 1.05/1.

Ključne besede: mešanice, polikloropren, poliuretanski kationomeri, lastnosti, vulkanizati, zamreženje, poliadicija, poliuretani, CR-matrika

The work presents a study of interactions of chloroprene rubber (CR) with polyurethane cationomer (PUC) in blends, as well as in model blend CR/N-methylethanolamine (NMDEA). In blends with CR, PUC were formed in situ during mixing in a Banbury-type mixer on the basis of polyaddition of NMDEA, polycaprolactondiol (PCLD), butanediol (BD) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) in proportion NCO/OH = 1.05/1.

Key words: blends, chloropren rubber, polyurethane cationomers, properties vulcanizates, vulcanization, polyaddition of polyurethanes, CR-matrix

1. Uvod

V delu predstavljamo nadaljevanje dosedaj predstavljenih del avtorja in sodelavcev⁽¹⁾ na mešanicah elastomerov s poliuretani, ki vsebujejo funkcionalne skupine za nastanek dipolnih interakcij ali inter- in intramolekularnih vodikovih vezi. Na osnovi opredelitve M. M. Coleman-a, S. F. Grafa in P. C. Painterja⁽²⁾, bi lahko opredelili interakcije med CR in PUC za šibke s premikom frekvence IR spektra za 10 - 50 cm⁻¹ in entalpijo interakcije ≈4KJmol⁻¹. Omenjeni avtorji so razvili poenostavljen računalniški model za izračun območij mešljivosti para polimerov z različnim sestavom; z ali brez razredčevalnega gradnika funkcionalnih skupin. Ker nismo razpolagali s programskim računalniškim modelom, smo eksperimentalni program pripravili po Box Hitterjevi metodi načrtovanja poskusov v poljubno izbranih mejah dodatkov PUC v CR matriko.

2. Teoretske osnove

Razširjeno Flory Higgins-ovo enačbo za Gibbsovo prosto energijo mešanja G_m z vključitvijo člena G_H, ki vključuje zaradi prisotnosti vodikovih vezi intermolekularne asociacije, lahko zapišemo:

$$\frac{G_m}{RT} = \frac{\Phi_A}{M} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{M_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B X + \frac{G_H}{RT} \quad (1)$$

Kjer je

M_A ali M_B stopnja polimerizacije A ali B monomera in Φ_A, Φ_B njihove volumnske frakcije. Interakcijski parameter X pa z naraščanjem stopnje polimerizacije zaradi zveze

$$X_{(krit.)} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_A^{0.5}} + \frac{1}{M_B^{0.5}} \right)$$

limitira proti nič. Tako je razvidno, da prvi trije členi enačbe (1) zelo malo prispevajo k povečanju G_m. Ostane nam še možnost, da izboljšamo mešljivosti med polimeroma s povečanjem prispevka Gibbsove proste energije zaradi interakcij funkcionalnih skupin med polimeroma. Opisana enačba ne vključuje razlike v velikosti volumnov monomernih enot, spremembo proste volumna in vsoto drugih šibkih interakcij. Coleman in omenjeni sodelavci⁽²⁾ so v svoj razmeroma preprost model vključili relativno razmerje monomernih enot in razvili t.i. "asociacijski model" v naslednji obliki:

¹ mag. Ilija DIMITRIEVSKI, dipl. inž. kem. tehn.
Sava, Razvojno tehnološki inštitut
Škofjeloška c. 6, 64000 Kranj

$$\frac{G_m}{RT} = \left[\frac{\Phi_A}{M_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{M_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \right] + \left[\Phi_B \ln \left(\frac{\Phi_{B1}}{\Phi_{B1}^0} \right) + \frac{\Phi_A}{r} \ln \Phi_{A1} + \Phi_B K_B (\Phi_{B1} - \Phi_{B1}^0) + (\Phi_{B1} - \Phi_{B1}^0) + \Phi_B (1 - K_B \Phi_{B1}) \frac{(K_A \Phi_{A1})}{(1 + K_A \Phi_{A1})} \frac{r}{r} \right] - \left[\frac{\Phi_B}{n_0} \ln \Phi_B - \frac{\Phi_A}{r} \ln \Phi_A \right] \quad (2)$$

Členi v prvem oglatem oklepaju predstavljajo znano Flory Hugginsovo enačbo. Izrazi v drugem oglatem oklepaju predstavljajo spremembe proste energije kot posledica sprememb deleža asociiranih vodikovih vezi zaradi mešanja segmentov, ki ne tvorijo kovalentne polimerne vezi. Tretji oglati oklepaj sestavljajo izrazi, ki korigirajo prispevek iz drugega oklepaja, da pride med mešanjem tudi do kombinatorne entropije. V enačbi (2) predstavljajo

- r relativno razmerje molarnih volumnov ponavljajočih se A in B enot
- Φ_{A1} volumska frakcija z vodikovimi vezmi asociiranega A polimera
- Φ_{B1}^0 volumska frakcija samoasociiranih vodikovih vezi v polimeru B pred mešanjem
- K_A ravnotežna konstanta za linearno verižno samoasociacijo med enotami B
- n_0 številčno povprečje z vodikovimi vezmi povezanih členov samoasociiranih enot v sistem B.

3. Eksperimentalno delo

Pripravili smo serijo mešanic in vulkanizatov CR s sestavo od 0 do 25 phr reaktivnih komponent za nastanek PUC in situ med mešanjem in nadaljno toplotno obdelavo - vulkanizacijo.

Eksperimentalni program in vrednotenje rezultatov smo pripravili v skladu z Box-Hunterjevo statistično shemo.

Mešanje smo izvedli v skladu z ASTM D 3190 iz l. 1986 v modificirani obliki s tem, da smo v Banbury mešalcu pripravili mešanico CR s 25 phr PUC in razredčevali s CR na laboratorijskem dvovaljčniku.

Vulkanizacijski sistem je bil izbran po sestavi 1A z istimi surovinami s tem, da smo izključili stearinsko kislino zaradi možnih reakcij z MDI. Uporabili smo naslednje molsko razmerje za nastanek PUC "in situ":

- 1 mol PCLD z molsko maso 2000 (Capa 225, Interox),
- 2 mola BD (BASF),
- 1,3 mola NMBEA (MERCK),
- 4,5 mola MDI (Desmodur MS 44, Bayer).

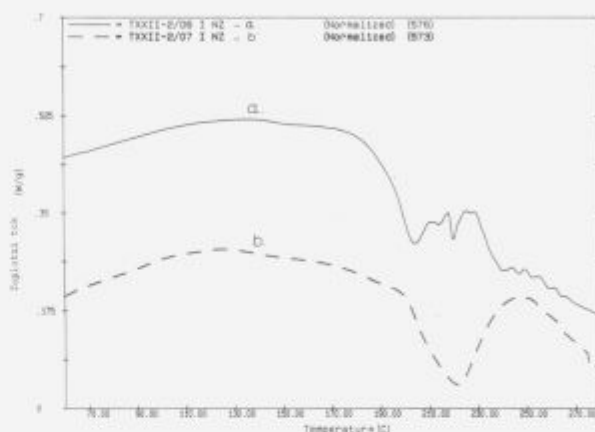
Po mešanju smo mešanice z in brez vulkanizacijskega sistema hranili na cca. 5°C v hladilniku do izvedbe meritev na diferenčnem dinamičnem kalorimetru (DSC7, Perkin Elmer). Viskoznosti smo merili na kapilarnem (Goettfert Rheograph 2001) in Mooneyevem viskozimetru (Monsanto tip 100). Kinetiko vulkanizacije smo ugotavljali s pomočjo reometra (Monsanto tip 2001), ter z mehanskim testiranjem, trgalnimi testi, meritvami viskoelastičnih lastnosti, merjenjem dinamičnega elastičnega modula, E' , (Elastodyn) ter nabreknenjem v bencinu. Fazno strukturo lomljenih vulkanizatov smo ocenili iz elektronskih mikrofotografij.

4. Rezultati in diskusija

Poliadicija komponent za nastanek PUC in situ v matriki CR poteka že med vmešavanjem MDI in med poznejšimi postopki razredčenja mešanice s CR in dodajanja sredstev za vulkanizacijo (ZnO in MgO).

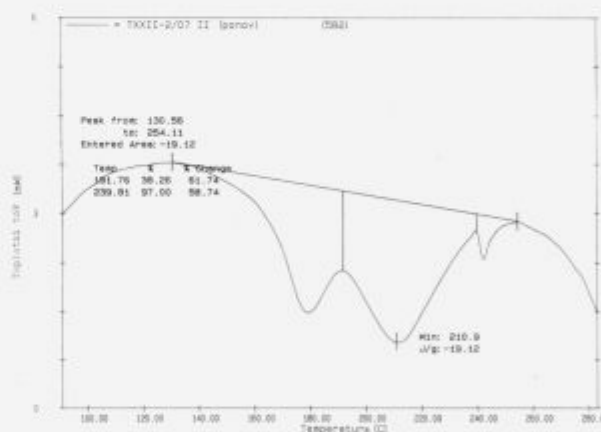
Nastanek PUC je približno reakcija prvega reda. Največji del komponent PUC zreagira pri temperaturi pod 100°C.

Uporabljeni CR (Baypren 611) je žvepleno modificirana vrsta kavčuka, ki se zaradi vgrajenega žvepla zamreži pri visokih temperaturah (nad 190°C) brez drugih dodatkov.



Slika 1: DSC krivulja samozamreževanja a) CR in b) CR/PUC z 25 phr PUC

Figure 1: DSC thermogram for selfcrosslinking of a) CR and b) CR/PUC at 25 phr PUC content



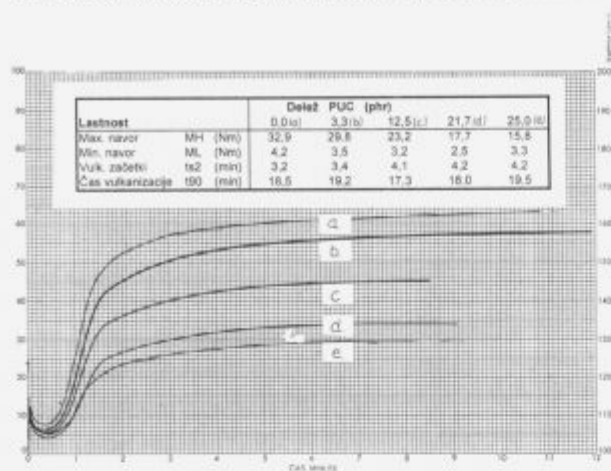
Slika 2: DSC krivulja zamreževanja mešanice CR/PUC - 25 phr PUC

Figure 2: DSC thermogram for crosslinking reaction in CR/PUC blend at 25 phr PUC content

Iz DSC termograma (slika 1) je razvidno, da je reakcija samozamreževanja pri Bayprenu 611 kompleksna in sestavljena iz več zaporednih reakcij. Dodatek PUC (25 phr) pospeši reakcije zamreženja in posamezne reakcije združi v enotno, ki je približno 1. reda ter premakne vrh k višjim temperaturam.

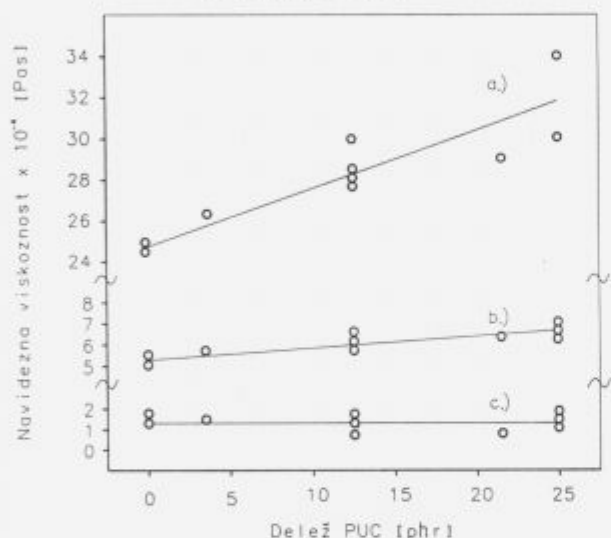
Z dodatkom sredstev za vulkanizacijo - se pojavi dodatna reakcija nastanka mreže Zn-mostičkov (slika 2), ki poteka pri temperaturah nad 130°C. Obe reakciji zamreženja sta približno 1. reda. Potekata zaporedno in se prekrivata.

Reometerske krivulje (slika 3) kažejo spremembo navora kot posledico obeh reakcij zamreženja. Iz iste slike je razvidno znižanja maksimalnega navora s povečanjem količine PUC. Začetni časi vulkanizacije, merjeni kot viskoznost po Mooneyu



Slika 3: Reometrične krivulje mešanic CR/PUC z a=0 phr PUC, b=3.3 phr PUC, c=12.5 phr PUC, d=21.7 phr PUC in e=25 phr PUC

Figure 3: Crosslinking rheograms for CR/PUC blends of a) 0 phr PUC, b) 3.3 phr PUC, c) 12.5 phr PUC, d) 21.7 phr PUC and e) 25 phr PUC content



Slika 4: Odvisnost navidezne viskoznosti od deleža PUC v mešanicah CR/PUC pri različnih strižnih hitrostih a=1 s⁻¹, b=10 s⁻¹ in c=100 s⁻¹

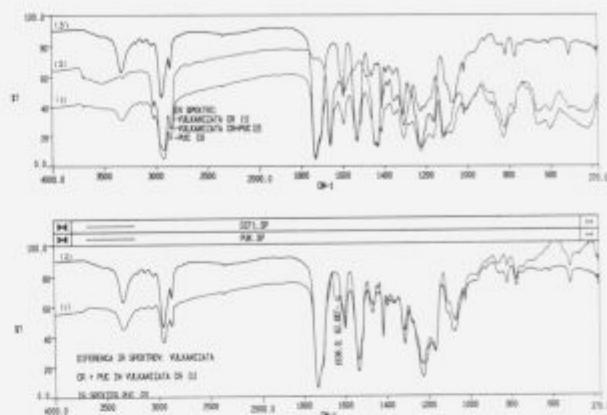
Figure 4: Dependence of apparent viscosity of CR/PUC blends on PUC content at shear rates a=1 s⁻¹, b=10 s⁻¹ and c=100 s⁻¹

ML (4+1) pri 130°C se podaljšujejo z večanjem deleža PUC, kot tudi ts2 - začetni časi na reometru pri T = 160°C. Potreben čas za doseganje 90 % vulkanizacije se najprej krajša, nato pa podaljšuje.

Reološke lastnosti mešanic

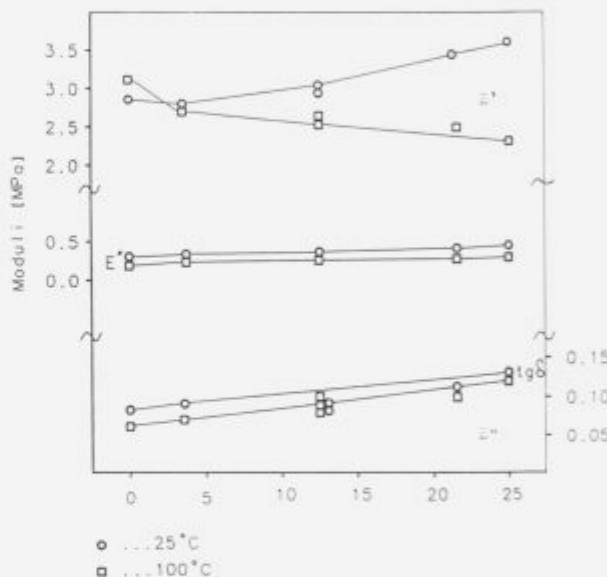
Meritve na kapilarnem viskozimetru smo izvedli pri T=50°C, da bi čim bolj zmanjšali vpliv poliadicije ob nastanku PUC. Na sliki 4 je razviden vpliv dodatka PUC na viskoznost mešanice CR/PUC pri treh strižnih hitrosti $\dot{\gamma} = 1, 10$ in 100 s^{-1} . PUC učinkuje kot aktivno polnilo v območju nizkih strižnih hitrosti. Učinek je za izbrano območje sorazmeren koncentraciji PUC.

Viskoznost po Mooneyu (4+1) smo izmerili pri 100°C brez in z dodatkom sredstev za vulkanizacijo in kaže smer padanja viskoznosti po dodatku PUC. To kaže na mehčalni učinek dodatka PUC v mešanicah CR/PUC.



Slika 5: FTIR spektri CR, PUC in mešanic CR/PUC s 25 phr PUC ter diferenčna FTIR spektra mešanice CR/PUC-CR in PUC

Figure 5: FTIR spectra of CR, PUC and CR/PUC blends of 25 phr PUC content and differential FTIR spectra of CR/PUC-CR and PUC



Slika 6: Odvisnost dinamičnih lastnosti (E', E'', tg delta) od deleža PUC v mešanicah CR/PUC

Figure 6: Dependence of dynamic functions, storage modulus E', loss modulus E'' and loss tangent $\text{tg} \delta = E''/E'$ on PUC content in CR/PUC blends

Interakcije

Interakcije med CR in reaktivnimi komponentami za nastanek PUC (NMDEA) in nastajajoče uretanske skupine (-CO-NH-O-) smo spremljali s pomočjo Fourier transform infra-rdečo spektroskopijo. FTIR spektri v raztopini pripravljenih mešanic v ekvimolekularnem razmerju kloroprena in NMDEA in temperaturnem območju 50 do 100°C ne kažejo nobene interakcije. Vulkanizati mešanic CR/PUC kažejo spremembo intenzitete interakcij na -NH- skupino v smeri povečane stopnje asociacije (slika 5).

Mehanske lastnosti vulkanizatov

Dodatek PUC v vulkanizatih mešanic CR/PUC učinkuje kot aktivno polnilo pri sobni temperaturi (veča se dinamični elastični modul E') pri povišani temperaturi pa kot polimerno mehčalo.

Pri obeh temperaturah pa raste modul izgub E'' in $\tan \delta = E''/E'$ (slika 6).

Mehčalni učinek je razviden tudi iz drugih meritev z naraščanjem deleža PUC kot so: padec trgalne trdnosti, padec navora na rheometru MH in ML, povečane obrabe po Schopperju itd.

Zaključki

1. Poliadicija reaktivnih komponent za nastanek poliuretanskega kationomera (PUC) "in situ" poteka v matriki polikloroprena (z žveplom modificiran Baypren 611) že med procesom mešanja.

2. Nastali PUC deluje kot pospeševalec reakcij samozamreževanja CR pri 200°C. Z dodatkom vulkanizacijskega sistema

poteka dodatno premreženje pri nižjih temperaturah (160°C) in sta reakciji približno 1. reda.

3. Interakcije premika asociirane -NH- skupine s pomočjo FTIR je opaziti le pri vulkanizatih.

4. Dodatek PUC deluje kot aktivno polnilo pri sobni temperaturi, zviša elastični modul E' ter kot polimerno mehčalo pri višji temperaturi. V celem območju se povečajo moduli izgub E'' .

Literatura

1. Dimitrievski, Z. Šušterič in T. Malavašič, *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology* (K. Finlayson Ed.), *Technomic Publ. Co.*, Lancaster-Basel, 4, 1993, 19-29
2. M. M. Coleman, J. F. Graft in C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer blends*, *Technomic Publ. Co.*, Lancaster-Basel, 1991

Določevanje Hugginsovega interakcijskega parametra pri nabreknjenju elastomerov s pomočjo teorije gumene elastičnosti

Determination of the Huggins' Interaction Parameter for Elastomeric Swelling Using the Theory of Rubber Elasticity

Šuštar M¹, Z. Šušterič, L. Čadež, M. Kezele, Sava Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut

V delu je prikazana učinkovita metoda za določitev Hugginsovega interakcijskega parametra χ pri nabreknjenju zamreženih kavčukov (elastomerov) v topilih s kombinacijo teorije gumene elastičnosti in Flory-Rehnerjeve teorije nabreknjenja, v kateri parameter nastopa kot mera za jakost interakcije elastomer-topilo. Pristop je podan teoretično in uporabljen za analizo vrste parov elastomer-topilo pri različnih temperaturah in gostotah premreženja.

Ključne besede: Hugginsov interakcijski parameter, ravnovesno breknjenje, elastomeri, teorija gumene elastičnosti

The work presents an effective method for determination of Huggins' interaction parameter χ at elastomeric swelling in solvents by a combination of the theory of rubber elasticity and Flory-Rehner's theory of swelling in which the parameter acts as a measure for elastomer-solvent interaction intensity. The approach is given theoretically and applied for analysis of a number of elastomer-solvent pairs at different temperatures and crosslink densities.

Key words: Huggins' interaction parameter, equilibrium swelling, elastomers, theory of rubber elasticity

1. Uvod

V gumarstvu je zamreževanje kavčukovih molekul osnovni predelovalni proces, gostota zamreženja pa bistveno vpliva na končne lastnosti gumenih izdelkov. Pri procesu premreževanja se linearne verige kavčukov povezujejo z mrežnimi vezmi in tako nastane tridimenzionalna mrežna struktura, v polimerstvu imenovana elastomer, popularno pa guma. Na molekularni ravni je gostota zamreženja definirana s številom mrežnih vezi na volumsko enoto, ν , podana pa je lahko tudi posredno s povprečno molsko maso delov molekule med dvema topološko sosednjimi mrežnimi vezmi, M_c , oz. povprečno molsko maso mrežnih verig.

Ugotavljanje gostote zamreženja z M_c je eksperimentalno enostavno in natančno z metodo, ki temelji na Flory-Rehnerjevi teoriji nabreknjenja elastomerov v ustreznih topilih¹. Vendar je pri tem potrebno poznati t.i. Hugginsov interakcijski parameter, χ , ki v teoriji predstavlja mero za jakost interakcije elastomer-topilo in ki je za takšno nabreknjenje težko določljiv z metoda-

mi, primernimi za polimerne raztopine. Za njegovo določitev je zato potrebno najti drugo pot, kar je predmet tega dela.

V ta namen je obratno pristop, ki je obraten ugotavljanju gostote zamreženja. Slednje oz. M_c je namreč možno učinkovito določiti s teorijo gumene elastičnosti²⁻⁴ in jo nato skupaj s parametri nabreknjenja v ravnovesju uporabiti za izračun Hugginsovega interakcijskega parametra s Flory-Rehnerjevo teorijo. Tako dobljen parameter učinkovito zajema entalpijski in entropijski del interakcije elastomer-topilo. V delu je prikazana teoretična pot do tega cilja, vrednost parametra pa je določena za vrsto parov elastomer-topilo pri različnih temperaturah in gostotah zamreženja.

2. Teoretični del

Pri procesu nabreknjenja elastomerov prihaja zaradi osmotskega tlaka do difuzije topila v molekularno mrežo, kar povzroča naraščanje entropije sistema. Molekularna mreža na to odgovarja z raztezanjem mrežnih verig. To prispeva k znižanju entropije sistema, saj se z raztezanjem zmanjšuje število možnih konformacij mrežnih verig. Ravnovesje med procesoma je doseženo, ko postaneta interakcijski in entropijski prispevek spremembi kemijskega potenciala topila nasprotno enaka.

¹ Marijo ŠUŠTAR, dipl. inž. kem., Sava, Razvojno-tehnološki inštitut, Škofjeloška c. 6, 64000 Kranj

Flory-Rehnerjeva teorija napoveduje za spremembo kemijskega potenciala topila, $\Delta\mu_1$, v elastomeru naslednjo zvezo¹:

$$\Delta\mu_1 = RT[\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi\phi_2^2 + \rho_2 V_1(\phi_2^{1/3} - 2\phi_2 / f) / M_c] \quad (1)$$

kjer je ϕ_2 volumski delež elastomera v nabreknejenem vzorcu, ρ_2 gostota elastomera, V_1 delni molski volumen topila, f funkcionalnost elastomerne mreže, R splošna plinska konstanta, in T absolutna temperatura.

V ravnovesju je $\Delta\mu_1 = 0$ in za M_c iz enačbe (1) sledi

$$M_c = -\rho_2 V_1 (\phi_2^{1/3} - 2\phi_2 / f) / [\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi\phi_2^2] \quad (2)$$

Količina ϕ_2 izhaja neposredno iz ravnovesnega stanja pri nabreknejenju, saj velja zveza

$$\phi_2 = [1 + \rho_2 / \rho_1 (m_b / m_0 - 1)]^{-1} \quad (3)$$

kjer je m_b masa vzorca elastomera pred nabreknejenjem, m_0 masa vzorca elastomera po nabreknejenju in ρ_1 gostota topila. Količina V_1 sledi iz zveze $V_1 = M/\rho_1$, kjer je M molska masa topila. Pri običajno premreženih kavčukih je mreža tetrafunkcionalna, ker iz vsake mrežne vezi izhajajo štiri mrežne verige, torej $f = 4$.

Glavna težava je neposredna določitev Hugginsovega interakcijskega parametra χ , saj metode, ki so primerne za določevanje parametra pri polimernih raztopinah¹, npr. merjenje osmotskega tlaka, parnega tlaka topila nad raztopino polimera, znižanja zmrzišča polimera in topila v polimernih raztopini, lastne viskoznosti, sipanja svetlobe, sedimentacijskega ravnovesja ter retencijskega volumna pri plinski kromatografiji, pri nabreknejenju elastomerov v topilih niso uporabne. Tudi meritev z inverzno plinsko kromatografijo ni možno izvesti.

Kljub temu pa je parameter χ za nabreknejenje elastomerov v topilih možno določiti posredno, to je z izračunom iz enačbe (2), če je M_c dobljena na drug način. V ta namen je zaradi natančnosti in eksperimentalne enostavnosti primerno uporabiti statistično teorijo gumene elastičnosti, ki daje naslednjo zvezo med Youngovim modulom elastičnosti, E , elastomera v ravnovesnem stanju in M_c ^{2,3}:

$$E = 3\rho_2 RT / M_c \quad (4)$$

oz. $M_c = 3\rho_2 RT / E$. Z uporabo te odvisnosti v enačbi (2) sledi za Hugginsov interakcijski parameter χ ,

$$\chi = -[EV_1(\phi_2^{1/3} - 2\phi_2 / f) / 3RT + \ln(1 - \phi_2) + \phi_2] / \phi_2^2 \quad (5)$$

3. Eksperimentalni del

Prvi del eksperimentalnega dela obsega nabreknejenje elastomerov v topilih do ravnovesja in merjenje ter izračun relevantnih količin iz enačb (2) in (3). Drugi del predstavlja določanje Youngovega modula elastičnosti elastomerov v ravnovesju z merjenjem odvisnosti natezne napetosti, σ , od deformacijskega razmerja, λ , t.j. razmerja dolžin deformiranega in nedeformiranega vzorca (Instron 1185) in uporabo zveze $\sigma = E(\lambda - \lambda^{-2})/3$, ki izhaja iz teorije gumene elastičnosti. Hugginsov interakcijski parameter je nato izračunan z enačbo (5).

Za analizo so bili izbrani naslednji kavčuki (kratice in komercialna imena so v oklepajih): naravni (NR, SMR-20), polibutadienski (BR, Europren cis), polikloroprenski (CR, Baypren-611), butadien-akrilonitrilni (NBR, Krynac 843), etilen-propilen-dienski (EPDM, Dutral TER 6537) in butilni kavčuk (IIR, Ruski Butyl 1675N). Sestava kavčukovih zmesi za zamreženje je bila določena v skladu z ASTM standardi, pri čemer so bile analizirane zmesi čistih kavčukov brez saj (naprej

oznaka -B) in zmesi s sajami (naprej oznaka -S) za ugotovitev vpliva saj. Zamreženje je izvedeno pri optimalnih pogojih, določenih reometrično za posamezne zmesi. Za ugotovitev vpliva gostote zamreženja in zamreževalne temperature na interakcijski parameter χ so bili pripravljene vzorci, zamreženi pri različnih temperaturah in z različnimi gostotami zamreženja. Za posamezne elastomere so bila izbrana ustrezna topila. Nabreknejenje in vsa merjenja so bila izvedena pri sobni temperaturi.

4. Rezultati in razprava

Vsi rezultati so podani v tabelah 1-3.

Tabela 1: Vrednosti Youngovega modula elastičnosti v ravnovesju, E , količine $m_b/m_0 - 1$, povprečne molske mase mrežnih verig, M_c , in Hugginsovega interakcijskega parametra, χ , za razne kombinacije elastomer - topilo

Table 1: Values of Young's elasticity modulus in equilibrium, E , the quantity $m_b/m_0 - 1$, average molecular weight of network chains, M_c , and Huggins' interaction parameter, χ , for various elastomer-solvent combinations

Elastomer	Topilo	E/MPa	$m_b/m_0 - 1$	$M_c/gmol^{-1}$	χ
NR-B	n-heptan	1,33	1,63	5400	0,48
NR-S	n-heptan	3,06	1,05	2600	0,44
BR-B	n-heptan	1,89	1,09	3750	0,56
BR-S	n-heptan	2,85	0,72	2900	0,59
BR-S	toluen	3,25	2,05	2550	0,30
CR-B	toluen	1,53	3,14	6300	0,23
CR-S	toluen	3,49	1,61	2750	0,26
NBR-B	toluen	0,95	1,64	7850	0,60
NBR-S	toluen	2,85	1,02	3000	0,59
NBR-S	kloroform	2,85	3,67	3000	0,37
EPDM-B	n-heptan	0,88	1,32	7650	0,60
EPDM-S	n-heptan	2,23	0,74	3500	0,63
IIR-B	n-heptan	0,91	1,94	7600	0,49
IIR-S	n-heptan	2,76	0,97	3000	0,48

Iz tabele je razvidno, da saje razmeroma malo vplivajo na vrednost χ , seveda pa je parameter bistveno odvisen od kombinacije elastomer-topilo.

Tabela 2 prikazuje vpliv gostote premreženja elastomera NR-S na χ kombinacije NR-S in n-heptan. V praksi se namreč občasno dogaja, da zaradi različnih vzrokov pride do nezadostnega premreženja kavčukov ali zaradi predolgega časa premreževanja (lahko tudi zaradi previsoke temperature) do razpada vezi in s tem znižane gostote premreženja, kar se posledično odraža v lastnostih gume. V tabeli so podani rezultati za vzorce z različnimi gostotami premreženja, doseženimi po različnih časih premreževanja pri 160°C.

Takoj je možno opaziti, da gostota zamreženja z naraščajočim časom zamreževanja najprej narašča, doseže maksimum in nato zaradi razpadanja mrežnih vezi pojema. Vse to se odraža v vrednostih E in M_c . Očitno pa gostota zamreženja ne vpliva na vrednost χ , kar pomeni, da so interakcije odvisne le od narave kavčukovih molekul in topila, ne pa od strukture mreže.

To je potrjeno tudi v **tabeli 3**, ki prikazuje odvisnost χ kombinacije NR-S in n-heptana od temperature zamreževanja NR-S. Gostota zamreženja in s tem mrežna struktura sta namreč odvisni tudi od temperature, pri kateri se zamreževanje odvija. Če gre za maksimalno gostoto zamreženja pri posamezni temperaturi zamreževanja, kot v tem primeru, kjer so časi zamreževanja določeni reometrično, maksimalna gostota zamreženja z nara-

ščajajočo temperaturo pojava. To je posledica kinetike istočasnih procesov nastajanja in razpadanja mrežnih vezi.

Tabela 2: Vrednosti Youngovega modula elastičnosti v ravnovesju, E , količine $m_p/m_0 - 1$, povprečne molske mase mrežnih verig, M_c , in Hugginsovega interakcijskega parametra, χ , za kombinacijo NR-S različnih gostot premreženja in n-heptana

Table 2: Values of Young's elasticity modulus in equilibrium, E , the quantity $m_p/m_0 - 1$, average molecular weight of network chains, M_c , and Huggins' interaction parameter, χ , for NR-S of different crosslink densities combination with n-heptane

Čas premr./min	E/MPa	$m_p/m_0 - 1$	M_c/gmol^{-1}	χ
3,5	1,95	1,36	4100	0,44
5	3,01	1,04	2650	0,45
7,5	3,07	1,03	2600	0,45
10	3,02	1,04	2650	0,45
15	2,87	1,07	2800	0,45
25	2,62	1,12	3050	0,45
40	2,34	1,17	3400	0,46

Tabela 3: Vrednosti Youngovega modula elastičnosti v ravnovesju, E , količine $m_p/m_0 - 1$, povprečne molske mase mrežnih verig, M_c , in Hugginsovega interakcijskega parametra, χ , za kombinacijo NR-S, maksimalno zamreženega pri različnih temperaturah, in n-heptana

Table 3: Values of Young's elasticity modulus in equilibrium, E , the quantity $m_p/m_0 - 1$, average molecular weight of network chains, M_c , and Huggins' interaction parameter, χ , for combination of NR-S crosslinked till the maximum at different temperatures and n-heptane

Tem. premr./°C	E/MPa	$m_p/m_0 - 1$	M_c/gmol^{-1}	χ
145	3,07	1,05	2600	0,44
160	3,06	1,03	2600	0,45
180	2,08	1,24	3833	0,46

Minimalne razlike v χ kažejo, da temperatura zamreževanja in posledično mrežna struktura praktično ne vplivata na interakcije elastomer-topilo.

5. Zaključek

V delu je pokazano, da je za določanje Hugginsovega interakcijskega parametra χ pri nabrekneju elastomerov v topilih učinkovita in eksperimentalno enostavna metoda, ki temelji na kombinaciji Flory-Rehnerjeve teorije nabrekneja in teorije gumene elastičnosti. Tako dobljeni χ se nadalje lahko uporabljajo za določanje gostote zamreženja pri drugih vzorcih iste snovi z metodo ravnovesnega nabrekneja. Po tej metodi je bil določen χ za vrsto kombinacij elastomer-topilo, pri čemer je ugotovljeno, da je bistveno odvisen od posamezne kombinacije, razmeroma malo pa od saj, kot dodatka kavčukom. Prav tako je ugotovljeno, da gostota zamreženja in temperatura zamreževanja kavčukov, ki določata strukturo mreže, minimalno vplivata na χ . To kaže, da so interakcije elastomer-topilo pri običajnih gostotah zamreženja (kot v eksperimentih tega dela) praktično neodvisne od mrežne strukture elastomera; odvisne so le od narave elastomernih molekul in topila.

6. Literatura

1. A. Tager: Physical Chemistry of Polymers, Chap. 14, Mir Publishers, Moscow, 1978
2. P. J. Flory: Statistical Thermodynamics of Random Networks, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 351, 1976, 351
3. J. E. Mark, B. Erman, Rubberlike Elasticity-A Molecular Primer, Chap. 7, Wiley, New York, 1988
4. R. A. Orwoll: The Polymer-Solvent Interaction Parameter, *Rubber Chem. Technol.*, 50, 1977, 451
5. P. J. Flory: Theory of Elasticity of Polymer Networks, The Effect of Local Constraints on Junctions, *J. Chem. Phys.*, 66, 1977, 5720
6. J. E. Mark: Rubber Elasticity, *Rubber Chem. Technol.*, 55, 1982, 1123

**Vakuumska tehnika
in tanke plasti
Vacuum Technique
and Thin Films**

Ultra in ekstremni visoki vakuum

Ultra and Extreme High Vacuum

Gasperič J.¹, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

Pregled sedanjega stanja na področju ustvarjanja ultra visokega (10^{-7} do 10^{-12} mbar) in ekstremnega visokega vakuuma (nad 10^{-12} mbar). Obravnava materiale za gradnjo sistemov, vpliv površin, pregrevanja in razplinjevanja na doseganje tlakov ter črpalke in sodobne merilnike za ti dve področji vakuuma. Kot sinteza vsega navedenega je na koncu še shematski prikaz nekaterih izvedb ultra in ekstremnih visokovakuumskih sistemov.

Ključne besede: ultra visoki vakuum (UVV), ekstremni visoki vakuum (EVV), neuparljivi geter (NEG), ionske črpalke, elektronsko stimulirana desorpcija, ionskospektroskopski merilnik, UVV in EVV vakuumski sistemi

The paper reviews the present stage of the generation of ultra high (UHV, 10^{-7} to 10^{-12} mbar) and extreme high vacuum (XHV, above 10^{-12} mbar). The construction material for the building of systems, the influence of surfaces, baking and outgassing on the ultimate pressure as well as pumps and modern vacuum gauges for UHV and XHV are discussed. As a synthesis of all described, at the end of the paper some schematical figures of UHV and XHV systems are shown.

Key words: ultra high vacuum (UHV), extreme high vacuum (XHV), non evaporable getter (NEG), ion pumps, electron stimulated desorption, ion spectroscopy vacuum gauge, UHV and XHV vacuum systems

1. Uvod

Območje vakuuma, ki sega od atmosferskega tlaka do najnižjih, zaenkrat še nemerljivih tlakov, je dogovorno razdeljeno na posamezna področja. Tki. ultra visoki vakuum (UVV) zaseda tlačno področje od 10^{-7} do 10^{-12} mbar. Niže od 10^{-12} mbar je področje ekstremnega visokega vakuuma (EVV). Z začetkom UVV (nekako od leta 1950 dalje) je povezan tudi velik napredek v znanosti in tehnologiji. Poskuse s simulacijo vesolja, znanost o površinah⁽⁶⁾ razvoj polprevodniških integriranih vezij⁽⁴⁾ v mikroelektroniki, visokoenergijske pospeševalnike delcev, fuzijske reaktorje, visokoobčutljive fotoelektronke je omogočil že ultra visoki vakuum. Vendar tudi to že postaja zgodovina, človek hoče prodreti še bolj v skrivnosti materije in vesolja. Pri teh raziskavah pa ne zadostujejo več ultra visokovakuumske razmere, ampak tlaki, nižji od 10^{-12} mbar, ki so danes že dosegljivi in tudi merljivi. Ekstremni visoki vakuum je vse bolj zanimiv za znanost o površinah. V prihodnje bodo elektronske komponente zgrajene tako, da bodo zlagali posamezne atome^(2,3). To pa zahteva ultra čiste površine podlag. tj. čistost površin na tki. atomski ravni v ultra čistem okolju. Tudi naprave za tankoplastno proizvodnjo napredujejo v smeri UVV in doseganja tlakov reda 10^{-9} mbar v času, manjšem od pet minut⁽⁵⁾.

Tehnologija ustvarjanja UVV in EVV je zato zelo zahtevna. Če imamo pri tlakih od atmosferskega do nekako 10^{-5} mbar oprava s plinskimi in parnimi molekulami, ki se prosto gibljejo znotraj komore oz. vakuumske posode, pa je pri tlakih od 10^{-5}

do 10^{-9} mbar glavna naloga črpalnega sistema odstranjevanje adsorbiranih plinov z notranjih sten komore. Količina adsorbiranih plinov v vakuumskem sistemu je končna in bo med črpanjem sčasoma in počasi padala. Čas, ki je potreben za doseg nekega ravnotežnega tlaka, lahko skrajšamo s pregrevanjem sistema, kar imenujemo tudi razplinjevanje. Pri nižjih tlakih od 10^{-9} mbar se v glavnem sproščajo le še plini iz materiala, iz katerega je izdelana komora, in iz materialov, ki so v njej. Pri tlakih pod 10^{-11} mbar so v vakuumski posodi le še plini, ki pronicajo (permeirajo) skozi stene iz zunanosti⁽¹⁾. Prvenstveno je to vodik, pri steklu pa tudi helij. Pri tej grobi sliki dogajanja seveda predpostavimo, da je sistem, ki ga črpamo, hermetično tesen, da torej nima prav nobene netesnosti in da ni povratne difuzije plinov iz črpalke.

2. Materiali za gradnjo UVV in EVV sistemov

Za doseganje tlakov, nižjih od 10^{-12} mbar, moramo izbirati take materiale za gradnjo sistemov, ki se malo izplinjujejo, in seveda ustrezne črpalke z velikimi črpalnimi hitrostmi in nizkim končnim tlakom. Če npr. predpostavimo, da bi bila velikost oz. hitrost odplinjevanja (degazacije) s površine notranjih sten komore stalna, npr. 10^{-11} mbar $l s^{-1} cm^{-2}$, je pri tem mogoče doseči tlake pod 10^{-13} mbar le, če uporabimo črpalke s črpalno hitrostjo, večjo od 10.000 l/s za vsak m^2 notranje površine vakuumskega sistema. To pa bi bila že kar zmogljiva in tudi velika ter draga črpalna. Bolj preprosta rešitev bi bila zmanjšati odplinjevanje za kakšen velikostni red (na 10^{-14} mbar $l s^{-1} cm^{-2}$) na drug način, da bi lahko uporabili črpalke s črpalno hitrostjo le 1000 l/s za vsak m^2 . Taki načini pa so praktično mogoči s pregrevanjem sistemov, kar bomo obravnavali posebej.

¹ dr. Jože GASPERIČ, dipl. inž. el. tehn.
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61111 Ljubljana

Od materialov za gradnjo UVV in EVV sistemov je najmanj, kar lahko zahtevamo, da se čim manj razplinjujejo in da se dajo pregrevali do 450°C. Te lastnosti imajo nerjavna jekla z majhno vsebnostjo ogljika (npr. 304 L⁽¹⁾, 316 L⁽¹⁾) in nekatere aluminijeve zlitine. Nerjavno jeklo ima skoraj idealne lastnosti za izdelavo komor, vendar slabo električno in še slabšo toplotno prevodnost (mnogo slabšo, kot jo ima katerakoli njegova osnovna sestavina). Samo za primerjavo naj navedemo, da ima jeklo 304 L le 16 W/m.K, baker pa 390 W/m.K.

Aluminij (oz. njegove zlitine) lahko zamenja nerjavno jeklo. Ima precej dobrih lastnosti, kot so: nizka specifična masa, odlična električna in toplotna prevodnost, lahko ga mehansko obdelujemo, ima nizko residualno radioaktivnost in je nemagneten. Ima pa dve omejitvi: premehak je za bakrena kovinska tesnila (conflat - OFHC baker), zato je potrebno uporabljati aluminijasta, pa čeprav so prirobnice dodatno prekrivane s trdo prevleko Cr₂N debeline 2 μm, ki ima trdoto 1200 vikersov (10 g), ki je tudi dobra zaščita pred lepljenjem tesnila na prirobnico in pred poškodovanjem površine (npr. razenjem)⁽¹²⁾. Druga težava pa je, da ga je težko očistiti.

Od drugih kovin je sprejemljiv material OFHC (oxygen free, high conductivity) baker ali njegova zlitina s cirkonijem ter vse tiste kovine, ki imajo nizek parni tlak.

Od nekovin se lahko uporablja le steklo in nekatere keramike, od katerih je posebno primerna stružna keramika (MaCor). Uporabi teflona naj bi se izogibali, ali pa naj bi bila njegova raba kar se da majhna zaradi permeabilnosti helija in zaradi neugodnega razplinjevanja. Od elastomerov pride v poštev le za UVV in UVV področje viton oz. vitilan, ki se da rahlo pregrevali (do 150°C), ter polimide (do 270°C).

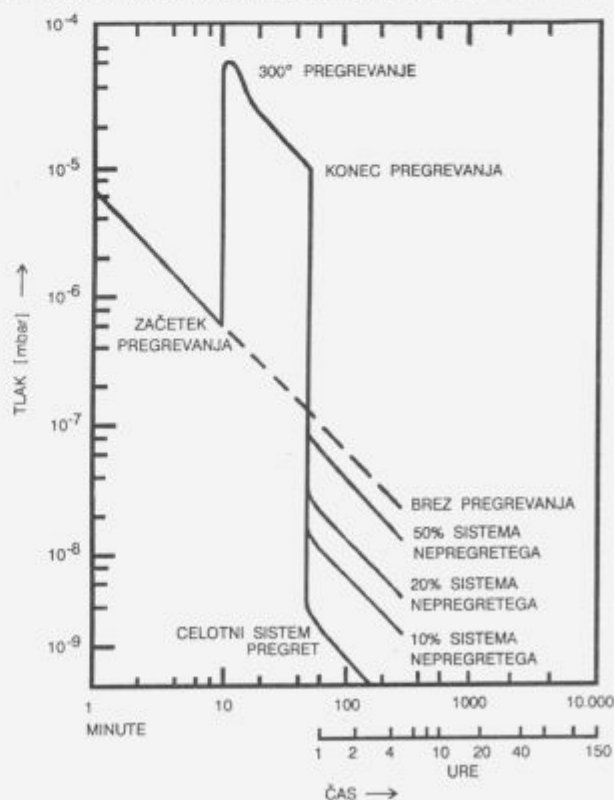
Našteli smo le nekaj glavnih materialov za gradnjo sistemov. Praktično navodilo za delo v UVV in EVV področju pa je, da ne vgrajujemo elementov z visokim parnim tlakom pri temperaturah pregrevanja. Tako je npr. zelo nevarno uporabljati znotraj komore vijake ali matice, ki so prekriti s kadmijem. Če le-ta odpari, moramo celotno notranjo površino komore kemijsko pojedkati in nato očistiti z destilirano vodo ter osušiti. Čiščenje s plazmo namreč ni mogoče, ker se kadmij seli in difundira med kristalna zrna, od koder se počasi odplinjuje. Priporočajo⁽²⁴⁾ uporabo nerjavnih vijakov in matic, prekritih s tanko srebrno plastjo (10 nm), da ne bi prišlo pri stiku z nerjavnim jeklom v UVV komori do hladnega (difuznega) zvara.

3. Vpliv površin in odplinjevanja na doseganje nizkih končnih tlakov

Vse površine vakuumske komore in vse druge notranje površine, izpostavljene vplivu atmosfere, so z vakuumskega stališča zelo onesnažene. Prekrivane so namreč z molekulami plinov in par v mnogo plasteh in so bolj ali manj vezane na podlago. Že kristalna struktura podlage (npr. stene posode) ima mesta, na katera so vezane molekule neke druge snovi. Na podlago pa se vežejo tudi različne plinske ali parne molekule. Govorimo o adsorpciji, absorpciji in kemisorpciji, odvisno od velikosti vezalne energije na podlago. Voda se npr. lahko kondenzira na vakuumski površini v nekaj tisoč enojnih plasteh (monoplasti). Število molekul v mono-plasti je funkcija velikosti molekul, približno jih je 10¹⁵ cm⁻²⁽²⁵⁾. Če bi želeli te molekule odstraniti, da bi dosegli vakuum 10⁻¹² mbar, potem bi morali črpati pri navadnih razmerah (sobna temperatura) in pri črpalni hitrosti črpalke, ki je v razmerju z volumnom oz. površino komore 10-krat večja, nekaj deset let. Tak čas pa je za prakso nesprejemljiv in ga lahko skrajšamo le s pregrevanjem, tj. z dodajanjem energije za hitrejšo desorpcijo. Pri pregrevanju pri

200°C naraste tlak v zaprti, delno evakuirani posodi za faktor 10⁵, pri 400°C pa za 10⁹. Koristnost pregrevanja se pokaže v nizkem dosegljivem končnem tlaku, ali v skrajšanju celotnega časa črpanja za doseg nekega tlaka. Adsorbirani plini selektivno zapuščajo površino, glede na vezalno energijo. Eksperimentalno dejstvo pa je, da je hitrost odplinjevanja v UVV režimu odvisna skoraj izključno od časa črpanja in od stanja na površini in ne od totalnega tlaka v sistemu. Če je del površine v komori zelo čist in tudi kemično reaktiven, nastane kemisorpcija desorbiranih plinskih molekul. Če je vezalna energija velika, potem je tudi srednji čas obdržanja molekul v kemisorbiranem stanju velik v primerjavi z eksperimentatorjevimi zahtevami (tj. trajanje nekega procesa v UVV komori). Močno vezane (kemisorbirane) plinske molekule ne sodelujejo v prostoru komore in torej ne prispevajo k povečanju totalnega tlaka, saj se vedejo kot trdna snov z visokim parnim tlakom.

Pregrevanje UVV in EVV sistemov je torej nujno. Pomembna pri tem pa je enakomernost temperature po celotni pregrevani površini, saj sicer nastopi preseljevanje molekul iz toplejše površine (desorpcija) na hladnejšo (adsorpcija). Enakomernost pregrevanja lahko še najbolj dosežemo s pečjo. Vedeti moramo, da je nerjavno jeklo zelo slab prevodnik toplote. Navadno pa ima komora tudi mnogo priključkov, tj. ločenih kosov s precej spremenljivo toplotno prevodnostjo. V takem primeru je potrebno pomožno, istočasno pregrevanje (npr. velikih ali masivnih prirobnic) z grelnimi trakovi. Pregrevanje komor samo z grelnimi trakovi pa je velik nesmisel in je le potrata energije in časa. Če namreč ni mogoče pregrevanje s pečjo, potem je že bolje izdelati grelni plašč, ki zagotavlja kolikor toliko enakomerno pregrevanje. Diagram na sliki 1 prikazuje



Slika 1: Odvisnost tlaka od časa črpanja za UVV sistem, ki je bil pregrevan le delno in v celoti na 300°C 40 minut⁽²⁵⁾

Figure 1: Pressure curves versus pumping time for UHV all-metal system baked uniformly, partially and completely at the temperature of 300°C for 40 min⁽²⁵⁾

črpalno karakteristiko, tj. odvisnost tlaka od časa črpanja za neko UVV komoro in posledice, ko del sistema ni bil pregret⁵¹. Pri prizadevanju, da bi zmanjšali odplinjevanje nerjavnega jekla in drugih kovin za vakuumske komore, je bil storjen velik napredek z uvedbo visokotemperaturnega pregrevanja in fine obdelave površin, (elektrolitsko-abrazivno poliranje⁵², elektrolitsko poliranje v raztopini fosforne in žveplene kisline⁵³, zrcalno gladko poliranje). Tudi razne tehnike prekrivanja s kromovimi oksidi so uspešne. Kromov oksid naj bi bil bolj stabilen in gost ter zato bolj primeren za zadrževanje desorpcije iz notranosti kot železov oksid⁵⁴. Pri visokotemperaturnem pregrevanju (950 do 1000°C) nerjavnih delov v vakuumu (okoli 10^{-5} mbar) so ugotovili, da s tem izženejo vodik, ki je prevladujoč residualni plin v UVV in EVV sistemih. Po mehanski obdelavi toplotno obdelanega nerjavnega jekla je potrebno čiščenje s toplimi, da bi odstranili ogljikovodike. Ne smemo pa uporabljati kemičnega jedkanja s kislinami. Le-te so sicer odlični odstranjevalec maščob, toda na novo uvedejo vodik v nerjavni material, kar izniči koristi iz vakuumskega prežarevanja. Priporočajo naslednji postopek čiščenja⁵⁵:

- vroča perkloretilenska kopel
- vroča alkalijska kopel
- spiranje v destilirani vodi, 80°C
- sušenje na zraku pri 110°C.

