

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

LETO 1995 / 5-6



KOVINE
ZLITINE
TEHNOLOGIJE

LETNIK
VOLUME 29

ŠTEV.
NO. 5-6

STR.
P. 433-564

LJUBLJANA
SLOVENIJA

OKT.-DEC.
1995

ISSN 1318-0010

Navodilo avtorjem

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

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

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

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

Celoten rokopis članka obsega:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- knjige: – avtor, naslov knjige, ime založbe in kraj ter leto izdaje (po potrebi tudi določene strani):
H. Ibach and H. Luth, *Solid State Physics*, Springer, Berlin 1991, p. 245
- članki: – avtor, naslov članka, ime revije in kraj izhajanja, letnik, leto, številka ter strani:
H. J. Grabke, *Kovine zlitine tehnologije*, 27, (1993) 1–2, 9

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

Rokopisu morajo biti dodani tudi podatki o avtorju:

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

Uredništvo KZT

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

Rokopisi člankov ostanejo v arhivu uredništva Kovine zlitine tehnologije.

Instructions to Authors

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

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

Preparation of Manuscript:

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

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

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

The international system units (SI) should be used.

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

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

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

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

References must be presented as follows:

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

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

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

The Editor

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

The manuscripts of papers accepted for publication are not returned.

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

|| 229280

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

Izdajatelj (Published for):

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

Soizdajatelji (Associated Publishers):

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

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

(Journal **METALS ALLOYS TECHNOLOGIES** is financially supported by Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije)

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

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

Urednik (Editor):

mag. Aleš Lagoja

Tehnični urednik (Technical Editor):

Jana Jamar

Lektorji (Linguistic Advisers):

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

Uredniški odbor (Editorial Board):

doc. dr. Monika Jenko, prof. Jakob Lamut, prof. Vasilij Prešeren, prof. Jože 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. Ilija Mamuzić, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska

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

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

prof. Hans-Eckart Oechsner, Universität Darmstadt, Deutschland

Izdajateljski svet (Editorial Advisory Board):

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

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

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

Naslovnica: Toplo valjanje slaba na predprogi (ACRONI JESENICE).

Cover: Hot rolling of the slab on the Roughing Mill (Steelwork ACRONI Jesenice)

Oblikovanje ovitka: Ignac Kofol

Štavek: 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.



Beseda glavnega urednika

Preveč bi bilo pričakovati, da znanstvene in strokovne revije z majhno cirkulacijo in lokalne konference pomembno vplivajo na razvoj glavnega toka raziskovanja in tehnologije. Po drugi strani pa je upravičeno pričakovanje, da take revije in posveti sledijo s sprejemljivo zamudo napredku na mednarodnem nivoju in vsaj včasih prinašajo nove ideje in rešitve kot dokaz, da je na področju znanosti in tehnologije v okviru danih možnosti raziskovanje produktivno. Vzgledi dogajanj v evropskih razvitih državah so tudi v Sloveniji vzpodbudili, da so se raziskovalci, razvojniki in inženirji, ki so aktivni pri raziskovanju različnih materialov, npr. kovine, keramika in polimeri, združili tudi z namenom, da letno organizirajo skupno nacionalno konferenco o materialih in tehnologijah, na katero so povabljeni tudi tuji predavatelji z mednarodnim ugledom. Tudi vakuum se je pridružil temu projektu, saj ga mnogo posredno ali neposredno veže na različne materiale.

V številki 5–6 revije Kovine zlitine tehnologije je objavljeno 20 člankov, ki so napisani na teme predstavljene na 3. Konferenci o materialih in tehnologijah in 4 redni članki. Različne teme, npr. of shore varjenje, litje kompozitnih materialov, matematično modeliranje in računalniška simulacija, lastnosti in reaktivnost keramičnih materialov, polimerne mreže, struktura in luminiscenca SnO_2 -Eu fosforja in drugi kažejo, da so v raziskovanje materialov v Sloveniji vključene teme aktualne na internacionalnem nivoju. Dobre raziskave na področju materialov so v razvitih državah povezane z moderno tehnologijo in dobrimi industrijskimi performancami. Upamo, da so članki, objavljeni v tej reviji dokaz, da ta zaključek velja tudi za Slovenijo, ali pa da se vsaj raziskovanje materialov usmerja na pravo pot.

Franc Vodopivec

3. SLOVENSKA KONFERENCA O MATERIALIH IN TEHNOLOGIJAH

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

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

ZBORNİK – 1. DEL

Posvetovanje so organizirali:

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

Znanstveni odbor

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

Organizacijski odbor

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

Posvetovanje je finančno podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije

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

Vsebina - Contents

IZBRANI PRISPEVKI, PREDSTAVLJENI NA 3. SLOVENSKI KONFERENCI O MATERIALIH IN TEHNOLOGIJAH, PORTOROŽ, 1995

SELECTED PAPERS PRESENTED AT 3RD SLOVENIAN CONFERENCE ON MATERIALS AND
TECHNOLOGY, PORTOROŽ 1995

Znanstveni prispevki - Scientific Papers

Kovinski materiali - Metallic Materials

HAZ Toughness of Ti-Microalloyed Offshore Steel in As-Welded and Simulated Condition

HAZ žilavost mikrolegiranih Ti-offshore jekel v varjenem in simuliranem stanju

Rak I., M. Kođak, V. Gliha, B. Petrovski 441–446

The Introduction of Fine SiC Particles Into a Molten Al Alloy Matrix: Application to Composite Material Casting

Vnašanje finih SiC delcev v talino iz Al zlitine: uporaba pri litju kompozitnih materialov

Kevorkijan V., B. Šuštaršič 447–454

Mikrostrukturalna karakterizacija zlitine AlSi6CuMg z dodatki samarija

Microstructural Characterization of AlSi6CuMg Alloy with Additions of Samarium

Markoli B., S. Spaič 455–457

Poprava, rekristalizacija in rast zrn v jeklu z 2% Si - 0,3% Al - 0,003% C

Recovery, Recrystallization and Grain Growth in a 2% Si - 0,3% Al - 0,003% C

Steiner Petrovič D., M. Jenko, F. Vodopivec 459–461

Matematično modeliranje talilnega učinka pri varjenju z dvojno žično elektrodo pod praškom

Mathematical Modelling of Melting Rate in Submerged Arc Welding with Twin-wire Electrode

Tušek J. 463–468

Lastnosti različnih vrvi za sidranje jeklenih konstrukcij

Characteristics of Various Wire Ropes for Guying Steel Structures

Vojvodič Gvardjančič J. 469–474

Difuzija železovih ionov v kromitno magnezitnih gradivih

Iron Diffusion in Magnesia-Chrome Refractories

Mirtič B. 475–479

Keramika - Ceramics

Traceable Measurements for Magnetic Materials

McGuinness P. J. 481–484

Karakterizacija Zn-Ni-Ti-O keramike

Characterization of Zn-Ni-Ti-O Ceramics

Lisjak D., I. Zajc, M. Drogenik, D. Kolar 485–487

Vpliv reaktivnosti Fe₂O₃ na diskontinuuirno rast zrn v MnZn feritih

Influence of Iron Oxide Reactivity on Discontinuous Grain Growth in MnZn Ferrites

Urek S., M. Drogenik 489–492

Polimeri - Polymers

Vpliv fosforjevih spojin na lastnosti epoksidnih smol

Influence of Phosphorus Compounds on the Properties of Epoxy Resins

Žigon M., T. Malavašič 493–496

Mehanske lastnosti prepletenih polimernih mrež

Mechanical Properties of Interpenetrating Polymer Networks

Anžlovar A., I. Anžur, T. Malavašič 497–499

Cepljenje malein anhidrida na polipropilen

Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene

Trček U., T. Malavašič, I. Dimitrievski, A. Šebenik 501–503

Vakuumska tehnika - Vacuum Technique

Razvoj visokovakuumske oljne difuzijske frakcionirne črpalke s premerom sesalne odprtine 650 mm

Gasperič J., S. Sulčič, M. Drab, A. Pregelj 505–510

Struktura in luminiscentne lastnosti SnO₂:Eu luminoforja

Structure and Luminescence of SnO₂:Eu phosphor

Županc-Mežnar L., B. Orel, P. Bukovec 511–514

Zmanjšana stopnja razplinjevanja elektrokemijsko zlatih srebrnih kontaktnih površin v hermetičnih relejih

Reduction of Outgassing from Silver Alloy Contacts Surface by Au Electroplated Layer for Use in Hermetic Relays

Koller L., S. Vrhovec, M. Jenko 515–518

Merjenje majhnih sil v vakuumu

Measurement of Small Forces in Vacuum

Babič D., A. Čadež 519–521

Strokovni članki - Research papers

Vloga Inštituta za kovinske materiale in tehnologije pri remontnih delih v JE Krško

The Role of the Institute of Metals and Technology in the Outages of JE Krško

Vojvodič Gvardjančič J. 523–526

Dim pri varjenju z oplaščenimi elektrodami

Welding Fumes in Welding with Covered Electrodes

Rihar G. J., M. Suban 527–529

Kako povečati produktivnost pri obločnem varjenju?

How to Raise Productivity in Arc Welding?

Tušek J. 531–536

REDNI PRISPEVKI - REGULAR PAPERS

Znanstveni prispevki - Scientific Papers

Trodimenzionalni matematički model skrućivanja čeličnog odljevka

Three-Dimensional Mathematical Model of Solidification of Steel Casting

Grozdanić V. 537–544

Surface Oxide Analysis of Water Atomised Al and Al-si Powders

Analiza oksidne plasti vodnoatomiziranih prahov Al in Al-Si

Hertl B., B. Breskvar, L. Kosec, A. Zalar, B. Praček 545–547

Strokovni prispevki - Research Papers

Dependence of Heat Energy Consumption on Location and Arrangement of Burners on a Pusher-type Furnace

Odvisnost porabe toplote od položaja in od razporeditve gorilcev na potisni peči

Črnko J., M. Kundak 549–553

Prilog izučavanju štetnosti utjecaja odgoraka čelika na zagrijavanje i kontrolu izgaranja goriva

Contribution to the Study of Harmful Influence of Steel Scales on the Heating and Control of Fuel Burning

Kundak M., J. Črnko 555–558

Letno kazalo KZT/1995 - Index KZT/1995 559–564

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

organizirajo

4. KONFERENCO O MATERIALIH IN TEHNOLOGIJAH

2.–4. oktobra 1996, Kongresni center, Portorož

in vabijo

raziskovalce in inženirje iz industrije, inštitutov in univerz, ki delajo na tem področju,
k aktivnemu sodelovanju.

Konferenca je namenjena predstavitvi temeljnih in aplikativnih raziskovalnih ter razvojnih
dosežkov s področja tehnologije in uporabe materialov.

Obraavnavana bodo naslednja področja:

- *sinteza sodobnih kovinskih, polimernih, keramičnih in kompozitnih materialov,*
- *razvoj modernih tehnologij,*
- *matematično modeliranje in računalniška simulacija procesov in tehnologij,*
- *korozija in propad gradiv,*
- *toplotna obdelava materialov,*
- *karakterizacija materialov,*
- *vakuumska tehnika in tehnologije,*
- *tanke plasti in površine,*
- *tribologija,*
- *varstvo okolja.*

Zadnji rok za oddajo povzetkov je 1. marec 1996.

Informacije: tajništvo IMT, telefon 061 125 11 61

HAZ Toughness of Ti-Microalloyed Offshore Steel in As-Welded and Simulated Condition

HAZ žilavost mikrolegiranih Ti-ofshore jekel v varjenem in simuliranem stanju

Rak I.¹, Faculty of Mechanical Engineering, Maribor
M. Koçak, B. Petrovski, GKSS Research Center, Geesthacht
V. Gliha, Technology Research Center, Maribor

The CTOD values measured on 34 mm thick SENB specimen taken from multipass 1/2K joints were compared with the values obtained from 8 mm thick SENB specimens with simulated microstructures of CGHAZ ($a/W=0.5$). Single and double thermal cycles were used to simulate various thermal treatment which HAZ at the weld bond may experience during the welding. The CTOD fracture toughness testing of the simulated specimens can provide toughness values not affected by the mechanical heterogeneity (strength mis-match between weld and base metals) provided one can simulate the microstructure of interest correctly. The examinations of these simulated specimens show the presence of the local brittle zones (LBZ) in spite the steel was Ti-microalloyed. An attempt to correlate CTOD and Charpy impact toughness values on simulated microstructures was undertaken.

Key words: HAZ toughness, Ti-microalloyed steels, fracture mechanics, weldability

Introduction

It is well known that the coarse grained heat affected zone-CGHAZ region of many structural steel welds can be the least tough region of the weld joint. In the literature survey¹, a huge attempt can be noticed for improving the CGHAZ toughness of the modern microalloyed steels. The steel makers succeed to reduce the coarse grain size and the width of CGHAZ and hence to improve the toughness properties by using Ti as microalloying element two mechanisms mainly^{1,2,3,4}:

- Grain boundary pinning by uniformly distributed TiN particles, sized from 0.02 μm to 0.08 μm , but keeping the Nb and V contents low. Presence of further alloying elements serving as nitride formers generally tends to decrease the stability of TiN particles and increases the particle size.

- Grain boundary pinning by uniformly distributed stable Ti_2O_3 , sized from 0.5 μm to 3 μm but promoting also interfacial nucleation of acicular ferrite as main beneficial effect.

Although TiN is thought to be comparatively stable even at high peak temperatures, complete and/or partial dissolution (depending on the size and composition of the precipitate) can still be expected,

since, TiN particles can occur in various sizes ranging from several microns to several hundred angstroms. However, a particle size smaller than 0.1 μm has been found to be the most effective in grain boundary pinning. Therefore, TiN can only be effective in suppressing grain coarsening in the HAZ if the method of welding, the ratio of Ti/N and the level or presence of other microalloying elements produce Ti precipitates of appropriate size and distribution. Ti-oxides are efficiently used in improving the toughness of steel and also in weld metal deposits due to their dual role, restricting the grain boundary migration and acting as nucleus for acicular ferrite formation (since they are more stable than TiN precipitates at higher temperatures). A sufficient amount of precipitates should also remain undissolved in the HAZ and these should act as pinning and ferrite nucleation sites. Hence, optimum numbered and sized fine TiN or Ti-oxide precipitates must be present if an improvement on HAZ microstructure/toughness of the zone adjacent to weld metal is expected to occur.

In the present paper, the measurement of HAZ fracture toughness of a SAW joint of 40 mm thick TiN treated offshore steel was undertaken. Fracture mechanics CTOD tests were conducted on 34 mm thick specimens taken from multipass 1/2K joint and the values were compared with the values measured on 8 mm thick SENB specimens containing different simulated HAZ microstructures.

¹ Dr. Inoslav RAK, dipl.inž.
Faculty of Mechanical Engineering
Maribor, Smetanova 17

The aims of this work were:

- to measure the toughness of different HAZ microstructures by using simulated microstructures by omitting the problem of crack/notch tip location in the specimens taken from actual joints,
- to compare the CTOD results of simulated specimens with CTOD values at stable crack initiation, (CTOD_i) values, obtained from full thickness specimens taken from a SAW joint which was about 27% overmatching,
- to correlate the CTOD critical values δ_c and the CTOD values at the onset of stable crack growth δ_i with Charpy test values,
- to discuss the possible effect of weld metal strength overmatching of a real weld joint on fracture behavior and on fracture toughness values.

Experimental details

Parent Material and Welding Procedure

The C-Mn steel used was in normalized condition and its chemical composition is given in **Table 1** which gives also the ratios of Ti/N and C/N. The steel has low C, S and is alloyed with Ni. The mechanical properties of the 40 mm thick steel and SA weld metal are given in **Table 2**. The plates were welded using Tandem SAW multipass procedure with a single bevel butt weld preparation as shown in **Fig. 1**. The welding procedure is given in **Table 3**.

Table 1: Chemical Composition of the Steel StE 355Ti in %

Steel Type	C	Si	Mn	P	S	N	Al
StE 355+Ti	0.09	0.43	1.46	0.013	0.003	0.0071	0.046
	Cu	Ni	Ti	Nb	Ca	C/N	Ti/N
	0.12	0.44	0.016	0.022	0.001	12	2.25

P_{cm}=0.190, C_{eq}=0.370

Table 2: Mechanical Properties of the Parent Steel and SAW Weld Metal

Steel Type	σ_y	σ_u	δ_5	Charpy V impact		Mismatch factor M
	(MPa)	(MPa)		energy (J)		
				-10°C	-40°C	
StE 355 Ti	388	515	32.5	292	300	-
Weld metal	492	578	24.4	166	140	1.27

† Transverse direction

Table 3: SAW Welding Procedure

Tandem-SAW welding procedure	
Number of passes	10
Wire/flux	OE-SD3/OP121TT
Heat input	40 kJ/cm, Δt_{8-5} =40 sec
Preheating temperature	100°C
Interpass temperature	200°C



Figure 1: SA weld cross section

Thermal Simulation Procedure

The specimens for microstructural simulation of the HAZ region were extracted from the parent plate in the rolling direction with the dimensions of 8x15x70 mm. Various single and double thermal cycles were carried out to simulate different HAZ microstructures. The peak temperatures of the simulations are given in **Table 4**. Single cooling time (Δt_{8-5} =40 sec) was used for all thermal cycles which corresponds to the SAW condition.

HAZ Fracture Toughness Testing

The HAZ toughness of the multipass weld and simulated microstructures was measured using Charpy V-notch and CTOD specimens. The single edge notched bend (SENB) CTOD specimens were machined from as-welded multipass joints in Bx2B geometry (B=34 mm) notched in through-thickness in the HAZ and tested at -10°C. For the simulated microstructures, the SENB specimens were 8 mm thick and were approx. Bx2B type. During the CTOD tests the DC potential drop technique was used for monitoring the stable crack growth⁵.

Load line displacement (VLL) was also measured with a reference bar to minimize the effects of possible indentations of the rollers. Fatigue precracking was carried out with "step wise high R-ratio" (SHR) procedure for all specimens^{6,7}. This technique is successfully used at GKSS Research Center for as welded specimens to obtain a uniformly shaped fatigue precrack. The SHR technique uses two stress ratios, R=0.1 for crack initiation and growth of about 1 mm then, stress ratio of R=0.7 with the allowable maximum load, until the required a/W ratio is obtained. The CTOD values were calculated in accordance with BS 5762 (δ_{BS})⁸ and in the case of real weld specimens also directly measured with GKSS developed δ_5 clip gauge on the specimen's side surface at the fatigue crack tip over gage length of 5 mm⁹.

Table 4: HAZ Simulation Procedure Data for Single and Double Thermal Cycles

Specimen designation	First cycle Tp1 (°C)	$\Delta t_{8/5}$ (s)	Second cycle Tp2 (°C)	$\Delta t_{8/5}$ (s)
O	1380	40.2	–	–
A	1370	40.0	705	82*
B	1390	40.5	907	43
C	1380	40.0	960	42
D	1380	40.0	1025	41.5
E	1360	40.0	795	80*

* instead $\Delta t_{8/5}$, cooling time $\Delta t_{5/3}$ was measured; $\Delta t_{8/5}=1/2\Delta t_{5/3}$

Results

CTOD Results

The CTOD results⁸ obtained from SENB specimens extracted from multipass welds and simulated microstructures are given in **Fig. 2**. The critical values of CTOD and CTOD data for the initiation of the ductile tearing (δ_i) are shown in **Fig. 3** (see also the explanation of symbols in the **tables 4 and 6**). The δ_i value is defined as the value of CTOD for the crack growth of 0.2 mm in accordance with the ESIS procedure¹⁰. In these figures, the CTOD values of the HAZ multipass weld joint (F) can be compared with the results of the simulated microstructures (O-E).

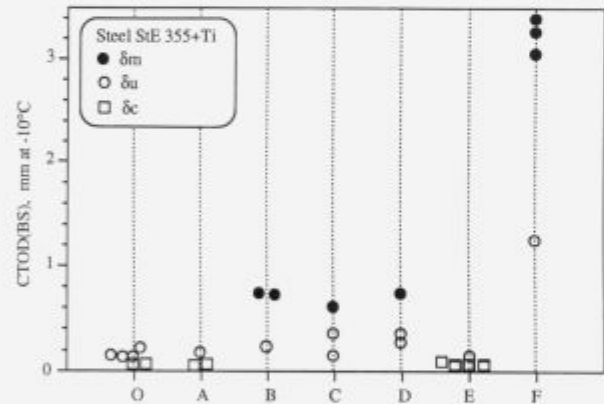
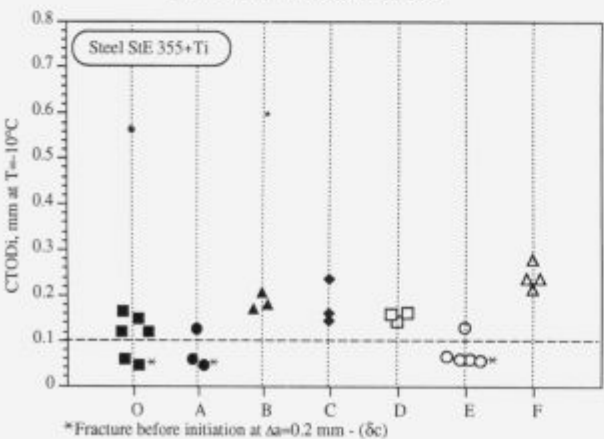


Figure 2: HAZ “apparent” fracture toughness of simulated and SAW microstructures



*Fracture before initiation at $\Delta a=0.2$ mm - (δ_c)

Figure 3: HAZ “intrinsic” fracture toughness of simulated and SAW microstructures

After CTOD testing, the post-test sectioning and microstructural examinations were conducted for all specimens to identify the fatigue crack tip microstructure and the location of the initiation.

Simulated and Real Multipass HAZ Microstructures Impact Toughness Testing

The Charpy impact toughness for the simulated microstructures are presented in **Table 5a**. Fracture appearance transition temperature-FATT and the maximum hardness values obtained for each microstructure are included in **Table 5b**. The same data obtained from multipass weld HAZ are presented in **Table 6**.

Table 5a: Charpy Toughness of Simulated Microstructures

Specimen designation	Energy (J) [*]						
	-60	-40	-20	0	20	40	60
O	–	13	20	68	176	–	–
D	17	38	128	–	210	253	–
C	18	23	85	–	186	220	–
B	22	33	119	–	197	–	–
E	–	11	32	–	126	152	–
A	–	13	13	–	55	–	135

*average of three specimens

Table 5b: FATT, Hardness, Shift Temperature, CTOD Transition Temperature and Calculated Critical CTOD Value

Specimen designation	FATT (°C)	Hardness HV10	ΔT (°C)	FATT- ΔT (°C)	δ_c (mm)
O	+11	213	31	-20	0.13
D	-8	210	38	-46	0.15
C	0	204	41	-41	0.14
B	-6	208	39	-45	0.15
E	+29	225	25	+4	0.14
A	+43	230	24	+19	0.10

Table 6: SA Weld Joint HAZ Charpy Impact Toughness and Hardness Values

Specimen designation	Location	Energy (J) [*]	Energy (J) [*]	Hardness HV10
		-10°C	-40°C	
F	Cup layers	197	149	189
	Middle layers	191	156	–
	Root layers	179	103	179

* average of three specimens

Discussion

Charpy-V Test Results

It is clear that high Charpy-V impact toughness values of the real HAZ at the weld bond (**Table 6**) are the average toughness of several microstructural regions due to the relatively large machined notch tip radius where more ductile areas of HAZ also contribute to

the deformation and fracture. This implies that the Charpy-V test produces unreliable results if quantitative CGHAZ/LBZ toughness of various multipass welds is going to be assessed. This can be proved by Charpy impact toughness values obtained from simulated specimens with uniform microstructures (**Table 5a**). Different HAZ regions represented by various thermal simulation procedures exhibit different toughness and hence varying sensitivity for LBZs appearance at the testing temperature. It has to be pointed out that the cause for difference of real multipass and simulated HAZ impact toughness can not be the deviation of cooling time. The analyzed dependence of impact toughness and cooling time shows only a slight change in the range of 30 – 50 sec.

CTOD Test Results

The standard CTOD fracture toughness results (**Fig. 2**) show much higher toughness values (F) for the specimens extracted from multipass weld joint if they are compared with the values of simulated specimens. It was expected to obtain similar or even some better toughness values by conducting measurement on the six different types of simulated microstructures. But the measurement on the thick SENB specimens of multipass weld joints did not show any low CTOD values. On the other hand, comparison of the "intrinsic" fracture toughness values (crack initiation at $\Delta a=0.2$ mm) obtained on both specimen types is better (**Fig. 3 – B, C and D**), due to its size independent nature. But even in this case, the fracture toughness of real SA weld joint is slightly higher than in all simulated cases. The reason is the full sampling of the CGHAZ microstructural constituents in simulated specimens compared to the full thickness CTOD specimens extracted from real weld joints, despite of higher constraint and overmatching effect in the latter, which should lower the CGHAZ fracture toughness. The lowest fracture toughness values were established by the simulated unaffected coarse grained (UCG) HAZ – single cycle microstructure designated by O. The second thermal cycle applied between AC1 and AC3, (E) and below AC1, (A), did not improve the toughness of the UCGHAZ. The second thermal cycles above AC3, (B, C and D), as expected, have improved the fracture toughness due to the refinement of the UCGHAZ, but the fracture toughness level of the real weld HAZ was still not reached.

It can be concluded that the HAZ fracture toughness measured is highly effected by crack tip microstructure. The lowest fracture toughness can be obtained by positioning the crack mainly into the CGHAZ microstructure. If this case is combined with the highest constraint condition the cleavage crack initiation can occur from the CGHAZ of the real weld joints by dislocation piling up mechanism suggested by the RKR local fracture criterion^{11,12}. It is evident that the

estimation of "intrinsic" fracture toughness on simulated specimens for different HAZ regions can be rather informative to control the LBZ susceptibility of the steel even if the CTOD results do not indicate any embrittlement in the multipass weldments.

The fracture behavior of the LBZs can be influenced by the strength mismatching of the weld joint. High strength and tough weld metal can provide a possibility for the HAZ notched CTOD specimens to fracture in unstable fashion. If the fatigue crack tip is located in the vicinity of the CGHAZ (in the overmatched weld metal having good toughness), the brittle crack can still initiate at the CGHAZ under the influence of the strength mismatching, as shown in **Fig. 4**. Higher strength weld metal side of the specimen will not allow the plastic zone at the crack tip to develop, because of softer base material and the consequence is a constraint raising at the CGHAZ. Consequently, the CGHAZ reaches the critical condition at lower nominal stress/load and therefore fracture may predominantly initiate and remain in the brittle CGHAZ as shown in **Fig. 4**. Fracture behavior of the CGHAZ should also be examined in terms of mechanical heterogeneity of the weld joint since, identical CGHAZ microstructure can give substantially different toughness values (i.e. apparent) if one varies the weld metal strength mismatch.

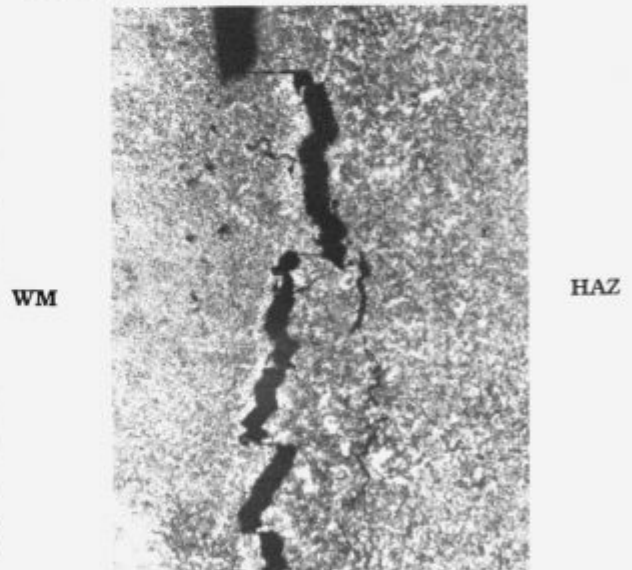


Figure 4: Fatigue crack tip in the overmatched weld metal but brittle fracture initiates and remains at CGHAZ during the CTOD test

CTOD Fracture Toughness and Charpy Impact Toughness Correlation

In general, for medium strength steels and medium thicknesses, the Charpy transition curve moves relatively to the higher temperature compared to that of the CTOD. The Charpy transition temperature is defined by FATT. In the case of CTOD, the transition temperature is assumed to be the temperature at

which the critical CTOD value (δ_c) becomes equal to the critical value for the onset of stable crack growth (δ_i). The difference of these two transition temperatures is sensitive to the strain rates and notch acuity of the impact Charpy and CTOD tests and the yield stress of the material and the thickness of the specimen respectively¹³.

$$\Delta T = 133 - 0.125\sigma_y - 6B^{1/2} \quad (1)$$

The critical value of the CTOD at the temperature T equal FATT- ΔT is the maximum possible δ_c .

$$\delta_c(T) = 0.001vE_{(T+\Delta T)} \quad (2)$$

vE – Charpy impact value

These values are compared with those measured on the CTOD specimens for all six simulated microstructures in **Fig 5**. It is obvious that the line of equal CTOD values separates quite well the data for δ_i and data for δ_c and δ_u . It is assumed that δ_i has to be equal or higher than δ_c at the transition temperature. Due to only one testing temperature of CTOD tests (-10°C), measured data of δ_c have to be equal or lower than calculated values. Therefore, it can be concluded that the correlation is quite satisfied.

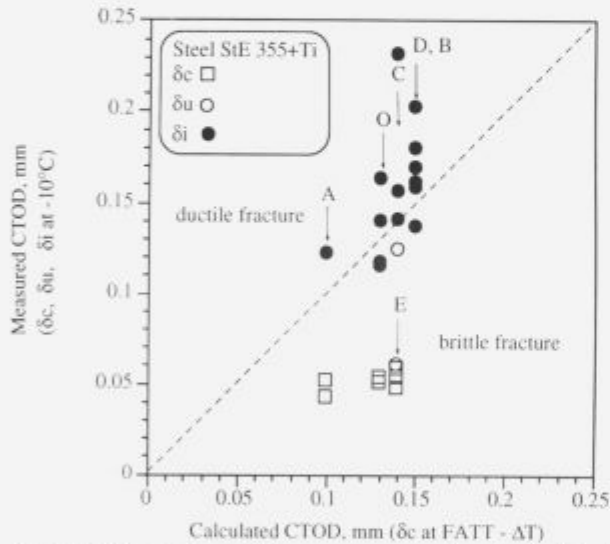


Figure 5: Comparison between measured and calculated CTOD values

Metallographical Results

The TEM examination of the steel plate microstructure revealed that Ti-rich precipitates are too small (below 22 nm) to be fully effective in grain boundary pinning process¹⁴. Therefore, the single cycle thermal simulation produced rather coarse microstructure which consists mainly of ferrite with aligned MAC and some primary ferrite. Transgranular cracking adjacent to fracture surface of the single cycled microstructure was the consequence of it. SEM examinations of the specimen A and E clearly show a transgranular brittleness in the double thermal cycle microstructures which contains elongated ferrite

side plates and some undecomposed MAC as a second aligned phase. The presence of the side plates with aligned second phase instead of the beneficial acicular ferrite in both real weld and simulated HAZs can be a consequence of the presence of Nb. The soluble Nb which increases the CGHAZ hardenability and formation of TiNb(N) precipitates with lower solubility temperature than pure TiN ones. In order to enhance the formation of acicular ferrite in CGHAZ, the Nb and V content should be kept low. On the other hand, the ratio of C/N should be also kept sufficiently low to avoid formation of carbon rich precipitates with lower solubility temperature.

Fracture surfaces of the simulated specimens O, A and E show the absence of crack tip blunting and ductile tearing and hence transgranular cleavage fracture with some intergranular portion appeared. The fracture facets were coarse (about 130 μm), while the fracture facets of simulated specimens B, C and D showed the size of about 20–30 μm and exhibited a large amount of stable crack growth prior to small “pop-ins”.

Conclusions

An experimental programme aimed to compare the fracture toughness of the CGHAZ of the multipass SAW joint and various simulated HAZ microstructures at the weld bond on Ti-microalloyed StE 355 steel has been carried out. The results of this study can be summarized as:

In reviewing the respective literature, various studies show that an increase of alloying elements generally causes a deterioration of the weldability and CGHAZ toughness properties if the interrelationship between the elements is not finely balanced. The effect of the Nb and V in Ti-microalloyed steels still requires further attention. The size and distribution of the Ti-precipitates play an important role in the grain growth control and hence in the toughness.

The CTOD fracture toughness of the CGHAZ of the multipass weld and simulated CGHAZ can be rather different. This is due to the amount of CGHAZ sampled and mismatching of the real joint. The initiation of the ductile tearing values (size independent intrinsic toughness values) obtained from both specimen types are more close to each other.

Thermal simulation procedure provides simple screening test with respect to the embrittlement of the steel in HAZ at the bond, but provides very conservative CTOD toughness values. However, the results on simulated specimens show that even in the case of Ti microalloyed steel, the HAZ LBZs can develop if the particles size and distribution in the steel are not optimum (between 0.02 - 0.08 μm).

If the Charpy transition curve and mechanical properties of the CGHAZ are available one can quite good assess the fracture toughness value and CTOD transition temperature for further practical use.

References

- ¹ Yao, S. and Koçak, M., *Influence of Titanium on HAZ Microstructure and Toughness of Offshore Steel Welds: Literature Review-part 1*, GKSS Report, GKSS 90/E/39, 1990, 1–51
- ² Strid, J. and Easterling, K. E., On the Chemistry and Stability of Complex Carbides and Nitrides in Microalloyed Steels, *Acta Metallurgica*, 33, 1985, 11, 2057–2074
- ³ Homma, H. and Okita, S. et al, Improvement of HAZ Toughness in HSLA Steel by Introducing Finely Dispersed Ti-Oxide, *Welding Research Supplement*, 1987, Oct., 301s–309s
- ⁴ Nakanishi, M. et al, Development of High Toughness Steel Plates for Low Temperature Service by Dispersion with Nitride Particles and Oxide Particles, *IW Doc. IX-1281-83*
- ⁵ Schwalbe, K. H. and Hellmann, D. Application of the Electrical Potential Method to Crack Length Measurements using Johnson's formula, *JTEVA*, 9, 1981, 3, 218–221
- ⁶ Koçak, M. et al., Comparison of Fatigue Precracking Methods for Fracture Toughness Testing of Weldments: Local Compression and Step-Wise High R-Ratio, *International Conference Welding 90*, Geesthacht-Hamburg, 307–318
- ⁷ Koçak, M. et al., Effects of Welding Residual Stresses on Fatigue Precracking of CTOD Specimens, *Metal Behavior & Surface Engineering, IITT Technology Transfer Series*, 1989, 249–254
- ⁸ BS 5762:1979, Methods for Crack Opening Displacement (COD) Testing, *The British Standards Institution (1979)*
- ⁹ GKSS-Forschungszentrum Geesthacht, *GKSS-Displacement Gauge Systems for Applications in Fracture Mechanics*, 1991
- ¹⁰ ASTM E 1290-91: *Standard Method for Crack-Tip Opening Displacement (CTOD) Fracture Toughness Measurement*
- ¹¹ Ritchie, R. O. et al., On the Relationship Between Critical Tensile Stress and Fracture Toughness in Mild Steel, *JMPS*, 21, 1973, 395–410
- ¹² Knott, J. F. Macroscopic/Microscopic Aspects of Crack Initiation, *Advances in Elasto-plastic Fracture Mechanics*, L. H. Larson, Ed., *Commission of the European Communities*, Joint Research Center, Ispra Establishment, Italy, 1979, 1–41
- ¹³ Hagiwara, Y. et al., *Fracture Assessment of Welded Joints: Wide Plate Test with Welding Misalignments and Relation to Charpy Test*, MPC-22, American Society of Mechanical Engineers, 1984, 91–111
- ¹⁴ Rak, I. F., *HAZ Fracture Properties of Ti-Microalloyed Offshore Steel in As-Welded and Simulated Condition*, OMAE, 1994, Huston, Texas

The Introduction of Fine SiC Particles Into a Molten Al Alloy Matrix: Application to Composite Material Casting

Vnašanje finih SiC delcev v talino iz Al zlitine: uporaba pri litju kompozitnih materialov

Kečkorkijan V.¹, zasebni raziskovalec A kategorije
B. Šuštaršič, IMT, Ljubljana

The immersion of fine SiC particulates into a Al alloys is one of the major factors hampering the commercial development of particle reinforced composites prepared by liquid metallurgy techniques. Smaller particles are generally more difficult to wet and disperse than larger particles because of their inherently greater surface area. On the other hand, smaller particles generally give MMCs with superior mechanical properties. The challenge is to control the reaction between the matrix and reinforcement particles to achieve improved wetting so that good distribution and interfacial bonding are obtained. This paper will review the actual technological challenge of fine particulate reinforced MMC fabrication, and will describe the most promising new processes.

Key words: wetting, interfacial reactions, model of wetting, activation complex theory

Uvajanje finih SiC delcev v talino iz Al zlitine je tehnološko zahtevno zaradi njihove slabe omočljivosti in izrazite kemijske reaktivnosti. Hkrati je uvajanje finih SiC delcev predpogoju za izboljšanje mehanskih lastnosti kompozitov in njihovo večjo konkurenčnost na trgu. V delu so opisani dosedanja rezultati na tem področju in predstavljene nove smeri razvoja.

Ključne besede: omakanje, reakcije na mejah, model omakanja, teorija aktivnega kompleksa

Introduction

The interest in discontinuous reinforcement of aluminium alloy relates primarily to producing improvements in strength and stiffness combined with reduction in density. Improved wear resistance also has an important bearing on potential applications.

The ability to produce whiskers, particles and platelets at lower costs has stimulated the search for low cost routes permitting the discontinuous reinforcement of aluminium. As standard shaping methods such as forging, rolling and extrusion can be employed on discontinuous reinforced Al MMCs, their production and fabrication is more readily integrated into existing metal processing facilities than of continuously reinforced MMCs.

Reinforcement with SiC has undoubtedly received the greatest attention. Its attractions include: relatively low cost and ready availability, high modulus and strength and density only slightly higher than Al.

Developments in MMC have to date been led by the needs of the aerospace and defence industries, but there is increasing interest in their application in the automotive and other high-volume manufacturing sectors. In the leisure sector (for example, in sports goods) there is also great activity. There is a

perception that, in the near term at least, automotive applications will drive the wide-scale exploitation of MMC because of the high-volume requirements of this sector. Particular applications are envisaged in piston crowns, gudgeon pins and connecting rods where the higher-temperature strength allows improvements in engine design and greater efficiency. For example, several million MMC piston crowns are currently being manufactured each year for use in Toyota diesel engines. Other clearly identified applications for MMC are limited, but recent announcements have included forgings for helicopter parts, instrument racks for aircraft, bicycle frames and car-brake components.

However, MMCs generally have not yet achieved widespread industrial application. This situation is attributable to a number of factors including high cost, lack of commercially acceptable means of production, quality assurance of MMC products and the mechanical properties not reaching the theoretically predicted values. The latter point is particularly relevant to MMCs produced by foundry processes. This class concerns all the techniques that elaborate MMCs by stirring an alloy above the liquidus, or between the solidus and the liquidus, while proceeding to the addition of the reinforcement particulates. These techniques correspond to the most inexpensive processes for producing MMCs. It is likely that in the next decade most of the MMC volume produced in the world will be done using one of them.

¹ Dr. Varužan KEVORKIJAN
Borova vas 4
62000 Maribor

A common problem with MMCs is excessive reaction between the matrix and reinforcement. This reaction often results in inferior properties in the composite compared with the matrix alloy. Some interfacial reaction is required, however, to achieve wetting of the particles by the melt which, in turn, is necessary to disperse the particles uniformly in the melt. Thus the challenge is to control the interfacial reactions to obtain MMCs with a uniform dispersion of reinforcement particles and acceptable interface strength, while keeping the contamination in gases and inclusions at the lowest level. These requirements, which may appear to be easily achievable, are in reality very demanding. The problems in achieving all these requirements is that surface energies of most liquid metals are very important, and their resulting high surface tension penalize the wetting of intruding ceramic particulates. This results in particulate rejection by the melt, due to non-wetting conditions. Note that smaller particles are generally more difficult to wet and disperse than larger particles because of their inherently greater surface area. Moreover, once wetted, smaller particles have a greater propensity to react with molten Al. This latter effect is attributed to the larger surface area available with the finer SiC particles and consequently a higher level of surface reaction.

Several authors^{1,2} have confirmed that there is no difference in strength between the PM and melted discontinuous MMCs if the comparison is made between composites that are comparable; in other words if the bonding between the reinforcement and the matrix is the same, and with the same size, distribution and volume fraction of the reinforcement. In order to meet these requirements, it is necessary to find a way of introducing a large amount (20-30 wt%) of fine SiC particles (less than 10 μm) into an Al alloy melt without the rejection of reinforcement and without excessive oxidation or other unwanted chemical reactions. Note that typical results achieved by vortex method are, for example, 2 wt% 53 μm silicon carbide in Al-Si alloy³. Vortex method is probably the simplest and most instinctive method that can be used for the fabrication of MMCs. The method consists of vigorously stirring an alloy maintained over its liquidus, while adding reinforcement in the vortex^{4,7}. More promising results are obtained by compocasting - a process consisting of vigorously stirring a semi-solid alloy, while adding the particulates to the surface⁸⁻¹¹. Composites containing 29 wt% 14 μm SiC in Al-Si alloy have been successfully fabricated using this technique¹². However, before commercial application can be developed, problems of excessive porosities¹³⁻¹⁷, high level of inclusions^{18,19} and tight temperature control for larger batch size, must be solved.

It can be noticed that a large amount of fine particulates are difficult to incorporate with these techniques, without at least partial rejection of particulates and chemical reaction (dissolution) of SiC with molten Al. Finer than 10 μm particulates also seems to be a lower limit in particulate dimension under which complete rejection and dissolution become

the rule. Hence, the possibility of using such a processes for the commercial fabrication of structural MMCs containing much finer particulates, at higher volumic fraction, remains questionable. In order to achieve this end, the new fabrication processes must be developed.

This paper will review the challenge of mass producing fine particulate reinforced metal matrix composites and will focus on the most promising new processes and composite designs.

Theoretical background

Wetting and bonding of SiC particulates to Al and Al alloys

Wetting and bonding are of practical importance in discontinuously reinforced composites technology, first in determining the effectiveness with which SiC particulates and matrix can be combined in foundry methods of composite preparation and second in determining the particulates/matrix bond strength. Improvements in wetting between the matrix and the reinforcing phase in MMCs are an important goal of surface engineering.

The wetting properties of ceramics by liquid metals are governed by a number of variables, including heat of formation, stoichiometry, valence electron concentration in the ceramic phase, interfacial chemical reactions, temperature, and contact time¹⁵. The work of adhesion between a ceramic and a melt decreases with increasing heat of formation of carbides. The high energy of formation of a stable carbide implies strong interatomic bonds and correspondingly weak with metals. This leads to a high interfacial energy and a small work of immersion, resulting in poor wetting.

High valence electron concentration generally implies lower stability of carbides and improved wettability between ceramics and metals. High temperature and long contact times promote melt-ceramic wettability due to reactions at the melt/ceramic interface, resulting in reduced contact angle.

The most common method of assessing wettability in two-phase systems is the sessile drop experiment, in which a drop of the lower melting-point constituent lies on a plane substrate of the other constituent. The angle of contact, θ , of the drop is often taken as a measure of wettability. For ideal wetting, a liquid drop must spread completely over the solid surface, that is the contact angle becomes zero, although a contact angle of less than 90° is adequate to cause effective wetting. Similarly, complete non-wettability is defined by a contact angle of 180°; however angles greater than 90° are practically sufficient to cause dewetting.

The different interfacial forces acting between solid-liquid, solid-vapour and liquid-vapour-phases are represented by vectors γ_{sl} , γ_{sv} and γ_{lv} respectively. At equilibrium conditions Thomas Young¹⁶ equated the vectors in the horizontal direction to give the following fundamental relation:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos(\theta) \quad (1)$$

Since surface tension of solids in vapour (γ_{sv}) cannot be measured easily, Dupre¹⁷ suggested the work of adhesion of a solid to a liquid as given by:

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2)$$

where, W_{sl} is defined as the energy required to separate an solid-liquid interface into free surfaces of solid and liquid. Combining Equations (1) and (2) gives:

$$W_{sl} = \gamma_{lv}(1 + \cos\Theta) \quad (3)$$

Thus W_{sl} can be determined without direct knowledge of the interfacial energy. Note that it is a combination of Θ and γ_{lv} rather than Θ alone that gives a measure of wetting (bonding). Thus, a reduced value of Θ does not necessarily indicate improved bonding since it may occur in association with a lowering of γ_{lv} .

The relative strength of bonding can be assessed by comparing W_{sl} with $2\gamma_{lv}$ and $2\gamma_{sv}$, these being a rough reflection of the atomic bond strengths in liquid and solid respectively. A high W_{sl} value is a prerequisite but not a guarantee for good mechanical strength in the bond. In general, the mechanical strengths will depend on the weakest path in the interface, which may exist in one of the paths close to the interface or in a layer of reaction products rather than in the interface as such¹⁸.

A review of the wetting of SiC by liquid metals has been published by several authors¹⁸⁻²³. As a rule, the wettability of covalent carbides such as SiC and B₄C follows the same dependence on the nature of metal as the wettability of carbon. The magnitude of the chemical interaction is weaker than for carbon, due to the larger strength of the bonds in these carbides. Wetting was usually not observed below about 900°C and the contact angle decreased (in several steps) when the temperature increased. It was showed²⁴ that the Al/SiC system exhibits a non-wetting behaviour up to 1223 K, where a sharp transition to wetting of SiC by liquid aluminium occurs. This kind of transition is typically found in aluminium/non-metallic refractories systems (carbon, Al₂O₃, TiB₂, etc.). It has been attributed to the disappearance of the effect of Al₂O₃ layer on liquid aluminium at about 1223 K under high vacuum^{24,25} or/and SiO₂ layer on the surface of SiC particles^{18,24,25}. Note that very often, the production of Al/SiC composites involves a double Al/Al₂O₃/SiO₂/SiC interface, since the silicon carbide reinforcement employed is oxidized naturally or on purpose. Penetration of aluminium through this diffusion barrier is facilitated either by increasing the temperature, or by the addition of alloying elements²⁶. At lower temperatures, this layer prevents a true metal/substrate interface from developing^{20,24,27}. Being more electropositive than aluminium, these elements probably substitute for aluminium in the oxide layer, bringing about a weakening of the film²⁷. These elements thus enhance wetting even though they form weaker bonds with SiC than aluminium does. The same effect might al-

so explain the enhancement of wetting brought about by adding magnesium in aluminium²³.

Therefore, keeping in view of the theories of surface energy and chemical theory of wetting²⁸ following techniques were developed to improve wetting of non-metallic solids by liquid metals: use of metal coatings^{4,29,30}, addition of elements in the liquid metal³¹⁻³⁶, heat-treatment of ceramic particles³⁷ and use of ultrasonic³⁸ and other mixing techniques³⁹⁻⁴¹.

The most widely used technique to promote wettability is to add a wetting agent, usually in the form of an alloying element in the melt. A mixture of an alloying element in a liquid metal can promote the latter's wettability with a solid surface by three mechanisms: reducing the surface tension of the liquid, decreasing the solid-liquid interfacial energy and chemical reactions at the solid-liquid interface. An early patent³² describes additions of alloying elements (wetting agents) such as lithium, magnesium, silicon and calcium to the liquid metals to promote wettability of non-metallic particles with the melts. It was observed that additions of small pieces of magnesium to the surface of the melts along with dispersoids were more effective in dispersing these particles than the case when magnesium was already present in the melt. This is probably because magnesium added to liquid aluminium initially melts and spreads on the melt surface, thereby wetting the dispersoids⁴².

The enhanced wetting of ceramic materials resulting from the addition of magnesium to an aluminium alloy is well documented^{13,42-45}. Several mechanisms are generally discussed when the role of magnesium is considered. Authors²³ claim that the addition of an alloying element can enhance the wetting of a solid surface in three ways, namely (i) by reducing the surface tension of the alloy, (ii) by decreasing the solid-liquid interfacial energy, and (iii) by promoting a chemical reaction at the solid-liquid interface. Other investigators¹³ state that magnesium is effective in reducing the surface tension of the melt and inducing interfacial reactions. Finally, authors⁴³ who found magnesium to significantly improve wettability, believe that the promotion of interfacial reactions is the most active mechanism for enhancing the wetting of a solid ceramic surface with a molten aluminium alloy.

According to¹⁹, it was found that the wetting process of SiC by aluminium alloy initially had an incubation period that was decreased by the addition of alloying elements. Hence, authors¹⁹ proposed that the wetting process could be explained by assuming that the wetting rate is proportional to the number of wetting nuclei and to the ratio of unwetted area. They also found that the wetting rate seems to be rate determined by the dissociation of SiC because the same value of activation energy for the wetting process was obtained from the four systems: pure aluminium, Al-Ti, Al-V, and Al-Zr. Generally, the value of the reaction rate constant increased and that of an incubation period decreased with the addition of alloying elements giving high carbon solubility¹⁹.

Two other factors that are of importance in the wetting experiment are temperature and atmosphere since these can have an important influence on the various interfaces. Atmospheric impurities can markedly depress the liquid surface energy, γ_{lv} , by adsorption. However, in Al-SiC system this effect is small¹⁸. Probably more significant effects are: the influence of temperature and atmosphere on the breakdown of the passive oxide film on the free SiC surface and the effect of temperature on the breakdown of this film at SiC/Al interface. Consequently, several patented methods of fluxing and degassing composite melts has been developed which uses a rotating impeller-like device to both stir the bath and inject a blend of purge gases⁴⁶⁻⁴⁸. Purge gases can be either inert (argon or nitrogen) or reactive (chlorine, fluorine and Freon 12). The standard methods for degassing aluminium are also very effective⁴⁹ and are widely used in foundry processing of MMCs. Fluxes can also be used to minimize oxide formation (and to remove suspended nonmetallics). For this reason, melts containing magnesium are often protected by the use of salts that form liquid layers, most often of magnesium chloride, on the melt surface. These fluxes, termed covering fluxes, must be periodically removed and replaced. Carbon, graphite and boron powder also effectively retard oxidation when applied to the melt surface.

Dissolution of SiC particulates in Al alloy matrix

A common problem with metal matrix composites is excessive reaction between the matrix and reinforcement. It is well known^{50,51} that SiC is thermodynamically unstable in molten Al and reacts to form Al_4C_3 and Si according to the reaction:



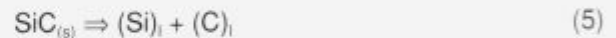
The Al_4C_3 forms at the interface while the Si dissolves in the Al matrix. The formation of Al_4C_3 generally leads to degradation of the mechanical properties of the reinforcement and the composite⁵². The SiC-Al reaction is irreversible and once Al_4C_3 formation is initiated at higher temperatures, lowering the melt temperature will only increase the viscosity and decrease the fluidity of the melt due to the bridging effect of the Al_4C_3 and silicon particle formation on the SiC particles⁵³. Hence this reaction should be avoided. Note that only the control of the kinetics of the reaction through the use of thermodynamics or protective coatings which reduce reaction rate can prevent the degradation of matrix and composite properties.

From equation (4) it is seen that, in addition to Al_4C_3 , Si is produced, and if the Si content is sufficiently high the reaction will tend to go to the left, i.e. the SiC will be stable in the matrix and not react. The required Si levels at different temperatures can be calculated^{54,55}, and at typical casting temperatures 10 to 12 wt% Si is required for complete thermodynamic stability. However, in practice it is the kinetics of aluminium carbide formation which has to be considered. In practice melt holding times can be

many hours, depending on the foundry, and for very long times the equilibrium Si levels will be needed. However, for holding times of 2 to 4 hours, which is viable for most casting operations, much lower Si levels are sufficient to prevent extensive Al_4C_3 formation. For example, with a common hypoeutectic Al-Si-Mg casting alloy, which contains 6-7 wt% Si, 4 hours at 1023 K produces barely detectable Al_4C_3 , and even at 1073 K the rate of Al_4C_3 formation is quite slow. Note that this is not valid at higher processing temperatures. At 1400K, for example, the required Si level varied between 15 to 25 wt%⁵⁶ which is completely inconvenient for practice.

So the Si level required to limit Al_4C_3 formation will depend on the reactivity of SiC phase and the particular foundry practice. The finer SiC particles, the higher the melt temperatures and the longer the holding times involved, the higher the required Si level should be applied. A good practice is to minimize superheat and holding times as much as possible - which is normal, good foundry practice.

The reaction between SiC and Al has been studied in detail by several authors⁵⁵⁻⁶¹. They observed that the reaction proceeds in two steps. In a first stage, the silicon carbide dissolves in the liquid metal:



Secondly, the Al_4C_3 compound precipitates growing in random islands on the SiC surface. More detailed, the interfacial reactions in the Al/SiC composite with molten metal manufacturing are likely to include: (a) the chemical reaction (dissolution) of SiC with molten Al, (b) the diffusion of silicon and carbon atoms away from the SiC surface into the bulk molten Al pool, (c) the formation of Al_4C_3 , (d) upon cooling, further precipitation of Al_4C_3 and (e) the solidification of the matrix. It seems that the rate controlling step in the overall interfacial reaction is the chemical dissolution of SiC in molten aluminium⁶². The rate of the SiC dissolution may be expressed as Equation (6):

$$[Si] = 0.8 + 2.06t \text{ at } 1253 \text{ K} \quad (6)$$

where [Si] is the average silicon in wt% in aluminium matrix and t is the composite manufacturing time in hours. Applying that kinetic model developed by⁶², the rate of molten aluminium attack on SiC was determined to be:

$$\ln k \text{ (}\mu\text{m/min)} = 6.36 - 7180/T \quad (7)$$

where k is the rate of SiC dissolution in molten aluminium and T is the processing temperature for the composite.

Several modifications of the surface chemistry of SiC particulates have been also examined in order to overcome the problems of chemical reaction between the dispersoids and the matrix. The surface of the dispersoids is coated by a refractory material which is non-reactive both with dispersoid and the matrix⁶³. This prevents chemical reaction and simultaneously improves wetting with the matrix.

However, these types of coatings are very expensive. The metallic coatings to the surface of SiC particulates such as nickel⁶⁴ and copper⁶⁵ are also found to be effective. In these cases the coatings dissolve in the matrix alloy during synthesis to give precipitation of brittle intermetallics adjacent to the SiC dispersoids. In all cases the morphology of the coating structure, thickness of the coating and nature of the coating namely adhesion and bonding with the dispersoid surface, are likely to play a significant role.

An easily scaled-up method for the preparation of protective surface layer to the SiC dispersoids was suggested by several authors^{24,37,66-68}. Note that silicon carbide particles usually have a vitreous surface layer of SiO₂. Therefore, the initial interfacial reaction is between SiO₂ and Al and, hence, a thick surface layer of SiO₂ can serve as a barrier for the undesirable reaction between SiC and Al. The SiO₂ layer on SiC can easily be thickened by heating in air. It is estimated that heating in air at 973 K for 1 hour, increases the thickness of the oxide layer to between 30 and 50 nm from the native thickness of between 2 and 4 nm. As predicted, the use of SiC preheated at 973 K in air was found to reduce the reaction between Al and SiC and also to improve the wetting according to the several possible chemical reactions at the interface Al/SiO₂^{66,67}. SiO₂ can also react with Mg which is usually present in an Al alloy^{66,67}. For low oxidation levels (<4 wt%), the reaction of SiO₂ and Al leads to the formation of spinel, MgAl₂O₄. The reaction is rapid and completed during fabrication of the composites as indicated by the fact that no residual SiO₂ is observed in the reaction zone.

For high oxidation levels (≅16 wt% SiO₂), the transformation of SiO₂ results into a continuous layer surrounding the SiC particles and is also complete during fabrication. The interface is polycrystalline and constituted mainly of MgAl₂O₄ with some Mg₂Si and channels of Al.

The oxidation of SiC particles performed in order to improve its wettability and, in the same time, to remote Al₄C₃ formation during composite processing, seems to be the key factor in the proprietary commercial foundry process for MMCs production³⁷.

Other sol-gel coating techniques based on MgO⁷⁰, Al₂O₃⁷⁰, ZrO₂⁷⁰, K₂ZrF₆⁷¹ are also applied. None of these techniques, however, can overcome the problem of rejection at higher particulate content in Al alloy melt. These methods are, also, too costly for most commercial application.

Carbon coatings produced by pyrolysis of phenolic resin or high yield polymers⁷² which are frequently used in ceramic matrix composites are recently considered as a new promising way for the low cost large scale production of MMCs⁷³.

Effect of dispersoids size and aspect ratio on the composite mechanical properties

Strength

A very strong dependence of strength of discontinuously reinforced MMCs on particle size was ob-

served⁷⁴. This relationship is approximately linear on a semi-logarithmic plot: bend strength versus reinforcement diameter. As the particulate diameter decreases from 800 to 6 μm, bend strength increases 4 to 6 fold. More precisely, the measured bending strengths in Al/SiC MMCs with 100, 10 and 3 μm particulate diameter were 300, 500 and 600 MPa respectively. Finally, the extrapolated bending strength for SiC reinforcement with particle size only 1 μm was found to be around 700 MPa⁷⁴. The authors⁷⁴ are also found the similar strength increasing effect in MMCs with submicrometre SiC particles.

The observed increase in strength, as a function of particulate diameter may be a consequence of increased particle strength at smaller sizes due to statistical (e.g. Weibull) arguments. An alternative explanation relates to the interaction of the dislocation fields surrounding the reinforcement particles. Strengthening of discontinuous MMCs has been shown to arise from the generation of a high dislocation density around the filler during cooldown from processing^{75,76}.

Toughness

Again, as the particulate diameter decreases the composite toughness significantly increases. The increase in toughness is approximately linear on a semi-logarithmic plot (≅10 MPam^{1/2} in Al/SiC composites with 100 μm particulate diameter and ≅15 MPam^{1/2} in samples with SiC particulate diameter around 5 μm)⁷⁴.

Stiffness

Generally, there appears to be no effect of particulate diameter on the elastic modulus of either composite system⁷⁴.

Wear

All of the discontinuously reinforced composites exhibited improved wear resistance with increasing particulate diameter⁷⁴. As the particulate diameter increases from 8 to 800 μm, wear resistance increases 5 to 6 fold. However, note that further increasing of SiC particle size over 65 μm there is no significant effect on wear resistance⁷⁴.

Aspect ratio and mechanical properties

For the optimum properties in the particulate composites, high aspect ratio and uniform particle distribution is important if conventional shear-lag composite strengthening is operating. However, the high aspect ratio needs to be achieved at fine particle sizes if particle fracture during composite fabrication is to be avoided. Most of the particulate composites developed so far utilize particles with aspect ratio of less than two, and particle sizes in the 10 to 20 μm size range because higher aspect ratio are only available in much coarser powders.

While whiskers, according to its high aspect ratio, give the highest properties of all the discontinuous reinforcement, the high cost of whiskers and their potential health hazards have resulted in the major effort being concentrated on particulate reinforcement.

Whisker composites have approximately the same yield strength, a higher ultimate strength, and a lower strain to failure than do particulate reinforced composites in the extrusion direction. However, it's important to note that whisker composites have lower properties in the directions perpendicular to the extrusion.

An alternatively approach in using of particulates with high aspect ratio is based on SiC platelets produced by heating a porous alpha silicon carbide precursor composition comprising silicon and carbon in intimate contact to a temperature of from 2373 to 2773 K in a non-reactive atmosphere. By controlling the thickness, the material can be tailored to have different aspect ratio.

According to⁷⁷, silicon carbide platelets of three different sizes fabricated into 6061 aluminium powder metallurgy compacts containing 25 vol% of the silicon carbide platelets have showed improved properties with each reduction in platelet size. The SiC platelets (at 15 vol%) were also incorporated into an Al-356 aluminium alloy using a proprietary molten metal mixing method - aspect of which have been discussed previously⁷⁷. Again, the tensile properties of the platelet reinforced composites were found superior to those of the particulate reinforced. Because of the improvement in properties of MMCs with reduced platelet diameter, the development of this product was extended to include smaller thickness ($\approx 0.5 \mu\text{m}$) which resulted in aspect ratio of about 10 with particles in the 5 to 10 μm size range.

The initial results of the incorporation of SiC platelets in aluminium alloys suggest that by limiting the size of platelets and by improving their dispersion and alignment, it should be possible to improve the composite properties significantly.

Foundry processing of Al/SiC composites with fine dispersoids: the state-of-the art and future trends

This class concerns all techniques that elaborate MMCs by stirring an alloy above the liquidus (vortex method), or between the solidus and the liquidus (compcasting), while proceeding to the addition of the reinforcement dispersoids.

Mixing techniques generally used for the introducing and homogeneously dispersing a discontinuous phase in a melt are:

- Addition of particles to a vigorously agitated fully or partially molten alloy⁴⁹,
- Injection of discontinuous phase into the melt with an injection gun⁴⁹,
- Dispersion of pellets or briquettes, formed by compressing powders of base alloys and the ceramic phase, into a mildly agitated melt⁴⁹,
- Addition of powders to an ultrasonically irradiated melt. The pressure gradients caused by cavitation phenomena promote homogeneous mixing of ceramics in metallic melts,
- Addition of powders to an electromagnetically stirred melt. The turbulent flow caused by electromagnetic stirring is used to obtain a uniform suspension,

- Centrifugal dispersion of particles in a melt,
- Addition of ceramic phase to an accessory metallic melt (e.g. Si) which wets previously (or in situ) surface engineered ceramic dispersoids, and can be, after that, successfully "diluted" by the basic metallic matrix (i.e. magnesium rich Al alloy) to the required final composition⁷³.

In all the above techniques, external force is used to transfer a nonwetable ceramic phase into a melt and to create a homogeneous suspension of the ceramic in the melt.

A broad range of SiC particulates size (10 to 120 μm) and amount of dispersoids (3 to 20 vol%) which have been successfully incorporated into Al alloy matrix by foundry procedures is well documented^{49,78}. However, these reports mainly discuss the introduction of relatively large SiC dispersoids (with particle size range between 15 and 60 μm). It can be noticed that there is only a few existing reports about the immersion of fine (less than 10 μm in size) SiC particulates into Al melt using above described foundry routes^{11,73,79}. As mentioned earlier, finer than 10 μm particulates also seems to be a lower reasonable limit in particulate dimension under which almost complete rejection becomes the rule. Hence, these routes can be used mainly for the fabrication of wear resistant composites, for which larger particulates results in better performance. However, the possibility of using such a processes for the commercial fabrication of structural MMCs containing much finer particulates, at higher volumic fraction, remains questionable.

The exception is the last of the above listed techniques, based on the combination of two compatible metallic melts. In the first of them, ceramic particulates can be successfully dispersed according to the chemical reaction between the melt and SiC particulates with previously (or in situ) surface engineered layer. Once dispersed, ceramic particulates will not be rejected during the introduction of the second melt, if the process performs by carefully wetting control⁷³.

By following this procedure, Al/SiC composites with 10 - 20 vol% of SiC particulates in the size range less than 10 μm are successfully prepared. This process is also advantageous in the fabrication of composites with particularly difficult to deal with reinforcements, such as whiskers or platelets⁷³. According to author's proposal, chemically treated fine SiC particles (or other morphologies with high aspect ratio) were first dispersed into a Si melt (at approx. 1773 K in vacuum). The wettability of SiC by Si₀ was enhanced by chemical reaction between a carbon layer previously deposited on the surface of the SiC particles and the matrix. Carbon layer was produced by pyrolysis of phenolic resin or high carbon yield polymer source. When a sufficient portion of SiC particles was incorporated into Si matrix, an Al alloy was carefully added at a controlled rate under vigorous stirring conditions and in a protective atmosphere in order to fit the final matrix composition.

The main advantages of this MMC preparation technique are:

- The concentration of both matrix constituents - Al and Si can be time programmable, and,
- The temperature of the intermediately melt can be effectively regulated, especially during the addition of Al-alloy into previously formed suspension of SiC particulates in Si melt.

In this way, it is possible to regulate:

- The wetting kinetics of SiC particulate reinforcements in the metallic matrix, and,
- The kinetics of unwanted interfacial reaction which leads to the formation of Al_4C_4 (Reaction 4). Note that the rate of Reaction 4 is expressed as:

$$v = k_1[Al]^4 \cdot [SiC]^3$$

At the beginning of the alloying process, the concentration of Al is practically zero which results in a low Al_4C_3 formation rate. Consequently, the processing temperature can be kept sufficiently high in order to maintain the wettability of ceramic particulates with Al in the wetting region⁷³.

However, this method has also some limitations. In practice, it's difficult to select a pair of compatible metallic matrixes with all requested performances. Another important inconvenience is the high processing temperature caused by high melting point of silicon.

The commercial importance of this method should be carefully evaluated in future, based on the improvement of the mechanical properties of MMCs caused by the introduction of finer SiC particulates.

Conclusions

Foundry processes, generally used for the preparation of MMCs, concerns all the techniques that elaborate MMCs by stirring an alloy above the liquidus (Vortex method, Duralcan technology) or between the solidus and the liquidus (Compocasting).

In spite of many existing problems, it is likely that in the next decade most of the MMC volume produced in the world will be done using one of them.

Discontinuously reinforced Al/SiC composites can be generally classified in wear resistant grade, for which larger particulates ($20 \mu m < d < 60 \mu m$) at medium volumic fraction (10-15 vol%) results in better performance, and structural MMCs containing much finer particulates ($< 10 \mu m$), at higher volumic ratio (20-25 vol%).

It can be noticed that a current foundry processes are used mainly for the fabrication of wear resistant composites. However, the possibility of using such a processes for the commercial fabrication of structural MMCs still remains questionable. Regarding poor wettability of fine ceramic particulates with molten metals, finer than $10 \mu m$ particulates seems to be a lower limit in particulate dimension which could be successfully introduced by existing foundry techniques. Also, the incorporation of large amount of SiC particulates ($> 20-25 \text{ vol}\%$) becomes difficult or even impossible.

In order to overcome these problems, the new foundry processes which enable the routinely intro-

duction of larger amount of finer SiC particles into metallic melt, must be developed.

One possible solution, based on the combination two compatible metallic melts, is presented in this review and theoretically evaluated.

References

- 1 R. J. Arsenault, S. B. Wu, in *Proceedings of the International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites*, Chicago, September 1988, edited by S. G. Fishman and A. K. Dhingra (ASM International, Ohio, 1988), 231
- 2 R. J. Arsenault, S. B. Wu, *Scripta Metallurgica*, 22, 1988, 767
- 3 P. K. Rohatgi, B. C. Pai, S. C. Panda, *J. Mater. Sci.*, 14, 1979, 2277
- 4 F. A. Badia, P. K. Rohatgi, *Trans. AFS*, 77, 1969, 402
- 5 F. A. Badia, *Trans. AFS*, 77, 1971, 347
- 6 M. K. Surappa, P. K. Rohatgi, *J. Mater. Sci.*, 16, 1981, 983
- 7 M. K. Surappa, P. K. Rohatgi, *Met. Tech.*, 5, 1978, 358
- 8 R. Mehrabian, R. G. Riek, M. C. Flemings, *Metal. Trans.*, 5A, 1974, 1899
- 9 B. F. Quigley, G. J. Abbaschian, R. Wunderliand, R. Mehrabian, *Metal. Trans.*, 13A, 1982, 93
- 10 C. G. Levi, G. J. Abbaschian, R. Mehrabian, *Metal. Trans.*, 9A, 1978, 697
- 11 F. M. Hosking, F. FolgarPottillo, R. Wunderlinand, R. Mehrabian, *J. Mater. Sci.*, 17, 1982, 477
- 12 C. Miliere, M. Suery, *J. Mater. Sci. Technol.*, 4, 1988, 41
- 13 J. M. McCoy, C. Jones, F. E. Wawner, *SAMPE Quarterly*, 19, 1988, 2, 37
- 14 S. Ray, in *Proceedings of the International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites*, Chicago, September 1988, edited by S. G. Fishman and A. K. Dhingra (ASM International, Ohio, 1988), 77
- 15 J. V. Naidich, *Prog. Surf. Membr. Sci.*, 14, 1981, 353
- 16 T. Young, *Trans. Roy. Soc.*, 95, 1805, 65
- 17 A. Dupre, *Theorie Mechanique de la chaleur*, (Gauthier Villars, Paris, 1869)
- 18 R. Warren, C. H. Andersson, *Composites*, 15, 1984, 101
- 19 T. Choh, T. Oki, *Mater. Sci. Technol.*, 3, 1987, 1
- 20 V. Laurent, D. Chatain, N. Eustathopoulos, *J. Mater. Sci.*, 22, 1987, 244
- 21 J. P. Rocher, J. M. Quenisset, R. Naslain, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, 1985, 1527
- 22 F. Delannay, L. Froyen, A. Deruytere, *J. Mater. Sci.*, 22, 1987, 1
- 23 A. Banerji, P. K. Rohatgi, W. Reif, *Metallwiss. Technik*, 38, 1984, 656
- 24 V. Laurent, D. Chatain, N. Eustathopoulos, X. Dumant, in *Proceedings of the International symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites*, Chicago, September 1988, edited by S. G. Fishman and A. K. Dhingra (ASM International, Ohio, 1988), 27
- 25 J. G. Legoux, L. Salvo, G. L'Esperance, M. Suery, in *Proceedings of the International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites*, Montreal, September, 1990, edited by J. Masounave and F. G. Hamel) ASM International, Ohio, 1990), 31
- 26 W. Kohler, *Aluminium*, 51, 1975, 443
- 27 C. R. Manning, T. B. Gurganus, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 1969, 115
- 28 V. Naidich, N. Chuvashov, *J. Mater. Sci.*, 18, 1983, 2071
- 29 B. C. Pai, P. K. Rohatgi, *Mater. Sci. Eng.*, 21, 1975, 161
- 30 H. Tokisue, G. J. Abbaschian, *Mater. Sci. Eng.*, 34, 1978, 75

- ³¹ S. K. Rhee, *J. Amer. Cer. Soc.*, 54, 1971, 332
- ³² G. Imich, *US Patent No.2*, 793 949, 1957
- ³³ J. V. Naidich, V. S. Zhuravlev, G. V. Chuprina, L. V. Strashinskaya, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 12, 1973, 895
- ³⁴ Hitachi Ltd., *Jpn. Kokai Tokyo koho 8073*, 839, 1980
- ³⁵ B. N. Keshavaram, A. Banerji, M. K. Surappa, P. K. Rohatgi, *J. Mater. Sci. Letters*, 1, 1982, 29
- ³⁶ T. P. Murali, M. K. Surappa, P. K. Rohatgi, *Met. Trans.*, 13B, 1982, 485
- ³⁷ M. D. Skibo, D. M. Schuster, *US Patent No.4*, 865, 806
- ³⁸ Y. Babaskin, *Russian Castings Production*, 1972, 328
- ³⁹ R. Mehrabian, A. Sato, M. C. Flemings, *Light Metals*, 2, 1975, 177
- ⁴⁰ R. Mehrabian, M. C. Flemings, *New Trends in Materials Processing*, (ASM Publication, Metals Park, Ohio, 1976), 98
- ⁴¹ H. V. Walter, G. Ziegler, *Eur. Space Agency*, Special Publication ESA SP/35, 1978
- ⁴² S. Das, T. K. Dan, S. V. Prasad, P. K. Rohatgi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5, 1986, 562
- ⁴³ S. Y. Oh, J. A. Cornie, K. C. Russell, *Ceram. Engng. Sci. Proc.*, 8, 1987, 912
- ⁴⁴ J. A. Cornie, A. Mortensen, M. C. Flemings, in *Proceedings of the Sixth International Conference on Composite Materials and the Second European Conference on Composite Materials (ICCM and ECCM)*, London, UK, Vol.2, edited by F. L. Matthews, N. C. R. Buskell, J. M. Hodgkinson and J. Morton (Elsevier Applied Science, London, 1987), p.2.297
- ⁴⁵ T. Choh, R. Kammel, T. Oki, *Z. Metallkde*, 78, 1987, 286
- ⁴⁶ D. O. Kennedy, *Advances Materials&Processes*, 6, 1991, 42
- ⁴⁷ M. D. Skibo, D. M. Schuster, *US Patent No.4*, 786,467, 1988
- ⁴⁸ M. D. Skibo, D. M. Schuster, *US Patent No.4*, 759,995, 1988
- ⁴⁹ *Metal Handbook*, Ninth Edition, Vol.15 (Metals Park, Ohio, 1988)
- ⁵⁰ M. Skibo, P. L. Moris, D. J. Lloyd, in *Proceedings of the International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites*, Chicago, September 1988, edited by S. G. Fishman and A. K. Dhingra (ASM International, Ohio, 1988), 257
- ⁵¹ D. J. Lloyd, I. Jin, *Met. Trans.*, 19A, 1988, 3107
- ⁵² A. Mortensen, in *Proceedings of the 9th Riso International Symposium on Metallurgy and Materials Science*, Roskilde, September 1988, edited by S. Anderson, H. Lilholt and O. Pedersen, (Riso National Laboratory, Roskilde, 1988), 144
- ⁵³ A. M. Samuel, H. Liu, F. H. Samuel, *Compos. Sci. and Techn.*, 49, 1993, 1
- ⁵⁴ D. J. Lloyd, *Compos. Sci. and Techn.*, 35, 1989, 159
- ⁵⁵ J. C. Viala, P. Fortier, J. Bouix, *J. Mater. Sci.*, 25, 1990, 1842
- ⁵⁶ J. C. Viala, P. Fortier, C. Bernard, J. Bouix, *Developments in the Science and Technology of Composite Materials* (A. E. C. M., Bordeaux, 1985)
- ⁵⁷ T. Yano, S. Kato, T. Iseki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 580
- ⁵⁸ S. D. Peteves, P. Tambuyser, P. Helbach, M. Audier, V. Laurent, D. Chatain, *J. Mater. Sci.*, 25, 1990, 3765
- ⁵⁹ T. Iseki, T. Kameda, T. Maruyama, *J. Mater. Sci.*, 1984, 1692
- ⁶⁰ R. J. Arsenault, C. S. Pande, *Scripta Metall.*, 18, 1984, 1131
- ⁶¹ D. J. Lee, M. D. Vaudin, C. A. Handwerker, U. R. Kattner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 120, 1988, 357
- ⁶² R. Y. Lin, K. Kanniceedings, *on the International Conference on Interfaces in Metal-Ceramics Composites*, Anaheim (CA), February, 1990, edited by R. Y. Lin, R. J. Arsenault, G. P. Martins and S. G. Fishman (TMS, Warrendale, 1990), p.153
- ⁶³ R. K. Everett, R. J. Arsenault, *Metal Matrix Composites: Processing and Interfaces*, (Academic Press, Boston, 1991)
- ⁶⁴ C. Y. Liue, J. W. Wang, Y. M. Peng, H. J. Chen, J. H. Shen, C. A. Hung, *MRL Bull. Res. Dev.*, 4, 1990, 31
- ⁶⁵ *ibid.*, 4, 1990, 35
- ⁶⁶ J. G. Legoux, G. L'Esperance, L. Salvo, M. Suery, in *Proceedings of the International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites*, Montreal, September 1990, edited by J. Masounave, F. G. Hamel, (ASM, Ohio), p.31
- ⁶⁷ T. Sritharan, K. Xia, J. Haethcock, J. Mihelich, in *Proceedings of the International Conference on Metal and Ceramic Matrix Composites: Processing, Modeling and Mechanical Behavior*, Anaheim (CA), February 1990, edited by R. B. Bhagat, A. H. Clauer, P. Kumar and A. M. Ritter, (TMS, Warrendale, 1990), p.13
- ⁶⁸ H. Ribes, M. Suery, *Scripta Metall.*, 23, 1989, 705
- ⁶⁹ N. I. A. Lattef, A. R. I. Khedar, S. K. Goel, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, 1985, 385
- ⁷⁰ B. Kindl, Y. H. Teng, Y. L. Liu, *Composites*, 25, 1994, 671
- ⁷¹ J. P. Rocher, J. M. Quenisset, R. Naslain, *J. Mater. Sci.*, 24, 1989, 2697
- ⁷² K. Sugihara, M. Yamamoto, T. Kida, M. Fukazawa, *US Patent No. 4*, 929,472, 1990
- ⁷³ V. M. Kevorkijan, B. Šuštaršič, *Paper no. SIV-25-95 on the 97th Annual Meeting of the American Cer. Soc.*, Cincinnati, May 1995
- ⁷⁴ J. T. Burke, M. K. Aghajanian, M. A. Rocazella, *Proc. Int. SAMPE Symp.*, 34, 1989, 2440
- ⁷⁵ D. McDanel, *Met. Trans.*, 16A, 1985, 1105
- ⁷⁶ M. Vogelsang, R. J. Arsenault, R. M. Fisher, *Met. Trans.*, 17A, 1986, 379
- ⁷⁷ M. K. Jain, D. J. Lloyd, S. P. Tremblay, in *Proceedings of the International Conference on Metal and Ceramic Matrix Composites: Processing, Modeling and Mechanical Behavior*, Anaheim (CA), February 1990, edited by R. B. Bhagat, A. H. Clauer, P. Kumar and A. M. Ritter (TMS, Warrendale, 1990), p.549
- ⁷⁸ P. Rohatgi, *Adv. Mater. Proc.*, 137, 1991, 39
- ⁷⁹ R. Chen, G. Zhang, *Composite Science and Technology*, 47, 1993, 51

Mikrostrukturna karakterizacija zlitine AlSi6CuMg z dodatki samarija

Microstructural Characterization of AlSi6CuMg Alloy with Additions of Samarium

Markoli B.¹, S. Spačič, NTF, Oddelek za materiale in metalurgijo, Univerza v Ljubljani

Raziskave vpliva dodatka samarija na nastanek in razvoj mikrostrukture zlitine AlSi6CuMg so pokazale predvsem njegov izrazit modifikacijski učinek pri izoblikovanju evtektškega silicija, ki se kaže v udrobnitvi, močnejšem razvejenju in zaobljenju robov silicijevih delcev. V zlitinah s samarijem ti delci med toplotno obdelavo hitreje sferoidizirajo. Poleg tega je opažena povečana nagnjenost vezave magnezija v spojino Al₂CuMg in prisotnost nove ternarne spojine Al₁₀Cu₇Sm₂ kot dodatne utrjevalne komponente. Ugotovljeni modifikacijski in konstitucijski učinki predstavljajo podlago za razlago izboljšanja trdnostnih lastnosti praktičnih zlitin z dodatki samarija.

Ključne besede: Al-zlitine, zlitina AlSi6CuMg z dodatki samarija, mikrostruktura, izločanje

The investigation of samarium influence on the formation and development of microstructure of the AlSi6CuMg alloy has shown its pronounced modification effect of samarium on the formation of eutectic silicon by refinement, stronger branching and rounding of edges of the silicon particles. These particles spheroidize faster during the heat treatment in alloys with samarium. Increased tendency of magnesium binding into Al₂CuMg compound and presence of new ternary Al₁₀Cu₇Sm₂ compound as additional strengthening component has been observed in these alloys. The established modification effect and the effect on constitution of alloy represent the basis for explanation of the strength improvement in applicable alloys with additions of samarium.

Key words: Al-alloys, AlSi6CuMg alloy with samarium additions, microstructure, precipitation

1. Uvod

Zlitina AlSi6CuMg omogoča rešitve zahtevnih konstrukcijskih problemov v sodobni letalski in avtomobilski industriji. Pri tem pridejo do izraza njene visoke trdnostne lastnosti in predpisani raztezki, kar temelji na ustvarjanju ustrezne mikrostrukture zlitine¹. Za to so potrebni določeni zlitinsko-tehnični ukrepi pri izdelavi in obdelavi zlitine, med katere v prvi vrsti sodi izredno učinkovita modifikacija mikrostrukturnih sestavin in faz v izhodni liti mikrostrukturi ter njihova sprememba pri določenih stanjih matrice med nadaljno obdelavo in predelavo zlitine^{2,3,4}. Poleg tehnoloških parametrov z zlitinsko-tehničnimi ukrepi se ustvarijo pogoji za udrobnitev in spremembo oblike predvsem evtektškega silicija z dodatki določenih zlitinsko/modifikacijskih elementov. Modifikacijski elementi so praviloma iz skupine alkalnih, zemnoalkalnih ali elementov redkih zemelj⁵. Uporaba le-teh je zlasti zanimiva, ker se njihov učinek pokaže ne le na

primarni kristalizaciji temveč tudi pri razvoju mikrostrukture med termomehansko obdelavo zlitine. Samarij je eden od tistih elementov redkih zemelj, ki se v zadnjem desetletju pojavlja v sodobnih Al-zlitinah kot modifikacijski in/ali zlitinski element. O njegovem vplivu na konstitucijo in izoblikovanje mikrostrukture v zlitini AlSi6CuMg pa v dostopni strokovni literaturi ni podatkov.

2. Eksperimentalno delo

K osnovni zlitini AlSi6CuMg (A357 + 1,0% Cu) sestave: 6,5% Si; 1,0% Cu; 0,7% Mg; 0,15% Ti in razlika aluminij je dodajan samarij (0,10%, 0,25% in 0,50%) v obliki predzlitine Al-Sm (11% Sm). Zlitine so taljene v zaščitni argonski atmosferi in strjene s hitrostjo ohlajanja 150°C/min. Zlitine so toplotno obdelane v več stopnjah: 1. raztopno žarjenje 4 ure pri 495°C; 2. raztopno žarjenje 4 ure pri 520°C; 3. raztopno žarjenje 40 ur pri 525°C; 4. gašenje v ledeno mrzli vodi; 5. staranje 8 ur pri 170°C.

Z DTA (5°C/min; argon) je zasledovan potek strjevanja zlitin. S svetlobno mikroskopijo so pregledane

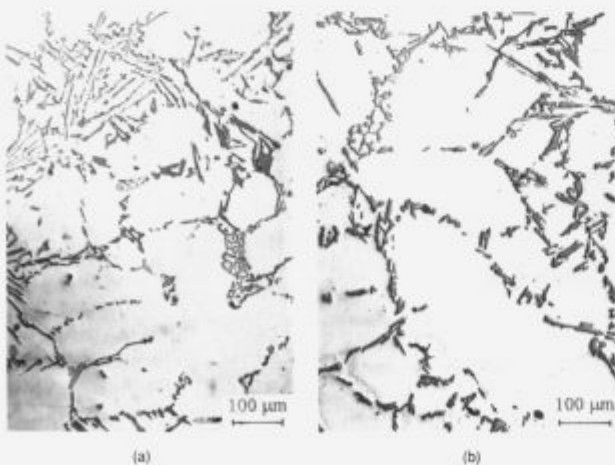
¹ B. MARKOLI, dipl. inž.
NTF Univerza v Ljubljani
Ljubljana, Aškerčeva 12

zlitine v vseh stanjih. Poleg svetlobne mikroskopije so za mikrostrukturno karakterizacijo zlitin uporabljeni: EMA, EDAX, rentgenska fazna analiza in presečna elektronska mikroskopija.

3. Rezultati in diskusija

Raziskave so pokazale, da dodatki samarija zlitini AlSi6CuMg povzročijo opazne spremembe poteka strjevanja. Pri zlitini z 0,5% Sm se pojavi likvidus oz. začetek primarne kristalizacije ($L \rightarrow a_{Al}$) pri višji temperaturi ($\sim 10^\circ\text{C}$), kar velja tudi za binarno reakcijo $L \rightarrow a_{Al} + Si$, kjer je temperatura začetka reakcije višja za 3°C . Poleg tega na krivulji DTA ni opaziti štirifazne reakcije $L \rightarrow a_{Al} + Si + Mg_2Si$, obseg reakcije $L \rightarrow a_{Al} + Si + Al_2Cu$ pa je izrazito manjši v primerjavi z zlitino brez samarija. Ugotovljene razlike so lahko le posledica spremenjene konstitucije zlitine, kar so potrdile mikrostrukturne raziskave. Tako je ugotovljena zmanjšana nagnjenost vezave magnezija s silicijem v Mg_2Si in pojav pogostejše tvorbe ternarne spojine Al_2CuMg . Podobno se spreminja tudi porazdelitev bakra, ki je povzročena poleg vezave v omenjeno fazo še s tvorbo ternarne spojine $Al_{10}Cu_7Sm_2$. V obeh primerih pomeni, da v zlitinah s samarijem pride do odtegovanja zlitinskih elementov magnezija in bakra ter njune vezave v spojine, ki ne sodijo med značilne heterogene zloge neravnotežno strjenih zlitin brez samarija. Ugotovljeno je, da dodatki samarija poleg omenjenih konstitucijskih sprememb povzročijo tudi neki modifikacijski učinek, ki se kaže predvsem v oplemenitvenju eutektskega silicija.

Značilne facetirane igličaste oz. ploščate tvorbe eutektskega silicija (sl. 1a) se z dodatki samarija spremenijo v vlaknato ali "koralno" morfologijo s povečano nagnjenostjo k razvejenju in izrazitem

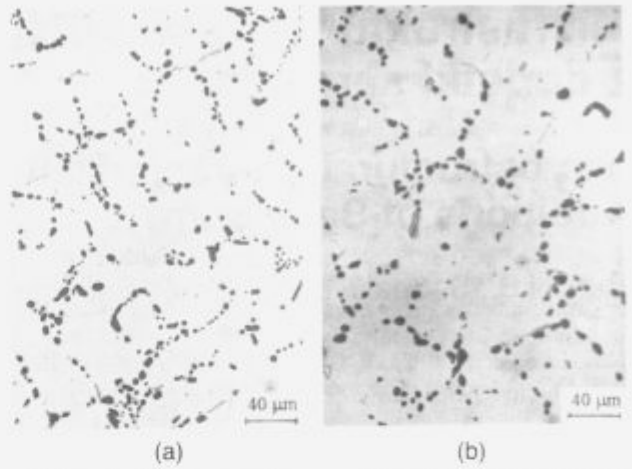


a) brez dodatka samarija; b) z dodatkom 0,5% Sm

Slika 1: Svetlobnomikroskopski posnetki mikrostrukture zlitine AlSi6CuMg v litem stanju

a) without samarium; b) with samarium (0,5%)

Figure 1: Optical micrographs of AlSi6CuMg alloy microstructure in as-cast state



a) brez dodatka samarija; b) z dodatkom 0,5% Sm

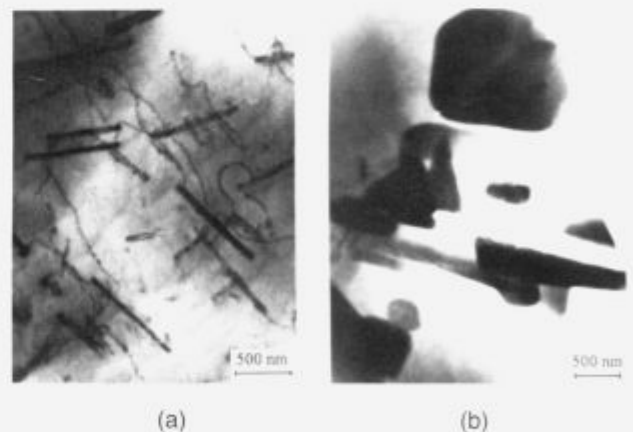
Slika 2: Svetlobnomikroskopski posnetki mikrostrukture zlitine AlSi6CuMg v toplotno obdelanem stanju,

a) without samarium; b) with samarium (0,5%)

Figure 2: Optical micrographs of AlSi6CuMg alloy microstructure after heat treatment,

zaobljenju facetiranih zunanjih robov delcev silicija (sl. 1b). To oplemenitvenje je vsekakor v zvezi z "zastrupljanjem" prednostne smeri rasti eutektskega silicija. Zaradi z modifikacijo povezanega limitacijskega učinka samarija, povzročene povsem sodeč z adsorpcijo njegovih atomov na dvojčičnih ploskvah $\{111\}_{Si}$, in zavrti rastjo v prednostni smeri $\langle 211 \rangle_{Si}$, pride ne le do spremembe morfologije temveč tudi do udrobnitve eutektskega silicija.

Med raztopnim žarjenjem zlitin pride že po 5 urah do popolnega razpada skeleta eutektskega zloga in se začne koagulacija eutektskega silicija, ki je



a) grobi igličasti izločki faze Al_2CuMg s posameznimi izločki faze Al_3Ti ;

b) iglice faze $Al_{10}Cu_7Sm_2$ in ploščice faze Al_2Cu

Slika 3: TEM posnetki izločkov v zlitini AlSi6CuMg z dodatki 0,5% Sm,

a) coarse needle-shaped precipitates of Al_2CuMg phase with some precipitates of Al_3Ti phase; b) needles of $Al_{10}Cu_7Sm_2$ phase and plates of Al_2Cu phase

Figure 3: TEM micrographs of precipitates in AlSi6CuMg alloy with samarium (0,5%)

končana po 30 urah (**sl. 2a**). Čeprav je gonilna sila zato spremembo morfologije zmanjšanje površinske energije med α_{Al} -fazo in Si-fazo in zmanjšanje površinske energije silicijeve faze, je ugotovljeno, da ta proces pri zlitinah s samarijem poteka nekaj hitreje (**sl. 2b**). Temu pripomore v prvi vrsti že v litem stanju s samarijem povzročeno zaobljenje in udrobnitev delcev evtektskega silicija.

Značilnosti vpliva samarija na izhodno lito mikrostrukturo se skladajo z ugotovitvami TEM raziskav toplotno obdelanih zlitin glede vrste, oblike in porazdelitve izločkov v α_{Al} - matrici.