Na tak način so dosegli⁵⁶ hitrost izplinjevanja $2 \cdot 10^{-13}$ mbar $l s^{-1} cm^{-2}$ za nerjavno jeklo ter $1 \cdot 10^{-12}$ mbar $l s^{-1} cm^{-2}$ za molibden, aluminij in baker.

V literaturi najdemo tudi drugačne recepte za odpravljanje vodika iz nerjavnega jekla, npr. oksidiranje na zraku pri 200°C/3 h⁵⁷. Dosežena je bila celo hitrost izplinjevanja le $2 \cdot 10^{-14}$ mbar $l s^{-1} cm^{-2}$, kar je zelo veliko znižanje. Oksidna plast na površini naj bi preprečila vodik, da bi difundiral iz kovine in "pobegnil" v vakuumski prostor. Ta plast je namreč zelo gosta. Vključenih plinov vanjo je relativno malo in z lahkoto desorbirajo pri pregrevanju⁵⁸. Omejitve pri doseganju najnižjih hitrosti izplinjevanja so: atomarni vodik, ki je okludiran v nerjavnem jeklu in difundira skozi masivne stene posode in se sprošča v obliki molekularnega vodika ali pa reagira v oksidni plasti in tvori vodne molekule⁵⁹. Iz spektrov residualnih plinov v UVV sistemih je razvidno, da je poleg vodika močno prisoten tudi ogljikov monoksid. Izvir tega pa je še nepoznan. Difuzija ogljika je mnogo manjša od vodika. Le-ta bi lahko potekala na mejah zrn, kjer bi lahko ogljik reagiral s kisikom v oksidni plasti in tvoril CO ter se nato izločil s površine nerjavnega jekla.

Opravljene so bile tudi študije vpliva hrapavosti površine na hitrost izplinjevanja pri elektrolitsko-abrazivnem poliranju ter samo pri elektrolitskem poliranju nerjavnega jekla 316 L. Vzorci so imeli pri prvem načinu hitrost izplinjevanja od 4 do $8 \cdot 10^{-13}$ mbar $l s^{-1} cm^{-2}$, pri čemer so imeli tisti s površinsko hrapavostjo 0,6 μm nekoliko večjo od tistih z 0,1 μm . Pri elektro poliranih vzorcih pa je bilo izplinjevanje nekoliko večje (v področju 10^{-12} mbar $l s^{-1} cm^{-2}$)⁶⁰. Tudi drugi avtorji^{61,62} poročajo o drastičnem zmanjšanju izplinjevanja H₂ pri predgretem (v vakuumu na 1000°C nekaj ur, dosežena hitrost izplinjevanja $1 \cdot 10^{-14}$ mbar $l s^{-1} cm^{-2}$) in elektrokemično poliranjem nerjavnem jeklu, kar je zelo učinkovito za znižanje absorpcije H₂O in CO₂ molekul. V splošnem pa naj bi imel aluminij in njegove zlitine za en do dva velikostna reda manjšo hitrost degazacije po pregrevanju v vakuumu pri enakih razmerah (okoli 10^{-13} mbar $l s^{-1} cm^{-2}$)⁶².

V zadnjem letu (1993) so Japonci⁶³ uvedli novo tehniko obdelave površine aluminijevih zlitin za EVV naprave. To je zrcalno poliranje, ki je neke vrste organomehanski postopek. Le-ta daje zrcalno polirane površine brez povečanja oksidne

plasti. Lahko ga uporabljamo tudi za nerjavno jeklo. Poročajo, da so z zrcalno poliranimi komorami (iz aluminijeve zlitine) dosegli samo s turbomolekularno in titanovo sublimacijsko črpalko ter hlajenjem pasti s tekočim dušikom in, seveda, pregrevanjem (24 ur na 150°C za komoro in 380°C za hladilno past) $4,9 \cdot 10^{-13}$ mbar⁶⁴. Tudi navaden način mehanske obdelave aluminija s struženjem ima lahko velik vpliv na hitrost izplinjevanja v vakuumu. Pri klasičnem načinu struženja je površina pod vplivom onesnažujoče atmosfere. Aktivna stružna površina se pri temperaturi okoli 500°C hitro prekrije s poroznim aluminijevim oksidom oz. hidroksidom debeline 12 nm. Struženje pod kisikom in argonom v zaprti in predhodno evakuirani posodi⁶⁵ povzroča, da se stružna površina prekrije s fino, neporozno in gosto oksidno plastjo debeline 3 nm. Ta postopek je drag in ni primeren za obdelovanje večjih kosov. Za te uporabljajo sicer navaden način struženja, le da je pri tem mazivno in hladilno sredstvo etanol. Tudi pri tem postopku se naredi na površini aluminija tanka oksidna plast. Etanol vsrka vodo in zadržuje ustvarjanje hidroksidne plasti. Tudi tu so izmerili debelino oksidne plasti okoli 3 nm, kar pa je le ena četrtina oksidne debeline, ki nastane pri navadnem struženju. Pri tem načinu obdelave so ugotovili, da je po pregrevanju v vakuumu (150°C/24 h) hitrost izplinjevanja 10^{-13} oz. 10^{-14} mbar $l s^{-1} cm^{-2}$, glede na uporabljeno zlitino.

4. Črpalke za UVV in EVV

Za ustvarjanje visokega in ultra visokega vakuuma uporabljamo lahko difuzijske, turbomolekularne, ionsko-razprševalne, sublimacijske oz. getske ter kriočrpalke in njihove kombinacije, za doseganje ekstremnega visokega vakuuma predvsem kriočrpalke v kombinaciji s turbomolekularnimi in rotacijskimi kot predčrpalke. Zelo pogoste so tudi druge kombinacije. Nekatere od teh bomo spoznali v zadnjem poglavju.

Oglejmo si najprej nekaj glavnih lastnosti omenjenih črpalk.

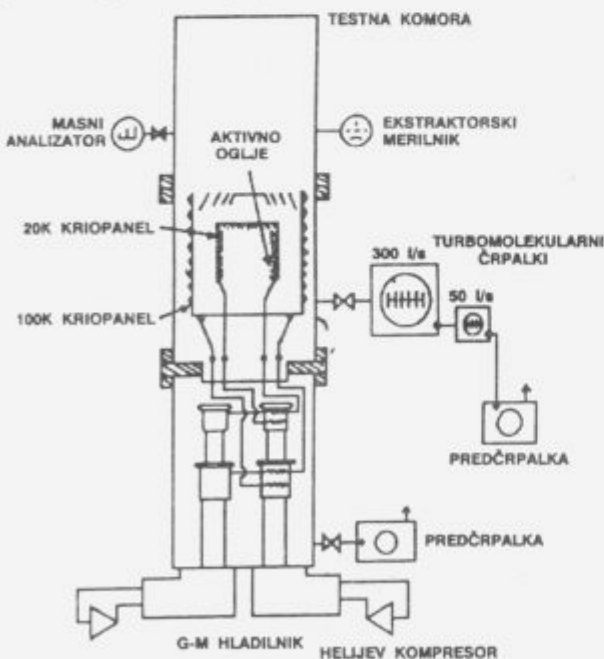
a) **DIFUZIJSKE ČRPALKE** so splošno znane iz visokovakuumske tehnike in jih tu ne bomo na drobno obravnavali. Dovolj je, da vemo, da je za doseg UVV potrebna difuzijska črpalka posebne vrste, z majhnim povratnim tokom oljnih par, polnjena s specialnim oljem (npr. santovac 5 firme Monsanto, ZDA) ter ustrezna rotacijska črpalka, med obema pa adsorpcijska past. UVV, ki ga lahko ta črpalka doseže, je velikostnega reda 10^8 do 10^9 mbar (končni tlak črpalke). Nevarnost onesnaženja komore zaradi nepravilnega dela s črpalko je zelo velika. Veliko onesnaženje UVV komor povzročajo že sledi olja iz rotacijske predčrpalke, zato smejo biti priključene na difuzijske črpalke le preko lovilnikov in adsorpcijske pasti (molekularna sita z zeoliti). Paziti moramo, da material za molekularna sita ne pride v difuzijsko črpalko ali komoro. Z dvema difuzijskima črpalkami, vezanima zaporedno, dosežemo večje kompresijsko razmerje za vse pline, med njimi tudi za vodik, ki je večni spremljevalec VV, UVV in EVV sistemov.

b) **TURBOMOLEKULARNE ČRPALKE** so tudi splošno znane. Njihov končni (totalni) tlak je v območju 10^{-7} do 10^{-9} mbar. Imajo sicer zelo veliko kompresijsko razmerje za pline z veliko molekularno maso ter majhno za lahke pline (za vodik samo 10^3). Končni tlak lahko izboljšamo z vezavo dveh turbomolekularnih črpalk zaporedno (povečanje kompresijskega razmerja!). Tudi pri sistemih s turbomolekularnimi črpalkami, ki morajo imeti ustrezne rotacijske predčrpalke, velja enaka zahteva: med predčrpalke in turbomolekularno črpalko moramo vstaviti adsorpcijsko past kot lovilnik oljnih par.

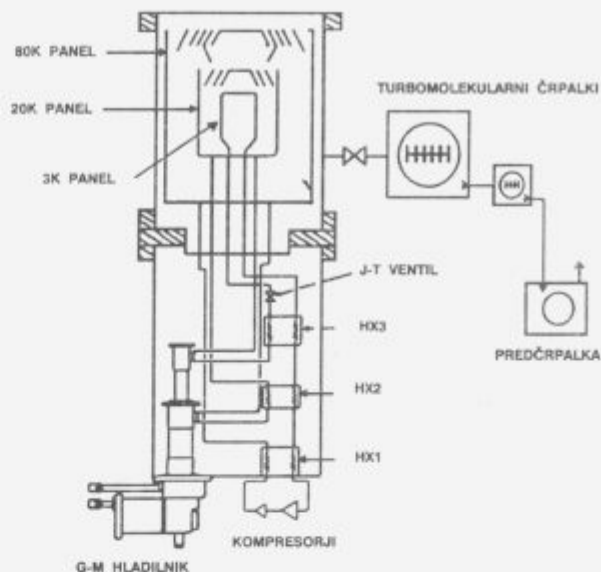
c) **KRIO ČRPALKE**. To so sorpcijske črpalke. Navadne, komercialno dosegljive dosežajo končni tlak le okoli 10^{-10} mbar

zaradi nizke dovoljene temperature pregrevanja (70-100°C), ker so hladilne plošče (kriopaneli) direktno pritrjene na hladilne glave hladilnika. Regeneracija teh plošč zaradi tega ni popolna. Te (navadne) črpalke imajo po dva kriopanela: zunanji je na temperaturi 80 K in je za termično zaščito notranjega, ki je na 20 K za kondenzacijo in sorpcijo. (Hladilniki so kompresorski, polnjeni s helijem, znani so pod imenom Gifford-McMahonovi hladilniki). Vodna para se kondenzira na zunanjem, 80 oz. 100 K panelu, medtem pa se N₂, O₂, CO₂ in CO na notranjem, 20 K panelu. H₂, He, Ne, ki se ne kondenzirajo niti pri 20 K, adsorbiramo z aktivnim ogljem, ki se drži notranje površine 20 K panela. Tudi te črpalke potrebujejo ustrezne predčrpalke. Za doseganje nižjih tlakov, predvsem za področje EVV, so izdelali črpalke, ki jih lahko pregrevajo do visokih temperatur (150-200°C)^{2,16,19,25}, ker je hladilnik umaknjen iz pregrevalne cone, tako kot je shematično prikazano na **sliki 2**. Druga, boljša izvedba istega avtorja, ki je prikazana na **sliki 3**, ima tri hladilne stopnje, in sicer 3, 20 in 80 K. Panel 3K je hlajen z Joule-Thomsonovim hladilnikom in ima aktivno oglje, medtem ko ga panel 20 K nima. Obe črpalki sta izdelani iz aluminijeve zlitine, notranje stene ohišja so prekrite s trdo prevleko TiN. Po pregrevanju črpalke na 150°C/44 ur so dosegli v obeh primerih 1.10⁻¹² mbar, le da je bil v drugem primeru čas mnogo krajši.

Izdelane so bile tudi druge pregrevljive (do 300°C) kriočrpalke¹⁷, kjer pa niso uporabili aktivnega oglja, ker je ta navadno prilepljen z organskim materialom (epoksi smolo), ki kvari EVV, okruški aktivnega oglja pa tvorijo prašne delce, ki so nezaželeni. Ostajajo pa težave z vodikom, ki je prevladujoči residualni plin pri tlakih pod 10⁻¹² mbar. V splošnem so kriočrpalke najbolj obetavne za doseganje EVV, saj črpajo vse pline, če je le temperatura kriopanelov dovolj nizka. Imajo veliko črpalno hitrost, ne proizvajajo nobenih ogljikovodikov in imajo zelo majhen povratni tok za vodik. Pomembno je namreč, da ravnotežni tlak vodika spravimo na čim manjšo vrednost. Za boljše predstavo o tem navedimo, da ravnotežni tlak vodika pod 18 K močno pada, zato je priporočljivo spustiti temperaturo kriopanelov vsaj na 13 K, kjer je tri velikostne rede nižji.



Slika 2: Shema nove kriočrpalke in preskusne EVV komore¹⁶
 Figure 2: Schematics of the new cryopump and XHV test dome system¹⁶



Slika 3: Shema tripanelne (80-20-3 K) kriočrpalke za EVV
 Figure 3: A schematic diagram of the three panel (80-20-3K) bakeable cryopump for XHV

č) TITANOVE SUBLIMACIJSKE ČRPALKE so sposobne doseči končni tlak do 10⁻¹² mbar. Plasti naparjenega titana na hladno steno ohišja (hlajenega plašča) so odlični absorbent (geter), predvsem za vodik, ogljikova oksida pa tudi za vodo. Plasti, ki so bile izpostavljene zraku, morajo biti dobro pregrete pri ca 300°C, da se izplinijo (degazirajo) in tako aktivirajo. Obstajata dva potencialna vira onesnaženja titanovih plasti: absorbirani plini zaradi izpostave zraku in zaradi plinov, ki izhajajo iz izvira titana med njegovim naparovanjem. Slednji so predvsem H₂, CO, pa tudi argon, ki se je vgradil v titan med pretaljevanjem v argonski atmosferi pri industrijski rafinaciji. Za doseganje EVV je potrebna posebna metoda aktivacije^{19,20}, razplinjevanje izvira Ti vsaj 20 ur v UVV, razplinjevanje plasti Ti pri 310°C, naparovanje dodatnega titana na dobro razplinjeno plast, pri sobni temperaturi, kar sicer zmanjša adsorpcijo plinov, ki izhajajo iz izvira, in nato ohladitev na temperaturo tekočega dušika. Naparovanje titana je občasno in navadno traja le nekaj minut.

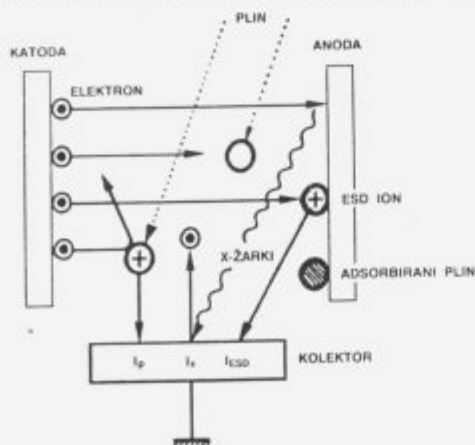
Titanske sublimacijske črpalke ne črpajo inertnih plinov. Navadno jih uporabljamo v sodelovanju z ionsko-razprševalnimi in turbomolekularnimi črpalkami.

d) GETRSKE ČRPALKE – NEG (neuparljivi getri)^{20,22}. Ker imajo velike črpalne hitrosti za vodik, se da z njimi doseči tlake pod 10⁻¹⁴ mbar. Te črpalke izdeluje tovarna SAES-Getters iz Milana pod oznakama: St 707 NEG (70% Zr, 24,6% V, 5,4% Fe) in St 101 NEG. Geter moramo v črpalke pred uporabo aktivirati, s tem da ga sēgrejemo na določeno temperaturo, ki je za St 707 NEG okoli 450°C za St 101 NEG pa 740°C. Za aktiviranje so v črpalke vgrajeni uporovni grelniki, lahko pa je aktivacija tudi pasivna: s pregrevanjem celotnega vakuumskega sistema do 450°C z NEG črpalke vred. Osrčje črpalke so plošče, na katere so pritrjeni trakovi z getskim materialom, ki se na omenjeni pasivni način aktivacije pregrejejo vsaj do 350°C, kjer je tudi največja črpalna hitrost za vodik. Črpalna hitrost je pri tej črpalke (St 707 NEG) dvakrat višja od St 101 NEG, ki jo moremo aktivirati pri 740°C. Ni nujno, da ima črpalka svoje samostojno ohišje, trakove (širina 5 cm, dolžina 25 cm) z getskim materialom lahko pritrdimo kar na notranje stene vakuumske komore. Črpalna hitrost je odvisna od celotne površine neuparljivega getra. NEG črpalke ne črpajo metana.

e) **IONSKE - RAZPRŠEVALNE ČRPALKE**²³⁾. Osnova teh črpalk je Penningova dioda, ki jo v visokovakuumski tehniki srečamo kot merilnik. V funkciji črpalke ima ta dioda cilindrično anodo iz nerjavnega jekla, ki je postavljena med dve ploščati katodi iz titana, ki sta na ničtem potencialu, medtem ko je anoda na visokem pozitivnem (3 do 7 kV). Elektrode so v nerjavnem ohišju, ki ga oklepa permanentni magnet, katerega homogeno magnetno polje poteka vzdolž osi črpalke. Zaradi visoke napetosti nastane ionizacija. Ioni zadevajo v katodo in jo razpršujejo. Napršen titan vsrkava pline, medtem ko kemično aktivni plini reagirajo s titanom in tvorijo stabilno trdno fazo (kemisorpcija). Napršena titanska plast med delovanjem črpalke stalno raste in vsrkava pline, ki zadanejo njeno površino. Izvedb teh črpalk je veliko. Opisali smo le osnovno zaradi boljšega razumevanja delovanja. V splošnem niso primerne za črpanje žlahtnih plinov, ker je njihova hitrost zanje zelo majhna pa tudi nestabilna. Sodobne črpalke imajo katodo sestavljeno iz različnih getrskih materialov, med njimi je tudi tantal, s katerimi dosežajo večje črpalne hitrosti za žlahtne pline, prav tako pa so delno rešili tudi problem nestabilnega delovanja. Največji dovoljeni tlak za črpalke je 10^{-3} mbar, črpajo lahko do 10^{-10} mbar, vendar je "vžig" plazme pod 10^{-10} mbar (zaradi majhnega števila elektronov in plinskih molekul, ki povzročijo ionizacijo pri trkih) otežen. Uporabne so povsod, kjer je potreben čisti vakuum, navadno nastopajo v kombinaciji z drugimi črpalkami, predvsem s titanskimi sublimacijskimi, v zadnjih letih pa tudi z NEG črpalkami.

5. Merjenje UVV in EVV

Preden začnemo projektirati kakršen koli vakuumski sistem, moramo vedeti, pri katerem tlaku naj bi se odvijal tehnološki postopek oz. raziskava. Podan mora biti zahtevani končni tlak v vakuumski komori. Vakuummetra, ki bi pokrival celotno področje od atmosferskega tlaka do EVV, nimamo. Pomagamo si zato s kombinacijami merilnikov, ki delujejo po različnih principih. Za obravnavana področja sta primerna le ionizacijska merilnika s hladno oz. vročo katodo. Merilnik s hladno katodo, tki. Penningov vakuummeter, potrebuje za svoje delovanje magnetno polje, odvisnost ionskega toka od tlaka pa ni linearna, posebno ne v področju pod 10^{-10} mbar, kjer so tudi pogoste nestabilnosti in oscilacije ionskega toka, kar onemogoča meritev. Smer razvoja gre zdaj v prid ionizacijskih merilnikov z vročo katodo, ki imajo tudi omejitev. Na kratko lahko opišemo konstrukcijo ionizacijskega merilnika z vročo katodo takole. To je elektronka, ki ima tri elektrode (trioda): anodo, ki je v obliki



Slika 4: Principialna shema delovanja ionizacijskega merilnika
Figure 4: An idealized ionization vacuum gauge

mrežice oz. spiralno zvite kovinske (navadno Mo) žice, vročo katodo (navadno je žareča W nitka) ter ionski kolektor. Elektrone, ki izstopajo iz vroče katode, pospešimo proti anodi (slika 4). Na svoji poti zadevajo ob plinske molekule in jih nekaj tudi ionizirajo. Del teh ionov zbere kolektor. Nastali kolektorski tok je sorazmeren tlaku; meritev le-tega je torej posredna. Celotni ionski (kolektorski) tok pa ni sestavljen samo iz tega toka. Obstajata vsaj še dva dodatna vira kolektorskega toka, ki sta neodvisna od tlaka in ki omejujeta uporabo tega merilnika kot vakuummetra.

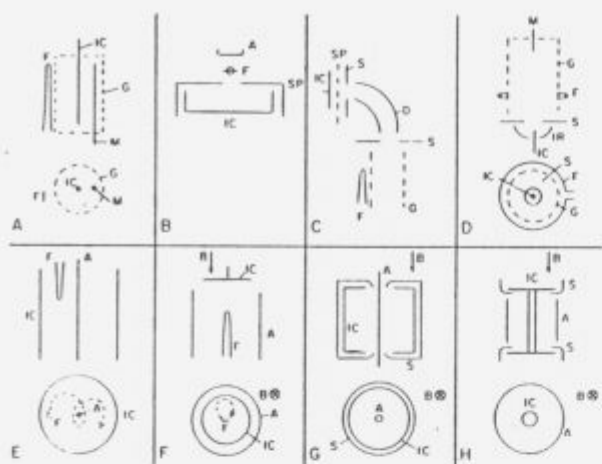
a) *Omejitev zaradi rentgenskega žarkovja.* Na anodi, ki sicer zbira elektrone, nastane zaradi njihovih trkov (energija ca 150 eV) mehko rentgensko žarkovje, ki povzroči na kolektorju, ki je na negativnem ali tudi ničtem potencialu, fotoemisijo elektronov. Ta tok elektronov pa teče v isti smeri kot kolektorski ionski tok, ki ju zato ne moremo razlikovati med seboj. Da pa se približno določiti njegovo velikost.

b) *Omejitev zaradi ionskega toka, ki nastane zaradi trkov elektronov z molekulami adsorbiranih plinov na anodi.* Ta pojav imenujemo **elektronsko stimulirana desorpcija (ESD)**. Molekule kemično aktivnih plinov, kot so: O_2 , H_2 , H_2O , CO in drugih, ki so adsorbirani na anodi, zadevajo elektroni, ki jih izbija kot pozitivne ione ali nevtralne molekule ali kot atome. Nekaj teh pozitivnih ionov tako zapusti anodo in doseže ionski kolektor ter povzroči ionski tok, ki seveda ni sorazmeren tlaku, pač pa stopnji onesaženosti anode, njeni temperaturi in kemični aktivnosti teh plinov. Tudi tega prispevka k celotnemu kolektorskemu toku ne moremo enostavno odšteti, tudi zato ne, ker ni konstanten.

Oba pojava nam popolnoma onemogočita natančnost meritve tlaka na spodnji zmogljivostni meji oz. določanje najnižjega merljivega tlaka (to je tlaka, pri katerem sta tok "signala" in tok "šuma" enaka). Dodatno pa povzročata težave tudi razplinjevanje same merilne elektronke. Njeno dolovanje povzročata lokalne plinske zgoščine v njej, ki so posledica odparevanja iz vroče katode in obdajajočih sten. To je pogosto izvir plina v EVV sistemih.

Da bi lahko merili tlake, nižje od 10^{-12} mbar, z ionizacijskim merilnikom z vročo katodo, je bilo potrebno rešiti vse tri probleme, ki so v zadnjem času pripeljali do **ionskospektroskopskega merilnika tlaka** oz. vakuummetra.

Že od leta 1950 poznamo ionizacijski merilnik z vročo katodo, ki sta ga izdelala Bayard in Alpert in se tudi imenuje po njiju. Z Bayard-Alpertovo triodo, ki ima že močno zmanjšan vpliv rentgenskega žarkovja, ne pa ESD, se da danes meriti tja do 10^{-12} mbar. Bilo je narejeno veliko poskusov, da bi odpravili naštetе težave: zmanjšanje premera kolektorske žice, njen umik s področja anode, zaviranje fotoelektronov, modulacija ionskega toka, ekstrakcija ionov z elektrostatičnimi polji, z odklanjanjem ionov z elektrostatiskim poljem (Helmerjev merilnik) itd.^(26, 29, 32). Nekaj izvedb je predstavljenih na sliki 5. Vsi ti poskusi so sicer pripomogli k znižanju spodnje merilne meje vakuumetrov, vendar je šele ionskospektroskopski merilnik^(28, 29, 31) skoraj v popolnosti rešil tudi težave zaradi ESD ionov. Pojav ESD ionov, ki smo ga uvodoma na kratko opisali, je močnejši od tistega z rentgenskimi žarki in je že izrazit pri tlakih pod 10^{-10} mbar. Največ težav namreč povzročajo: O_2 , CO , H_2 in halogeni. Kinetične energije ionov, ki so nastali zaradi trkov s površino anode, so zelo različne. Tudi verjetnost ionizacije se spreminja v odvisnosti od energije vpadlih elektronov. Verjetnost ionizacije ESD narašča z naraščajočo energijo elektronov in ima največjo vrednost v območju 50 do 150 eV, nato pa z naraščajočo energijo elektronov pada. Največja ionizacija ESD je pri energiji elektronov okoli 90 eV⁽²⁹⁾.



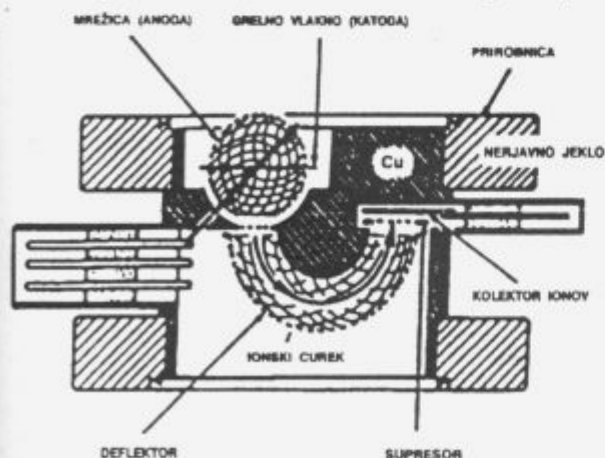
Slika 5: Shematski prikaz različnih vrst ionizacijskih merilnikov⁽²⁶⁾
 A) Bayard-Alpertova trioda z modulatorjem (F-grelna vlakno, katoda, G-mrežica, anoda, IC-ionski kolektor, M-modulator)
 B) Supresorski merilnik (SP-zadrževalna elektroda)
 C) Merilnik z ukrivljenim curkom ionov (S-ščit, D-deflektor)
 D) Ekstraktorski merilnik (IR-reflektor)
 E) Orbitron
 F) Vročekatodni magnetronski merilnik
 G) Invertirani magnetronski merilnik
 H) Magnetronski merilnik

Figure 5: Schematic outline of ionization gauge types⁽²⁶⁾

- A) Bayard-Alpert triode with modulator (F-filament, G-grid, anode, IC ion collector, M-modulator)
- B) Suppressor gauge (SP-suppressor electrode)
- C) Bent-beam gauge (S-shield, D-deflector)
- D) Extractor gauge (IR-reflector)
- E) Orbitron gauge
- F) Hot-cathode magnetron gauge
- G) Inverted-magnetron gauge
- H) Magnetron gauge

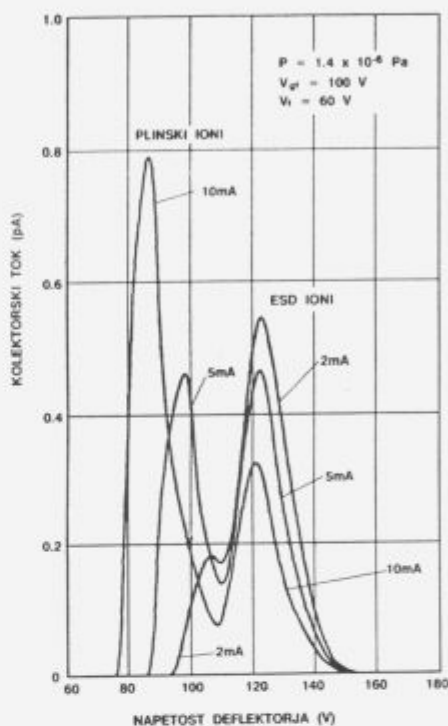
5.1 Ionskopspektroskopski merilnik

To je v bistvu kombinacija Helmerjevega merilnika in merilnika na modulacijo ionskega toka. Predstavljamo ga na sliki 6. Temelji na odklanjanju ionov za 180°. Kolektor je popolnoma umaknjen s področja, kjer nastajajo rentgenski žarki. Da bi bila večja razlika med energijami plinskih in ESD ionov, so emitirani elektroni iz žarečega vlakna (katode) fokusirani znotraj mrežice (anode), ki ima obliko dveh polkrogel, spojenih po ekvatorju (izvir ionov). V ekvatorialni ravnini je tudi prsta-



Slika 6: Shematski prikaz ionskopspektroskopskega merilnika tlaka⁽²⁶⁾
 Figure 6: Schematic diagram of the ion spectroscopy pressure gauge⁽²⁶⁾

nasta oz. okrogla W katoda. Pod anodo je 180-stopinjski energijski analizator. Gostota elektronov je največja v središču kroglaste mrežice (anode). Energijska porazdelitev ionov je zelo ozka, nastane pa tudi velika razlika med kinetičnimi energijami med plinskimi in ESD ioni, tako kot je prikazano na sliki 7. S primerno napetostjo na odklonskem sistemu (deflektorju) lahko skoraj popolnoma odstranimo vpliv oz. prispevek ESD ionov h kolektorskemu toku.



Slika 7: Diagram odvisnosti kolektorskega toka ionskopspektroskopskega merilnika od napetosti na deflektorju pri različnih jakostih elektronskega toka. Ločevanje plinskih in ESD ionov⁽²⁶⁾

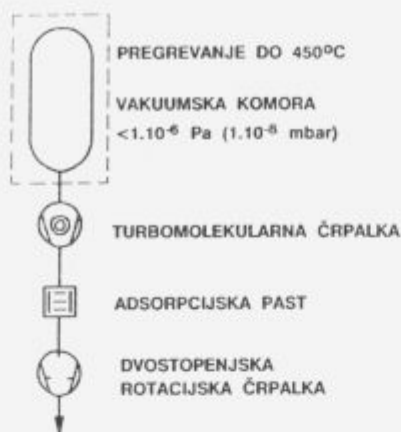
Figure 7: Spectra (deflector characteristic curve) of the ion spectroscopy gauge. Collector current versus deflector bias for various electron currents. The separation of gas and ESD ions⁽²⁶⁾

5.2 Razplinjevanje merilnikov

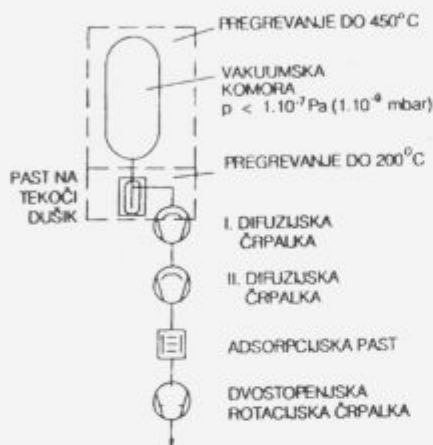
Merilnik z vročo katodo je po eni strani vir odplinjevanja, po drugi pa je ionska črpalka (kemični in toplotni efekti na vroči katodi). Pri vročekatodnih merilnikih je črpalna hitrost majhna. Ko merimo tlake pod 10^{-12} mbar je izplinjevanje bolj pomembno od črpanja. Tudi če nam bi uspelo narediti merilnik brez vpliva rentgenskega žarkovja in ESD ionov, ne moremo meriti resničnega tlaka, če ne rešimo problema odplinjevanja. Le-to je povezano z emisijo elektronov in njihovimi trki z materialom v okolici katode. Če uporabimo za stene merilnika kovine z majhno emisivnostjo in dobro termično prevodnostjo, kot so: Au, Cu (OFHC) ali Al, in še zmanjšamo moč ogrevanja katode, potem je tudi odplinjevanje mnogo manjše.

6. Vakuumski sistemi za UVV in EVV

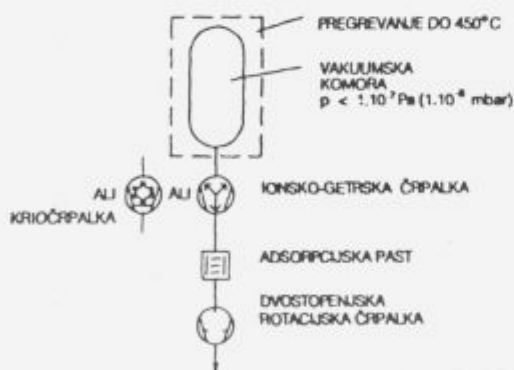
Vsak vakuumski sistem je sestavljen iz naslednjih glavnih elementov: črpalke, komore oz. vakuumske posode, povezovalnih delov (cevi, ventili) ter merilnikov, pri zahtevnejšem vakuumu (UVV, EVV) pa še s sistemom za pregrevanje. Pri gradnji vakuumskih sistemov moramo poznati najmanj dva glavna



Slika 8: Shema UVV sistema z turbomolekularno črpalko
Figure 8: Schematic diagram of UHV system with turbomolecular pump



Slika 9: Shema UVV sistema z dvema difuzijskima črpalkama
Figure 9: Schematic diagram of UHV system with two diffusion pumps



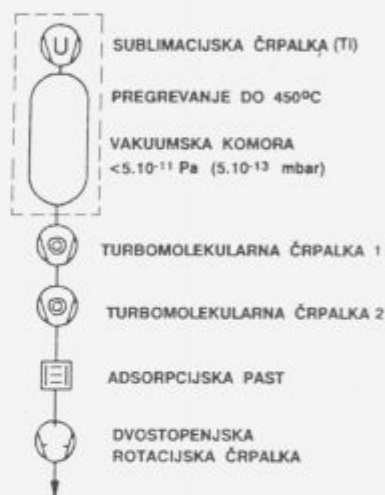
Slika 10: Shema UVV sistema z ionsko-razprševalno oz. krio črpalko
Figure 10: Schematic diagram of UHV system with ion sputtering and cryopump, respectively

parametra: približno prostornino vakuumske posode in zahtevani končni tlak. Na tej osnovi začnemo projektirati oz. izbirati ustrezne vrste in velikosti črpalke, ustrezne materiale za gradnjo komore, ventile, spojne elemente idr. Z nižanjem zahtevanega končnega tlaka se večajo tudi stroški izdelave.

Končni tlak vakuumskega sistema navadno ni enak končnemu tlaku črpalke same, ampak je vedno višji. Črpalke morajo namreč črpati ne samo plinske molekule, ki se gibljejo v posodi, ampak tudi tiste, ki prodrejo iz zunanosti skozi netesna

mesta ali pa pronicajo (permeirajo) skozi stene posode in tudi tiste, ki so adsorbirane na notranjih površinah oz. absorbirane v materialu komore. Ker je danes tehnika odkrivanja vakuumskih netesnosti že močno izpopolnjena in so v rabi materiali z majhno permeacijo, ostaja največja težava učinkovito izplinjevanje (degazacija) sorbiranih plinov in par, kar je mogoče le s pregrevanjem. Za področje UVV imamo na razpolago več vrst črpalke, ki so komercialno dosegljive, medtem ko so za doseganje EVV potrebne posebne, izboljšane črpalke, predvsem zaradi visokega pregrevanja do 450°C, ter posebne merilnike, s katerimi je možno meriti tlake tja do 10^{-14} mbar. Na slikah 8, 9, 10 shematično predstavljamo nekaj kombinacij črpalke, s katerimi lahko dosežemo tlake v UVV področju. Kakorkoli že, prevodnost med črpalkami, če so vezane zaporedno oz. med njimi, in vakuumsko posodo mora biti večja od njihove črpalne hitrosti, da bi tako v celoti izkoristili njihovo kapaciteto. To še posebej velja za sublimacijske in kriogenske črpalke pri nizkih tlakih.

Postopki črpanja in pregrevanja so zelo različni. Navadno ima vsak operater svojo "tehnologijo" črpanja, da doseže želeni



Slika 11: Shema EVV sistema z dvema turbomolekularnima črpalkama in titanovo sublimacijsko črpalko
Figure 11: Schematic diagram of XHV system with two turbomolecular pumps and titanium sublimation pump



Slika 12: Shema EVV sistema z dvema turbomolekularnima črpalkama in tripanelno (80-20-3 K) specialno kriopumpo
Figure 12: Schematic diagram of XHV system with two turbomolecular pumps and three-panel (80-20-3K) special cryopump

ali predpisani končni tlak v predpisanem času. To velja za vse vakuumске sisteme.

Na slikah 11 in 12 sta shematično prikazani samo dve od velikega števila kombinacij različnih črpalk, ki jih uporabljajo za doseganje ekstremnega visokega vakuuma. Seveda pa je pri tem pomembno, da je degazacija materiala komore dosledno manjša od $1 \cdot 10^{-14}$ mbar $l s^{-1} cm^{-3}$, kar lahko dosežemo le s posebej obdelanimi specialnimi nerjavnimi jekli oz. aluminijevimi zlitinami, po dolgem pregrevanju (do 100 ur) in temperaturi $450^\circ C$, pri čemer se prvotna hitrost odplinjevanja zmanjša tudi do 10^4 -krat.

UVV in EVV komore moramo občasno odpirati na zrak, tj. na atmosfero (npr. pri zamenjavi vzorcev). Glavni problem je pri tem ponovna adsorpcija plinov, predvsem pa vodne pare na stene posode. Da bi zmanjšali to adsorpcijo in s tem tudi skrajšali čas pregrevanja pri naslednjem črpanju, je potrebno komoro prezračiti s suhim dušikom ali vsaj suhim zrakom; fizično odprta naj bo čim krajši čas. Veliki sistemi naj imajo izvedeno prepričljivo s suhim zrakom, ki mora pihati iz komore, da prepreči migracijo atmosferske vlage vanjo. Če mora biti odprta več minut ali ur, naj bodo stene pregrevane, da bi se zmanjšala kondenzacija vodnih par. Pri sistemih, ki jih je treba pogosto odpirati, je priporočljivo prigraditi predkomo, ki je povezana s ploščnim ventilom z glavno komoro, ki je stalno pod vakuumom, medtem ko predkomo odpiramo na atmosfero in jo posebej evakuiramo.

7. Sklep

Gradnja UVV in EVV sistemov je izredno zahtevno delo. Graditelji morajo poznati vakuumsko fiziko in tehniko zelo dobro. Z UVV in EVV je povezan napredek v znanosti in tehnologiji. Danes so že dosegljivi in merljivi tlaki pod 10^{-12} mbar, ki so potrebni za ustvarjanje ekstremno čistega prostora in površin. Ta znanja so pogoj za napredek mikroelektronike oz. gradnje elektronskih komponent, ki temeljijo na zlaganju posameznih atomov, pa tudi za vse druge tehnične in fizikalne znanosti.

8. Literatura

- ¹Peter H. Singer: Today's Changing Vacuum Requirements, *Semicond. International*, Sept, 1990, 59-63
- ²Hiroyuki Yamakawa: Development and performance of bakeable cryopumps for extreme high vacuum, *Vacuum*, 44, 1993, 5-7, 675-679
- ³M. Tosa et al.: Extremely high vacuum system for long-distance transports, *Vacuum* 44, 1993, No 5-7, 549-551
- ⁴Barry S. Brownstein and David B. Fraser: Characterization of an ultrahigh vacuum sputtering system, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11(3) Maj/Junij 1993, 694-700
- ⁵G. L. Weisler, R. W. Carlson: Vacuum Physics and Technology, Acad. Press, N.Y. 1979, ISBN 0-12-475914-9 (v. 14)
- ⁶P. W. Palmberg: Ultrahigh vacuum and surface science, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 4, Julij/Avg. 1994, 946-952
- ⁷Sigeru Okamura et al.: Outgassing measurement of finely polished stainless steel, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9(4) Julij/Avg. 1991, 2405-2407
- ⁸G. Congreter et al.: Ultra high vacuum technology applied for the design of warm EBIS or EBIT ion sources. Poročilo LNS/SSAP 94/38, junij 1994, Centre National de la Recherche Scientifique, Francija
- ⁹K. Odaka and S. Ueda: A new activation method for titanium sublimation pumps and its application to extremely high vacuum, *Vacuum* 44, 1993, No. 5-7, 713-715
- ¹⁰Souji Komiya: Recent advances in vacuum technique in Japan, *Vacuum* 43, 1992, 11, 1089-1090
- ¹¹Katsuyuki Tsukui et al.: Extremely high vacuum system for dynamical surface analysis, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (5), Sept/Okt. 1993, 2655-2658
- ¹²M. Miyamoto et al.: Aluminium alloy ultrahigh vacuum system for molecular beam epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (6) Nov./Dec. 1986, 2515-2519
- ¹³Katsuyuki Tsukui et al.: Treatment of wall materials of extremely high vacuum chamber for dynamical surface analysis, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (2), Marec/April 1993, 417-421
- ¹⁴J. F. O'Hanlon: Ultrahigh vacuum in semiconductor industry, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (4) Jul./Avg. 1994, 921-927
- ¹⁵Hajime Ishimaru: Ultimate pressure of the order of 10^{-13} Torr in an aluminium alloy vacuum chamber, *J. Vac. Sci. Technol.*, A7 (3) Maj/Jun. 1989, 2439-2442
- ¹⁶Y. Matsui et al.: Production of extreme high vacuum using a new bakeable-type cryopump with Gifford-McMahon refrigerators, *J. Vac. Sci. Technol.*, A9 (3) Maj/Junij 1991, 2010-2013
- ¹⁷N. Yagi et al.: An all metal extremely high vacuum cryopump, *Vacuum*, 44, 1993, No 5-7, 705-708
- ¹⁸H. Yamakawa et al.: Development of a bakeable cryopump for extreme high vacuum, *Vacuum* 41, 1990, No 7-9, 1837-1839
- ¹⁹T.A. Heppell: UHV pumping equipment and expanding field of UHV activity, *Vacuum* 41, 1990, No. 7-9, 1931-1934
- ²⁰M. Suemitsu et al.: Development of extremely high vacuums with mirror-polished Al-alloy chambers, *Vacuum* 44, 1993, No 5-7, 425-428
- ²¹C. Benvenuti and P. Chiggiato: Obtention of pressure in the 10^{-14} torr range by means of Zr-V-Fe non evaporable getter, *Vacuum* 44, 1993, No 5-7, 511-513
- ²²L. Bagge et al.: The ultra high vacuum system of CRYRING, *Vacuum* 44, 1993, No.5-7, 497-499
- ²³M. Audi, M. de Simon: Ion pumps, *Vacuum* 37, 1987, No. 8, 9, 629-636
- ²⁴R. A. MacGill et al.: Plasma treated screws for ultrahigh vacuum applications, *J. Vac. Sci. Technol.*, A12(2), Mar./April 1994, 601-602
- ²⁵Y. Matsui et al.: Refrigerator-cooled bakeable-type cryopump at 3 K for extremely high vacuum, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (2), Mar./April 1993, 422-425
- ²⁶P. A. Redhead: Ultrahigh vacuum pressure measurements: Limiting processes, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (5), Sept./Oct. 1987, 3215-3222
- ²⁷A. Otuka, C. Oshima: Ion deflector of an ionization gauge for extreme high vacuum, *J. Vac. Sci. Technol.*, A11(1), Jan./Feb. 1993, 240-244
- ²⁸P. A. Redhead: UHV and XHV pressure measurement, *Vacuum*, 44, 1993, No. 5-7, 559-564
- ²⁹Fuimo Watanabe: Total pressure measurement down to 10^{-12} Pa without stimulated ion errors, *J. Vac. Sci. Technol.*, A11 (4), Julij/Avg. 1993, 1620-1626
- ³⁰Y. H. Kuo, T. Kanaji: Measurement of UHV and XHV by hot cathode ionization gauge with higher sensitivity, *Vacuum* 44, 1993, No. 5-7, 555-557
- ³¹F. Watanabe: Ion spectroscopy gauge: Total pressure measurements down to 10^{-12} Pa with discrimination against electrostimulated-desorption ions, *J. Vac. Sci. Technol.*, A10 (5), Sept./Okt. 1992, 3333-3339
- ³²W. K. Huber et al.: Total and partial pressure measurement in the low 10^{-12} mbar range, *Vacuum*, 41, 1990, No. 7-9, 2103-2105

Photoelectron Spectroscopy of Clean Surfaces and Ultra Thin Films

Pervan P.¹, Institute of Physics, Zagreb, Croatia

Photoelectron spectroscopies as UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) and XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) are very important experimental techniques for the investigation of the electronic properties of surfaces and thin films. Some basic information on the technique of the photoelectron spectroscopy is given and briefly discussed. In order to illustrate some aspects of adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interaction the photoemission spectroscopy of oxygen adsorbed on vanadium and silicon surface precovered by potassium is discussed. In the case of Ag/V(100) a formation of the silver 2D electron band is described. It is also shown how the thermal treatment of the ultrathin silver films on the Pd surface induces interdiffusion of Ag and Pd (alloying) and appearance of the Pd virtual bound state (VBS).

Key words: surface, ultrathin films, photoelectron spectroscopy.

1. Introduction

Photoelectron spectroscopy has been for more than three decades one of the most powerful experimental techniques in the analysis of electronic structure of surfaces, films and adsorbates. At the same time, structural and electronic properties of ultra thin metallic films has been a long standing problem of surface science. However, the extensive research of the properties of clean and well-defined surfaces last two decades produced enough information as a solid basis for the better understanding of both, electronic¹ and structural², properties of metallic films grown on these surfaces. In addition, improved experimental methods (e.g., scanning tunneling microscope - STM, offering a real space atomic resolution) give an additional and strong support to the efforts of complete understanding of sometimes very complex growth modes of the ultra thin films which, in turn, gives one an opportunity to investigate a fascinating physical phenomena as: electronic and magnetic properties of quasi two dimensional systems, different types of quantum wells, giant magnetoresistance etc. In spite of growing number of new techniques employed in the process of experimental investigation of these systems photoelectron spectroscopy is still very important and in some cases experimental technique without an alternative. A wider access to synchrotron radiation sources, spin polarised photoemission, high resolution analysers, etc. give nowadays an opportunity to experimentalist to make a significant progress in the understanding of the electronic properties of these quasi two-dimensional systems.

The idea of this paper is to give a basic information on the photoelectron spectroscopy (ultraviolet photoelectron spectroscopy - UPS and X-ray photoelectron spectroscopy - XPS) as a method for the investigation of ultra thin films deposited on a solid, well defined, surface. In order to illustrate some aspects of adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions which can be deduced from the photoemission spectra a selected systems as: oxygen on vanadium surface and oxygen on silicon surface precovered with different amounts of potassium are exam-

ined. As an example of photoemission study of ultrathin films on metal surfaces a silver adsorption on V(100) and Pd(110) surfaces is presented.

2. Photoelectron spectroscopy

The photoelectron spectroscopy is a spectroscopy of electrons which have been emitted from a crystal, liquid or a gas during the photoemission process (see Fig.1). Due to the different technical restrictions the photon source which might be used in a laboratory are discharge lamps producing a light in the ultraviolet part of the spectrum (a discharge in different noble gases results in the emission of the light of different photon energy - e.g., the most commonly used discharge of He produces resonant lines at 21.2 - HeI, and 40.8eV - HeII) and X-ray guns (high energy electron bombardment of Al or Mg anode produces soft X-ray light of 1486.6eV and 1253.6eV respectively). The synchrotron radiation sources, on the other hand, emit a highly collimated and polarised photon radiation of very high intensity in a wide spectral region. Ultraviolet light from the discharge lamps can be used only for the spectroscopy of the valence bands while with the X-ray light both, valence band and core level electrons are accessible but it is almost exclusively used for the investigation of core level electrons. Fig. 1b gives a schematic description of the photoemission spectroscopy of a solid. Electrons emitted from a crystal by the incident light have a different kinetic energy depending on how strongly they are bound in the solid. A measurement of the intensity (electron current) for the different kinetic energies of emitted electrons gives a photoelectron spectrum (upper part of the panel in Fig. 1b) which is related to the density of electronic states of the valence band (VB) or core levels (CL). (There are large number of books and review papers dealing with different aspects of photoemission spectroscopy of surfaces, films and adsorbates and few of them are listed in Ref. 3). A typical ultraviolet photoelectron (UP) spectrum of a metal is characterised by the sharp cut-off at the high kinetic energy side corresponding to the position of the Fermi level (no electron with higher kinetic energy can be emitted as no electrons exist above the Fermi level).