Tako je ugotovljena prisotnost dveh dominantnih izločevalnih faz, in sicer igličaste Al_2CuMg in mesta izločkov faze Al_3Ti (**sl. 3a**) ter silicijevih izločkov (velikosti pod 15 nm). Poleg tega je ugotovljena prisotnost tako nekoherentnih ploščatih izločkov faze Al_2Cu kot tudi igličastih izločkov ternarne spojine $Al_{10}Cu_7Sm_2$ (**sl. 3b**).

4. Sklepi

Iz rezultatov mikrostrukturne karakterizacije zlitine AlSi6CuMg sledi, da dodatek samarija vpliva na potek strjevanja in konstitucijo zlitine. Pri tem gre predvsem za izrazit modifikacijski učinek na izobliko-

vanje evtektskega silicija z udrobnitvijo in zaobljenjem ter izrazitejšim razvejenjem silicijevih delcev. Poleg tega je ugotovljena povečana nagnjenost vezave bakra in magnezija v spojino Al_2CuMg in pojav nove ternarne spojine $Al_{10}Cu_7Sm_2$, kot dodatne utrjevalne komponente. Ugotovljeni učinki dodatkov samarija na konstitucijo zlitine AlSi6CuMg in izoblikovanje mikrostrukturnih sestavin pojasnjujejo v praksi ugotovljeno izboljšanje predvsem trdnostih lastnosti.

5. Literatura

- ¹ H. M. Tensi, J. Högerl: Metallographische Gefügeuntersuchungen zur Qualitätssicherung von AlSi-Gussteilen, Metall, 48, 1994, 776-781
- ² W. Reif, D. Subramanyam, W. Schneider: Untersuchungen zur Feinungswirkung und zum Feinungsmechanismus von Antimon am Beispiel der Legierung G-AlSi7Mg, Giessereiforschung, 45, 1993, 9-18
- ³ H. M. Tensi, R. Rösch, C. Xu, S. Spaić: Beeinflussung und Festigkeit einer technischen AlSi-Gusslegierung, Aluminium, 69, 1993, 634-641
- ⁴ D. Apelian, S. Shivkumar, G. Sigworth: Fundamental aspects of heat treatment of cast Al-Si-Mg alloys, AFS Transactions, 97, 1990, 727-742
- ⁵ H. M. Tensi, J. Högerl: Optimiranje trdnostnih lastnosti aluminijevih ulitkov za AIRBUS in AUDI A8, Zbornik referatov 36. livarskega posvetovanja, Portorož, 1995, 192-208



IZDELUJE

- navadna konstrukcijska jekla
- drobnozrnata konstrukcijska jekla
- ogljična in legirana jekla
 - za popljšanje
 - za cementacijo
- jekla za elektroplöčevino
- nerjavna jekla

**ELEKTRO PLOČEVINE
IN TRAKOVI**

**NERJAVNA
JEKLA**

**MIKROLEGIRANA
JEKLA**

**VISOKO OGLJIČNA
JEKLA za popljšanje**

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

NUDIMO TUDI STORITVE:

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



Poprava, rekristalizacija in rast zrn v jeklu z 2% Si - 0,3% Al - 0,003% C

Recovery, Recrystallization and Grain Growth in a 2% Si - 0,3% Al - 0,003% C Steel

Steiner Petrovič D.¹, M. Jenko, F. Vodopivec, IMT Ljubljana

Vzorci razogljščene in nerazogljščene neorientirane elektro pločevine laboratorijske izdelave smo žarili v svinčevi kopeli v temperaturnem območju od 550 do 800°C. Spremljali smo procese, ki v deformiranih kovinah potekajo med žarjenjem - popravo, rekristalizacijo in rastjo rekristaliziranih zrn. Izmerili smo trdoto vzorcev, ki smo jih žarili pri temperaturah, ko poteka poprava. Na podlagi mikrostruktur smo spremljali nastanek rekristalizacijskih kali, ocenili velikost zrn in določili kinetiko rekristalizacije. Industrijsko izdelano jeklo je rabilo v primerjalne namene.

Ključne besede: poprava, rekristalizacija, rast zrn, rekristalizacijske kali

The decarburized and undecarburized cold rolled electrical steels were annealed in a deoxidized lead bath in the temperature range from 550 to 800°C. The microstructure was examined and the average grain size assessed. The process of recovery was investigated on specimens annealed at lower temperatures by hardness measurements. Industrially manufactured samples of non-oriented sheets were used as comparison.

Key words: recovery, recrystallization, grain growth, recrystallization nuclea

1. Uvod

Elektro pločevine so eden najpomembnejših materialov, ki se uporabljajo v proizvodnji električnih strojev. Njihove mehanske lastnosti so odvisne predvsem od sestave in velikosti kristalnih zrn. Da bi dosegli optimalno velikost kristalnega zrna in da bi zmanjšali količino ogljika, ki povzroča staranje materiala in spremembe električnih in magnetnih lastnosti, moramo pločevino žariti za popravo, rekristalizacijo in rast rekristaliziranih zrn.

2. Eksperimentalno delo

V vakuumski indukcijski peči smo iz relejnega železa, silicija in aluminija izdelali dve jekli (N4, D1) ter za primerjavo vzeli dve jekli industrijske izdelave (L0, L1). Kemijske sestave preiskovanih jekel podaja **tabela 1**.

Tabela 1: Kemijske sestave preiskovanih jekel v masnih %

Table 1: Chemical composition of investigated steels in mass contents in %

	C	Si	Mn	Al	P	S
N4	0,031	1,78	0,22	0,28	0,001	0,001
D1	0,0035	2,12	0,22	0,28	0,001	0,001
L0	0,017	2,00	0,27	1,00	0,020	0,003
L1	0,011	2,02	0,255	1,00	0,014	0,003

Ingote laboratorijske izdelave, debeline 40 mm, smo vroče izvaljali v trakove z debelino 2,5 mm, odškajali, hladno izvaljali na debelino 1,2 mm, rekristalizacijsko žarili v vakuumski peči pri 840°C 30 minut in hladno izvaljali na končno debelino 0,5 mm. Industrijske trakove z debelino 2,3 mm smo odškajali in nato hladno valjali do 1,2 mm. Polovico teh trakov smo žarili za rekristalizacijo in razogljščanje do nizke vsebnosti ogljika (0,0035% C) in valjali na končno debelino 0,5 mm. Po vročem valjanju je bila mikrostruktura obeh laboratorijskih jekel iz podolgovatih kristalnih zrn, katerih oblika in velikost sta kazali odsotnost procesa rekristalizacije med končnim valjanjem. Po hladnem valjanju na 1,2 mm in po rekristalizaciji je bila mikrostruktura iz poliedričnih zrn ferita, posamičnih majhnih zrn perlita in cementitnih zrn.

Po vmesnem žarjenju za rekristalizacijo je bila mikrostruktura v vseh analiziranih jeklih zelo podobna, z izjemo razogljščenega jekla, ki je imelo večjo povprečno velikost zrn in ni imelo perlitnih in cementitnih zrn.

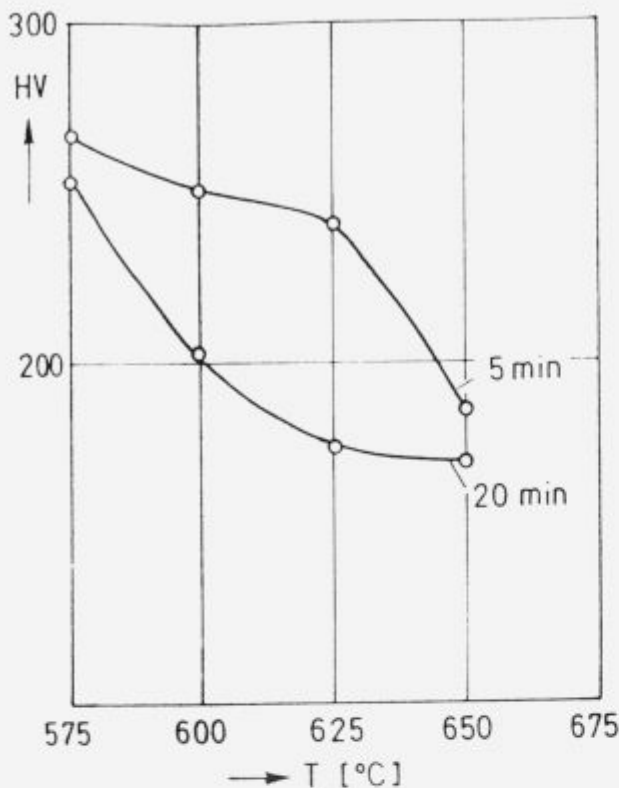
Po hladnem valjanju do 0,5 mm smo vzorce žarili v dezoksidirani svinčevi kopeli pri temperaturah od 550 do 800°C. Mikrostrukturo smo opazovali z optičnim mikroskopom. Trdoto smo merili na vzorcih, ki so bili žarjeni pri nižjih temperaturah.

3. Rezultati in diskusija

Jekla, ki smo jih preiskovali, spadajo med tista z zmanjšano stabilnostjo avstenita. Npr. mikrostruktura jekla N4, ki ima 0,031% C in 1,8% Si, vsebuje po

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

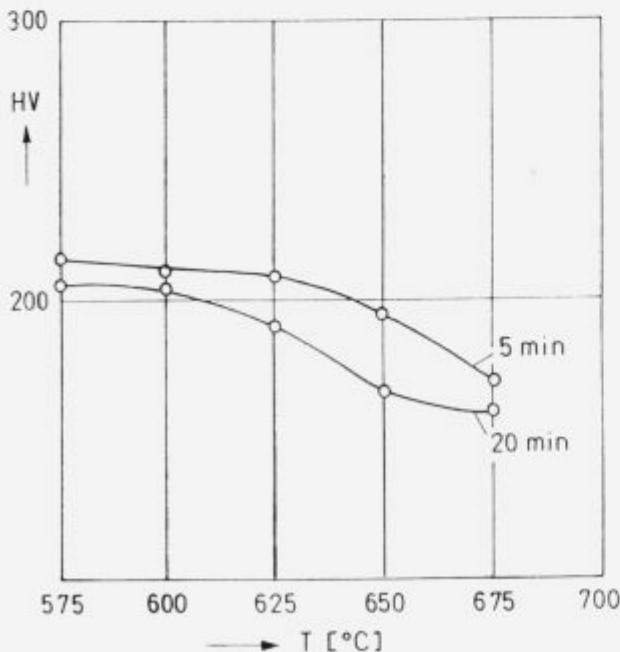
N 4



Slika 1: Vpliv časa in temperature žarjenja na trdoto nerazogljčenega laboratorijskega jekla (N4)

Figure 1: The effect of annealing time and temperature on hardness for non decarburized laboratory steel (N4)

D 1



Slika 2: Vpliv časa in temperature žarjenja na trdoto razogljčenega laboratorijskega jekla (D1)

Figure 2: The effect of annealing time and temperature on hardness for decarburized laboratory steel (D1)

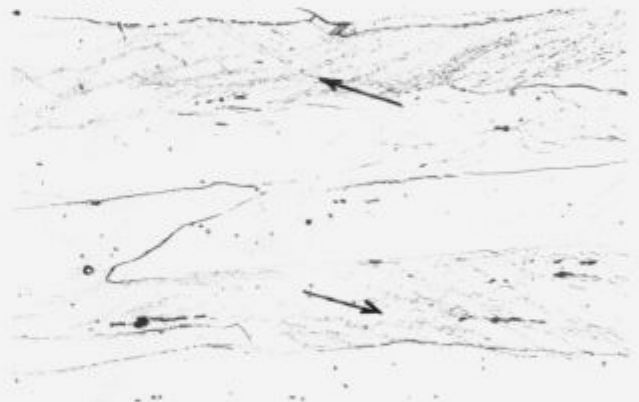
vročem valjanju pri 950°C 80% ferita¹. Za statično rekristalizacijo ferita pa je potrebna deformacija 62%^{2,3}

Procesa poprave in poligonizacije sta v deformiranem feritu zelo hitra¹.

Rezultati nam povedo, da je trdota med popravo in rekristalizacijo padala (sliki 1 in 2). Mehčanje materiala v jeklih je bilo opaženo med 575 in 675°C.

Rekristalizacijske kali so se v laboratorijskih jeklih pojavljale vzdolž drsnih lamel (slika 3), nismo pa jih opazili na kristalnih mejah. Rekristalizacija se je nadaljevala s tvorjenjem novih kali in rastjo prvotnih znotraj zrn.

Hitra rast kali je potekala pri temperaturi 600°C, ko je trdota hitro upadala. Pri nižjih temperaturah je bila rast kali komaj zaznavna. Deformacijsko utrjevanje se je v vseh zrnih zmanjševalo z enako hitrostjo, tj. v rekristaliziranih in v onih, kjer z optično mikroskopijo rekristalizacije še nismo opazili. Zrna, kjer je bila rekristalizacija počasnejša zaradi daljše inkubacijske dobe, ki je potrebna za nastanek kali, so rekristalizirala pri višjih temperaturah. To potrjuje domnevo⁴, da t.i. zakasnjena rekristalizacija poteka z rastjo poligonizacijskih subzrn.



Slika 3: Rekristalizacijske kali v nerazogljčenem laboratorijskem jeklu pri 550°C (Nital, 500x)

Figure 3: Recrystallization nuclei in non decarburized laboratory steel (N4) at 550°C (Etchant: Nital, 500x)

V mikromorfologiji nastajanja rekristalizacijskih kali ni bilo razlik med laboratorijsko izdelanimi jekloma. V nerazogljčenem jeklu industrijske izdelave so rekristalizacijske kali nastajale, podobno kot v laboratorijskem jeklu s podobno sestavo, na deformacijskih črtah. V nerazogljčenem jeklu so se prve kali pojavile na stičiščih treh feritnih zrn, vzdolž kristalnih meja in v notranjosti kristalnih zrn. V nerazogljčenem industrijskem jeklu se je proces rekristalizacije odvijal podobno kot v nerazogljčenem laboratorijskem jeklu, z rastjo novih rekristaliziranih zrn znotraj kristalnih zrn, medtem ko je v razogljčenem jeklu rekristalizacija potekala tudi na stičiščih feritnih zrn in so nova zrna rasla neodvisno od prvotnih kristalnih mej.

Najvišja temperatura žarjenja je bila 800°C, ker pri višjih temperaturah že pride do pojava anomalne rasti zrn⁵. Svinčevo kopel smo dezoksidirali, da bi tako preprečili dodatno razogljčenje med žarjenjem

za rekristalizacijo, saj količina ogljika bistveno vpliva na mikromorfologijo in kinetiko rasti rekristaliziranih zrn⁶. V identičnih razmerah je bila stopnja rekristalizacije manjša v razogljčenem industrijskem jeklu, podobno, kot v obeh jeklih laboratorijske izdelave.

3. Sklepi

1. Analiza jekel je pokazala, da rekristalizacijske kali v nerazogljčeni laboratorijski in industrijski elektro pločevini nastajajo znotraj deformiranih zrn. Nukleacije na kristalnih mejah nismo opazili.

2. Rekristalizacijske kali rastejo znotraj deformiranih zrn. Mikrostruktura je bila po nepopolni rekristalizaciji iz rekristaliziranih zrn in iz tistih, kjer so potekali samo procesi, ki potekajo med popravo in imajo notranjo substrukuro, ki je z optičnim

mikroskopom ni moč zasledovati. Obe fazi mikrostrukture sta imeli podobne trdote.

3. Po razogljčenju je v elektro pločevinah hitrost nastajanja rekristalizacijskih kali manjša, hitrost rasti rekristaliziranih zrn pa v primerjavi z nerazogljčenim jeklom naraste.

4. Literatura

¹ F. Vodopivec et al., *Železarski zbornik*, 3, 1987, 113

² T. Tanaka et al., *Micro Alloying*, 75, Union Carbide Corporation, New York, 1977, 32

³ S. Gohda, T. Watanabe, J. Hashimoto, *Transactions ISIJ*, 21, 1981, 6

⁴ F. Vodopivec, F. Marinšek, *Steel Research*, 57, 1986, 531

⁵ H. Atkinson, *Acta Metal.*, 36, 1988, 469

⁶ D. Steiner Petrovič, M. Jenko, F. Vodopivec, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 1-2, 62



NITRIRANJE V PULZIRAJOČI PLAZMI

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

ZNAČILNOSTI POSTOPKA:

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

DIMENZIJI KOMORE:

Premer x višina: 600 x 1000 mm

Največja masa vložka: 400 kg.

IMT - CVT & KTO

Lepi pot 11

61000 Ljubljana, Slovenija

Matematično modeliranje talilnega učinka pri varjenju z dvojno žično elektrodo pod praškom

Mathematical Modelling of Melting Rate in Submerged Arc Welding with Twin-wire Electrode

Tušek J.¹, Inštitut za varilstvo, Ljubljana

V splošnem je poznanih več metod matematičnega modeliranja tehnoloških postopkov, kemičnih in fizikalnih ter drugih procesov. Pri obločnem varjenju s taljivo elektrodo sta se uveljavila predvsem dva principa matematičnega popisa napovedi in izračuna količine pretaljenega dodatnega materiala. Prva je statistična metoda, ki je široko uveljavljena in temelji na velikem številu poskusov in s tem na velikem številu podatkov. Druga metoda pa temelji na fizikalnih zakonitostih, na metalurških, fizikalnih in kemičnih lastnostih materialov, ki so uporabljeni pri varjenju. V pričujočem članku bosta pri izdelavi modela talilnega učinka uporabljeni obe metodi. Na osnovi fizikalnih zakonov je ugotovljen vpliv električnega toka, ki se prevaja skozi žico in oblok, na segrevanje prostega konca žice in na taljenje dodatnega materiala v samem obloku. Na osnovi poznavanja teh zakonitosti je bilo napravljeno veliko število poskusov in dobljeni rezultati so bili statistično obdelani. V članku sta prikazana matematična modela za varjenje z dvojno žično elektrodo pod praškom s plus in z minus polom na elektrodi. Matematična modela sta bila tudi praktično preizkušena in ugotovljena je bila dobra soglasnost med teoretičnim izračunom in praktičnimi meritvami. Po podatkih iz svetovne (dostopne) literature sta to prva modela za izračun talilnega učinka pri varjenju z dvojno žično elektrodo.

Ključne besede: varjenje pod praškom, dvojna žična elektroda, talilni učinek, dodatni material, matematični model, prosti konec žice, jakost varilnega toka, polariteta

In general, several methods of mathematical modelling of technological, chemical, physical and other processes are known. In arc welding with consumable electrode, two principles of mathematical prediction and calculation of the quantity of filler molten material have asserted themselves. The first one is a statistical method, which has asserted itself widely and is based on a great number of experiments and, hence, a great number of data. The second method is based on physical principles, on metallurgical, physical, and chemical properties of materials used in welding. In the present article, both methods will be used to elaborate a model of melting rate. On the basis of physical laws, the influence of electric current conducted along the wire and the arc on wire extension heating and on filler molten material in the arc itself is established. On the basis of knowledge of these principles, a number of experiments has been performed and treated statistically. In the article, two mathematical models for submerged arc welding with twin-wire electrode with electrode negative and electrode positive respectively are presented. The mathematical models have also been tested in practice, and a good accordance between theoretical calculations and the practical measurements has been established. With reference to known world technical literature, these are probably the first models for calculation of melting rate in welding with twin-wire electrode.

Key words: submerged arc welding, twin-wire electrode, melting rate, filler material, mathematical model, wire extension, welding current intensity, polarity

¹ Doc. dr. Janez TUŠEK, dipl. inž.
Inštitut za varilstvo
Ljubljana, Ptujška 19

1. Uvod

Raziskave varjenja pod praškom z večžično elektrodo potekajo na Fakulteti za strojništvo v Ljubljani že vrsto let. O dobljenih rezultatih je bilo tudi že večkrat poročano na raznih posvetovanjih, v strokovni literaturi in pri Mednarodnem inštitutu za varjenje IIW/IIS^{1,2,3,4,5}. Na osnovi eksperimentalno dobljenih rezultatov je bilo opravljenih več teoretičnih izračunov, številni podatki so bili statistično obdelani in razvitih je bilo kar nekaj matematičnih modelov⁶.

V zadnjem desetletju se na področju varjenja v literaturi pojavljajo vedno novi matematični in računalniški modeli za napoved in za izračun različnih varilskih veličin. Čeprav so nekatere matematične enačbe za izračun talilnega učinka za eno žico, prenos toplote v varu, geometrije vara, ipd. poznane iz literature^{7,8,9,10} že več kot dve desetletji in nekatere dobro desetletje^{11,12}, se je izraz "model" pojavil šele v zadnjem desetletju^{13,14,15}.

Varjenje z enojno elektrodo v zaščitnih plinih s taljivo in z netaljivo elektrodo je dokaj dobro raziskano in matematično popisano^{16,17,18,19}. Mnogo manj pa ta trditev velja za varjenje pod praškom z enojno žično in tračno elektrodo. Za varjenje z dvojno elektrodo pa v dosegljivi literaturi nismo zasledili nikakršnega matematičnega modela za napoved in izračun talilnega učinka.

2. Pregled literature

Po podatkih iz literature je zelo veliko število raziskovalcev, ki so študirali talilni učinek pri varjenju s taljivo elektrodo in ki so želeli na tak ali drugačen način napisati enačbo ali model za napoved talilnega učinka. Poznana sta dva različna načina. Po prvem so raziskovalci napravili veliko število eksperimentov in dobljene vrednosti statistično obdelali¹⁴. Po drugem načinu pa matematični modeli temeljijo na fizikalnih zakonitostih, ki vladajo pri obločnem varjenju s taljivo elektrodo¹⁵.

Prvo obsežno raziskavo talilnega učinka pri varjenju z enojno elektrodo v različnih zaščitah je napravil Wilson⁹.

Robinson¹⁰ je eksperimentalno dobljene rezultate talilnega učinka prikazal v log-log diagramu v odvisnosti od jakosti toka in drugih parametrov. S pomočjo teh krivulj je zapisal matematične enačbe za izračun talilnega učinka za enosmerni tok, plus pol in za minus pol na elektrodi.

Matematične formule za napoved talilnega učinka, ki so prikazane v literaturi⁹, je obdelal Jackson in v članku napravil primerjavo z eksperimentalnimi rezultati.

Podobno pot je ubral Chandel¹³. V članku poroča o matematičnih modelih za napoved talilnega učinka pri varjenju pod praškom z enosmernim tokom s plus ter z minus polom na elektrodi in za varjenje z izmeničnim tokom. Matematični modeli temeljijo na statistični obdelavi praktično dobljenih rezultatov. Čeprav je v članku veliko število napačnih predpostavk in domnev, kar so opazili tudi drugi strokovnjaki s tega področja²⁰, so modeli dokaj natančna slika eksperimentalnih rezultatov in so v praksi

uporabljeni predvsem za dodatne materiale, kot jih je uporabil avtor.

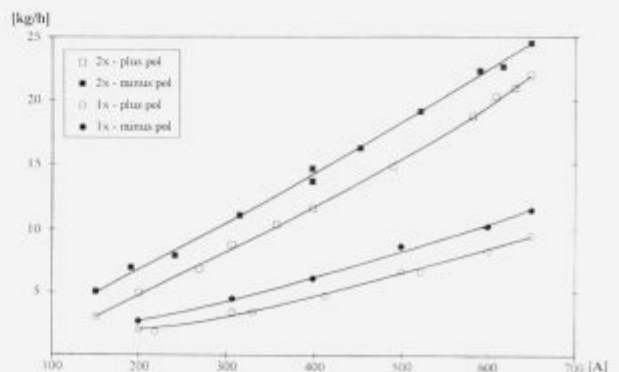
Nekoliko drugačen način popisa in napovedi talilnega učinka najdemo v referatu¹¹. Avtor prikaže matematični model za izračun talilne konstante za enosmerni tok, za obe polariteti, kar pa je seveda nenavadno in vodi k nenatančnim rezultatom.

Zelo preprost matematični model za izračun talilnega učinka navajata avtorja v članku²¹. V enačbi je upoštevan le varilni tok in dolžina prostega konca žice, kar pomeni, da velja le za en sam premer žice.

Popolnoma drugačen način izdelave matematičnega modela oziroma enačbe za napoved talilnega učinka pri varjenju s taljivo elektrodo v zaščitnem plinu sta uporabila Halmoy¹⁹ in Waszink²². Izhajala sta iz fizikalnih zakonitosti ogrevanja prostega konca žice. S poznavanjem funkcijske odvisnosti specifične upornosti od temperature: $\rho = f(T)$, in odvisnosti vsebovane toplote od temperature: $H = f(T)$, za določen dodajni material sta prišla do preprostih enačb za napoved hitrosti odtaljevanja dodatnega materiala. Enačbe, ki sta jih izpeljala omenjena avtorja, so zelo splošne in je potrebno nekatere koeficiente v enačbi določiti za vsako vrsto dodatnega materiala in za vsak premer elektrode posebej.

3. Izdelava matematičnega modela za talilni učinek

S številnimi eksperimentalnimi poskusi smo raziskali vpliv varilnih parametrov na talilni učinek pri varjenju pod praškom z enojno in z dvojno žično elektrodo. Talilni učinek je v največji meri odvisen od jakosti varilnega toka, od polaritete, od premera elektrode in od dolžine prostega konca žice. Pri varjenju z večkratno elektrodo pa tudi od števila žic in razdalje med njimi. Drugi varilni parametri, kot so hitrost varjenja, obločna napetost, vrsta varilnega praška, vrsta vira varilnega toka, kemična sestava dodatnega materiala (to velja za malo legirana jekla) in drugi, vplivajo v zanemarljivo majhni meri. Večino teh parametrov smo raziskali, njihov vpliv poznamo in jih po naši oceni lahko zanemarimo.

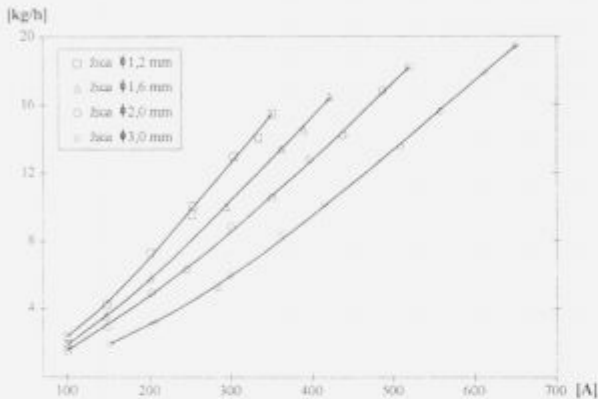


Slika 1: Talilni učinek v odvisnosti od jakosti varilnega toka na eno žico in polaritete za žico premera 3 mm; $L = 30$ mm, $b = 8$ mm, $U = 30$ V

Figure 1: Melting rate as a function of welding current intensity per wire and of polarity for a wire $\varnothing 3$ mm; $L = 30$ mm, $b = 8$ mm, $U = 30$ V

3.1 Vpliv jakosti varilnega toka na talilni učinek

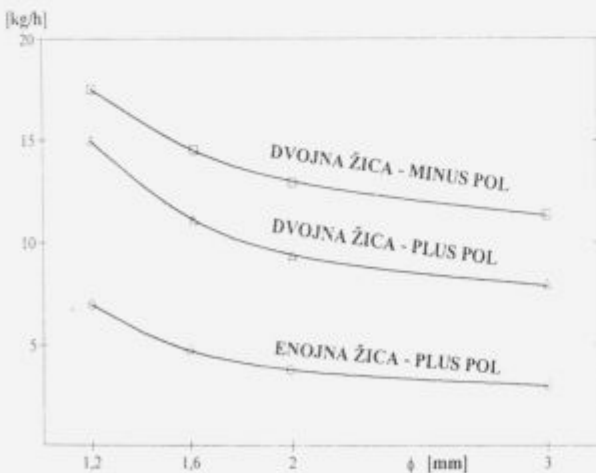
S praktičnimi poizkusi smo opravili raziskavo vpliva jakosti toka na talilni učinek. Dobljeni rezultati so prikazani na **sliki 1** in **sliki 2**. Vpliv jakosti varilnega toka na talilni učinek pri varjenju z enojno in dvojno žično elektrodo za obe polariteti, premera 3 mm, je prikazan na **sliki 1**. Varili pa smo tudi s premeri žic 1,2 mm, 1,6 mm ter 2,0 mm in so za dvojno elektrodo s plus polom na žici rezultati vpliva varilnega toka prikazani na **sliki 2** (L - dolžina prostega konca žice, b - razdalja med žicami).



Slika 2: Vpliv jakosti toka na talilni učinek pri varjenju pod praškom z dvojno elektrodo s premeri žic: 1,2; 1,6; 2,0 in 3,0 mm; L = 25 mm, b = 8 mm, U = 30 V, plus pol na elektrodi

Figure 2: Influence of current intensity on melting rate in submerged arc welding with twin electrode having wires with diameters of 1,2; 1,6; 2,0 and 3,0 mm; L = 25 mm, b = 8 mm, U = 30 V, electrode positive

Iz obeh diagramov (**slika 1 in 2**) lahko napravimo podobne sklepe. V vseh primerih se talilni učinek z večanjem jakosti varilnega toka povečuje eksponentialno.



Slika 3: Talilni učinek v odvisnosti od premera žice pri varjenju pod praškom z enojno in dvojno žično elektrodo. I = 350 A/žico, U = 30 V, L = 25 mm, b = 8 mm

Figure 3: Melting rate as a function of wire diameter in submerged arc welding with single-wire and twin-wire electrodes. I = 350 A, U = 30 V, L = 25 mm, b = 8 mm

3.2 Vpliv premera elektrode na talilni učinek

Raziskavo vpliva premera elektrode na talilni učinek nekateri avtorji zamenjujejo z raziskavo vpliva gostote jakosti varilnega toka. Za površno oceno je ta zamenjava možna, toda pri natančni analizi in še posebej pri varjenju pod praškom pa ni dopustna. Varilni tok teče skozi prosti konec žice pretežno po površini in pri varjenju pod praškom, kjer je žica med varjenjem potopljena v prašek, igra to pomembno vlogo.

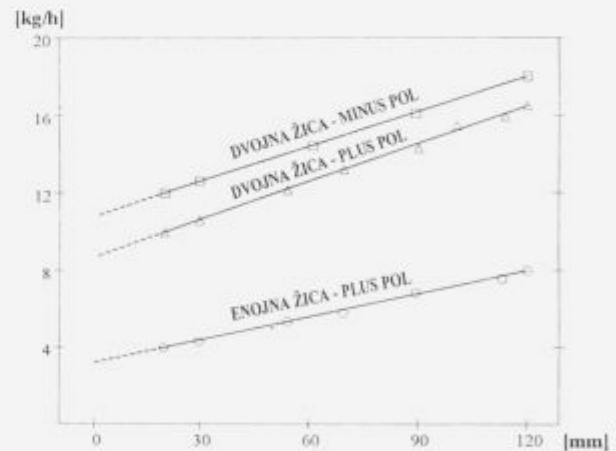
Eksperimentalni rezultati vpliva premera elektrode na talilni učinek so prikazani na **sliki 2** in **sliki 3**.

Že površna ocena funkcije vpliva premera elektrode na talilni učinek pokaže, da je ulomljena racionalna funkcija in da število žic in polariteta nimata pomembnejšega vpliva na obliko funkcijske odvisnosti. Talilni učinek je pri varjenju z dvojno elektrodo z žico \varnothing 3 mm od 30 do 35% manjši kot z žico \varnothing 1,2 mm v enakih razmerah na eno žico.

3.3 Vpliv dolžine prostega konca žice na talilni učinek

Dolžina prostega konca ima pri varjenju pod praškom zelo pomembno vlogo. S spreminjanjem prostega konca žice je možno vplivati na sam proces varjenja, na geometrijo vara in na talilni učinek.

S praktičnimi poizkusi smo ugotovili vpliv dolžine prostega konca žice na talilni učinek med varjenjem z žico premera 3 mm in z jakostjo toka 400 A na žico. Rezultati so prikazani na **sliki 4**.



Slika 4: Vpliv dolžine prostega konca žice na talilni učinek za žico \varnothing 3 mm; I = 400 A/žico, U = 30 V, b = 9 mm

Figure 4: Influence of wire extension length on melting rate for wire \varnothing 3 mm; I = 400 A/wire, U = 30 V, b = 9 mm

Iz prikazanih rezultatov (**slika 4**) je razvidno, da je povezava med dolžino prostega konca žice in talilnim učinkom pri varjenju z enojno in dvojno žično elektrodo linearna, kar je v soglasju s fizikalno zakonitostjo.

Težavo pri raziskavah vpliva prostega konca žice na talilni učinek je predstavljalo natančno merjenje dolžine prostega konca žice. Merjenje dolžine žice, po kateri se prevaja varilni tok, je zelo težka naloga že pri varjenju z odprtim oblokom, še mnogo težje pa je to izvedljivo pri varjenju pod praškom. Prva teža-

va je v tem, ker je del dolžine prostega konca žice zakrit s praškom, druga pa, ker se žica med varjenjem stalno odtaljuje v kapljicah in je lahko napaka pri natančni meritvi velika za velikost kapljice.

V literaturi najdemo različne, bolj ali manj natančne metode za ugotavljanje dolžine prostega konca žice. Tihodeev²³ je uporabil rentgensko kamero, s katero je lahko zelo natančno ugotovil dolžino žice in dolžino obloka pri varjenju pod praškom z enojno žično elektrodo.

Celotno meritev dolžine prostega konca žice je zelo poenostavil Chandel¹³. Kot dolžino prostega konca žice je pri matematičnih model za izračun talilnega učinka pri varjenju pod praškom vzel razdaljo med kontaktno šobo in varjencem.

Pri varjenju s taljivo elektrodo v zaščitnem plinu je avtor članka¹⁹ snemal proces varjenja in na filmski trak posnel dolžino prostega konca žice. Za realno vrednost je smatral razdaljo od kontaktne šobe do konice prostega konca žice, ki še ni bila raztaljena. To pomeni, če je bila v trenutku meritve na konici žice kapljica, se ta ni štela v celotno razdaljo.

Podobne postopke lahko najdemo tudi v referatih^{12,24}.

Ker se varilni tok iz kontaktne šobe v žico ne prevaja samo na koncu šobe, ampak po njenem večjem delu, je Waszink²² k normalni dolžini prostega konca žice pri varjenju z žico 1,2 mm v zaščitnem plinu dodal še 1,25 mm.

Pri naših raziskavah smo dolžino prostega konca žice merili na več načinov. Najnatančnejše je bilo merjenje z napravo, ki je shematsko prikazana in opisana v dokumentu IIV⁵ in v disertaciji⁶.

3.4 Izdelava matematičnega modela za talilni učinek na osnovi praktično dobljenih rezultatov

Na osnovi eksperimentalno dobljenih funkcijskih vplivov prej omenjenih parametrov smo želeli napraviti enoten model, ki bi zajel vse tri, za talilni učinek najvplivnejše parametre. Ker je matematično izredno težko popisati vpliv polaritete in do neke mere tudi vpliv števila žic, bodo prvi matematični modeli za izračun talilnega učinka izdelani ločeno za varjenje z enojno in dvojno elektrodo in za obe polariteti.

Za eksperimentalno delo je bil narejen plan praktičnih poskusov. Opravljenih je bilo izredno veliko število eksperimentov v širokem spektru varilnih parametrov, s ponovitvami pri tistih parametrih, ki so dali ugodne in praktično uporabne rezultate. V statistično obdelavo podatkov so bili vzeti tisti vzorci in rezultati, ki so vzdržali strogo oceno realnosti.

S fizikalnimi zakoni taljenja dodatnega materiala z oblokom in segreganja prostega konca žice zaradi ohmskega ogrevanja smo izdelali splošen matematični model, kot ga popisuje enačba 1. Model je sestavljen iz dveh delov. Prvi popisuje prispevek obločne energije in drugi prispevek k talilnemu učinku zaradi jouskega ogrevanja v prostem koncu žice.

$$M = a_0 + a_1 \cdot l + a_2 \frac{l^2 \cdot L}{d^2} \quad (1)$$

kjer so a_0 , a_1 in a_2 konstante.

Parametri v enačbi 1 in v vseh naslednjih modelih bodo imeli naslednje enote: M (kg/h), I (A/žico), L (mm) in d (mm).

Pri izdelavi modelov je bila uporabljena večkratna regresijska analiza. Matematični modeli so bili izdelani z metodo najmanjše vsote kvadratov odklonov, ki omogoča nepristransko oceno. Modeli so sestavljeni iz ene odvisne in dveh neodvisnih spremenljivk. Pri tem je prva neodvisna spremenljivka I, drugega pa

$$\frac{l^2 \cdot L}{d^2}$$

Za izračun modelov po enačbi 1 smo uprabili računalniški program v jeziku pascal, ki je omogočal izračun za 100 različnih vrednosti za prvo in drugo neodvisno spremenljivko. Poleg izračunov koeficientov a_0 , a_1 in a_2 smo izračunali tudi koeficient določenosti oziroma koeficient večkratne regresije in standardno napako.

Pri praktičnem varjenju z dvojno žično elektrodo pod praškom je bilo izvedenih več kot 500 različnih varjenj. Uporabljene so bile žice premera 1,2, 1,6, 2,0 in 3,0 mm. Jakost varilnega toka na eno žico je bila pri žici 1,2 mm od 70 + 400 A, za žico 1,6 mm od 80 do 450 A, za žico premera 2,0 mm od 80 do 550 A in za žico premera 3,0 mm od 150 do 700 A.

Varili smo z običajnim prostim koncem žice, to je desetkratni premer žice, in s podaljšanim prostim koncem žice, ki je tudi do štridesetkrat večji od premera žice.

Razdaljo med žicami smo določili na podlagi predhodnih praktičnih poskusov, ker v literaturi nismo našli ustreznih podatkov.

Rezultati so pokazali, da medžično razdaljo lahko določimo z enačbo 2.

$$b = (1,2d + 4) \pm 1 \quad (2)$$

[d]mm - premer žice

Medžična razdalja je razdalja med osema oziroma med srednjicama obeh žic.

Z našimi raziskavami smo praktično ugotovili, da je minimalna razdalja med žicami 5 mm, ker dobimo pri manjših razdaljah zaradi močnih elektromagnetnih sil obrobne zajede in slabši videz temena zvara. Pri razdalji, večji od 10 mm, pa pri tanjših žicah toplotni vpliv med obloki in žicami močno pade, varilna kaverna spremeni obliko, za enotno kaverno je premajhna energija in pri nizkih jakostih tokov lahko dobimo dve ločeni varilni kaverni.

Na osnovi teh ugotovitev je nastala enačba 2, ki pa velja za varjenje, to je za žice v zaporedni postavitvi v smeri varjenja in za premere žic od 1,2 mm do 3 mm.

Po statistični obdelavi podatkov smo dobili matematični model, ki popisuje talilni učinek pri varjenju z dvojno elektrodo s plus polom na elektrodi, in je zapisan z enačbo 3.

$$M = 0,02393 \cdot I - 0,739 + 3,6093 \cdot 10^{-6} \frac{l^2 \cdot L}{d^2} \quad (3)$$

$r = 0,9805$, $S_e = 0,514$

Enačba 4 pa prikazuje matematični model za napoved talilnega učinka pri varjenju pod praškom z dvojno elektrodo z minus polom na elektrodi.

$$M = 0,03193 \cdot I - 0,876 + 30984 \cdot 10^{-6} \frac{I^2 \cdot L}{d^2} \quad (4)$$

$r = 0,985, S_e = 0,605$

Med modeli lahko naredimo primerjavo v odvisnosti od polaritete. Delež obločne energije za taljene dodatnega materiala je pri varjenju z dvojno elektrodo z minus polom na elektrodi večji kot pri varjenju s plus polom. Ker obločna energija raztali več dodatnega materiala pri varjenju z minus polom, je v tem primeru potrebna večja hitrost žice, kar vpliva na manjše ogrevanje prostega konca žice in s tem tudi na delež energije zaradi ohmske upornosti.

Nadalje lahko naredimo primerjavo iz literature⁶ z modeli za varjenje za izračun talilnega učinka pri varjenju z eno samo žico. Vpliv druge žice pri varjenju z dvojno elektrodo na talilni učinek je težje določiti. V obeh modelih za varjenje z dvojno elektrodo se sicer opazi povišanje vseh koeficientov v primerjavi z modelom z eno žico, toda velikost povišanja posameznih koeficientov je različna.

Koeficient a_1 v enačbi 1, ki predstavlja obločno energijo, se pri varjenju z dvojno žico poveča za več kot dvakrat. Iz tega lahko sklepamo, da je medsebojni vpliv oblokov precejšen in s tem povečan talilni učinek. Koeficient a_2 je pri varjenju z dvojno elektrodo večji, v primerjavi z enojno, za manj kot dvakrat.

To ugotovitev si lahko razlagamo z dejstvom, da pri varjenju z dvojno elektrodo obločna energija raztali več dodatnega materiala, preračunano na eno žico, v primerjavi z enojno elektrodo, kar zahteva pri enakih varilnih parametrih večjo hitrost žice pri varjenju z dvojno elektrodo in to vpliva na manjše ogrevanje prostega konca žice.

4. Primerjava teoretično in praktično dobljenih rezultatov

Po teoretični poti smo dobljene matematične modele že preizkusili s ponovnimi eksperimentalnimi poskusi. Ugotovljeni rezultati so prikazani na slikah 5 in 6.

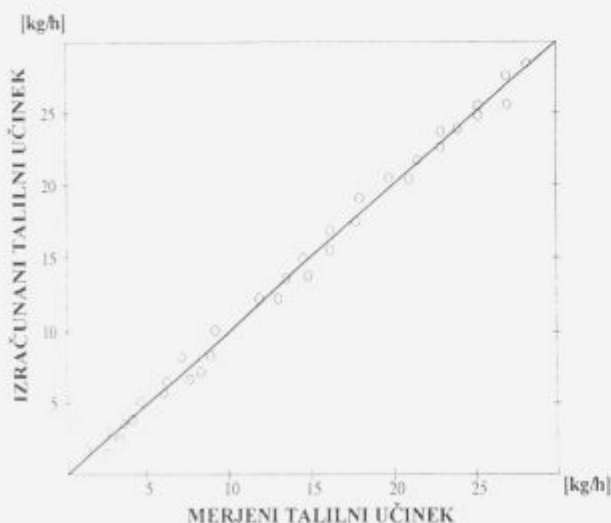
Primerjalni diagram na **sliki 5** prikazuje povezavo med izmerjeno vrednostjo talilnega učinka in izračunano vrednostjo po enačbah 3 in 4. Primerjava velja za varjenje z dvojno žično elektrodo z minus polom na elektrodi. Iz diagrama lahko ugotovimo, da je povezava med teoretičnimi in praktičnimi rezultati dobra, kar izhaja tudi iz vrednosti za koeficient večkratne regresije in vrednosti za standardne odklone (enačbi 3 in 4). Nadalje lahko iz **slike 5** ugotovimo še nekatere značilnosti. Izračunane vrednosti za talilni učinek so pri nizkih vrednostih talilnega učinka višje od izmerjenih, pri višjih vrednostih talilnega učinka pa je ravno obratno. Za vse primere pa lahko rečemo, da je povezava zelo dobra na celotnem področju.

Diagram na **sliki 6** prikazuje primerjavo med izračunano in izmerjeno vrednostjo talilnega učinka pri varjenju z dvojno žično elektrodo pod praškom s plus polom na elektrodi.

Iz diagrama je razvidno, da je podobnost zelo dobra. Pri nižjih vrednostih talilnega učinka je odstopanje največje, 18%, toda povprečno odstopanje je mnogo manjše, saj smo z enačbo pokazali, da je standardno odstopanje zelo majhno. Pri višjih vrednostih so odstopanja od pričakovane vrednosti nekoliko večja, kar smo ugotovili tudi iz vrednosti standardnega odklona.

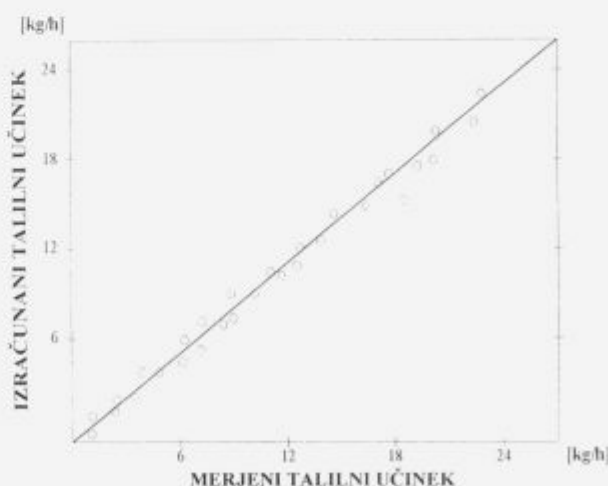
5. Sklepi

V članku so prikazani fizikalno in statistično dobljeni matematični modeli za izračun in napoved talilnega učinka pri varjenju z dvojno žično elektrodo



Slika 5: Odvisnost med izmerjeno in izračunano vrednostjo talilnega učinka pri varjenju z dvojno elektrodo pod praškom z minus polom na elektrodi

Figure 5: Relationship between measured and calculated melting rates in submerged arc welding with twin electrode; electrode negativ



Slika 6: Povezava med izmerjeno in izračunano vrednostjo talilnega učinka pri varjenju z dvojno žično elektrodo pod praškom s plus polom na elektrodi

Figure 6: Relationship between measured and calculated melting rates in submerged arc welding with twin electrode; electrode positive

pod praškom. Ker se v praksi vedno več vari z dvojno žično elektrodo in ker do sedaj podobni modeli še niso obstajali, je njihova uporaba za praktično delo in za raziskovalno uporabo zagotovljena.

Na osnovi izvedenih poskusov veljavnosti razvitih matematičnih modelov lahko zapišemo, da so modeli dokaj natančna slika praktičnih rezultatov.

Literatura

- ¹ V. Kralj, J. Tušek: Some Findings and Characteristics about the Material in the Submerged Arc Welding with Parallel Wires, *IIW/IIS, Doc. 212-695-88*, Dunaj, 1988
- ² J. Tušek: Functions of Electrodes in the Formation of Weld in Triple-Electrode. Submerged Arc Welding. *IIW/IIS Doc. 212-696-88*, Dunaj, 1988
- ³ J. Tušek: Energy Distribution and Efficiency Grade in Submerged Arc Welding with Triple Electrode. *IIW/IIS. Doc. 212-726-89*, Helsinki 1989
- ⁴ J. Tušek: Melting Characteristics of the Wire by Submerged Arc Welding with Triple Electrode. *IIW/IIS. Doc. 212-772-90*, Montreal 1990
- ⁵ V. Kralj, J. Tušek: Material transfer with MIG parallel wires. *IIW/IIS, Doc. 221-771-90*, Montreal 1990
- ⁶ J. Tušek: Raziskava procesov pri varjenju in navarjanju z dvojno in s trojno elektrodo pod praškom. *Disertacija, D/133*, Fakulteta za strojništvo Ljubljana, Univerza Ljubljana, 1991
- ⁷ A. Lesnewich: Control of Melting Rate and Metal Transfer in Gas-Shielded Metal-Arc Welding. Part I - Control of Electrode Melting Rate. *Welding Journal*, 37, 1958, 8, 343S-353S
- ⁸ C. E. Jackson: The Science of Arc Welding. Part II - Consumable - electrode Welding Arc. *Welding Journal*, 39, 1960, 5, 177S-190S
- ⁹ J. L. Wilson, G. E. Claussen, C. E. Jackson: The Effect of I_r Heating on Electrode Melting Rate. *Welding Journal*, 35, 1956, 1, 1S-8S
- ¹⁰ M. H. Robinson: Observations on Electrode Melting Rates During Submerged-Arc Welding. *Welding Journal*, 40, 1961, 11, 503S-515S
- ¹¹ V. P. Demjancević: Rasčeta koeficienta rasplavljenja elektrodnoj provoloki pri mehaniziranoj svarke pod fljusom. *Avtomatičeskaja svarka*, 27, 1974, 8, 50-52
- ¹² J. C. Amson: An Estimate of the Voltage Fall Along the Electrode Stickout in the Consumable - electrode Arc System. *IIW/IIS, Doc. 212-202-70*
- ¹³ R. S. Chandel: Mathematical Modeling of Melting Rates for Submerged Arc Welding. *Welding Journal*, 66, 1987, 5, 135S-140S
- ¹⁴ G. A. Beltschuk: Anwendung statistischer Modelle bei der Untersuchung der Aufschmelzprozesse beim Lichtbogenschweißen. *Schweisstechnik - Berlin*, 27, 1977, 10, 452-454
- ¹⁵ R. A. Willgoss: Mathematical model predicts equilibrium. *Welding and Metal Fabrication*, 53, 1984, nov/dec, 340-351
- ¹⁶ International Institute of Welding: The Physics of Welding. Edited by J. F. Lancaster. Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1986
- ¹⁷ M. Schellhase: Der Schweisslichtbogen - ein technologisches Werkzeug, DVS, Düsseldorf, 1985
- ¹⁸ C. J. Allum: Metal transfer in arc welding as a varicose instability: 2. Development of model for arc welding. *J. Physics D.: Applied Physics*, 18, 1985, 1447-1468
- ¹⁹ E. Halmoj: Wire melting rate, droplet temperature and effective anode melting potential. *Proc. of Int. Conf. on Arc Physics and Weld Pool Behaviour, TWI*, London, 1979
- ²⁰ A. Lesnewich: Commentary: Mathematical Modeling of Melting Rates for Submerged Arc Welding. *Welding Journal*, 68, 1987, 12, 386S-388S
- ²¹ N. Stenbacka, K. A. Persson: Shielding Gases for Gas Metal Arc Welding. *Welding Journal*, 68, 1989, 11, 41-47
- ²² J. H. Waszink, G. J. P. M. van den Heuvel: Heat Generation and Heat Flow in the Filler Metal in GMA Welding. *Welding Journal*, 61, 1982, 8, 269S-282S
- ²³ G. M. Tihodeev: Električeskie karakteristiki svaročnoj dugi pod fljusom. *Izvestija Akademii Nauk SSSR - Otdelenie tehničeskih nauk*, 7, 1955, 122-128
- ²⁴ P. Velemintot: Soudage MIG sous argon d'acier doux, étude thermique de la partie terminale, température de transfer. *Soudage et techniques connexes*, 21, 1967, 9/10, 367-379.

Lastnosti različnih vrvi za sidranje jeklenih konstrukcij

Characteristics of Various Wire Ropes for Guying Steel Structures

Vojvodič Gvardjančič J¹, IMT Ljubljana

Vrv je konstrukcijski element, za katerega je značilno, da je sposoben prenašati velike natezne obremenitve v smeri osi, zaradi neznatne upogibne odpornosti pa je obenem zelo gibljiv. Statične nosilne vrvi so obremenjene samo z nategom, sila v vrvi pa je v direktni zvezi z deformacijo vrvi. Ta zveza pa ni niti linearna, niti enolična. V sistemu je potrebno upoštevati geometrijsko nelinearnost sistema, na silo v vrvi pa med drugim vpliva tudi oblika preseka in sestava vrvi, način vitja vrvi in zgodovina obremenjevanja. Z našimi raziskavami smo želeli obdelati vrvi z vidika bolj natančnega upoštevanja geometrijskih karakteristik pri računu vrvnih sistemov. Eksperimentalno pa smo določali mehanske lastnosti jeklene vrvi s konopljinim jedrom, jeklene vrvi s polipropilenskim jedrom in vrvi phillystran.

Ključne besede: jeklena vrv, jeklena vrv s konopljinim jedrom, vrv phillystran, sidranje antenskih stolpov, geometrijska in materialna nelinearnost

The wire rope is a construction element capable to carry high axial tensile loads, and is also very flexible due to insignificant bending strength. The static supporting ropes are loaded only by tensile loads, and the stress in the rope directly depends on its strain. This dependence is neither linear nor unique. Namely, the geometric nonlinearity of the system must be considered, and besides, the force is also affected by the rope cross section and composition, mode of rope winding, and the history of loading. In this article the geometric characteristics of ropes will be investigated in detail with the aim of more accurate calculation of rope systems. The mechanical properties of wire rope with a hemp core, wire rope with polypropylene core and phillystran rope were determined experimentally.

Key words: wire rope, wire rope with a hemp core, wire rope with a polypropylene core, phillystran rope, guying antenna tower, geometric and material nonlinearity.

1. Uvod

Sidrani antenski stolpi se uporabljajo kot antene radijskih oddajnih centrov, lahko so namenjeni za namestitvev antenskih sistemov za potrebe televizije in PTT ali pa so kombinacija obojega, torej kot antena in hkrati stolp za namestitev TV in PTT antenskih sistemov. Navadno je sidranje stolpa izvedeno s tremi vrvmi v razmiku 120° za vsako sidrno ravnino. Sidrani antenski stolpi so vitke jeklene konstrukcije, pri katerih stabilnost stolpov zagotavljajo sidrne vrvi, zato je število sidrnih ravnin odvisno od višine antenskega stolpa in izvedbe konstrukcije.

Antenski stolpi, ki rabijo kot radijske antene oddajnih centrov, so napajani z električnim tokom visoke napetosti, zato morajo biti takšni stolpi popol-

noma izolirani od tal. Pri sidranju z jeklenimi vrvmi je potrebno prav tako izolirati te vrvi, zato so vanje vgrajeni sistemi izolatorskih verig. Uporabo jeklenih sidrnih vrvi včasih nadomestimo s sintetičnimi vrvmi phillystran, katerih prednost je v tem, da ta vrv ni električno prevodna in zato sistemi izolatorskih verig, ki imajo običajno trajnost 10 let, niso potrebni.

Nosilnost vrvi phillystran je kar precejšnja; vrv premera 24 mm z dolžinsko maso 0,44 kg/m ima porušno silo 259 kN, prav tako ima jeklena vrv premera 17 mm z dolžinsko maso 1,52 kg/m.

Za sidranje konstrukcij uporabljamo različne vrste vrvi. Statične nosilne vrvi so obremenjene samo z nategom (obremenjene so lahko tudi s prečno silo, posledica te je ošna sila), sila v vrvi pa je v direktni zvezi z deformacijo vrvi. V primeru tankih vrvi se praktično upošteva, da prevzema vrv samo natezne sile. Zaradi majhnega premera in majhne lastne teže

¹ Dr. Jelena VOJVODIČ GWARDJANČIČ, dipl. inž. gradb.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
61000 Ljubljana, Lepi pot 11

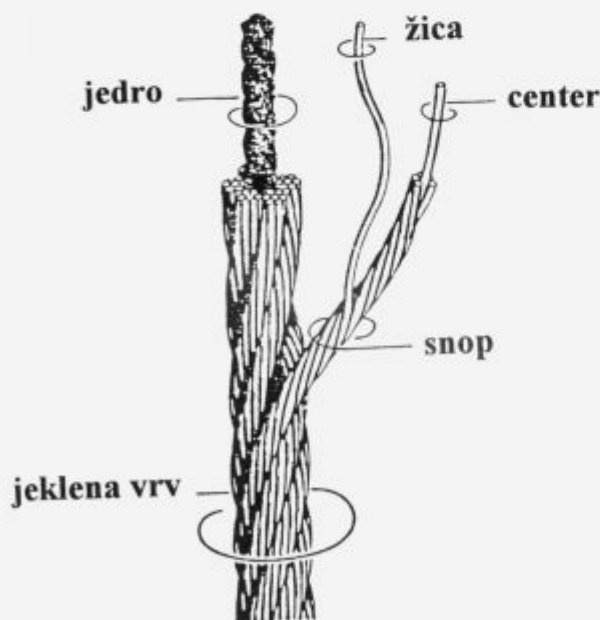
se upogibni momenti zanemarijo. Sila v vrvi je v direktni zvezi z deformacijo vrvi. Ta zveza pa ni niti linearna, niti enolična. Statično se vrv v nosilnem sistemu obravnava dokaj enostavno, dejansko pa so razmere pri obremenjeni vrvi bolj zapletene. V sistemu je potrebno upoštevati geometrijsko nelinearnost sistema, na napetostne razmere v vrvi pa vpliva tudi oblika preseka in sestava vrvi, način vitja in zgodovina obremenjevanja.

V prispevku bodo podane mehanske lastnosti jeklene vrvi $\varnothing 18$ mm s konopljinim jedrom, jeklene vrvi $\varnothing 13$ mm s polipropilenskim jedrom in vrvi phillystran HPTG 2700. Te omogočajo medsebojno primerjavo ter tudi primerjavo s podatki, ki jih navaja proizvajalec. Tako obdelani podatki naj bi rabili za oceno ustreznosti posameznih vrst vrvi za sidranje antenskih stolpov, obenem pa omogočajo boljši vpogled v obnašanje vrvi med uporabo.

2. Teoretični del

Vrvi so sposobne prenašati velike natezne obremenitve v smeri osi, njihova upogibna in torzijska nosilnost pa je precej manjša, dočim osnih obremenitev vrv ne more prevzeti. Osnovni element jeklene vrvi je tanka kovinska žica. Sestava jeklene vrvi je prikazana na **sliki 1**. Jedro je lahko sestavljeno iz kovinskih žic, naravnih ali polipropilenskih vlaken. Vsak snop ima center, ki je osni element, okrog katerega so spiralno ovite posamezne žice. Pri jeklenih vrveh žice neprekinjeno potekajo po celi dolžini vrvi in prenašajo obremenitve predvsem s svojo natezno sposobnostjo, delno pa tudi z medsebojnim sodelovanjem, torej s trenjem.

Natančen statični odziv žične vrvi je dokaj težko določljiv, zato v računih upoštevamo nekatere pred-



Slika 1: Sestava jeklene vrvi
Figure 1: The composition of wire rope

postavke (zanemarimo trenje med žicami, vse obtežbe na vrv so enako razporejene med posamezne snope, vse obtežbe na snop so enako razdeljene na posamezne žice...) ¹⁻⁵. Statično obnašanje jeklene vrvi je odvisno od začetne konfiguracije posameznih žic, obnašanje vrvi pa je odvisno od spreminjanja vitja žic. Teoretične in eksperimentalne raziskave vrvi so opravili različni avtorji ⁶⁻¹². Enačbe statičnega obnašanja jeklene vrvi ali snopa pri velikih deformacijah so obdelane v literaturi ¹³⁻¹⁶, problem končnega raztezka vrvi s središčnim jedrom pri obremenitvi z osnimi silami in torzijskimi momenti pa v literaturi ¹⁷.

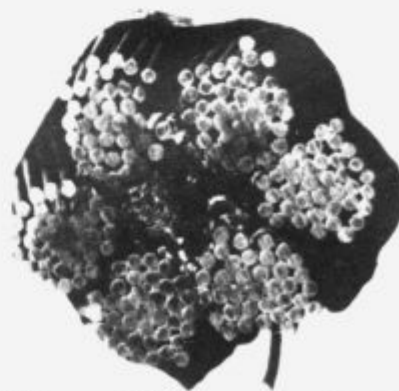
Nelinearna analiza vrvi z enim snopom je podrobneje obdelana v lit. ¹⁸, izdelan je tudi računalniški program za numerično reševanje enačb.

3. Eksperimentalni del

Obdelane so bile tri različne vrste vrvi: jeklena vrv $\varnothing 18$ mm s konopljinim jedrom (**slika 2**), jeklena vrv $\varnothing 13$ mm s polipropilenskim jedrom (**sliki 3, 4**) in phillystran vrv HPTG 2700 (**sliki 5, 6**). Oprema za preizkušanje je bila pri vseh meritvah enaka. Meritve so potekale na napenjalni stezi z razmikom 435 cm med fiksnima oporoma.



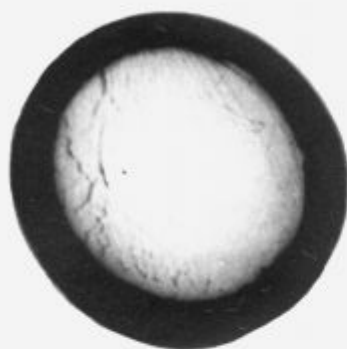
Slika 2: Jeklena vrv $\varnothing 18$ mm s konopljinim jedrom - prečni prerez
Figure 2: Wire rope $\varnothing 18$ mm with a hemp core



Slika 3: Jeklena vrv $\varnothing 13$ mm s polipropilenskim jedrom - prečni prerez
Figure 3: Wire rope $\varnothing 13$ mm with a polypropylene core - cross section



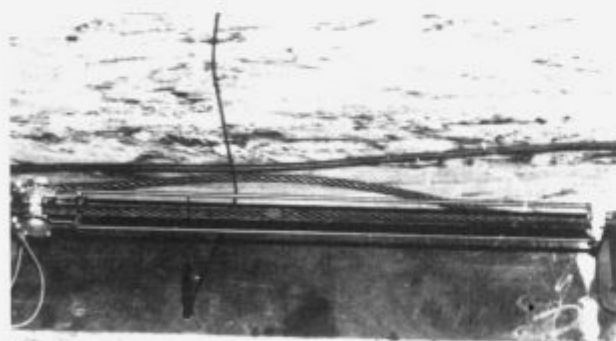
Slika 4: Jeklena vrv \varnothing 13 mm s polipropilenskim jedrom
Figure 4: Wire rope \varnothing 13 mm with a polypropylene core



Slika 5: Vrv Phillystran HPTG 2700 - prečni prerez
Figure 5: Phillystran rope HPTG 2700 - cross section



Slika 6: Phillystran vrv HPTG 2700
Figure 6: Phillystran rope HPTG 2700



Slika 7: Deformameter na jekleni vrv \varnothing 18 mm
Figure 7: Deformameter on wire rope \varnothing 18 mm

Sila je bila dobljena hidravlično, izmerjena pa je bila z 200 kN dinamometrom. Deformacije so bile merjene na sredini razponov vrvi z objemnim deformometrom z mersko bazo 1000 mm (slika 7), dveh induktivnih ekstenzometrov ter ojačevalnika. Pro-

grami preizkušanja so bili izbrani za posamezne vrvi tako, da bi lahko določili osnovne mehanske lastnosti ter njihovo obnašanje v odvisnosti od časa in od zgodovine obremenjevanja. Osnovni podatki za vrvi so:

1 jeklena vrv $\varnothing=18$ mm s konopljinim jedrom 6(1+6+12+18), JUS C.H1.074

nominalni premer:	18 mm
število snopov:	6
sestava snopa:	1+6+12+18 žic
korak spirale snopa:	11,0 cm
premer posameznih žic v snopu:	0,8 mm
nominalni presek vrvi:	111,0 mm ²
nominalna natezna trdnost:	1600 MPa
pretržna sila vrvi:	177,60 kN

2 jeklena vrv $\varnothing=13$ mm s polipropilenskim jedrom 6(1+6+12+18), JUS C.H1.074

nominalni premer:	13 mm
število snopov:	6
sestava snopa:	1+6+12+18 žic
korak spirale snopa:	8,5 cm
premer posameznih žic v snopu:	0,6 mm
nominalni presek vrvi:	62,7 mm ²
nominalna natezna trdnost:	1800 MPa
pretržna sila vrvi:	112,86 kN

3 vrv phillystran HPTG (High Performance Tower Guy) 2700

nominalni premer brez srajčke:	12,7 mm
nosilni presek vrvi:	66,45 mm ²
nominalna natezna trdnost:	1935 MPa
minimalna pretržna sila vrvi:	122,58 kN
elastični modul (proizvajalec):	96,6-124 kN/mm ²

Preizkušanje jeklene vrvi \varnothing 18 mm je potekalo tako, da je bila trikrat obremenjena do sile 100 kN. Vsak preizkus je bil razdeljen na 10 intervalov po 10 kN. Na koncu vsakega intervala je bila sila vzdrževana toliko časa, dokler se tečenje ni popolnoma ustavilo, šele nato se je preizkušanje nadaljevalo z naslednjim intervalom. Po zadnjem intervalu je bila vrv razbremenjena, pri razbremenitvi pa so bile registrirane sile in deformacije v omenjenih intervalih.

Preizkušanje jeklene vrvi \varnothing 13 mm je potekalo podobno kot pri vrv \varnothing 18 mm. Vrv je bila trikrat preizkušena do sile 60 kN, kar predstavlja 53 % porušne sile. Vsak preizkus je bil razdeljen na 6 intervalov po 10 kN. V vsakem intervalu smo vrv obremenili do predpisane sile, nato pa smo silo vzdrževali toliko časa, da se je tečenje praktično ustavilo, šele nato smo vrv obremenili za prirastek do naslednjega intervala. Po zadnjem intervalu, pri katerem je bilo tudi upoštevano tečenje vrvi, smo vrv razbremenili, pri čemer pa so bile opazovane količine v enakih intervalih tudi registrirane.

Vrv phillystran HPTG 2700 je bila preizkušena trikrat do sile 80 kN, kar predstavlja 65% porušne sile. Obremenjevanje je potekalo v fazah po 10 kN. Pri vsaki fazi je bila sila v vrvi vzdrževana toliko časa, da so se deformacije zaradi tečenja umirile.

4. Rezultati preiskav

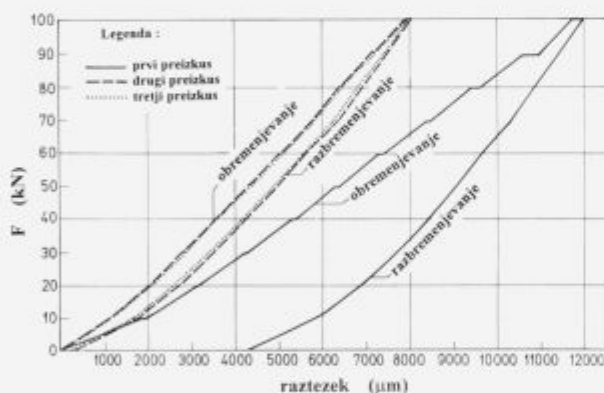
Jeklana vrv Ø 18 mm s konopljinim jedrom 6 (1+6+12+18)

Rezultati vseh treh preizkušanj so prikazani v diagramu na **sliki 8**. Na absciso so naneseni raztezki v mikrometrih, na ordinato pa sile v vrvi. Horizontalni odseki pri posameznih intervalih predstavljajo tečenje vrvi pri vzdrževani sili. V **tabeli 1** so zbrani elastični moduli v odvisnosti od intervala, upoštevanja tečenja in interpretacija rezultatov. Tako prvi stolpec v tabeli predstavlja elastični modul vrvi v obravnavanem intervalu brez tečenja, to je z upoštevanjem odčitka takoj po povečanju sile za 10 kN. V drugem stolpcu je naveden elastični modul vrvi v obravnavanem intervalu z upoštevanjem tečenja na koncu tega intervala, tretji stolpec predstavlja kumulativno vrednost elastičnega modula pri dani sili, v četrtem je naveden elastični modul vrvi pri razbremenjevanju v obravnavanem intervalu, peti stolpec v tabeli pa predstavlja kumulativni elastični modul pri popuščanju vrvi. Elastični moduli v posameznih kolonah so izračunani po enačbah:

$$E = Ds / De \quad (\text{stolpec 1,2,4}) \quad (1)$$

$$E = s / e \quad (\text{stolpec 3,5}) \quad (2)$$

kjer pomeni Ds prirastek napetosti (10000/111 = 90.09 N/mm²), De je prirastek specifične deformacije (s tečenjem ali brez njega), s je napetost na koncu meritvenega intervala, e pa specifična deformacija pri dani napetosti.



Slika 8: Natezni preizkus jeklene vrvi Ø 18 mm s konopljinim jedrom

Figure 8: The tensile test of wire rope Ø 18 mm with a hemp core

Tabela 1: Elastični modul jeklene vrvi Ø 18 mm s konopljinim jedrom pri prvem, drugem in tretjem preizkusu

Interval (kN)	P _{porušna} (%)	E (N/mm ²)				
		brez tečenja	s tečenjem	kumulativno s tečenjem	razbre-razbremenitev	kumulativno
prvi preizkus vrvi						
0 - 10	5.6	47000	46000	46000	58000	58000
10 - 20	11.3	75000	72000	56000	97000	70000
20 - 30	16.9	86000	82000	59000	116000	80000
30 - 40	22.5	90000	82000	67000	124000	88000

Interval (kN)	P _{porušna} (%)	E (N/mm ²)				
		brez tečenja	s tečenjem	kumulativno s tečenjem	razbre-razbremenitev	kumulativno
40 - 50	28.2	100000	90000	70000	139000	95000
50 - 60	33.8	100000	88000	73000	157000	102000
60 - 70	39.4	92000	84000	74000	134000	105000
70 - 80	45.1	97000	82000	75000	150000	109000
80 - 90	50.7	90000	64000	74000	180000	114000
90 - 100	56.3	120000	90000	75000	150000	117000
drugi preizkus vrvi						
0 - 10	5.6	77000	75000	75000	59000	59000
10 - 20	11.3	106000	100000	86000	92000	72000
20 - 30	16.9	116000	109000	92000	113000	82000
30 - 40	22.5	124000	116000	97000	124000	90000
40 - 50	28.2	133000	124000	102000	124000	95000
50 - 60	33.8	129000	120000	104000	133000	100000
60 - 70	39.4	129000	120000	106000	120000	102000
70 - 80	45.1	150000	139000	110000	157000	107000
80 - 90	50.7	129000	116000	110000	157000	111000
90 - 100	56.3	133000	113000	111000	180000	115000
tretji preizkus vrvi						
0 - 10	5.6	75000	-	75000	62000	62000
10 - 20	11.3	95000	-	84000	92000	74000
20 - 30	16.9	116000	-	92000	113000	84000
30 - 40	22.5	133000	-	100000	120000	91000
40 - 50	28.2	109000	-	102000	133000	97000
50 - 60	33.8	129000	-	105000	129000	101000
60 - 70	39.4	124000	-	108000	129000	104000
70 - 80	45.1	144000	-	111000	164000	109000
80 - 90	50.7	116000	-	112000	144000	112000
90 - 100	56.3	129000	-	113000	190000	117000

Jeklana vrv Ø 13 mm s polipropilenskim jedrom 6 (1+6+12+18)

Analogno so obdelani rezultati tudi za to vrsto vrvi, elastični modul pri tretjem preizkusu vrvi je podan v **tabeli 2**.

Tabela 2: Elastični modul jeklene vrvi Ø 13 mm s polipropilenskim jedrom pri tretjem preizkusu

Interval (kN)	P _{porušna} (%)	E (N/mm ²)				
		brez tečenja	s tečenjem	kumulativno s tečenjem	razbre-razbremenitev	kumulativno
0 - 10	8.9	78000	74000	74000	61000	61000
10 - 20	17.7	113000	107000	87000	113000	79000
20 - 30	26.6	121000	114000	95000	109000	87000
30 - 40	35.4	126000	121000	100000	129000	95000
40 - 50	44.3	125000	114000	103000	132000	101000
50 - 60	53.2	124000	112000	104000	154000	107000

Vrv Phyllystran HPTG 2700

Za razliko od vitih vrvi se pri vrvi phyllystran HPTG ne kažejo znaki utrjevanja vrvi. Iz meritev je razvidno, da pri vrveh HPTG ni tečenja v klasičnem smislu kot pri vitih vrveh, temveč so nepovratne deformacije posledica prestrukturiranja vlaken v samem snopu in zdrsov v konektorskih glavah. Pri izračunu elastičnega modula smo poleg rezultatov preizkusov upoštevali tudi geometrijske podatke proizvajalca. V

tabeli 3 so zbrani elastični moduli za prvi preizkus vrvi.

Tabela 3: Elastični modul vrvi phillystran HPTG 2700 pri prvem preizkusu

Interval (kN)	P _{porušna} (%)	brez tečenja		E (N/mm ²)	
		s tečenjem	s tečenjem	kumulativno	razbre-razbremenitev
0 - 10	8.2	126000	123000	123000	87000 87000
10 - 20	16.3	134000	127000	125000	122000 102000
20 - 30	24.5	139000	126000	125000	134000 110000
30 - 40	32.6	148000	126000	126000	142000 117000
40 - 50	40.8	151000	123000	125000	148000 122000
50 - 60	48.9	161000	127000	125000	155000 126000
60 - 70	57.1	169000	136000	127000	162000 130000
70 - 80	65.3	177000	146000	129000	193000 135000

5. Diskusija

Iz meritev *jeklene vrvi* $\varnothing 18$ mm s konopljinim jedrom je razvidno, da so deformacije zaradi tečenja večje pri višjih silah obremenjevanja, pri vsakem kasnejšem obremenjevanju vrvi do 100 kN pa se deformacije zaradi tečenja manjšajo. Pri vsaki fazi obremenjevanja in razbremenjevanja se pojavlja nepovratna deformacija, ki pa se s ponovnimi obremenitvami manjša. Podajnost vrvi se z večanjem sile v njej manjša, prav tako pa se manjša tudi podajnost vrvi z vsakim naslednjim obremenjevanjem.

Elastični modul vrvi je funkcija sile. Ne glede na to, ali primerjamo rezultate odsekov s tečenjem ali brez tečenja elastični modul raste z večanjem sile v vrvi. Če primerjamo prvi in zadnji interval brez upoštevanja tečenja, dobimo pri prvem preizkusu vrvi 2,55-kratno povečanje elastičnega modula, pri drugem 1,73-kratno in pri tretjem 1,72-kratno. To pomeni, da bi bilo pri izračunih poleg geometrijske nelinearnosti, ki pri naših meritvah zaradi majhne dolžine preizkušane vrvi praktično nima vpliva, potrebno upoštevati tudi nelinearnost elastičnega modula.

Omenimo naj tudi, da je področje, ki je zanimivo za antenske stolpe, območje prednapenjanja vrvi. Iz **tabele 1** je razvidno, da so vrednosti elastičnega modula v območju sile od 5,6 % do 11,3 % porušne sile bistveno nižje od računskih vrednosti. Razlika je še posebej očitna pri prvem preizkušanju vrvi, medtem ko je pri drugem, potem ko je vrv do neke mere popustila, elastični modul bistveno višji. Pri tretjem preizkusu je elastični modul nekoliko nižji kot pri drugem, kar pomeni, da se z nadaljnjimi obremenjevanji več ne spreminja. Poleg elastičnega modula pri obremenjevanju je zanimivo primerjati tudi tistega pri razbremenjevanju. Elastični moduli so pri višjih silah v območju preizkušanja večji kot pri naslednjem preizkusu, medtem ko velja za spodnje območje ravno obratno.

Pri meritvah *jeklene vrvi* $\varnothing 13$ mm s polipropilenskim jedrom so pri tretjem preizkusu opazne deformacije zaradi tečenja, medtem ko jih pri vrvi $\varnothing 18$ mm ni. Možen vzrok za to razliko je v številu stopenj, v katerem je opazovano tečenje. Pri vrvi

$\varnothing 18$ mm je bilo 10 stopenj, pri $\varnothing 13$ mm pa le 6. Elastični moduli so pri vrvi $\varnothing 13$ mm v vseh območjih nižji kot pri vrvi $\varnothing 18$ mm. Možni razlog za tako obnašanje je v geometrijskih karakteristikah: vrv $\varnothing 18$ mm ima hod vitja 110 mm, vrv $\varnothing 13$ mm pa le 85 mm, možen pa je tudi vpliv stržena na elastični modul ravno tako kot na karakteristike tečenja.

Meritve vrvi *phillystran HPTG* dokazujejo, da elastični modul raste z večanjem sile v vrvi. Izračunani elastični moduli so višji od podatkov proizvajalca za sestavljeno vrv HPTG in tudi višji od deklariranega elastičnega modula kevlarških vlaken (12400 N/mm²), predvsem v višjih območjih sile. Vzrok je v tem, da proizvajalčevi podatki za vrv HPTG upoštevajo zdrse v zalitju konektorjev. Odvisnost vrednosti elastičnega modula od območja obremenjevanja je pri vrveh HPTG manjša kot pri jeklenih.

6. Sklep

Mehanske lastnosti jeklenih vrvi so tako kot geometrijske karakteristike vrvi (število žic, razvrstitev snopov, hod...) odvisne tudi od predhodnega obremenjevanja in njegovega časovnega poteka, kot tudi od območja, v katerem je vrv obremenjena. Mehanske lastnosti se bistveno izboljšajo, če je vrv pred uporabo obremenjena z višjo silo, kot je obremenitev pri eksploataciji, pri tem pa mora biti sila vzdrževana toliko časa, da so nepovratne deformacije umirijo. Vzrok je v prilagoditvi posameznih žic v snopu in prilagoditvi snopov.

Mehanske lastnosti vitih jeklenih vrvi so tudi odvisne od območja, v katerem je vrv obremenjevana. Tu gre za razlike, ki niso zanemarljive. Pri izračunih objektov z vrvmi kot nosilnimi elementi je potrebno upoštevati, v katerem območju je vrv obremenjena in vrsto obtežbe, bodisi stalne ali pa občasne, kar glede nepovratnih deformacij vpliva na karakteristike vrvi.

Meritve vrvi *phillystran* so pokazale, da tudi pri teh vrveh nastopajo nepovratne deformacije, kar pa iz podatkov proizvajalca ni bilo razvidno. Za razliko od vitih vrvi pa se te deformacije s ponavljanjem meritev niso manjšale. Meritve vrvi HPTG so pokazale, da so elastične karakteristike boljše, kot jih navaja proizvajalec in tudi boljše od vitih jeklenih vrvi, ki smo jih preizkušali.

Literatura

- 1 G. A. Costello, R. E. Miller, Lay Effect of Wire Rope, *Journal of the Engineering Mechanics Division*, 105, 1979, 597-608
- 2 G. A. Costello, G. J. Butson, Simplified Bending Theory for Wire Rope, *Journal of the Engineering Mechanics Division*, 108, 1982, 219-227
- 3 S. A. Velinsky, *Analysis of Wire Ropes with Complex Cross Section*, Ph. D. Thesis, Department of Theoretical and Applied Mechanics, University of Illinois at Urbana - Champaign, 1981
- 4 D. C. Drucker, H. Tachau, A New Design Criterion for Wire Rope, *Journal of the Engineering Mechanics, Transaction, American Society of Mechanical Engineers*, 67, Division, 67, 1985, 33-38

- ⁵ G. A. Costello, Analytical Investigation of Wire Rope, *Applied Mech. Rev.*, 31, 1978, No. 7
- ⁶ N. C. Huang, Finite Extension of an Elastic Strand with a Central Core, *Journal of Applied Mechanics*, 45, 1978
- ⁷ G. A. Costello, J. W. Philips, A More Exact Theory for Twisted Wire Cables, *Journal of the Engineering Mechanics Division*, 100, 1974, 1096-1099
- ⁸ G. A. Costello, Stresses in Multilayered Cables, *Journal of Energy Research Tech.*, 105, 1983, 337-340
- ⁹ H. M. Hall, Stresses in Small Wire Ropes, *Wire and Wire Products*, 26, 1981, 257-259
- ¹⁰ F. H. Hruska, Tangential Forces in Wire Ropes, *Wire and Wire Products*, 28, 1983, 455-460
- ¹¹ G. A. Costello, J. W. Philips, Contact Stresses in Twisted Wire Cables, *Journal of the Engineering Mechanics Division*, 99, 1973, 331-341
- ¹² G. A. Costello, Large Deflections of Helical Spring Due to Bending, *Journal of the Engineering Mechanics Division*, 103, 1977, 479-487
- ¹³ G. A. Costello, S. A. Velinsky, Anderson, Wire with Complex Cross Sections, *Journal of the Engineering Mechanics Division*, 110, 1984, 380-391
- ¹⁴ G. A. Costello, S. K. Sinha, Torsional Stiffness of Twisted Wire Cables, *Journal of the Engineering Mechanics Division*, 103, 1977, 766-770
- ¹⁵ G. A. Costello, J. W. Philips, Effective Modulus of Twisted Wire Cables, *Journal of the Engineering Mechanics Division*, 102, 1976, 171-181
- ¹⁶ G. A. Costello, S. K. Sinha, Static Behaviour of Wire Rope, Advances in Civil Engineering Through Engineering Mechanics, Proceedings, *Second Annual Engineering Mechanics Division Speciality Conference*, North Carolina State University, Raleigh, 1977, 475-478
- ¹⁷ N. C. Huang, Theories of Elastic Slender Curved Rods, *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 24, 1973, 1-19
- ¹⁸ J. Vojvodič Gvardjančič, I. Kovše, Š. Strojnik, A. Kovačič, *URP/RP: 06-2685-218/88*, Sodobne metode in sistemi projektiranja, graditve, vzdrževanje in revitalizacija objektov, 1988, 1-205

Difuzija železovih ionov v kromitno magnezitnih gradivih

Iron Diffusion in Magnesia-Chrome Refractories

Mirtič B¹, NTF, Ljubljana

Kromitno magnezitna gradiva propadajo na mestu vgradnje zaradi različnih vzrokov, ki so jim tam izpostavljena. Nekateri pojavi propadanja so bili že raziskani. V predstavljenem delu so opisani vzroki in načini difuzije železovega iona v agregate periklaza in kromita, iz katerih je sestavljeno kromitno magnezitno gradivo, ter nastanka magnezijevega ferita oziroma magnezijevega wüstita pri obrnjeni smeri difuzije železovih ionov iz periklaznega agregata. Reakcije so odvisne od temperature, količine železovih ionov in od atmosfere v peči. Dokazali smo jih z optično in elektronsko mikroskopijo. Nastala magnezijev ferit in magnezijev wüstit vplivata na poroznost gradiva, posledično pa na njegovo trdnost in mehansko odpornost.

Ključne besede: kromitno-magnezitno gradivo, difuzija železa, magnezijev wüstit, magnezijev ferit, periklaz

Magnesia-chrome refractories (used as lining in kilns) decay because of different causes. Some damaging appearances have been already investigated. The present article describes the causes and kinds of iron diffusion into periclase and chromite aggregates which compose the magnesia-chrome refractory and formation of magnesium ferrite. Inversely, magnesium wüstite is formed during iron diffusion out of periclase aggregates. Reactions (verified with the use of optical and electron microscopes) depend on temperature, quantity of iron and on partial oxygen pressure in kiln. Magnesium ferrite and wüstite formation influence the refractory brick porosity and consecutively its strength and mechanical resistance.

Key words: magnesia-chrome refractory, iron diffusion, magnesium wüstite, magnesium ferrite, periclase

1. Uvod

Kromitno magnezitno gradivo je material, s katerim obzidujemo toplotno najbolj obremenjene dele peči v cementarnah, železarnah, apnenicah itd. Zanj je značilno, da ima dobro ognjeodpornost, slabo prenaša temperaturna nihanja, je slab toplotni izolator, vendar odporen proti kemičnim vplivom, je tudi dobro mehansko odporen pri visokih temperaturah. Sestavljata ga predvsem minerala magnezit in kromit. Med njima mora biti čim boljša vez, da gradivo doseže zaželeno mehansko, kemično in toplotno odpornost. Kromitno magnezitno gradivo sestavlja do 80% magnezita, 15% kromita, ostalo so silikatni minerali, predvsem monticellit. Glede na vrsto kromitno magnezitnega gradiva se količine naštetih mineralov za nekaj odstotkov razlikujejo med seboj.

Poroznost je navadno okrog 30%. Gradivu se še po vgradnji manjša poroznost ter večata mehanska in kemična obstojnost. Med opekami ostanejo po vgradnji t.i. dilatacijske fuge, kamor so lahko vložene železne plošče, ki kompenzirajo volumske spremembe gradiva zaradi povišane temperature in nihanja temperature med delovnim procesom.

Temperatura, čas, parcialni tlak kisika, koncentracija difundirajočih ionov v gradivu so parametri, ki vplivajo na potek reakcij po vgradnji v kromitno magnezitnem gradivu in spreminjajo njegove lastnosti. Spremeni se mu poroznost, ognjeodpornost, razteznostni koeficient. Vsi naštetih dejavniki pa vplivajo na obstojnost kromitno magnezitnega gradiva v peči, kjer je vgrajeno.

Z optičnim mikroskopom in elektronskim mikroanalizatorjem smo preiskali vzorce kromitno magnezitne opeke, ki je propadla (korodirala) do take mere, da je bilo potrebno popolnoma obnoviti oblogo v peči.

V predstavljenem delu smo ugotavljali vpliv difuzije železovih ionov na obstojnost kromitno magnez-

¹ Doc. dr. Breda MRTIČ, dipl. inž. geol.
Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo
Oddelek za geologijo
Aškerčeva 12, 61000 Ljubljana

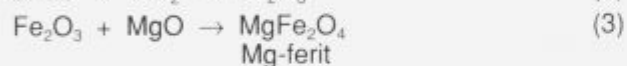
itne opeke. Rezultati predstavljajo nov prispevek k boljšemu poznavanju vzrokov propadanja kromitno magnezitnih gradiv v pečeh za žganje cementnega klinkerja.

2. Eksperimentalno delo

Raziskali smo posledice difuzije železovih ionov v kristale periklaza in kromita ter Kirkendallovega efekta v kristalih periklaza.

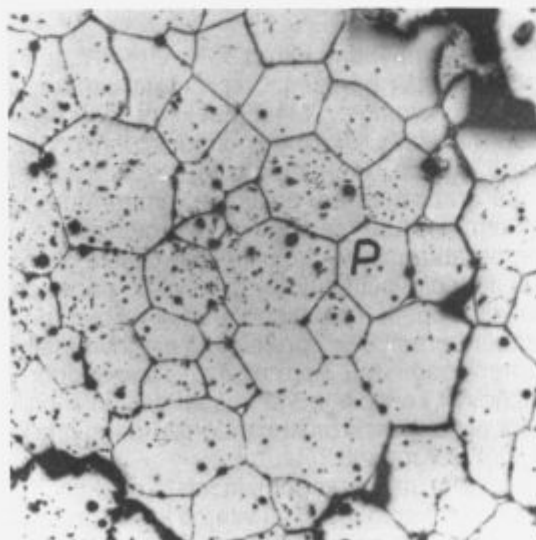
2.1 Difuzija železovih ionov v kristale periklaza

Kromitno magnezitno gradivo je izdelano iz magnezita in kromove rude. Magnezit predhodno sintrajo, da dobijo magnezitni sintero. Sestavljajo ga zrna periklaza in zelo malo monticellita. Zdrobljen kromit in magnezitni sintero mešajo v ustreznem masnem razmerju, oblikujejo in ju žgejo do temperature okrog 1600°C. Pri tem potečejo v oksidacijski atmosferi naslednje reakcije¹:



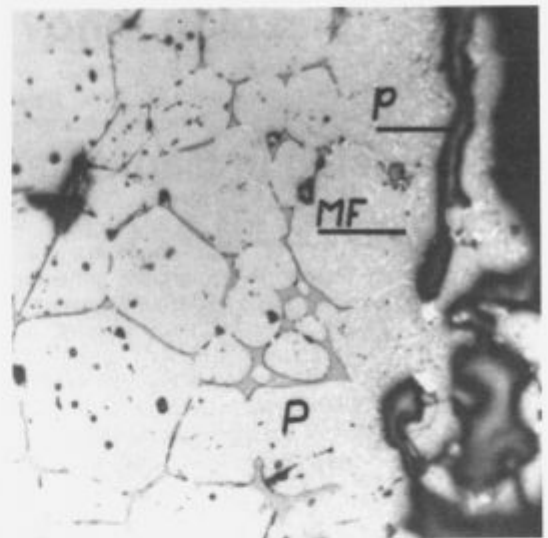
Slika 1 predstavlja zrno magnezitnega sintra, ki ga sestavljajo do 100 μm veliki kubični kristali periklaza. V desnem zgornjem kotu je viden stik s kromitnim zrnom, ki ima visoko odsevno sposobnost.

S časom sintranja se povečuje vsebnost kromita, obogatena z magnezijem (1), in magnezijevega ferita (3). Magnezijev ferit z visoko odsevno sposobnostjo (**sl. 2**) se izloča v kristalih periklaza in med njimi v zrnju magnezitnega sintra. Sivo obarvana osnova med kristali periklaza je monticellit.



Slika 1: Nerabljena kromitno magnezitna opeka. Ods. sv.. P - periklaz, 1 cm = 120 μm

Figure 1: Non used magnesia-chrome brick. Refl. light. P - periclase



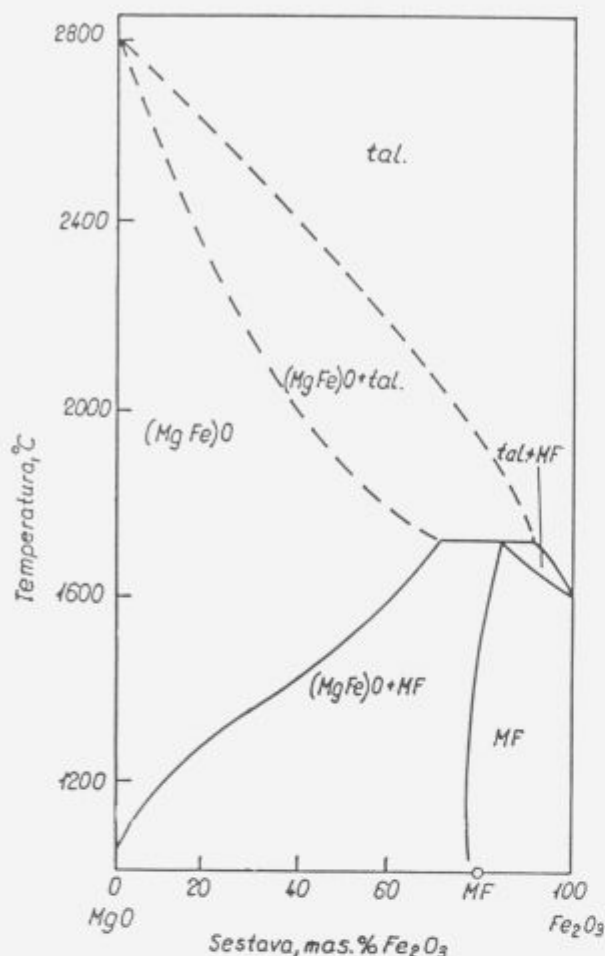
Slika 2: Vzorec že rabljene vendar nepoškodovane kromitno magnezitne opeke. Ods.sv.. P - periklaz, p - pore, MF - magnezijev ferit, 1 cm = 60 μm

Figure 2: Sample of used but not damaged magnesia-chrome brick. Refl. light. P - periclase, p - pore, MF - magnesium ferrite

Železovi ioni, ki med obratovanjem peči pri povišani temperaturi difundirajo iz kromita ali iz železnih plošč iz dilatacijskih fug v zrna magnezitnega sintra, se vgrajujejo v strukturo periklaza. Periklaz zato prehaja v magnezijev wüstit. Z večanjem vsebnosti železa se viša temperatura obstojnosti magnezijevega wüstita. Pri nižji temperaturi magnezijev wüstit ni obstojen^{2,3}, zato se iz njega izloča magnezijev ferit v tolikšni meri, da trdna raztopina magnezijevega wüstita doseže minimalno prosto energijo (**sl. 3**).