¹ dr. Petar PERVAN
Institute of Physics
POB 304, 41001 Zagreb, Croatia

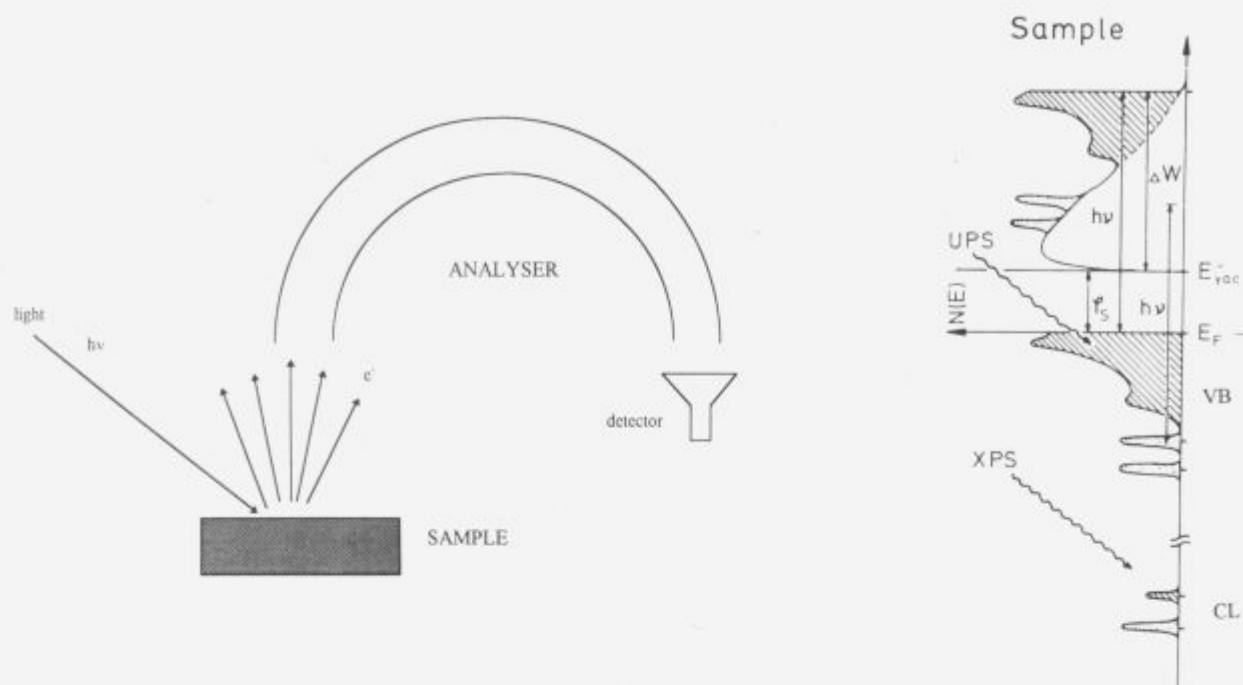
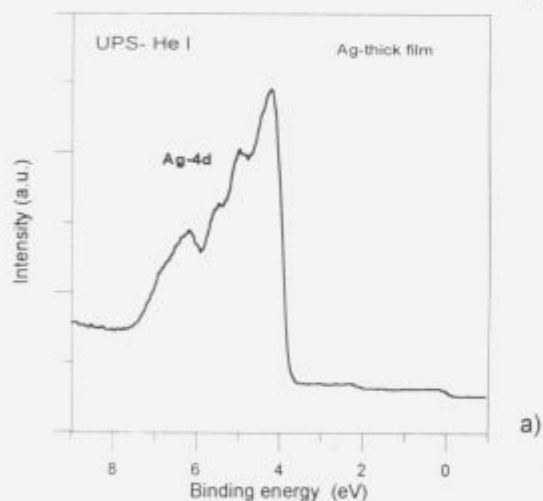
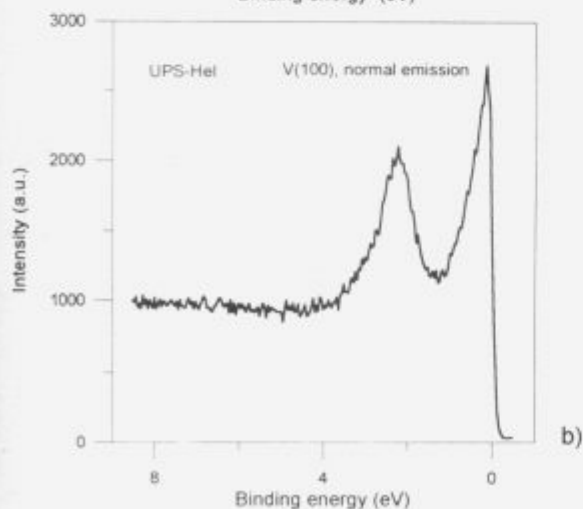


Figure 1a: Schematic diagram of a photoelectron spectroscopy process. A light induces emission of electrons from the crystal. The analyser measure the current (intensity) of the photoelectrons with regard to their kinetic energy

Figure 1b: Schematic energy diagram of the photoelectron spectroscopy process. VB denotes the valence band CL core levels of a metal. From the diagram can be seen that $e\phi = h\nu - w$ where $e\phi$ is the work function of the surface, $h\nu$ photon energy of the incident light and w the width of the spectrum



a)



b)

Case studies

Fig. 2a,b shows the UP spectra of a silver film (an example of noble metal valence band spectrum) and a vanadium (100) surface (an example of transition metal valence band spectrum). Both spectra show sharp intensity decrease at the Fermi level ($E_F=0$). However, the silver UP spectrum has a rather small intensity at, and a few electron volts below, the Fermi level due to the fact that the electrons which contribute to the intensity in this energy range originate from the *s-p* band which has a small density of states. On the other hand, the high intensity at the Fermi level of the vanadium valence band spectrum is a consequence of the fact that in the case of transition metals the Fermi level crosses some of the *d*-bands (high density of states). This clearly illustrate how an UP spectrum reflects the electronic structure of the analysed solid. However, a correlation between the spectrum and the density of states of a particular crystal is far from being trivial.

In order to illustrate some, possible effects of an atom deposited on the clean metal surface a UP-spectrum of oxygen adsorbed on V(100) surface and potassium precovered silicon (100) surface have been shown and briefly discussed (a comprehensive discussion of these experimental results can be found in Ref.4,5,6).

Fig. 3 shows the UP-spectra of the clean and oxygen covered V(100) surface. A quick comparison of the displayed spectra show several differences which can be related to the interaction of the vanadium surface and adsorbed oxygen: the appearance of the oxygen 2p level derived peak at around 7eV,

Figure 2a: Ultraviolet photoemission spectrum ($h\nu=21.2\text{eV}$) of the thick silver film

Figure 2b: Ultraviolet photoemission spectrum ($h\nu=21.2\text{eV}$) of the V(100) surface. $E_F=0$ corresponds to the electron energy at the Fermi level. All energies are referenced with respect to the Fermi level

the intensity reduction of the vanadium valence band peak at 2eV and the increase of the total width of the spectrum indicating oxygen induced work function decrease. The energy position of the O-2p derived peak can be related to the chemical interaction of the adsorbed oxygen atom with the vanadium surface (this aspect will be illustrated more clearly in the following). The decrease of the vanadium valence band derived intensity at 2eV and no intensity change at the Fermi level illustrate how the different valence bands of the metal surface are involved in the interaction with adsorbed oxygen. Finally, the decrease of the work function (w.f) upon the oxygen adsorption (instead of expected w.f. increase typical for the oxygen adsorbed on metal surfaces) suggests that the oxygen atoms are incorporated below the vanadium surface.

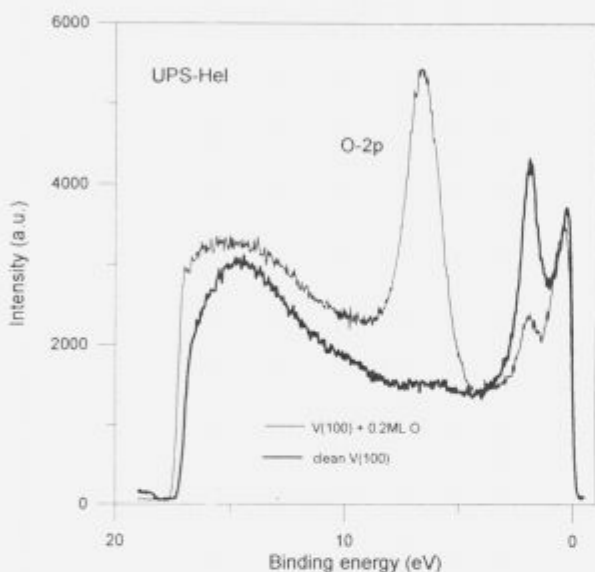


Figure 3: UP spectra of clean V(100) surface and the V(100) surface covered by 0.2ML of oxygen. The increase of the width of the spectrum upon the oxygen adsorption corresponds to the work function decrease (see text for Fig.1b)

As it has been pointed out above, the position of the peak corresponding to the emission from an adsorbate state or a band can, in some cases, be related to the chemical interaction (e.g. charge transfer) between the adatom and the surface. Fig. 4 shows the spectra of the 2p level of oxygen adsorbed on the silicon surface precovered by the different amounts of potassium. The increase of the potassium concentration on the Si surface continuously alters the semiconducting silicon surface to the metallic and also, highly reactive surface. The photoemission of oxygen adsorbed on the clean Si(100) surface gives the O-2p derived peak at 7eV while when adsorbed on the same surface which has been precovered with small amount of potassium atoms (non metallic layer) the O-2p is located in the energy range 5-5.6eV. Strong reduction of the binding energy of O-2p electron is due to the effective charge acquired by the oxygen atom from the potassium. Even more charge is transferred to the oxygen adsorbed on the metallic potassium layer (corresponds to the potassium coverage $\theta(K)=1$) resulting to further shift of the O-2p peak (III) closer to the Fermi level. This example clearly shows how the electron binding energy of an adsorbed atom can strongly depend on the adatom surface chemical interaction. The same kind of shifts are observed with core level peaks obtained in the X-ray photoelectron spectroscopy and are known as the chemical shifts⁸.

0.6L O₂/Si(100) 2x1 + K

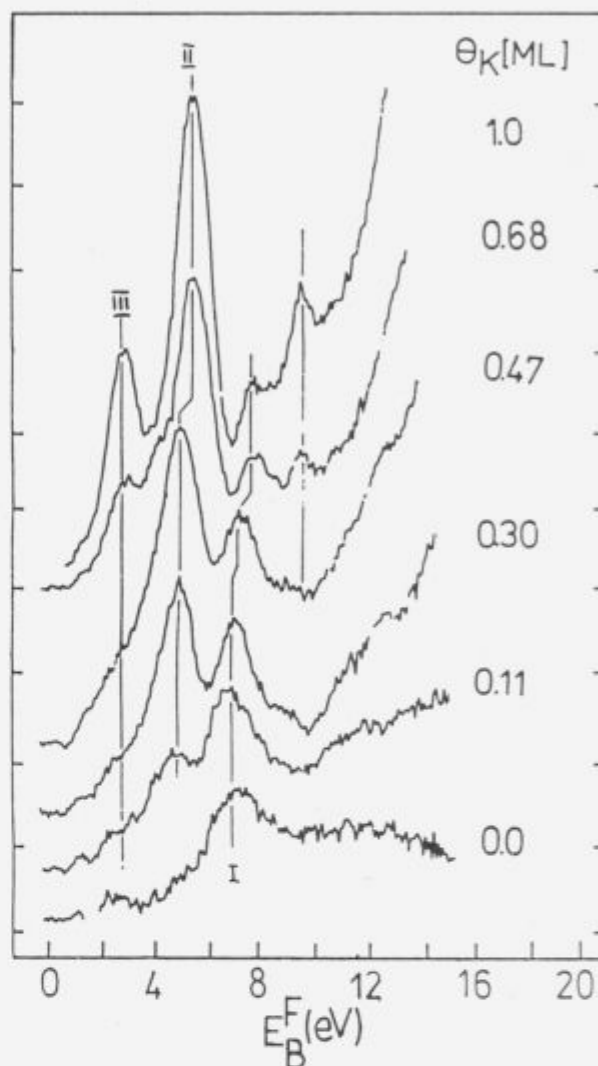


Figure 4: UP spectra of 2p state of oxygen adsorbed on the clean Si(100) surface precovered with different amounts of potassium. The amount of potassium adsorbed on the silicon surface is indicated by fraction of the complete monolayer of potassium. Every surface is exposed to the same dose of oxygen (0.6L, 1L=1s at 10⁻⁹ Torr)

Fig. 5 shows a set of UP-spectra of the clean V(100) surface on which silver was deposited at room temperature in steps of about 0.1ML per exposure. An intensity increase corresponding to the emission from Ag-4d levels appears in the energy range between 4.5 and 6eV. The increase of the silver coverage is followed by continues increase of the Ag-4d derived intensity with no change in energy position or splitting of the 4d peaks suggesting that the silver atoms (up to 0.5ML) are dispersed and that the Ag-Ag interaction is negligible. (In fact, a systematic study of Ag/V(100) system showed that there is no significant Ag-Ag interaction up to the completion of the first silver monolayer⁹). In addition, silver adsorption virtually does not affect vanadium valence band. This is to expect as the vanadium and silver d bands are well separated in energy and, as no significant charge redistribution is expected¹⁰. In order to prove our assumption that the silver deposited on the vanadium surface is dispersed (on some surface silver tend to form 2D islands already at very small coverages) we have performed angular

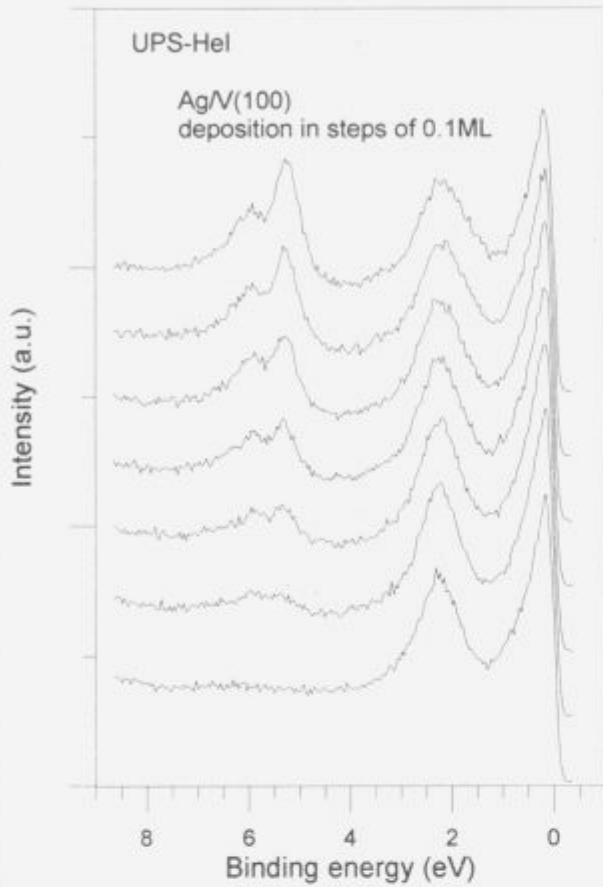


Figure 5: UP spectra of the V(100) surface covered with different amount of silver. Silver was deposited on the vanadium surface in steps of around 0.1ML per exposure

resolved measurements of the V(100) surface covered by around 0.5ML of silver at RT. Angular resolved photoemission spectroscopy enables one to measure the valence-bands dispersion, i.e. to plot the electron energy with regard the electron momentum (or wave vector). Changing the angle between the crystal surface and the electron emission angle (polar angle) one can select different electron momentum. The change of the peak position upon the change of the polar angle is a clear sign of the electron band dispersion and delocalised character of an electronic state which can occur only when the band is formed i.e. in the case of a significant atom-atom interaction. Electrons on isolated atoms are localised and the energy of their electron states does not depend on the polar angle. One can clearly see from **Fig. 6** that the energy position of the Ag-4d peaks does not change with the variation of the polar angle while the vanadium band shows very same dispersion as the valence band of the clean V(100) surface¹¹. Therefore, we can indeed conclude that the silver 4d electrons are localised. This, in turn, shows not only that there is no significant Ag-Ag interaction but also that the interaction of Ag and vanadium surface does not change the localised nature of Ag-4d electrons. As the silver coverage is increased there is a significant qualitative change of the Ag-4d spectra (see **Fig. 7**). A systematic investigation of the silver growth on the V(100) surface has shown⁹ that the completion of the second silver layer should correspond with a significant Ag-Ag interaction and formation of the quasi 2D silver film which should show certain delocalisation of the Ag-4d states i.e. dis-

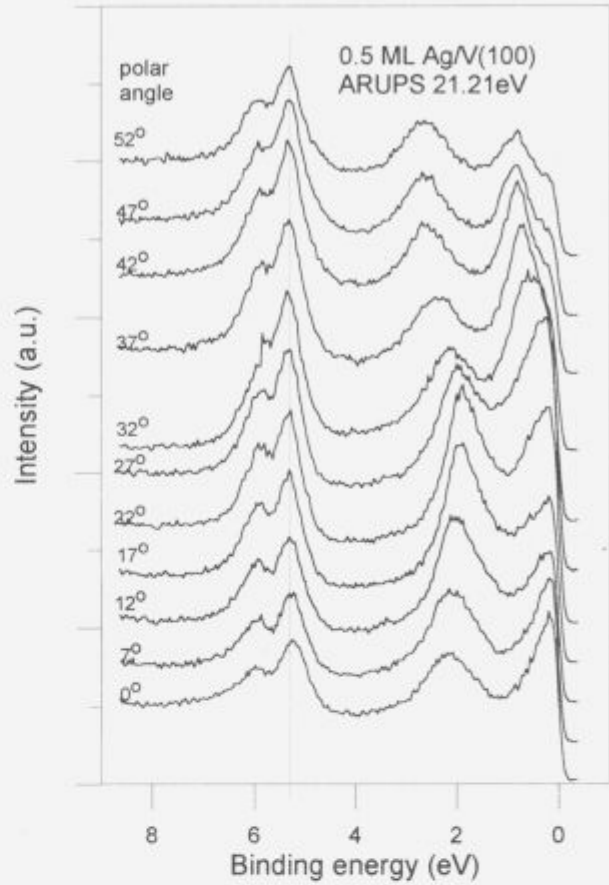


Figure 6: Angular resolved photoemission spectra of the V(100) surface covered by 0.5ML of silver at room temperature. While the vanadium valence band clearly shows dispersion with the polar angle there is no change of the position of the Ag-4d peaks suggesting a localised character of the Ag-4d state

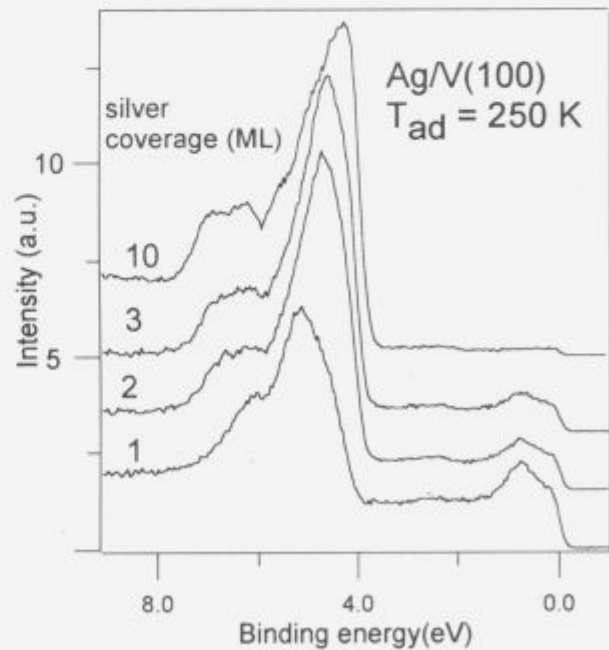


Figure 7: UP spectra of the clean V(100) surface covered with 1, 2, 3 and 10 ML of silver at room temperature

persion of the Ag-4d peaks upon the change of the polar angle. Indeed, as can be seen from Fig. 8, there is a significant dependence of the Ag-4d features on the polar angle strongly suggesting that the silver band has been formed. However, this is not yet a fully developed Ag-4d band of 3D fcc (see Fig. 2a) but a band of the 2D tetragonal, "bcc"(!!) silver crystal¹².

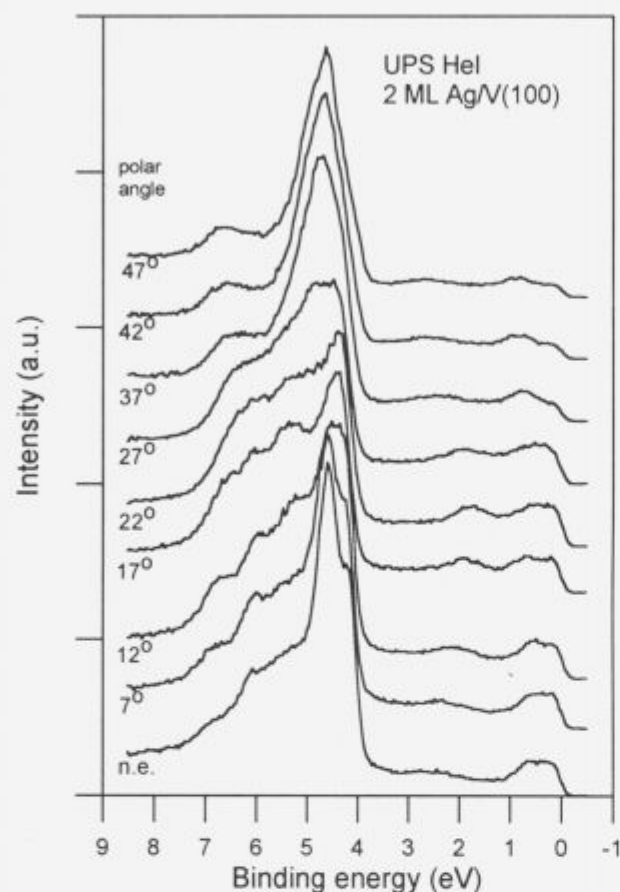


Figure 8: Angular resolved photoemission spectra of 2ML of silver deposited on the V(100) surface at RT

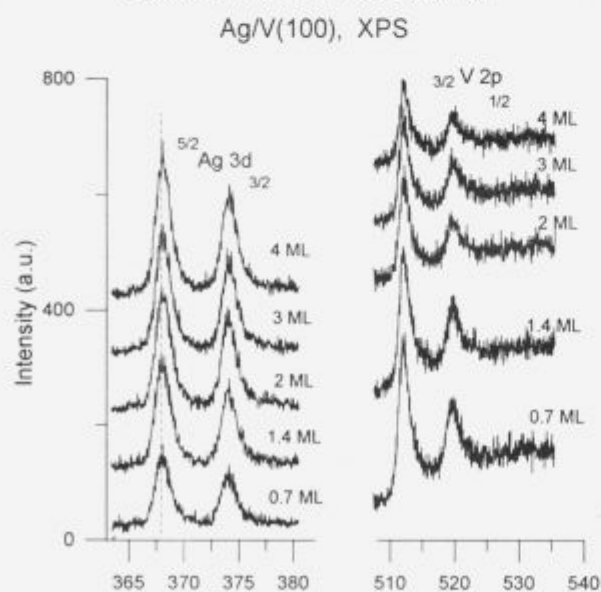


Figure 9: X-ray photoemission spectra of Ag-3d and V-2p levels for the different amounts of silver deposited on the V(100) surface at room temperature

The XPS spectra of V-2p and Ag-3d core levels for different silver coverages at V(100) surface are displayed in Fig. 9. No shifts of both, Ag-3d and V-2p peaks is observed at any silver coverage. Appreciating the fact that the energy position of the core level peaks, in some cases, can be significantly altered by the final state effects⁸ it is believed that no core level shifts is a clear sign of absence of any charge transfer between the Ag adatoms and the vanadium surface.

Silver adsorbed on the vanadium do not mix at their interface at any temperature⁹. In the following, silver deposited on palladium surface is discussed as an example of surface alloying. Fig. 10 shows a set of UP spectra of clean Pd(110) surface covered by different amounts of silver¹³. The bottom spectrum corresponds to a few silver monolayers deposited at RT¹³. Contrast to the silver deposition on the V(100) surface already a small amount of silver on the Pd(100) surface affects the Pd valence band in particular the states at the Fermi level. That the interaction of silver with vanadium and palladium surface is different can also be deduced from the energy position of the Ag-4d peaks in the limit of small silver coverages. The 4d peak at the low binding energy side of Ag deposited at V(100) surface is found at 5.5eV while the same 4d peak for silver adsorbed on the Pd(110) surface is by 1eV closer to the Fermi

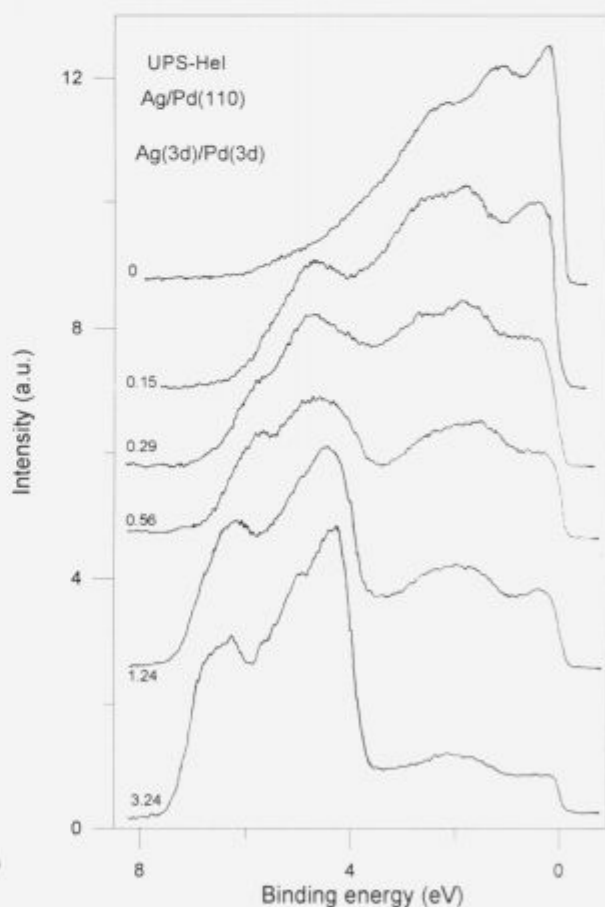


Figure 10: UP spectra of Pd(100) surface covered with different amounts of silver deposited on room temperature. The secondary electron intensity was subtracted

level - 4.5eV. Annealing of the Pd(100) surface covered with several silver monolayers shows interesting changes in the UP-spectrum in the energy range of Pd valence band (0-4eV).

Fig. 11a shows the UPS spectra of the Ag/Pd surface annealed for one minute at different temperatures. The most important feature is a well shaped peak at 2eV which appeared after one minute annealing at 520K. It has been shown that this peak corresponds to the emission from the Pd virtual bound state -VBS derived from the hybridisation of the Pd-4d level and the silver sp band (A formation of the VBS in the dilute Pd-Ag alloys is well established phenomenon¹⁴ and has been already reported for the dilute Ag-Pd alloys¹⁵). The VBS occurs as a consequence of the interface alloying of the Ag and Pd. Annealing at the 520 K causes a diffusion of small number of Pd atoms into the silver film forming in that way a dilute Pd-Ag alloy. Annealing at 620K increases the concentration of the Pd in the silver film reducing thus the Pd interatomic distance and accordingly increasing the Pd-Pd interaction, which is observed as a broadening of the VBS. A thermal treatment of the Ag/Pd(110) at temperatures above 1000K fully recovers the Pd valence band.

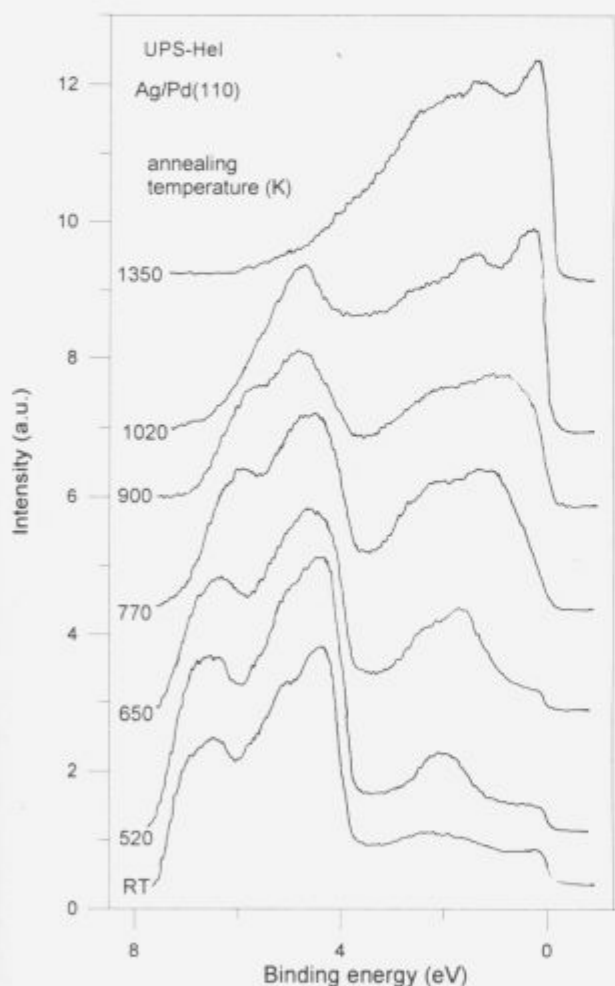


Figure 11a: UPS spectra of Pd(110) surface covered by around 3ML of silver and successively annealed for a 1min at different temperatures: a)300K, b)520K, c)650K, d)770K, e)900K, f)1020 and h)1350K

3. Conclusions

In this paper it has been shown, using some selected examples, how some aspects of adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interaction can be deduced from the photoelectron spectra. Photoemission spectra of oxygen on different surfaces has

been used to illustrate the effects of charge transfer on the energy position of the adsorbate derived peaks as well as the changes in the valence band spectra of the substrate due to the interaction with adsorbed oxygen.

A number of UPS and XPS spectra of silver ultra-thin films deposited on the V(100) and the Pd(110) have been presented and discussed as a examples of the ability to study the electronic properties of these systems using photoelectron spectroscopy.

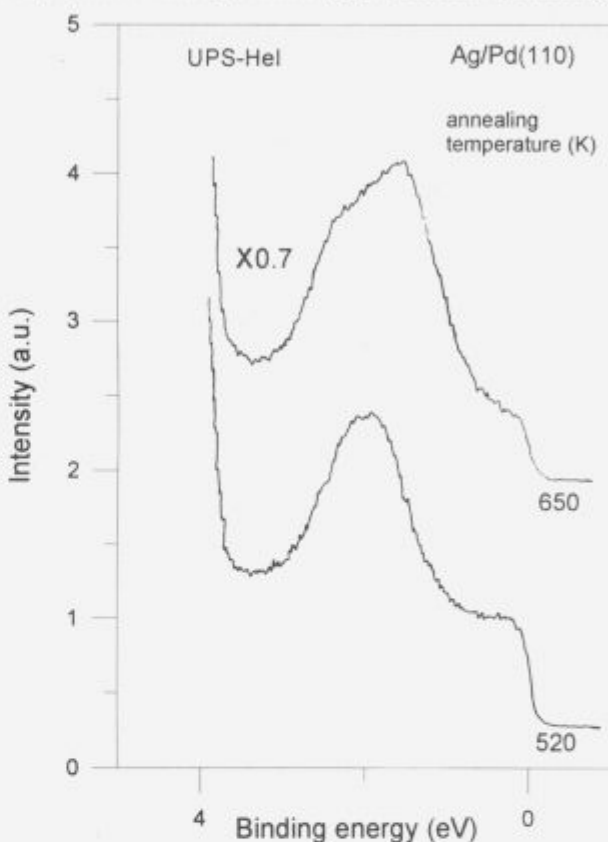


Figure 11b: shows UP spectra b) and c) in the energy range 0 and 4eV

References

- ¹P. A. Dowben, M. Onellion and Y. J. Kime, *Scanning Microsc.*, 2, 1988, 177
- ²R. Allenspach, *Journal of Magn. Magn. Mater.*, 129, 1994, 160 and references therein
- ³E. Bauer and J. H. van der Mewre, *Phys. Rev.*, B 33, 1986, 3657
- ⁴G. Ertl and J. Kupperts: *Low energy electrons and surface chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974
- ⁵D. P. Woodruff and T. A. Delchar: *Modern techniques of surface science*, Chembridge Unniversity Press, 1986
- ⁶M. Cardona nad L. Lay: *Photoemission in Solids I*, Springer-Verlag, 1978
- ⁷T. Valla, P. Pervan and M. Milun, *Surface Sci.*, 307/309, 1994, 843
- ⁸T. Valla, P. Pervan and M. Milun, in preparation
- ⁹G. R. Castro, P. Pervan, E. G. Michel, R. Miranda, K. Wandelt, *Vacuum*, 41, 1990, 787
- ¹⁰E. G. Michel, P. Pervan, G. R. Castro, R. Miranda, K. Wandelt, *Phys. Rev.*, B 45, 1992, 11811
- ¹¹W. F. Egelhoff, *Surface Sci. Rep.*, 6, 1987, 253
- ¹²T. Valla and M. Milun, *Surface Sci.*, 315, 1994, 81
- ¹³This is assumed on the basis of small difference of the atomic electronegativity of V and Ag
- ¹⁴P. Pervan, T. Valla and M. Milun, *Solid State Comm.*, 89, 1994, 917
- ¹⁵T. Valla, P. Pervan and M. Milun, *Vacuum*, in press
- ¹⁶P. Pervan and M. Milun, *Surface Sci.*, 264, 1992, 135
- ¹⁷C. Norris and H. P. Myers, *J. Phys.*, F 1, 2971, 62
- ¹⁸S. Hufner, G. K. Wertheim and J. H. Wernick, *Phys. Rev.*, B 8, 1973, 4511

Interkalacija srebra med naparevanjem na kristale TaS_2 , $NbSe_2$ in NbS_2

Intercalation of Silver during Deposition onto TaS_2 , $NbSe_2$ and NbS_2

Remškar M.¹, A. Prodan, Z. Škraba, IJS Ljubljana
V. Marinković, FNT-Oddelek za montanistiko, Ljubljana

Srebro med naparevanjem na plastne kristale TaS_2 , $NbSe_2$, in NbS_2 interkalira v Van der Waalove reže med plastmi. Interkalirano srebro v teh kristalih povzroči interpolitipne prehode in nastanek superstruktur, ki so odvisne od sestave. Poleg tega vgrajeno srebro zniža temperature prehodov med fazami valov gostote naboja v kristalih TaS_2 .

Ključne besede: valovi gostote naboja, interkalacija, TaS_2 , $NbSe_2$, NbS_2 , srebro

It is shown that during the vapour deposition silver intercalates into the Van der Waals gaps of TaS_2 , $NbSe_2$, and NbS_2 layered crystals. Intercalated silver forms composition dependent superstructures and causes interpolytypic transformations in these compounds and in addition lowers the transition temperatures among various charge density wave phases of TaS_2 .

Key words: charge density waves, intercalation, TaS_2 , $NbSe_2$, NbS_2 , silver

1. Uvod

Plastni kristali dihalogenidov prehodnih kovin so sestavljeni iz sendvičev halkogen - prehodna kovina - halkogen, ki so lahko zloženi na različne načine, tako da je pri teh kristalih pogost politipizem. Halkogeni, ki tvorijo te plastne strukture, so žveplo, selen in telur, prehodne kovine pa so iz IV.B, V.B, VI.B in VIII. grupe periodnega sistema. Medtem, ko so atomi znotraj sendvičev vezani med seboj z močnimi, pretežno kovalentnimi vezmi, so sendviči med seboj povezani z relativno šibkimi Van der Waalsovimi (VdW) vezmi, zato so ti kristali izrazito anizotropni. Ta dvodimenzionalna narava v mnogih primerih povzroči nestabilnost Fermijeve površine, ki se odraža v vzpostavitvi valov gostote naboja (VGN) in modulaciji kristalne rešetke. Druga posledica šibkih vezi med plastmi je možnost interkalacije, t.j. vgrajevanja atomov ali molekul v VdW reže med sendviči. Pri interkalaciji pride do prenosa valenčnih elektronov interkalanta v prevodni pas kristala-gostitelja, tako da šibko VdW interakcijo med sendviči nadomesti znatno močnejša Coulombska interakcija. Pred nedavnim so nekateri avtorji¹ na podlagi rezultatov površinskih spektroskopij pokazali, da lahko poteka interkalacija že med naparevanjem nekaterih kovin na plastne kristale.

¹ dr. fiz. zn. Maja REMŠKAR
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

V tem delu so predstavljeni izsledki elektronske in tunelske mikroskopije ter elektronskega uklona, s katerimi smo dokazali, da srebro že med naparevanjem pri sobni temperaturi interkalira v kristale TaS_2 in $NbSe_2$, ter pri 420 K tudi v NbS_2 .

V politipu 1T- TaS_2 z oktaedrsko koordinacijo tantalovih atomov se v različnih temperaturnih intervalih pojavijo kar štiri različne faze valov gostote naboja², ki se med seboj razlikujejo predvsem po stopnji komenzurabilnosti z osnovno strukturo TaS_2 . Pri sobni temperaturi je v kristalu skoraj komenzurabilna faza VGN, za katero je značilna superstruktura $\sqrt{13}a$, ki je za $\pm 13.9^\circ$ (α oz. β domena) zasukana glede na osnovno mrežo TaS_2 .

Kristali $NbSe_2$ imajo trigonalno prizmatično koordinacijo niobijevih atomov. Valovi gostote naboja se pojavijo šele pod 35 K, tako da pri sobni temperaturi lahko opazujemo kristal visoko nad kritično temperaturo³.

Tudi kristali NbS_2 imajo trigonalno prizmatično koordinacijo niobijevih atomov, vendar kljub strukturni sorodnosti z $NbSe_2$ v teh kristalih niso našli VGN⁴.

2. Priprava monokristalov in naparevanje srebra

Monokristale TaS_2 , $NbSe_2$ in NbS_2 smo pripravili s kemijskim transportom⁵ v 16-20 cm dolgih kvarčnih ampulah, ki so bile izčrpane na tlak 10^{-5} mbar. V ampulo smo zatalili predhodno sintetiziran dihalogenid in 3 do 5 mg joda. V dvoconski peč

so pri temperaturnem gradientu 2°/cm na hladnejšem delu ampule (1120 K za TaS₂ in NbSe₂, ter 1070 K za NbS₂) zrastle do 0,5 cm³ veliki in do nekaj desetink mm debeli ploski kristali.

Srebro smo naparili pri tlaku 10⁻⁵ mbar iz uporovno segrelih molibdenovih čolničkov na sveže razkolne ploskve kristalov pri 300, 420, 470, 520 in 570 K. Nominalne debeline plasti, izmerjene s kremenovo tehtnico, so bile 0,5, 2 in 5 nm.

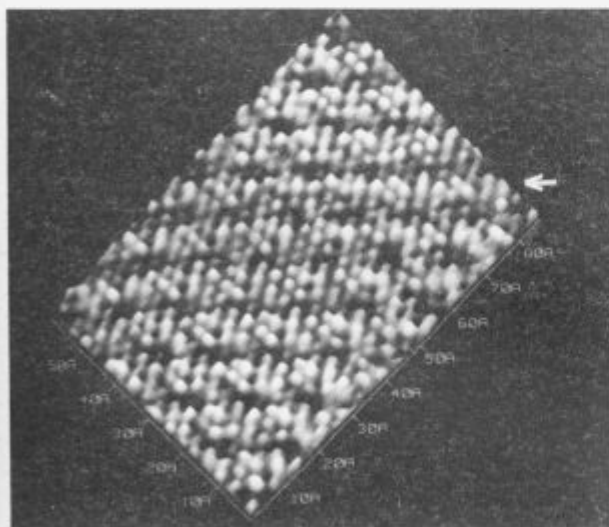
3. Strukturne spremembe, ki jih je povzročilo interkalirano srebro

Interkalacija srebra povzroči dva pomembna efekta:

- lokalne spremembe politipa kristala
- znižanje temperature prehodov med različnimi fazami valov gostote naboja.

Srebro, interkalirano v TaS₂, povzroči v vsakem drugem sendviču spremembo oktaedrske koordinacije v trigonalno prizmatično, tako da se lokalno ob zadostni koncentraciji interkaliranega srebra pojavijo področja s strukturo politipa 4Hb, pri kateri se sendviči s trigonalno prizmatično koordinacijo izmenjujejo s tistimi z oktaedrsko. Prenos naboja z atomov srebra v delno zasedene orbitale atomov tantala povzroči Coulombski odboj med vedno večjim številom zasedenih orbital. V začetni strukturi, pri kateri so atomi tantala drug nad drugim vzdolž kristalografske osi c, pride do strižnih pomikov sendvičev vzdolž smeri [10 $\bar{1}$ 0] za $a/\sqrt{3}$, kar povzroči nastanek politipa 6R.

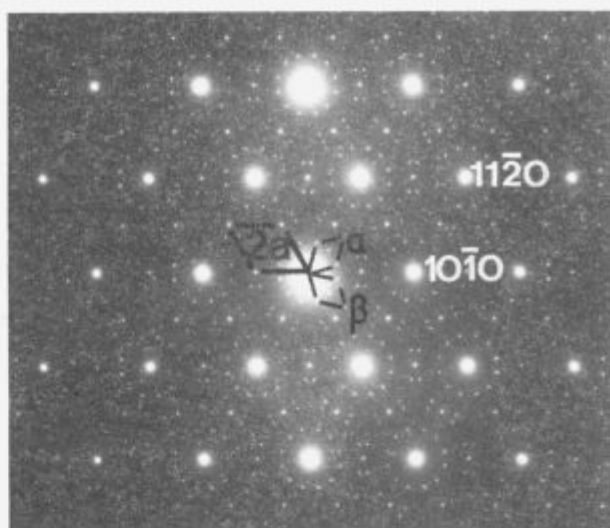
Oba nastala politipa se razlikujeta v zlogu sendvičev, tako ju zgolj na podlagi tunelske slike površine (0001) (slika 1a) ni mogoče razlikovati. Interkalirano srebro se v VdW režah ureja in povzroča superstrukture $\sqrt{3}a$ ali $2a$, ki pa enolično določajo nastali politip. Superstruktura $\sqrt{3}a$ je posledica ureditve srebra v oktaedrskih intersticijah VdW rež tipa NbS₂, ki so prisotne v obeh politipih, medtem ko superstruktura $2a$ dokazuje ureditev srebra v tetraedrskih intersticijah VdW rež tipa MoS₂, ki so značilne le za politip 6R. Na sliki 1b je superstruktura $2a$ v politipu 6R-TaS₂, ki jo je povzročilo urejanje srebra po ohladitvi kristala pod 90 K.



a)

Slika 1a: Tunelska slika valov gostote naboja v 4Hb oz. 6R-TaS₂. S puščico je označena meja med dvema domenama, ki sta med seboj premaknjeni za a vzdolž smeri [11 $\bar{2}$ 0]

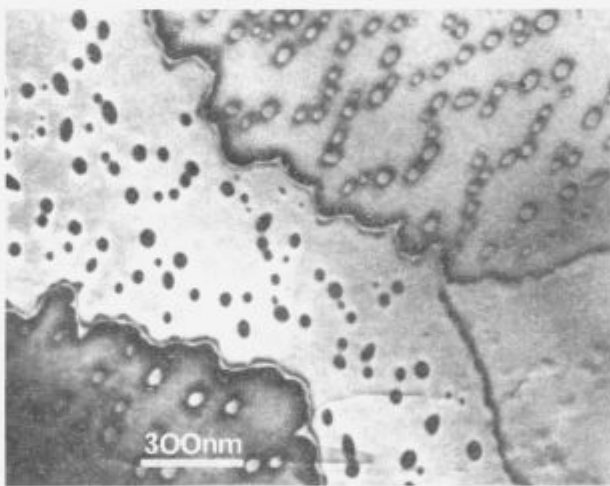
Figure 1a: A scanning tunneling micrograph of charge density waves in 4Hb or 6R-TaS₂. The arrow shows a wall between two domains displaced by a along the [11 $\bar{2}$ 0] direction



b)

Slika 1b: Superponirani uklonski slikli domen α in β s superstrukuro $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$, značilno za 4Hb oz. 6R-TaS₂, in superstruktura $2a$, ki jo povzroči urejanje interkaliranega srebra le v VdW režah politipa 6R

Figure 1b: Superimposed diffraction patterns of α and β domains characterized by the $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ superstructure of 4Hb or 6R-TaS₂, and the $2a$ superstructure caused by the ordered intercalated silver in the VdW gaps of the 6R polytype



Slika 2: Parcialne dislokacije in dislokacijske zanke s komponento Burgersovega vektorja vdolž smeri [10 $\bar{1}$ 0] v kristalih NbS₂ po napajanju srebra pri 420 K

Figure 2: Partial dislocations and dislocation loops with a component of the Burger's vector along [10 $\bar{1}$ 0] direction in NbS₂ crystals after silver deposition at 420 K

Druga pomembna posledica interkalacije je znižanje temperatur prehodov med različnimi fazami VGN, ki pri sobni temperaturi stabilizira visokotemperaturno inkonzistentno fazo. V neinterkaliranem kristalu se ta faza pojavi šele nad 350 K.

V kristalih NbSe₂ in NbS₂ interkalirano srebro povzroči lokalne spremembe zloga sendvičev. V elektronsko mikroskopski sliki so vidne parcialne dislokacije in dislokacijske zanke s komponento Burgersovega vektorja [10 $\bar{1}$ 0] (slika 2). Te transformacijske dislokacije predstavljajo mejo med področji z različno koncentracijo srebra in zato z različnim lokalnim zlogom.

Z urejanjem interkaliranega srebra se v netransformiranih področjih kristala pojavi superstruktura $\sqrt{3}a$, medtem ko je superstruktura $2a$ posledica urejanja srebra v že transformiranem delu kristala.

4. Zaključek

Srebro interkalira v VdW reže plastnih kristalov TaS₂, NbSe₂ in NbS₂ že med naprevanjem. S površinsko migracijo doseže najbližje razkolne stopnice na naperjeni površini kristala in se vrine v reže pri dnu teh stopnic. V pravokotni smeri difundira vzdolž vijačnih dislokacij, ki se končajo na naperjeni površini kristala. V VdW režah med plastmi se ureja ter povzroča nastanek superstruktur. Prenos naboja z atomov srebra v zadnji delno zasedeni energijski pas prehodne kovine povzroči lokalne spremembe politipa kristala-gostitelja in znižanje temperatur prehodov med fazami valov gostote naboja v TaS₂.

5. Literatura

- ¹ M. Bronold, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, Alkali metal intercalation into SnS₂, *Appl. Phys.*, A52, 1991, 171
- ² R. E. Thomson, U. Walter, E. Ganz, J. Clarke, A. Zettl, P. Rauch and F. J. DiSalvo, Local charge-density-wave structure in T-TaS₂ determined by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B*, 38, 1988, 10734
- ³ R. V. Coleman, B. Giambattista, P. K. Hansma, A. Johnson, W. W. McNairy and C. G. Slough, Scanning tunnelling microscopy of charge-density waves in transition metal chalcogenides, *Adv. Phys.*, 37, 1988, 559
- ⁴ R. Nitsche, The transport of single crystals of binary and ternary chalcogenides by chemical transport reactions, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1960, 163
- ⁵ G. A. Scholz, R. F. Frindt, and A. E. Curzon, Electron diffraction investigation of Ag_xTaS₂ system, *Phys. stat. sol.(a)*, 71, 1982, 531; *Phys. stat. sol.(a)*, 72, 1982, 375

Študij reakcij v večplastnih strukturah

A Study of Interfacial Reactions in Multilayer Structures

Panjan P¹, A. Cvelbar, B. Navinšek, P. Pelicon, M. Budnar, B. Zorko, M. Remškar, G. Dražič, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

A. Zalar, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana

V prispevku so predstavljeni rezultati meritev na večplastnih strukturah Ni/Si, Ti/Si, Mo/Si in Ni/Cr/Si, ki smo jih pripravili z naprševanjem. Za podlage smo uporabili silicijeve rezine (100) in visoko polirano keramiko. Vzorce smo segrevali v cevni peči, v inertni atmosferi od sobne temperature do 750°C. Kinetiko rasti posameznih faz na mejah tankih plasti smo med samim segrevanjem zasledovali (in situ) z merjenjem električne upornosti, po segrevanju na izbrano temperaturo, pa smo vzorce analizirali z Augerjevo elektronsko spektroskopijo (AES), rentgenskim uklonom (XRD), Rutherfordovo spektroskopijo povratno sipanih ionov (RBS) in presevno elektronsko mikroskopijo (XTEM).

Ključne besede: večplastne strukture, reakcije na mejah, kovinski silicidi

The results of the investigation of Ni/Si, Ti/Si, Ni/Al, Mo/Si and Cr/Si, prepared by sputter deposition, were presented. Silicon wafer (100) and polished ceramics ($R_a=25\text{nm}$) were used as substrates. The samples were heated up in a tube furnace with an argon gas flow up to the temperature of 750°C. By means of X-ray diffraction (XRD), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), Auger electron spectroscopy (AES), cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM) and in-situ electrical resistivity, the kinetics of phases formation were determined.