Obliko izločenega magnezijevega ferita določa kristalna struktura magnezijevega wüstita. Geometrično izločanje ene faze v drugi imenujemo Widmannstättenova struktura. Tako značilno izločanje je dobro vidno na **slikah 4 in 5**. Difuzija železovih ionov (**sl. 4**) je potekala v smeri od spodnjega roba posnetka proti zgornjemu. V spodnjem delu slike se je zaradi najvišje vsebnosti železa izločilo največ magnezijevega ferita v kristalih periklaza v obliki kapljic in ga zato H. Freund⁴ imenuje globularni magnezijev ferit. V zgornjem delu slike je razvidno, da se je magnezijev ferit izločal po kristalografskih smereh kristalov periklaza. H. Freund⁴ ga imenuje lamelarni magnezijev ferit. Magnezijev ferit pa tudi povezuje kristale periklaza, saj se je izločal še v medprostoru. Pri večji povečavi (**sl. 5**) se dobro vidijo smeri lamelnega izločanja magnezijevega ferita. V kristalih na levem in desnem robu slike imamo presek skozi kristal periklaza po ploskvah kocke, osrednji kristal pa je presekano po ploskvi oktaedra.

Na **sliki 6** je posnetek zrna periklaznega sintra, v katerega je difundiralo železo. Železovi ioni so se izločali okrog kristalov periklaza in v njem v obliki magnezijevega ferita.

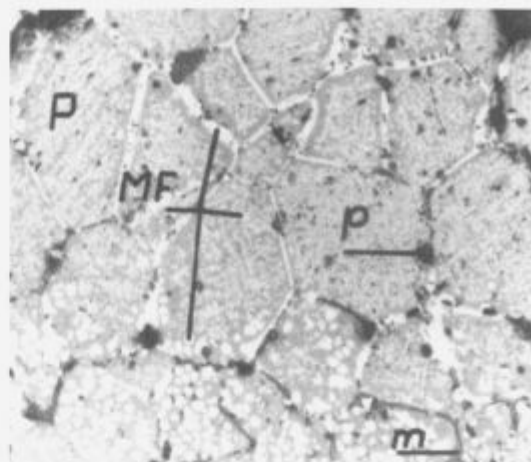


Slika 3: Fazni diagram MgO - Fe₂O₃ po A. G. Guyu². Pri 1600°C lahko magnezijev wüstit vsebuje do 60 mas.% Fe₂O₃, pri 1200°C pa še samo 10 mas.% Fe₂O₃.

Figure 3: Phase diagram MgO - Fe₂O₃ after A. G. Guy². Magnesium wüstite can contain up to 60 mass.% of Fe₂O₃ at the temperature 1600°C, however 10 mass.% of Fe₂O₃ at the temperature 1200°C

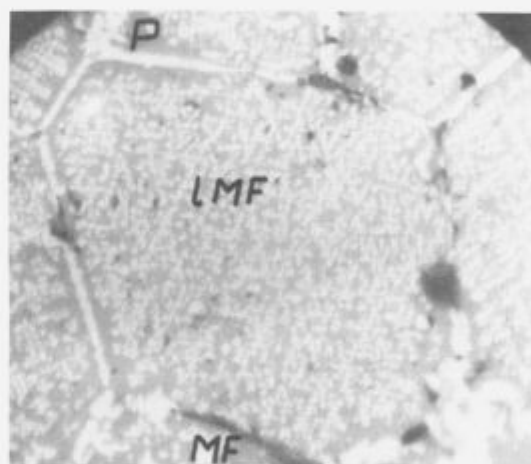
2.2 Difuzija železovih ionov v zrna magnezijevega kromita

V primeru, da je v okolici magnezijevega kromita izrazito povišana količina železovih ionov (n.pr. železna plošča v dilatacijski fugi), lahko reakcija (1) poteče v obratni smeri. Difuzija železovih ionov v zrna magnezijevega kromita je dobro vidna na slikah 7 in 8. Sredino zrn (na desni strani slike 7) predstavlja magnezijev kromit. Približno 40 μm širok zunanji rob zrn magnezijevega kromita ima višjo odsevno sposobnost zaradi železovih ionov, ki so zaradi koncentracijskega gradienta difundirali vanj. Glede na kemično sestavo lahko rečemo, da rob zrna sestavlja železov kromit. Globularni magnezijev ferit se je izločal tudi v okolnih periklaznih kristalih. Kemično sestavo zrn magnezijevega kromita, v katera so difundirali železovi ioni, smo določili tudi z EMA (sl. 8). Zunanji rob zrna vsebuje predvsem železo in malo kroma, jedro zrna pa predvsem krom in malo železa.



Slika 4: Kristali periklaza z globularnim in lamelnim magnezijevim feritom - MF ter magnezijevim feritom, ki se je izločal med zrna periklaza. Ods. sv.. P - periklaz, p - pore, m - monticellit, 1 cm = 60 μm

Figure 4: Periclase crystals with globular and lamellar magnesium ferrite - MF and magnesium ferrite exsolved between periclase grains. Refl.light. P - periclase, p - pore, m - monticellite



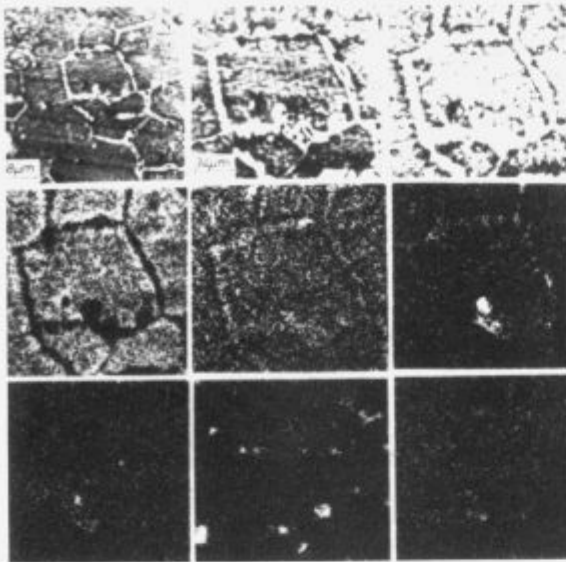
Slika 5: Kristal periklaza z lamelnim magnezijevim feritom - IMF. Ods. sv.. P - periklaz, MF - magnezijev ferit, 1 cm = 30 μm

Figure 5: Periclase crystal with lamellar magnesium ferrite - IMF. Refl. light. P - periclase, MF - magnesium ferrite

Preiskovani vzorec je bil vzet iz neposredne bližine dilatacijske fuge, od koder je difundirala med obratovanjem peči velika količina železovih ionov.

2.3 Kirkendallov efekt v kristalih periklaza

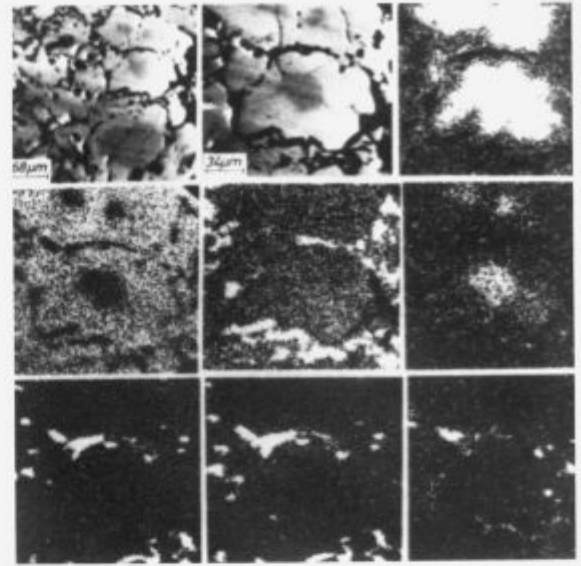
V primeru redukcijske atmosfere v peči se po mnenju H. Bartela in I. Müllerja⁵ Fe₂O₃ reducira v FeO in se nato izloča kot mešan oksid (Mg,Fe)O - magnezijev wüstit na mestu magnezijevega ferita. Ker ima magnezijev wüstit manjšo prostornino kot magnezijev ferit, postane periklaz porozen. Kasneje Fe²⁺ iz magnezijevega wüstita difundira v periklaz in



ES	ES	Fe
Mg	Cr	Ca
Si	K	Al

Slika 6: Kristal periklaza, v katerem se je izločal magnezijev ferit. Magnezijev ferit se je izločal tudi okrog kristalov periklaza. EMA

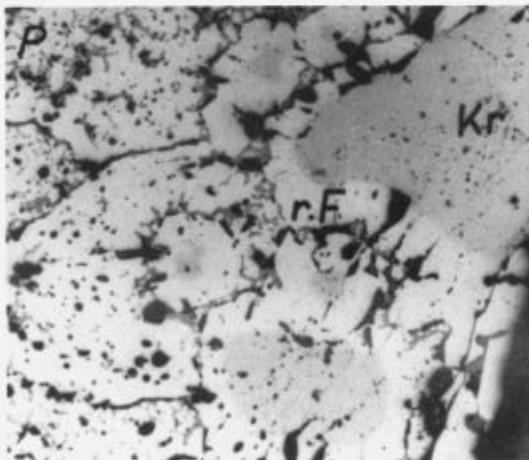
Figure 6: Periclase crystal with exsolved magnesium ferrite. Magnesium ferrite has been formed around the crystal also. EMA



ES	ES	Cr
Fe	Mg	Al
Si	Ca	K

Slika 8: Kristali magnezijevega kromita, v katere so difundirali železovi ioni. EMA

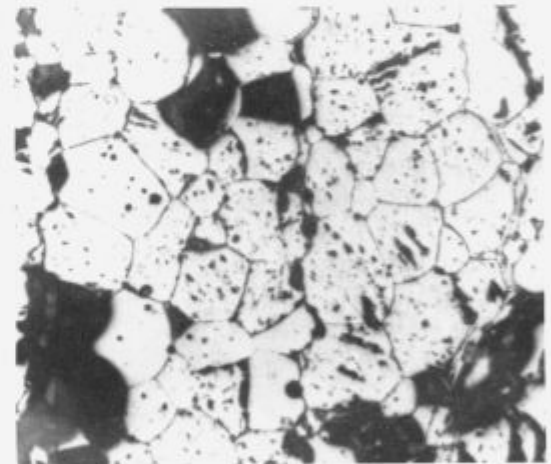
Figure 8: Magnesium chromite crystals with diffused iron inside. EMA



Slika 7: Difuzija železovih ionov - r.F. v kromitna zrna - Kr na desni strani slike. Ods. sv.. P - periklaz z globularnim magnezijevim feritom, 1 cm = 120 µm

Figure 7: Diffusion of iron - r.F into the chromite grains - Kr on the right side of picture. Refl. light. P - periclase with globular magnesium ferrite

povzroči še dodatno zmanjšanje prostornine. Zato nastajajo v kristalih periklaza pore, med kristali pa razpoke. Pojav imenujemo Kirkendallov efekt². Na sliki 9 so v kristalih periklaza dobro vidne okrogle pore z usmerjeno razporeditvijo. Okroglaste pore so tudi med kristali periklaza, zaradi česar se je zmanjšala jakost vezi med kristali in so nekateri izpadli.



Slika 9: Porozni kristali periklaza kot posledica Kirkendallovega efekta. Ods. sv.. P - periklaz, p - pore, 1 cm = 120 µm

Figure 9: Porous periclase crystals as the consequence of Kirkendall effect. Refl. light. P - periclase, p - pore

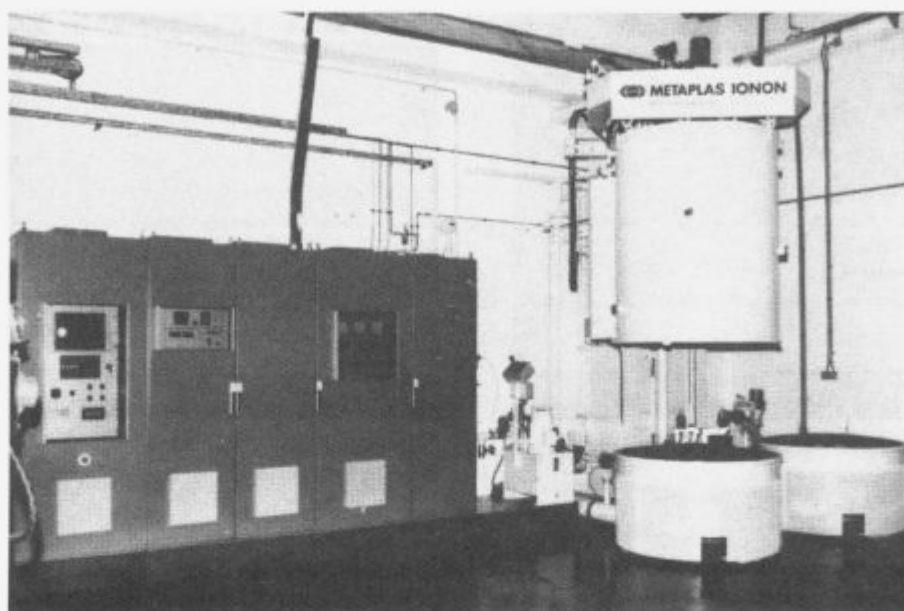
Ostali so prazni prostori v obliki kubičnih kristalov periklaza.

3. Sklep

Zaradi lokalnih sprememb sestave kromitno magnezitne opeke, kot so poroznost, razpored in vrsta mineralov, opeka ni več homogena in ne reagira na zunanje dejavnike kot homogena enota. Sledi neenakomerno širjenje in krčenje opeke, zaradi česar oblikovanec na koncu razpoka in zgubi mehansko trdnost.

4. Literatura

- ¹ B. Mirtič, *Magistrska naloga*. Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1986
- ² A. G. Guy, *Introduction to Materials Science*. McGraw-Hill, Inc., New York, 1972
- ³ L. H. Van Vlack, *Materials Science for Engineers*. Addison-Wesley Publishing Comp. Inc., Reading, 1980
- ⁴ H. Freund, *Handbuch der Mikroskopie in der Technik IV/3*. Umschau Verlag, Frankfurt am Main, 1974
- ⁵ H. Bartel, I. Müller, *Der Einfluss von Alkalioxid, Schwefel und Chlor auf den Verschleiss von Magnetschromsteinen in Zementdrehöfen*. 26. Internationales Feuerfest - Kolloquium Aachen, 1983, 204-225



Peč za nitriranje v pulzirajoči plazmi

Vrste nitridnih plasti in njihova zastopanost v praksi

spojinska plast γ' + difuzijska plast : 70%

spojinska plast ϵ + difuzijska plast : 20%

difuzijska plast : 3%

spojinska plast ϵ + žveplo + difuzijska plast: 5%

spojinska plast ϵ + kisik + difuzijska plast : 2%

Traceable Measurements for Magnetic Materials

McGuinness P. J.¹, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze-Kocaeli, Turkey

With an increasing move towards the introduction of quality management systems, in particular ISO 9000, a requirement that measurements be traceable to national physical standards will be the norm. Since there are no primary standards for the magnetic quantities it is necessary to provide traceability through electrical and mechanical quantities such as current, resistance, mass and length to link up with the base SI units. The physical standards for the base SI units are usually maintained by the national standards laboratories of individual countries with international intercomparisons to ensure a world-wide uniformity. Traceability is then ensured through a system of accredited laboratories. In this paper it will be explained how appropriate magnetic field sensors can be used to provide accurate, traceable measurements in different situations and how these sensors can be combined in systems for the measurement of hard magnetic and soft magnetic materials. Problems encountered in the intercomparison of measurements on magnetic materials will be discussed and suggestions for how to obtain better agreement put forward.

Introduction to traceability

Any manufacturing process, any form of technology, requires that measurements be undertaken. In every instance the overall quality of a product is determined by its design, the suitability of its component parts, and the way in which they are put together. In all of these areas, measurements play a fundamental role.

Whenever a measurement is carried out, whatever that measurement might be, it is vital that the result of the measurement contains two pieces of information; the numerical value of the result, and the uncertainty inherent in this result. Depending on the type of measurement, knowing the value of the uncertainty may be a straightforward or complex procedure, but without a knowledge of the uncertainty, the result of the measurement is much reduced in its usefulness. In order to make this determination of uncertainty a more straightforward procedure, laboratories, factories, organisations, countries, indeed the world as a whole, attempt to introduce a system of traceability.

In a system of traceability, a hierarchy of standards, measurements and measurement devices are established. At the top of this hierarchy is a single material standard, the 1 kilogram for example, kept at the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) in Paris, or a measurement standard such as the quantum Hall effect¹ (QHE) which has been found to be invariant under certain conditions and gives exactly the same value of resistance, defined as $R_{K-90} = 25\,812.807\ \Omega$ no matter where in

the world this measurement is carried out. These kinds of standards are usually referred to as primary standards and their values are defined exactly. In other words there is no uncertainty in the mass and a defined uncertainty in the resistance. Obviously only a single laboratory can process the international prototype kilogram, and from a practical and financial point of view, only a very few laboratories in the world can consider running the 12+ Tesla superconducting magnet, supply the large quantities of liquid helium and have the expertise necessary for maintaining a QHE device, and so for this reason it is necessary for a wider number of laboratories to hold what are described as secondary standards.

Secondary standards are usually material or device standards. In the case of mass, each national laboratory around the world holds one or two of the 75 national prototype standards. At intervals of about 10 years the BIPM redetermines the masses of the national prototypes by comparison with the international prototype in order to detect any changes which may have occurred. After carrying out the measurement a new value for the national prototype is given along with an uncertainty, typically in the order of 1 part in 10^9 as a result of the comparison measurement. Turkey's kilogram, No. 54, was determined in May of 1993 to have the value 1.000 000 203 kg with an uncertainty of 0.000 000 002 3 (i.e. 2.3 parts in 10^9)². The national lab, then compares its kilogram with that of other labs in its national hierarchy using a comparator balance, which results in 10 - 100 standard kilograms, each one assigned with a mass of almost exactly 1 kg and an uncertainty of a few parts in 10^6 . And so the process continues with each level of the hierarchy having successively greater uncertainty, but an equal 'certainty' that the 'true' value lies within this uncertainty.

¹ Dr. sc. P. J. McGUINNESS
Ulusal Metroloji Enstitüsü
Tübitak, Marmara Research Centre,
PO Box 21, 41470, Gebze-Kocaeli, Turkey

In short, traceability ensures that measurements can be carried out to a known level of accuracy.

In all cases, what research and industrial laboratories must decide is what level of uncertainty they require, what kind of equipment they need to realise this degree of accuracy and which level of the hierarchy they need to go to, to have their equipment or standards checked regularly in order that they may be confident that the apparatus is giving data with the accuracy they require. After they have completed this process, they must assess their own level of 'experimental uncertainty' which must be combined with that inherent in the equipment they are using. In other words:

total uncertainty is a combination of calibration uncertainty and experimental uncertainty.

Traceable measurements for magnetic flux and magnetic fields

Any measurement of magnetic materials usually involves looking at the materials performance in varying field conditions. There are of course exceptions to this, for example simple "pull off" tests on magnetised permanent magnets, but these could not really be described as true magnetic measurements. In order to measure the changes in magnetic field and magnetic flux which take place during the measurement two devices are commonly used; the Hall effect Gaussmeter and the fluxmeter.

A practical Hall effect Gaussmeter consists of a probe comprising a thin slice of indium arsenide mounted on a substrate with the appropriate current and voltage connections. The complete instrument usually includes stabilised control current, voltage detection circuitry and a digital readout enabling direct monitoring of the magnetic field strength.

The simplest sensor for measurement of magnetic flux density or magnetic field strength is a search coil used together with an electronic integrator. A typical integrator consists of a high open loop gain (10^7) or more operational amplifier with capacitive feedback and resistive input.

One method of calibrating either of these two devices is to produce an accurately known magnetic field so that the value determined by the instrument can be compared with the known value for the field. How can we produce accurately known magnetic fields?

Traceability for magnetic fields

When an accurate and traceable magnetic field measurement is required for the purpose of calibrating a Hall effect Gaussmeter or a fluxmeter, a nuclear magnetic resonance magnetometer is required. An NMR magnetometer consists of a small sensor comprising a material with suitable nuclei such as H_2O (water) doped with $NiSO_4$ or D_2O doped with $GdCl_3$. A simple modulation coil is used in conjunction with an RF source and detection system to determine the frequency of precession of nuclei when placed in a uniform magnetic field. The mag-

netic field strength H , or the magnetic flux density B , can then be found from the equation:

$$H = B/\mu_0 = 2\pi f/\gamma_p\mu_0$$

where μ_0 is the magnetic constant, f is the resonant frequency and γ_p is the gyromagnetic ratio of the proton.

Using modern techniques with caesium clocks it is possible to determine frequency with an uncertainty of better than 1 part in 10^{13} . However the gyromagnetic ratio of the proton³, although an agreed constant, is only determined to a few parts in 10^7 . For this reason it is only possible to determine a uniform magnetic field with this level of uncertainty. In practise, this presents no problem since it is very difficult to achieve fields with this level of uniformity with conventional field sources such as electromagnets anyway, and the Gaussmeters and fluxmeters which are calibrated in these fields, only have accuracies of a few parts in 10^4 at best.

Hall effect Gaussmeter Calibration

In order to calibrate a Hall effect Gaussmeter or a fluxmeter it is then necessary to place the NMR probe into a steady magnetic field, produced for example by an electromagnet, determine the value of the field, replace the NMR probe with the Hall effect probe or search coil and compare the two values obtained. By undertaking this process over a range of fields the devices can be calibrated with direct traceability to frequency with an uncertainty in the region of 10^6 or 10^7 . Obviously, because of the inherent lack of accuracy of the Hall effect Gaussmeter or fluxmeter it is not then possible to make measurements of field with these high levels of accuracy, rather, providing the device has fallen within the limits of manufacturers stated accuracy, say, 0.1%, then the device can be used with confidence taking into account this 0.1% level of uncertainty. The time before the next calibration may well be specified by the manufacturer, in which case the device should be re-calibrated on or before this date. Upon successful calibration on the second occasion increased confidence of the device's uncertainty is obtained, since we can begin to be sure that no significant drift or variation is taking place. Subsequent calibrations begin to build up a "history" of the device, increase the level of confidence in the device's uncertainty and may even lead to lower levels of uncertainty being able to be attributed to the device.

Search coil and Fluxmeter Calibration

One commonly used alternative method is available for fluxmeters. Very stable search coils can be produced by winding bare copper wire on carefully machined fused silica formers. The dimensions of the former can be determined using an optical micrometer system, allowing the effective area turns to be calculated with a precision of 1 in 10^4 . Traceability of the area turns product is through a direct route to the SI standard of length. The fluxmeter introduces a

further uncertainty of between 0.1 and 0.2% as a result of its calibration. The normal method involves discharging a calibrated capacitor, charged to a known voltage with traceability to the quantum electrical standards of voltage (Josephson junction⁴) and resistance (QHE), or alternatively by using a volts/second source with traceability to voltage and frequency.

Magnetic material testing system - the permeameter

A good example of the way that field and flux sensing systems can be combined into a system for measuring magnetic materials is the permeameter. The characteristic DC hysteresis loop of the material is obtained by placing the material within a magnetic circuit, fully magnetising and demagnetising the sample while at the same time measuring the field and flux changes within the system. Straight bars or rods may be tested by completing the magnetic circuit with a yoke arrangement. The magnetic flux density, B , is measured by means of a search coil which completely surrounds the specimen under test and is connected to a flux integrator. The magnetic field strength, H , is measured either by another set of search coils or by a Hall effect probe. The magnetic field is generated either by an electromagnet for hard magnetic materials⁵ such as AlNiCo, Ferrite, SmCo or NdFeB or by a small magnetising coil placed around the sample in the case of soft magnetic materials⁶. A diagram of a permeameter set up is shown in Fig. 1.

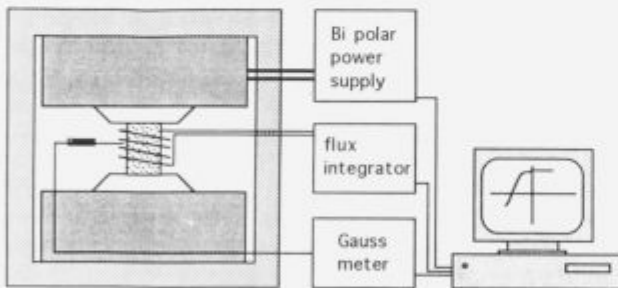


Figure 1: Permeameter

In modern instruments control of the magnetising and demagnetising, and logging of data is via a PC; older instruments may make use of manual control of the field with the hysteresis loop being recorder on an XY plotter. There are a number of variations to the above layout: the use of two search coils, one to measure the sample flux and the other to measure the applied field is quite common. Coils embedded into the electromagnet pole piece so as to avoid having to surround different sized samples are also often seen. The more sophisticated machines are capable of controlling the temperature of the sample thereby enabling measurements to be carried out at elevated temperatures.

Uncertainties during the measurement procedure

Even if the fluxmeters and Hall effect Gaussmeters have correctly been calibrated and the uncertainties for these devices well quantified there are still possibilities for significant uncertainties to creep into the measurement. One of the most significant is that of the sample dimensions. In a system where the search coil is wound on a former and has a fixed area into which the sample is placed it is necessary to calculate the area of the sample perpendicular to the coil. This is usually done by measuring the diameter of a cylindrical sample or the length and breadth of a rectangular sample. As an example, let us take a typical fixed coil of 26 mm, this has an area of 530.9 mm², the cylindrical sample to be measured has a diameter of 15 mm, and so an area of 176.7 mm². The coil area is therefore 3.00 times larger than the magnet, and any uncertainty in the measurement of the area of the magnet will be 3.00 times larger in terms of flux measurement. If the diameter of the magnet is measured with conventional vernier callipers, which can measure to 10.05 mm, we have an uncertainty in the area of the magnet of 1.33%, when this is multiplied by 3.00 we come to 4%. Note that this assumes that the measurement was made correctly, the sample was truly cylindrical and that the callipers were themselves accurate, with the correct traceability to length standards. Even in the best case where we make a measurement of the diameter to 10.01 mm, there is still an uncertainty in the flux measurement of 0.8%. There is always the possibility of winding the search coil directly onto the magnet thereby reducing the increased uncertainty resulting from the air gap, but this is a very difficult and time consuming process not suitable for a laboratory making many measurements.

In the case of determining the field produced by the electromagnet during test, it is obvious that it is impossible to place the Hall probe in exactly the same place as the sample, it can only be positioned very close to it. In cases where high fields are used, it may be necessary to correct for the radial variation of the magnetic field strength by making two or more measurements of H at measured distances from the test specimen and extrapolating back to the value at the surface of the material. This process introduces a further uncertainty into the field measurement which must be combined with that obtained from the uncertainty of the device derived from its traceability chain.

Intercomparison of measurements

A good test of whether a laboratory is making accurate measurements within its specified uncertainty is by a process of intercomparison. During an inter-laboratory comparison of measurements on a magnetic material, all the groups taking part attempt to make the most accurate measurements they can using their measurement apparatus, each laboratory reports the value it determines for each of the parameters e.g. B_c , H_c etc. as well as their best estimate

of the uncertainty for their measurement. The value for the total uncertainty comes from a knowledge of the uncertainty of the measuring system's individual components (hopefully from traceable measurements) together with experimental uncertainty coming from, for example; laboratory temperature variations, curve fitting of data points etc. What is important is not so much that each group gets the same result for the measurements on the same sample, rather that all the uncertainties show significant overlap indicating that the 'true' value lies within the range of possible values defined by the uncertainties of the measurements.

An intercomparison of measurements on NdFeB specimens carried out by 24 laboratories⁷ showed how different groups measuring the same samples can come up with widely varying results and estimates of uncertainties which fail collectively to overlap sufficiently to give confidence in a 'true' value. It is important to remember that none of the individual points should be thought of as representing a 'true' value. An idea of the 'true' value must come about by looking at all the data points, looking at the levels of uncertainty and drawing conclusions based on this knowledge. In the case of both the B_r measurement, **Fig. 2**, and the intrinsic coercivity (H_{ci}), **Fig. 3**, it is obvious that not only are there wide variations in the measured values of these quantities but also that most laboratories must be underestimating their measurement uncertainty. Whether this is as a result of not having correct data on their traceability or through not fully understanding the extent of their experimental uncertainty, is not clear. However, some features do show some consistency; those laboratories using embedded pole coils, exhibit a much less consistent value for B_r , than that obtained by looking at the results of measurements made with surrounding coils. In addition, using search coils and fluxmeters appears to offer no advantage over a Hall effect probe in terms of the spread of the results, both methods show similar variations. The one laboratory using potential coils inside the pole piece, for the purposes of field measurement, does show a very large difference in the measured value from that observed by the others and although it ought to be remembered that this is only the report of a single laboratory, use of this method must be viewed with a degree of caution.

Conclusions

There is an overwhelming argument in favour of only using equipment and standards which can be guaranteed by traceable measurements. In spite of the costs involved in maintaining an appropriate level of traceability, no serious research or industrial laboratory can hope to offer its customers the level of reliability in its data which they require unless the laboratory can be sure of the inherent uncertainty in

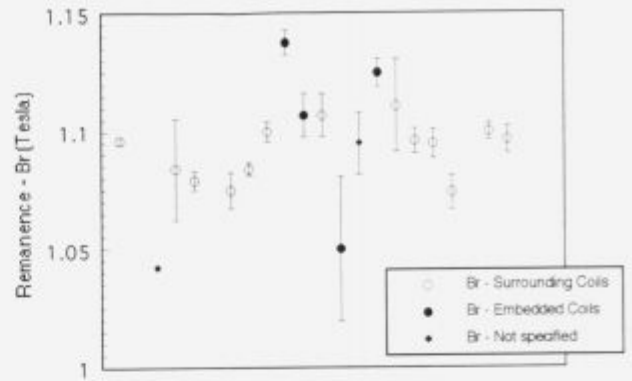


Figure 2: Measurements of sample remanence (B_r)

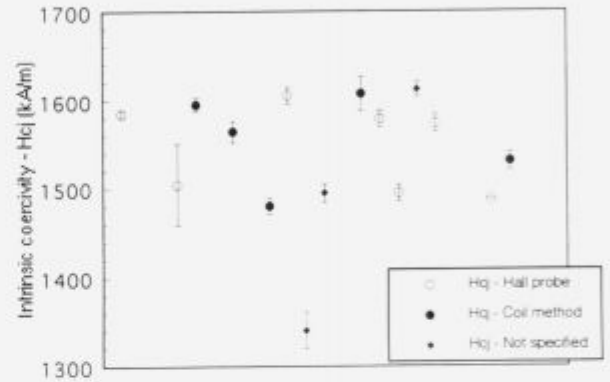


Figure 3: Measurements of sample intrinsic coercivity (H_{ci})

each of its measuring devices and is able to assess quantitatively the added uncertainty introduced as a result of combining these devices into systems which are used for measurements on real materials. In general, people in laboratories tend to underestimate the overall level of uncertainty because they fail to take into account all the possibilities for uncertainty being introduced into the measurement. A larger uncertainty is not an indication that a laboratory obtains less accurate results but is more likely an indication that they better understand the processes involved in making measurements and as a result provide more useful data than a laboratory which wrongly claims a very low uncertainty for its measurements.

References

- 1 K. von Klitzing, G. Dorada and M. Pepper., *Phys. Rev. Lett.*, 45, 1980, 494
- 2 Certificate No. 30 of the BIPM 19 May 1993
- 3 B. P. Kibble and J. G. Hunt, *Metrologia*, 15, 1979, 5
- 4 B. D. Josephson., *Phys. Lett.*, 1, 251
- 5 IEC publication 404-5 (1972)
- 6 IEC publication 404-4 (1986)
- 7 Intercomparison of measurements on permanent magnets., J. Sievert, H. Ahlers, J. Lüdke, L. Pareti, M. Solzi., EUR 15036 EN

Karakterizacija Zn-Ni-Ti-O keramike

Characterization of Zn-Ni-Ti-O Ceramics

Lisjak D¹, I. Zajc, M. Drogenik, D. Kolar, IJS Ljubljana

V sistemu Zn-Ni-Ti-O smo raziskovali vpliv fazne sestave na temperaturno odvisnost električne upornosti keramike. Medtem ko faze v tem sistemu (ZnO_{ss} , NiO_{ss} , $(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$) izkazujejo NTCR karakteristiko, pa imajo nekatere njihove zmesi PTCR efekt v temperaturnem območju do 500°C. Pripravljena je bila serija sestav v faznem sistemu $ZnO_{ss}-NiO_{ss}-(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$, katerim smo izmerili električne lastnosti in analizirali mikrostrukturo. Ugotovili smo, da fazna sestava in razmere pri pripravi bistveno vplivajo na električne karakteristike keramike v sistemu $ZnO_{ss}-NiO_{ss}-(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$, kot so na primer temperaturna odvisnost električne upornosti, specifična upornost pri sobni temperaturi, PTCR anomalija in temperatura pri maksimalni upornosti.

Ključne besede: ZnO, NiO, TiO_2 , PTCR efekt, električne lastnosti

The influence of phase composition of ceramics in Zn-Ni-Ti-O system on the temperature dependance of electroresistivity was studied. While the constituent phases ZnO_{ss} , NiO_{ss} , $(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$ showed NTCR characterstic, some of their mixtures exhibited PTCR effect. A seria of samples was prepared in the phase system $ZnO_{ss}-NiO_{ss}-(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$. Electrical properties of samples were measured and their microstructures were analysed. The influence of the phase composition and the preparation of samples on the electrical properties (temperature dependence of resistivity, the resistivity at room temperature, the PTCR anomaly and the temperature of maximum resistivity) was investigated.

Keywords: ZnO, NiO, TiO_2 , PTCR effect, electrical properties

1. Uvod

PTCR termistor je ime za polprevodno keramiko s pozitivnim temperaturnim koeficientom električne upornosti (PTCR). Na osnovi dopiranega $BaTiO_3$ so razvili PTCR termistorje v zgodnjih 50-ih letih v Philipsovih laboratorijih na Nizozemskem¹. Polprevodni $BaTiO_3$ keramiki se električna upornost pri segrevanju v bližini Curijeve temperature T_c naenkrat poveča za več redov velikosti. Po Heywangu-Jonkerjevem modelu^{2,3} je vzrok za PTCR efekt tvorba potencialne bariere in nastanek akceptorskih površinskih stanj na mejah zrn zaradi adsorpcije kisika.

PTCR keramika na osnovi $BaTiO_3$ se uporablja samostojno ali v elektronskih sklopih v elektrotehnik in elektroniki. Poznani so tudi PTCR materiali, ki delujejo na drugačen način. Zelo uporabni so PTCR materiali sestavljeni iz kristaliničnih polimerov, v katerih je fino prazdeljen prevodni material. Prednosti teh materialov so tudi majhna mehanska občutljivost, majhna občutljivost na termične šoke in zanemarljiv vpliv napetosti na upornost. Prevodnost sestavljenih

materialov-kompozitov poskušajo razložiti s perkolacijskimi modeli⁴. Pri neki koncentraciji, t.i. perkolacijski koncentraciji, se prevodnost vzorca naenkrat zelo poveča zaradi stika med prevodnimi delci in nastanka prevodnega skeleta. Tudi pri sestavljenih materialih se pri neki temperaturi lahko pojavi PTCR efekt⁵. Mehanizem tega efekta pri kompozitih⁶ je drugačen kot pri $BaTiO_3$ keramiki. Pri sobni temperaturi tvorijo prevodni delci, dispergirani v neprevodni matrici, prevodno mrežo. Prevodnost kompozita je približno enaka prevodnosti nizkoohmske faze. Pri neki temperaturi pride do volumske ekspanzije polimerne matrice, kar pretrga stik med prevodnimi delci. Poveča se upornost - PTCR efekt.

Namen tega dela je bil preiskati del ternarnega sistema Zn-Ni-Ti-O, ki je zanimiv za pripravo novih materialov s PTCR efektom⁷. Pri delu smo omejili raziskave na podsistem $ZnO_{ss}-NiO_{ss}-(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$ ter preiskali nekatere sestave, ki so kazale izrazit PTCR efekt.

2. Eksperimentalno delo

Trdni raztopini ZnO_{ss} s sestavo $(Zn_{0.97}Ni_{0.03})O$ in NiO_{ss} s sestavo $(Ni_{0.6}Zn_{0.4})O$ ter spinel s sestavo $(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$ smo pripravili iz ZnO (Pharma A),

¹Darja LISJAK, dipl. inž.
Inštitut Jožef Stefan
Ljubljana, Jamova 39

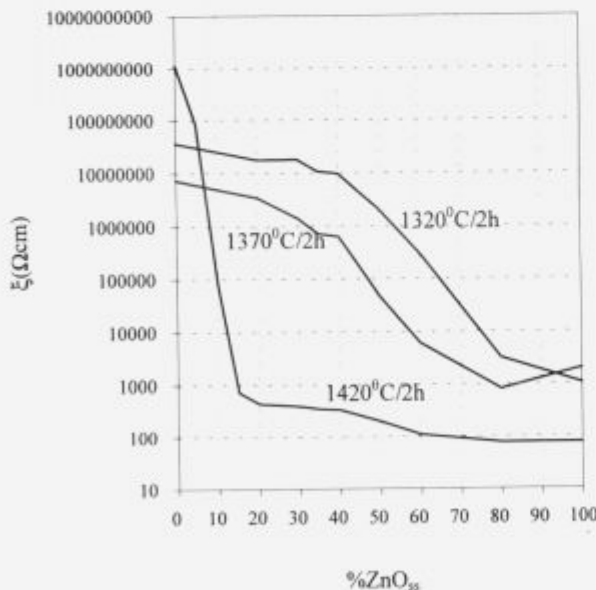
NiO (Inco) in TiO₂ (Bayer). Izhodne okside smo mešali v etanolu (95%) 2 uri. Po sušenju na približno 80°C smo jih žgali na zraku pri 1050°C (ZnO_{ss}) in 1300°C (NiO_{ss}, spinel) 2 uri, trikrat. Po vsakem žganju smo jih mleli v ahatnem mlinu 1 uro.

Vzorci z različnimi sestavami smo pripravili z mešanjem kalcinativ ZnO_{ss}, NiO_{ss} ter spinela in TiO₂ v etanolu 30 minut. Tabletke smo stisnili s tlakom 70MPa in sintrali pri temperaturah 1320°C in 1370°C 2 uri ter 2, 8 in 24 ur na 1420°C s hitrostjo segrevanja in ohlajanja 10°C/min. Za električni kontakt smo uporabili In-Ga zlitino, ki smo jo nanесли z vtiranjem.

Enosmerno upornost vzorcev do temperature 500°C smo merili z računalniško kontroliranim sistemom, z digitalnim voltmetrom Hewlet Packard 3456 A. Meritve impedance v frekvenčnem območju 5Hz-13MHz smo opravili na impedančnem analizatorju Hewlet Packard 4192 A LF. Mikrostrukture pa smo posneli z vrstičnim elektronskim mikroskopom Jeol.

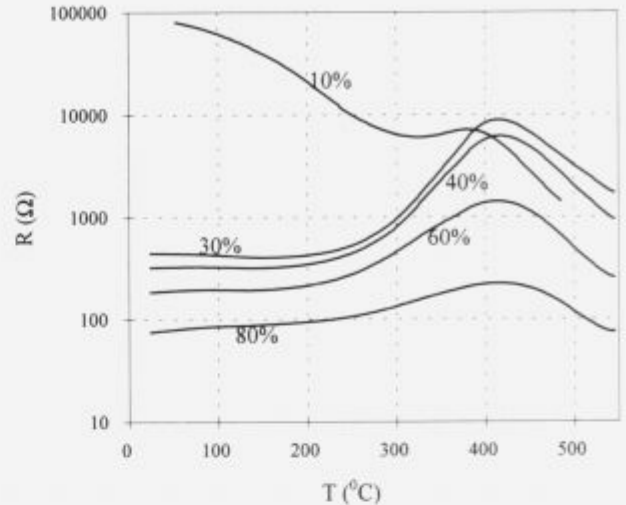
3. Rezultati in diskusija

Na **sliki 1** je prikazana odvisnost specifične upornosti pri sobni temperaturi od različne sestave in temperature sintranja v dvofaznem sistemu ZnO_{ss}-NiO_{ss}. Sprememba upornosti vzorcev je v skladu z modelom perkolacije^{4,8,9}. Pri visokih vsebnostih visokoohmske faze imajo vzorci visoko upornost. Z večanjem vsebnosti polprevodne faze ZnO_{ss} in nastankom polprevodnega skeleta znotraj kompozita se upornost bistveno zniža. Oblika krivulj na **sliki 1** v

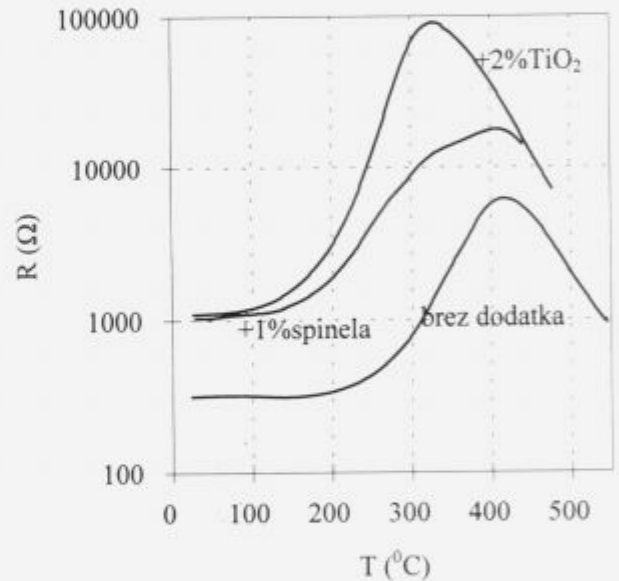


Slika 1: Vpliv sestave in temperature sintranja na specifično upornost pri sobni temperaturi v dvofaznem sistemu ZnO_{ss}-NiO_{ss}

Figure 1: The influence of composition and sintering temperature on room temperature resistivity in twophase system ZnO_{ss}-NiO_{ss}



Slika 2: PTZR efekt v dvofaznem sistemu ZnO_{ss}-NiO_{ss}
Figure 2: The PTZR effect in the twophase system ZnO_{ss}-NiO_{ss}



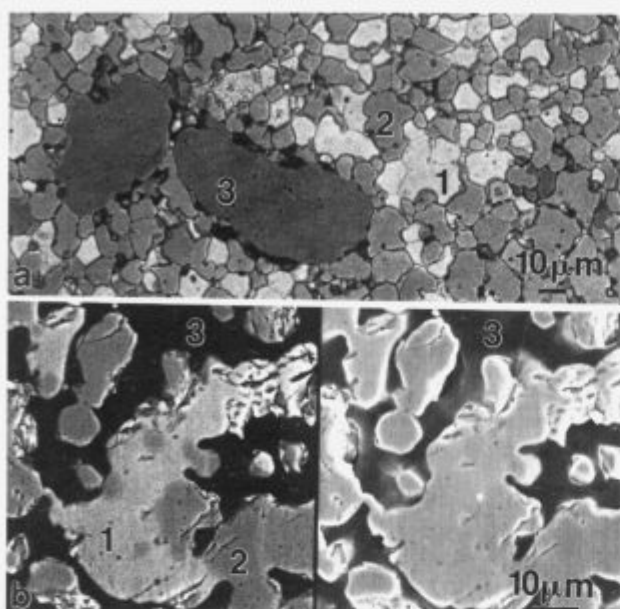
Slika 3: Vpliv dodatkov spinela in TiO₂ na PTZR anomalijo vzorca s 40% ZnO_{ss}

Figure 3: The influence of additives spinel and TiO₂ on PTZR effect on the sample which contained 40% of ZnO_{ss}

glavnem ustreza tej razlagi. Pri vzorcih, sintranih na 1420°C, je poudarjen nizkoohmski del.

Pri merjenju upornosti v odvisnosti od temperature smo v sistemu ZnO_{ss}-NiO_{ss} identificirali PTZR efekt pri sestavah z 10-80% ZnO_{ss}, sintranih na 1420°C 2 uri, kar je prikazano na **sliki 2**. Največji PTZR efekt sta imeli sestavi s 30 in 40% ZnO_{ss}. Maksimalna upornost je bila 20-krat večja od upornosti pri sobni temperaturi. Z malim dodatkom tretje faze - spinela se PTZR efekt vzorca nekoliko poveča, še bolj pa se poveča z dodatkom TiO₂ (**slika 3, 4**).

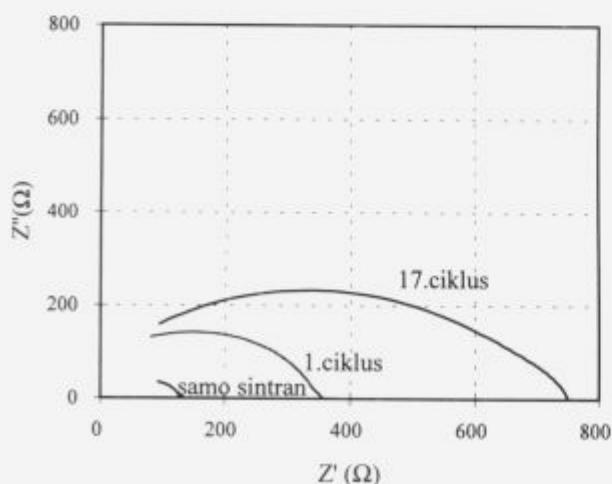
Večkratno ponavljanje meritev upornosti v odvisnosti od temperature je pokazalo, da se PTZR



Slika 4: SEM posnetek vzorcev, sintranih na 1420°C 2 uri z dodatkom: a) 1% spinela (1-ZnO_{ss}, 2-NiO_{ss}, 3-spinel), b) 2% TiO₂ (1-ZnO_{ss}, 2-NiO_{ss}, 3-s Ti bogata faza). Levo je posnetek odbitih elektronov, desno pa posnetek sekundarnih elektronov. PTCR efekt teh vzorcev je prikazan na **sliki 3**

Figure 4: The SEM micrograph of samples sintered at 1420°C for 2h with additives: a) 1% of spinel (1-ZnO_{ss}, 2-NiO_{ss}, 3-spinel), b) 2% of TiO₂ (1-ZnO_{ss}, 2-NiO_{ss}, 3-Ti rich phase). On the left is the micrograph of backscattered electrons and on the right is the micrograph of the secondary electrons. The PTCR effect of the samples is shown in **figure 3**

anomalija manjša, večja pa se upornost pri sobni temperaturi. Meritve impedance v odvisnosti od frekvence kažejo spremembo upornosti mej vzorcev, ki so bili ciklirani (**slika 5**). Temperaturna odvisnost vzorcev se ustali po večkratnem cikliranju. Enaka opažanja so bila objavljena v zvezi s kom-



Slika 5: Cole&Cole diagram večkrat cikliranega vzorca
Figure 5: The Cole&Cole diagram of the cycled sample

pozitom BaPbO₃/polietilen, ki ima tudi PTCR efekt¹⁰.

Sam mehanizem pojava PTCR v teh vzorcih ni pojasnjen. Vendar se na osnovi rezultatov raziskav termičnega raztezka sestavnih faz v kompozitu, ki niso omenjene v tem delu, nakazuje možnost, da je tudi pri teh vzorcih PTCR efekt posledica perkolacije^{6,8-11}.

4. Sklep

Pripravili smo PTCR keramiko v sistemu Zn-Ni-Ti-O. Ugotovili smo, da na električne lastnosti ter PTCR efekt vplivata v glavnem sestava in način priprave keramike. Največji PTCR efekt smo izmerili vzorcu s 40%ZnO_{ss} in z 2% dodatkom TiO₂, sintranemu 2 uri na 1420°C. Opazili smo tudi pojav staranja vzorcev. Le-tem se namreč pri ponavljanju temperaturnih meritev upornosti do 500°C spreminjata upornost in velikost PTCR anomalije.

5. Literatura

- ¹ J. Daniels, K. H. Härdtl, R. Wernicke, The PTC Effect of Barium Titanate, *Philips Technical Review*, 38, 1978/79, 3, 73-83
- ² W. Heywang, Bariumtitanat als Sperrschichtableiter, *Solid-State Electronics*, 3, 1961, 51-58
- ³ G. H. Jonker, Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate, *Solid-State Electronics*, 7, 1964, 895-903
- ⁴ F. Lux, Review Models Proposed to Explain the Electrical Conductivity of Mixtures Made of Conducting and Insulating Materials, *Journal of Materials Science*, 28, 1993, 285-301
- ⁵ J. Meyer, Glass Transition Temperature as a Guide to Selection of Polymers Suitable for PTC Materials, *Polymer Engineering and Science*, 13, 1973, 6, 462-468
- ⁶ D. Wei-Fang, T. Xu, D. Hai-Qing, Positive Temperature Coefficient in Hot-Pressed Cristobalite Silicon Carbide Composites, *Journal of Materials Science*, 29, 1994, 1097-1100
- ⁷ A. Navrotsky, A. Muan, Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of Solid Solutions in the Systems ZnO-CoO-TiO₂ and ZnO-NiO-TiO₂, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 32, 1970, 11, 3471-3484
- ⁸ R. Mukhopadhyay, S. K. De, S. Basu, Effect of Metal Concentration on Electrical Conductivity and Some Mechanical Properties of Poly(methyl Metacrylate)-Copper Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 1976, 2575-2580
- ⁹ L. Nicodemo, L. Nicolais, G. Romeo, E. Scafora, Temperature Effect on the Electrical Resistivity of Metal/Polymer Composites, *Polymer Engineering and Science*, 18, 1976, 4, 293-299
- ¹⁰ K. H. Yoon, Y. W. Nam, Positive Temperature Coefficient of Resistance Effects in BaPbO₃/Polyethylene Composites, *Journal of Materials Science*, 27, 1992, 4051-4055
- ¹¹ T. R. Shrout, D. Maffatt, W. Huebner, Composite PTCR Thermistors Utilizing Conducting Borides, Silicides and Carbide Powders, *Journal of Materials Science*, 26, 1991, 145-154



INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE
IN TEHNOLOGIJE p.o.

INSTITUTE OF METALS
AND TECHNOLOGIES p.o.

61000 LJUBLJANA, LEPI POT 11, POB 431,
SLOVENIJA

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

VACUUM HEAT TREATMENT LABORATORY

Vacuum Heat Treatment

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

ADVANTAGES

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

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

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

TYPICAL APPLICATIONS

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

QUALITY ASSURANCE

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

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

Vpliv reaktivnosti Fe_2O_3 na diskontinuirno rast zrn v MnZn feritih

Influence of Iron Oxide Reactivity on Discontinuous Grain Growth in MnZn Ferrites

Urek S¹, TF Maribor

Miha Drofenik, Inštitut Jožef Stefan, Ljubljana

V delu smo preučevali vpliv in reaktivnost Fe_2O_3 na razvoj mikrostrukture MnZn feritov. Rezultati so pokazali, da Fe_2O_3 , ki je kemijsko reaktiven pri nižjih temperaturah, uspešno zavre razvoj intragranularne poroznosti in pretirane rasti zrn.

Ključne besede: nizkotemperaturno reaktiven Fe_2O_3 , odpornost proti diskontinuirni rasti zrn, feriti MnZn

Discontinuous grain growth during sintering of MnZn ferrites can be effectively suppressed when "low temperature reactivity" iron oxide, which exhibits "selfsintering", is used for the ferrite synthesis. The selfsintering of iron oxide during the sintering of MnZn ferrite compacts prepared from prereacted mixtures shifts the chemical reaction of MnZn ferrite formation to higher temperatures where the final microstructure is developed.

Key words: low temperature reactivity Fe_2O_3 , suppressed discontinuous grain growth, MnZn ferrite

1. Uvod

Najpomembnejša stopnja priprave MnZn feritov je proces sintranja, med katerim se razvije mikrostruktura keramike, ki v veliki meri določa končne magnetne lastnosti feritov MnZn. Pogost in neželen proces, ki spremlja razvoj mikrostrukture, je pretirana rast zrn. Velika zrna z intragranularno poroznostjo, ki nastanejo med tem procesom, poslabšajo magnetne lastnosti keramike.

Razvoj mikrostrukture feritov MnZn je odvisen od več parametrov, med katerimi sta reaktivnost oksidov in morfologija feritnih prahov zelo pomembna^{1,2}.

Po klasičnem postopku priprave feritov MnZn se zmes oksidov kalcinira pri temperaturi okrog 900°C. Pri tej temperaturi ostane del Fe_2O_3 nezreagirano, odvisno od atmosfere in reaktivnosti oksidov. Prisotnost Fe_2O_3 in drugih reakcijskih produktov zavira rast zrn ferita MnZn med sintranjem ter s tem nastanek pretirano velikih zrn z intragranularno poroznostjo.

Feritni prah, ki je pred sintranjem kalciniran pri nižji temperaturi, vsebuje več Fe_2O_3 in je manj izpostavljen pretirani rasti zrn kot feritni prah, kalcini-

ran pri višji temperaturi^{1,3}. Posebno pri sintranih vzorcih, ki so bili pripravljene iz nekalciniranih prahov, pretirane rasti zrn ne opazimo.

Če uporabimo Fe_2O_3 , ki je reaktiven že pri sorazmerno nizkih temperaturah in je nagnjen k avtosintranju, se nastanek ferita premakne proti višjim temperaturam⁴. Specifična površina Fe_2O_3 v začetni mešanici se pri temperaturi < 800°C močno zmanjša, kar pri višjih temperaturah > 800°C ovira kemijsko reakcijo v trdnem stanju med izhodnimi oksidi. Tako pripravljen feritni prah je odporen proti diskontinuirni rasti zrn, četudi je bil predhodno kalciniran pri relativno visoki temperaturi. Poleg tega so prahovi stisljivi, kar zagotavlja izdelavo homogenega in gostega feritnega stisnjencea.

2. Eksperimentalno delo

Ferit s sestavo $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ je bil pripravljen po keramičnem postopku iz Mn_3O_4 , ZnO in Fe_2O_3 . Železov oksid, ki smo ga uporabili pri delu je proizvajalec pripravil z razkrojem železovega oksida pri temperaturi 500°C (Iron-NKK Co., Ltd. Fukuyama Works). Splošno je znano, da je maksimalna reaktivnost oksidov odvisna od temperature razkroja matične soli.

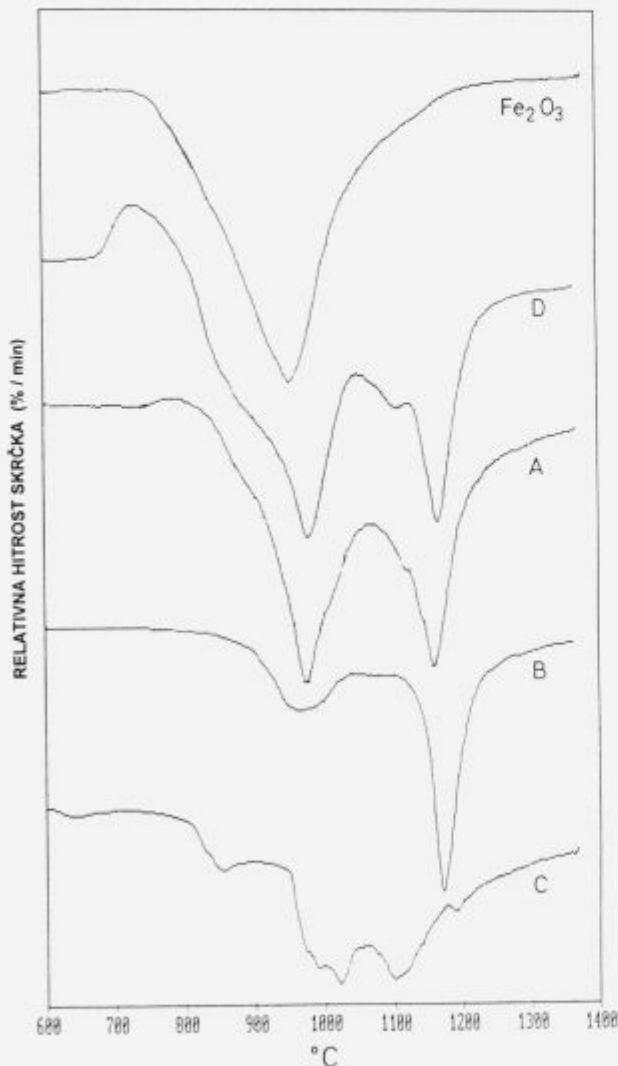
Prahove smo kalcinirali pri 600°C (A), 900°C (B), 1200°C (C), vzorec D ni bil kalciniran. Zmlete pra-

¹ Sandra UREK, dipl. inž.,
Tehnična fakulteta
Maribor, Smetanova 17

hove smo analizirali z rentgensko difrakcijo ter naredili dilatometrično analizo. Iz prahov smo stisnili vzorce z gostoto $\rho=3,00 \text{ g/cm}^3$ ter jih sintrali pri 1250°C in 1400°C pod ravnotežnimi pogoji. Sintranim vzorcem smo pregledali mikrostrukturo ter določili povprečno zrnavost.

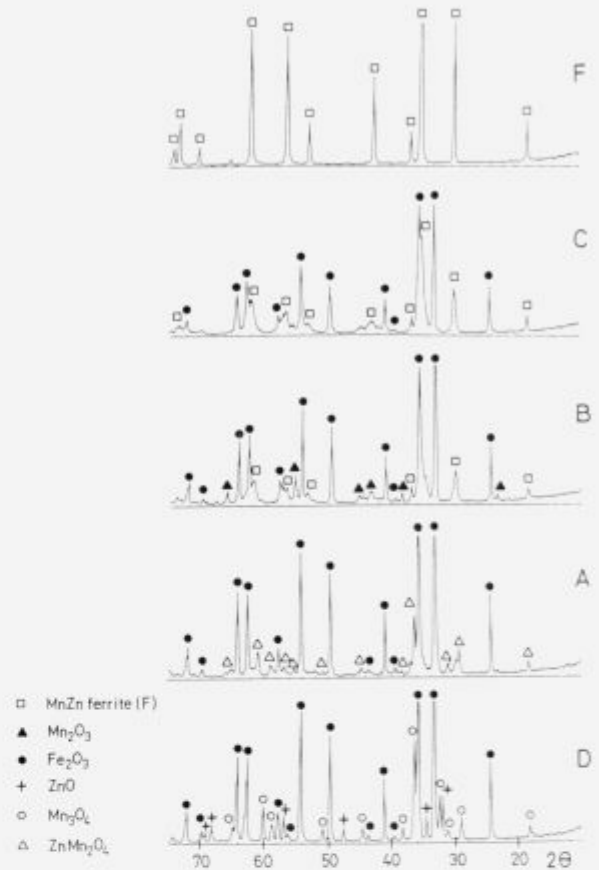
3. Rezultati in diskusija

Slika 1 prikazuje relativno hitrost skrčkov vzorcev A, B, C in D ter Fe_2O_3 . Železov oksid in nekalciniran prah D kažeta intenzivno krčenje že pri temperaturi 950°C . Temperatura prvega maksimuma pri vzorcu D na **sliki 1** sovpada z maksimumom Fe_2O_3 . Ta maksimum smo pripisali samo sintranju Fe_2O_3 v kalciniranih vzorcih. Podoben maksimum, vendar manj izrazit je opazen tudi pri vzorcih A in B, kar nam dokazuje, da avtosintranje Fe_2O_3 ni končano



Slika 1: Relativna hitrost skrčka čistega Fe_2O_3 , nekalciniranega prahu (D) in prahov kalciniranih pri 600°C (A), 900°C (B) ter 1200°C (C)

Figure 1: The relative shrinkage rate of pure Fe_2O_3 , green powder D and powders calcined at 600°C (A), 900°C (B) and 1200°C (C)



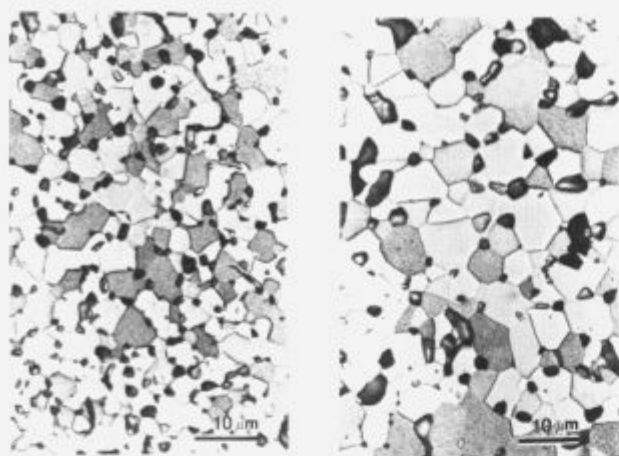
Slika 2: Praškovna difrakcija XRD nekalciniranega prahu (D) in kalciniranih prahov pri 600°C (A), 900°C (B), 1200°C (C) ter prahu sintranega MnZn ferita (F)

Figure 2: The X-ray powder diffraction pattern of "green" powder (D) and powders calcined at 600°C (A), 900°C (B) and 1200°C (C). The diffraction pattern of sintered MnZn ferrite (F) is also shown

pri temperaturah kalcinacije 600°C in 900°C ter se tako nadaljuje med dilatometrično analizo. Pri vzorcih D, A in B je opazen drugi maksimum, ki predstavlja nastanek ferita pri temperaturi 1150°C in sovpada s sintranjem ferita MnZn. V primeru prahu C, kalciniranem pri temperaturi 1200°C , opazimo en sam maksimum, ki predstavlja zgoščevanje ferita MnZn med sintranjem.

Slika 2 prikazuje rentgensko difrakcijo vzorcev A, B, C, D in F (F je difraktogram čistega ferita). Rentgenska difrakcija kaže relativno majhno vsebnost MnZn ferita. Posebno zanimiva je ugotovitev, da je produkt kalcinacije pri 600°C ZnMn_2O_4 in da Fe_2O_3 ne sodeluje v kemijski reakciji pri tako nizki temperaturi.

Avtosintranje Fe_2O_3 močno ovira tvorbo ferita MnZn pri navadnih temperaturah $< 1000^\circ\text{C}$ in povzroči, da poteka kemijska reakcija v istem temperaturnem območju kot sintranje in formiranje končne mikrostrukture pri temperaturi $> 1000^\circ\text{C}$. Pri tem se reakcijski produkti akumulirajo na mejah med zrn in zavirajo pretirano rast zrn. Reakcijsko



Sliki 3a, b: Mikrostruktura ferita MnZn pripravljene iz prahu kalciniranega pri 900°C (B) in sintranega pri 1250°C (a) in 1400°C (b)

Figure 3a, b: Microstructure of MnZn ferrite prepared from powder (B) sintered at 1250°C (a) and 1400°C (b)

sintranje spremlja tudi nastanek dodatne poroznosti. Pri vzorcih B in C, kalciniranih pri višjih temperaturah (900°C in 1200°C), kjer se sposobnost avtosintranja Fe₂O₃ zmanjša, zrna rastejo hitreje in opazna je večja povprečna velikost zrn v primerjavi z vzorci D in A. Mikrostrukture sintranih vzorcev in tem ustrezni mikrostrukturni parametri so prikazani na slikah 3a in 3b in v tabeli 1.

Tabela 1: Lastnosti feritnih prahov in sintranih vzorcev; specifična površina A_s, srednja velikost zrn d, sintrana gostota ρ_s, relativna gostota T.D. in povprečna velikost zrn D, vzorcev sintranih pri 1250°C in 1400°C

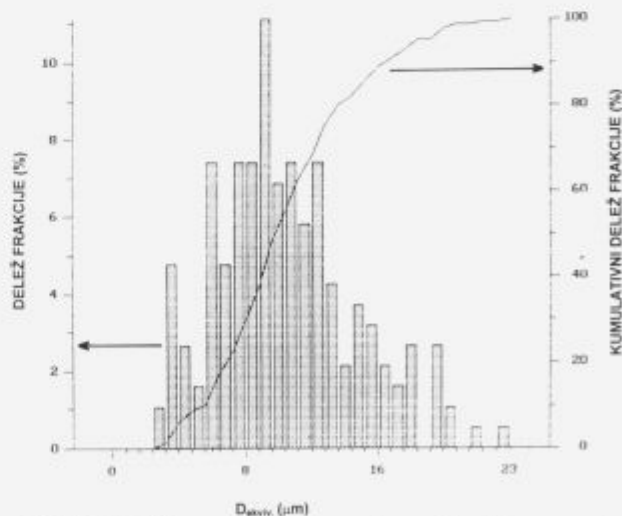
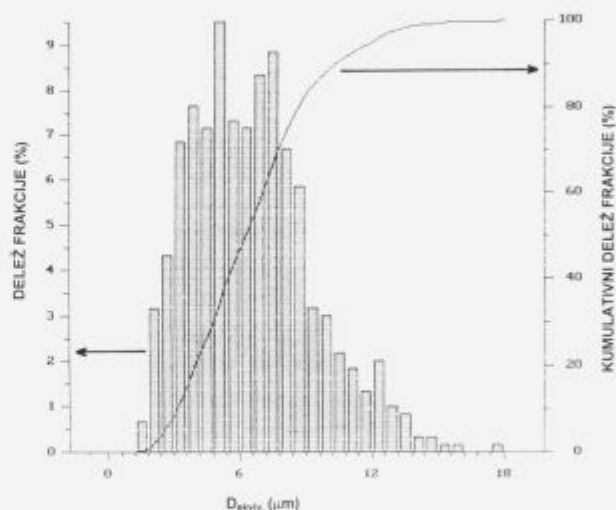
vzorec	1250°C				1400°C			
	A _s m ₂ /g	d μm	ρ _s g/m ³	T.D. %	D μm	ρ _s g/m ³	T.D. %	D μm
D	6.7	0.70	4.70	92	5.60	4.85	95	8.50
A	4.1	0.80	4.84	95	5.78	4.89	96	8.80
B	2.3	1.56	4.80	94	6.61	4.85	95	10.10
C	2.6	1.99	4.75	93	6.25	4.88	96	11.00
povprečne vrednosti			4.77	93.5	6.06	4.87	95.5	9.60

Vzorci, sintrani pri 1250°C, izkazujejo homogeno mikrostrukturo s povprečno velikostjo zrn 6 μm. Vzorci, sintrani pri 1400°C s povprečno velikostjo zrn 10 μm, kažejo relativno visoko intergranularno poroznost. Povprečna velikost zrn vzorcev, sintranih pri 1400°C, naraste za približno 60% v primerjavi s povprečno velikostjo zrn vzorcev, sintranih pri 1250°C. Povprečna gostota se poveča za približno 2%, kar kaže, da povprečna velikost por narašča vzporedno z rastjo zrn.

Porazdelitev velikosti zrn na slikah 4a in 4b kaže, da v vzorcih ni zaslediti pretirano velikih zrn kljub relativno visoki temperaturi sintranja 1400°C. Ob uporabi komercialnih železovih oksidov se pri tej temperaturi navadno pojavi pretirana rast zrn.

Odpornost proti diskontinuirni rasti zrn je opazna tako pri prahovih, kalciniranih pri visoki temperaturi (C) in pri nekalciniranem prahu (D), kot pri prahovih, ki so kalcinirani pri nizkih temperaturah (A, B). Po drugi strani pa mikrostruktura kaže pretirano rast por. Pretirana rast por v začetni fazi sintranja nastaja s površinsko difuzijo, z učinkom porazdelitve delcev in njihovim zlitjem⁵. Med sintranjem v atmosferi kisika, je mobilnost por velika⁶ in se le-te premikajo vzdolž mej med zrn. S tem se poveča verjetnost pretiranega večanja por. Poroznost se lahko formira med neenako vzajemno difuzijo reaktantov, zlasti med kemijsko reakcijo precipitacije reakcijskih produktov, ki spremljajo rast zrn med procesom reakcijskega sintranja.

Raziskave so pokazale, da uporaba železovega oksida, ki je reaktiven pri nizkih temperaturah, izboljša upornost feritnega prahu MnZn proti pretirani rasti zrn, četudi so vzorci kalcinirani pri visoki temperaturi in intenzivno zmleti.



Sliki 4a, b: Porazdelitev povprečne velikosti zrnivosti vzorcev, sintranih pri a) 1250°C in b) 1400°C

Figure 4a, b: The grain size distribution of sample (B) sintered at 1250°C (a) and 1400°C (b), respectively

4. Sklepi

Rezultati predstavljenega dela kažejo, da je za izdelavo feritnih jeder, kjer je pomembna mikrostruktura z relativno majhno zrnastostjo, primerna uporaba Fe₂O₃, ki je aktiven že pri relativno nizkih temperaturah.

5. Reference

- ¹F. J. C. M. Toolenaar, M. T. J. Van Lierop-Verhees, Reactive Sintering of Manganese Ferrite, *J. Mat. Sci.*, 24, 1989, 492-408
- ²M. N. Rahaman and L. C. De Jonghe, Reactive Sintering of Zinc Ferrite During Constant Rates of Heating, *J. Am. Cer. Soc.*, 76, 1993, 7, 1739-44
- ³F. J. C. M. Toolenaar, Effects of Presintering on Densification Phenomena of Ferrites, *Sol. State Ionics*, 16, 1985, 267-74
- ⁴U. Wagner, Aspects of Correlation Between Raw Material and Ferrite Properties, *J. Mag. Mag. Mat.*, 23, 1981, 73-78
- ⁵O. J. Whittemore and J. J. Sipe, Pore Growth During the Initial Stages of Sintering Ceramics, *Powder Technology*, 9, 1974, 159-164
- ⁶P. J. L. Reijnen, Sintering Behaviour and Microstructures of Aluminates and Ferrites with Spinel Structure with Regard to Deviation from Stoichiometry, *Sci. Ceram.*, 4, 1968, 169-88

Vpliv fosforjevih spojin na lastnosti epoksidnih smol

Influence of Phosphorus Compounds on the Properties of Epoxy Resins

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

Vpliv fosforjevih spojin na temperaturo steklastega prehoda (T_g) zamreženih epoksidnih smol in na potek zamreževanja ter termično stabilnost nekaterih epoksidnih smol s polifosfonatom smo študirali z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in s termogravimetrijo (TGA). Fosforjeve spojine smo uporabili kot dodatke (rdeči fosfor - P, tris - (2,3-dikloropropil)fosfat - TDCPP, trifeniolfosfat - TPP) ali kot surovino za sintezo epoksidnih smol (polifosfonat - PP). Termična stabilnost komercialne bromirane epoksidne smole z 18,5% broma je primerljiva termični stabilnosti epoksidne smole s PP, medtem ko je epoksidna smola s 6% broma in PP termično bolj stabilna. Dodatek 1,5% P ne vpliva na T_g zamreženih smol, medtem ko dodatki P ali drugih spojin nad 4% delujejo kot mehčalo in znižajo T_g .

Ključne besede: epoksidne smole, fosforjeve spojine, polifosfonat, diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC), termogravimetrija (TGA)

The influence of phosphorus compounds on the glass transition temperature (T_g) of cross-linked epoxy resins and on the course of cross-linking and thermal stability of epoxy resins with polyphosphonate was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA). Phosphorus compounds were used as additives (red phosphorus - P, tris-(2,3-dichloropropyl)phosphate - TDCPP, triphenyl phosphate - TPP) or as raw materials for the synthesis of epoxy resins (polyphosphonate - PP). Thermal stability of the commercial brominated epoxy resin with 18.5% Br is comparable to the thermal stability of epoxy resin with PP, while the epoxy resin with 6% Br and PP is thermally more stable. The amount of 1.5% of P does not influence the T_g of cross-linked resins. P or its compounds act as plasticizers for epoxy resins in the amounts of over 4% and lower their T_g .

Key words: epoxy resins, phosphorus compounds, polyphosphonate, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA)

1. Uvod

Tako kot pri večini polimerov je tudi pri epoksidnih smolah problem njihova gorljivost. Znižamo jo z uporabo zaviralcev gorenja, ki jih lahko uporabimo kot izhodne surovine, zamreževala ali aditive. Največkrat se uporabljajo halogenirane, dušikove, fosforjeve ali borove spojine ali pa anorganske spojine, kot sta npr. aluminijev ali antimonov oksid^{1,2}. Pri epoksidnih smolah, ki se uporabljajo v elektrotehnične namene, se zmanjšana gorljivost doseže z uporabo bromiranih epoksidnih smol. Smole z vsebnostjo broma nad 18% se uvrščajo v kategorijo slabo- oz. negorljivih epoksidnih smol³. Ker pri razpadu teh smol pri visokih temperaturah nastajajo toksični plinasti produkti, potekajo raziskave v smeri nadomeščanja halogeniranih spojin z drugimi, manj škodljivimi zaviralci gorenja, ki pa naj ne bi bistveno poslabšali

odličnih lastnosti epoksidnih smol⁴⁻¹¹. Zaenkrat ustreznega nadomestila za halogenirane spojine še ni.

Pomembna skupina zaviralcev gorenja za polimerne materiale so fosforjeve spojine, npr. elementarni rdeči fosfor, njegove anorganske soli ali organske spojine: fosfiti, fosfati, polifosfonati itd^{1,2,4,5}. Na področju epoksidnih smol se te spojine manj uporabljajo, večinoma kot aditivi pri premazih⁶. V literaturi so tudi podatki o uvajanju fosforja v obliki fosforjevih kislin in opredelitve mehanizma vezanja na epoksidni obroč⁷⁻¹⁰. O. Petreus s sodelavci pa je študirala vpliv treh organofosfonskih spojin na termooksidativno degradacijo osnovne epoksidne smole, tj. diglicidiletra bisfenola A¹¹.

Namen našega dela je bil preučiti vpliv fosforjevih spojin v obliki dodatkov ali surovin za sintezo epoksidnih smol na njihove lastnosti. Z diferenčno dinamično kalorimetrijo smo ugotavljali vpliv fosforjevih spojin na potek zamreževanja in temperaturo steklastega prehoda, s termogravimetrijo pa njihov vpliv na termično stabilnost epoksidnih smol.

¹ Dr. Majda ŽIGON
Kemijski inštitut
61115 Ljubljana, Hajdrihova 19

2. Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Diglicidileter bisfenola A (DGEBA) - Epikote 828-EL, Shell Chemicals, bisfenol A (BA), Dow Chemical Co., tetrabromobisfenol A (TBBA), Dead Sea Bromine Company, p,p-diklorofenilfosfinoksid (DCPPO), Fluka, trietilamin (TEA), Fluka, etiltrifenilfosfonijev acetat (ETPPA), Alfa Products, rdeči fosfor, Fluka, tris-(2,3-dikloropropil)fosfat (TDCPP), Albright and Wilson Ltd., trifenilfosfat (TPP), Fluka, dicianodiamid (DICY), SKW, in 2-metilimidazol (2MI), Aldrich. Pri delu smo uporabljali topila: aceton, metilglikol, metilenklorid, metanol in tetrahidrofuran, kvalitete p.a. Lastnosti epoksidnih smol s polifosfonatom smo primerjali s komercialno bromirano epoksidno smolo, ki se uporablja za pripravo FR-4 laminatov (oznaka "referenčna smola").

2.2 Sinteza

Epoksidne smole: nebromirano epoksidno smolo smo sintetizirali v talini v prisotnosti katalizatorja ETPPA¹² z ustreznim ekvivalentnim razmerjem DGEBA in BA, delno bromirano epoksidno smolo iz DGEBA, BA in TBBA, epoksidno smolo s polifosfonatom pa smo sintetizirali iz DGEBA in polifosfonata (PP) oz. iz DGEBA, PP in TBBA. Oznake in sestava smol so podane v **tabeli 1**.

Tabela 1: Parametri za sinteze epoksidnih smol (katalizator ETPPA, temperatura reakcije 140°C, čas reakcije 1 oz. 2 h)

Table 1: Parameters for the synthesis of epoxy resins (catalyst ETPPA, temperature 140°C, reaction time 1 and 2 h, respectively)

Oznaka ep. smole	Razmerje reaktantov				EEW	Br(teor)	P
	DGEBA	BA	TBBA	PP	g/mol	%	%
ES	90,0	10,0	-	-	260	-	-
BES6	88,5	-	11,5	-	235	6,4	-
BES13	77,0	-	23,0	-	310	12,9	-
ESP	77,0	-	-	23,0	345	-	1,1
ESPB	66,0	-	11,0	23,0	483	6,2	1,1
Referenčna smola	-	-	-	-	430	18,5	-

Polifosfonat (PP): sintetizirali smo ga po postopku za pripravo aromatskega PP¹³, ki smo ga modificirali glede na uporabljene monomere. Za pripravo PP z nizko molsko maso smo izhajali iz molskega razmerja BA:DCPPO=2:1. V PP smo določili 4,7% P; opredelili smo ga z IR spektroskopijo ($\nu_{P-O} = 1230 \text{ cm}^{-1}$, prekrit, $\nu_{P-O-C} = 1133$ in 953 cm^{-1}), ¹H NMR (CDCl₃; $\delta=8,0-7,3$ ppm, Ph_{PP}; $\delta=7,1-6,6$ ppm, Ph_{BA}; 1,53 ppm, CH_{3, BA}; 1,50 in 1,47 ppm, CH_{3, PP}) in z izključitveno kromatografijo (SEC). M_n smo določili s ¹H NMR in SEC in je 448 g/mol.

2.3 Priprava vzorcev za DSC meritve

Za spremljanje poteka zamreževanja in za določanje T_g epoksidnih smol smo pripravili zmesi epoksidne smole s fosforjevimi spojinami, zamreževalom DICY in katalizatorjem 2MI z ekvivalentnim razmerjem 1,0:0,57:0,004, ki se navadno uporablja za pripravo impregnacijskih mešanic komercialnih epoksidnih smol. Sestavine smo mešali 30 minut pri 60°C in posušili v vakuumskem sušilniku pri 40°C čez noč. Za določitev T_g smo zmesi dve uri segrevali pri 160°C. Oznake in sestavo posameznih vzorcev ter T_g zamreženih produktov navajamo v **tabeli 4**.

2.4 Metode

IR spektre smo posneli z infrardečim spektrometrom Perkin Elmer 1725X. Vzorce smo pripravljali v obliki filmov na NaCl ploščicah ali kot KBr tablete. Povprečja molskih mas smo določili z izključitveno kromatografijo s tekočinskim kromatografom Perkin Elmer v povezavi z diferenčnim refraktometrom LC-30 in kolonami Plgel z nominalno velikostjo por 50 in 10 nm s predkolono. Kolone smo umerili z BA, TBBA, DGEBA in DCPPO. Eluent je bil tetrahidrofuran s pretokom 1 ml/min. Potek zamreževanja smo spremljali z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin Elmer DSC-7 v temperaturnem območju od 30°C do 270°C s hitrostjo segrevanja 5°C/min. Temperaturo steklastega prehoda (T_g) zamreženih produktov smo izmerili v območju od 80°C do 150°C s hitrostjo segrevanja 20°C/min. Kinetične parametre smo izračunali s programom Perkin Elmer, DSC Kinetics V-100. Termično obstojnost smo merili z aparatom Du Pont 2000 v območju od 25 do 600°C s hitrostjo segrevanja 10°C/min in pretokom helija 50 ml/min.

3. Rezultati in diskusija

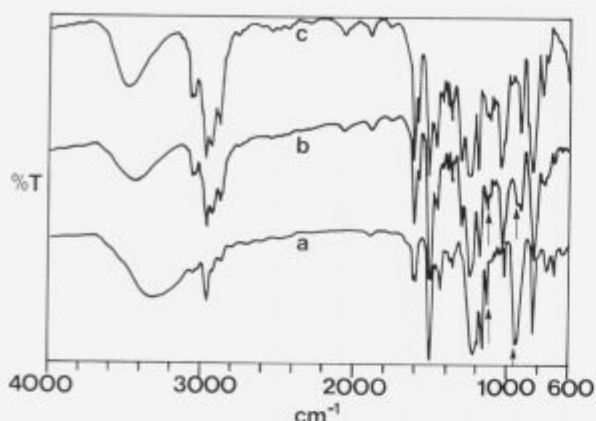
3.1 Epoksidne smole s polifosfonatom

FTIR spektri polifosfonata, epoksidne smole s polifosfonatom in nebromirane epoksidne smole so prikazani na **sliki 1**, TGA krivulje obeh epoksidnih smol s polifosfonatom in referenčne smole na **sliki 2**, povprečja molskih mas in rezultati termičnih meritev pa so zbrani v **tabeli 2**.

Tabela 2: Povprečja molskih mas in rezultati termogravimetričnih meritev epoksidnih smol s polifosfonatom in komercialne bromirane epoksidne smole

Table 2: Molar mass averages and thermogravimetric data of epoxy resins with polyphosphonate and of commercial brominated epoxy resin

Oznaka epoksidne smole	M _n g/mol	M _w g/mol	Začetek razpada °C	Δm,1.del razpada %	Δm,2.del razpada %	Ostaneček po razpadu %
ESP	1.760	660	260	28,6	52,7	14,4
ESPB	2.780	990	261	14,1	60,8	24,3
Referenčna smola	2.690	790	252	27,4	55,6	14,2



Slika 1: FTIR spektri polifosfonata (a), epoksidne smole ESP s polifosfonatom (b) in nebromirane epoksidne smole ES (c)

Figure 1: FTIR spectra of the polyphosphonate (a), epoxy resin ESP with polyphosphonate (b) and of the nonbrominated epoxy resin ES (c)

FTIR spekter polifosfonata (slika 1a) kaže intenzivne trakove P=O in P-O-C vibracij pri 1230, 1133 in 953 cm^{-1} . Na FTIR spektru epoksidne smole s polifosfonatom so trakovi P-O-C vibracij pri 1132 in 936 cm^{-1} (slika 1b), medtem ko na spektru nebromirane epoksidne smole teh trakov ni (slika 1c).

Povprečja molskih mas naraščajo v smeri ESP < referenčna smola < ESPB, enako kot epoksidni ekvivalent (tabela 2).

Rezultati termogravimetričnih meritev (tabela 2, slika 2) nam kažejo, da je začetek razpada najnižji pri referenčni smoli, potek razpada pa je podoben za referenčno smolo in smolo ESP, s tem da poteka drugi del razpada pri smoli ESP pri višji temperaturi. Izstopa smola ESPB, pri kateri je izguba mase v prvem delu razpada za polovico nižja, preostanek mase po razpadu do 600°C pa je približno dvakrat večji. Termična stabilnost bromirane epoksidne smole z 18,5% broma je slabša od obeh smol s

polifosfonatom; primerljiva je termični stabilnosti epoksidne smole s PP, medtem ko je epoksidna smola s 6,2% broma in 1,1% P termično bolj stabilna.

Tudi v poteku zamreževanja so med smolami razlike (slika 3): epoksidni smoli s polifosfonatom ESP in ESPB zamrežujeta pri višjih temperaturah, vendar v ožjem temperaturnem področju kot referenčna smola, ki ima dva maksimuma reakcije. Entalpija zamreževanja na mol epoksidnih skupin se za vse tri smole razlikuje, kar pomeni, da poteka zamreževanje po različnih mehanizmi ali do različne stopnje zamreženja (tabela 3). Smoli ESP in ESPB imata višji T_g kot referenčna smola, kar smo pripisali razlikam v strukturi polimerne mreže.

Tabela 3: Termične lastnosti in kinetični parametri zamreževanja epoksidnih smol s polifosfonatom in komercialne bromirane epoksidne smole

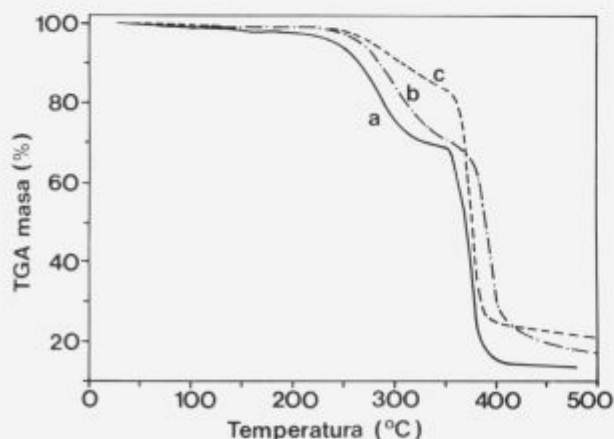
Table 3: Thermal properties and kinetic parameters of the cross-linking of the epoxy resins with polyphosphonate and of commercial brominated epoxy resin

Oznaka epoksidne smole	T_r °C	ΔH J/g	ΔH kJ/mol	E_a kJ/mol	n	T_g °C
ESP	185	328,4	117,2	121,8	2,4	117,8
ESPB	189	338,4	167,5	74,0	1,5	118,9
Referenčna smola	160,240	223,4	98,8	*	*	104,5

* zaradi bimodalne oblike DSC krivulje vrednosti ne navajamo

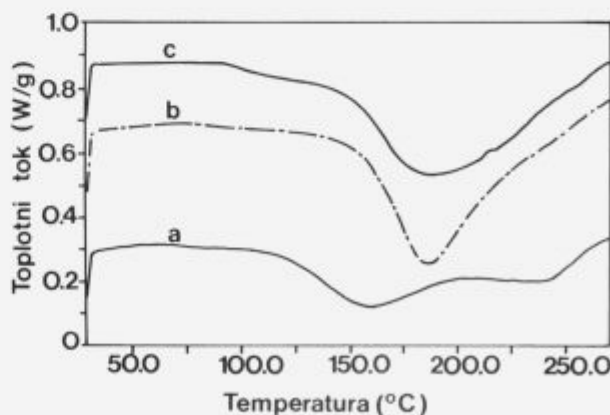
3.2 Epoksidne smole z dodatki fosforjevih spojin

Pri študiju vpliva dodatkov fosforjevih spojin na T_g epoksidnih smol smo izhajali iz treh epoksidnih smol, tj. nebromirane (ES), in dveh bromiranih z različno vsebnostjo broma (6,4% - BES6 in 12,9% - BES13). Dodali smo 1,5% rdečega fosforja, 15% TDCPP ali



Slika 2: TGA krivulje referenčne smole (a) in epoksidnih smol s polifosfonatom ESP (b) in ESPB (c)

Figure 2: TGA curves of the reference resin (a) and epoxy resins with polyphosphonate ESP (b) and ESPB (c)



Slika 3: DSC krivulje zamreževanja referenčne smole (a) in epoksidnih smol s polifosfonatom ESP (b) in ESPB (c)

Figure 3: DSC curves of the cross-linking of the reference resin (a) and epoxy resins with polyphosphonate ESP (b) and ESPB (c)

15% TPP, tako da je bila količina fosforja v smoli približno 1-1,5%, enako kot v obeh smolah s polifosfonatom.

Tabela 4: Temperatura steklastega prehoda (T_g) zamreženih epoksidnih smol s fosforjevimi spojinami
Table 4: Glass transition temperature (T_g) of the cross-linked epoxy resins with phosphorus compounds

Oznaka vzorca	Dodatek	Količina %	T_g °C
ES	-	-	117,2
ES-P1	rdeči fosfor	1,5	119,7
ES-P2	rdeči fosfor	4,0	96,5
ES-TDCPP	TDCPP	15,0	89,5
ES-TPP	TPP	15,0	74,6
BES6	-	-	109,9
BES6-P1	rdeči fosfor	1,5	110,7
BES6-TDCPP	TDCPP	15,0	95,2
BES6-TPP	TPP	15,0	99,1
BES13	-	-	91,9
BES13-P1	rdeči fosfor	1,5	121,6
BES13-TDCPP	TDCPP	15,0	96,2
BES13-TPP	TPP	15,0	90,8

Legenda: P ... rdeči fosfor
 TDCPP ... tris-(2,3-dikloropropil)fosfat
 TPP ... trifenilfosfat

Iz **tabele 4** je razvidno, da 1,5% rdečega fosforja ne vpliva na T_g zamreženih epoksidnih smol, medtem ko dodatki fosforja ali drugih fosforjevih spojin nad 4% delujejo v sistemu kot mehčalo in precej znižajo T_g . Izmed rezultatov odstopata vrednosti BES13, ki je prenizka glede na T_g smole z dodatki in BES6-TPP, ki je višja glede na vrednosti ES-TPP in BES13-TPP. Odstopanje pripisujemo morebitnim manjšim razlikam v temperaturi zamreženja smol. Rezultati nam tudi kažejo, da je znižanje T_g ob dodatku fosforjevih spojin pri obeh bromiranih epoksidnih smolah približno enako, medtem ko je pri nebromirani smoli bolj izrazito.