Key words: multilayer structures, interfacial reactions, metal silicides

1. Uvod

Večplastne strukture predstavljajo novo in danes le delno izkoriščeno področje v fiziki trdne snovi. To so periodične ali aperiodične strukture tankih plasti dveh ali več različnih snovi. Debeline posameznih plasti so lahko od nekaj atomskih plasti do nekaj mikrometrov. Če so debeline plasti v nanometerskem področju, govorimo o superstrukturah. Pojem superstrukture je izposojen iz metalurgije urejenih zlitin¹. Znano je, da se zlitine, kot npr. AuCu, pod kritično temperaturo uredijo tako, da so atomi zlata v ogljiščih, bakrovi pa v središčih ploskev ploskovno centrirane kubične (pck) kristalne strukture. V rentgenskem uklonskem spektru se poleg uklonskih črt neurejene trde raztopine s pck strukturo pojavijo še uklonske črte superstrukture. Tak sistem lahko simuliramo z večplastno strukturo epitaksijskih tankih plasti, kjer si izmenično sledijo plasti z večjo oz. manjšo gostoto elektronov. Struktura z neko periodično modulacijo elektronske gostote pa nastane tudi, če so plasti, ki jo sestavljajo, polikristalinične ali amorfne. Fizikalne lastnosti takih večplastnih struktur oz. superstruktur so zelo odvisne od interakcij na mejah tankih plasti (npr. prenos naboja, deformacije). Ker so meje med plastmi učinkovita zapora za gibanje dislokacij, je trdota večplastne strukture z ustrežno periodo tudi nekajkrat večja od materialov iz katerih je zgrajena (tako je npr. trdota TiN in VN plasti okrog 2000 HV, trdota superstrukture TiN/VN pa kar do 5000 HV). Zlasti so zanimive

polprevodniške superstrukture, v katerih se lahko pojavijo različni kvantni efekti. Kvantne efekte, npr. resonančno tuneliranje elektronskih valov, lahko opazujemo, če so razdalje, na katerih se spremeni električni potencial, primerljive z de Brogliejevo valovno dolžino elektronov². Intenzivne raziskave na tem področju obetajo izdelavo nove generacije tranzistorjev (tunelski tranzistorji), laserjev in fotodiod. Če je periodičnost take strukture v nm področju in če si izmenično sledita materiala z veliko in majhno gostoto elektronov, potem lahko na njih opazujemo Braggov uklon nevtronov, rentgenskih ali UV žarkov. Pojav lahko izkoristimo za izdelavo zrcal, ki odbijajo nevtrone oz. rentgensko in UV svetlobo. V praksi se večplastne strukture uporabljajo tudi za tankoplastne pomnilnike (magnetne, optične in magnetooptične), za metalizacijske strukture v mikroelektronskih vezjih z visoko integracijo (VLSI, ULSI), antirefleksne prevleke v optiki itd. S teoretičnega vidika pa so zanimive kot modelne strukture za študij visokotemperaturne superprevodnosti, za študij lastnosti tankoplastnih mej, za pripravo metastabilnih faz, za študij elektronskih transportnih procesov, difuzije, prehodov iz 3D-sistemov v 2D-sisteme itd.

V praktični uporabi so večplastne strukture izpostavljene velikim temperaturnim in mehanskim obremenitvam (npr. večplastne trde prevleke), radiacijskim obremenitvam (npr. velike intenzitete laserske ali sinhrotronske svetlobe) in tokovnim obremenitvam (npr. metalizacijske strukture v mikroelektronskih vezjih). Zaradi različnih interakcij (difuzije, elektromigracije, migracije pod vplivom notranjih napetosti, radiacijskih poškodb itd.) pride zato do degradacije njihovih lastnosti³. Zaradi neravnotežne narave tehnoloških postopkov priprave

¹ Peter Panjan, dipl. inž. fiz., Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 61111 Ljubljana

imajo tanke plasti v večplastnih strukturah tudi veliko različnih strukturnih defektov. Zato poskuša tak sistem doseči ravnotežno stanje s transportom snovi in kemijskimi reakcijami med diskretnimi plastmi oz. fazami. Ker so razdalje med plastmi majhne, gostota strukturnih defektov (tj. dislokacij, točkastih defektov) velika in velikost kristalnih zrn majhna (velika gostota mej), je v takih sistemih interdifuzija pod vplivom prej omenjenih okoliščin (tj. povišane temperature, električne napetosti, velike gostote električnega toka, električnih in temperaturnih gradientov) zelo močna. Transport snovi povzroči vrsto nezaželenih mikrostrukturnih sprememb, kot so reakcijski produkti na mejah tankih plasti, poroznost, mehanske napetosti. Vse to lahko vodi v razpad strukture. S stališča uporabe večplastnih struktur je zato osnovna zahteva strukturna in temperaturna stabilnost le-teh. Za izboljšanje stabilnosti takih struktur pa je zelo pomembno razumevanje difuzijskih procesov, ki lahko potekajo v takih sistemih med njihovo izdelavo in delovanjem.

2. Priprava večplastnih struktur

Večplastne strukture moramo pripraviti z vakuumskimi postopki nanašanja (PVD), tj. z naprševanjem ali naparevanjem, ali z epitaksijsko rasto z molekularnim curkom (MBE). Postopek nanašanja mora potekati v UVV razmerah, da se čimbolj izognemo vgrajevanju nečistoč v plasti in na meje med njimi. Da zagotovimo ponovljivo debelino plasti, moramo uporabiti merilnik hitrosti nanašanja (npr. kremenovo mikrotehniko), ki lahko preko povratne zanke regulira izvir.

Večplastne strukture, ki smo jih raziskovali v okviru tega dela, smo pripravili v triodnem naprševalniku Sputron (Balzers). Naprava ima vgrajen sistem štirih izmenljivih tarč, kar omogoča pripravo relativno kompliciranih večplastnih struktur. Končni tlak v vakuumski posodi je bil $<10^{-4}$ Pa, delovni tlak argona pa 2×10^{-1} Pa. Med nanašanjem je bila temperatura podlag $<100^\circ\text{C}$. Temperatura podlag je pri pripravi večplastnih struktur pogosto kritičen parameter, saj v nekaterih sistemih (npr. Ni/Si, Al/Si, Ni/Al) pride do reakcije že pri temperaturah pod 200°C . Kovinske plasti, ki jih pripravimo v naprševalniku Sputron imajo fino zmato mikrostrukturo (povprečna velikost zrn je v splošnem <20 nm), plasti silicija pa amorfno.

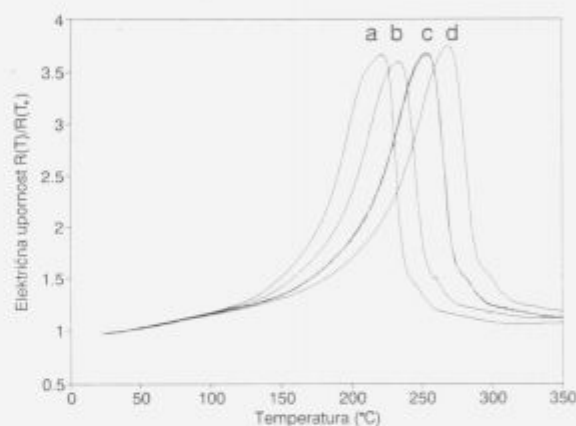
3. Karakterizacija večplastnih struktur

Večplastno strukturo opišemo s strukturnimi in kemijskimi parametri. Strukturni parametri so: kristaliničnost plasti (polikristalna, monokristalna, amorfna), gostota in vrsta defektov, deformacije na mejah, preferenčna orientacija kristalnih zrn, kristalna struktura in stopnja (ne)ujemanja mrežnih parametrov sosednjih plasti. Kemijski parametri pa so perioda in amplituda koncentracije izbranega elementa (tj. koncentracijski profil), odstopanje od deklarirane debeline plasti (perioda strukture ni konstantna) in hrapavost meje (modulacija strukture ni čisto eno dimenzionalna). Za karakterizacijo večplastnih struktur je na voljo veliko analitskih tehnik, ki se medsebojno dopolnjujejo: rentgenski uklon (XRD), presečna elektronska mikroskopija (XTEM), spektroskopija povratno sipanih ionov (RBS), Augerjeva in fotoelektronska profilna analiza (AES, XPS), diferencialna kalorimetrična metoda (DSC), metoda merjenja električne upornosti itd.

4. Rezultati meritev

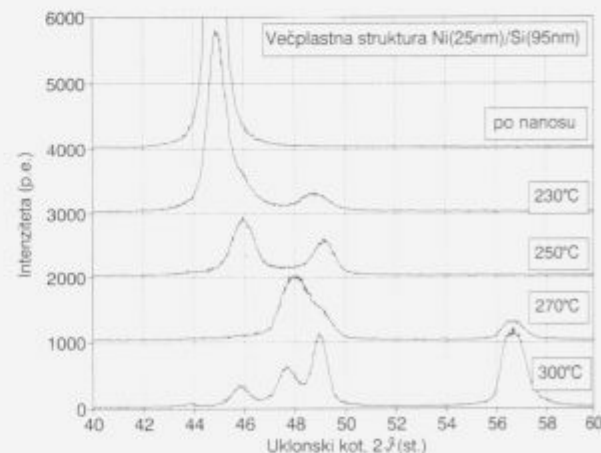
V okviru tega dela smo raziskovali večplastne strukture Ni/Si, Ti/Si, Ni/Al, Mo/Si in Ni/Cr/Si, ki smo jih segrevali v inertni atmosferi s konstantno hitrostjo pregrevanja (od $0,4$ do $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Med segrevanjem smo merili električno upornost

plasti, ki je v večini primerov zelo občutljiva na procese interakcij na mejah plasti (slika 1)^{4,5}. S to metodo lahko zaznamo nastajanje novih faz, ki se pojavijo pri določeni temperaturi in načelno omogoča izračun aktivacijske energije za nastanek posamezne faze. Vzorce za XRD, AES, RBS in XTEM analizo smo pripravili tako, da smo jih s stalno hitrostjo segrevali na določeno temperaturo, nato pa hitro ohladili. Rentgenski uklonski spektri Ni(25nm)/Si(95nm) večplastne strukture, ki smo jo segreli na temperaturo 230, 250, 270 in 300°C (hitrost segrevanja je bila $3^\circ\text{C}/\text{min}$), so prikazani na sliki 2. Iz spektrov lahko identificiramo Ni₃Si fazo, ki se pojavi pri temperaturi 230°C in NiSi fazo, ki začne nastajati pri $T=270^\circ\text{C}$. Na sliki 3 so prikazani RBS spektri Ni(53nm)/Si(90nm) in Ni(53nm)/Si(50nm) struktur po nanosu in po segrevanju na 305 in 400°C (hitrost segrevanja je bila $3^\circ\text{C}/\text{min}$). Iz RBS spektrov prvega vzorca lepo vidimo, kako z naraščajočo temperaturo nikelj difundira proti površini vzorca, silicij iz vrhnje plasti pa v smeri proti podlagi. Nastajanje silicidne plasti potrjujejo tudi Augerjevi profilni diagrami, ki so prikazani na sliki 4. RBS spektri podobne strukture Ni(53nm)/Si(50nm) pa kažejo, da tudi pri temperaturi 400°C ni



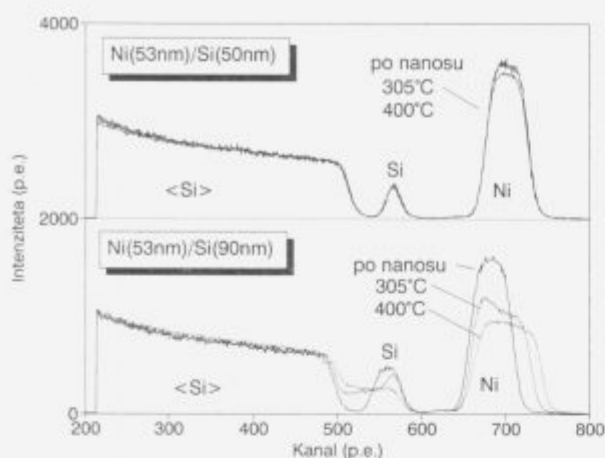
Slika 1: Električna upornost večplastne strukture Ni(25nm)/Si(95nm) v odvisnosti od temperature; hitrosti segrevanja so bile (a) 0,4, (b) 1, (c) 3 in (d) $6^\circ\text{C}/\text{min}$

Figure 1: Electrical resistivity dependence on temperature for Ni(25nm)/Si(95nm) multilayers; heating rates were: (a) 0,4, (b) 1, (c) 3, and (d) $6^\circ\text{C}/\text{min}$



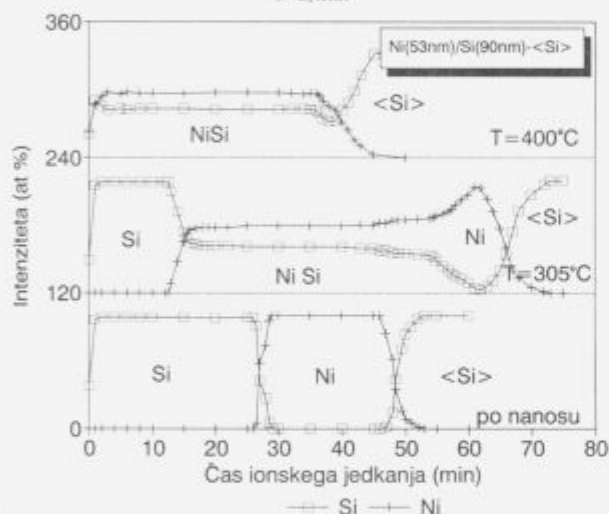
Slika 2: Rentgenski uklonski spektri večplastne strukture Ni(25nm)/Si(95nm), ki smo jo segreli na 230 , 250 , 270 in 300°C ; hitrost segrevanja je bila $3^\circ\text{C}/\text{min}$

Figure 2: X-ray diffraction spectra of Ni(25nm)/Si(95nm) multilayer for as deposited and after heating to 230 , 250 , 270 and 300°C , respectively, at a heating rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$



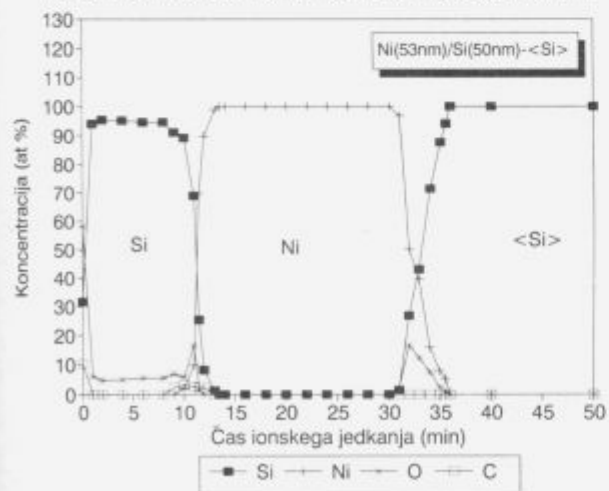
Slika 3: RBS spektri Ni(53nm)/Si(90nm) in Ni(53nm)/Si(50nm) struktur po nanosu in po segrevanju na 305 in 400°C (hitrost segrevanja je bila 3°C/min)

Figure 3: RBS spectra of Ni(53nm)/Si(90nm) and Ni(53nm)/Si(50nm) bilayers before and after heating to 305 and 400°C, at a heating rate of 3°C/min

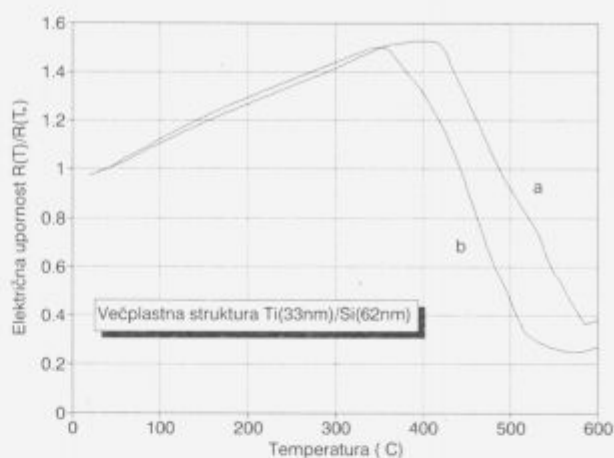


Slika 4: AES globinski profili Ni(53nm)/Si(90nm) strukture po nanosu in po segrevanju na 305 in 400°C (hitrost segrevanja je bila 3°C/min)

Figure 4: AES depth profiles of Ni(53nm)/Si(90nm) bilayer before and after heating to 305 and 400°C, at a heating rate of 3°C/min

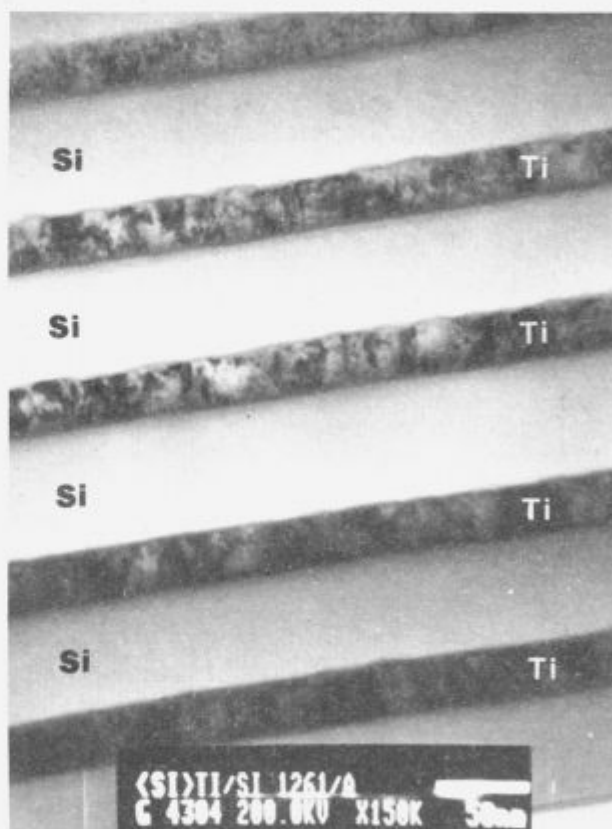


Slika 5: AES globinski profil Ni(53nm)/Si(50nm) strukture po nanosu
Figure 5: AES depth profile of as deposited Ni(53nm)/Si(50nm) bilayer



Slika 6: Električna upornost Ti(33nm)/Si(62nm) strukture, v kateri je bila titanova plast kontaminirana z (a) <3at% in (b) ~20at% dušika; hitrost segrevanja je bila 3°C/min

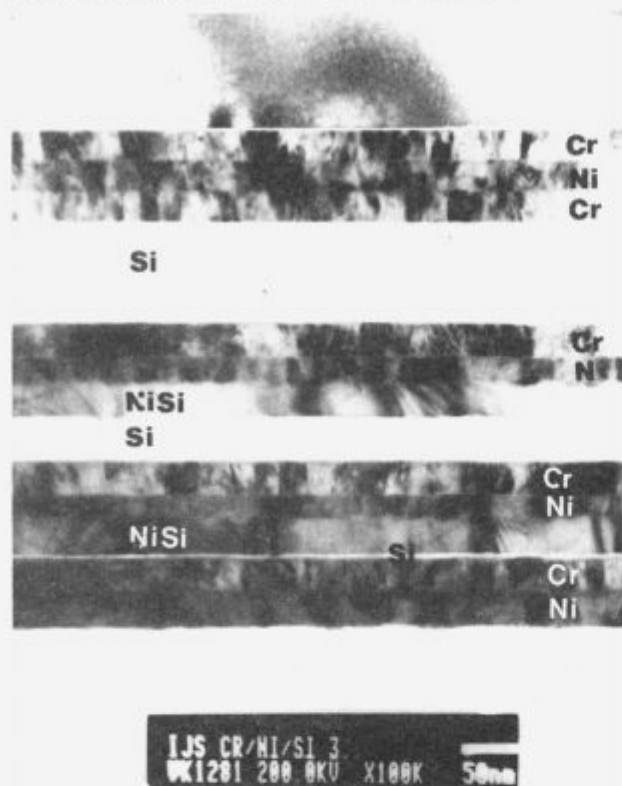
Figure 6: Electrical resistivity dependence on temperature for Ti(33nm)/Si(62nm) multilayer contaminated with: (a) <3at% and (b) 20at% of nitrogen; heating rate was 3°C/min



Slika 7: Elektronsko mikroskopski posnetek prereza večplastne strukture Ti(33nm)/Si(62nm) po nanosu (povečava mikroskopa 150000-krat)

Figure 7: Cross-sectional TEM micrograph of as deposited Ti(33nm)/Si(62nm) multilayer

prišlo do reakcije na mejah. Zakaj do reakcije ni prišlo, smo lahko ugotovili šele iz AES profilnega diagrama nežarjenega vzorca, ki kaže, da je bila silicijeva plast kontaminirana s kisikom, ki ga je bilo okrog 5 at% (slika 5), medtem ko ga je bilo v prejšnji plasti manj kot 2 at%. Podoben efekt smo opazili tudi v Mo/Si strukturi, v kateri tudi pri 700°C ni prišlo do reakcije



Slika 8: Elektronsko mikroskopski posnetek prereza večplastne strukture Ni/Cr/Si (povečava mikroskopa 100000-krat)
 Figure 8: Cross-sectional TEM micrograph of as deposited Ni/Cr/Si multilayer

silicija z molibdenom. Da nečistoče v plasti zelo vplivajo na potek reakcije na mejah plasti, je razvidno tudi iz meritev električne upornosti na dveh Ti(33nm)/Si(62nm) večplastnih strukturah (slika 6). Titanova plast v strukturi, v kateri je prišlo do reakcije pri nižji temperaturi, je bila kontaminirana z ~20 at% dušika. Elektronsko mikroskopski posnetek te strukture po nanosu je prikazan na sliki 7. Iz posnetka vidimo, da so silicijeve plasti amorfne in da je povprečna velikost kristalnih zrn v titanovi plasti 15-20nm. Iz posnetka lahko točno določimo debe-

lino posameznih plasti. Iz slike v temnem polju in iz uklonske slike lahko določimo njihovo prednostno orientacijo. Meritve so pokazale, da so kristalna zrna v kovinskih plasteh, ki jih pripravimo z naprševanjem v napravi Sputron, preferenčno orientirana tako, da je najgostejša ravnina (111) vzporedna s podlago. Za ilustracijo uporabnosti preseвне mikroskopije, je na sliki 8 prikazan XTEM posnetek Ni/Cr/Si strukture, ki nam pokaže, da je prišlo na fazni meji Ni/Si do reakcije že med samo pripravo vzorca (med depozicijo ali med ionskim jedkanjem)⁶.

6. Zaključek

Večplastne strukture oz. superstrukture so postale zelo pomembno področje raziskav, saj obetajo številne možnosti uporabe, zelo zanimive pa so tudi za teoretike. V okviru tega dela smo na kratko predstavili naše raziskave na tem področju s poudarkom na predstavitvi analitskih tehnik, ki jih uporabljamo za karakterizacijo večplastnih struktur. Zanimalo nas je, pri kateri temperaturi pride do reakcije med atomi sosednjih plasti, kako hitro potekajo reakcije, v kakšnem zaporedju nastajajo posamezne faze, kolikšna je aktivacijska energija za nastanek posamezne faze, kako vplivajo nečistoče vgrajene v plast na potek reakcije. Rezultati raziskav so podrobneje predstavljeni v prispevkih 5 in 7.

7. Literatura

- ¹ M. Ohring, The materials science of thin films, Academic Press, London, 1992, 661-669
- ² S. A. Barnett, Deposition and mechanical properties of superlattice thin films, Physics of Thin Films, ur. M. H. Francombe in J. L. Vossen, Vol.17, Academic Press, London, 1993
- ³ V. Marinkovič, Zbornik predavanj posvetovanja o elektronskih sestavnih delov in materialov, Otočec, 1986, 19-26
- ⁴ A. Cvelbar, B. Čuk, P. Panjan, B. Navinšek and A. Zalar, *Vacuum*, v tisku
- ⁵ A. Cvelbar, P. Panjan in B. Navinšek, Zbornik predavanj MIEL-SD 94, 1994, 183-188
- ⁶ A. Zalar, S. Hofmann, F. Pimentel and P. Panjan, Thin Solid Films, 236, 1993, 169-172
- ⁷ M. Godec, P. Panjan, A. Cvelbar, B. Navinšek, A. Zalar, Zbornik predavanj MIEL-SD 94, 1994, 171-176

Meritve električne upornosti v tankih plasteh Cr med oksidacijo

Electrical Resistivity Measurement in Thin Cr Films during Oxidation

Cvelbar A.¹, P. Panjan, B. Navinšek, T. Mrdjen, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, Ljubljana
A. Zalar, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana

Oksidacijo tankih plasti Cr med gretjem pri 700°C v kisiku smo sproti opazovali s spremembo električne upornosti. Augerjevi globinski prerezi ohlajenih vzorcev se dobro ujemajo z debelinami oksida, izračunanimi iz meritev upornosti. Oksidacija poteka parabolčno s konstanto $2,3 \times 10^{13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Ključne besede: tanke plasti, krom, električna upornost, oksidacija

Oxidation of thin Cr films at 700°C in oxygen was in situ monitored by the continuous electrical resistivity measurement. Auger depth profiles of samples after heat treatment agree well with results of resistivity measurement. Oxidation kinetics is parabolic with the parabolic constant of $2.3 \times 10^{13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Key words: thin films, chromium, electrical resistivity, oxidation

1. Uvod

Oksidacijo najpogosteje spremljamo z merjenjem teže (termogravimetrija). Težava tega načina je majhna občutljivost pri nizkih temperaturah, kjer se v plast vgradi le malo kisika in je sprememba mase ustrezno majhna. To omejitve lahko včasih učinkovito odstranimo z uporabo druge tehnike - merjenja električne upornosti. Pri tej tehniki lahko občutljivost nastavimo z začetno debelino plasti: čim tanjša je plast, tem manjše spremembe na površini bomo zaznali.

2. Poskus

Plasti Cr z debelino 464 nm smo nanegli v plazemskem naprševalniku Sputron pri tlaku argona 0,2 Pa na keramične podlage velikosti 10 x 10 mm s prej izdelanimi kontaktnimi blazinicami. Električno upornost smo merili s štirižično tehniko z ojačevalnikom s fazno sklenjeno zanko, in sicer sproti med gretjem vzorca v cevni peči, ki smo jo prepihovali s kisikom.

Vzorci smo oksidirali različno dolgo pri temperaturi 700°C. Po gretju smo jim s spektroskopijo Augerjevih elektronov (AES) določili globinske prereze, ki smo jih primerjali z rezultati meritev upornosti.

3. Rezultati

Meritve smo izvedli na kromu, ki je zaradi dobrih zaščitnih lastnosti nastalega oksida v literaturi pogosto obdelan¹. Plasti Cr smo oksidirali pri temperaturi 700°C. Rezultati meritev upornosti med gretjem so predstavljeni na **sliki 1**. Vzorce smo grelj sistematično (različno dolgo), da bi lahko

čim bolj temeljito primerjali obe merilni tehniki. Globinski potek koncentracije kisika za vse grete vzorce je predstavljen na **sliki 2**.

Ko Cr plast oksidira, se na površini iz kroma in kisika tvori Cr₂O₃. Zaradi oksidacije površine se celotna prevodnost plasti manjša. Dogajanje lahko opišemo z dvema vzporednima uporoma in sicer s kromovo tanko plastjo, ki se s časom tanjša ter z oksidno plastjo, ki se debeli. Ker ima oksid ogromno specifično upornost v primerjavi s kromom, lahko njegov prispevek k celotni upornosti zanemarimo in oksidacijo opišemo kot tanjšanje debeline prevodne plasti kroma

$$R_{\text{plasti}} = (\rho_{\text{Cr}} l) / (w d_{\text{Cr}}), \quad (1)$$

kjer je ρ_{Cr} specifična upornost kroma, l , w in d_{Cr} pa dolžina, širina ter debelina preostale kromove plasti. Tako lahko iz meritev upornosti izračunamo debelino preostale plasti ter debelino oksida². V modelu moramo upoštevati tudi vpliv temperaturnega koeficienta upornosti med segrevanjem na končno temperaturo - določiti moramo vrednost upornosti, ki bi jo imel vzorec na tej temperaturi, če ne bi oksidiral. To vrednost določimo s potekom upornosti pri nižjih temperaturah, kjer oksidacije še ne zaznamo, ki ga projeciramo na končno temperaturo. Delo je lažje, če uporabljamo normirano upornost - trenutno vrednost upornosti, deljeno z začetno vrednostjo pri sobni temperaturi ter k_{TCR} , ki predstavlja vpliv temperaturnega koeficienta upornosti:

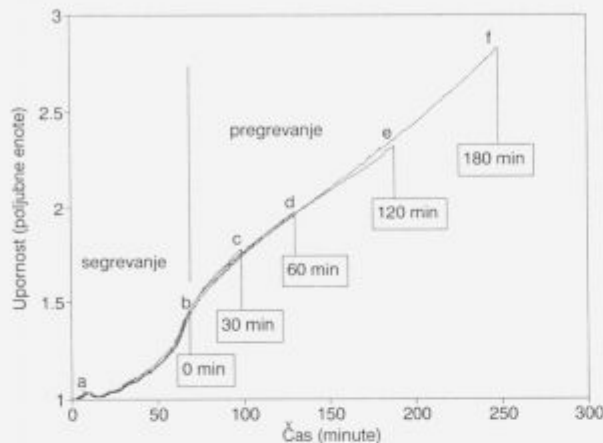
$$R_n = R / (k_{\text{TCR}} R_{\text{RT}}) = d_{\text{RT}} / d_{\text{Cr}}, \quad (2)$$

Normirana upornost je enaka razmerju med začetno in trenutno debelino plasti Cr. Iz enačbe (2) lahko izračunamo debelino preostale plasti, iz nje pa debelino porabljenih plasti, ki je sorazmerna debelini oksida. Trenutna debelina oksida je:

$$d_{\text{ox}} = k_{\text{TCR}} d_{\text{RT}} (1 - 1/R_n) \quad (3)$$

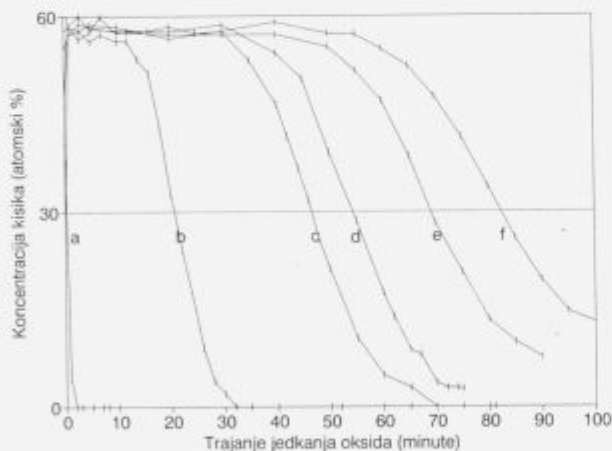
¹ mag. Andrej CVELBAR, dipl. inž. elektrotehn.,
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

Sorazmernostni faktor k , je odvisen od snovi, ki oksidira in je za krom 2,07. Izračunane debeline oksida v odvisnosti od normirane upornosti smo primerjali s časi jedkanja, v katerih je koncentracija kisika v Augerjevem globinskem prerezu padla na polovico. Primerjava je podana na **sliki 3**.



Slika 1: Odvisnost električne upornosti Cr plasti med toplotno obdelavo. Posamezni vzorci so bili greti na 700°C 0 b), 30 c), 60 d), 120 e) oziroma 180 f) minut. Enake črke na slikah 1, 2 in 3 označujejo iste vzorce

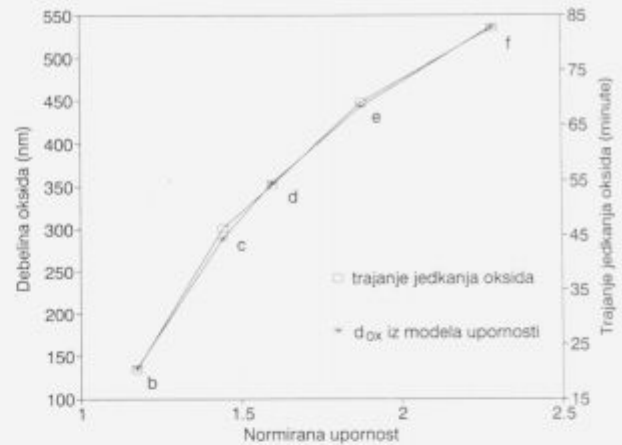
Figure 1: Electrical resistivity of Cr thin film during heat treatment. Samples were annealed at 700°C for 0, 30, 60, 120 and 180 minutes, respectively. The same letters in figures 1, 2 and 3 correspond to the same samples



Slika 2: Augerjev globinski potek kisika za nesegret vzorec a) ter za vzorce grete na 700°C 0 b), 30 c), 60 d), 120 e) oziroma 180 f) minut

Figure 2: Auger depth profile of oxygen for the as deposited sample a) and for the sample annealed at 700°C for 0 b), 30 c), 60 d), 120 e) and 180 f) minutes, respectively

Vidimo lahko, da se oba poteka dobro pokrivata, kar pomeni, da so rezultati obeh tehnik sorazmerni. Absolutne točnosti nismo mogli preveriti, ker ne poznamo točne hitrosti jedkanja oksida med Augerjevo analizo.



Slika 3: Primerjava iz upornosti izračunane debeline oksida in časa jedkanja kisika pri istih vzorcih v odvisnosti od normirane upornosti teh vzorcev ob koncu gretja. Posamezni vzorci so bili greti na 700°C 0 b), 30 c), 60 d), 120 e) oziroma 180 f) minut

Figure 3: A comparison between the oxide thickness calculated from the resistivity and the oxide etching time for the same sample as a function of the normalised resistivity at the end of the heat treatment. The samples were annealed at 700°C for 0 b), 30 c), 60 d), 120 e) and 180 f) minutes, respectively

Ker smo upornost merili neprekinjeno, lahko izračunamo debelino oksida v vsaki točki oziroma lahko opazujemo potek rasti oksida v odvisnosti od časa. V literaturi je omenjena parabolična rast oksida nad 700°C³, zato smo poskušali na meritve napeti funkcijo, kjer raste debelina oksida sorazmerno s korenem časa:

$$R_o = 1 / (1 - ((k_p \sqrt{t} - t_0) / (k_p d_{RT}))), \quad (4)$$

V tej enačbi je k_p konstanta parabolične oksidacije, t_0 pa časovni zamik, ki upošteva, da se je oksidacija začela malo pred temperaturo gretja. Najboljše ujemanje smo dobili pri parabolični konstanti z vrednostjo $2,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Temperatura predstavljenih meritev je veliko nižja od temperatur večine študij¹, vendar pa temperaturna odvisnost njihovega povprečja, prenesena na našo temperaturo, da zelo podobno vrednost. Omeniti je potrebno, da se sicer rezultati paraboličnih konstant v literaturi razlikujejo za štiri velikostne razrede.

4. Sklep

Meritve električne upornosti nam omogoča sprotno zasledovanje dogajanja v tanki plasti med oksidacijo. Z uporabo modela je mogoče izračunati debelino oksida. Rezultati upornosti so bili preverjeni z neodvisno metodo.

Literatura

- ¹ P. Kofstad, High temperature corrosion, Elsevier Appl. Sci., London, 1991, 389
- ² A. Cvelbar, B. Čuk, P. Panjan, B. Navinšek, A. Zalar, Vacuum (England), v tisku
- ³ K. P. Lillerud and P. Kofstad, J. Electrochem. Soc. 127, 1980, 2397-2409

Študij rasti titanovega silicida

A Study of Titanium Silicide Growth

Godec M.¹, IMT Ljubljana

P. Panjan, A. Cvelbar, B. Navinšek, Institut Jožef Stefan Ljubljana

A. Zalar, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana

Silicidi so zadnjih deset let tema intenzivnih raziskav, predvsem zaradi vse pogostejše uporabe v integriranih vezjih. Med njimi je najpomembnejši $TiSi_2$ zaradi nizke električne upornosti, velike stabilnosti in kompatibilnosti s procesom izdelave integriranih vezij. Predstavljeni so modeli napovedovanja nastanka prve faze oziroma zaporedja nastanka faz pri pregrevanju Si-Ti sistema. Na primeru večplastne strukture je prikazan študij rasti titanovega silicida. Nastanek posameznih silicidnih faz smo zasledovali z in-situ meritvijo upornosti, s presežno elektronsko mikroskopijo prerezov (XTEM), z rentgensko difraktografijo in z Augerjevo profilno analizo.

Ključne besede: silicidi, $TiSi_2$, večplastna struktura

The silicides have been a topic of intensive research last ten years due to their frequent applications in integrated circuits. Among them, $TiSi_2$ with low resistivity, high stability and self-aligning properties, seems to be the most important. The models to predict first phase and subsequent sequence of phase formation in Si-Ti system are presented. A study of titanium silicide growth in a case of multilayer structure is shown. The silicide phase formation was monitored by in-situ resistivity measurements, cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM), Auger electron spectroscopy (AES) depth profiling and the X-ray diffraction technique.

Key words: silicides, $TiSi_2$, multilayer structure

1. Uvod

Kovinske plasti v kontaktu s silicijem reagirajo med pregrevanjem na višjih temperaturah in v večini primerov pride do nastanka silicidov⁽¹⁾. Za uporabo v mikroelektroniki so pomembni silicidi prehodnih kovin, ki so obstojni pri visokih temperaturah in imajo nizko električno upornost.

Močno dopiran polisilicij, ki se je uporabljal za lokalne povezave in krmilno elektrodo, danes izpodrivajo silicidi, ki imajo nižjo specifično električno upornost in so kompatibilni s procesom izdelave. Njihova prednost pred čistimi kovinami je tudi stabilnost kontaktov in samopasivacijske lastnosti v oksidativnem okolju. Silicide uporabljajo v CMOS tehnologiji za izvir/ponor in krmilno elektrodo, v bipolarni tehnologiji pa za kontaktiranje zunanje baze in emitor⁽²⁾, pri izdelavi infrardečih detektorjev in v integrirani optiki.

Med silicidi ima $TiSi_2$ najnižjo upornost, je visoko stabilen in kompatibilen s procesom izdelave integriranih vezij. Pri študiju reakcije Ti-Si v trdnem stanju je težko napovedati zaporedja nastanka faz. Še vedno ni povsem jasno, ali je to pogojeno z naravo Ti-Si reakcije, ali pa na to vplivajo različni pogoji priprave silicida.

Do sedaj smo študirali reakcije tanke titanove plasti s silicijevo podlago⁽³⁾, tokrat pa smo se odločili uporabiti večplastno

strukturo. Tak sistem omogoča, da se reakcije pojavijo na več mejah hkrati. Tako je mogoče zasledovati interdifuzijo, takoj ko nastopi.

2. Ti/Si reakcija

Končni reakcijski produkt pri pregrevanju tanke titanove plasti na silicijevo podlagi je vedno faza $TiSi_2$, ki je v ravnotežju s podlago^(1,4).

Skoraj nemogoče je natančno napovedati prvo zmes, ki nukleira pri interakciji med tanko plastjo titana in silicijevo podlago. Postavljenih je bilo veliko empiričnih pravil za napovedovanje reakcije v trdnem⁽⁵⁾. Vendar nobeno od teh ne velja za Ti/<Si> reakcijo.

Nobeden od teh modelov direktno ne upošteva termodinamičnih podatkov, kot sta npr. tvorbeno toplota in entropija. Pred kratkim je Pretorius⁽⁶⁾ predlagal model učinkovite tvorbene toplote (EHF). S tem modelom je na osnovi termodinamičnih podatkov mogoče direktno napovedati nastanek prve faze in nadaljnega zaporedja nastanka faz. Ta model definira učinkovito tvorbeno toploto, ki je odvisna od razpoložljive koncentracije atomov, ki reagirajo na meji. Reakcije tankih plasti v trdnem so neravnotežni procesi in učinkovita koncentracija na rastni meji je neodvisna od relativne debeline obeh komponent, ki reagirata. Za učinkovito koncentracijo izberemo kar koncentracijo evtektika z najnižjo temperaturo (oz. najnižjo temperaturo likvidusa).

¹ mag. Matjaž GODEC, dipl. inž. met.
Institut za kovinske materiale in tehnologije
Lepsi pot 11, 61000 Ljubljana

Z modelom učinkovite tvorbenne toplote lahko zelo dobro napovemo zaporedje nastanka posameznih faz za skoraj vse silicide. Težava se pojavi pri titanu. Fazni diagram Ti-Si ima dva minimuma na likvidus krivulji, oba pri temperaturi 1330 °C. Ravno zato je lahko prva faza, ki nukleira na meji, nekje vmes med obema eutektikoma. Različni avtorji zato poročajo o različnih prvih fazah (Ti_5Si_3 ⁽⁷⁾, TiSi ⁽⁸⁾ in TiSi_2 ⁽⁹⁾), nastalih na meji Ti-Si.

3. Poskus in metode dela

V naprševalniku Balzers Sputron smo napršili večplastno strukturo Si/Ti. Skupno število plasti v sendviču je bilo 11 (5 titanovih in 6 silicijevih). Debelina Ti plasti je bila 25 nm, debelina silicijeve pa 57 nm. Pripadajoče razmerje titanovih atomov proti silicijevim, v skupnem številu, je bilo 1:1,85. Za podlage smo uporabili silicijeve rezine orientacije (100) (za AES, XTEM in XRD) in Al_2O_3 keramiko (za meritve upornosti).

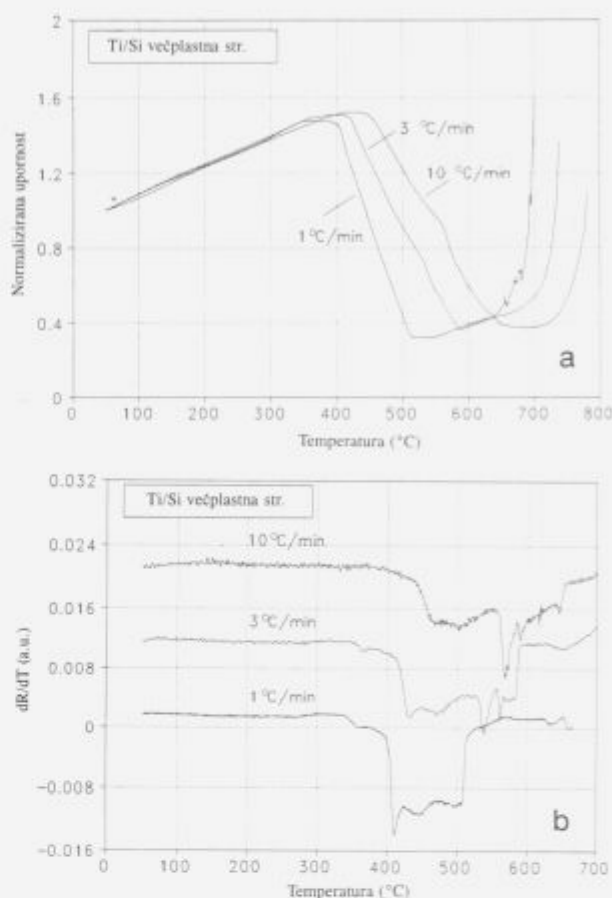
Večplastne strukture smo pregrevali v cevni peči s konstantnim pretokom argona pri normalnem tlaku s tremi različnimi hitrostmi segrevanja (1 °C/min., 3 °C/min. in 10 °C/min). Vzorce za nadaljnje analize smo segrevali do temperatur 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 700 °C, nekatere od njih pa smo na tej temperaturi pregrevali 30 minut.

Za AES globinsko profilno analizo smo uporabili PHI SAM 545 A analizator. Strukturo Ti-Si smo zasledovali z rentgenskim difraktometrom (Cu-K α). Prečne prereze vzorcev za analizo v transmisijskem elektronskem mikroskopu (XTEM) JEOL 2000 FX smo pripravili z ionskim jedkanjem. Večplastno strukturo Ti/Si smo za meritve upornosti napršili na Al_2O_3 keramiko superstrates z natisnjenimi zlatimi kontakti, na katere smo z bondiranjem pritrtili zunanje kontakte.

4. Rezultati in diskusija

Kinetiko rasti silicidne plasti smo zasledovali z meritvijo upornosti "in-situ"⁽¹¹⁾. **Slika 1a** prikazuje, kako se je upornost večplastne strukture spreminjala s temperaturo. Pri različnih hitrostih segrevanja imajo krivulje zamik in delno spremenjen naklon. Če je hitrost segrevanja nižja, je čas za potek reakcije daljši, zato se lahko izvede tudi pri nižji temperaturi. Nastanek posameznih faz lepše vidimo iz prvega odvoda, ki je prikazan na **sliki 1b**. Vse tri krivulje so si zelo podobne, imajo dva platoja, ki sta verjetno povezana s prisotnostjo ene od silicidnih faz. Temperaturni koeficient upornosti se pri nastanku nove faze spremeni (koleno na krivulji).

Transmisijski elektronski posnetek prereza (XTEM) večplastne strukture je prikazan na **sliki 2a**. Titanove plasti so temnejše s stebričasto kristalno strukturo, medtem ko so silicijeve plasti amorfne. Uklon na **sliki 2a** kaže na to, da ima titan teksturo v smeri rasti, z ravninami (0110) pretežno vzporedno z mejnimi ploskvami večplastne strukture. Po segrevanju do temperature 500 °C kristalna struktura titanove tanke plasti na obeh straneh meje izgine in pojavi se amorfni 15 nm debel pas (**slika 2b**), na sredini plasti pa ostane polikristalen titan debeline 10 nm. Uklon teh plasti ima dva obroča od amorfne silicija ($d=0,328$) in amorfne silicida ($d=0,248$) in še dva refleksa od neizreagirane titana (**slika 2b**). Amorfizacija polikristalne plasti je značilna za sisteme, kjer je toplota mešanja obeh komponent velika in hkrati eden od elementov veliko lažje difundira kot drugi⁽¹²⁾. V primeru Ti-Si sistema je nastanek amorfne faze pogojen s slabo gibljivostjo Ti v Si pri temperaturi, ko se difundira. Zelo verjetno pa k začetni amorfizaciji pripomore tudi ionsko bombardiranje med samim procesom naprševanja. Pri segreva-



Slika 1: a) Odvisnost upornosti od temperature segrevanja večplastne strukture Ti/Si. b) Prvi odvodi krivulj upornosti

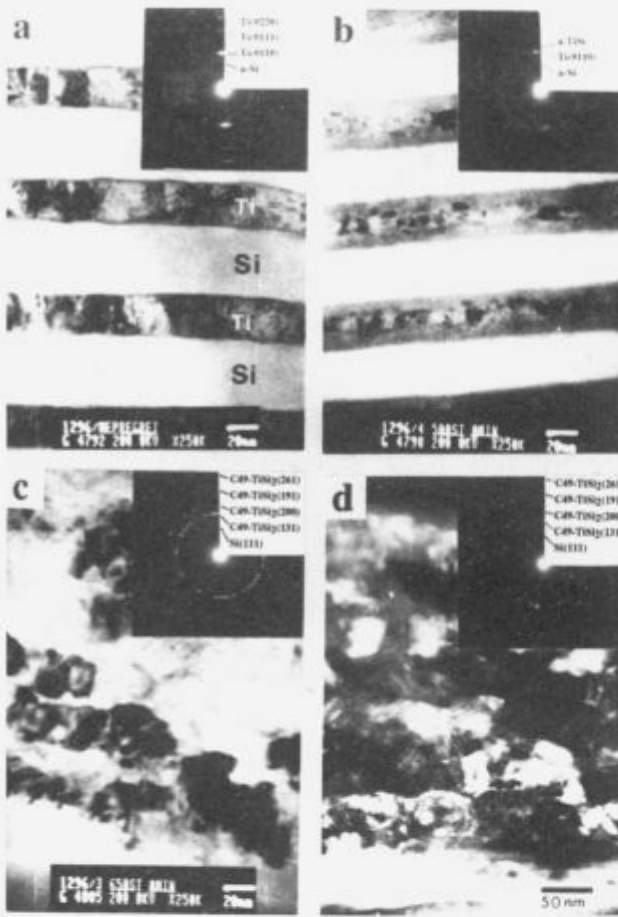
Figure 1: a) Dependence of resistivity on temperature for the Ti/Si multilayer. b) First derivatives of these resistivity curves

nju 600 °C smo opazili metastabilno fazo C49-TiSi₂ (**slika 2c**). Tudi pri segrevanju do 650 °C posamezne plasti niso popolnoma premešane (**slika 2d**). Prehoda iz metastabilnega v stabilni silicid nismo opazili tudi pri pregrevanju vzorca 30 minut na temperaturi 700 °C.

Rentgenske meritve so potrdile te rezultate in se ujemajo s tistimi, ki smo jih dobili s strukturo <Si>/Ti (**slika 3**). Do 550 °C z rentgenom ne zaznamo nobene nove faze, sledimo le zmanjševanju (0002) titanovega vrha. Rentgen zazna metastabilno fazo TiSi₂ že pri 550 °C. Do 700 °C se rentgenski spekter ne spreminja več.

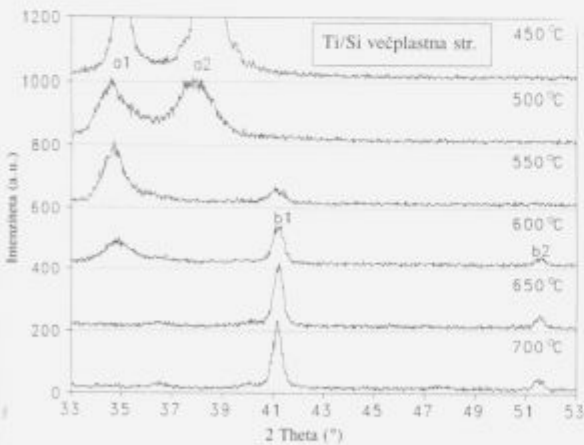
Slika 4a prikazuje AES globinski profil vzorca večplastne strukture <Si>/Ti po nanosu plasti. Meja med silicijem in titanom je ostra in brez nečistoč. AES globinski profil enake večplastne strukture, segrete do temperature 525 °C, s hitrostjo segrevanja 10 °C/min, je prikazan na **sliki 4b**. Na meji se je pojavil koncentracijski gradient, ki označuje začetek interdifuzije. Po segrevanju vzorca do temperature 600 °C so plasti popolnoma premešane.

Iz rezultatov strukturne analize je mogoče pojasniti meritve električne upornosti. Povečanje upornosti na začetku segrevanja je sorazmerno s povečanjem temperaturnega koeficienta upornosti. Velik padec upornosti pri temperaturi 450 °C označuje začetne procese difuzije. Pri temperaturi 560 °C, kjer ima krivulja koleno, se začne kristalizacija faze TiSi₂. Najnižja vrednost upornosti predstavlja nastanek te faze.



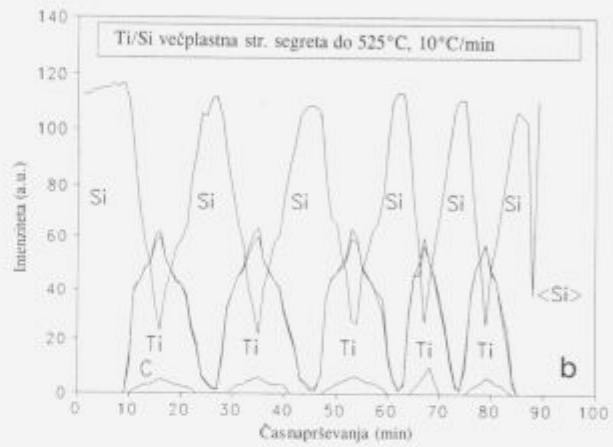
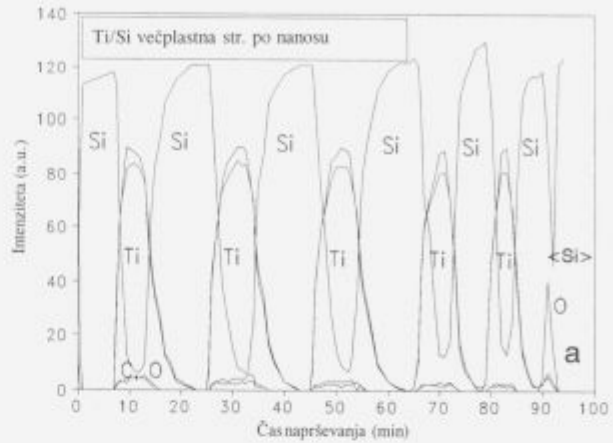
Slika 2: TEM posnetek prereza večplastne strukture Ti/Si: a) po nanosu, b) segrete do 500 °C, c) segrete do 600 °C, d) segrete do 700 °C in pregrete 30 minut na tej temperaturi

Figure 2: Cross-sectional TEM micrographs of Ti/Si multilayer structure: a) as-deposited, b) heated to 500 °C, c) heated to 650 °C and d) heated to 700 °C for 30 min at 700 °C



Slika 3: Rentgenski uklonski spektri večplastne strukture <Si>/Ti/Si, segrete do 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, pri hitrosti segrevanja 10 °C/minuto. Oznaka a1 predstavlja vrh Ti (0110), a2 vrh Ti (0002), b1 vrh C49-TiSi₂ (150) in b2 vrh C49-TiSi₂ (200)

Figure 3: X-ray diffraction pattern of the <Si>/Ti/Si multilayer heated at heatin rate 10 °C/min to 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C and 700 °C. Letters a1, a2, b1 and b2 designate peaks of Ti(0110), Ti(0002), C49-TiSi₂(151) and C49-TiSi₂(200)



Slika 4: AES globinski profil večplastne strukture Ti/Si: a) po nanosu, b) po segretju do 525 °C

Figure 4: AES sputter depth profiles of the Ti/Si multilayer structure: a) as-deposited, b) after heating to 525 °C

Sklepi

Pripravili smo večplastno strukturo <Si>/Ti/Si, na kateri smo zasledovali procese nastajanja titanovega silicida. Rezultate strukturne analize smo primerjali z rezultati "in-situ" meritev upornosti in ugotovili naslednje:

- a) Do reakcije med silicijem in titanom v večplastnem sistemu Ti/Si pride nad temperaturo 450 °C (pri hitrosti segrevanja 10 °C/min).
- b) Prva faza, ki smo jo zaznali, je bila amorfna Ti-Si.
- c) Kristalizacija amorfne faze se pojavi pri temperaturi 480 °C (pri hitrosti ogrevanja 10 °C/min). Nastane metastabilna faza C49-TiSi₂.
- č) Hitrost segrevanja vpliva na temperaturo prehoda posameznih faz.
- d) Zaporedje nastanka faz je: a-TiSi → C49-TiSi₂ → C54-TiSi₂.

Literatura

¹ S. P. Murarka, *Silicides for VLSI applications*, Academic Press, New York, 1983
² K. Maex, *Material Science & Engineering*, R11, 2-3, 1993

- ³ P. Panjan, M. Godec, B. Navinšek, A. Žabkar, A. Zalar, Z. Krivokapić and B. Praček, *Vacuum*, 40, 1-2, 1990, 169
- ⁴ M. - A. Nicolet and S. S. Lau, N. G. Einspruch and G. B. Larrabe (eds.), *VLSI Electronics Microstructure Science*, Academic Press, New York, 1983, 329
- ⁵ R. M. Walser and R. W. Bene, *Appl. Phys. Lett.*, 38, 1981, 922
- ⁶ R. Pretorius, T. K. Marais and C. C. Theron, *Mat. Sc. and Engineering, Reports: A Review Journal*, 10, 1993, 1
- ⁷ K. Shenai, P. A. Piacente, N. Lewis, G. A. Smith, M. D. McConnell and B. J. Baliga, *J. Vac. Sci. Technol.*, B6, 1988, 1728
- ⁸ C. A. Pico and M. G. Lagally, *J. Appl. Phys.*, 64, 1988, 4957
- ⁹ R. Bayers and R. Sinclair, *J. Appl. Phys.*, 57, 1985, 5240
- ¹⁰ M. Godec, P. Panjan, B. Navinšek, J. Gasperič, M. Remškar and V. Kraševc, *Kovine zlitine tehnologije*, 27, 1-2, 1993, 101
- ¹¹ A. Cvelbar, P. Panjan and B. Navinšek, v tisku (*Vacuum*)
- ¹² R. B. Schwartz and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, 51, 1983, 415

Električna izolacija amorfnih Fe-Ni prahov

Electrical Insulation of Amorphous Fe-Ni Powders

Brecelj F.¹, K. Zupan, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana

Raziskovali smo možnosti medsebojne električne izolacije prašnih zrn amorfnih in mikrokristaliničnih zlitin 80NiFe in $Fe_{40}Ni_{40}Si_{14}B_6$. Površino zrn smo oksidirali v alkalni raztopini $KMnO_4$ in fosfatirali s H_3PO_4 . Najvišje prebojne napetosti so bile dosežene pri površinski oksidaciji zlitine 80NiFe in so primerljive s temi napetostmi pri izoliranem karbonilnem železu. Občutno nižje prebojne napetosti so bile karakteristične za zlitino $Fe_{40}Ni_{40}Si_{14}B_6$.

Ključne besede: kovinska stekla, izolacijska trdnost, magneto-dielektriki

The capabilities of establishing mutual electrical insulation between fine particles of amorphous $Fe_{40}Ni_{40}Si_{14}B_6$ and of microcrystalline 80NiFe alloys were investigated. Their surface was oxidated in alkaline solution of $KMnO_4$ and phosphatated by H_3PO_4 . The highest breakdown voltages were achieved at 80NiFe alloy oxidation. They are comparable to breakdown voltages at isolated carbonyl powders. For the $Fe_{40}Ni_{40}Si_{14}B_6$ alloy substantially lower breakdown voltages were significant.

Key words: metallic glasses, insulation breakdown, magnetodielectrics

1. Uvod

Električna izolacija mehkomagnetnih prahov je zanimiva za izdelavo magnetodielektrikov. Magnetodielektriki so zaradi visoke električne upornosti podobno kot feriti visokofrekvenčni magnetni materiali. V svoji osnovi so to skupki, sestavljeni iz bolj ali manj drobnih, mehkomagnetnih kovinskih zrn potopljenih v matrici iz dielektrične snovi. Njihove magnetne lastnosti so odvisne predvsem od lastnosti materiala kovinskih zrn, od njihove velikosti, oblike in medsebojne lege v matrici. Najmanjše faktorje magnetnih izgub imajo magnetodielektriki izdelani iz neprežarjenega karbonilnega železa. Ta lastnost je posledica strukture dielektrika, saj trdih okroglih zrn karbonilnega železa ne moremo stisniti v gmoto z veliko gostoto, ki bi imela majhno učinkovito magnetno režo, verjetno pa tudi zaradi mikrostrukture karbonilnega železa, ki otežuje tvorbo magnetnih domen v zrnih. Neposrednih podatkov o tej lastnosti karbonilnega železa nismo zasledili.

V novejšem času je zelo napredovala tehnologija izdelave RST zlitin z amorfnimi, nano in mikro kristaliničnimi strukturami po postopkih hitrega ohlajanja talin. Magnetne lastnosti teh zlitin so dobro karakterizirane. Njihova glavna sestavina je lahko železo, železo-nikelj ali kobalt in po tem kriteriju jih delimo v tri osnovne skupine, vsaka od njih ima svoje značilnosti. Železove zlitine imajo od vseh npr. največjo gostoto magnet-

nega pretoka v nasičenju, nikelj-železove manjšo koercitivnost in magnetostrikcijo od železovih, kobaltove največjo permeabilnost in najmanjše energijske izgube v VF polju, vendar sorazmerno nizko gostoto magnetnega pretoka v nasičenju in najvišjo ceno. Vsem je skupno, da imajo v primerjavi s kristaliničnimi zlitinami majhne izgube, zato obstoji možnost njihove uporabe v magnetodielektrikih namenjenih za delovanje v VF poljih večjih moči. Pri izdelavi teh zlitin z vodno ali plinsko atomizacijo lahko dobimo z uporabo ustreznih tehnoloških parametrov že pri sintezi prah z želeno granulacijo⁽¹⁾, trakove pa moramo zmlati, kar ni prezahteven postopek, saj so te zlitine krhke.

Tehnološki postopek izdelave magnetodielektrikov zahteva sorazmerno visoke tlake stiskanja zmesi prahov in organskega veziva (nad 0,3 GPa). Ker je vezivo v tej fazi izdelave še tekoče, ne more preprečiti neposrednega stika med kovinskimi zrnami ampak le zapolni vrzeli med njimi in moramo medsebojno izolacijo zagotoviti že v predhodnem postopku, s sintezo dovolj trdne izolacijske plasti okrog vsakega zrna. Znani so postopki izolacije trakov iz amorfnih zlitin pri izdelavi magnetnih jeder⁽²⁾, vendar noben od teh postopkov za izolacijo prahov ni primeren, ker z dodajanjem dielektričnih substanc ne moremo zagotoviti enakomerne izolacije vsakega zrna posebej. Perspektivnejši so postopki, pri katerih se izolacijska plast tvori s kemijsko reakcijo med materialom zrna in dodanim reagentom. Seveda pa mora biti reakcija tako vodena, da se porabi le manjši del kovine in temperatura pri kateri reakcija poteka, mora biti dovolj nizka, da še ne pride do kristalizacije v amorfnih zlitini.

¹Franc Brecelj, dipl. inž. kovin, tehn.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
Tovarna 30, 61000 Ljubljana

2. Opis uporabljenih amorfnih prahov

Za izdelavo poskusnih magnetodielektrikov smo si izbrali prah Supermalloya s sestavo 80NiFe izdelan po postopku vodne atomizacije in zlitino $Fe_{40}Ni_{40}Si_{14}B_6$, ki je bila v obliki folije. Obe zlitini sta bili izdelani na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani. Folijo smo zmleli v prah v tresilnem mlinu firme Retsch, s tridimenzionalnim gibanjem jeklenih kroglic. Podobno granulacijo kot jo je imel Supermalloy, to je $<45 \mu m$ smo dosegli z dvofaznim mletjem. Do granulacije okrog $100 \mu m$ smo mleli suho, potem pa v amilacetatu.

3. Postopki izolacije prahov

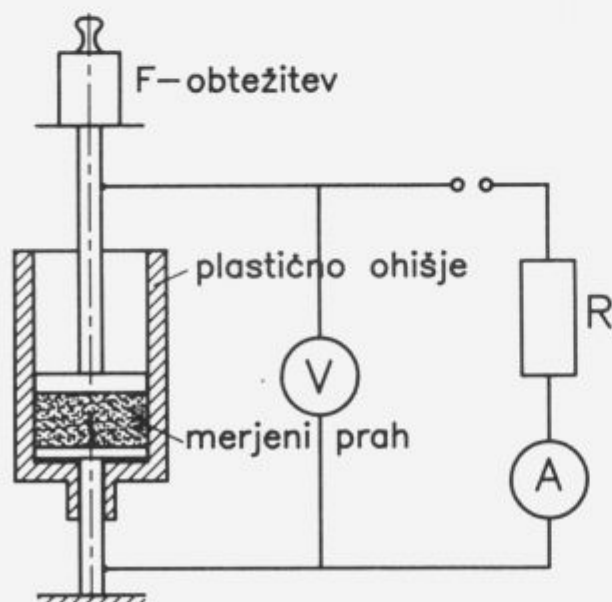
Preizkusili smo dva načina izolacije, fosfatiranje in oksidacijo.

Pri poskusih fosfatiranja smo posnemali postopek, ki ga za svoje prahove iz karbonilnega železa priporoča tovarna BASF³⁾. Fosfatirali smo s 85% H_3PO_4 , razredčeno v acetonu. Količina je bila preračunana na ut.% čiste (100%) kisline. Oksidirali smo s $KMnO_4$ v alkalnem mediju. Dodajali smo 3 ut.% NaOH in 1% $KMnO_4$, oba razredčena v vodi.

Zlitine $Fe_{40}Ni_{40}Si_{14}B_6$ po omenjenih postopkih nismo uspeli zadostno izolirati. Opazili pa smo, da po dodatku raztopine NaOH poteka neka kemijska reakcija, katere produkt je plin, ki se izloča iz zmesi. Reakcije še nismo podrobneje raziskali, predvideli pa smo možnost, da reagira amorfní Si v zlitini in posledica je izločanje vodika. Zato smo poskusili, če poteka reakcija tudi v nasičeni raztopini $Ca(OH)_2$, saj bi na ta način lahko dosegli tvorbo kalcijevih silikatov na površini zlitine. Reakcija v tej raztopini res poteka, vendar je oksidacija šibkejša kot v NaOH, zato nastane pretanka izolacijska plast oksida. Pač pa se nekoliko izboljša izolacijska trdnost fosfatiranega prahu, če ga obdelamo naknadno še v nasičeni raztopini CaO.

4. Metoda merjenja izolacijskih lastnosti prahov

Kvaliteto izolacije smo merili na napravi, ki je shematsko prikazana na sliki 1.

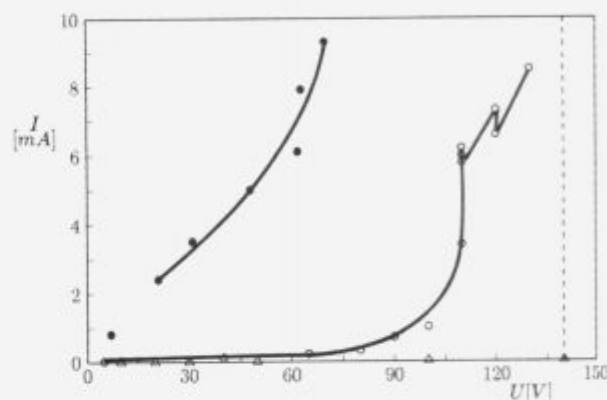


Slika 1: Prikaz meritve prebojne trdnosti prahov
Figure 1: Schematic illustration of powder resistance measurement

Prah je bil med meritvijo stiskan s silo 20N. Generator za napetosti do 300 V je bil usmernik, nad to napetostjo pa kontrolnik izolacije NL 036 0-4000V izdelan v ISKRI. Kontrolnik generira izmenično napetost, pri preboju skozi izolator se avtomatsko izklopi. Omejitveni upor R je bil nujen predvsem pri meritvah z usmernikom.

5. Rezultati

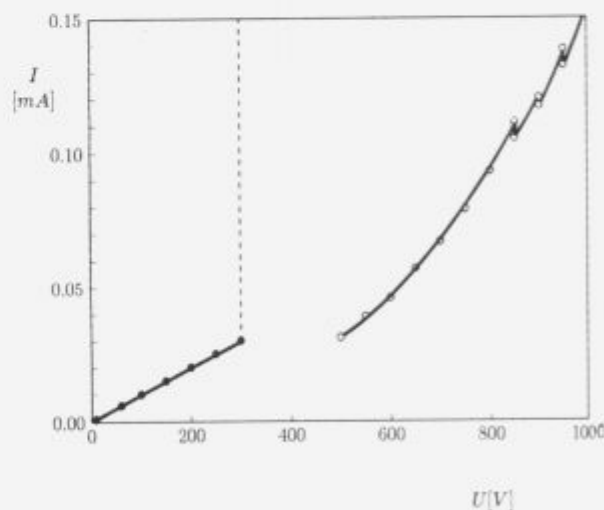
Rezultati meritev tokovno napetostnih karakteristik izolirane zlitine $Fe_{40}Ni_{40}Si_{14}B_6$ vidimo na sliki 2.



Slika 2: Tokovno-napetostne karakteristike uprašene zlitine $Fe_{40}Ni_{40}Si_{14}B_6$

- fosfatirane
- oksidirane s $KMnO_4$ v NaOH
- △ fosfatirane in dodatno obdelane v nasičeni raztopini $Ca(OH)_2$

Figure 2: Current - voltage characteristics of powdered $Fe_{40}Ni_{40}Si_{14}B_6$
● phosphatated
○ oxidized by $KMnO_4$ in NaOH
△ phosphatated and supplementary treated in saturated $Ca(OH)_2$ solution



Slika 3: Tokovno-napetostna karakteristika uprašene zlitine Supermalloy 80NiFe

- fosfatirane
- oksidirane s $KMnO_4$ v NaOH

Figure 3: Current-voltage characteristic of powdered Supermalloy 80NiFe alloy
● phosphatated
○ oxidized by $KMnO_4$ in NaOH

Pri izolaciji s fosfatiranjem in oksidaciji s $KMnO_4$ smo višanje napetosti morali prekiniti, ker se je prah že tako grel, da se je zmehčala stena plastičnega ohišja, v katerem je bil prah stisnjen. Z dodatno obdelavo fosfatiranega prahu v $Ca(OH)_2$ raztopini (12 ur, da so se nehali pojavljati mehurčki plina v usedlini), pa se je U-I karakteristika popolnoma spremenila. Tok je z napetostjo naraščal zelo počasi in je pri 140 V dosegel šele 0,014mA. Ko je bil na tej napetosti ca 1min. pa je nenadoma prišlo do preboja (črtkana črta na diagramu), tok je v trenutku narasel na 50 mA in ga je omejeval le še predupor v merilnem vezju.

Precej boljšo izolacijo smo dosegli s prahom Supermalloya 80NiFe. Rezultate vidimo na **sliki 3**.

Pri fosfatiranem prahu je tok z naraščanjem napetosti linearno naraščal do 300 V, ko je prišlo do nenadnega preboja, ko se prah praktično še ni nič segrel. Pri oksidiranem prahu je tok z napetostjo naraščal do napetosti 500 V počasi, potem pa vse hitreje in prah se je pričel greti. Pri 1000 V je prišlo do preboja.

Preboj je povzročil trajne posledice in prah je ostal prevoden tudi po ohladitvi in pri nizkih napetostih.

6. Zaključki

Prahove amorfnih zlitin na osnovi Fe-Ni lahko uspešno izoliramo tako po fosfatirnem postopku kot z izolacijo s $KMnO_4$ v NaOH. Boljše rezultate smo dobili z oksidacijo.

Dodatki Si in B v teh zlitinah bistveno zmanjšajo napetostno trdnost izolacijskih plasti. Razlaga tega pojava in njegova morebitna odprava, je cilj nadaljnjih raziskav na tem področju.

7. Literatura

- ¹ B. Šustaršič, M. Torkar: Izdelava prahov hitroreznih jekel z vodno atomizacijo *Vakuumist* 23-24, 1991, 2-3
- ² C. H. Smith, B. N. Turman, H. C. Harjes: Insulations for metallic glasses in pulse power systems, *IEEE Trans. on electron dev.*, 38, 1991, 4, 750-757
- ³ Carbonyl Iron Powder Specialties for Electronics p.15, BASF AG Marketing Grundchemikalien, D-6700 Ludwigshafen

Visokopospešeno testiranje elektromigracije

Highly Accelerated Electromigration Test

Maček M.¹, Laboratorij za mikroelektroniko, Fakulteta za elektrotehniko in računalništvo, Ljubljana
A. V. Kordesch, IMP San Jose, California USA

Opisana je tehnika visokopospešenega testiranja EM na nivoju Si rezine z uporabo metode SWEAT. Dosegljivi testni časi so tipično od 10 - 100 s, kar je približno 10^7 krat hitreje od standardnih testov. Za metalizacijo Al-1%Si-0.5%Cu je bila na območju od 240-400°C izmerjena aktivacijska energija $E_a = 1.18$ eV, kar je znatno več od literaturnih podatkov, ki se nanašajo na temperature pod 200°C, kjer pri pojavu elektromigracije prevladuje difuzija po mejah kristalnih zrn. Kljub velikemu faktorju pospešitve kaže novi test visoko občutljivost na majhne procesne spremembe, kot je na primer sprememba temperature depozicije, in se uporablja za kontrolo metalizacije pri proizvodnji submikrometerskih integriranih vezij v firmi International Micro Products Inc., ZDA.

Ključne besede: struktura SWEAT, elektromigracija, visokopospešeno testiranje, Al-Si-Cu tanka plast

A new highly accelerated SWEAT wafer level electromigration test is presented. Typical test times of the new methods are 10-100 s, which is approximately 10^7 times faster than standard test. For the Al-1%Si-0.5%Cu metalization film is activation energy, $E_a =$ equals 1.18 eV, measured in the temperature range from 240-400°C. This is considerably higher than reported values, obtained for temperatures below 200°C, where the grain-boundary diffusion of the electromigration process prevails. Due to high sensitivity of the new test to small variations of deposition parameters, and fast turn-a-round time, the test had been accepted for monitoring the quality of the metalization films in fabrication of submicrometer integrated circuits at International Micro Product Inc., USA.

Key words: SWEAT structure, electromigration, highly accelerated test, Al-Si-Cu thin film

1. Uvod

Pred proizvajalci kompleksnih integriranih vezij (IV) so vedno višje zahteve glede znesljivosti delovanja vezij. V bodočnosti bo zahtevana že tako visoka kvaliteta, da bo vprašanje o smiselnosti do sedaj standardnih življenskih testov. Za zagotavljanje pogostosti odpovedi pod 10 FIT¹ s 50% intervalom zaupanja se že zahtevajo testiranja do 2×10^7 vezij • ur, v naslednjih letih pa se bo obseg testiranja povečal krepko preko 10^9 vezij • ur¹².

Navedeni obseg testiranja vodi do zmanjšanja števila testiranja na minimalni obseg. Zato se v proizvodnji IV vedno bolj uveljavljajo pospešeni testi na nivoju rezine, katerih tipični testni čas

je od 10 - 100 s in se izvajajo istočasno kot parametrični testi. Na ta način se omogoči hitro povratno informacijo, njihova glavna prednost pred klasičnimi testi inkapsuliranih vezij.

Opisali bomo manj znan visokopospešeni test elektromigracije (EM), kakor je bil izveden v firmi IMP.

2. Elektromigracija

V modernih IV se po kovinskih povezavah s tipičnim presekom $1 \mu\text{m}^2$ pretakajo majhni tokovi do nekaj sto μA . Vendar je gostota toka zelo visoka, po načrtovalskih pravilih pa ne sme preseči 0.2 MA/cm^2 . Pri tako visokem pretoku elektronov postane izmenjava gibalne količine med elektroni in kovinskimi ioni pomemben faktor, poznan pod imenom sila elektronskega vetra. Kot rezultat se pojavi masni transport ionov v smeri električnega toka, ki mu nasprotuje električni drift aktiviranih ionov. Za

¹ FIT je 10^{-6} odpovedi na vezje v 1 uri.

¹² dr. Marijan MAČEK
Fakulteta za elektrotehniko in računalništvo
Tržaška c. 25, 61000 Ljubljana

nastanek elektromigracije je potrebna od nič različna divergenca gostote masnega toka ionov, $j \neq 0$. Posledica EM je tvorba mikropraznin, ki povzročijo prekinitev prevodnih linij, in mikroizrastlin, ki povzročijo stike med različnimi prevodnimi plastmi.

Čas, v katerem zaradi EM odpove 50% kovinskih testnih struktur (Median Time to Failure, MTF), obremenjenih z enosmernim tokom gostote j na temperaturi T izračunamo iz empirične Blackove enačbe¹²:

$$MTF_{DC} = A_0 j^{-m} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

v kateri pomeni m potenco tokovne odvisnosti, $m \approx 1.5$ 2, faktor A_0 , pa je odvisen od geometrije in mikrostrukture prevodne linije ter tudi notranjih napetosti. Aktivacijska energija E_a za temperaturo pod 1/2 tališčne temperature, kjer prevladuje difuzija ionov na kristalnih mejah, znaša za zlitino Al-1%Si okrog 0.55eV. Pri višjih temperaturah prevladuje elektromigracija v kristalnih zrnih, kar se odraža v mnogo višji aktivacijski energiji, $E_a = 1.48$ eV.

Iz enačbe (1) sledi, da lahko EM pospešimo s povečevanjem toka in povišanjem testne temperature. V primeru testiranja inkapsuliranih vezij je zgornja meja temperature okrog 240°C, medtem ko so tokovi omejeni na 2-4 MA/cm², ko se segrejejo kovinske linije že preko 20°C nad temperaturo okolja. Dosegljiv faktor pospešitve je potemtakem okrog 10⁴, kar pomeni, da potrebujemo za tipično testiranje nekaj deset ur in več, neupoštevaje pripravo inkapsuliranih vzorcev.

V primeru testiranja na nivoju rezine lahko dosežemo mnogo višje temperature in električne tokove. V skladu z (1) so dosegljivi do tisočkrat višji faktorji pospešitve. Tipičen čas za visokopospešen test na nivoju rezine se tako zniža na nekaj deset sekund.

V zadnjih nekaj letih je bilo razvitih več metod za testiranje EM na nivoju rezin. Najpomembnejši med njimi sta metoda meritve prekinitvene energije kovinske linije, imenovana s kratico BEM¹³ (Breakdown Energy of Metals) in standardni pospešeni test EM na nivoju rezine, poznan s kratico SWEAT¹⁵ (Standard Wafer-level EM Accelerated Test). Pri obeh testih poteka segrevanje kovinske strukture s pomočjo sproščene Joulove toplote v kovini, dodatno zunanje segrevanje substrata pa ni potrebno. V primeru testa BEM je struktura kovinska linija enakomerne širine in dolžine več sto mikrometrov z različni, tudi najbolj neugodnimi topografijami. Za test SWEAT se uporabljajo posebej zato razvite strukture, pri katerih si izmenično sledijo široki in ozki segmenti, kakor je to prikazano na sliki 1. Tudi v tem primeru naj bodo ozke linije načrtane preko najneugodnejših topografij. Tako načrtana struktura je še dodatno občutljiva na pojav EM, saj ciklično spreminjanje preseka povzroči divergenco gostote toka, kar skupaj z različno sposobnostjo odvajanja toplote povzroči pojav termičnih gradientov. Bistvena razlika med obema testoma je v načinu izvajanja testa. Pri testu BEM stopničasto povečujemo tok, dokler se linija ne prekine podobno kot varovalka. Nasprotno pri testu SWEAT s primernim matematičnim algoritmom poskrbimo za čim konstantnejši faktor pospešitve. Test je možno izvajati tudi pri konstantnem toku ali temperaturi, in tudi na preprosti enakomerno široki kovinski liniji.

3. Standardni pospešeni test elektromigracije na nivoju rezine (SWEAT)

Prvič sta test predstavila leta 1985 Root in Turner¹⁵. Glavna odlika tega visokopospešenega testa EM je njegova visoka sposobnost absorpcije Joulove toplote in linearna odvisnost upornosti od sproščene moči. Tipično so dosegljive vsaj dvakrat večje gostote toka v ozkem segmentu kakor v enakomerno široki liniji. To omogoča, da je tipična temperatura med testom pod 350°C, kjer dominantni mehanizem migracije ni več difuzija v notranjosti kristalnih zm.

Za pravilno interpretacijo rezultatov testa SWEAT moramo poznati temperaturo v ozkem segmentu širine W_o . Za izhodišče si vzamemo Schafftov¹⁶ model za izračun temperature v zelo dolgi ($l \rightarrow \infty$) kovinski liniji skozi katero teče električni tok I .

$$T - T_s = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{(I_o/I)^2 - 1} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{R - R(T_s)}{R(T_s)} \quad (2)$$

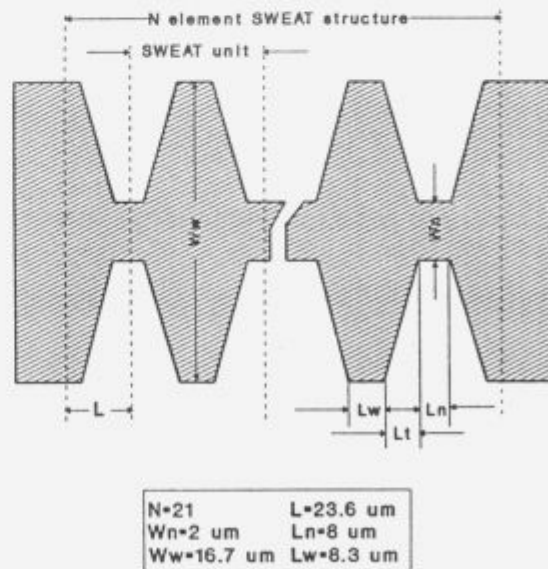
kjer pomeni T_s temperaturo substrata in temperaturni koeficient upornosti.

Povprečen dvig temperature za strukturo SWEAT z neenakomerno širino W določimo na podoben način. Povezan je z močjo P in spremembo upornosti $\Delta R = R - R(T_s)$ z enačbo

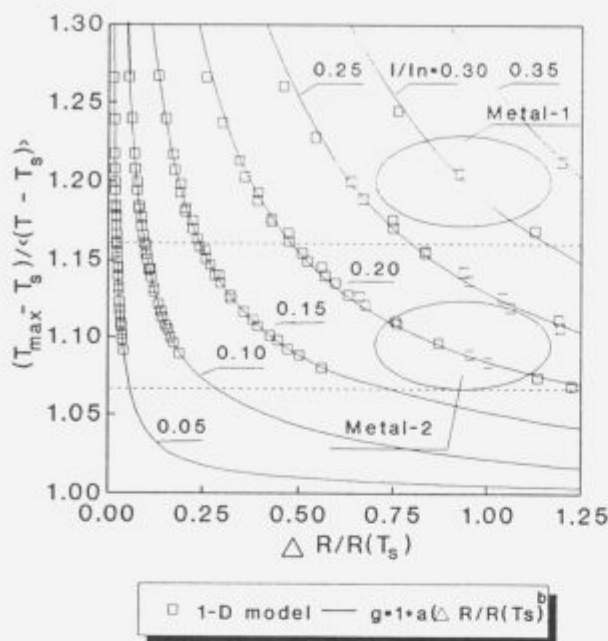
$$(3) I_o^2 = \frac{P}{\Delta R}$$

Poleg povprečnega dviga temperature, je pomembna tudi maksimalna temperatura v sredini ozkega segmenta, T_s^{Max} , ki je povezana s povprečnim dvigom z naslednjo zvezo:

$$T_s^{Max} - T_s = \gamma < T - T_s > \quad (4)$$



Slika 1: Shematski prikaz testne strukture SWEAT z najpomembnejšimi parametri, kakor so bili uporabljeni pri naših testih
Figure 1: Schematic representation of the SWEAT test structure and parameters relevant for our studies



Slika 2: Odvisnost parametra $\gamma = (T_{max} - T_s) / \langle T - T_s \rangle$ od spremembe upornosti $\Delta R/R(T_s)$ preračunano po 1-D modelu za različne tokovne obremenitve I/I_n .

Figure 2: Dependence of the parameter $\gamma = (T_{max} - T_s) / \langle T - T_s \rangle$ on the relative resistance change $\Delta R/R(T_s)$ at different normalized currents $A_n^{(2)} = (I/I_n)$. Dashed lines are limits calculated from the R&T model

Parameter γ je komplicirana funkcija geometrije strukture in tokovne obremenitve. V nekoliko modificiranem Root-Turnerjevem modelu⁽⁷⁾ izračunamo γ iz geometrijskih podatkov:

$$\gamma = \frac{(n_n + \lambda n_t) \cdot (n_n + n_w + n_t)}{(n_n + \lambda n_t)^2 + \{n_w + (1 - \lambda)n_t\}^2} \quad (5)$$

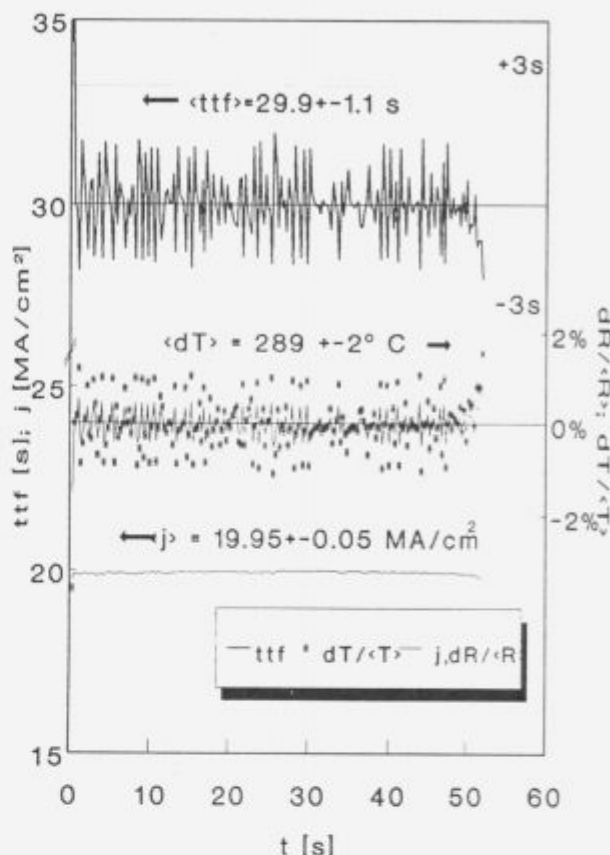
kjer pomeni $n_{n,w,t}$ število kvadratov ozkega, prehodnega in širokega območja strukture prikazane na sliki 1. Parameter $\lambda = 0$, če prehodno območje obravnavamo kot široko, oziroma $\lambda = 1$, če ga obravnavamo kot ozko območje.

Odvisnost koeficienta γ od spremembe upornosti $\Delta R/R(T_s)$ izračunana na osnovi 1-D modela prevajanja toplote⁽⁸⁾ in z upoštevanjem temperaturno odvisnih koeficientov toplotne prevodnosti kovine in izolatorja za strukturo s slike 1 je prikazana na sliki 2. Vrednosti $\gamma = 1.16$ in $\gamma = 1.08$ iz enačbe (5) sta dobri spodnji oceni za prvi oziroma drugi nivo metalizacije.

Test SWEAT se izvaja tako, da je faktor pospešitve konstanten, kar lahko izrazimo z ciljnim časom odpovedi TTF. Iz upornosti $R(t, I)$ izmerjene v času $t = t_1$, iz enačbe (4) izračunanega kritičnega toka $I_c = I_c(t_1)$ in na sliki 2 prikazane odvisnosti parametra $\gamma = \gamma(t)$ lahko vedno izračunamo tok I s katerim bomo obremenili testno strukturo v času t_2 , tako, da bomo dosegli željen faktor pospešitve. S kombinacijo enačb (1-4) dobimo transcendenten izraz za tok I , ki ga rešimo z Newton-Raphsonovo metodo iteracije:

$$F(I) = (TTF)I^{-(1/m)} \exp \left(\frac{E_a}{km \left\{ T_s + (\gamma/\beta) \left[(I_c/I)^2 - 1 \right] \right\}} \right) - I = 0 \quad (6)$$

Rezultat meritve parametrov med izvajanjem obremenitve na eni od testnih struktur je prikazan na sliki 3. Vidimo, da



Slika 3: Izmerjeni parametri pomembni za izvedbo testa SWEAT s konstantnim faktorjem pospešitve oziroma konstantnim ciljnim časom odpovedi TTF

Figure 3: Parameters measured during the SWEAT test with the constant acceleration factor. Target time to fail TTF for this test was 30 s

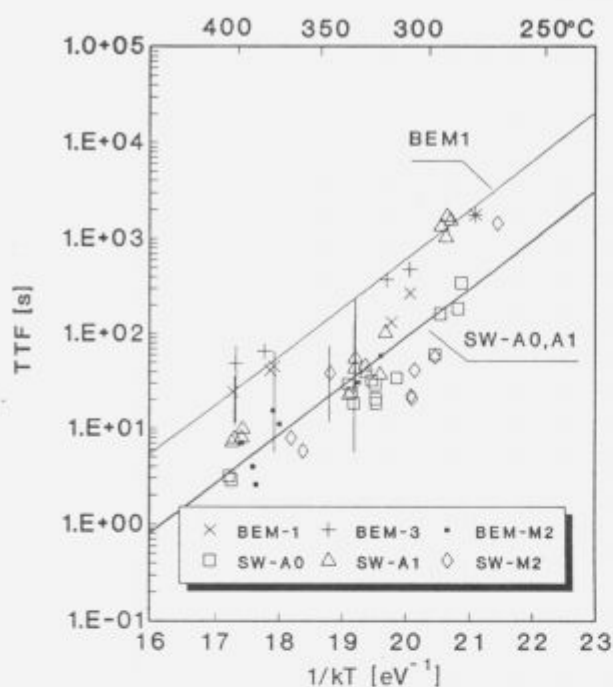
sorazmerno majhna nihanja v temperaturi in upornosti prispevajo k znatni (3%) nenatančnosti parametra TTF, kar je razumljivo če upoštevamo eksponentno odvisnost v enačbi (1).

Parameter A_0 in aktivacijska energija, potrebna za izračun TTF iz enačbe (1) sta bila določena iz odvisnosti MTTF od $1/kT$ prikazane na sliki 4. Izmerjena aktivacijska energija določena za temperature od 250-400°C znaša $1.18 \pm 0.10 \text{ eV}$. To je znatno nad literaturno vrednostjo 0.7-0.8 eV za zlitino Al-1%Si-0.5%Cu določeno s konvencionalnimi testi na temperaturi pod 240°C in blizu vrednosti 1eV poročani v⁽⁹⁾ za podobne pogoje obremenjevanja. Konstanta A_0 zavzema za različne strukture vrednosti od 6×10^5 do $3 \times 10^4 \text{ A}^{-1.7} \text{ cm}^{-3.5} \text{ s}$ ($E_a = 1.18 \text{ eV}$, $m = 1.7$).

Na sliki 5 je prikazan mikroskopski posnetek strukture SWEAT, ki pokaže kopičenje kovine v ozkem segmentu in tvorbo praznin v prehodnem in širokem segmentu po dolgotrajnem ($>10^4 \text{ s}$) obremenjevanju s tokom $j = 18.5 \text{ MA/cm}^2$, kar je povzročilo povprečen največji dvig temperature $\Delta T_{max} = 324^\circ \text{C}$.

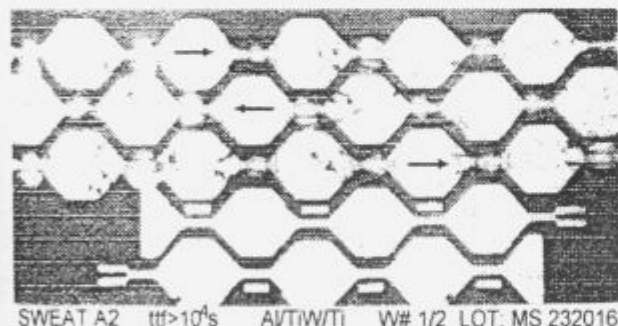
Kljub visoki pospešenosti testa ($T = 325 \pm 2^\circ \text{C}$, $j = 20.42 \pm 0.5 \text{ MA/cm}^2$) je test dokaj občutljiv na spremembe parametrov nanašanja aluminija. Na sliki 6 sta prikazani kumulativni log-normalni porazdelitvi odpovedi za Al, nanešen na dveh različnih temperaturah, 150 in 300°C. Opazna je znatna razlika v kvaliteti plasti v dobro Al nanešenemu na višji temperaturi, ki se odlikuje po večjih kristalnih zrnih. Dominanten mehanizem EM na srednjih temperaturah je difuzija kovinskih ionov po kristalnih mejah.

⁽⁷⁾ Določeno za temperaturni interval od 210-310°C in tok 16MA/cm².



Slika 4: Odvisnost MTTF merjeno na različnih testnih strukturah, ter različnimi temperaturami substrata v odvisnosti od $1/kT$. Za primerjavo so dodane tudi vrednosti MTTF merjene na kovinskih linijah za test BEM

Figure 4: Dependence of the MTTF for different SWEAT test structures versus temperature $1/kT$. For comparison values of MTTF measured on the straight metal lines for the BEM test are included

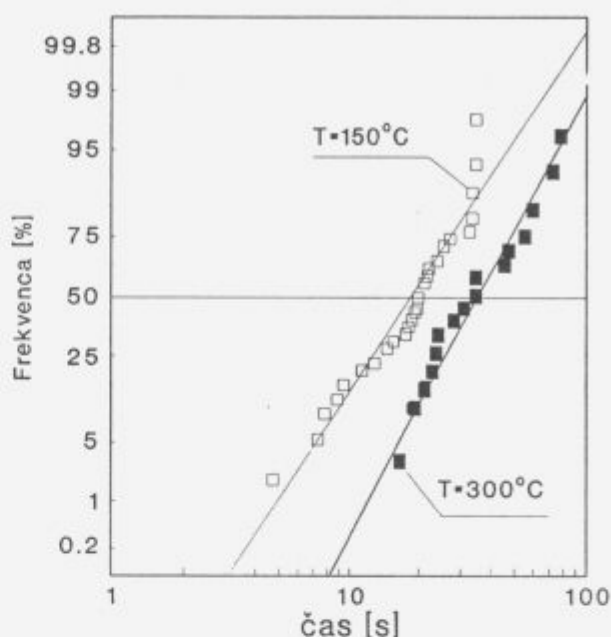


Slika 5: Mikroskopski posnetek povsem pasivirane strukture SWEAT po netipično dolgotrajni ($>10^4$ s) obremenitvi. ($j = 18.5 \text{ MA/cm}^2$, $\Delta T_{\text{max}} = 324^\circ\text{C}$). Puščica kaže smer elektronskega toka

Figure 5: Micrograph of the passivated SWEAT structure A2 after unusually long ($>10^4$ s) stress. ($j = 18.5 \text{ MA/cm}^2$, $\Delta T_{\text{max}} = 324^\circ\text{C}$). The arrow indicates the direction of the electron flow

4. Zaključek

Visokopospešeni test SWEAT omogoča zasledovanje kvalitete metalizacije v proizvodnji IV na nivoju rezine. Tipični testni čas je pod 100 s, kar pomeni, da lahko test izvajamo istočasno z ostalimi parametričnimi testi. Izmerjena aktivacijska energija



Slika 6: Vpliv temperature nanašanja Al na kumulativno log-normalno porazdelitev odpovedi merjeno s testom SWEAT. ($T = 325 \pm 2^\circ\text{C}$, $j = 20.42 \text{ MA/cm}^2$, ciljni čas odpovedi TTF = 30 s)

Figure 6: Dependence of the log-normal distributed cumulative failure rate measured by the SWEAT test. ($\Delta T_{\text{max}} = 325 \pm 2^\circ\text{C}$, $j = 20.42 \text{ MA/cm}^2$)

$E_a = 1.18 \text{ eV}$ je dokaj višja od aktivacijske energije za standardne teste pri temperaturah pod 240°C , vendar nas v primeru visokopospešenih testov ne zanima dolgoročna napoved zanesljivosti. Z visokopospešenimi testi ugotavljamo predvsem odstopanja značilnega parametra (v primeru testa SWEAT srednji čas odpovedi) od za določen kvalificiran proces značilne vrednosti.

5. Literatura

- Chenming Hu, IC Reliability Simulation, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 27, 1992, 241-246
- J. R. Black, Physics of Electromigration, Proceedings of the International Reliability Physics Symposium (IRPS), 1974, 142-147
- B. K. Liew, P. Fang, N. W. Cheung, C. Hu, Reliability Simulator for Interconnect and Intermetallic Contact Electromigration, IRPS, 1990, 111-118
- C. C. Hong, D. L. Crook, Breakdown Energy of Metal (BEM) - a New Technique for Monitoring Metallization Reliability at Wafer Level, IRPS, 1985, 108-114
- B. J. Root, T. Turner, Wafer Level Electromigration Tests for production Monitoring, IRPS, 1985, 100-106
- H. A. Schafft, Thermal Analysis of Electromigration Structures, *IEEE Trans. ED-34*, 1987, 664-672
- C. R. Crowell, C. C. Shin, V. Tyree, Simulation and Testing of Temperature Distribution and Resistance versus Power for SWEAT and related Joule-heated Metal-on-insulator Structures, IRPS, 1990, 37-43
- M. Maček, A.V. Kordesch, Numerical Analysis of SWEAT Structure with an Improved 1-D Nonlinear Model, *Microelectron. Reliab.*, 34, 1994, 689-702
- H. Katto, M. Harada, Y. Higuchi, Wafer Level J-ramp & J-constant Electromigration Testing of Conventional & SWEAT Patterns assisted by Thermal & Electrical Simulator, IRPS, 1991, 298-305

Vpliv atmosfere na termični razkroj gelov za pripravo železo-oksidsnih magnetnih materialov

Influence of Atmosphere on Thermal Decomposition of Gels for Iron Magnetic Oxide Preparation

Zupan K.¹, J. Maček, FNT-Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana

Iz sistema železov(III) nitrat- etilen glikol- dopant smo pripravili gele (v organski matrici dispergirano železo). S TG/DTA analizami različno dopiranih gelov smo določali njihove termične lastnosti v atmosferi argona, argona s 5 vol.% kisika ter v zraku. Izmerili smo magnetno nasičenje gelov, ki smo jih tri ure grel pri 370°C v atmosferi argona, argona s 0,5, 5 in 20 vol.% kisika ter v vakuumu. Ugotovili smo, da zmanjšanje koncentracije kisika v atmosferi za termično obdelavo omogoča kontroliran razkroj organske matrice.

Ključne besede: maghemit, sol-gel

Gels were prepared from a solution of iron(III) nitrate nanohydrate in ethylene glycol. Thermal properties of undoped and doped gels in atmosphere of Ar, Ar + 5 vol.% O₂ and in air were determined by TG/DTA analysis. Saturation magnetisation of products prepared by heat treatment of gels at 370°C in the atmosphere of Ar, Ar + 0.5, 5 and 20 vol.% O₂ and also in vacuum was measured. By decreasing of oxygen content in the atmosphere for thermal treatment slow enough decomposition of the organic resin was achieved.

Key words: iron oxide, magnetic, sol-gel, polymer

1. Uvod

Prizadevanja raziskovalcev so usmerjena v razvoj novih materialov ter izboljšanje karakteristik in tehnik priprave materialov, ki so se že uveljavili na določenem področju. Enako velja tudi za γ -Fe₂O₃, ki se že uporablja na področju magnetnih zapisov ter kot katalizator oksidacijskih reakcij.

Možna področja uporabe γ -Fe₂O₃ so tudi tanke plasti¹ in magnetni fluidi, ki se uporabljajo na področju tesnil, ležajev, magnetnih separatorjev, pretvornikov in pri proučevanju bioloških procesov². Precejšnje je zanimanje za pripravo nanometrijskih delcev, ki bi se uporabljali na področju katalizatorjev, v magnetnih in elektronskih napravah³ in za pripravo materialov z unikatnimi lastnostmi (npr. prepuščanje svetlobe v vidnem področju)⁴. V zadnjem času se povečujejo raziskovalni naporji na področju magnetnega zamrzovanja v vesoljski tehniki in za toplotne črpalke, ki obratujejo blizu sobne temperature⁵.