4. Sklepi

Sintetizirali smo dve epoksidni smoli s polifosfonatom, tako da je bila vsebnost fosforja v obeh smolah 1,1%, ena smola pa je vsebovala še 6,2% broma. Primerjava termične stabilnosti obeh sintetiziranih smol z referenčno bromirano epoksidno smolo z 18,5% broma je pokazala, da je termična stabilnost referenčne smole slabša od obeh smol s polifosfonatom; primerljiva je termični stabilnosti epoksidne smole z 1,1% fosforja, medtem ko je epoksidna smola s 6,2% broma in 1,1% fosforja termično bolj stabilna. Tudi v poteku zamreževanja so med smolami razlike; velika razlika v entalpiji

zamreževanja nakazuje različne mehanizme zamreževanja.

Ugotovili smo, da 1,5% dodatka rdečega fosforja epoksidni smoli ne vpliva na T_g smol. Dodatki organskih fosforjevih spojin nad 4% delujejo v sistemu kot mehčalo in znižajo T_g . Znižanje T_g je pri dodatku fosforjevih spojin pri obeh bromiranih epoksidnih smolah približno enako, medtem ko je pri nebromirani smoli bolj izrazito.

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

- Z. Janovič, T. Malavašič, Mehanizmi u procesima smanjenja gorivosti polimernih materijala, *Savjetovanje "Polimerni materijali smanjene gorivosti"*, Opatija, 1990
- R. C. Gann, R. A. Dipert, M. J. Drews, Flammability, *"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"*, Vol. 7, Ed. J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, str. 184-195, 1987
- C. A. May (Ed.), Epoxy Resins, *Chemistry and Technology*, Sec. Ed., Marcel Dekker, New York, 1988
- A. Granzow, Flame retardation by phosphorus compounds, *Acc. Chem. Res.*, 11, 1978, 177
- E. D. Weil, Flame Retardants-Phosphorus Compounds, *"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"*, 3rd Ed., Vol. 10, str. 396-414, 19, 1994
- E. Weil, B. McSwigan, Melamine phosphates and pyrophosphates in flame-retardant coatings: Old products with new potential, *J. Coat. Technol.*, 66, 1994, 75
- J. A. Mikroyannidis, Z. Nir, Structural modification of brominated epoxy resins by reaction with phosphoric or poly(phosphoric acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1985, 83
- P. Klosinski, S. Penczek, Addition polymerization of H_3PO_3 to diepoxides, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 1988, 159
- T. Biela, P. Kubisa, S. Penczek, Addition of oxiranes to the acids of phosphorus. Direction of ring opening, *Makromol. Chem.*, 193, 1992, 1147
- H. G. Langer, T. P. Brady, M. A. Paul, G. A. Doorakian, Epoxy phosphate compositions, *US Patent, No. 4,613,661*, 1986
- O. Petreus, F. N. Popescu, C. N. Cascaval, Action of some organophosphonic compounds on a diglycidyl ether-bisphenol-A epoxy resin, *Angew. Makromol. Chem.*, 222, 1994, 13
- R. C. Whiteside, A. V. Gist, G. A. Dorakian, Process for preparing epoxy resins having improved physical properties when cured using quaternary phosphonium catalysts, *US Pat. 4352918*, 1982
- D. J. Liaw, W. C. Shen, Synthesis of aromatic polyphosphonate: low temperature solution polycondensation of 4,4'-sulphonyldiphenol with phenoxy dichlorophosphate, *Polymer*, 34, 1993, 1336

Mehanske lastnosti prepletenih polimernih mrež

Mechanical Properties of Interpenetrating Polymer Networks

Anžlovar A¹, I. Anžur, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Raziskali smo vpliv koncentracije funkcionalnih skupin poliuretanskih (PU) in polimetakrilnih (PM) predpolimerov, razmerja med njima in vpliv povprečja njihove molske mase na mehanske lastnosti IPN.

Ključne besede: prepletene polimerne mreže (IPN), poliuretanski in polimetakrilni predpolimeri, funkcionalne skupine, mehanske lastnosti

The influence of the concentration of functional groups in polyurethane (PU) and polymethacrylate (PM) prepolymers as well as the influence of their mass ratio and average molecular weight on mechanical properties were investigated.

Key words: interpenetrating polymer networks (IPN), polyurethane and polymethacrylate prepolymers, functional groups, mechanical properties

1. Uvod

Prepletene polimerne mreže (IPN) so zmesi (blendi) zamreženih polimerov¹⁻³. Pravi IPN so heterogeni sistemi z zelo fino morfologijo. Prepletena polimerizacija omogoča mešanje kemijsko in po fizikalnih lastnostih različnih polimerov, dobljeni materiali pa imajo zanimive kombinacije lastnosti. Tako lahko kombiniramo polimere, ki so npr. ionski ali elektronski vodniki, s polimeri, ki imajo dobre mehanske lastnosti^{4,5}. Prav tako lahko mešamo plastomere in elastomere ter pripravimo materiale z različnimi kombinacijami mehanskih lastnosti⁶.

Obstaja več različnih postopkov priprave oziroma sinteze IPN (simultana, sekvenčna polimerizacija itd.). Za uporabo v premazih je iz naravovarstvenih razlogov zelo primeren postopek sinteze iz nizko-hlapnih predpolimerov. Nekompatibilnost predpolimerov oziroma polimernih komponent izboljšamo z vgraditvijo funkcionalnih skupin. Dodatne interakcije med funkcionalnimi skupinami lahko izboljšajo mešljivost predpolimerov^{7,8}.

Namen našega dela je bil sintetizirati IPN na osnovi funkcionalnih predpolimerov, določiti njihovo morfologijo ter vplive koncentracije funkcionalnih skupin, razmerja med predpolimeroma in povprečij molske mase predpolimerov na mehanske lastnosti IPN.

2. Eksperimentalno delo

Materiali in postopki

Sintetizirali smo poliuretanske (PU) predpolimere z vgrajenimi karboksilnimi skupinami in metakrilne (PM) kopolimere z vgrajenimi terciarnimi amskimi

skupinami. Podatki o sintezah in pripravi filmov so v literaturi⁹.

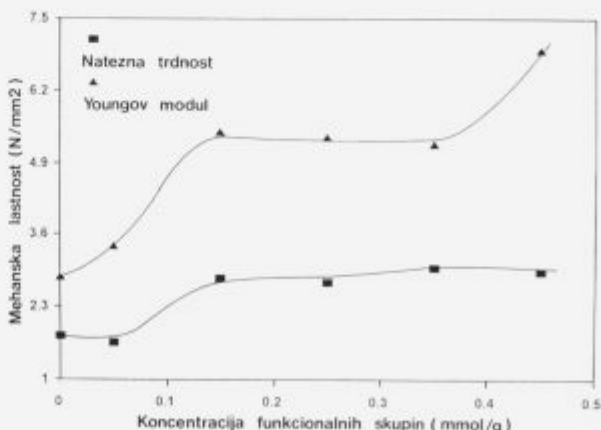
Mehanske lastnosti: ASTM D 882-75b

- dinamometer Instron 1022 (hitrosti 1mm/min, začetni razmak čeljusti 100 mm)
- preizkušanci: trakovi dolžine 150 mm in širine 10 mm, kondicionirani 48h pri 20°C in 60%-ni zračni vlagi.

Trdota: po Koenigu (DIN 53157), steklena podlaga, nanos 120 µm.

3. Rezultati in diskusija

Izmerjene mehanske lastnosti v odvisnosti od koncentracije funkcionalnih skupin so v **tabeli 1**. S povečevanjem koncentracije naraščata natezna trdnost (150%) in Youngov modul (250%), raztezek pa se zmanjšuje (70%). Spremembe so prikazane tudi na **sliki 1**.



Slika 1: Natezna trdnost in Youngov modul v odvisnosti od koncentracije funkcionalnih skupin
Figure 1: Tensile strength and Young's modulus vs. concentration of functional groups

¹ Mag. Alojz AMŽLOVAR, dipl. inž.
Kemijski inštitut
61000 Ljubljana, Hajdrihova 19

Spremembe natezne trdnosti, raztezka in Youngovega modula so podobne kot so jih dobili avtorji¹⁰⁻¹⁴, ki so raziskovali vplive deleža vgrajenih ionskih skupin na mehanske lastnosti ionomerov. Porast natezne trdnosti in modula elastičnosti ter znižanje raztezka pripisujejo interakcijam med ionskimi skupinami oziroma fizikalnemu zamreženju, ki je posledica tvorbe ionskih skupkov (clusters)^{10,14}. V raziskovanem sistemu pride do podobnega povečanja Youngovega modula pri koncentraciji nad 0,35 mmol funkcionalnih skupin/g polimera, iz česar sklepamo, da se tudi pri naših vzorcih pri višjih koncentracijah polarnih funkcionalnih skupin tvorijo skupki.

Tabela 1: Odvisnost mehanskih lastnosti od koncentracije funkcionalnih skupin (M_n PU komponente med 8000 in 12000, M_n PM komponente med 10000 in 12000)

Table 1: The dependence of mechanical properties on the concentration of functional groups (M_n of PU component are 8000 to 12000, M_n of PM component are 10000 to 12000)

Količina vgrajenih skupin mmol/g	Natezna trdnost N/mm ²	Raztezek %	Youngov modul N/mm ²
0,0	1,77 ± 0,33	1,26 ± 0,26	2,83 ± 0,41
0,05	1,65 ± 0,27	1,03 ± 0,31	3,38 ± 0,79
0,15	2,80 ± 0,22	0,75 ± 0,05	5,47 ± 0,40
0,25	2,73 ± 0,20	0,60 ± 0,06	5,38 ± 0,46
0,35	3,00 ± 0,42	0,59 ± 0,08	5,26 ± 0,20
0,45	2,93 ± 0,46	0,43 ± 0,06	6,96 ± 0,72

Rezultati v **tabeli 2** prikazujejo odvisnost mehanskih lastnosti IPN od sestave za polimerne komponente z 0,35 mmol ionskih skupin/g. Mehanskih lastnosti ni bilo možno meriti v celotnem razponu sestav, ker so vzorci z velikimi masnimi deleži polimetakrilne komponente prekrhki za pripravo epruvet.

Tabela 2: Mehanske lastnosti IPN v odvisnosti od sestave IPN (0,35 mmol/g funkcionalnih skupin, M_n PU komp. = 8600, M_n PM komp. = 10300)

Table 2: Mechanical properties vs. composition of IPN (0,35 mmol/g of functional groups, M_n of PU component = 8600, M_n of PM component = 10300)

Masno razmerje PU/PM	Natezna trdnost Nmm ²	Raztezek %	Youngov modul N/mm ²	Trdota s ⁻¹
100/0	4,47 ± 0,44	348 ± 48	1,27 ± 0,07	18 ± 1,5
90/10	5,07 ± 0,40	253 ± 21	1,38 ± 0,10	20 ± 0,6
75/25	4,17 ± 0,53	157 ± 28	1,60 ± 0,17	23 ± 1,1
60/40	4,31 ± 0,60	88 ± 19	2,18 ± 0,30	32 ± 0,6
50/50	3,00 ± 0,42	0,59 ± 0,08	5,26 ± 0,20	-
40/60	4,58 ± 0,36	0,49 ± 0,04	9,42 ± 0,50	69 ± 8,4
25/75	-	-	-	85 ± 1,0
10/90	-	-	-	97 ± 3,1
0/100	-	-	-	107 ± 8,5

V območju sestav od 100/0 do 40/60 se natezna trdnost praktično ne spreminja, nižjo vrednost smo izmerili le pri sestavi 50/50. Modul elastičnosti se pri sestavi 50/50 več kot dvakrat poveča glede na modul posameznih polimernih komponent. Povečanje je posledica interakcij med polimeroma, ki so najbolj intenzivne prav pri izoelektričnem razmerju funkcionalnih skupin. Interakcije med polimernima komponentama vplivajo predvsem na modul elastičnosti, manj na natezno trdnost, raztezek pa je odvisen le od deleža PU predpolimera oziroma deleža mehkih segmentov.

Odvisnost trdote od sestave zmesi je prikazana na **sliki 2**. Diagram trdota-sestava zmesi kaže izrazito sigmoidalno krivuljo. Sigmoidalna ali stopničasta odvisnost vsake lastnosti od sestave zmesi pomeni prisotnost dveh ločenih faz, porazdeljenih druga v drugi, s fazno inverzijo v območju strmega dela krivulje¹⁵. Sklepamo, da je vzorec IPN z razmeroma visoko koncentracijo funkcionalnih skupin (0,35 mmol/g) dvofazen, kar kažejo tudi izmerjene temperature steklastih prehodov⁹.

V **tabeli 3** so zbrane mehanske lastnosti vzorcev IPN z 0,25 mmol/g funkcionalnih skupin, pri katerih smo spreminjali molsko maso (molska masa je podana s številčnim povprečjem - M_n) ene ali druge komponente. Z zmanjševanjem M_n ene od komponent se izgublja njen vpliv na mehanske lastnosti materiala. PM komponenta z nizkim M_n očitno deluje le kot polnilo, PU komponenta pa kot mehčalo.

Tabela 3: Mehanske lastnosti IPN v odvisnosti od M_n PU ali PM komponente (0,25 mmol funkcionalnih skupin / g polimera)

Table 3: The dependence of mechanical properties of IPNs on M_n of PU or PM component (0,25 mmol of functional groups / g of polymer)

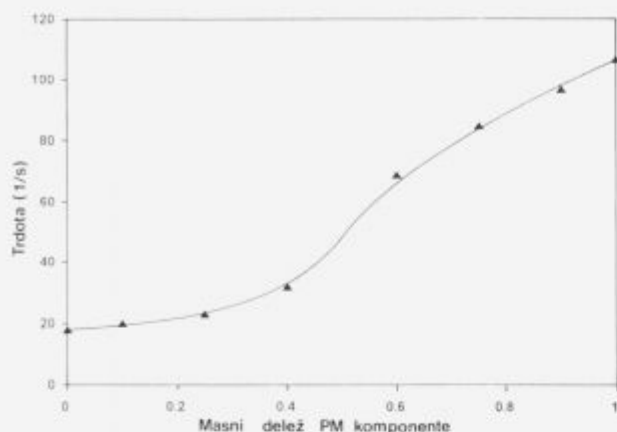
M_n akrilne komponente ^a g/mol	Natezna trdnost N/mm ²	Raztezek %	Youngov modul N/mm ²
4600	1,5 ± 0,06	56,4 ± 14,4	0,84 ± 0,18
7100	2,4 ± 0,24	0,7 ± 0,09	2,5 ± 0,29
10100	3,5 ± 0,13	0,58 ± 0,06	3,2 ± 0,15
20000	9,2 ± 0,76	1,6 ± 0,16	3,1 ± 0,08

M_n uretanske komponente ^b g/mol	Natezna trdnost N/mm ²	Raztezek %	Youngov modul N/mm ²
3700	1,5 ± 0,06	56,4 ± 14,4	0,84 ± 0,18
6600	3,92 ± 0,52	24,3 ± 6,7	0,77 ± 0,13
9700	3,98 ± 0,19	30,3 ± 3,4	0,68 ± 0,18

a: M_n PU predpolimera je 3700 g/mol

b: M_n PM komponente je 4600 g/mol

V primeru višje molske mase (20000) PM kopolimera se natezna trdnost IPN močno poveča.



Slika 2: Trdota v odvisnosti od sestave IPN
Figure 2: Hardness vs. composition of IPN

Vzrok za razmeroma nizke natezne trdnosti pripravljenih IPN je najverjetneje v prenizkih molskih masah PM komponente. Vpliv molske mase PM komponente je bolj izrazit, ker je v izbranem sistemu pri zamreženju udeležena predvsem PU komponenta, njena molska masa pa pri tem naraste do neskončnosti.

4. Ugotovitve

Mehanske lastnosti IPN se v odvisnosti od koncentracije funkcionalnih skupin spreminjajo podobno kot pri ionomerih: natezna trdnost in modul elastičnosti rasteta z naraščanjem koncentracije, raztezek pa pada. Fizikalne interakcije med funkcionalnimi skupinami vplivajo predvsem na modul elastičnosti. Natezna trdnost IPN je močno odvisna od povprečja molske mase PM komponente. Za doseganje boljših mehanskih lastnosti IPN, predvsem natezne trdnosti, bi bilo smiselno uporabljati PM komponente z višjimi povprečji molskih mas.

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 zahvalujemo.

6. Literatura

- ¹ H. X. Xiao, K. C. Frisch, H. L. Frisch, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 21, 1983, 2547
- ² K. C. Frisch, D. Klempner, H. X. Xiao, E. Cassidy, H. L. Frisch, Polym. Eng. Sci., 25, 1985, 758
- ³ H. A. Al-Sallah, H. X. Xiao, J. A. McLean, K. C. Frisch, Polym. Int., 28, 1992, 323
- ⁴ C. K. Chiang, B. J. Bauer, R. M. Briber, G. T. Davis, Polym. Comm., 28, 1987, 34
- ⁵ H. Xie, X. Huang, G. Wang, Eur. Polym. J., 30, 1994, 1227
- ⁶ P. Heim, C. Wrotecki, M. Avenal, P. Gaillard, Polymer, 34, 1992, 1653
- ⁷ H. X. Xiao, K. C. Frisch, S. Al-Khatib, v knjigi: R. A. Dickie, S. S. Labana, R. S. Bauer, Crosslinked polymers, ACS Symposium Series 367, 1988, p. 311
- ⁸ E. F. Cassidy, H. X. Xiao, K. C. Frisch, H. L. Frisch, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 22, 1984, 1851
- ⁹ A. Anžlovar, I. Anžur, T. Malavašič, Kovine, zlitine, tehnologije, 29, 1995, 227
- ¹⁰ M. Hara, J. A. Sauer, J. M. S., Rev. Macromol. Chem. Phys., C34, 1994, 325
- ¹¹ R. W. Rees, v knjigi: Polyelectrolites, K. C. Frisch, D. Klempner, A. V. Patris, Technomic Publishing Co., Westport, Connecticut, 1976, p. 177
- ¹² E. Hirasawa, Y. Yamamoto, K. Tadano, S. Yano, Macromolecules, 22, 1989, 2776
- ¹³ M. Kohzaki, Y. Tsujita, A. Takizawa, T. Kinoshita, J. Appl. Polym. Sci., 33, 1987, 2393
- ¹⁴ A. Eisenberg, B. Hird, R. B. Moore, Macromolecules, 23, 1990, 4098
- ¹⁵ D. Fox, R. Allen, v knjigi: H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, Vol. 3, 1985, p. 767



INŠTITUT ZA KOVINSKE MATERIALE
IN TEHNOLOGIJE p.o.

INSTITUTE OF METALS
AND TECHNOLOGIES p.o.

61000 LJUBLJANA, LEPI POT 11, POB 431,
SLOVENIJA

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

VACUUM HEAT TREATMENT LABORATORY

Vacuum Brazing

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

ADVANTAGES

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

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

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

INDUSTRIES

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

QUALITY ASSURANCE

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

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

Cepljenje malein anhidrida na polipropilen

Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene

Trček U¹, T. Malavašič, Kl, Ljubljana
I. Dimitrievski, RTI Sava Kranj
A. Šebenik, FNT Kemija, Univerza v Ljubljani

Reakcijo cepljenja malein anhidrida (MAH) na polipropilen (PP) smo preučevali v gnetilniku plastografa Brabender. Opazovali smo vplive temperature, koncentracij dodanega MAH in dodanega iniciatorja na navor in vsebnost vezanega MAH. Produkte smo analizirali s FT-IR in NMR spektroskopijo ter s titracijo določili delež vezanega MAH.

Ključne besede: polipropilen, malein anhidrid, cepljenje

The reaction of grafting of maleic anhydride onto polypropylene has been investigated in a Brabender Plasticorder. The effect of temperature, concentration of added maleic anhydride and concentration of added initiator on torque and on the concentration of bound maleic anhydride were studied. The products were analysed by FT-IR and NMR spectroscopy and the content of the bound maleic anhydride was determined by titration.

Key words: polypropylene, maleic anhydride, grafting

1. Uvod

V zadnjih letih so postale tehnološko pomembne zmesi plastomerov z elastomeri, znane kot termo-plastični elastomeri. Čeprav je bilo preizkušenih veliko zmesi, večinoma nimajo zahtevanih mehanskih lastnosti, predvsem zaradi slabe mešljivosti. Izboljšanje mešljivosti lahko dosežemo s cepljenjem polarnega monomera, npr. malein anhidrida, na plastomer, npr. polipropilen^{1,2}.

Cepljenje polipropilena z malein anhidridom poteka v prisotnosti peroksidnega iniciatorja pri povišani temperaturi^{3,4}.

Namen dela je bil cepiti polipropilen z malein anhidridom, preučiti reakcijo (reakcijske čase, temperature, navore, vpliv dodanega iniciatorja in malein anhidrida) v gnetilniku plastografa Brabender.

Produkte smo analizirali s FT-IR in NMR spektroskopijo ter s titracijo določili delež vezanega malein anhidrida.

2. Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Uporabili smo polipropilen (PP), komercialno ime PP-Tiplen (H781F), proizvajalec Tiszai Vegy Kombinát, malein anhidrid (MAH), proizvajalec Kemiplas, 2,5-(terc-butylperoksi)-2,5-dimetilheksan,

komercialno ime Trigonoks 101-45B, proizvajalec Akzo Nobel.

2.2 Metode

Cepljenje PP z MAH smo izvajali v gnetilniku plastografa Brabender pri različnih razmerjih dodanega MAH in iniciatorja ter pri različnih temperaturah (tabela 1).

Med sintezo smo spremljali temperaturo in navor.

Dobljene produkte smo raztopili v ksilenu, oborili z acetonom in posušili. Vsebnost vezanega MAH smo določili s titracijsko metodo ter s FT-IR spektroskopijo, in sicer iz razmerja ploščin trakov absorbanc pri 1780 cm⁻¹ in 810 cm⁻¹, ki sta značilni za karbonilno skupino v MAH in PP. Vzorce za FT-IR spektroskopijo smo po obarjanju in sušenju segreli in stisnili med dvema kovinskima ploščicama, da smo dobili tanke filme, katerim smo posneli spektre na FT-IR spektrometru 1725X firme Perkin Elmer.

Strukturo nastalih produktov smo določevali tudi s ¹³C CP-MAS NMR spektroskopijo. Snemali smo na aparatu Varian VXR 300.

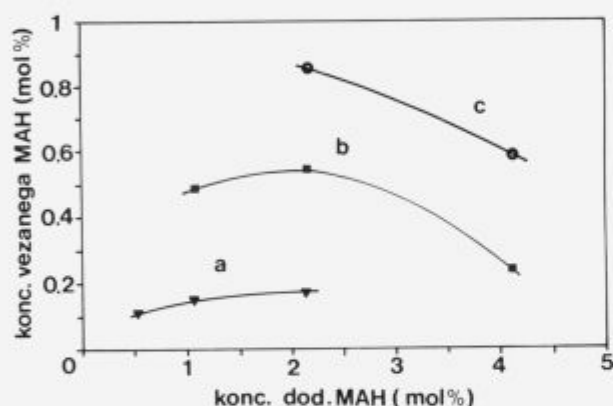
3. Rezultati in diskusija

Pri spremljanju končnih vrednosti navorov smo ugotovili, da le-ta s koncentracijo dodanega MAH narašča zaradi zamreženja PP verig. Obratno pa s koncentracijo dodanega iniciatorja in višjo temperaturo navor pada, kar je posledica degradacije PP verig.

¹Urška TRČEK, dipl. inž.
Kemijski inštitut
Ljubljana, Hajdrihova 19

Tabela 1: Pogoji cepljenja (koncentracija iniciatorja, koncentracija MAH, temperatura), dobljeni navor in vsebnost vezanega MAH pri hitrosti vrtenja lopatic 30 obr./min. v času 20 min.

oznaka vzorca	dodani iniciator (mol%) ¹	dodani MAH (mol%) ²	dodani MAH (mol%) ³	temp. (°C)	navor (Nm)	vezani MAH (mol%)	razm. pl. absorbanc 1780cm ⁻¹ 810cm ⁻¹
PP	-	-	-	180	10.2	-	-
PP-7	2.665	0.117	4.110	180	1.7	1.168 ± 0.013	0.7695
PP-16	5.191	0.117	2.143	180	0.4	1.712 ± 0.004	3.1105
PP-17	1.350	0.059	4.110	180	3.8	0.476 ± 0.008	0.8751
PP-9	2.665	0.059	2.143	180	0.9	1.086 ± 0.047	1.3289
PP-14	5.191	0.059	1.060	180	0.2	0.978 ± 0.027	1.0151
PP-18	1.350	0.029	2.143	175	2.4	0.602 ± 0.006	1.0595
PP-12	1.350	0.029	2.143	180	1.8	0.606 ± 0.006	0.8246
PP-19	1.350	0.029	2.143	185	1.4	0.622 ± 0.003	1.1434
PP-10	2.665	0.029	1.060	180	0.9	0.584 ± 0.008	1.0331
PP-13	0.680	0.015	2.143	180	3.1	0.344 ± 0.013	0.4081
PP-15	1.350	0.015	1.060	180	2.6	0.290 ± 0.012	0.4311
PP-11	2.665	0.015	0.533	180	2.3	0.213 ± 0.012	0.4173

¹ mol% iniciatorja glede na MAH² mol% iniciatorja glede na PP³ mol% MAH glede na PP**Slika 1:** Odvisnost končne koncentracije vezanega MAH od koncentracije dodanega MAH pri treh različnih koncentracijah dodanega iniciatorja (■ 0,059 mol.%, ▼ 0,015 mol.%, ○ 0,117 mol.%)**Figure 1:** The dependence of MAH content and concentration of added MAH at three various cocentrations of added initiator (■ 0,059 mol.%, ▼ 0,015 mol.%, ○ 0,117 mol.%)

S **slike 1** je razvidno, da pri nizkih vrednostih dodanega iniciatorja in MAH končna koncentracija vezanega MAH narašča s koncentracijo dodanega MAH (krivulja a), medtem ko pri višjih vrednostih dodanega iniciatorja in MAH končna koncentracija vezanega MAH s koncentracijo dodanega MAH prične padati (krivulji b in c). Ta padec je lahko posledica zamreženja PP verig pri višjih vrednostih dodanega MAH.

Z višjo koncentracijo dodanega iniciatorja in temperaturo pa končna koncentracija vezanega MAH narašča.

Iz teh rezultatov sklepamo, da se pri reakciji cepljenja MAH na PP z dodatkom iniciatorja ustvari določeno število aktivnih centrov, na katere se nato veže MAH, ne glede na to, koliko ga je dodanega.

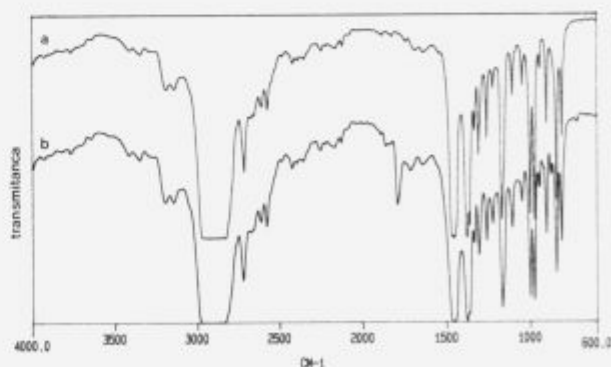
FT-IR spektroskopija je primerna metoda za kvalitativno analizo, saj je trak pri 1779 cm⁻¹ lepo viden (**slika 2**), medtem ko pa za kvantitativno analizo metoda ni najbolj primerna.

NMR spektroskopija se je pri izbranih pogojih⁶ izkazala kot neprimerna metoda tako za kvantitativno, kot tudi za kvalitativno analizo, saj smo le pri enem neoborjenem vzorcu zasledili širok signal pri 175 ppm⁵, ki je karakterističen za karbonilno skupino, vezano na PP.

4. Sklep

Reakcija cepljenja PP z MAH v navedenih razmerah poteče. Vzporedno pa potekajo tudi reakcije zamreženja in degradacije PP verig, ki so pri višjih koncentracijah dodanega iniciatorja in temperaturah še intenzivnejše.

Tako FT-IR kot tudi NMR spektroskopija nista najbolj primerni metodi za kvantitativno analizo količine vezanega MAH. Pri NMR spektroskopiji je tudi kvalitativna analiza precej problematična.

**Slika 2:** FT-IR spektra: (a) PP in (b) cepljenega PP
Figure 2: FT-IR spectra: (a) PP and (b) grafted PP

5. Literatura

- ¹ R. P. Singh, *Prog. Polym. Sci.*, 17, 1992, 251-281
- ² N. R. Choudhury, A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1989, 1091-1109
- ³ Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma, M. Oba, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1969, 1625-1640
- ⁴ N. G. Gaylord, M. K. Mishra, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, 21, 1983, 31-37
- ⁵ R. Rengarajan, V. R. Parameswaran, S. Lee, M. Vicic, P. L. Rinaldi, *Polymer*, 31, 1990, 1703-1706
- ⁶ U. Trček, *Diplomsko delo*, Univerza v Ljubljani, FNT Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, 1995 str. 21

slovenske železarne 

ACRONI

SŽ ACRONI d.o.o. Cesta železarjev 8, 64270 Jesenice

tel. centrala: +386 64 861-441

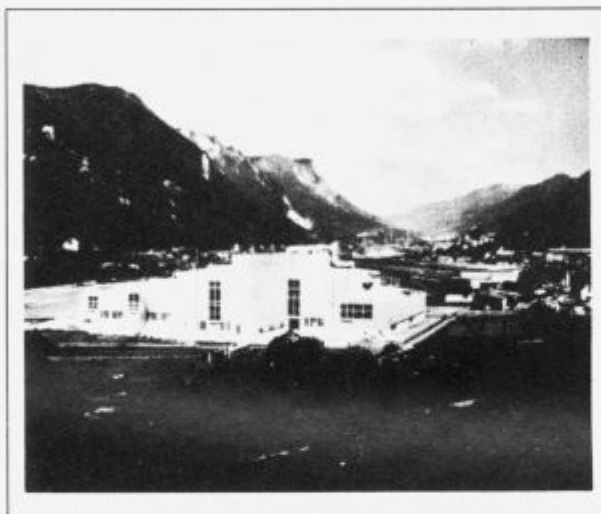
tel. direktor: +386 64 861-443

tel. komerciala: +386 64 861-474

Fax: +386 64 861-379

Telex: 37219 ZELJSN SI

 Slovenija



**ELECTRICAL SHEETS
AND STRIPS**

**STAINLESS
STEELS**

**MICROALLOYED
STEELS**

**HIGH CARBON
STEELS for hardening
and tempering**

OUR PRODUCTION PROGRAM INCLUDES:

- * general structural steels
- * finegrained and HSLA structural steels
- * carbon and alloyed steels
 - for quenching and tempering
 - case hardening
- * silicon steels for electrical sheets
- * stainless steels

- * hot rolled plates, wide and slit strips and bars
- * cold rolled sheets, wide and slit strips
- * cold rolled sections
- * metal door posts
- * blanks

WE ALSO OFFER:

- * hot and cold rolling
- * blanking
- * torch cutting by drawing
- * straightening
- * heat treating of plates, strips and sheets

Razvoj visokovakuumske oljne difuzijske frakcionirne črpalke s premerom sesalne odprtine 650 mm

The Development of High Vacuum Oil Diffusion Fractionating Pump with the Inlet Diameter of 650 mm

Gasperič J.,¹ IJS Ljubljana
S. Sulčič, Galileo Special Vacuum Equipment, Zgonik, Trst
M. Drab, A. Pregelj, IEVT, Ljubljana

Članek podaja glavne fizikalne osnove delovanja, izračun in konstruiranje difuzijske frakcionirne štiristopenjske črpalke s sesalno odprtino 651 mm in črpalno hitrostjo 15.000 l/s pri $1 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Ključne besede: visokovakuumska difuzijska črpalka, sistem šob, konstruiranje difuzijske črpalke, črpalna hitrost, končni tlak, mejni predtlak

In this article the main physical fundamentals of operation, as well as results of the calculation and construction of the high-vacuum four stage fractionating oil diffusion pump are presented. The pump inlet diameter of 651 mm is taken and the pumping speed of 15000 l/s at $1 \cdot 10^{-4}$ mbar is calculated. On the basis of results of calculation the pump is built up.

Key words: high-vacuum diffusion pump, jet system, construction of the diffusion pump, ultimate pressure, limiting forepressure

1 Uvod

Veliki visokovakuumski sistemi navadno uporabljajo oljne difuzijske črpalke, ker so v primerjavi z drugimi (npr. turbomolekularnimi, kriogenimi, ionsko-getrskimi) mnogo cenejše in enostavnejše za izdelavo in tudi za vzdrževanje. Ker difuzijske črpalke nimajo gibljivih delov, je njihova trajnost praktično neomejena. Drugače povedano, pri normalnem delu z njimi jih ni mogoče uničiti. Zato lahko še vedno najdemo v laboratorijih in tudi v industriji črpalke, ki so stare nad petdeset let, tj. iz začetnih časov proizvodnje, in jih še vedno s pridom uporabljajo. Pri vzdrževalnih delih je treba le občasno zamenjati električne grelnike, doliti ali zamenjati olje ter očistiti sistem šob. Pri črpalakah, ki delujejo več desetletij, se dodatno pojavi še zamašitev vodnih hladilnih cevi s kotlovcem. Od prvih začetkov, t.j. od Gaedejevega izuma l. 1913, pa do danes so difuzijske črpalke opravile dolgo razvojno pot, ki je bila podprta s teoretičnimi in praktičnimi spoznanji (Jaekel, 1950, L. Zobač, 1955 in drugi). Teorija je sicer zgrajena na aproksimacijah in ustreza bolj cilindričnim šobam kot pa obročastim divergentnim Lavalovim, vendar je dobra podlaga za razumevanje fizikalnih osnov delovanja difuzijskih črpalok. Danes uporabljamo za izračun termodinamične enačbe. Zaradi velikih poenostavitvev, ki jih uporablja teorija, konstruktorji veliko raje eksperimentirajo ter izboljšujejo svoje konstrukcije za doseganje optimalnih črpalnih

hitrosti, najnižjih končnih tlakov, za odpravo ali vsaj zmanjšanje povratnega toka oljnih par itd. Največ eksperimentiranja "doživljajo" sistemi šob. V praksi najdemo take sisteme, ki so sestavljeni iz treh, štirih ali celo petih stopenj, odvisno od tega, kako se je odločil konstruktor, da porazdeli kompresijska razmerja med njimi za tlačno področje od 10^{-7} do 10^{-1} mbar, t.j. namreč delovno področje difuzijskih črpalok, ki potrebujejo, kot vemo, za svoje delovanje primerno predčrpalke. Pri naši konstrukciji smo se odločili za štiri stopnje zaradi velikosti črpalke oz. njene sesalne odprtine, ki ima premer 651 mm, kar je bila zahteva investitorja. Glavni pogoj pri konstruiranju te črpalke pa je bil, da mora biti konstrukcija kar se da enostavna za izdelavo, da bi bili zato tudi stroški manjši. V konstrukcijo smo skušali vnesti vse prednosti in fineše moderne gradnje^{5,6}, ki so znane iz literature in ki jih je mogoče pri nas realizirati. Tudi izkušnje pri konstruiranju črpalok iz preteklosti so nam bile v pomoč^{1,4}.

2 Fizikalne osnove delovanja in dimenzioniranje difuzijske črpalke

Delovanje difuzijske črpalke skušamo zajeti z dveh strani, in sicer tako, da obravnavamo:

a) difuzijo plina (zraka) v curek pogonske pare ter pot plinskih molekul od ustja črpalke do predčrpalke. Od tega je predvsem odvisna črpalna hitrost.

b) termodinamične razmere v prostoru, kjer ima dostop pogonska para, t.j. od vrelnika (bojlerja), dovodnih valjev, šob in delovnega prostora do kondenzacije na hladnih stenah črpalke.

¹ Dr. Jože GASPERIČ, dipl. ing.
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, Ljubljana

Obe strani sta med seboj povezani. Tako npr. črpalna hitrost ni odvisna le od geometrije vstopnih delov črpalke, fizikalnih lastnosti črpanega plina in pogonske pare, ampak tudi od tlaka in temperature pare, privedene k šobam, njene hitrosti in gostote v delovnem prostoru (t.j. prostor, kjer nastaja difuzija plinskih oz. zračnih molekul v curek pogonske pare).

Pojav, ki ima nasprotno smer kot difuzija, bomo imenovali *povratna difuzija*. Pri difuzijskih črpalkah govorimo o *povratni difuziji plina* in *povratni difuziji pare* ter njenem vplivu na lastnosti črpalke.

Pri izračunu črpalke moramo ugotoviti optimalno gostoto pogonske pare v delovnem prostoru, pri kateri sta obe povratni difuziji zanemarljivo majhni in zato ne zmanjšujeta črpalne hitrosti. Zato moramo dimenzionirati šobe in dovodne dele za paro, upoštevajoč temperaturo in tlak pare pri izviru (v vrelniku) in temperaturne padce ter spremembe tlaka na različnih mestih. Hitrost pare v delovnem prostoru je pri difuzijskih črpalkah med 100 in 600 m/s. Srednja termična hitrost plinskih molekul je približno istega velikostnega reda in je pri temperaturi dovodnih delov (ustja črpalke) 15°C za zrak približno 460 m/s (za vodik 1750 m/s). Mase molekul črpanih plinov so med $M = 2$ do 40, uporabljene pogonske tekočine (npr. silikonsko olje) pa so od 200 do 500. Iz tega sledi, da je kinetična energija pogonske pare v delovnem prostoru mnogo večja od črpanega plina, zato dobe plinske molekule že po nekaj trkih z molekulami pare njihovo smer oz. smer curka.

Iz študija difuzije plina (zraka) v curek pogonske pare v delovnem prostoru izhajajo naslednje ugotovitve:

- izstopna smer molekul plina ni odvisna od vstopne smeri v curek,
- skozi curek pogonske pare prodre zelo majhno število plinskih molekul (srednja prosta pot plinskih molekul v pari mora biti zato manjša od debeline curka, ki prihaja iz šobe) in je zato večina plinskih molekul prenesena po površini curka, koncentracija plinskih molekul pa se veča v smeri od šobe proti steni črpalke,
- povratna difuzija plina z večanjem kota med steno in smerjo curka narašča, s tem pa se manjša črpalna hitrost (teoretično je vpadni kot v mejah med 0° in 90°, koti blizu 0° konstrukcijsko in funkcionalno niso mogoči, čeprav bi bila črpalna hitrost maksimalna. Koti blizu 90° pa pomenijo zmanjšanje črpalne hitrosti na nič). Poiskati je treba neki optimalni kot, ki je tudi konstrukcijsko izvedljiv,
- na površini parnega curka se plinske molekule tudi odbijajo, kar bomo zaradi poenostavitve vključili v pojem povratne difuzije plina,
- nastopa tudi verjetnost, da plinske molekule prodre skozi curek pogonske pare brez trkov v obeh smereh, pri čemer je verjetnost, da prodre molekule iz izstopne smeri na vstopno večja zaradi višjega tlaka na izstopni strani,
- ob steni črpalke nastane difuzni odboj molekul plina, nekatere plinske molekule proniknejo nazaj

v črpani prostor (t.j. v smeri ustja, od koder so priletele), druge pa se vrnejo v curek tik pred steno in se po nekaj trkih s parnimi molekulami in odboji na steni znajdejo na izstopni strani. Ker je gostota pare ob steni najmanjša, je tu možnost povratne difuzije plina največja, odvisna pa je tudi od prej omenjenega vpadnega kota parnega curka na steno črpalke. Para pogonske tekočine (olja) se na hladni steni črpalke kondenzira in odteče nazaj v vrelnik.

Ugotovili smo že, da povratni tok plinskih in parnih molekul zmanjšuje efektivno črpalno hitrost. Kadar ta tok doseže velikost vstopnega plinskega toka, ali drugače povedano, ko je število vstopajočih plinskih molekul v curek pogonske pare enako izstopajočim, je efektivna črpalna hitrost enaka nič. Ravnotežni tlak, ki se pri tem vzpostavi v usju črpalke imenujemo *končni tlak črpalke* p_0 .

Namen tega sestavka ni, da bi razpredali teorije o difuziji in s tem povezanim črpanjem, pač pa, da bi pokazali, kako praktično dimenzioniramo difuzijsko črpalno.

3 Izračun difuzijske črpalke

3.1 Glavne tehnične zahteve oz. osnovni podatki za izračun

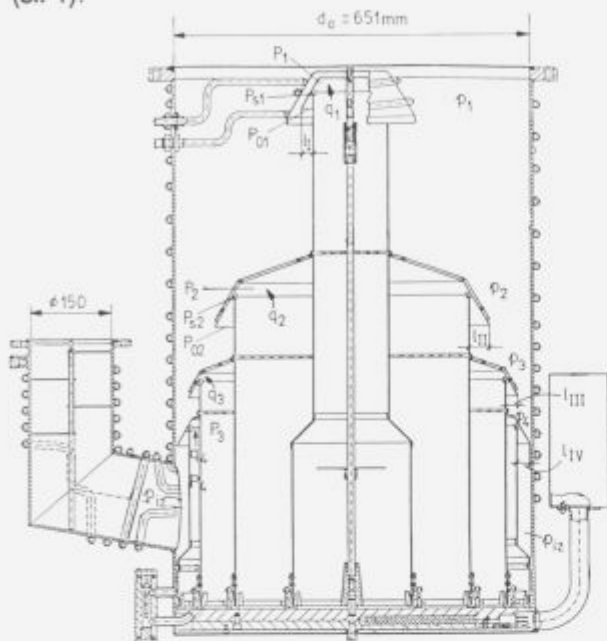
a) Črpalna hitrost pri 1.10^{-4} mbar	14.000 l/s (s hladno kapo nad 1. stopnjo)
b) Končni tlak	nižji od 1.10^{-6} mbar, olje (silikonsko) DC 704
c) Mejni predtlak	večji od 2.10^{-1} mbar
č) Notranji premer črpalke	$d_0=651$ mm (zaradi kompatibilnosti s črpalkami drugih proizvajalcev)
d) Višina celotne črpalke	$H = 1121$ mm
e) Število stopenj	3 ali 4; izbrali smo 4 stopnje za frakcionirno delovanje črpalke
f) Material za sistem šob	aluminij, debelina 2 mm

3.2 Izbira kompresijskega razmerja med posameznimi stopnjami

Izračun glavnih dimenzij sistema šob temelji na razmerah, ki vladajo pri največji obremenitvi, t.j. pri najvišjem vstopnem tlaku, kjer lahko črpalna črpa največjo množino plina (*največji pretok*). V tem primeru doseže tlak plina v delovnem prostoru vseh šob maksimalno absolutno vrednost.

Ker smo izbrali sistem šob s štirimi stopnjami, moramo tlačno področje pri največjem pretoku, ki je navadno za difuzijske črpalke pri tlakih od 1.10^{-3} do nekajkrat 10^{-1} mbar, primerno razdeliti. Pri največji plinski obremenitvi in konstantnem pretoku se tlaki

(plina, zraka) p med posameznimi stopnjami ustale v razmerju črpalnih hitrosti S vsake stopnje posebej (sl. 1).



Slika 1: Sistem šob difuzijske črpalke ODF 650-G (p-tlaci plina oz. zraka, P-tlaci oljne pare)

Torej:

$$P_{1\max} \cdot P_{2\max} \cdot P_{3\max} \cdot P_{4\max} \cdot P_{iz\max} = S_{1z} \cdot S_2 \cdot S_3 \cdot S_2 \cdot S_1 \quad (1)$$

pri čemer je $p_{1\max}$ najvišji vstopni tlak nad 1. šobo ali kar na ustju črpalke, $p_{2\max}$ je vstopni tlak nad 2. šobo (ki je enak izstopnemu tlaku 1. šobe) itd. Tlak p_{iz} je izstopni tlak 4. šobe, ki je kar enak izstopnemu tlaku črpalke oz. predtlaku (predvakuumu), ki ga mora ustvariti rotacijska predčrpalna, če želimo, da difuzijska črpalka še normalno deluje z maksimalno močjo oz. maksimalnim pretokom plina. Ta razmerja razumno izberemo. Tlak (oljne) pare mora biti v delovnem prostoru, t.j. v prostoru, kjer difundirajo molekule črpanega plina v curek pare, ki izstopa iz šob, najmanj dvakrat večji, kot je tlak plina na odgovarjajoči izstopni strani.