Običajen način² priprave se prične z reakcijo precipitacije železovih oksidov hidroksidov (α ali γ -FeOOH) ali železovega(II) hidroksida (Fe(OH)₂). Sledijo različne operacije, pri katerih je njihovo zaporedje odvisno od željene oblike in drugih karakteristik delcev:

- * dehidracija
- * dehidracija → redukcija → previdna oksidacija
- * modifikacija osnovnih delcev → previdna oksidacija
- * oksidacija → previdna oksidacija

Maghemit pripravljamo lahko tudi s termičnim razkrojem različnih intermediatov (npr. citratov⁶), hidrazidokarbonatov⁷ ter oksalatov. Med novejšje možne načine sodi postopek, kjer je Fe(III) prekurzor modificiran s polimerno matrico². Temu soroden je tudi proces v raztopini, ki jo tvori železov(III) nitrat nanohidrat v etilen glikolu⁸. Uporabljeni postopek se deli na sintezo gela ter na drugo fazo, v kateri polimerno matrico pod kontroliranimi pogoji odstranimo. Študij termičnih lastnosti gelov je bil usmerjen k optimiranju njihove termične obdelave.

2. Eksperimentalno delo

V sistemu železov(III) nitrat nanohidrat- etilenglikol (1:10). Reakcijsko zmes smo v zaščitni atmosferi argona segreli do 80°C ter pri tej temperaturi termostatali, dokler zmes ne gelira (približno 2 uri). V osnovno zmes smo dodajali tudi dopante, v prvem primeru bor (20at.%) kot H₃BO₃, v drugem pa cink (5at.%) kot Zn(NO₃)₂. Termične lastnosti gelov smo zasledovali s TG, DTG ter DTA metodami. Termogravimetrične analize smo izvedli na termoanalizatorju tipa Netzsch 409 STA v temperaturnem območju med 30 in 700°C. Segrevalna hitrost je bila 1K/min. Termične analize gelov smo izvedli v različnih dinamičnih atmosferah: v oksidativni (zrak) v oksidativni z zmanjšano vsebnostjo kisika (Ar+5vol.%O₂) in v inertni (čisti Ar pod 1 ppb O₂).

Za spremljanje plinskih produktov nastalih pri termičnem razkroju v zraku smo poleg že omenjenih analiz uporabili EGA metodo. EGA aparatura vsebuje analizator Netzsch 409 STA, na katerega je priključen kvadropolni masni spektrometer Quadrex 200 firme Ifficon-Leybold Hereaus.

¹ mag. Klementina ZUPAN
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
Aškerčeva 5, 61000 Ljubljana

Večjo množino produktov smo pripravili v cevni peči. Termična obdelava gelov je potekala v različnih atmosferah (Ar, Ar+0.5vol.%O₂, Ar+5vol.%O₂, ter Ar+20vol.%O₂) 3 ure pri temperaturi 370°C. Termično obdelavo gelov v vakuumu smo izvedli v vakuumski žarilni peči. Končni dosežen vakuum je bil 1.3×10^{-2} Pa. Magnetno nasičenje tako pripravljenih produktov smo izmerili na magnetometru MANICS DSM-8.

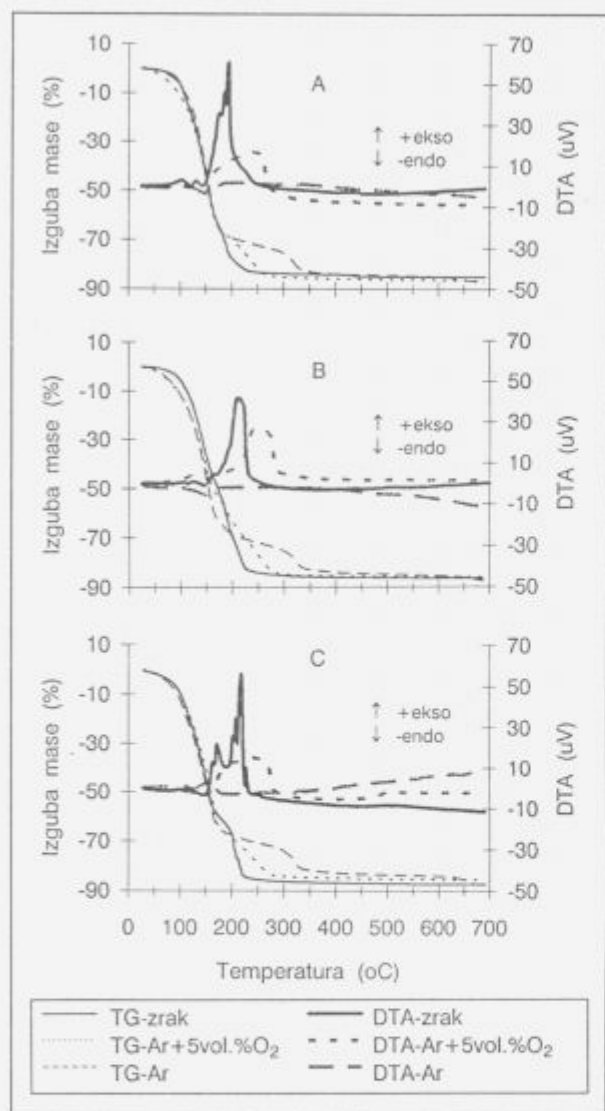


Diagram 1: TG/DTA analize A) nedopiranega gela, B) dopiranega z borom in C) dopiranega s cinkom

3. Diskusija

TG/DTA analize nedopiranega gela v različnih atmosferah (diagram 1A) so pokazale, da gel izgublja maso v štirih stopnjah. Dobljeni ostanek je opečnato rdeče barve in je nemagneten (α -Fe₂O₃). V temperaturnem območju od 30 do 150°C poteka odparevanje hlapnejših komponent (npr. vode) ter reakcija med prisotnim nitratom in organsko matrico, kar je potrdila EGA analiza, saj smo pri temperaturi 150°C zasledili izhajanje NO in N₂O. Oksidacija organske matrice s kisikom je v tem delu lahko otežena zaradi izhajanja hlapnejših komponent, ki pri dani geometriji vzorčnega lončka preprečujejo dostop kisika do vzorca. Nad temperaturo 170°C nastopijo večje razlike, ki se pokri-

vajo s parcialnim tlakom kisika v peči za razkroj. V atmosferi argona s 5vol.% kisika dobimo izrazito stopnjo v izgubi mase (končna temperatura 260°C), ki je še bolj izrazita v čistem argonu, v katerem je termični razkroj večinoma končan pri 400°C. S spremembo atmosfere termičnega razkroja lahko vplivamo na hitrost oksidacije organske matrice. Pri procesih termične obdelave gelov je hitrost oksidacije v zraku okoli 2X večja kot v argonu s 5vol.% kisika. V argonu se končni razkroj začne pri znatno višji temperaturi (300°C) ter poteka verjetno tudi po drugačnem kemizmu. Po literaturnih navedbah so kemizmi cepljenja verig v polimeru odvisni od vrste polimera in atmosfere, v kateri ti potekajo⁸. Pri obeh dopiranih gelih (20at.%B ter 5at.%Zn) smo pri TG analizah opazili podobno odvisnost poteka TG krivulj od vsebnosti kisika v atmosferi za termično obdelavo (diagram 1B in 1C). Pri DTA analizah vseh treh gelov (diagram 1A, 1B in 1C) smo v skladu z TG analizami in po pričakovanju z zniževanjem koncentracije opazili manjšo intenziteto eksotermnih termičnih procesov ter njihov pomik k višjim temperaturam (diagram 1A).

Prisotnost dopantov (B ali Zn) v gelu, ki ga termično obdelamo v zraku (diagram 1B in 1C), povzroči pomik eksotermnega vrha (oksidacija organske matrice) k višji temperaturi (220°C) in spremeni njegovo obliko. Pri nedopiranem gelu je temperatura eksotermnega pika pri temperaturi 194°C. Za borovo kislino je značilno, da z glikoli v reverzibilni reakciji tvori estre. V polimeru vključene borove spojine modificirajo njegove lastnosti⁹. Bor vključen v polimerni matrici znižuje intenziteto eksotermnih procesov. Po literaturnih podatkih so podoben pojav zasledili pri dopiranju z barijem, ko zaradi počasnejše dehidracije nastane γ -Fe₂O₃⁹. Dopant cink ne vpliva na intenziteto eksotermnih termičnih procesov.

Odsotnost kisika v plinu za termično obdelavo bistveno vpliva na končni produkt. Prisotnost organske matrice in višje temperature termičnega razkroja v odsotnosti kisika vodi do delne redukcije prisotnega železa(III)^{10,11}. Oba dopirana vzorca sta po termični obdelavi v čistem argonu kazala piroforme lastnosti (oksidacija), medtem ko je bila reaktivnost nedopiranega vzorca bistveno manjša. V primeru nedopiranega vzorca v odsotnosti kisika verjetno nastaja Fe₃O₄. Vzorca pripravljena v čistem argonu so bili črne barve (Fe₃O₄), vzorci obdelani v atmosferi argona, ki je vsebovala kisik, pa rdeče-rjave do rjave. Oba v argonu termično obdelana dopirana vzorca sta na zraku na površini spremenila barvo iz črne v temno rjavo. Vzorca obdelani v vakuumski žarilni peči so bili črne barve ter slabo magnetni. Ena od možnih razlag za razliko v magnetnih karakteristikah produktov obdelanih v argonu in vakuumu je, da v argonu poteka interakcija vzorca z izhajajočimi plini (oksidacija), v vakuumu pa ne. V končnem produktu je zato prisotno veliko organskih snovi.

Rezultati magnetnih meritev prikazani v tabeli 1 so v skladu z rezultati termične analize. Znižanje vsebnosti kisika v atmosferi za termično obdelavo vpliva na intenziteto termičnih procesov in s tem zagotavlja kontroliran razkroj organske matrice. Pri nedopiranem vzorcu obdelanem v atmosferi argona s 5vol.%O₂ dosežemo do 33% višje magnetno nasičenje kot pri istem vzorcu obdelanem v zraku. Pri vzorcu, dopiranem z borom in obdelanem v argonu s 5vol.%O₂, dosežemo le 1.4% in v argonu, ki vsebuje pod 0.5vol.%O₂, 9% povišanje magnetnega nasičenja v primerjavi z vzorcem obdelanim v zraku. V prisotnosti bora razkroj organske matrice tudi v atmosferi zraka poteka počasneje in manj intenzivno, zato nadalnje zniževanje koncentracije kisika v atmosferi za termično obdelavo nima tako velikega vpliva. Povišanje magnetnega nasičenja pri vzorcu dopiranem s cinkom je najvišje pri vzorcu obdelanem v argonu, ki vsebuje pod 0.5vol.% kisika t.j. 21.2%.

Tabela 1: Odvisnost magnetnega nasičenja za nedopiran vzorec, dopiran z borom ter dopiran s cinkom od atmosfere termične obdelave

atmosfera	nedopiran $M_s(\text{emu/g})$	dopiran 20at.%B $M_s(\text{emu/g})$	dopiran 5at.%Zn $M_s(\text{emu/g})$
Ar+20vol.%O ₂	45.15	54.4	44.9
Ar+5vol.%O ₂	60.23	55.18	54.45
Ar+sledoviO ₂	56.60	59.4	57.55
Ar	54.54	48.16	46.06

Izhajajoč iz tega ugotavljamo, da so za ustrezno transformacijo nedopiranega gela potrebne višje koncentracije kisika (5vol%) v atmosferi za termično obdelavo. Pri vzorcu dopiranem z borom dosegamo boljše rezultate v zraku in v argonu, ki vsebuje pod 0.5vol.%O₂, pri vzorcu dopiranem s cinkom pa v argonu, ki vsebuje pod 0.5vol.%O₂.

4. Sklep

Znižanje koncentracije kisika v atmosferi za termično obdelavo gelov znižuje intenziteto termičnih procesov in ugodno vpliva na magnetne lastnosti končnih produktov, ker ne pride do transformacije γ v α obliko, kar je značilno za povišane temperature. Odsotnost kisika v atmosferi za termično obdelavo

povzroči delno redukcijo železa(III), tako da nastaja Fe₃O₄, oziroma nestehiometrijske mešanice oksidov, kar ni zaželeno.

5. Literatura

- ¹ McMichael, R. D., et al.: Magnetocaloric effect in superparamagnets, *J. Mag. Magn. Mater.*, 111, 1992, 29-33
- ² Anton, L., et al.: Application orientated researches on Magnetic Fluids, *J. Mag. Magn. Mater.*, 85, 1990, 219-26
- ³ Mann, S. and Hannington, J. P.: Formation of Iron Oxides in Unilamellar Vesicles, *J. Colloid Interface Sci.*, 122, 1988, 326-35
- ⁴ Shull, R. D., et al.: Iron magnetic moment in iron/silica gel nanocomposites, *J. Appl. Phys.*, 67, 1990, 4490-92
- ⁵ Zhao, X. K., et al.: Magnetic particulate Thin Films on Bilayer Lipid Membranes, *J. Phys. Chem.*, 93, 1989, 908-16
- ⁶ Vallet, M. et al.: Low Temperature Synthesis and Characterization of γ -Fe₂O₃ Particles, *IEEE Trans. Magn.*, 24, 1988, 2, 1829-31
- ⁷ Ravindranathan, P. and Patil, K. C.: A one-step process for the preparation of γ -Fe₂O₃, *J. Mat. Sci. Lett.*, 5, 1986, 221-2
- ⁸ Wendland, W. WM.: Thermal Analysis, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1986
- ⁹ Stone, F. G. A. and Graham, W. A. G., Inorganic polymers, Academic Press, London, 1962
- ¹⁰ Russet, A., et al.: Simultaneous substitution of Co²⁺ and Zn²⁺ ions in submicronic acicular γ -Fe₂O₃ Particles, *IEEE Trans. Magn.*, Mag 23, 1987, 77-79
- ¹¹ Tailhades, Ph., et al.: Magnetic properties of boron and cobalt doped iron oxide pigments prepared from oxalic precursors, *J. Mag. Magn. Mater.*, 89, 1990, 33-7

AES karakterizacija poroznosti tankih Au prevlek na kontaktih za miniaturne releje

AES Characterization of Porosity of Au Thin Layers on Contacts for Miniature Relays

Koller L.¹, S. Spruk, D. Railič, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana

V profesionalni elektroniki postajajo zahteve po čimboljši korozijski obstojnosti materialov vse večje. Korozija tankih kovinskih struktur za elektronske sestavne dele je pomemben faktor, ki določa tudi zanesljivost komponent. Raziskali smo primernost elektrografske metode¹ v raztopini želatine za določanje poroznosti zelo tankih prevlek zlata (~0,3 μm) na nikljevi zaporni plasti. Za interpretacijo rezultatov smo prevleke po testih preiskali z optično in elektronsko mikroskopijo ter mikroanalizo. Porazdelitev niklja v kompleksu dimetilglioksima (DMG) v porah pa smo študirali s spektroskopijo Augerjevih elektronov.

Ključne besede: miniaturni releji, kontaktni materiali, elektrokemijske prevleke, korozijske lastnosti, AES karakterizacija

There are increasing trends to develop good corrosion resistant materials used in professional electronics. Corrosion of thin metal layers is an important factor, which determines the reliability of the electronic components. The reliability of the gel bulk electrographic test for porosity testing of thin Au coatings (~0.3 μm) on Ni underplate has been investigated. After the tests the coatings were examined by the optic and electronic microscopy and microanalysis as well. The distribution of Ni on pore site after testing has been investigated by Auger spectroscopy.

Key words: miniature relays, contact material, electrochemical layers, corrosion properties, AES characterization

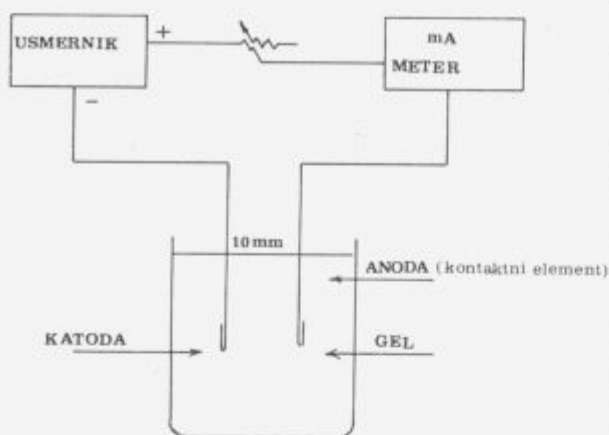
1. Uvod

Študij poroznosti je ena bistvenih nalog pri karakterizaciji tankih prevlek zlata galvansko nanešenih na kontaktne materiale. Za šibke hermetične releje z inertno atmosfero so zanimivo izhodno področje tudi zelo tanki samo nekaj desetink mikronov debeli filmi čistega mehkega zlata na ustrezni podlagi, naneseni pri izbranih parametrih iz posebnih kopeli. Pri nanosih tankih plasti zlata lahko vedno pričakujemo poroznost, saj so mehanski galvanskega nanašanja zlata²⁻¹⁰ razen od vrste kopeli odvisni še od lastnosti površine eventualnega podsloja, njegove predobdelave in števila defektov. Zapiranje por se začne šele pri večjih debelinah nanosov, ki pa niso vedno potrebni in ekonomsko utemeljeni. Za raziskavo poroznosti vzorcev kontaktov s prevleko zlata 0,3 μm na nikljevi zaporni plasti smo izbrali elektrografsko metodo s selektivnim jedkanjem v raztopini želatine z dodatkom specifičnega reagenta dimetilglioksima. Porazdelitev niklja, kemično vezanega v kompleksu dimetilglioksima v področju pore, smo raziskali s spektroskopijo Augerjevih elektronov.

2. Eksperimentalni del

Princip elektrokemične metode za ugotavljanje poroznosti tankih Au prevlek je osnovan na reakciji zaporne plasti ali podlage pod zlato prevleko s specifičnim reagentom skozi pore prevleke. Vzorec kontaktnega elementa vezemo kot anodo, pri čemer se podsloy anodno raztaplja skozi pore, te se z reagentom obarvajo in postanejo vidne. V našem primeru je bil vzorec kontaktni element prevlečen z zlato prevleko debeline 0,3 μm. Osnovni material je bila srebrova zlitina prevlečena s plastjo niklja, ki deluje kot zaporna plast. Anodno raztopljeni nikelj skozi pore v Au prevleki reagira z dimetilglioksimom in tvori rdeče obarvan kompleks (katoda je enak pozlačen vzorec z enako površino kot testni vzorec). Napravo za določanje poroznosti z elektrografskim testom prikazuje shema na **sliki 1**. Obarvane pore smo opazovali z optičnim mikroskopom. Z elektronskim mikroskopom smo posneli izgled površine Au prevleke, debelino prevleke pa smo določili z energijsko disperzijskim mikroanalizatorjem žarkov X. Porazdelitev kompleksa Ni-dimetilglioksim (Ni-DMG) v obarvanem reakcijskem produktu na področju pore smo raziskali s spektroskopijo Augerjevih elektronov.

¹ Lidija KOLLER, dipl. inž. kem.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
Teslova 30, 61000 Ljubljana



Slika 1: Shema naprave za odkrivanje poroznosti v plasti Au na Ni z elektrografskim testom (standard ASTM B 583-83)
Figure 1: Scheme of the equipment for electrographic test of porosity (standard ASTM B 583-83)

3. Rezultati in diskusija

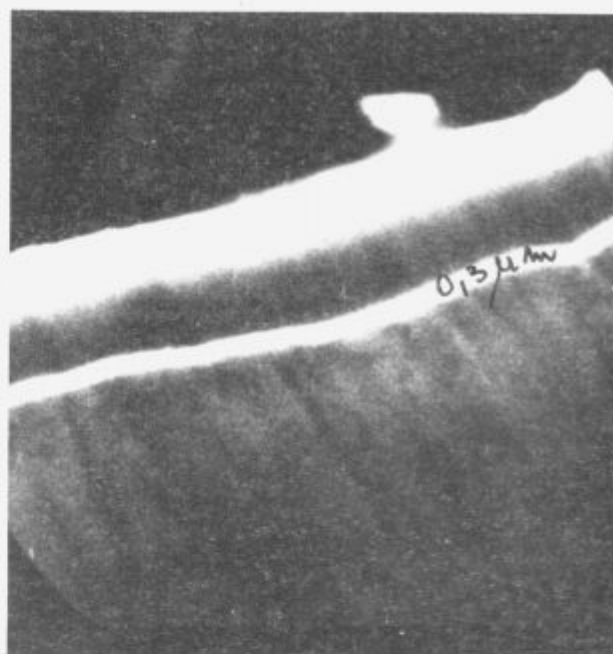
Površino pozlačenih kontaktov po elektrografskem testu z dimetilgliksimom smo opazovali z optičnim mikroskopom. Površina je bila prekrita z drobnimi, večjimi in manjšimi pikami, ki so bile na nekaterih mestih gostejše. Kompleks niklja z dimetilgliksimom je zrastle v večje madeže. Velikost rdečih pik je odvisna od velikosti pore in elektrenine, ki je pretekla pri elektrografskem anodnem raztapljanju niklja skozi pore. Razlika v velikosti por oziroma pik kompleksa na istem vzorcu je odvisna od več faktorjev. Glavni vzrok so lastnosti površine zaporne plasti niklja, predvsem njena debelina in hrapavost. Gladkost oziroma hrapavost pa je zopet odvisna od mehanske obdelave osnovne Ag zlitine in defektov na njeni površini. Enakomernost nanosa zlate prevleke smo raziskali na več vzorcih z enako tehnološko predobdelavo. V tabeli 1 so podani rezultati, dobljeni z metodo določanja debeline tankih plasti z ED mikroanalizatorjem žarkov X na 10 vzorcih.

Tabela 1: Debeline Au plasti pozlačenih kontaktnih elementov

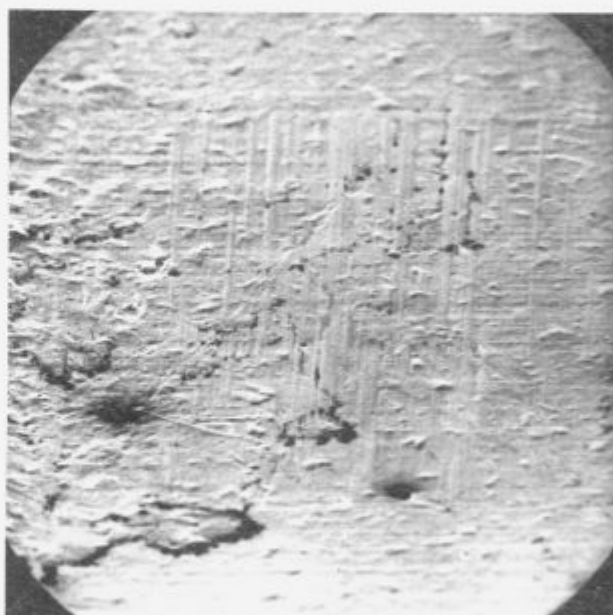
vzorec	debelina (μm)	vzorec	debelina (μm)
1	0,31	6	0,30
2	0,30	7	0,32
3	0,32	8	0,31
4	0,29	9	0,30
5	0,31	10	0,30

Prerez Au plasti na sorazmerno gladkem predelu podsloja prikazuje elektronsko mikroskopski posnetek na sliki 2. Večina površina podsloja ni tako gladka, kar nam pojasnjuje pojav nastanka različno velikih por in neenakomerna poroznost zlate prevleke.

Elektronsko mikroskopski posnetek na sliki 3 prikazuje površino Au prevleke. Vidna je sorazmerno groba struktura, ki izhaja iz mehanske predobdelave kontaktnega elementa. Groba struktura in defekti na površini so ostali kljub nikljevi zaporni plasti, ki ima poleg svoje protidifuzijske še vlogo prekrivanja hrapavosti in defektov osnovne površine. S pomočjo teh opazovanj lahko pojasnimo prisotnost večjih in manjših por, ki jih je odkril elektrografski test. Razlika v velikosti por je posledica nezadostne poliranosti površine.

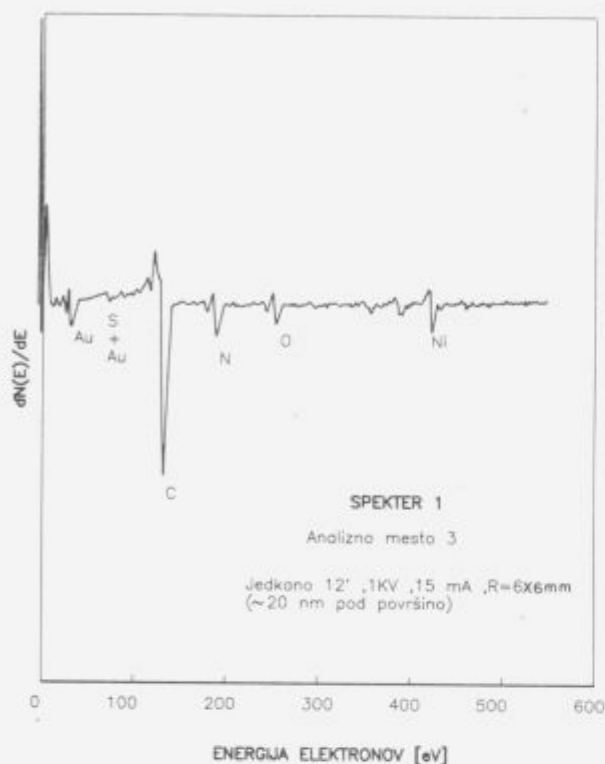


Slika 2: Prerez prevleke Au, $d=0,3 \mu\text{m}$, povečava 1000 x
Figure 2: Cross section of Au coating ($d=0,3 \mu\text{m}$, enlargement 1000 x)

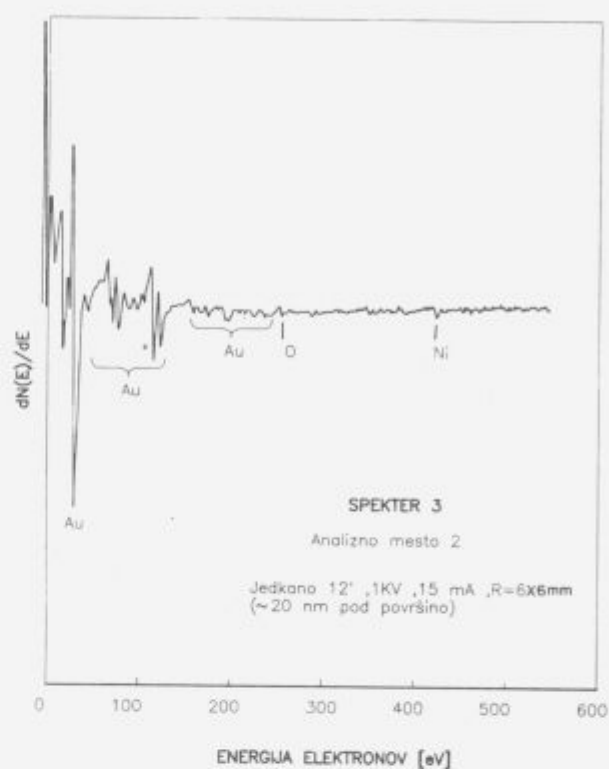


Slika 3: Izgled površine prevleke Au, $d=0,3 \mu\text{m}$, povečava 100 x
Figure 3: Surface of Au coating ($d=0,3 \mu\text{m}$, enlargement 100 x)

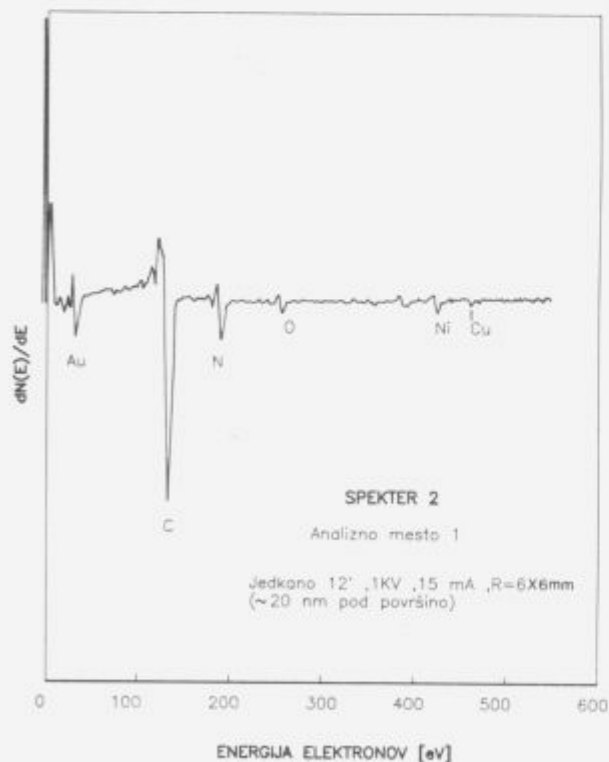
Porazdelitev niklja v reakcijskem produktu niklja z DMG na področju pore smo raziskali s spektroskopijo Augerjevih elektronov. To metodo smo izbrali, ker pri tankih prevlekah prikazuje sestavo površine, ne da bi jo motil podsloj Ni, poleg tega pa se lahko z jedkanjem z argonskimi ioni približamo resnični velikosti por. Pri elektrografskem testu ostane kljub izpiranju površine s toplo vodo kompleks niklja z DMG tudi v neposredni okolici pore. Po drugi strani pa je raziskava s spektroskopijo Augerjevih elektronov pokazala, da je elektrografski test primeren za odkrivanje zelo drobne poroznosti v tankih plasteh ob sorazmerno dobri ločljivosti, pri čemer je mogoče oceniti tudi lastnosti



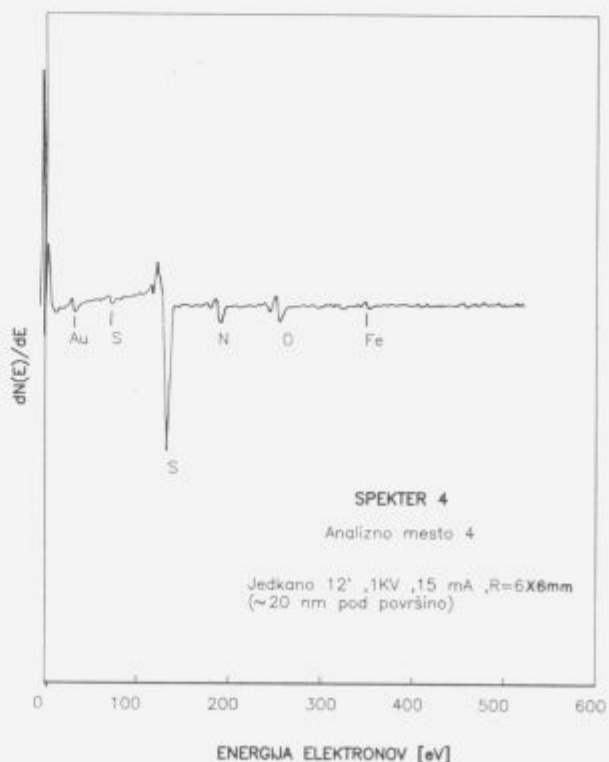
Slika 4: Spektar 1 Augerjevih elektronov na analiznem mestu 3 po jedkanju površinskih nečistoč z argonovimi ioni
Figure 4: Auger electron spectrum 1 taken at the spot 3 after ion sputtering of the surface impurities with the argon ions



Slika 6: Spektar 3 Augerjevih elektronov na analiznem mestu 2 po jedkanju površinskih nečistoč z argonovimi ioni
Figure 6: Auger electron spectrum 3 taken at the spot 2 after ion sputtering of the surface impurities with the argon ions



Slika 5: Spektar 2 Augerjevih elektronov na analiznem mestu 1 po jedkanju površinskih nečistoč z argonovimi ioni
Figure 5: Auger electron spectrum 2 taken at the spot 1 after ion sputtering of the surface impurities with the argon ions



Slika 7: Spektar 4 Augerjevih elektronov na analiznem mestu 4 po jedkanju površinskih nečistoč z argonovimi ioni
Figure 7: Auger electron spectrum 4 taken at the spot 4 after ion sputtering of the surface impurities with the argon ions

podslaja in površine osnovnega materiala z ozirom na njun vpliv na velikost por. Na vzorcih smo izbrali zanimiva analizna mesta (madeže 1,2,3,4), na katerih smo posneli spektre Augerjevih elektronov po jedkanju površinskih nečistoč z argonskimi ioni. Kot prikazuje spekter št. 1 na **sliki 4**, je na analiznem mestu 3 koncentracija niklja največja, medtem ko je koncentracija niklja na mestu 4 pod mejo detekcije. Vidna je tudi konica zlata ter možna konica ogljika in konici dušika ter kisika, ki so sestavine organskega izvora iz kompleksa dimetilglioksima. Analizno mesto 1 (spekter št. 2, **slika 5**) prikazuje manjšo koncentracijo niklja poleg zlata, ogljika in kisika pa je prisotna tudi majhna konica bakra, ki nastopa kot nečistoča, mu pa težko določimo izvor. Spekter št. 3 na **sliki 6** je posnet na analiznem mestu 2. Na tem mestu je površina jedkana do čiste površine zlata, kjer še najdemo majhni konici niklja in kisika. Spekter št. 4 na **sliki 7** je posnet na manjšem madežu (analizno mesto 4). Tu ne najdemo niklja, kot nečistoče pa se pojavljata železo in žveplo, ki sta lahko zunanje-ga izvora ali pa izvirata iz galvanske kopeli.

4. Zaključek

• Izbrani elektrografski test v raztopini želatine z dodanim elektrolitom in specifičnim reagentom z dobro ločljivostjo odkriva poroznost v zelo tankih prevlekeh zlata na nikljevi zaporni plasti.

• Kot je pokazala raziskava s spektroskopijo Augerjevih elektronov, je vizualna ocena velikosti por z elektronskim testom le relativna zaradi migracije kompleksa v okolico pore.

• Uporaba elektrografskega testa je omejena samo na oceno gostote in relativne velikosti por, lahko pa iz razlike v velikosti značilnih struktur kompleksa Ni-DMG, zraslih na plasti galvansko nanešenega zlata, ocenimo tudi lastnosti podslaja niklja in površinsko obdelavo osnovne zlitine.

Zahvala

Delo je finančno podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Slovenije, Ljubljana (Projekt P2-5166-0204-94).

Literatura

- ¹ Standard: Test Methods for Porosity in Gold Coatings on Metal Substrates, ASTM B 583-83
- ² K. Wundt, R. Sehnabl: Gold und seine legierungen in der Galvanotechnik, 2. Teil, *Galvanotechnik* 77, 1986, 2, 312-318
- ³ S. M. Garte: Porosity of Gold Electrode deposits: Effect of Substrate Surface Structure, *Plating*, Sept. 1983, 946-951
- ⁴ S. K. Chawla and J. H. Payer, The Early Stage of Atmospheric Corrosion of Copper by Sulfur Dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1990, January
- ⁵ Krajevski, R. Mechler, *Oberfläche-Surface* 21, 1980, 159-162
- ⁶ Kruglikov, Petrakova, *Zaščita metalov* 1981, 538-541
- ⁷ A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol.1, AP 1963
- ⁸ Qualitätsprüfung galvanischer Überzüge, Zbornik Numberg 1990
- ⁹ F. H. Reid in W. Goldie, *Gold als Oberfläche*, Eugen, G. Lenze Verlag, Saalgau (Wuertt) 1982
- ¹⁰ L. Koller, M. Jenko, S. Spruk, D. Raičič, *Kovine zlitine tehnologije* 28, 1994, 1-2, 465-468

Vpliv dispergirnega sredstva in veziva na lastnosti zaslonov s P-43

Influence of Surface Active Agent and Binder Concentration on CRT Screens with P-43

Županc Mežnar L.¹, V. Nemanič, M. Žumer, IEVT, Ljubljana

S sedimentacijskim postopkom v centrifugi smo nanegli zaslone za miniaturno katodno elektronko z nizkonapetostnim vzbujanjem 2-5 kV. Uporabili smo luminiscentni prah P-43 ($Gd_2O_3:S:Tb$) s povprečno velikostjo delcev 1,2 μm . Z dispergirnim sredstvom smo stabilizirali suspenzijo in izdelali zaslone s homogenim svetlobnim odzivom. Glede na lastnosti zaslonov smo z zaporednimi poskusi določili tudi optimalno količino veziva v suspenziji. Ločljivost vgrajenega zaslona je bila 15 μm , svetlobni izkoristek pa 23 lm/W.

Ključne besede: zaslone, miniaturne katodne elektronke, sedimentacijski postopek v centrifugi, luminofor P-43

Screens for miniature cathode ray tubes with low-potential excitation of 2-5 kV were deposited by centrifugal settling method. We used phosphor P-43 ($Gd_2O_3:S:Tb$) with 1,2 μm average particle size. Suspension was stabilised with the surface active agent and this enabled the preparation of screens with homogenous light output. An optimum amount of binder was empirically determined by preparing and testing a lot of screens. Screen resolution and luminous efficiency were 15 μm and 23 lm/W, respectively.

Key words: screens, miniature cathode ray tubes, centrifugal method, phosphor P-43

1. Uvod

Miniaturna katodna elektronka (MKE) pretvarja električni signal v sliko na zaslonu. Ker je globina vzbujanja plasti premosorazmerna energiji elektronov, zahteva MKE z nižjo delovno napetostjo 2-5 kV tanjši zaslon za doseganje predpisane svetlobnega izkoristka, sicer pride do absorpcije emitirane svetlobe v plasti. S tanjšanjem zaslona pada pokritje substrata in se viša število napak. Prvotno smo uporabljali luminofor P-20 ($ZnS,CdS:Ag$), s katerim smo z optimizacijo debeline nanosa dosegli svetlobni izkoristek le 16 lm/W. P-20 je kemijsko izredno občutljiva spojina. Tako so se na vlažnih zaslonih, izpostavljenih dnevnim svetlobi, pojavile sive cone z manjšo emisijo svetlobe, po postopku fritanja pri 450°C so zaradi nečistoč nastale rdeče-rjave pege na zaslonih, pri postopku segrevanja v vakuumu 10^{-7} mbar pa je sublimiral CdS. P-20 ima 150 nm širok emisijski vrh z maksimumom pri 560 nm¹. Zaradi navedenih težav smo izbrali novo katodoluminiscentno snov, ki je kemijsko bolj stabilna, ima daljšo življensko dobo pri višjih obremenitvah elektronskega curka, ozek emisijski vrh, višji svetlobni izkoristek in manjše delce. Vsem tem zahtevam ustreza ($Gd_2O_3:S:Tb$) s komercialno oznako P-43 z maksimumom pri 545 nm, ki je eden od 4f-5d prehodov dopanta terbija.

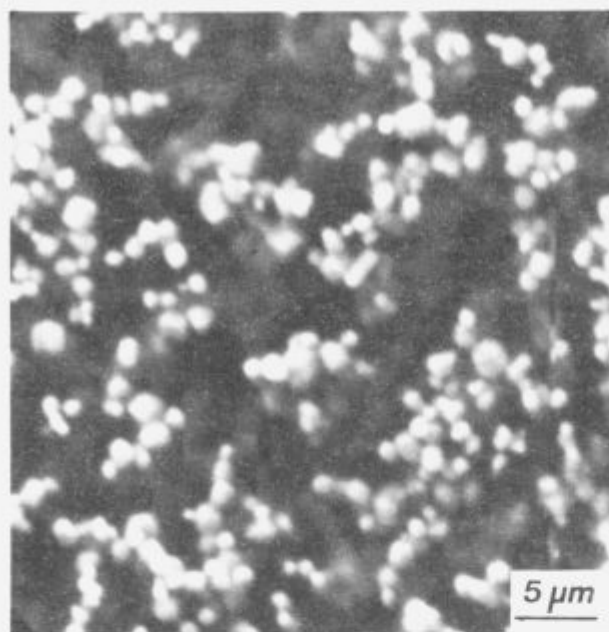
Z običajnim sedimentacijskim postopkom v centrifugi² smo pri izdelavi zaslonov z luminoforjem P-43 dobili plasti

neenakomerne debeline, kar je bila posledica nastajanja flokul v suspenziji in prehitre sedimentacije delcev še pred centrifugiranjem. Tega pojava pri P-20 z enako porazdelitvijo velikosti delcev ni bilo opaziti. Namen našega dela je bil, da z dodatkom dispergirnega sredstva stabiliziramo suspenzijo, preprečimo nastajanje skupkov in izdelamo zaslone z gostim in homogenim nanosom. Ugotovili smo tudi, da lahko z optimiranjem koncentracije veziva izboljšamo svetlobni izkoristek.

2. Priprava suspenzije

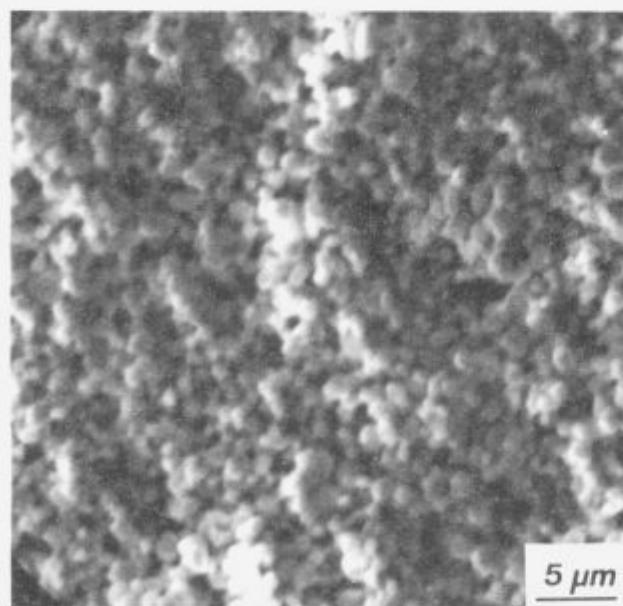
Teoretično v suspenziji ne prihaja do interakcij, če je razdalja med delci vsaj 10-krat večja od njihovega premera. Povprečna velikost delcev komercialno dosegljivega P-43 je 1,2 μm . Pri koncentraciji 0,7 vol.% delcev je teoretična razdalja med delci 6-krat večja od njihovega premera. Med pripravljanjem suspenzije je kljub temu prišlo do takojšnje sedimentacije, kar je onemogočilo nadaljni postopek. SEM posnetki so pokazali (slika 1), da so se primarni delci povezali v velike skupke, kar je bilo pogojeno s fizikalno-kemijskimi lastnostmi luminiscentnega prahu. Na hitrost sedimentacije lahko vplivamo z dodatki različnih vrst dispergirnih sredstev. Tenzidi znižajo površinsko napetost na meji trdno-tekoče. Molekule detergenta se adsorbirajo na površino delcev in delujejo kot odbojni ščit ter tako preprečujejo združevanje primarnih delcev. Enako funkcijo imajo tudi soli kislin, ki pa jih nismo uporabili, ker vplivajo na polimerizacijo veziva.

¹ Lea ŽUPANC MEŽNAR, dipl. inž. kem.,
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko,
Tsedova 30, 61111 Ljubljana



Slika 1: Posnetek zaslona s P-43, nanešenega s sedimentacijskim postopkom v centrifugi, kjer so vidni skupki osnovnih delcev
Figure 1: SEM micrograph of the P-43 screen made by centrifugal settling method, where flocculates can be seen

S serijo poskusov smo ugotovili, da dodatek 0,3 vol.% Etolata 138 (Teol) preprečuje posedanje delcev pred centrifugiranjem, kar je povzročilo tanjše plasti na polovici zaslona, kakor tudi flokulacijo delcev v suspenziji (**slika 2**). Hkrati smo z žganjem zaslonov v cevni peči pri 420°C preverili, če dodatek dispergirnega sredstva kakorkoli vpliva na lastnosti luminiscentnega materiala.



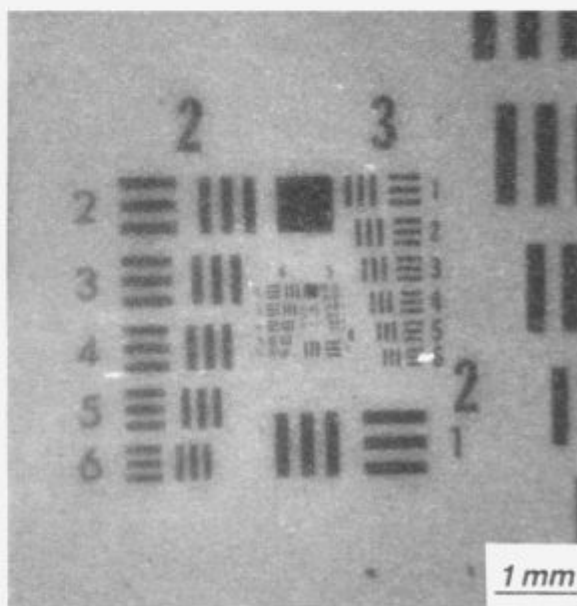
Slika 2: Posnetek zaslona, kjer je bil v suspenzijo dodan Etolat 138
Figure 2: SEM micrograph of screen, where surface active agent Etolat 138 was added into the suspension

Vodno steklo (K_2SiO_3) optično in mehansko veže delce luminiscentnega prahu med seboj in na steklen substrat. Dodatek elektrolita $Ba(CH_3COO)_2$ skrajša čas polimerizacije veziva. Vodna raztopina K_2SiO_3 pri pH 12 polimerizira po nukleofilnem mehanizmu tako, da se tvorijo 1-2 nm veliki delci v nekaj minutah. Elektrolit zmanjšuje debelino dvosloja na delcih $SiO_2(OH)_2$ in tako pospešuje njihovo združevanje⁷. Proces polimerizacije veziva poteka hkrati z depozicijo zaslona. Vezivo po centrifugiranju povezuje delce luminoforja med seboj v gosto, 5 μm debelo plast in jih hkrati veže na steklen substrat. Ker nanos vsebuje veliko vode, ga je potrebno sušiti 24 ur na zraku in 2 uri pri 420°C, kjer pride do kalcinacije veziva in sintranja plasti. Pri tem se vezivo kovalentno veže na substrat, kar povzroči dobro adhezijo, nujno potrebno pri vzburjanju zaslona z visokoenergetskim curkom elektronov. Luminofor se med samim postopkom nanašanja in segrevanja kemijsko ne spremeni.

Pri postopnem višanju koncentracije veziva v suspenziji od 2 do 9 vol.% smo izboljšali gostoto nanosa in zvišali svetlobni izkoristek za 35 %. Količino veziva pa ne moremo poljubno višati, ker se plasti pri koncentracijah nad 9 vol.% luščijo zaradi velikih skrčkov pri sušenju. Optimalna koncentracija veziva je 8 vol.%.

3. Izdelava zaslonov in merilne metode

27 mg suhega prahu P-43 suspendiramo v deionizirani vodi in dodamo raztopino 0,1 ut.% $Ba(CH_3COO)_2$, ki pospešuje polimerizacijo veziva. V ultrazvočni banji se aglomerati mehansko ločijo na osnovne delce, kar omogoča, da se ti omočijo po celotni površini. Z dodatkom 0,3 vol.% dispergirnega sredstva Etolat 138 preprečimo združevanje delcev. Stabilni suspenziji dodamo vodno raztopino veziva K_2SiO_3 (9,5 ut.% K_2O , 20 ut.% SiO_2). Suspenzijo centrifugiramo v centrifugirkah z vgrajenimi steklenimi substrati 3 minute pri 3000 obratih. Plasti sušimo na zraku 24 ur.



Slika 3: USAF testna tarča, projicirana na zaslon s P-43, debeline 0,8 mg/cm²
Figure 3: USAF test target, projected on the screen coated with 0,8 mg/cm² of P-43 phosphor

Zaslone vzbudimo z UV svetlobo in pomerimo svetlobni odziv. Kot izvor služi nizkotlačna živosrebrna svetilka, kot detektor pa polprevodni fotoobčutljivi senzor in merilnik električnega toka. Ločljivost zaslona pomerimo tako, da testno tarčo USAF 1951 (slika 3) projeciramo na zaslon in z mikroskopom določimo skupino, kjer še lahko ločimo linijski par¹. Preiskave s SEM omogočajo določiti gostoto in debelino nanosa ter gladkost površine. Pregled zaslona z vidno in UV svetlobo z optičnim mikroskopom skupaj z zgoraj navedenimi metodami določa kakovost zaslona. Izbrani zasloni se potem vgradijo v elektronko. Pri 5 kV se pomerita svetlobni izkoristek in ločljivost, ki je izražena v širini vzbujene črte v centru zaslona.

4. Rezultati

Zaradi nizke kemijske obstojnosti luminofora P-20 smo izbrali novega s komercialno oznako P-43. SEM posnetki zaslonov, izdelanih po klasičnem postopku, so pokazali prisotnost velikih skupkov osnovnih delcev in vmesnih praznin, ki jih ni bilo mogoče zapolniti z višanjem centrifugalne sile. Zaradi nizke gostote nanosa sta bila svetlobni odziv in ločljivost zaslona nizka. Z dodatkom neionogene površinsko aktivne snovi in optimiranjem količine veziva v suspenziji smo uspeli izboljšati obe bistveni lastnosti zaslona. Svetlobni izkoristek smo zvišali iz 18 na 23 lm/W; menimo pa, da ga je možno z gostejšim nanosom še

nekoliko popraviti. Meritve ločljivosti zaslona z USAF testno tarčo so pokazale, da imajo nanosi visoko ločljivost 203 lpm. Zasloni s P-20 so imeli pri podobni gostoti in debelini plasti ločljivost le 128 lpm.

5. Sklep

S serijami poskusov smo izbrali parametre za pripravo stabilne suspenzije z luminoforom P-43 in pogoje za izdelavo zaslonov s centrifugiranjem. Zasloni s P-43 imajo višjo ločljivost in višji svetlobni izkoristek kot zasloni s P-20. Testna količina zaslonov je bila vgrajena v MKE z nizkonapetostnim vzbujanjem 2-5 kV. Meritve elektronk so pokazale, da zasloni ustrezajo vsem zahtevanim karakteristikam.

6. Literatura

- ¹ Electronic Industries Association (EIA) (1985), Optical Characteristics of Cathode Ray Tube Screens, Publ. No. 116A, EIA, Washington, DC
- ² L. Ž. Mežnar, M. Žumer, V. Nemanič, Centrifugal Settling of High-Resolution 1-in. CRT Screens, SID Digest of Technical Papers, 1994, 520-522
- ³ C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel Science, Academic Press, 1990, 99-106
- ⁴ E. Sluzky, K. Hesse, Characteristics of Ultrafine Grain P53 Screens, J. Electrochem. Soc. 138, 1991, 2418-2422

Preizkusi anaerobnega lepila za izdelavo vakuumskih komponent

Testing of an Anaerobic Glue for Making Vacuum Tight Joints

Pregelj A¹, M. Drab, IEVT Ljubljana
J. Slokan, KEMIS Radomlje
A. Paulin, Tehnična fakulteta Maribor

Pri razvoju ohišja visokovakuumskega ventila iz Al-legure smo skušali vpeljati čim cenejšo tehnologijo izdelave; glavni zahtevi pri tem sta nam bili: zagotoviti dovoljšno trdnost za uporabo in doseči za vakuumске zahteve potrebno tesnost. Z ekonomskega gledišča sta standardni varianti varjenje in spajkanje razmeroma dragi in pričeli smo se ukvarjati z načrtovanjem lepljenih spojev. Prvi vzorci - elementi za interno uporabo (ventili, fittingi) - so se dobro obnesli. Da bi globlje spoznali vezivne materiale in kvaliteto spojev za vakuumске namene, smo z lepilom domačega proizvajalca izdelali večje število eksperimentalnih vakuumskih komponent ter jih preizkusili na trdnost in puščanje. Prispevek opisuje pripravo vzorcev in nekatere rezultate.

Ključne besede: tehnologija spajanja, lepila, razplinjanje, vakuumška tehnika

Developing a new type of high vacuum aluminium valve we were looking for a simple and reliable technology ensuring the firmness and vacuum tightness of various constituent parts. From the economical point of view it can be seen that besides welding and brazing also the use of adhesives becomes interesting for making vacuum elements. Our first experiments - samples for internal use (fittings and valves) - gave good results. Attempting to recognize better the properties of the sticking materials and the joining quality for vacuum purposes we made many experimental nondemountable joints with a glue paste of a Slovene producer. The contribution represents some typical construction solutions and the results of testing the samples made by described joining technology.

Key words: joining technology, adhesives, degassing, vacuum technique

1. Uvod

Z razvojem novih lepil postaja poleg vakuumškega trdega spajkanja in varjenja tudi lepljenje pomembna tehnologija spajanja v vakuumski tehniki. Pri tem postopku predmeta ni potrebno segreti, reakcije potekajo pri sobni temperaturi, glede na vrsto lepila ob prisotnosti kisika oz. zraka ali brez njega. Že nekaj desetletij so znane izvedbe lepljenih spojev pri električnih prevodnicah za tesnjenje stikov kovine s steklom oz. s keramiko (npr. Piranijev senzor). V naši praksi smo to tehniko pogosto uporabili pri izdelavi vakuumskih elementov, kot so npr. ventili, fittingi, manjše komore itd. Preprost lepljeni spoj dveh ravnih ploskev sicer nima večjih trdnostnih kvalitiet, toda s primernim oblikovanjem soležja je možno ustvariti tako zvezo, ki lahko zelo uspešno prenaša upogibne in strižne obremenitve. Poglavitni vzroki za uveljavitev lepljenja v sodobnih konstrukcijah so:

- možnost spajanja kovin in nekovin
- zmanjšanje stroškov izdelave
- možnost popraviljanja oblikovnih in površinskih defektov
- ugoden potek mehanskih napetosti v spoju
- ni oslabitve osnovnih materialov
- majhna masa konstrukcije.

Nova in boljša lepila počasi vendar neustavljivo odpravljajo dvome in površne ocene o kvaliteti tovrstne tehnologije spajanja; kljub napredku pa so nekateri pomisleki še vedno upravičeni in preverjanja še potrebna (toplotna občutljivost, vpliv atmosfere, kemikalij in staranja).

Zaradi konstrukcijskih in drugih ugodnosti postajajo lepljeni spoji zanimivi tudi v vakuumski tehniki pri gradnji sestavnih delov, ki niso podvrženi pregrevanju. Pri tem so najpomembnejši ocenjevalni parametri naslednji: trdnost, puščanje, permeacija in staranje. Za interne potrebe smo na inštitutu že večkrat izdelali nekatere komponente vakuumskih sistemov s tehnologijo lepljenja. Največkrat smo uporabljali lepilo tovarne Kemis, Radomlje in dosegli dobre rezultate. Ker moramo s stališča

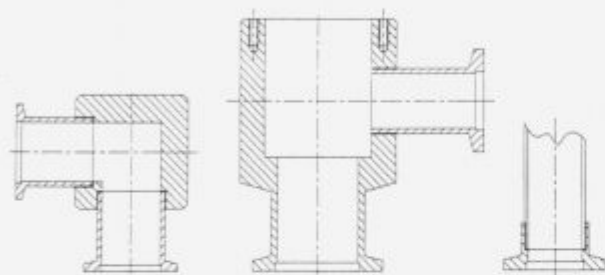
¹ mag. Andrej PREGELJ, dipl. inž. stroj.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
Testova 30, 61000 Ljubljana

proizvajalca dobro poznati kvaliteto svojih izdelkov, smo v ta namen opravili nekatere preizkuse.

2. Priprava vzorcev za lepljenje

Površine spojnih mest za lepljenje (slika 1) smo vedno izdelali s finim struženjem; pomembna navodila, ki so nam omogočila realizirati kvalitetne spoje, so:

- širina reže 0,05 do 0,08 mm
- hrapavost površin pred lepljenjem: Ra = 0,5 - 1 μ m
- lepilo enokomponentno anaerobno, na osnovi metakrilatov, ki se strjujejo v odsotnosti zraka, proizvajalec Kemis, Radomlje, oznaka "VS-653", sicer namenjeno za varovanje in pritrjevanje strojnih elementov, dopušča segrevanje do 100 oz. 120°C



Slika 1: Primeri zlepljenih vakuumskih elementov
Figure 1: Samples of stucked vacuum elements

- nanašanje lepila: s paličico ali čopičem
- material lepljencev: jeklo, aluminij, baker, keramika, steklo
- dolžina naseda: 30-60 % premera
- priprava površine: običajno razmaščevalno čiščenje (benzin, detergent, UZ, izpiranje, sušenje); pri steklu in keramiki je potrebno aktiviranje površine s kemikalijo proizvajalca lepila.

Za izvedbo poskusov smo si izdelali večje število vzorcev, t.j. vakuumskih povezavnih elementov velikosti KF25 iz nerjavnega jekla, aluminija in bakra ter vložke iz keramike in stekla. Po premazu je pomembno pazljivo vstavljanje notranjega kosa v izvrtino (s sukanjem naprej in nazaj) zato, da se v nastajajoči plasti lepila ne pojavijo prekinitev ali zračni mehurčki. Tako pripravljene kose pustimo na sobni temperaturi cca 24 ur.

3. Preizkusi in rezultati

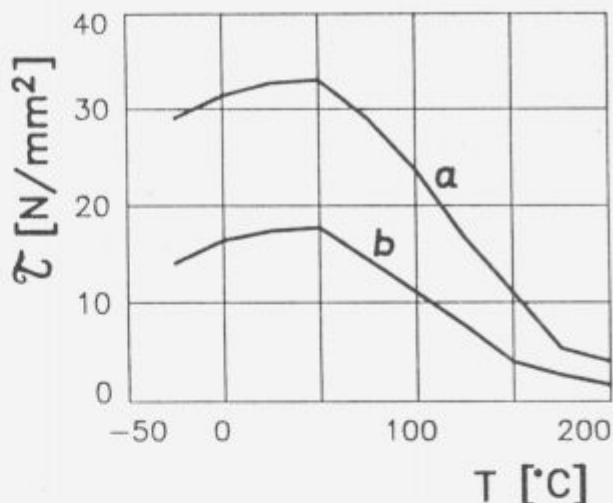
a) Trdnost

Za osnovni preizkus mehanskih trdnosti spojev smo izbrali meritev strižne trdnosti, ki je za praktično vzdržljivost spoja najpomembnejša. Kovinski valj, zalepljen v izvrtino učvrščenega zunanega dela, smo pri različnih temperaturah obremenjevali s torzijskimi momenti do porušitve. Iz izmerjenih velikosti ročic ter površine lepila smo izračunali porušne strižne napetosti. Rezultati merenj za vzorce iz jekla in aluminija so prikazani na sliki 2.

b) Tesnost

Na tesnost smo vzorce preizkušali z metodo naraščanja tlaka in s He leak-detektorjem.

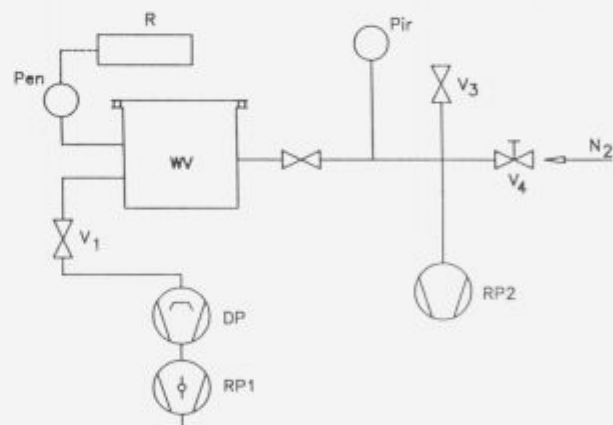
Testiranja so pokazala, da je puščanje v 92% primerov manjše od 10⁻⁶ mbar l/s, kar je bila zmogljivost uporabljenega instrumenta (LH, UL-200). Podatek je bil zanimiv tudi za izdelovalca lepila.



Slika 2: Strižna trdnost lepjenega spoja pri različnih temperaturah a) za lepljenje iz jekla, b) za lepljenje iz aluminija
Figure 2: Shear stresses of experimental adhesive films (a-for stainless steel, b-for aluminium) at different temperatures

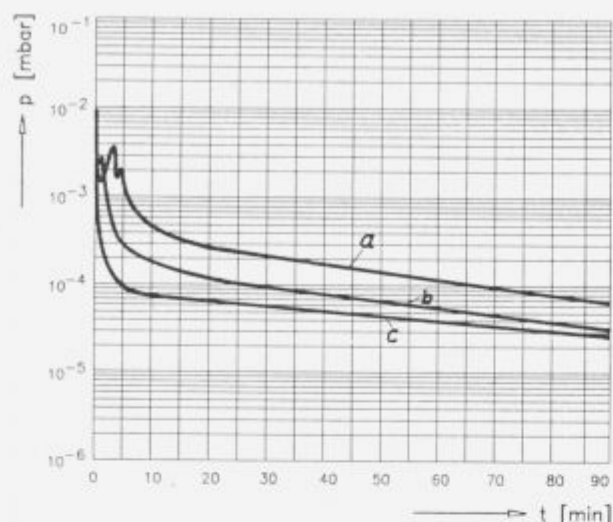
c) Razplinjevanje

Da bi dosegli lastnosti lepila v vakuumskih razmerah, smo izdelali mali eksperimentalni visokovakuumski sistem, ki ga shematsko prikazuje slika 3. Podatki o glavnih sestavnih elementih so:



Slika 3: Črpalni sistem za preizkus razplinjevanja zlepljenih vzorcev
WV - recipient iz nerjavnega jekla
DP - difuzijska črpalka
RP1 - rotacijska črpalka za DP
RP2 - rotacijska črpalka za evakuacijo WV po menjavi vzorca
V1-V4 - vakuumski ventili
Pen - Peningov merilnik
Pir - Piranijev merilnik
R - pisalnik

Figure 3: Pumping system for testing degasation of stucked samples
W - working vessel
DP - diffusion pump
RP1 - rotary pump for backing
RP2 - rotary pump for evacuation after changing the samples
V - vacuum valves (1-4)
Pen - Penning gauge
Pir - Pirani gauge
R - recorder



Slika 4: Časovni potek tlaka pri črpanju prazne posode (krivulja c) in iste posode, v kateri so vzorci s 120 cm² površine strjenega lepila (a-normalno lepljenje, b-spoj naknadno pregrevan pri temperaturi 100°C)

Figure 4: Pressure-time dependence at pumping the vessel filled with samples of 120 cm² hardened adhesive (a - cool procedure, b - thermally treated, c - empty vessel)

difuzijska črpalka IEVT DP100, 300 l/s, $p < 1 \cdot 10^{-6}$ mbar; rotacijska črpalka LH tip 030, 20 m³/h, $p < 0,01$ mbar; merilnik Pening IEVT PNG 10 in Pirani IEVT PRG 40. Recipient, osnovno ploščo in cevi smo izdelali iz nerjavnega jekla. Ventili so bili ročni visokovakuumski z mehomo in tesnilke vitonske. Sistem smo lokalno pregreli na $50 \pm 100^\circ\text{C}$. V delovni komori smo po 3 urah črpanja dosegli tlak $2 \cdot 10^{-5}$ mbar. Naš namen je bil ugotoviti razliko med črpanjem suhega praznega recipienta in črpanjem sistema tedaj, ko je v recipientu lepljen vzorec. Ker pri vlaganju

uporabnih vzorcev (vakuumskih elementov) ni bilo zaznati razlike, smo si to razložili s premajhno površino lepila izpostavljeno vakuumu. Zato smo pripravili posebne vzorce pločevine 4×10 cm, jih zleplili ploskovno in jih po posušitvi raztrgali po zlepljeni ploskvi. Te porušene vzorce s cca 120 cm² proste površine lepila, ki je sedaj bila najmanj 5000 krat večja od siceršnje špranje, smo vstavili v delovno komoro in ponovili poskuse. Testirali smo tudi enake vzorce, ki smo jih naknadno termično obdelali (pregrevanje spoja pol ure na zraku pri cca 100°C). Rezultati so prikazani z diagrami na **sliki 4**.

4. Sklep

Opravljeni poskusi potrjujejo smotnost uporabe lepljenja v vakuumski tehniki. Tovrstni spoji so primerni predvsem za srednji in grobi vakuum, pa tudi za dinamično črpanje VV sisteme. Manjši vakuumski elementi, izdelani po tej tehnologiji, ustrezajo zahtevam po trdnosti in tesnosti, niso pa primerni za pregrevanja nad 130°C . Če zlepljenec termično obdelamo (tempramo), se kvaliteta spoja izboljša tako trdnostno kot tudi glede razplinjavanja. Rezultati so zanimivi za dopolnitev karakteristik lepil in za optimizacijo postopkov lepljenja.

5. Literatura

- ¹ C. Cagle: Adhesive bonding, New York, McGraw Hill, 1968
- ² F. Sass, C. Bouche, A. Leitner: Dubbels Taschenbuch für den Maschinenbau - 1.Band, Springer Verlag, 1966
- ³ E. Kansky: Hermetologija stičnih ploskev in spojev, predavanja za podiplomski študij vakuumistike, Maribor, 1987
- ⁴ G. S. Monch: Neues und Bewährtes aus der Hoch Vakuumtechnik, VEB Berlin, 1961
- ⁵ J. Bertonec: Lepljenje kovin, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, 1973
- ⁶ B. Stariba: Karakterizacija elastomernih tesnil za uporabo v vakuumski tehniki, Zbornik referatov 11. jug. vak. kongresa v Gozd Martuljku, 1990, Bilten JUVAK 24

Layer Structure of a High- T_c Superconducting Cuprate; an Electron Diffraction Study

Milat O.¹, Institute of Physics, Zagreb

The effect of Ba for Sr substitution on the structural feature of the $(Nd_{75}Ce_{25})_2(Sr_{85-x}Ba_xNd_{15})_2GaCu_2O_{9+x}$ compounds was investigated by electron diffraction in the composition range ($0 \leq x \leq 0.65$). The superstructure was found to change significantly due to ordering

in the $(Sr_{85-x}Ba_xNd_{15})O-GaO-(Sr_{85-x}Ba_xNd_{15})O$ lamella; the remaining part of structure was hardly influenced. In the Ba-free compound the $2\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times c_p$ superlattice cell originated from an arrangement of diagonally running GaO_4 -tetrahedra chains in the GaO layer. At low level of Ba for Sr substitution ($x \leq 0.25$), the smaller superlattice cell $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times c_p$ revealed the disordering mainly of the chain directions. At high level of Ba for Sr substitution ($x \approx 0.65$), the chain orientation became affected and the $2a_p \times 4a_p \times c_p$ superlattice revealed a meandering GaO chain arrangement. This arrangement was stabilized by an accompanying ordering of Ba and Sr atoms on the basis of $2a_p \times 2a_p$ lattice in the $(Sr_{85-x}Ba_xNd_{15})O-GaO-(Sr_{85-x}Ba_xNd_{15})O$ lamella.

1. Introduction

Layer structure of high- T_c superconducting cuprate compounds are widely tolerant in accepting various substitutions of aliovalent ions without profound changes of their basic structure¹; the superstructural ordering, as well as the superconducting features can be strongly influenced, however. The Cu atoms in the CuO -chain layers of the prototype $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ compound (noted also "1-2-3" or "Cu-1212") can be completely replaced by the Ga atoms^{2,3}, when this replacement is accompanied by the simultaneous substitution of Sr for Ba ions in the adjacent RS-type layers.

In this paper we present the results of an electron diffraction investigation of structural changes in the $(Nd_{75}Ce_{25})_2(Sr_{85-x}Ba_xNd_{15})_2GaCu_2O_{9+x}$ compounds (noted here below as: Ga-2212) induced by the substitution of Ba for Sr atoms ($0 \leq x \leq 0.65$). It is shown that the level of Ba doping affects the structural features; the superstructure of the "diagonally running" GaO_4 -chain for $x=0$, which is based on the $2\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times c_p$ orthorhombic superlattice^{7,8}, tends to disappear with increasing x at the level $x=0.25$; for $x=0.65$ the superstructure turns to the "meandering" GaO_4 -chain arrangement based on a $2a_p \times 4a_p \times c_p$ superlattice⁹. This rearrangement in the GaO layers is induced by the simultaneous compositional and/or positional ordering of Ba and Sr atoms on a $2a_p \times 2a_p$ planar lattice in the pair of adjacent $(Ba/Sr)_{85}Nd_{15}O$ layers which constitute the $(Sr/Ba)O-GaO-(Sr/Ba)O$ lamellae.

2. Experimental

Three compositions of $RE_2(Sr_{85-x}Ba_xNd_{15})_2GaCu_2O_{9+x}$ compound were prepared¹ for the electron diffraction investigation: "pure-Sr", "low-Ba", and "high-Ba" compound corresponding to $x=0$, $x=0.25$, and $x=0.65$, respectively. The structures of all compounds were preliminarily investigated using powder X-Ray Diffraction method. The electron diffraction study discussed here was performed using JEM 4000EX; high specimen

tilting possibility of this microscope enabled us to investigate systematically the series of reciprocal lattice sections thus providing the details of the Ga-2212 superstructures.

3. Basic layered structure

The basic structure of the Ga-2212 compounds can be represented by the layer stacking sequence in the unit slab, figure 1(a):

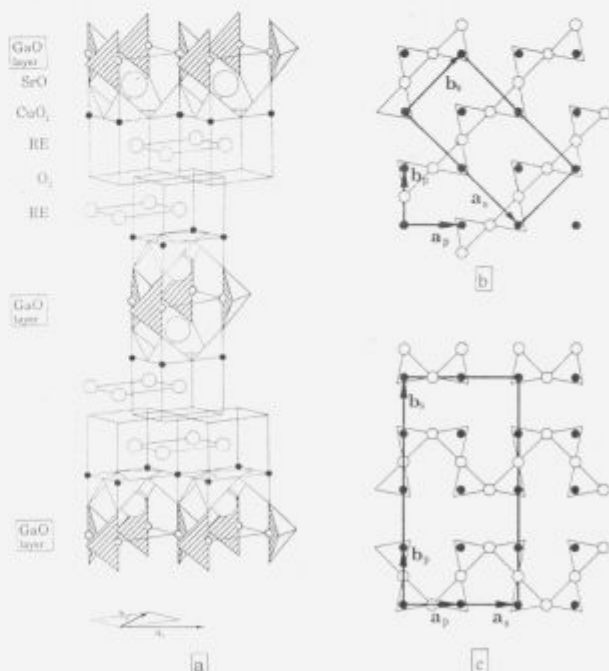


Figure 1: Schematic representation of layered structure of the $RE_2(Sr_{85-x}Ba_xNd_{15})_2GaCu_2O_{9+x}$ compound: (a) view along the $[110]_p$ axis revealing the stacking of layers in the unit slabs; (b) view along the $[001]_p$ axis of a GaO layer which emphasize the superstructural arrangement of the diagonally running GaO -chains for $x=0$; (c) view along the $[001]_p$ axis of a GaO layer which reveal the meandering GaO -chain arrangement for $x=0.65$

¹ dr. Ognjen MILAT
Inštitut za fiziku
PO BOX 304, 41001 Zagreb, CROATIA

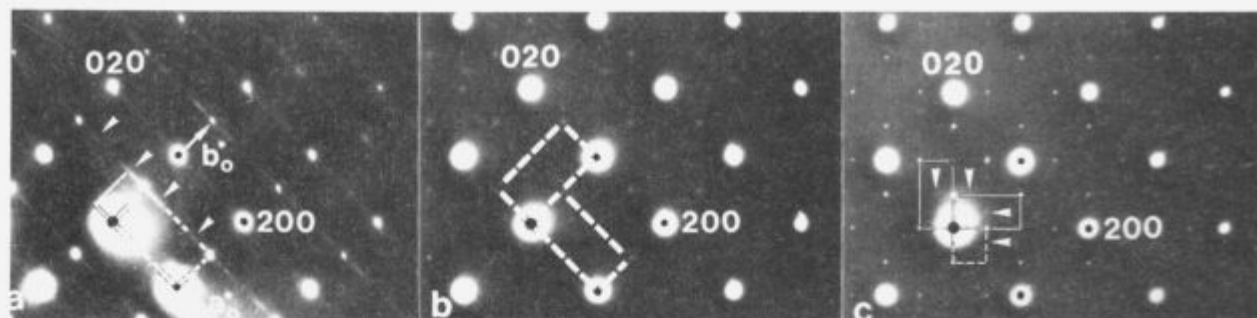


Figure 2: EDPs of the $\text{RE}_7(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba,Nd}_{1-x})_2\text{GaCu}_3\text{O}_{10}$ compounds along the $[001]$ zone: (a) for $x=0$; (b) for $x=0.25$; (c) for $x=0.65$. The basic spots which belong to the tetragonal perovskite "square" mesh $d_{110p}^* \times d_{110p}^*$ are marked by black dots; the broken lines in (a) and (b) indicate the $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p$ cells which belong to the orthorhombic lattice due to the "diagonally" oriented GaO-chain superstructure^{7,8}; the full line rectangle in (a) indicate the primitive cell $2\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p$ originating from the antiparallel chain ordering; full lines in (c) mark the C-centred cells $2a_p \times 4a_p$, which are due to the overlapping variants of the "meandering" GaO-chain superstructure. Arrowheads in (a) and (c) mark the intersections of networks of diffuse streaks which are indicated in the patterns of **figure 3(a)** and (c)

$\text{GaO}(\text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}, \text{Nd}_{0.5})\text{O}-\text{CuO}_2-\text{RE}-\text{O}_2-\text{RE}-\text{CuO}_2-(\text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}, \text{Nd}_{0.5})\text{O}$

The thickness of this slab is 1.41 nm, while the repeat distances within a slab are determined by the basic perovskite square mesh with parameters: $a_p^{11} \times a_p^{21}$ ($a_p^{1,2} = 0.39 \text{ nm}$). The presence of the RE-O₂-RE fluorite-like lamella causes a lateral shift over $1/2[110]_p$ of the two parts of unit slab on either side of the lamella, **figure 1(a)**. The repeat distance along the normal to the layers is $c_p = 2 \times 1.41 \text{ nm}$ containing two unit slabs.

4. The GaO-chain superstructures

The electron diffraction patterns (EDP) along the $[001]$ zone of three Ga-2212 compounds with different levels of Ba for Sr substitution: $x=0$, 0.25, and 0.65, are shown in **figure 2(a)**, (b), and (c), respectively.

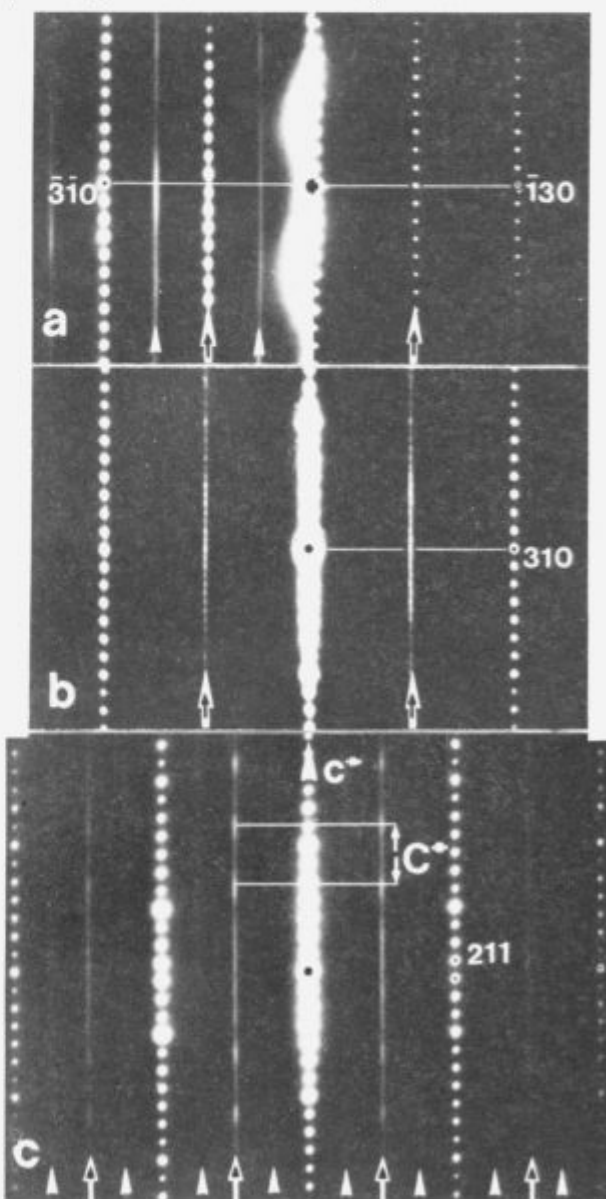
The most intense spots in all patterns are those generated by the basic perovskite structure. Due to the extinction condition: $h_p + k_p + l_p = \text{odd}$, the basic spots can be indexed by a face-centred reciprocal cell which is approximately tetragonal: $a_p^* = 1/0.39 \text{ nm}^{-1}$, $c_p^* = 1/2.82 \text{ nm}^{-1}$ regardless of the Ba/Sr composition. This is in agreement with the body-centered cell^{7,8} of the basic Ga-2212 structure, **figure 1(a)**.

The additional spots of medium intensity are present in the $[001]$ zone pattern of "pure-Sr" compound, **figure 2(a)**. These spots, at the mid-points between the basic spots along the $[110]_p \equiv b_p^*$ axis, belong to the B-face centered orthorhombic lattice $a_p \times b_p \times c_p$ due to the chain formation^{7,8} along the perovskite diagonal direction in the GaO layers; the pairs of very weak diffuse points, marked by the arrowheads in **figure 2(a)** belong to the superlattice $a_s \times b_s \times c_s$: $a_s = 2a_p = 4d_{110p}$, $b_s = 2d_{110p}$, $c_s = d_{010p}$, due to the antiparallel chain ordering in the GaO layers, **figure 1(b)**. The diffuse points represent the intersections of a network of diffuse streaks parallel to c^* , marked by arrowheads in the $[310]_p$ zone pattern, **figure 3(a)**. These streaks originated from the plane stacking disorder of the arrangement of alternating "left" and "right" chains^{7,8} in the successive GaO layers.

Figure 3: EDPs of the $\text{RE}_7(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba,Nd}_{1-x})_2\text{GaCu}_3\text{O}_{10}$ compound: (a) the $[310]_p$ zones of "pure-Sr" for $x=0$; (b) the $[310]_p$ zone of "low-Ba" for $x=0.26$; the $[210]_p$ zone of "high-Ba" for $x=0.65$.

Arrowheads in (a) mark the streaks originating from the antiparallel chain superlattice; arrowheads in (c) mark the streaks which are due to the meandering chain arrangement in the GaO layers, while open arrows mark the modulated streaks which reveal the correlated ordering in the pair of (Sr/Ba)O layers. The modulation period $C^* = 6.4c_p^* = 1/44 \text{ nm}^{-1}$ corresponds to this bi-layer's spacing

The sharp weak spots centering all edges of the basic square mesh are present in the $[001]$ zone pattern of the "low-Ba" compound, **figure 2(b)**. In contrast with **figure 2(a)**, no traces of dif-



fuse spots were found; this revealed the disappearance of the superlattice of the antiparallel GaO chain arrangement. Each unit rectangle (broken lines in **figure 2(b)**) corresponds to one out of the two possible orientations of the orthorhombic $a_p \times b_p \times c_p$ lattice. The $[310]_p$ zone diffraction pattern of **figure 3(b)** with doubled spot density in the orthorhombic rows (marked by open arrows) revealed the overlapping of two superlattice twin variants and their stacking disorder. The GaO chains run along both perovskite diagonal directions.

The square mesh of sharp superlattice spots in the $[001]$ zone pattern of the "high-Ba" compound, **figure 2(c)**, and the rectangular meshes of very weak diffuse scattering points in their centers (indicated by the arrowheads) represent the intersections of two networks of diffuse streaks parallel to c' , marked by arrowheads and open arrows in the $[210]_p$ zone pattern of **figure 3(c)**:

The network of very weak diffuse streaks, marked by arrowheads in **figure 3(c)** which revealed the disorder in a meandering arrangement of the chains in the GaO layers; this arrangement is based on the C-centered $2a_p \times 4a_p \times c_p$ superlattice⁹, **figure 1(c)**:

The network of diffuse streaks of modulated intensity, marked by open arrows in **figure 3(c)**, which intersect the reciprocal $(001)'$ plane in the square mesh of sharp spots in **figure 2(c)**. The period of sinusoidal modulation of streaks' intensity is $C' = 6.4 c_p'$; the streak intensity minima are at $l=0$ position, **figure 3(c)**. These features of the modulated streaks network can be accounted by a model of correlated planar arrangement due to the positional ordering of Ba and Sr atoms based on the $2a_p \times 2a_p$ lattice in the pair of (Sr/Ba)O planes sandwiching the GaO layers of the (Sr/Ba)O-GaO-(Sr/Ba)O lamella¹⁰.

5. Conclusions

The basic structure of the $RE_2(Sr_{x-1}Ba_1Nd_{1-x})_2GaCu_3O_{6+x}$ Ga-2212 phases can adopt various superstructures depending on the level x of Ba for Sr substitution. The configuration of the

GaO₄ tetrahedra in the GaO chain layers is affected by the composition and mode of ordering in the adjacent $(Sr_{x-1}Ba_1Nd_{1-x})_2O$ rock salt-type layers, which sandwiched the GaO layer in the $(Sr_{x-1}Ba_1Nd_{1-x})_2O$ -GaO- $(Sr_{x-1}Ba_1Nd_{1-x})_2O$ lamella.

6. Acknowledgements

G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt and S. Amelinckx at EMAT

University of Antwerp, Belgium, are acknowledged for stimulating discussions and C. Greaves at School of Chemistry, University of Birmingham, UK, for providing the samples. I am in debt of the DG XII of the EC Commission for the grant No: S/CII'-913167. This work has been supported by the Ministry of Science Republic of Croatia.

References

- ¹ P.R. Slater and C. Greaves; *Physica*, C 180, 1991, 299
- ² S. Adachi, O. Inoue, S. Kawashima, H. Adachi, Y. Ichikawa, K. Setsumi, K. Wasa; *Physica*, C 168, 1990, 1
- ³ G. Roth, P. Adelman, G. Heger, R. Knitter, Th. Wolf; *J. de Physique I France*, 1, 1991, 721
- ⁴ J. T. Vaughey, J. P. Thiel, E. F. Hasty, D. A. Groenke, C. L. Stern, K. L. Poepelmeier, B. Dabrowski, P. Radaelli, W. A. Mitchell, D. G. Hinks; *Chem. Mater.*, 3, 1991, 935
- ⁵ Q. Huang, R. J. Cava, A. Santoro, J. J. Krajewski, W. F. Peck; *Physica*, C 193, 1992, 196
- ⁶ R. J. Cava, H. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., B. Hesse, R. B. Van Dover, S. W. Cheong; *Physica*, C 198, 1992, 27
- ⁷ T. Krekels, O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, T. G. N. Babu, A. J. Wright, C. Greaves; *J. Solid State Chem.*, 105, 1993, 313
- ⁸ O. Milat, T. Krekels, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx; *J. de Physique I France*, 3, 1993, 1219
- ⁹ O. Milat, T. Krekels, S. Amelinckx, C. Greaves, A. J. Wright; *Physica*, C 217, 1993, 444
- ¹⁰ O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, C. Greaves, submitted to *J. Solid State Chem.*

Preiskava železo-oksidnih magnetnih prahov z metodo AES

AES Characterisation of Iron Oxide Magnetic Powders

Zupan K¹., FNT-Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana
A. Zalar, B. Praček, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana

Železo-oksidne magnetne prahove smo pripravili s termično obdelavo gelov, sintetiziranih po sol-gel postopku (ob dodatku dopantov bora ter cinka). Termična obdelava je potekala v 1 cm debeli plasti v cevni peči, pri temperaturi 370°C na zraku. Z metodo AES (Augerjeva elektronska spektroskopija) smo ugotavljali tip železovega oksida, ki pri termični obdelavi nastaja, porazdelitev dopantov ter nečistoč v končnem produktu.

Ključne besede: maghemit, AES

Iron-oxide magnetic powders were prepared by thermal treatment of gels obtained in sol-gel procedure. The gels in the form of 1 cm thick layers were annealed in a tube furnace at 370°C for 3 hours. The type of an iron oxide and impurities distribution in final product were determined using AES (Auger Electron Spectroscopy).

Key words: magnetic, iron oxide, AES

1. Uvod

Med magnetnimi oksidi sta Fe_3O_4 in še posebej $\gamma-Fe_2O_3$, med nedvomno najbolj raziskovanimi in raziskanimi materiali. Reakcije, po katerih je mogoče pripraviti $\gamma-Fe_2O_3$, različnih oblik, so si v osnovi med seboj precej podobne. Največ podatkov v literaturi najdemo za sintezne postopke za pripravo materialov za magnetne zapise⁽¹⁾.

Med direktno možne načine priprave $\gamma-Fe_2O_3$, sodi tudi sol-gel postopek v organski matrici⁽²⁾. Proces priprave se deli na sintezo gela v sistemu etilenglikol- $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in dopant ter na njegovo termično obdelavo, v kateri pod kontroliranimi pogoji odstranimo organsko polimerno matrico. Pri procesu termične obdelave v debeli plasti nezadosten stik kisika z vzorcem ter višje temperature razkroja vodijo do redukcije železa(III)⁽³⁾. S klasičnimi načini kemijske analize vsebnosti železa(II) nismo mogli določiti, saj so vzorci topni le v oksidativnem mediju (mešanica HNO_3 ter H_2O_2). Kot alternativno metodo smo uporabili metodo AES. Ugotavljali smo vrsto železovega oksida, prisotnost dopanta in nečistoč (C in N) ter njihovo porazdelitev v odvisnosti od globine.

2. Eksperimentalno delo

Gele smo pripravili v sistemu železov III nitrat nanohidrat-etilenglikol v zaščitni atmosferi argona pri temperaturi 80°C. V osnovno zmes smo dodali tudi dopanta, v enem primeru bor ter v drugem cink. Termična obdelava gelov je potekala na zraku (debelina plasti 1 cm):

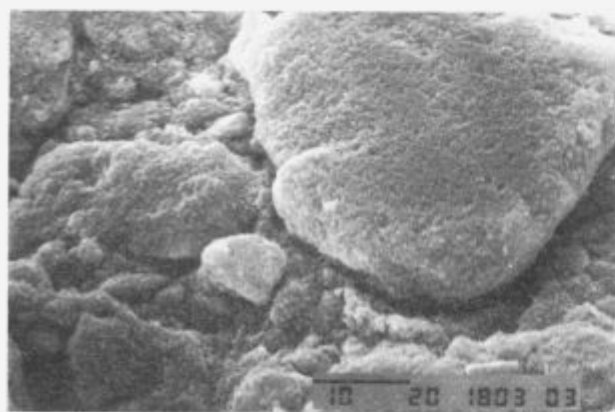
B1(20at%B) → ure 370°C
B2(20at%B) → 1 ura 200°C → 5 ur 400°C
N1(nedopiran) → 3 ure 370°C
Zn1(5at.%Zn) → 3 ure 370°C

Augerjevo profilno analizo vzorcev smo opravili v spektrometru Augerjevih elektronov firme Physical Electronics Industries, SAM MODEL 545A. Parametri analize so bili naslednji: Energija statičnega curka primarnih elektronov je bila 3keV, tok elektronov 0.5 μA , premer curka 40 μm . Vzorec smo jedkali na površini 5mm x 5mm z dvema curkoma ionov argona, energija curka je bila 1keV, vpadni kot 47 kotnih stopinj. Hitrost jedkanja Ni/Cr standarda je bila okoli 3 nm/min.

3. Diskusija

Pri termični obdelavi gelov v debeli plasti (1 cm) nastanejo skupki nepravilnih oblik in različnih velikosti, kot jih pri 2000x povečavi prikazuje elektronsko mikroskopska slika (sl. 1). Oksidacija organske matrice in nastanek $\gamma-Fe_2O_3$, sta pri nižjih temperaturah ovirana zaradi izhajanja hlapnejših komponent, predvsem vode in zaradi geometrije vzorca. Računano iz razmerij atomskih procentov železa in kisika dobljenih na podlagi rezultatov AES analize površine vzorcev predvidevamo, da površino z 20at.% bora dopiranega vzorca B1 (Sl. 2b) sestavlja $\gamma-Fe_2O_3$, pri nedopiranem (N1) in dopiranem s 5at.% cinka (Zn1) pa je bolj verjetna oblika Fe_3O_4 . Z globino delež kisika pri vseh obravnavanih vzorcih rahlo pada medtem ko vsebnost železa narašča. Na površini je bolj verjetna oblika železovega oksida Fe_3O_4 in Fe_2O_3 . S prodiranjem v globino se razmerje med kisikom in železom približuje razmerju 1:1 kar ustreza obliki FeO.

¹ mag. Klementina ZUPAN, dipl. inž. kem. tehn.
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
Aškerčeva 5, 61000 Ljubljana



Slika 1: Elektronsko mikroskopska slika površine vzorca (N1) po 3 urnem gretju pri 370°C na zraku; povečava 2000x

Figure 1: S.E.M. micrograph of the (N1) sample surface after thermal treatment at 370°C in the air

Na površini zrn se kot nečistoča pojavlja še ogljik. Profilni diagrami kažejo (Sl. 2 B2), da je ogljik v vseh primerih razen pri vzorcu B2 prisoten le kot površinsko onesnaženje. Na površini vzorca B2 smo določili 30at.% ogljika, do globine 30 nm se njegova koncentracija zniža na 1.3at.%. Odstopanje v vsebnosti in porazdelitvi ogljika pri vzorcu B2 nastane verjetno zaradi dvostopenjske termične obdelave pri 200 in nato pri 400°C. Ta način zagotavlja postopen razkroj polimerne matrice, v končnem produktu pa ostane več organskih nečistoč, ker se te pri nižji temperaturi stabilizirajo in bi bila za njihovo odstranitev potrebna temperatura, višja od temperature prehoda iz γ v α obliko Fe_2O_3 (450°C).

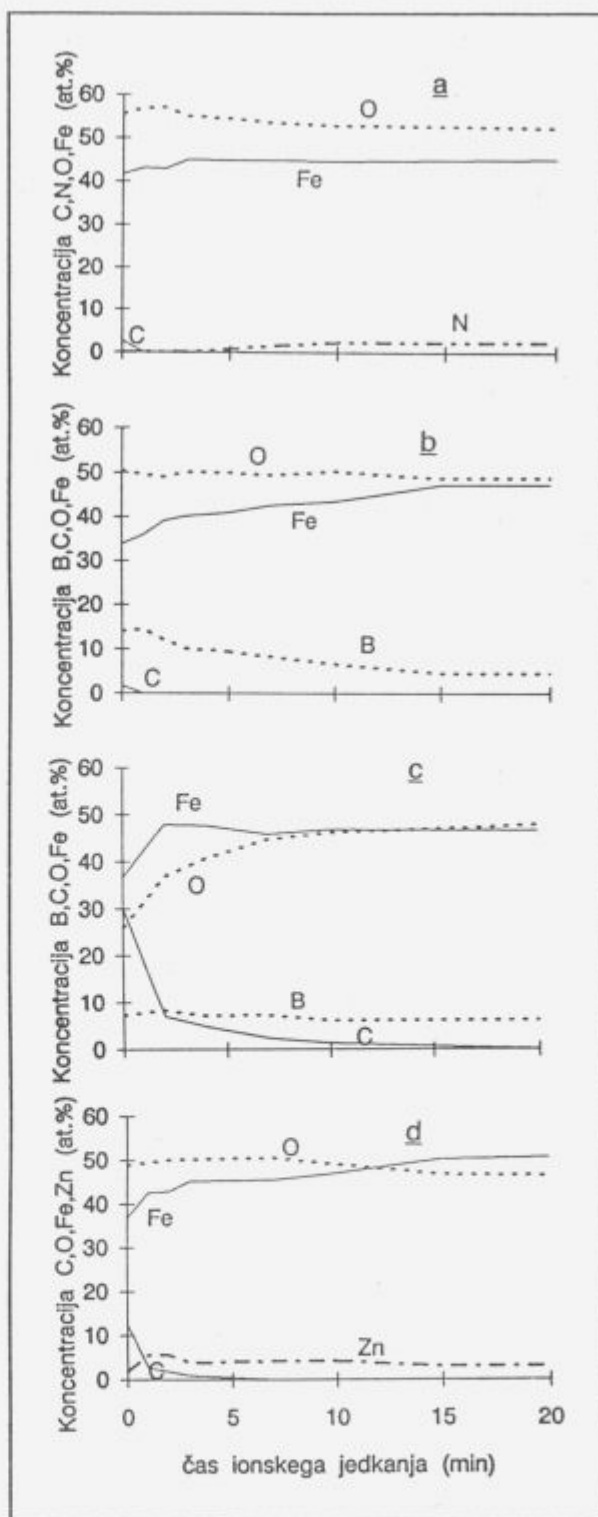
Pri nedopiranem vzorcu smo kot nečistočo zasledili dušik, ki se pojavi približno v globini 7 nm, medtem ko ga pri dopiranih vzorcih nismo zaznali. Njegova koncentracija se z globino povečuje od 1.0 do 2.3 at.%, ko se ustali na tej vrednosti. Prisotnost dušika v produktu kaže na nepopolno izgorevanje matrice, ki poleg organskih snovi vsebuje tudi ostanke nitratov.

Vsebnost bora je na površini vzorca B1 okoli 14at.%. V globini pa pada in doseže vrednost okoli 4.5at.% pri kateri se ustali. Pri vzorcu B2 je vsebnost bora na površini 7.3at.% v globini pa okoli 6.1at.%. Daljši časi termične obdelave (vzorec B2) povzročajo odhlapevanje hlapnejših borovih spojin in s tem nižjo vsebnost bora v končnem produktu, kar je potrdila tudi kemijska analiza.

Pri vzorcu Zn1 je vsebnost dopanta cinka na površini le okrog 1 at.% in ne pričakovanih 5at.%, kot smo določili s kemijsko analizo. V globini vsebnost cinka naraste in potem nekoliko niha od 5.5 do 3.1at.%. Nihajoča vsebnost cinka potrjujejo domnevo, da je ta za razliko od bora neenakomerno porazdeljen po produktu. Razlika v porazdelitvi bora ter cinka je verjetno povezana z razliko v načinu vgrajevanja dopantov v strukturo vzorca^(4,5).

4. Sklep

Ugotovili smo, da pri termični obdelavi gelov nastajajo nestehiometrijski železooksidni magnetni produkti, katerih sestava je odvisna od globine. Z globino se razmerje med kisikom in železom približuje vrednosti 1:1, kar ustreza FeO . To pomeni, da je magnetno nasičenje nižje od pričakovane ne le zaradi organskih nečistoč in vlage ampak tudi



Slika 2: AES profilne analize vzorcev a) N1, b) B1, c) B2, d) Zn1
Figure 2: AES depth profile of samples a) N1, b) B1, c) B2, d) Zn1

zaradi prisotnosti nemagnetnega FeO . Za doseganje večje homogenosti produktov je potrebno termično obdelavo izvajati v tanjših plasteh. Na vzorcu B2 smo ugotovili največjo koncentracijo ogljika, pri ostalih pa le kot površinsko

sko nečistočo. Dušik se pojavlja le v notranjosti nedopiranega vzorca. Koncentracija ter porazdelitev dopantov je odvisna od vrste in načina vgrajevanja dopanta v strukturo končnega produkta. AES profilna analiza hrapavih površin sol-gel vzorcev lahko vpliva na natančnost analiznih rezultatov, zato te ocenjujemo kot poprečno sestavo vzorcev v odvisnosti od globine ionskega jedkanja preiskovanih tankih površinskih plasti.

5. Literatura

- ¹ D. J. Craik, *Magnetic Oxides*, Part II, John Willey & Sons, New York, 1975, 676-724
- ² K. Yamaguchi, T. Fuji, *IEEE Trans. Magn.*, 25, 1989, 3321-23
- ³ M. Vallet, X. Obrados, M. Pernet, et.al, *IEEE Trans. Magn.*, 24, 1988, 2, 1829-31
- ⁴ A. Russet, C. Bonino, M. Gougeon, P. Mollard, *IEEE Trans. Magn.*, Mag 23, 1987, 77-79
- ⁵ Ph. Tailhades, et.al., *J. Mag. Magn. Mater.*, 89, 1990, 33-37

Nov način razpoznavanja masnih spektrov

New Approach to Mass Spectra Recognition

Belič I.¹, VŠNZ, Ljubljana
L. Gyergyek, FER, Ljubljana

Masna spektroskopija je le ena mnogih analitskih metod, kjer se veliko dela vlaga v avtomatsko razpoznavanje signalov. Razvito je bilo veliko število numeričnih algoritmov za razpoznavanje spektrov, pri čemer je njihova uporabnost precej različna. Zelo veliko algoritmov odpove, kadar je osnovnemu signalu iz masnega spektrometra primešan šum. Prispevek opisuje uporabo na novo razvitega nevrnskega sistema za razpoznavanje masnih spektrov. Rezultati delovanja so primerjani z nekaterimi klasičnimi metodami razpoznavanja. Nevronski sistem je predstavljen v obliki filtra in v obliki sistema za kvalitativno analizo signala. Predstavljeni nevrnski sistem je možno uporabiti splošno tudi za druga področja spektrometrije.

Ključne besede: masna spektrometrija, nevrnski sistemi, razpoznavanje spektrov, simulacija spektrov

The mass spectra detection and automatic recognition is one of many analytical methods widely used. Several algorithms were developed for automatic spectra recognition that are more or less effective and accurate. The use of algorithms is often limited by the noise superimposed to the original signal. The paper describes the use of specially designed neural networks for mass spectra recognition. The results of our work are compared with data obtained by procedural Singular Value Decomposition methods. Neural networks are introduced and tested as the signal filtering tool as well as the mass spectra qualitative analysis system. The described system can be used generally and not only for the mass spectra recognition.

Key words: mass spectrometry, neural networks, spectra recognition, spectra simulation

1. Uvod

Avtomatsko razpoznavanje komponent masnega spektra je zahteven postopek. Pri klasičnih postopkovnih metodah razpoznavanja predstavlja osnovni problem šum, ki popači izhodni signal masnega spektrometra in povzroči, da so rezultati analize neuporabni.

Namen dela je poiskati principe, kako iz originalnega signala izločiti šum in omogočiti kolikor mogoče natančno analizo. V delu^{4,5} je zelo natančno opisan postopek razpoznavanja in detekcije komponent masnega spektra v kvalitativni in kvantitativni obliki. Prav tako so nakazane težave, ki pri tem nastopajo.

Pri signalih, kjer lahko prisotnost motilnih šumov omejimo na zanemarljivo vrednost, lahko z veliko natančnostjo izvedemo razpoznavanje spektrov po klasičnih postopkih (Singular Value Decomposition)⁴.

Zelo pomembno je poznavanje narave motilnih šumov, ki nastopajo pri masni spektroskopiji. Prva vrsta so šumi elektromagnetnega izvora, ki so v vakuumskih sistemih, v katere je masni spekter vključen, zelo pogosti. Obstaja cela vrsta elektronskih filtrov, ki zmanjšajo velikost omenjenih šumov na naj-

manjšo možno mero. Za postopek razpoznavanja komponent masnih spektrov lahko tovrstne šume zanemarimo. Druga vrsta motilnih signalov pa so spektri, ki jih sistem pri razpoznavanju ne upošteva.

Algoritmi za razpoznavanje komponent masnega spektra razpoznavajo le tiste komponente atmosfere, ki so vnaprej pričakovani. Če se pojavi snov, ki ni bila vključena v osnovni nabor, se razpoznavanje poruši. Obstaja več načinov, kako se izogniti omenjenemu problemu. Najlaže je povečati število komponent, ki se v sistemu lahko pojavijo. Tak način zahteva veliko zmogljivost računalnika, ki izvaja razpoznavanje. Razen tega tudi nikoli nismo povsem sigurni, da se vendarle v sistemu ne bi pojavila snov, ki je ni v osnovnem naboru.

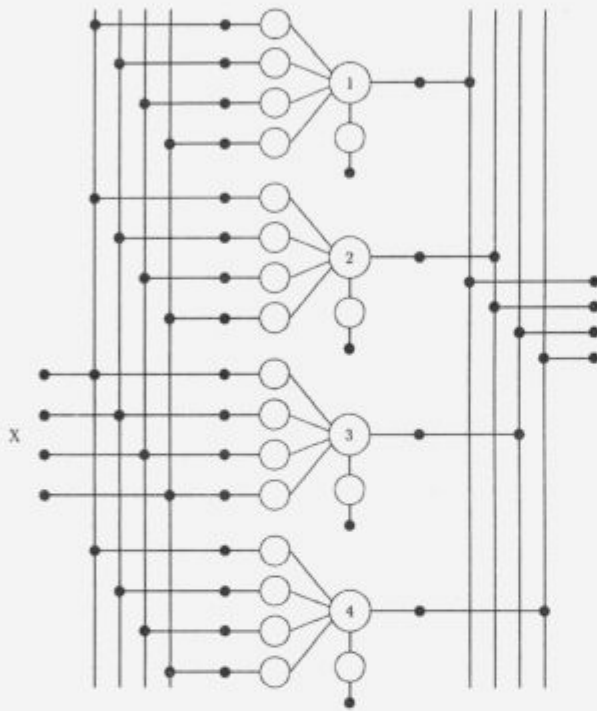
Alternativa je filtriranje vhodnega signala s filtrom, ki omogoča odstranjevanje motilnih komponent. V našem primeru je nevrnski sistem uporabljen v vlogi filtra za odstranjevanje motilnih vplivov. Nevronski sistem izvaja kvalitativno analizo vhodnega signala.

2. Uporabljen nevrnski sistem

Za izvajanje kvalitativne analize masnega spektra je bil uporabljen večnivojski nevrnski sistem brez povratnih povezav. **Slika 1** prikazuje en nivo nevrnskega sistema.

¹ mag. Igor BELIČ
VŠNZ
Kotnikova 8, 61000 Ljubljana

Nevronski sistem deluje kot posebna izpeljanka asociativnega pomnilnika^{1,2}, ki smo ga poimenovali pomnilnik z vektorskim intervalnim naslavljanjem (pomnilnik bo v drugih prispevkih podrobno opisan). Naloga pomnilnika z vektorskim intervalnim naslavljanjem je izvajanje preslikave vhodnega prostora v izhodni pojmovni prostor. Pojmovni prostor vsebuje množico pojmov, kot npr. H₂O, N₂ itd. Ob nekem poljubnem vhodnem signalu, se v pojmovnem prostoru izberejo tisti pojmi, ki ustrezajo posameznim komponentam atmosfere v vakuumski komori. Proces učenja je postopek^{1,2,3}, ki zgradi ustrezno funkcijo preslikave med vhodnim in pojmovnim prostorom. V našem primeru je bil uporabljen nadzorovani postopek učenja.



Slika 1: En nivo uporabljenega nevronskega sistema
Figure 1: One level of the used neural network system

3. Uporaba nevronskega sistema za detekcijo komponent masnih spektrov

Sestavni elementi atmosfere v vakuumskem sistemu imajo poznane oblike spektrov. Označimo spekter *i* tega plina z X_{*i*}. X_{*i*} je *n* dimenzionalen vektor. Količina posameznega plina je v spektru izražena z multiplikacijsko konstanto, s katero se spekter plina pomnoži. V nekem časovnem trenutku je v vakuumskem sistemu atmosfera sestavljena iz vsote spektrov plinov. Enačba sestave masnega spektra je:

$$S = \sum_{i=1}^n k_i X_i + N \quad (1)$$

kjer so:

- S: spekter atmosfere v vakuumskem sistemu
- n: število plinov, ki sestavljajo atmosfero
- k_{*i*}: količina *i*-tega plina v atmosferi
- X_{*i*}: spekter *i*-tega plina
- N: naključni šum, ki je dodan spektru

Več je o problemu masne spektroskopije napisano v literaturi².

4. Testiranje nevronskega sistema

Testno nevronske plast sestavljajo naslednji elementi:

- Štirje nivoji nevronov s po 50 nevronov v nivoju.
- Nevroni z 51 vhodi in sigmoidalno aktivacijsko funkcijo², ki omejuje izhodne vrednosti celic v intervalu (-1, 1).
- Naključni generator povezovalnih uteži med nevroni. Vrednost naključnega izbora uteži je omejena med vrednosti -0.8 in 0.8.

Prvi test ugotavlja sposobnost nevronske plasti, da pravilno razporedi naučene spektre. Spektri so bili sistemu prikazani v relativni obliki.

Delovanje sistema je bilo preizkušeno s sledenjem naslednjih korakov:

- naključni izbor uteži;
- učenje sistema;
- preverjanje odziva plasti.

Test zajema 100 ponovitev omenjenih korakov. V tabeli 1 so zbrani rezultati testov. Tabela prikazuje odstotke pravih razvrstitev vzorcev. V prvem stolpcu so zbrane vrednosti pri naslavljanju intervalnega pomnilnika z eno celico, v drugem pa z dvema.

Tabela 1: Rezultat testa razpoznavanja komponent masnega spektra. Masni spektri so bili sistemu predstavljeni v normirani obliki
Table 1: Results of the mass spectra recognition process. Mass spectra were introduced to the system in normalized form

plini	pravilnost razvrstitve v %	pravilnost razvrstitve v %
	naslavljanje: 1 celica	naslavljanje: 2 celici
H ₂	100	100
He	99	100
CH ₄	97	100
NH ₃	100	100
H ₂ O	100	100
Ne	99	100
C ₂ H ₂	100	100
C ₂ H ₄	98	100
N ₂	100	100
CO	100	100
C ₂ H ₆	100	100
NO	96	100
C ₃ H ₆	100	100
C ₃ H ₈	100	100
CO ₂	100	100
CH ₂ O	100	100
O ₂	97	100
H ₂ S	100	100
A	96	100
N ₂ O	100	100
C ₂ H ₂ O	99	100
C ₂ H ₄ O	98	100
NO ₂	100	100
CH ₂ O ₂	100	100
C ₄ H ₁₀	100	100
C ₃ H ₈ O	99	100
C ₂ HC ₁₃	100	100

Ocena rezultatov testa

Ker je bila plast nevronov naučena razpoznavati točno določene vzorce, ki so obenem tudi vsi možni vzorci, ki jih

sistem lahko v svojem delovanju dobi na vходу, so intervali oz. razredi zelo ozko definirani. Napake, ki se pri razvrstitvi pojavijo v primeru naslavljanja intervalnega pomnilnika z eno celico so posledica naključne nelinearnosti preslikave, ki jo naredi nevronskega sistema. Na pojav napake vpliva tudi širina izbranega intervala okoli vzorcev.

Tabela 2: Rezultat testa razpoznavanja komponent masnega spektra.

Masni spektri so bili sistemu predstavljeni v nenormirani obliki
Table 2: Results of the mass spectra recognition process. Mass spectra were introduced to the system in unnormalized form

plini	pravilnost	pravilnost	pravilnost
	razvrstitve v % naslavljanje: 1 celica	razvrstitve v % naslavljanje: 2 celici	razvrstitve v % naslavljanje: 3 celice
H ₂	62	94	100
He	64	88	100
CH ₄	66	84	100
NH ₃	64	92	100
H ₂ O	60	96	99
Ne	68	97	100
C ₂ H ₂	63	100	100
C ₂ H ₄	100	82	100
N ₂	94	97	100
CO	85	99	100
C ₂ H ₆	70	84	100
NO	69	90	100
C ₃ H ₈	90	100	100
C ₃ H ₆	95	100	100
CO ₂	78	94	100
CH ₃ O	69	87	99
O ₂	67	93	100
H ₂ S	92	100	100
A	65	84	97
N ₂ O	84	99	100
C ₂ H ₂ O	87	95	100
C ₂ H ₄ O	83	93	100
NO ₂	65	92	100
CH ₃ O ₂	77	90	100
C ₄ H ₁₀	93	93	100
C ₃ H ₈ O	71	100	98
C ₂ HC ₁₃	65	99	100

Ocena rezultatov testa

Tudi v tem primeru se je sistem zelo dobro naučil razvrščanja vzorcev. Širina najmanjšega intervala okoli točke pošameznega vzorca vpliva na število intervalov, ki jih sistem ustvari v procesu učenja.

V prisotnosti šuma, ki ga primešamo osnovnim spektrom se rezultat učenja precej poslabša. Zelo pomembna je naslednja praktična izkušnja.

Če želimo, da bo sistem uspešno izvajal razpoznavanje signalov v prisotnosti dodanega šuma, mora tudi učenje potekati v prisotnosti šuma.

Prisotnost šuma v procesu učenja sistema razširi intervale naslavljanja v posamezne razrede. Učenje sistema ob prisotnosti naključnega šuma lahko postane dolgotrajen postopek, nikakor pa postopek ni zapleten.

Na rezultat učenja razvrščanja močno vpliva omejitev področja iz katerega naključni generator izbira vrednosti. Če so izbrane uteži prevelike, potem je prevajalna funkcija sistema v posameznih področjih zelo strma, na drugih pa se vrednost nahaja v nasičenju. Rezultat je stapljanje razredov (prekrivanje), ki onemogoči učenje.

V drugem testu je bila plast nevronov enaka kot v prvem, le cilj je bil zastavljen nekoliko zahtevnejše. Nevronskega sistema se je učil razvrščati vhodne spektralne signale, pomnožene s poljubnimi konstantami (konstante k_i v enačbi (1)).

Vhodni vzorci so bili zato pripravljani v absolutni in ne več v relativni obliki. Učenje se je pričelo z malimi vrednostmi konstante k_i . Tabela 2 prikazuje, kako se je sistem naučil razvrščanja v stotih primerih naključno izbranih uteži in pri različnem številu uporabljenih celic za intervalno naslavljanje.

5. Sklep

Razpoznavanje komponent, ki sestavljajo masni spekter je bilo narejeno s simulacijo masnega spektrometra in do sedaj v delo nismo vključili dejanske naprave. Zato je vrednost rezultatov manjša. Nevronskega sistema, ki izvaja kvantitativno analizo masnega spektra je uporabljen kot filter za izločanje motilnih signalov. Filtriranju signala sledi kvalitativna analiza, izvedena s klasičnimi postopkovnimi metodami.

Literatura

- ¹ T. Kohonen, Self Organisation and Associative Memory, Berlin, Springer Verlag, 1985
- ² G. Matsumoto, Neurocomputing - Neurons as Microcomputers, Future Generations Computer Systems, Elsevier Sci.Publ., 4, 1988, 39-51
- ³ B. Kosko, Neural Networks and Fuzzy Systems, Englewood Cliffs, Prentice Hall International Inc., 1992
- ⁴ I. Belič, Avtomatsko razpoznavanje komponent masnega spektra, Univerza v Ljubljani, FER, 1985
- ⁵ M. J. Drinkwine, D. Lichtman, Partial pressure analyzers and analysis, American Vacuum Society Monograph Series, 1980

Redni prispevek

Izboljšanje mehanskih lastnosti spajkanih spojev s kompozitno spajko

Improvement of Mechanical Properties of Brazed Joints with Composite Filler Metal

Zorc B.,¹ Institut za varilstvo, Ljubljana

L. Kosec, Odsek za metalurgijo in materiale, FNT, Ljubljana

Mehanske lastnosti spajkanih spojev je moč izboljšati na več načinov. Kompozitni spoj omogoča sočasno rešitev nekaterih problemov spajkanih spojev. Opisujemo pristop k realizaciji kompozitnih spojev ter analizo idej o zgradbi spojev, za katere menimo, da bi jih lahko uresničili na ta način. Pomembne so reakcije med vsemi sestavinami spajkanega spoja, zaradi česar ima poimenovanje širši pomen kot v primeru kompozitnih materialov.

Ključne besede: spajkani spoj, povišanje mehanskih lastnosti, kovinska prevleka, difuzijsko žarjenje, mikrostruktura, kompozitna spajka

Mechanical properties of brazed joints can be improved in several ways. The so-called composite joint permits a simultaneous solution of some of the problems related to brazed joints. An approach to carrying out composite joints and analyses some ideas on the structure of the joints of which it is believed that they can be carried out in this way is described. Reactions among all the constituent parts of the brazed joint are important, therefore the term composite joint has a broader meaning as in composite materials.

Key words: brazed joint, improvement of mechanical properties, metal cladding, homogenizing, change in microstructure, composite braze filler material

1. Uvod

Spajkani spoji zelo redko dosegajo trdnost osnovnega materiala. Poznanih je kar nekaj poskusov, kako to pomanjkljivost popraviti. Nekateri uspehi na tem področju kažejo, da so pričakovanja upravičena.

Mehanske lastnosti spajkanih spojev lahko povečamo:

- z nanašanjem kovinskih prevlek na osnovo,
- s spajko ustrezne kemične sestave,
- s toplotno obdelavo spajkanih spojev,
- z armiranjem.

Med njimi je najmanj raziskana možnost z armiranjem spojev. O uporabi armature pri spajkanju kovinskih materialov ni podatkov. V spajko so dodajali kovinski prah, da bi zmanjšali tekočnost in omejili raztapljanje osnove pri spajkanju v široki reži. Ta poseg istočasno tudi izboljša mehanske lastnosti spojev.

Ena od možnosti povečevanja mehanskih lastnosti spojev s spajko eutektične sestave je vstavitve kovinske armature v obliki žic, mreže, valovite folije ali satovja. Namen dodane armature je omejitev ali popolna odstranitev krhkega eutektika iz spajkanega spoja, kar je posledica reakcije med tekočo spajko in trdno osnovo ter armaturo. Zaradi difuzije ene od sestavin spajke (npr. bor, fosfor) v osnovo in armaturo nastane trdna raztopina, ki žilavo poveže armaturo z obema spajkanima deloma. To močno poveča odpornost spoja proti širjenju razpoke. V primeru

popolne odstranitve eutektika iz spajkanega spoja se poveča tudi odpornost proti nastanku razpoke.

Z izbiro armature, njene kemične sestave in razporeditve, lahko pričakujemo tudi njen učinek na povečanje trdnosti in togosti spajkanega spoja.

Zanimiv je tudi učinek armature iz inertnih kovinskih ali nekovinskih materialov oziroma istočasne kombinacije kovinskih in nekovinskih sestavin, ki lahko še bolj poudarijo značilne lastnosti kompozitov.

2. Kompozitni spajkani spoj

Armiranje spajkanih spojev je znano že iz tridesetih let, ko pojma armiranje in kompozit tudi že v svoji primarni pripadnosti nista bila poznana. Večina literarnih virov opisuje spajkanje kermetov ali keramike s kovinami ali spajkanje keramike.

2.1. Spoji kermet ali keramika-kovina

Pri spajkanju keramike s kovino je največ težav zaradi razlik v temperaturni razteznosti obeh materialov, zato so pogoste razpoke v spoju ali keramiki. Nevšečnost tega pojava lahko zmanjšamo na več načinov kot je med drugim tudi dodatek duktilne kovine v spajko, ki se med spajkanjem ne stali in prevzame napetosti, nastale med strjevanjem in ohlajanjem.

Dober učinek ima tudi dodatek materialov z majhno temperaturno razteznostjo, ki zmanjšajo razlike v temperaturni razteznosti med keramiko, spajko in kovino.

¹ mag. Borut ZORC, dipl. inž. met.
Institut za varilstvo
Ptujška 19, 61000 Ljubljana

Najbolj znane so sendvič spajke, kjer se napetosti kompenzirajo s kovinsko folijo, prevlečeno na obeh straneh s spajko.

Ime kompozitni spajkani spoj se uporablja šele zadnja leta v primeru uporabe dodane kovinske mrežice ali delcev iz kovinskih in nekovinskih materialov v spajkanem spoju^{2,3,4}.

Duktilne in žilave kovine so bile nikelj, baker, srebro, železo, kobalt, aluminij, nikljeve in bakrove zlitine, austenitna in feritna nerjavna jekla ter ogljikova jekla^{2,3,7,8,23,24,25}.

Volfrafov karbid, ogljikova vlakna, molibden, volfram, titan, zlitine železa z nikljem in kobaltom so bili dodani kot elementi armiranja z majhno temperaturno razteznostjo^{2,4,23,24,25}.

Sestavljeni bimetalni elementi iz bakra in molibdena ter niobija in bakra imajo obe lastnosti, duktilnost in primerno razteznost²⁴.

Kovine so dodajali v obliki folije, perforirane pločevine, mrežice, valovite pločevine, satovja, prahu ali volne, nekovine pa kot prah ali volno. V nekaterih primerih so dodano armaturo ali delce prevlekli z nikljem, bakrom, srebrom ali cinkom. Tako so povečali omočljivost in oprijemljivost s spajko.

Spajke so bile srebrne, medni, novo srebro, baker in zlitine bakra s kromom ali niobijem.

Raziskave primerov, da bi spremenili evtektik v enofazno trdno raztopino ter s tem bolj žilavo povezali armaturo z uporabljenim osnovnim materialom, niso poznane.

2.2. Spoji kovina-kovina

T. Yoshida in H. Ohmura sta ugotovila pri spajkanju različnih ogljikovih jekel z bakrom ali zlitinami bakra z nikljem, zlata z bakrom ali zlata z nikljem, razraščanje stebrastih kristalov in transport ogljika skozi spajko, ki ga razlagata kot posledico raztapljanja jekla v spajki^{5,6,7,8,9}. Stebrasta zrna izboljšujejo mehanske lastnosti spojev.

Pri spajkanju istih jekel tega pojava nista opazila. Z uporabo sendvič spajke, sestavljene iz folije visokoogljikovega jekla, prevlečene z bakrom, se stebrasta zrna razraščajo tudi v primeru spajkanja nizkoogljikovega jekla. Pri spajkanju grafitu ali visokoogljikovega jekla pa sta razraščanje stebrastih zrn dosegla z bakrom prevlečeno folijo železa. Učinek je bil v obeh primerih podoben, razlika je bila le v smeri rasti stebrastih zrn. Folija iz visokoogljikovega jekla se razogljjiči, železova pa naogljjiči.

2.2.1. Spajkanje v široki reži

Tudi spajkanje v širokih režah se lahko olajša z dodatkom ustreznih prahov^{10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20}. Za spajkanje širokih rež so dobre spajke z majhno omočljivostjo, ki se malo razlivajo in ostanejo na svojem mestu. Te vrste spajk naj ne reagirajo z osnovo, da ne bi še povečale reže. Spajke so izdelane iz komercialnih spajk z dodatkom kovinskih prahov, ki se med spajkanjem ne stale. Prah je lahko enak ali podoben osnovnemu materialu, lahko pa zelo različen. Tudi spajke so lahko podobne ali pa se razlikujejo, tako od osnove ali dodanih prahov. Ti spoji imajo lastnosti kompozitov. Največ so preizkušali nikljeve evtektične spajke na osnovi nikelj-fosfor, nikelj-bor in nikelj-silicij z dodatki prahov iz nerjavnih jekel, niklja in nikljevih in kobaltovih zlitin^{10,11,12,13,14,15,16}.

Kovinski prah zmanjša tekočnost spajke in je difuzijska past za nekatere elemente (fosfor, silicij, bor), kar zmanjša raztapljanje osnove in tvorbo krhkih faz v osnovi ob reži. Največkrat so spajkali navadna konstrukcijska in nerjavna jekla.

Zelo pomembna je kombinacija spajke in prahu, ki reagirata tako, da nastane namesto evtektika trdna raztopina. Take rezultate so dosegli s spajkami na osnovi nikelj-bor in nikelj-silicij

z dodatki prahov nerjavnih jekel in nikljevih ter kobaltovih zlitin^{10,11,12,13,14,15,16}.

Z nikljevim prahom pri nobeni od teh spajk niso dosegli posebnih uspehov, ker so nastale povezane krhke faze¹³. Enak rezultat je bil dosežen ob uporabi spajke na osnovi nikelj-fosfor, ne glede na uporabljeni kovinski prah¹⁵. Krhke faze bi lahko odpravili edino s homogenizacijskim žarjenjem.

Kovinski prahovi v spajki se lahko podobno kot osnova ob reži utrde zaradi precipitativ, ki nastanejo pri difuziji elementov iz spajke (fosfor, bor, silicij). Najboljše mehanske lastnosti spojev so dosežene v primeru, da je kovinski prah zelo fin, iz reže pa odstranjen evtektik.

Homogeno stanje spajkanega spoja z nikljevo spajko in dodanim kovinskim prahom nerjavnih jekel, nikljevih in kobaltovih zlitin je identično stanju, dobljenem s TLP procesom (Transient Liquid Phase), to je v posebnem primeru difuzijskega žarjenja, ki poteka na temperaturi staljene spajke.

V. Radziewski^{17,18,19,20} je široke reže pri ogljikovih jeklih (0,2-0,35 % C) spajkal z bakrom, medjo, zlitinami Cu-Ni-Mn, Cu-Ni, Mn-Ni, Cu-Mn, Ni-Mn-Cr, Ni-Cr-Si in Pd-Ni-Cr. Dodajal je prahove niklja, železa, ogljikovih jekel in zlitine železa z nikljem.

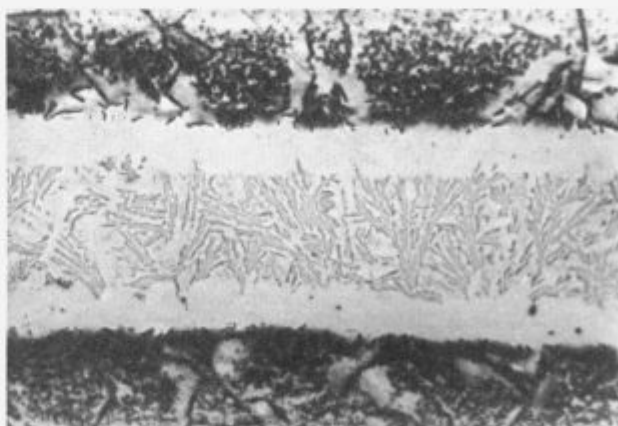
Ugotovil je, da so lastnosti spojev odvisne od obsega interakcije med spajko in dodanim prahom.

Pri podobnih poskusih spajkanja nerjavnega jekla in kovarja s srebrno spajko Ag-Cu, ko so z nikljevim ali titanovim prahom prevlekli osnovo, so ugotovili, da so lastnosti spojev pri uporabi nikljevega prahu primerljive s tistimi, ko je bila osnova prevlečena z nikljem. Spoji z dodanim titanovim prahom pa so imeli znatno slabše lastnosti²¹.

Tako imenovano samoarmiranje pa opisuje T. Enjo pri spajkanju kompozita s kovinsko matico (zlitina Al-Si-Mg) in kratkimi vlakni Al₂O₃²². Pred spajkanjem so površine osnovnega materiala pripravili tako, da so vlakna izstopila in tvorila armaturo v spoju. Za dodatni material so uporabili folijo zlitine Al-Cu-Mg (30 in 75 µm), srebra (6 µm) in bakra (5 µm). V najbolj ugodnih primerih so bile mehanske lastnosti spoja podobne lastnostim osnovnega materiala.

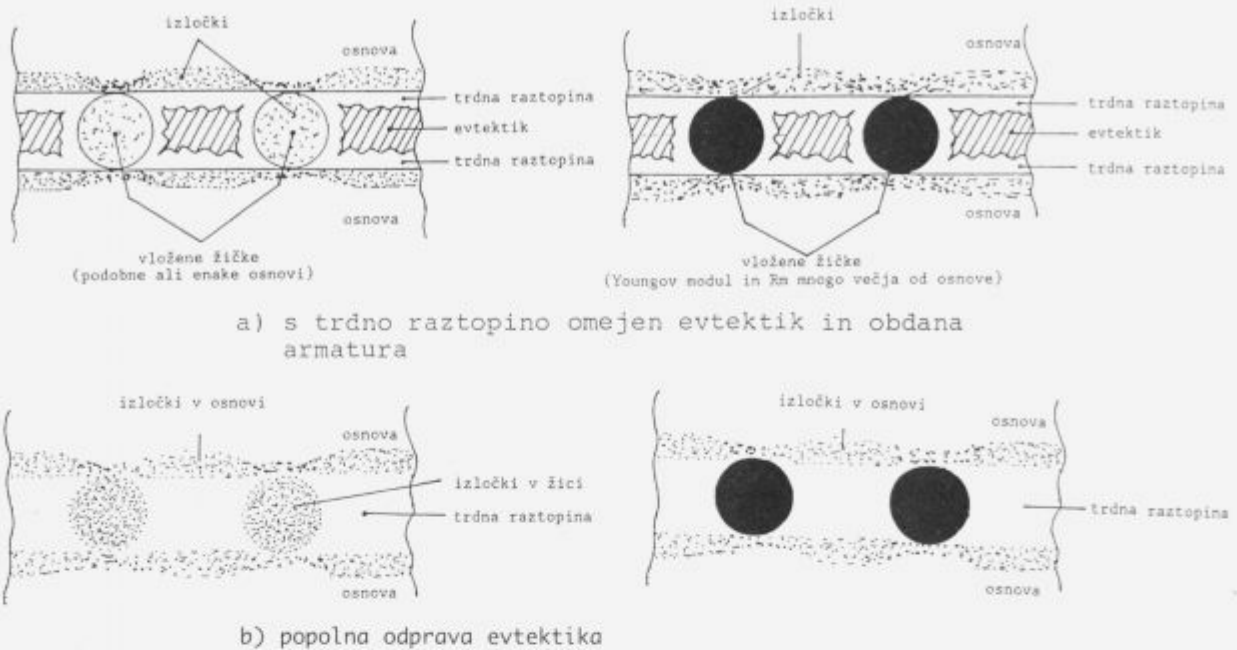
3. Razvoj armiranih spajkanih spojev kovina-kovina

Mehanske lastnosti spajkanih spojev kovin bi lahko z armiranjem izboljšali na več načinov, vsi pa temeljijo na spremembi

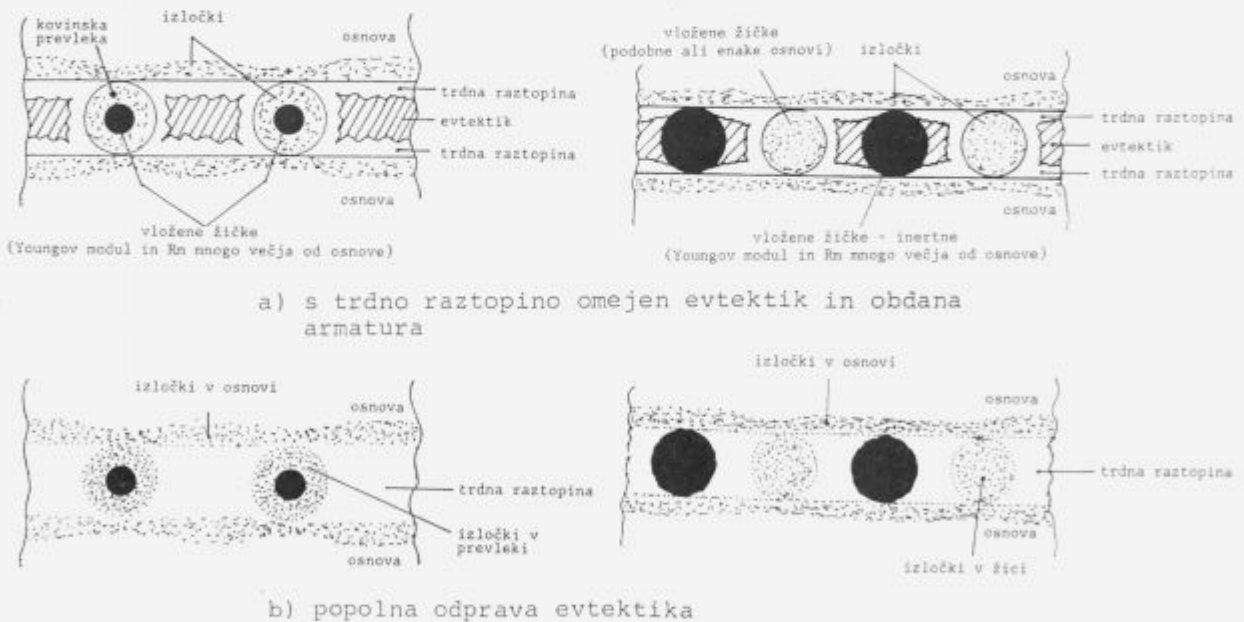


Slika 1: Rast trdne raztopine (belo) iz osnove proti sredini reže²⁸ (povečava 130 x)

Figure 1: Growth of solid solution (white) from base metal towards the middle of²⁸the braze gap (magnification 130 x)



Slika 2: Izolacija in eliminacija evtektika med interakcijo armature in osnove s spajko (pričakovano doseženo stanje)
Figure 2: Isolation and elimination of the eutectic during the interaction of the armour and base metal with the brazing filler metal (as anticipated and obtained)



Slika 3: Izolacija in eliminacija evtektika med interakcijo ene od sestavin armature in osnove s spajko (pričakovano doseženo stanje)
Figure 3: Isolation and elimination of the eutectic during the interaction of the one component of the armour and base metal with the brazing filler metal (as anticipated and obtained)

evtektične mikrostrukture v trdno raztopino, ki se razrašča iz osnove oziroma armature proti sredini reže. **Slika 1** prikazuje sekvenco eliminacije evtektika spajke Ni-B (Cr, Fe, Si) pri spajkanju nerjavnega jekla tipa 18 Cr/8 Ni. Zaradi dominantne difuzije bora v osnovo se evtektična spajka spremeni v trdno raztopino α (Ni)²⁶.

a) Dodana kovinska armatura bi se zaradi reakcije tekoče spajke z osnovnim materialom in armaturo že med spajkanjem, zanesljivo pa s toplotno obdelavo, žilavo povezala z osnovo s trdno raztopino, ki zamenja evtektik. Izolacija evtektika v reži poveča odpornost proti širjenju razpoke. Še boljše lastnosti

dobimo, če je iz reže evtektik popolnoma odpravljen. V primeru dodatka armature z večjo trdnostjo in modulom elastičnosti, glede na osnovo in pojavu izolacije oziroma eliminacije evtektika, je efekt utrjevanja še večji. Obe možnosti prikazuje **slika 2**.

b) Armaturo bi lahko sestavili iz dveh ali več sestavin, kovin ali zlitin. Sestavine bi bile lahko ločene ali v obliki bimetalov (platiranje). Vloga nekaterih sestavin bi bila, da reagirajo s spajko tako, da bi nastala namesto evtektika enofazna trdna raztopina. Druge sestavine pa naj bi bile inertne in tvorile v spoju armaturo, ki bi povečala trdnost in togost spoja. (**slika 3**).

c) Namesto kovinske bi lahko uporabili tudi nekovinske oziroma keramične armature. Z naknadno toplotno obdelavo se spremeni mikrostruktura spajke iz evtektika v trdno raztopino. Armatura je lahko sestavljena iz kovinske in keramične sestavine. Kovinska sestavina armature služi za spremembo evtektika v trdno raztopino, keramična pa prevzame vlogo armiranja. Ponazoritev je identična tisti, prikazani na **sliki 3**.

d) Z armiranjem bi lahko poleg mehanskih spreminjali tudi druge lastnosti, npr. toplotno in električno prevodnost spojev.

V okviru teh primerov lahko potekajo še nekateri vzporedni pojavi, npr. precipitacija v osnovnem materialu in armaturi. Različne učinke je pričakovati tudi pri izbiri geometrije, razporeda in kombinacijah kemične sestave armature, pri čemer so pričakovani tudi nekateri negativni učinki.

Z eliminacijo ali izolacijo evtektika naj bi se, odvisno od vrste vstavljene armature, povečala lomna žilavost spoja, trdnost, modul elastičnosti, toplotna in električna prevodnost in podobno.

4. Zaključek

Dosedanje raziskave armiranja spajkanih spojev so pokazale, da armiranje v večini primerov izboljša mehanske lastnosti spajkanih spojev. V nekaterih primerih pa so mehanske lastnosti spojev, izdelanih s kompozitno spajko, slabše od spojev, izdelanih s spajko, ki predstavlja v kompozitni spajki matico.

Lastnosti spajkanih spojev lahko kontroliramo v najširšem pogledu z geometrijo in kemično sestavo armature. V odvisnosti od kemične sestave armature lahko ta prispeva k trdnosti, lomni žilavosti in tudi togosti spajkanega spoja. S kemično sestavo in geometrijo armature v najširšem pomenu kontroliramo mikrostrukturo spajkanih spojev.

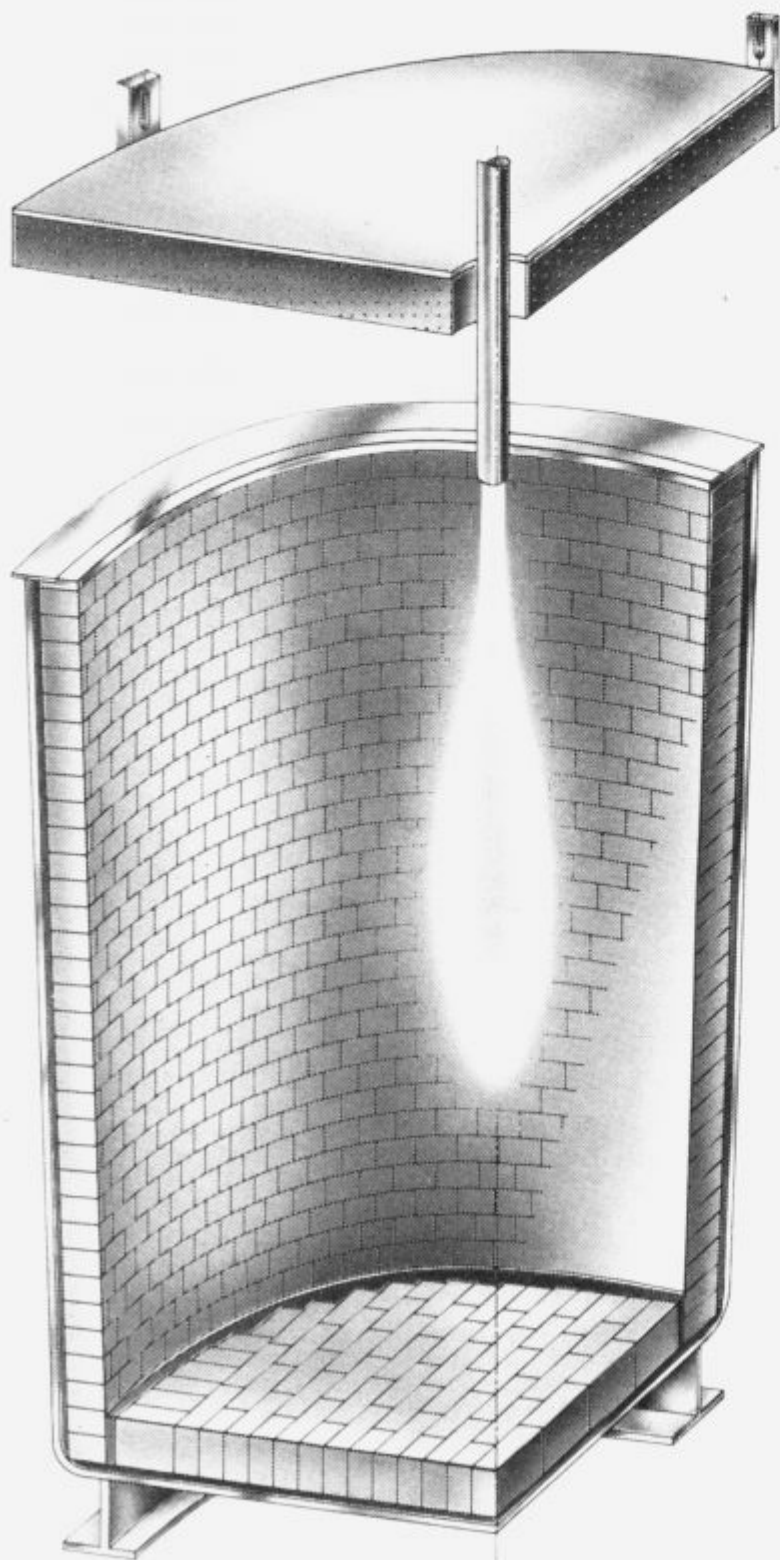
Največje učinke pričakujemo pri armiranju krhkih evtektičnih spajk.

5. Literatura

¹ D. S. Duvall et al.: TLP® Bonding: a New Method for Joining Heat Resistant Alloys. *Welding Journal*, 1974, 4, 203-214
² S. Cao, D. D. L. Chung: Carbon Fiber Silver-Copper Brazing Filler Composites for Braze Ceramics. *Welding Journal*, 1992, 1, 218-248
³ Z. Mirski: Composite Brazed Joints with Sintered Carbides. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, DVS-Berichte Bd. 148, Düsseldorf, 1992, 174-177
⁴ C. T. Ho, D. D. L. Chung: Carbon Fiber Reinforced Tin-Lead Alloys as a Low Thermal Expansion Solder Preform. *Journal of Materials Research*, 1990, 6, 1226-1270
⁵ T. Yoshida, H. Ohmura: Dissolutin and Deposit of Base Metal in Dissimilar Metal Brazing. *Welding Journal*, 1985, 1, 18-128
⁶ T. Yoshida, H. Ohmura: High-Impact Strength Brazed Joints in Steels. *Welding Journal*, 1986, 10, 2688-2728

⁷ H. Ohmura et al.: The Effect of Columnar Microstructure on the Toughness of Carbon Steel Braze Joints. *Welding Journal*, 1992, 3, 638-748
⁸ H. Ohmura et al.: A Technique for Brazing Graphite/ Graphite and Stainless Steel/High-Carbon Steel Joints. *Welding Journal*, 1994, 10, 2498-2568
⁹ T. Yoshida, H. Ohmura: Dissolutin and Deposit of Base Metal in Dissimilar Carbon Steel Brazing. *Welding Journal*, 1980, 10, 2788-2828
¹⁰ P. R. Mobley, G. S. Hoppin: "Wide-Gap" Brazing for High Temperature Service. *Welding Journal*, 1961, 6, 610-617
¹¹ J. W. Chasteen, G. E. Metzger: Brazing of Hastelloy X with Wide Clearance Butt Joints. *Welding Journal*, 1979, 4, 1118-1178
¹² E. Lugscheider et al.: Wide Joint Clearance Brazing with Nickel Base Filler Metals. *Welding Journal*, 1988, 2, 478-518
¹³ H. Zhuang et al.: Le brasage fort de l'acier inoxydable avec jeu important et utilisant des métaux d'apport a base de nickel. *Le Soudage dans le Monde*, 1986, 9/10, 201-208
¹⁴ E. Lugscheider et al.: Wide Gap Brazing of Off-Shore Oil Field Pipes. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, DVS-Berichte Bd. 125, Düsseldorf 1989, 10-15
¹⁵ E. Lugscheider, Th. Schittny: Wide Gap Brazing - a High Temperature Brazing Process for Joining Large Components. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, DVS-Berichte Bd. 125, Düsseldorf, 1989, 93-98
¹⁶ Y. Nakao et al.: New Development of Transient Liquefied Insert Metal Diffusion Bonding Using Alloying Powder. *Transaction of the Japan Welding Society*, 1992, 2, 20-25
¹⁷ V. N. Radziewskij, L. V. Baranova: Special Features of Penetration of a Brazed Joint in Wide Gaps with a Filler Metal when Vacuum Brazing Steel. *Welding International*, 1991, 4, 307-309
¹⁸ W. Radziewskij, K. Wittke: High Temperature Brazing of Large Steel Structures with Wide Braze Gaps. *Schweißen und Schneiden*, 1992, 11, E199-E201; 603-605
¹⁹ V. N. Radziewskij et al.: High Temperature Brazing in Vacuum with Wide Brazing Spacing-Gap. *Svaročnoe Proizv.*, 1988, 9, 28-29
²⁰ V. N. Radziewskij et al.: High-Temperature Brazing in Vacuum of Tee Joints Having Large Fillet Made of Metal Powder. *Svaročnoe Proizv.*, 1991, 8, 5-6
²¹ H. Zhuang, G. Lu: A New Technology for Brazing of Stainless Steel. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, DVS-Berichte Bd. 125, Düsseldorf 1989, 120-122
²² T. Enjo et al.: Diffusion Bonding of Al-Mg-Si Series 6063 Alloy Reinforced with Aluminium Short Fibres. *Transaction of JWRI*, 1987, 2, 57-64
²³ G. R. van Houten: A Survey of the Bonding of Cermets to Metals. *Welding Journal*, 1958, 12, 5588-5678
²⁴ A. G. Folley, D. J. Andrews: Joining Ceramics to Metals by Brazing. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, DVS-Berichte, Bd. 148, Düsseldorf 1992, 258-263
²⁵ Welding Handbook, 6th ed., Section 3B. American Welding Society, 1972, 50.91 - 60.92
²⁶ B. Zorc: Magistrsko delo, FNT - VTO Montanistika, Odsek za metalurgijo, Univerza v Ljubljani, 1992

Are you satisfied with the air in your factory when heating up the ladles?



In spite of good ladle burners, fumes and bad odours are directly emitted into the factory when heating up carbon containing refractory linings

The newly developed bonding system (Major Improvement in Ladle Emission)



solves the problems you could encounter with fumes and odours.

Our quality assurance system ISO 9001 guarantees the highest continuous quality and lining life for these new refractory products.

**Your partner
for pure air in
the steel plant.**



VEITSCHER



SLOVENSKE ŽELEZARNE

IZŠLA JE KNJIGA

SLOVENSKA JEKLA

Naj vam jo na kratko predstavimo:

Knjiga je zbir vseh jekel, litin in specialnih zlitin, ki jih izdelujejo v družbah Slovenskih železarn.

Deli se v tri dele; v prvem delu je seznam jekel razvrščen po rastoči oznaki materiala W.NR., ki je osnovni ključ za iskanje. V tem delu lahko najdete vse ostale podatke o jeklu, kot npr. proizvajalca, vrsto jekla, kemijsko sestavo, oznake po evropskih in ameriških standardih, dobavne oblike in namen uporabe.

V drugem - indeksnem delu so po abecedi razvrščene oznake slovenskih proizvajalcev ter nacionalne in mednarodne oznake primerjane z W:NR:

V tretjem delu so jekla, razvrščena glede na vrsto - uporabo.

Knjiga obsega 300 strani, velikega formata in je prva tovrstna knjiga v Sloveniji, kjer so na enem mestu zbrani podatki o jeklih, litinah in specialnih zlitinah. V pomoč bodo proizvajalcem, predelovalcem, kupcem, prodajalcem, tehnologom, konstrukterjem, razvojnikom, skratka vsem, ki imate opravka z jekli. Je štirijezična (v slovenskem, angleškem, nemškem in francoskem jeziku), tako da jo lahko s pridom uporabite, ko boste kontaktirali s tujimi partnerji.

ŽELIMO VAM, DA BI VAM BILA KNJIGA V POMOČ IN KORIST PRI VAŠEM DELU.

Pokličite na naš telefon ali pa nam pošljite izpolnjeno naročilnico.



STANDARD

ŽELEZARNA RAVNE
STANDARDIZACIJA IN DOKUMENTACIJA
62390 Ravne na Koroškem,
Tel: 0602 21 131 int. 5622
Fax: 0602 23 013 - STANDARDIZACIJA



NAROČILNICA

Naročamo SLOVENSKA JEKLA po ceni 3.900 SIT.

število izvodov _____

Firma
Ime in priimek
Kraj in poštna številka
podpis

žig

slovenske železarne 



ZELEZARNA JESENICE

ACRONI

STEEL CENTER

Proizvaja:

kaljene trakove za vzmeti, vzmetne podložke, objemke, žage, izdelke kovinske galenterije

Opravlja storitve:

- hladno valjane vzdolžno razrezanih trakov
- vzdolžni razrez toplo valjanih luženih trakov
- vzdolžni razrez hladno valjanih trakov
- vzdolžni in prečni razrez hladno valjanih trakov v lamele
- topla obdeleva (poboljšanje) vzdolžno razrezanih trakov
- storitve izdelujemo v manjših količinah
- krajši dobavni roki

Za usluge in naročilo se priporočamo

slovenske železarne 



ZELEZARNA JESENICE

ACRONI

SŽ ŽJ ACRONI d.o.o. Cesta Železarjev 8, 64270 Jesenice

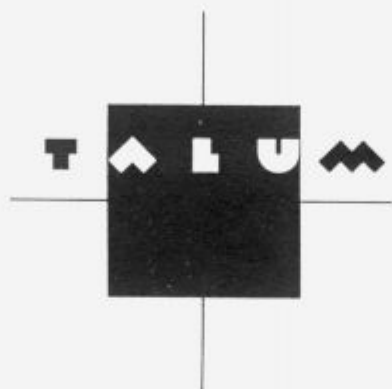
tel. centrala: +386 64 861-441

tel. komerciala: 861-474

fax: 861-379

telex: 37219 ZELJSN SI

Slovenija



Lahkota prihodnosti

TALUM, d.o.o., KIDRIČEVO

Tovarniška ulica 10
62325 Kidričevo, Slovenia
Telephone: +386 62/79 61 10
Telex: 33116
Telefax: +386 62/79 62 69



impol

industrija
metalnih
polizdelkov
slovenska bistrica



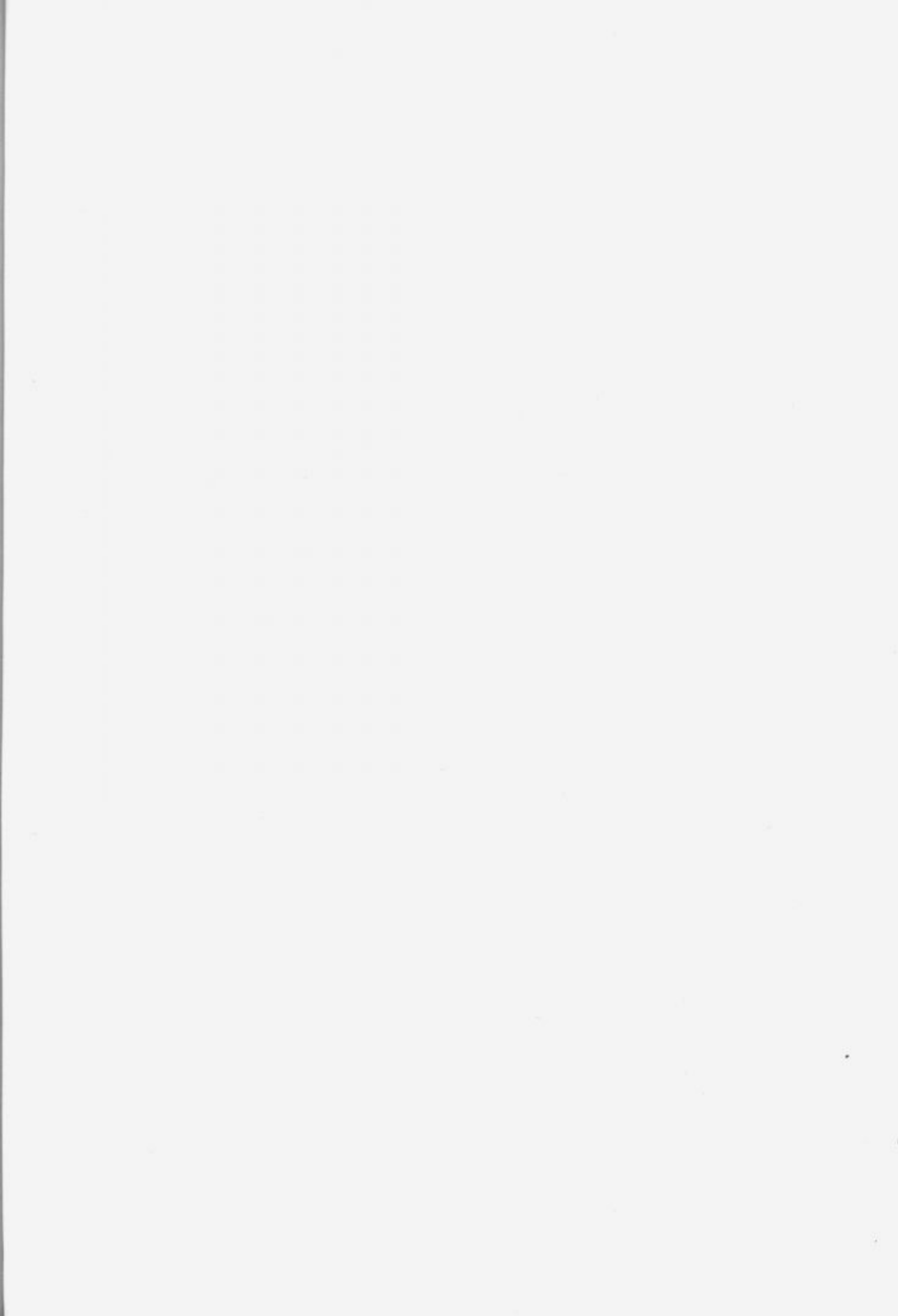
Izdelki iz aluminija:

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

Telefon: 817-521, 817-421

Telefax: 811-219

Telex: 33-113





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

NUDIMO TUDI STORITVE:

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



**ELEKTRO PLOČEVINE
IN TRAKOVI**

**NERJAVNA
JEKLA**

**MIKROLEGIRANA
JEKLA**

**VISOKO OGLJIČNA
JEKLA za poboljšanje**