Za našo črpalno smo izbrali razmerje vstopnih tlakov oz. kompresijsko razmerje takole:

$$P_{1\max} : P_{2\max} : P_{3\max} : P_{4\max} : P_{iz\max} = 1:3:20:100:300 \quad (2)$$

Pri maksimalnem vstopnem tlaku plina : $p_{1\max} = 1.10^{-3}$ mbar, so tlaki v tem razmerju naslednji:

$$\begin{aligned} p_{1\max} &= 1.10^{-3} \text{ mbar} \\ p_{2\max} &= 3.10^{-3} \text{ mbar} \\ p_{3\max} &= 2.10^{-2} \text{ mbar} \\ p_{4\max} &= 1.10^{-1} \text{ mbar} \\ p_{iz\max} &= 3.10^{-1} \text{ mbar} \end{aligned}$$

Tlak pare v delovnem prostoru pa mora biti, kot rečeno, vsaj dvakrat večji, kot je izstopni tlak plina za odgovarjajočo šobo. Torej:

$$\begin{aligned} P_{01} &= 6.10^{-3} \text{ mbar} \\ P_{02} &= 4.10^{-2} \text{ mbar} \end{aligned}$$

$$P_{03} = 2.10^{-1} \text{ mbar}$$

$$P_{04} = 6.10^{-1} \text{ mbar}$$

(Opomba: izstopni tlak plina za 1. šobo je npr. 3.10^{-3} mbar, kar je tudi vstopni tlak za 2. šobo)

3.3 Izračun glavnih dimenzij štiristopenjske oljne difuzijske frakcionirne črpalke

3.3.1 Izračun 1. šobe

Vstopna odprtina (visokovakuumska stran ali ustje črpalke) je: $d_0=651$ mm (zahteva investitorja) in ima površino $F_0=3328,52$ cm², njena prevodnost C_0 za zrak je v molekularnem področju pretokov 38.611 l/s.

V splošnem je črpalna hitrost odvisna od prevodnosti (konduktance) vseh vstopnih delov. Upoštevati moramo tudi prevodnost cevi dolžine l_0 (sl. 2) in l_1 ter prevodnost odprtine (kolobar površine F_1) ob prvi šobi.

Zato je prevodnost in z njo tudi *efektivna črpalna hitrost* S vedno manjša od prevodnosti vstopne odprtine C_0 .

Za izračun črpalne hitrosti S (l/s) uporabljamo naslednji obrazec²:

$$S = d_0^2 / ((a/12,1) + \gamma / (12,1(1-\beta)^2 + (1+\beta)\omega) + 1 / (9,1(1-\beta^2)H_{01})) \quad (3)$$

pri tem je:

d_0 /cm/ premer ustja črpalke

$a = l_0/d_0$ razmerje med dolžino vstopnega valja in premerom d_0

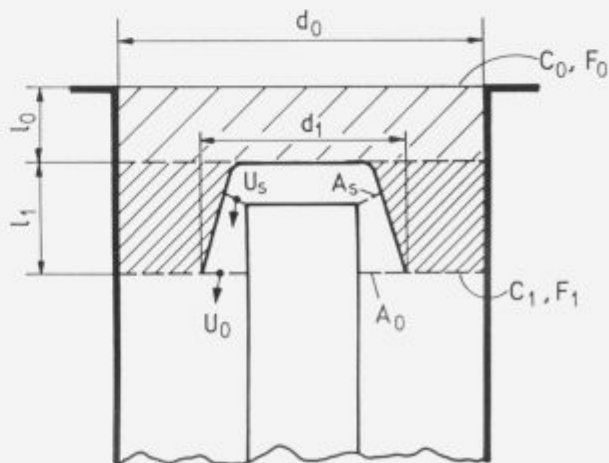
$\beta = d_1/d_0$ razmerje med premerom 1. šobe valja in premerom d_0

$\gamma = l_1/d_0$ razmerje med višino 1. šobe valja in premerom d_0

$\omega =$ faktor, ki je odvisen od razmerja d_1/d_0 in je tabeliran²

Splošno je H_0 faktor črpalne hitrosti, ki podaja razmerje med črpalno hitrostjo S , merjeno na ustju črpalke, in prevodnostjo odprtine oz. ustja C_0 .

H_{01} je faktor črpalne hitrosti, ki podaja razmerje med črpalno hitrostjo S , merjeno na ustju črpalke, in prevodnostjo vstopnih delov do ravnine, ki jo predstavlja kolobar ob 1. šobi (sl. 2)



Slika 2: Vstopni del difuzijske črpalke s 1. šobo - shematski prikaz

$H_{02}, H_{03}, H_{04} \dots$ analogno kot za H_{01} , le da gre za prevodnost vseh vstopnih delov do ravnine, ki jo predstavlja kolobar ob 2. oz. 3. in 4. šobi.

Dimenzije, kot so: l_0, l_1, d_1 , primerno izberemo.

Idealno bi bilo vzeti npr. $l_0 = 0$ (oz. $\alpha = 0$), vendar si tega ne moremo privoščiti. Zaradi kondenzacije povratnih oljnih par, predvsem iz delovnega prostora 1. šobe, naj bi bil črpalčin valj (ohišje) čim višje hlajen. Ker pa bomo nad 1. šobo uvedli hladno kapo (zahteva investitorja), vzamemo $l_0 = 20$ mm, torej $\alpha = 0,03$.

Za osnovni izračun vzamemo $\beta = 0,31$ (β za hladno kapo pa 0,36), kar odgovarja $d_1 = \beta \cdot d_0 = 200$ mm (za hladno kapo pa je $d_{1k} = 235$ mm), odgovarjajoča faktorja ω sta po tabeli iz literature² 1,088 oz. $\omega_k = 1,265$.

Faktor γ priporočajo² izbrati med 0,1 in 0,5. Ta faktor vsebuje višino 1. šobe. Pri tem je zelo pomembno razmerje iztočne hitrosti pare u_0 in kritične u_s (v najožjem delu šobe), torej u_0/u_s . To razmerje je sorazmerno razmerju presekov A_0/A_s (sl. 2). Iz diagrama na sl. 3 je razvidno, da je pri $A_0/A_s = 3,3$ razmerje $u_0/u_s = 2$. Iztočna hitrost pare v Lavalovi divergentni šobi je torej dvakrat večja, kot je kritična u_0 v najožjem delu šobe. Za našo črpalčko smo po več korekturah glede na obstoječe dovodne cevi in konstrukcijo vzeli $l_1 = 75$ mm, pri tem je $\gamma = 0,115$ oz. pri hladni kapi $l_{1k} = 99$ mm, kjer je $\gamma_k = 0,152$.

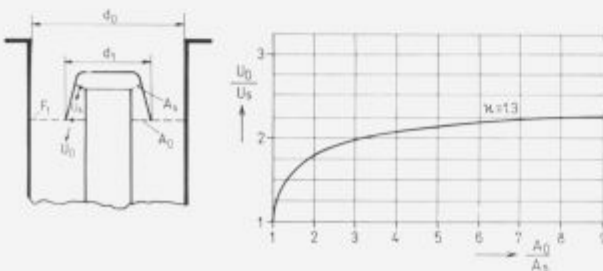
Faktor črpalne hitrosti H_{01} , ki se giblje pri oljnih črpalkah med 0,3 in 0,5, smo izbrali za izračun približno srednjo vrednost, torej $H_{01} = 0,46$. Upoštevajoč hladno kapo nad to (prvo) šobo pa $H_{01k} = 0,4$.

Če vstavimo izbrane podatke v enačbo (3), dobimo črpalno hitrost naše črpalke (brez hladne kape) v l/s:

$$S_1 = 65 \cdot 1^2 / ((0,03/12,1) + (0,115 / (12,1(1-0,31)^2(1+0,31)1,088)) + (1 / (9,1(1-0,31^2)0,46))) = 15,094 \text{ l/s}$$

z upoštevanjem hladne kape pa: $S_{1k} = 12,615 \text{ l/s}$.

(Opomba: črpalna hitrost 1. šobe S_1 je kar enaka črpalni hitrosti celotne črpalke S)



Slika 3: Odvisnost razmerja hitrosti u_0/u_s od razmerja presekov A_0/A_s pri $\kappa = 1,3$

3.3.2 Izračun dimenzij naslednjih šob

Iz enačbe za pretok plina:

$$q_{1max} = p_{1max} \cdot S_1 \quad (4)$$

ter zaradi kontinuitete plinskega toka in zaradi pogoja, da ne smejo biti prekoračeni dopustni vstopni tlaki, sledi:

$$p_{1max} \cdot S_1 = p_{2max} \cdot S_2 = p_{3max} \cdot S_3 = p_{4max} \cdot S_4 = p_{izmax} \cdot S_{iz} \quad (5)$$

oziroma:

$$S_1 : S_2 : S_3 : S_4 : S_{iz} = p_{izmax} : p_{4max} : p_{3max} : p_{2max} : p_{1max} \quad (6)=(1)$$

Ker pa je črpalna hitrost posamezne stopnje premosorazmerna površini odprtine (krožnemu kolobarju ob šobi) in odgovarjajočemu faktorju H_0 , lahko pišemo zgornjo enačbo (6) takole:

$$F_1 H_{01} : F_2 H_{02} : F_3 H_{03} : F_4 H_{04} = p_{4max} : p_{3max} : p_{2max} : p_{1max} \quad (7)$$

(Opomba: upornost dovodov med posameznimi šobami je zanemarljivo majhna in je ne upoštevamo)

Sledi:

$$F_2 = \pi/4(d_0^2 - d_2^2) \geq \pi/4(d_0^2 - d_1^2) (p_{1max}/p_{2max})(H_{01}/H_{02}) \quad (8)$$

$$F_3 = \pi/4(d_0^2 - d_3^2) \geq \pi/4(d_0^2 - d_2^2) (p_{1max}/p_{3max})(H_{02}/H_{03}) \quad (9)$$

$$F_4 = \pi/4(d_0^2 - d_4^2) \geq \pi/4(d_0^2 - d_3^2) (p_{3max}/p_{4max})(H_{03}/H_{04}) \quad (10)$$

Izbrali smo:

$$H_{01} = 0,46$$

$$H_{02} = 0,4$$

$$H_{03} = 0,2$$

$$H_{04} = 0,2$$

Vrednosti za H_0 za drugo in naslednje šobe smo vzeli manjše, kar je v skladu z eksperimentalnimi dognanji, da se ta faktor zmanjšuje zaradi večje gostote pare in plina.

Če postopoma ustavljamo v zgornje enačbe odgovarjajoče vrednosti, dobimo velikosti površine kolobarjev ob šobah: F_2, F_3 in F_4 . Iz tega pa se da izračunati odgovarjajoče premere (npr.: $d_2 = [d_0^2 - (4F_2/\pi)]^{1/2}$ itd.).

V našem primeru smo izračunali naslednje premere: $d_2 = 505$ mm, $d_3 = 603$ mm, $d_4 = 643$ mm.

Pri konstrukciji črpalke smo morali upoštevati polzečo plast kondenzata (olja), ki zmanjšuje efektivni premer črpalkevalja, zato smo izračunane premere d_2, d_3 in d_4 primerno zmanjšali za nekaj mm, in sicer:

$$d_2 = 500 \text{ mm}$$

$$d_3 = 600 \text{ mm}$$

$$d_4 = 640 \text{ mm}$$

Dalje sledi iz enačbe (5) oz. (6), da mora biti:

$$S_{iz} \geq S_1 (p_{1max}/p_{izmax}) \geq 15,094 (1 \cdot 10^{-3}/3 \cdot 10^{-1}) \geq 50,3 \text{ l/s} = 180 \text{ m}^3/\text{h} \quad (11)$$

Iz tega izhaja zahteva po dimenzioniranju predvakuumskega priključka in kapaciteti predčrpalke pri $p_{izmax} = 3 \cdot 10^{-1}$ mbar.

Konduktanca predvakuumskega voda mora biti enaka ali večja od 50 l/s oz. najmanj 180 m³/h. Zadostuje sicer cev premera 60 mm, vendar jo vzamemo z notranjim premerom 150 mm, ker bomo vanjo vgradili še lovilnik par in tudi zato, ker je za-

hteva investitorja, da mora biti predvakuumski priključek DN ISO 160, kot ga imajo podobne črpalke drugih proizvajalcev.

3.3.3 Dimenzioniranje divergentnih Lavalovih šob

Potem ko smo v prejšnjem poglavju izračunali zunanje dimenzije šob iz izbranih tlačnih razmerij in črpalnih hitrosti za posamezne šobe, se bomo sedaj osredotočili na izračun minimalne debeline curka oljne pare v delovnem prostoru, t.j. prostoru, kjer nastopa difuzija, z namenom, da bi dosegli izbrana kompresijska razmerja. Za prvo šobo smo vzeli razmerje $p_{2max} : p_{1max} = 3 : 1$ in tlak pare v delovnem prostoru $P_{01} = 6.10^{-3}$ mbar.

Debelino curka na izstopni strani šobe izračunamo po naslednjem obrazcu:

$$l_i = (\ln(100(p_{2max}/p_{1max}))) (T_1 10^{-3} / \partial_{1,2} P_{01}) = (2.3 \times 416.5 \log 300) / (118.6) = 33.5 \text{ mm} \quad (12)$$

pri tem je T_1 temperatura nasičene pare, ki jo izračunamo za olje DC 704 po empiričnem obrazcu, ki ga podaja proizvajalec, podjetje Dow Corning iz ZDA.

$$T_1 = 5570 / (11.025 - \log P) = 5570 / (11.025 + 2.34679) = 416.5 \text{ K} \quad (13)$$

(P v torr; 6.10^{-3} mbar = $4.5.10^{-3}$ torr). Faktor $\partial_{1,2} = 118$ za DC 704 in zrak^{1,3}.

Vzamemo l_i je 30 mm.

Na podoben način izračunamo dolžine l_{II} , l_{III} in l_{IV} tudi za druge šobe, ki pa smo jih prilagodili tako, da smo dobili ustrezna razmerja A_o/A_s . Tako je:

$$l_{II} = 35 \text{ mm} \\ l_{III} = 20 \text{ mm} \\ l_{IV} = 20 \text{ mm}$$

Iz teorije divergentnih Lavalovih šob je znano, da je pri razmerju specifičnih toplot (pri konstantnem tlaku in konstantnem volumnu) za pline in približno tudi za pare $\kappa = 1.3$ in razmerju $A_o/A_s = 3$ (slika 3) iztočna hitrost u_o približno dvakrat večja od kritične hitrosti u_s v najožjem delu šobe. Z večanjem razmerja A_o/A_s bistveno sicer ne povečamo u_o/u_s (npr. pri $A_o/A_s = 8$ je $u_o/u_s = 2.25$), vendar je iz praktičnih razlogov priporočljivo imeti visoka razmerja, ki jih še vedno lahko zmanjšamo s povečanjem najožjega dela šobe. Tki. "dolge" šobe tudi lepo usmerjajo curek pogonske pare v delovni prostor, da je čim manj stresanih molekul, ki povečujejo povratni tok parnih in plinskih molekul v smeri črpanega prostora.

Za našo črpalco smo izbrali dve velikosti najožjega dela šobe, in sicer: $s_1 = 2.25 \text{ mm}$ ter $s_2 = 2.5 \text{ mm}$. Izračunana razmerja A_o/A_s so v tabeli 1.

Tabela 1: Razmerje A_o/A_s za posamezne šobe ter razmerje med izparilno površino v vrelniku in kritičnim presekom šobe A_{zp}/A_s

Šoba	A_o/A_s		A_{zp}/A_s	
	$s_1=2.25\text{mm}$	$s_2=2.5\text{mm}$	$s_1=2.25\text{mm}$	$s_2=2.5\text{mm}$
1.	15,9	14,3	35,8	32,1
2.	16,7	15,1	34,4	31,0
3.	9,2	8,2	24,6	22,1
4.	9,2	8,2	17,2	15,5

Iz teh razmerij lahko ugotovimo, da so relativno visoka in da nam dopuščajo (predvsem pri 1. in 2. šobi) povečanje kritičnega preseka (A_s), s tem pa tudi zmanjšanje iztočne hitrosti pare, kar pride v poštev pri eksperimentalnem ugotavljanju odvisnosti črpalne hitrosti od nastavitve kritičnih presekov šob.

3.3.4 Izračun pretoka pare

Iz gladine olja v vrelniku (bojlerju) se upari iz enote površine v enoti časa neka množina pare q . Iz termodinamike je znana enačba za množino pare, ki gre skozi šobo. Za 1. šobo je:

$$q_1 = 1.33 f(\kappa) \sqrt{(RT/M)} A_{s1} P_1 \quad (14)$$

$$P_1/P_{s1} = ((\kappa+1)/2)^{(\kappa/(\kappa-1))} \quad (15)$$

za $\kappa = 1.3$ je $P_1/P_{s1} = 1.83$. Vrednost funkcije $f(\kappa)$ je za olje, kjer je $\kappa = 1.3$, enaka: $f(\kappa) = 0.668$.

A_{s1} je kritični presek 1. šobe v cm

P_1 je tlak pare v dovodnem valju pred 1. šobo

P_{s1} je tlak pare v kritičnem preseku 1. šobe

P_{01} je tlak v delovnem prostoru, ki smo ga že prej določili (6×10^{-3} mbar).

Če predpostavimo zaradi poenostavitve, da teče para od kritičnega preseka A_{s1} skozi ustje A_{o1} v stožčastem curku stalne debeline k steni črpalke, potem je zaradi kontinuitete toka pare npr. za 1. šobo:

$$P_{s1}/P_{01} = d_o/d_1 = 651/200 = 3.255 \quad (16)$$

$$P_{s1} = 3.255 P_{01} = 3.255 \times 6 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-2} \text{ mbar} \quad (17)$$

$$P_1 = 1.83 P_{s1} = 1.83 \times 1.95 \times 10^{-2} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ mbar} \quad (18)$$

Poglejmo še nekatere zanimive vrednosti za tlake oljne pare! V tabeli 2 so zbrani podatki za našo črpalco.

Tabela 2: Tlaci oljne pare ob posameznih šobah (slika 1)

šoba	P_{on}	P_{s1}/P_{on}	P_{s1}	P_n
n	(mbar)		(mbar)	(mbar)
1.	6×10^{-3}	3,225	2×10^{-2}	3.6×10^{-2}
2.	4×10^{-2}	1,302	5.2×10^{-2}	9.5×10^{-2}
3.	2×10^{-1}	1,085	2.2×10^{-1}	4×10^{-1}
4.	6×10^{-1}	1,017	6.1×10^{-1}	1,1

Tlaci v vrelniku morajo biti še nekoliko višji zaradi njihovega padca na poti do odgovarjajoče šobe, kar moramo v natančnejšem izračunu upoštevati.

Razmeje med površino olja v vrelniku in kritičnim presekom za posamezne šobe (A_{zp}/A_s) je podano v tabeli 1.

3.4 Gretje črpalke

Energija za pogon difuzijske črpalke se porablja za:

- 1) kritje toplotnih izgub, ki izvirajo iz nezaželenega odvajanja iz ogretyh delov črpalke,
- 2) ogrevanje cirkulirajoče množine pogonske tekočine do vrelišča in
- 3) odparevanje.

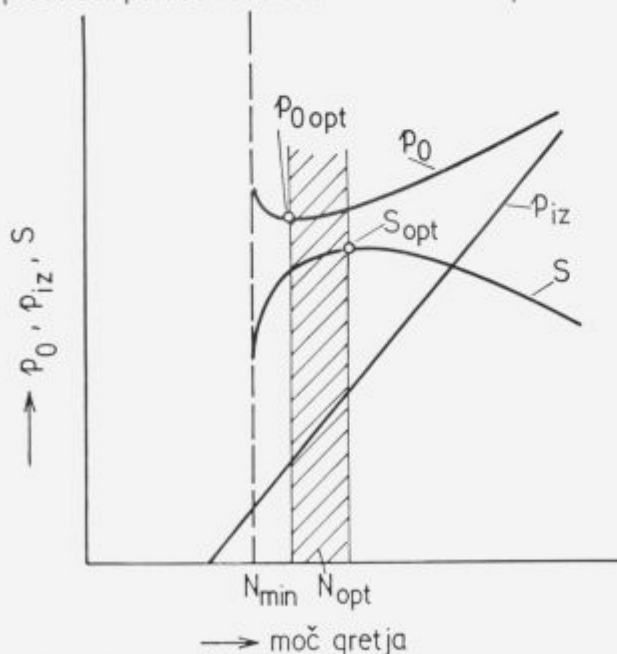
Prvo je čista izguba in jo moramo omejiti na najmanjšo mero. Pri kovinskih črpalakah z zunanjim

ogrevom so lahko izgube do 50%. Druge in tretje izgube so neobhodno potrebne za obratovanje črpalke. Lahko jih zmanjšamo, če omejimo množino pare na potrební minimum z izbiro optimalne vrednosti delovnih tlakov. To pa lahko ugotovimo le eksperimentalno, kajti končni tlak črpalke, mejni predtlak in črpalna hitrost so povezani z močjo gretja, tako kot je razvidno iz diagrama na **sliki 4**.

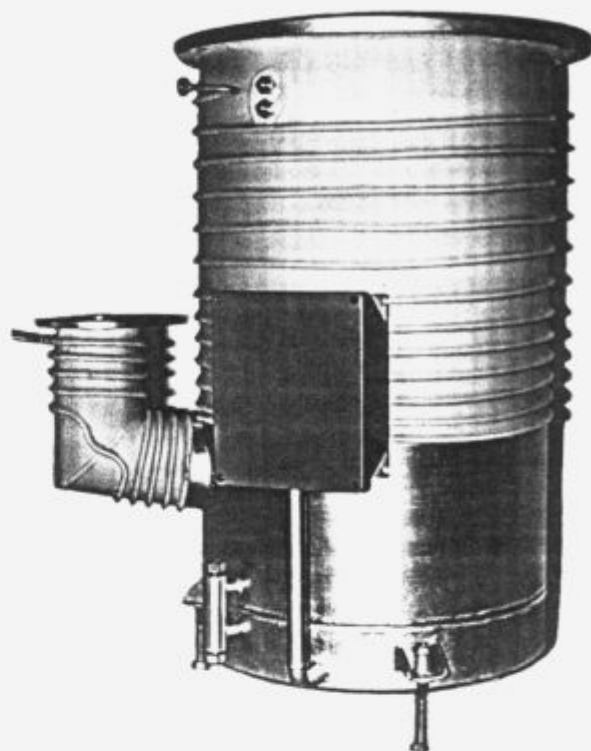
Za oceno moči gretja obstajajo obrazci, ki pa jih tu ne bomo navajali, najdemo jih lahko v literaturi^{1,2}. Obstaja izkustveno načelo, da je potrebna grelna moč pri majhnih kovinskih črpalakah okoli 5 W na vsak l/s črpalne hitrosti, za največje črpalke (do 55.000 l/s) pa okoli 0,5 W na l/s. Za našo črpalko z izračunano črpalno hitrostjo ca 15.000 l/s smo instalirali grelnike s skupno močjo 15 kW (1 Ws/l), da bi imeli možnost ugotavljanja optimalnega gretja, smiselno tako, kot je prikazano na **sliki 4**.

3.5 Hlajenje črpalke

Hlajenje spada funkcionalno h krožnemu procesu pogonskega olja v črpalci. Ko oljne pare zadenejo ob steno ohišja črpalke, se morajo kondenzirati. Stene morajo biti zato hlajene. Najprej moramo ugotoviti, koliko energije mora sprejeti hladilna površina. Želimo tudi, da je zgornji del črpalke čim bolj hladen, t.j. na temperaturi 15 do 20°C. Dopustni dvig temperature na iztoku vode ne sme biti večji kot 10°C. Iztočno temperaturo hladilne vode lahko reguliramo z velikostjo pretoka. Moč, ki jo moramo odvesti, je enaka tisti, ki je potrebna za ogrevanje cirkulirajoče množine pogonske tekočine do vrelišča in za odparevanje. Seveda pa se ne moremo izogniti tudi delnemu odvzemanju čiste izgubne toplote, ki je konstrukcijsko pogojena. Za hlajenje naše črpalke smo predvideli porabo vode 800 l/h oz. 13 l/min pri vhod-



Slika 4: Odvisnost končnega tlaka p_0 , izstopnega tlaka p_{iz} in črpalne hitrosti S v odvisnosti od gretja N ; N_{min} je najmanjša moč gretja, pri katerem črpalka še lahko deluje, N_{opt} je optimalno gretje².



Slika 5: Difuzijska črpalka ODF 650-G

ni temperaturi 20°C in izhodni 30°C. Poleg črpalkega plašča ter predvakuumskega priključka smo dodatno hladili tudi kapo, ki je bila montirana nad prvo šobo, zaradi zmanjšanja povratnega toka oljnih par iz te šobe, ki je največji ob zagonu in izklopu gretja črpalke ter pri preobremenjenosti, t.j. v področju mejnega predtlaka.

4 Sklep

Razvili smo visokovakuumsko difuzijsko frakcionirno štiristopenjsko oljno difuzijsko črpalco (**sl. 5**) s sesalno odprtino 651 mm na temelju izračuna, ki je v grobih obrisih predstavljen v tem delu. Izračunana črpalna hitrost je okoli 15.000 l/s (pri tlaku $1 \cdot 10^{-4}$ mbar), s hladno kapo pa okoli 12.600 l/s. Izmerjeni podatki so predstavljeni v posebnem članku: *Meritve in optimizacija delovanja VV oljne difuzijske črpalke premera 650 mm*: A. Pregelj, J. Gasperič, S. Sulčič).

5 Literatura

1. J. Gasperič, Projektiranje in konstruiranje kovinske frakcionirne difuzijske vakuumske črpalke (magistrsko delo), Ljubljana, dec. 1964
2. L. Zobač, Zaklady vakuové techniky, SNTL, Praha, 1954
3. L. Zobač, Prispevek k teorii difuznich vyvев, *Slaboproudny Obzor*, 16, 1955, 10, 541-549
4. J. Gasperič, Izračun in projektiranje štiristopenjske oljne difuzijske frakcionirne črpalke z vgrajenim lovilnikom par, *Dokumentacija IEVT*, Ljubljana, julij 1984
5. M. H. Hablanian, Prevention of overload in high-vacuum systems, *Proc. of AVS*, Seattle, 1991
6. M. Hablanian, K. Caldwell, The overload conditions in high-vacuum pumps, *Proc. of Society of vacuum coaters*, Philadelphia, USA, 1991, March, 177-22

Struktura in luminiscentne lastnosti SnO₂:Eu luminoforja

Structure and Luminescence of SnO₂:Eu phosphor

Županc-Mežnar L.¹, IEVT, Ljubljana

B. Orel, Kemijski inštitut, Ljubljana

P. Bukovec, FNT Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana

V delu so predstavljene priprava in lastnosti oranžne luminiscentne snovi SnO₂:Eu, ki se uporablja za izdelavo zaslonov v katodnih in nizkonapetostnih prikazalnikih. SnO₂ smo pripravili po sol-gel postopku in ga dopirali z 1-20 mol% evropija. Preučevali smo strukturne, morfološke, fotoluminiscentne in katodoluminiscentne lastnosti kserogelov in prahov, ki smo jih toplotno obdelovali pri različnih temperaturah in v različnih atmosferah.

Ključne besede: luminofor, SnO₂:Eu, sol-gel postopek

Orange phosphor SnO₂:Eu which can be used in cathode-ray tubes and other low-voltage displays has been prepared and its properties evaluated. The sol-gel method has been used for the synthesis. SnO₂ was doped with 1-20 mol% of europium. We studied structural, morphologic, photo- and cathodoluminescent characteristics of xerogels and powders prepared at different temperatures and in various atmospheres.

Key words: phosphor, SnO₂:Eu, sol-gel method

1. Uvod

Nedopiran kositrov(IV) oksid je polprevodnik n-tipa s široko energijsko režo $E_g=3.97$ eV. Kristalizira v tetragonalni rutilni strukturi. SnO₂ se zaradi svojih posebnih lastnosti uporablja na mnogih področjih: v proizvodnji detektorjev plinov, uporov, prozornih grelnih elementov in tranzistorjev, kot tanka prozorna prevodna elektroda ali prozorna antistatična plast. Podroben opis fizikalnih lastnosti SnO₂, postopkov priprave in literature je podal Jarzebski¹. Z dopiranjem kositrovega oksida pa so pripravili materiale z novimi lastnostmi.

Zaradi visokega luminiscentnega izkoristka in občutljivosti na polje ligandov v raztopini ali na kristalno polje v trdni snovi so evropij uporabljali pri študiju strukturnih sprememb pri prehodih oborina-sol-gel-steklo. S fluorescentno spektroskopijo Eu³⁺ so preučevali TiO₂² in SnO₂ gele in kserogeje^{3,4} ter SiO₂ stekla⁵.

Pri sintezi luminoforjev je bil evropij uporabljen kot aktivator v mnogih anorganskih matrikah v obliki Eu³⁺ iona (rdeči luminoforji) ali Eu²⁺ iona (modri luminoforji). Crabtree⁶⁻⁹ je pripravil monokristale SnO₂ s hidrolizo SnCl₄ v kremenovi cevi pri temperaturi 1250°C, jih nato dopiral z Eu³⁺ ter drugimi lantanoidi in določil njihove foto-, katodo- in termoluminiscentne lastnosti. Razliko v naboju kationov matrike in

aktivatorja je kompenziral z dodatkom elementov Li, H, P ali Nb^{6,9}.

Matsuoka^{10,11} je pripravil polikristalinični SnO₂:Eu iz raztopine SnCl₂ in EuCl₃ (0,01-10 at% Eu), ki jo je oboril z oksalatom. Kositrov(II) oksalat je žaril v kisikovi atmosferi pri 1000°C dve uri. Po tem postopku je v osnovno matriko vgradil le 0,01-0,05 at% evropija, medtem ko se je pri koncentracijah >0,5 at% pojavila nova faza Eu₂Sn₂O₇. Ugotovil je, da je SnO₂:Eu primeren luminofor tudi za vzbujanje z nizkoenergijskimi elektroni v ploskovnih prikazalnikih (LEEE, low-energy electron excitation), saj emitira rdeče-oranžno svetlobo že pri 10 V, ne da bi se pri tem na površini kopičil naboj. Luminiscentne lastnosti faze Eu₂Sn₂O₇, ki nastane na površini delcev SnO₂, je podrobno opisal Blasse¹². Kynev¹³ navaja podobne rezultate kot Matsuoka in dodaja, da vmesni oksidi, ki nastajajo pri oksidaciji Sn²⁺ v Sn⁴⁺, pomagajo pri vgrajevanju evropija v osnovno matriko SnO₂.

Chadha¹⁴ je pripravil polikristalinični SnO₂ dopiran z 0,2 at% evropija z žganjem SnO₂ prahu in EuCl₃ pri 1500°C. Tanke plasti iste snovi pa je nanesele s pršenjem aerosola - raztopine organokovinskih prekurzorjev na safirne podlage pri 460°C in jih kalciniral. Tako pripravljene plasti je uporabil kot rdeč luminofor v FED (field emitter display) prikazalnikih.

Po klasičnem postopku priprave luminoforjev z mešanjem oksidov je potrebno prahove večkrat kalcinirati in vmes drobiti, ker je difuzija ionov aktivatorja v osnovno matriko majhna. Takšen način

¹ Lea ŽUPANC-MEŽNAR, dipl. inž. kem.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
61111 Ljubljana, Teslova 30

priprave je dolgotrajen, hkrati pa z drobljenjem znižujemo svetlobni odziv in vnašamo nečistoče. Namen našega dela je bil pripraviti SnO₂:Eu s sol-gel metodo iz anorganskih prekurzorjev, optimizirati koncentracijo aktivatorja glede na svetlobni odziv, nanesti tanke plasti z dip-coating metodo, s primerno termično obdelavo pripraviti luminiscentne prahove in z njimi izdelati zaslone za miniaturno katodno elektrotrono.

2. Eksperimentalni del

Priprava SnO₂:Eu

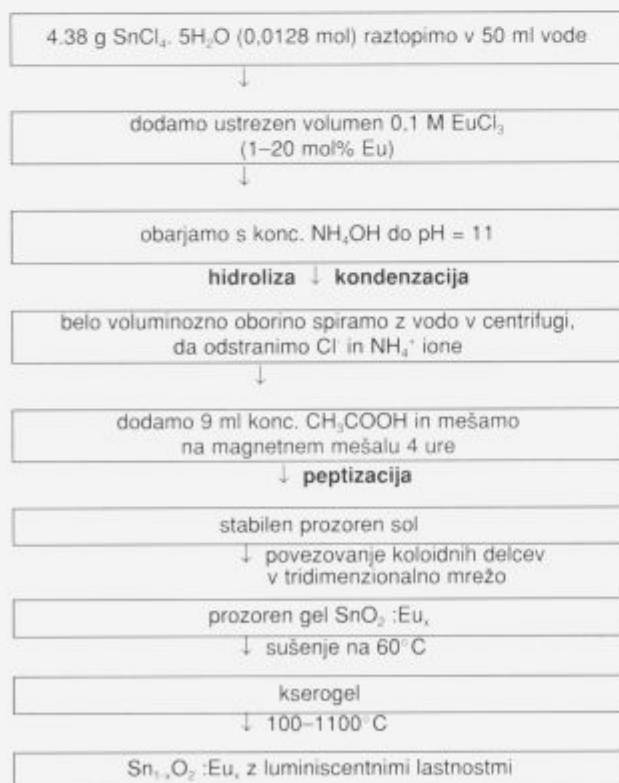
Z evropijem dopiran SnO₂ smo pripravili po podobnem postopku, kot ga je opisal Ribeiro s sod.³, le da smo za peptizacijo pri koncentracijah Eu >5 mol% uporabili očetno kislino namesto amoniaka (**slika 1**). Raztopino EuCl₃ smo pripravili tako, da smo Eu₂O₃ (99,99%, Johnson Matthey) raztopili v 2 M HCl.

Postopek termične obdelave prahov

Po končani sintezi smo sole segrevali na vodni kopeli pri 60°C, tako pripravljene kserogeje pa 12 ur v sušilniku pri 120°C. Potem smo kserogeje žgali v temperaturnem območju od 100-1100°C na zraku, v zaščitni atmosferi N₂ ali v reduktivni atmosferi N₂ - 10 % H₂. Prah smo segrevali v korundnih lončkih po stopnjah (100°C, 2 uri), ga ohladili in mu določili luminiscentne in strukturne lastnosti.

Nanos tankih plasti

Tanke plasti smo nanесли iz koloidne raztopine



Slika 1: Shema priprave z evropijem dopiranega SnO₂
Figure 1: Experimental path for preparation of SnO₂
doped with europium

dopiranega kositrovega(IV) oksida z dip-coating metodo. Uporabili smo očiščene steklene podlage z ITO plastjo, hitrost vlečenja podlage je bila od 1-10 cm/min. Plasti smo najprej posušili na zraku, potem pa še v peči 15 minut pri 500°C. Potapljanje in žarjenje smo za dosego večjih debelin ponovili.

Merilne metode

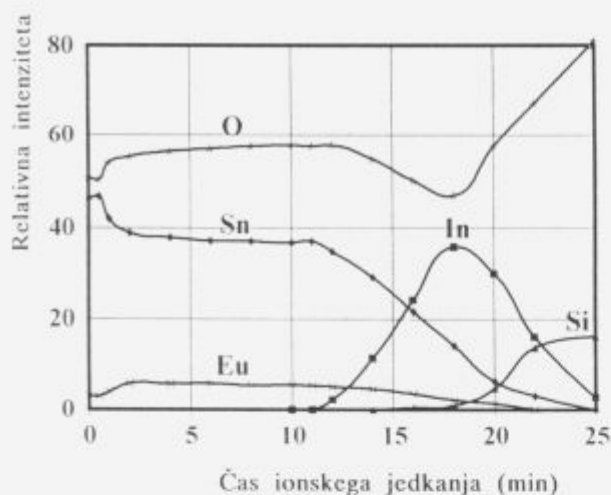
Koncentracijo evropija v kositrovem oksidu smo določili z ICP-emisijsko spektroskopijo (Atomscan 25 TJA) in z metodo EDS na elektronskem vrstičnem mikroskopu SEM Jeol JMS 35. Skozi optični del elektronskega mikroskopa smo opazovali barvni odziv vzorcev pri vzbujanju z elektronskim curkom pri različnih napetostih (5-25 kV). Na isti napravi smo določili morfološke značilnosti prahov, tankih plasti in praškastih nanosov. Sestavo in homogenost tankih plasti smo določili s spektroskopijo Augerjevih elektronov na Scanning Auger Microprobe PHI SAM 545A. Strukturno dopiranih oksidov smo določili z rentgensko difrakcijo z Guinier Camera 620 in Guinier monokromatorjem 615 s CuK₂ sevanjem. Svetlobni odziv (fotoluminiscenco) gelov, kserogelov in dopiranih oksidov smo določili tako, da smo snovi vzbudili z UV svetlobo iz nizkotlačne Hg svetilke z UV filtrom Schott UG11, pomerili svetlobni odziv s fotocelico in mikroampermetrom Keithley in ga primerjali z emisijo tržno dosegljivih P-56 in LA luminoforjev. Intenziteto emitirane svetlobe z zaslonov, izdelanih po sedimentacijskem postopku¹⁵, smo pomerili s fotometrom/radiometrom EG&G 550-I. Svetlobni izkoristek luminiscentnih zaslonov, vgrajenih v miniaturne katodne elektronke, smo določili iz pomerjene svetlosti (fotometer Gamma Scientific 2009) in toka na zaslonu (elektrometer Keithley 602) pri stalni napetosti 5 kV.

3. Rezultati

Priprava SnO₂:Eu

Pri postopnem dodajanju NH₄OH v raztopino SnCl₄ in EuCl₃ se je pri pH 3 oboril kositrov oksihidrokسيد. Analizi EDS in ICP sta pokazali, da se pri teh razmerah evropij ni koprecipitiral v oborino. Zato smo postopek nadaljevali do pH 11, ko se obarja evropijev(III) hidroksid¹⁶. Z analizo EDS smo določili, da je koncentracija Eu v kserogelu podobna kot v izhodni raztopini. Precipitat smo žgali do 1000°C. Pri vzbujanju v SEM smo skozi optični mikroskop opazili, da snov nima homogene sestave. Zrna, ki so svetila belo, so bila nedopiran SnO₂, oranžna pa dopiran SnO₂.

Priprava koloidne raztopine ali sola je omogočila homogenizacijo sestavin na molekularni ravni. Oborino SnO₂ smo peptizirali z NH₄OH (<5 mol% Eu), pri višjih koncentracijah evropija pa je postala netopna, kar kaže na določeno spremembo snovi. Sol je bil pri sobni temperaturi stabilen več mesecev. Iz sola smo potem pripravili kserogeje in luminiscentne prahove ali pa s tehniko potapljanja nanašali tanke prozorne plasti. Profila analiza AES tankih plasti (**slika 2**) je pokazala, da so imele homogeno sestavo tako na površini kot v notranjosti. Tudi lu-



Slika 2: Profilna analiza AES tanke plasti SnO₂: 15 mol% Eu

Figure 2: AES depth profile of SnO₂: 15 mol% Eu thin film

miniscentni prahovi so bili homogeni, saj so pri vzbujanju vsa zrna svetila oranžno.

Strukturne lastnosti

Preiskave z rentgensko difrakcijo so pokazale, da so dopirani vzorci, segreti do 600°C, amorfni in postanejo pri temperaturi nad 800°C kristalinični s kasiteritno strukturo. Evropij se je vgradil v osnovno matriko SnO₂, saj v spektrih ni vrhov za Eu₂O₃. Če je bila koncentracija aktivatorja višja od 10 mol%, se je pojavila nova faza Eu₂Sn₂O₇ (PDF-13-182). Vmesnih kositrovih oksidov, ki jih navaja Kynev¹³, nismo opazili.

Luminiscentne lastnosti

Kserogeli, geli in filmi SnO₂:Eu so oddajali oranžno svetlobo pri vzbujanju z UV svetlobo ali snopom elektronov, če je bila koncentracija Eu³⁺ > 10 mol%. To potrjuje trditev Ribeira⁴, da nastajajo po sol-gel postopku nanokristali SnO₂:Eu že pri sobni temperaturi. Evropij je vgrajen v matriko na substitucijskih mestih kositra. S segrevanjem do 900°C v inertni atmosferi (N₂ ali Ar) se svetlobni odziv snovi še zvišuje zaradi urejanja kristalne strukture in rasti zrn. Optimalna koncentracija aktivatorja, ki je dala najvišji svetlobni odziv, je bila 15 mol% Eu. S tem mate-

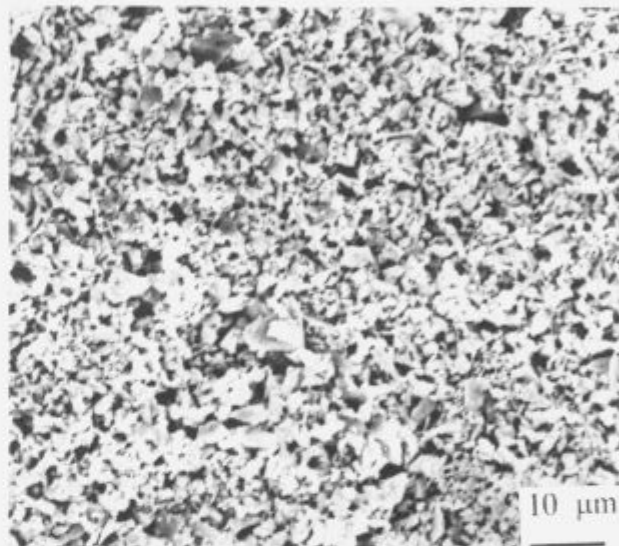
Tabela 1: Primerjava svetlosti zaslonov, nanesenih s prosto sedimentacijo

Table 1: Comparison of light output for screens deposited with sedimentation method

Luminiscentna snov	Povprečna velikost delcev (μm)	Fotoluminiscenca (μW/cm ²)
P-56 (Y ₂ O ₃ :Eu)	5,5	6,2
LA(Cd ₅ (PO ₄) ₃ Cl:Mn)	5,5	6,8
SnO ₂ : 15 mol% Eu	~ 5	2,7

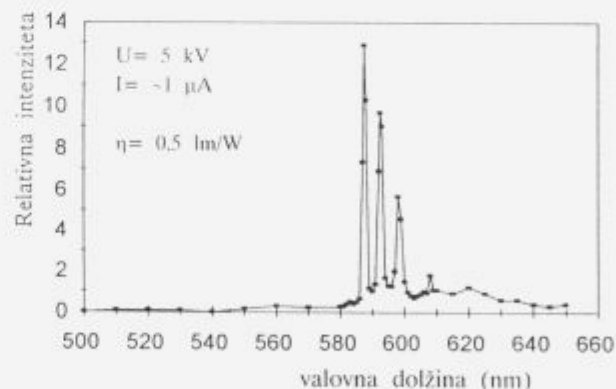
rialom so bili izdelani praškasti zasloni (slika 3), pomerili smo jim fotoluminiscentni odziv (tabela 1) in jih nato vgradili v miniaturne katodne elektronke. Emisijski spekter (slika 4) je enak, kot ga navajajo v literaturi²⁻¹³. Tudi svetlobni izkoristek katodoluminiscence 0,5 lm/W se ujema z rezultatom, ki ga je navedel Matsuoka¹¹.

Če smo segrevali prahove v reduktivni atmosferi, smo dobili pri vzbujanju moder svetlobni odziv, ker je prišlo do redukcije evropija Eu³⁺ v Eu²⁺, kakor tudi do redukcije kositra v osnovni mreži. Z rentgensko difrakcijo smo ugotovili prisotnost elementarnega kositra (PDF 4-672).



Slika 3: Posnetek SEM praškastega zaslonu s SnO₂: 15 mol% Eu

Figure 3: SEM micrograph of powder screen with SnO₂: 15 mol% Eu



Slika 4: Katodoluminiscentni spekter SnO₂: 15 mol% Eu

Figure 4: Cathodoluminescence of SnO₂: 15 mol% Eu

4. Sklep

S sol-gel postopkom smo pripravili SnO₂:Eu luminofor že pri 900°C, saj smo izhajali iz homogenega kserogela, dobljenega iz sola. Rezultati meritev nam kažejo, da je tako pripravljen material primerljiv z luminoforji, sintetiziranimi po drugih postopkih. Ugotovili smo, da je optimalna koncentracija aktivatorja

za SnO₂ matriko 15 mol%, prahove pa je potrebno žariti v nevtralni atmosferi.

Sol-gel postopek priprave luminoforja, izdelava praškastih zaslonov in nanos tankih luminescentnih plasti s SnO₂: 15 mol% evropija so originalni prispevek, ki doslej še ni bil objavljen.

5. Zahvala

Avtorji se zahvaljujemo Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, ki je delo financiralo.

6. Literatura

- ¹ Z. M. Jarzebski, J. P. Marton, Physical properties of SnO₂ materials, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1976, 199C
- ² M. Lecomte, B. Viana, C. Sanchez, Proprietes optiques de sondes organiques (Rhodamine 6G, Coumarine 4) et inorganique (Eu(III), Nd(III)) dans les gels a base d'oxide de metaux de transition, *J. Chim. Phys.*, 88, 1991, 39
- ³ S. J. L. Ribeiro, R. S. Hiratsuka, A. M. G. Massabni, M. R. Davolos, C. V. Santilli, S. H. Pucinelli, Study of SnO₂ gels by Eu³⁺ fluorescence spectroscopy, *J. Non-cryst. solids*, 147&148, 1992, 162
- ⁴ S. J. L. Ribeiro, S. H. Pucinelli, C. V. Santilli, SnO₂:Eu nanocrystallites in SnO₂ monolithic xerogels, *Chem. Phys. Letters*, 190, 1992, 64
- ⁵ D. Levy, R. Reisfeld, D. Avnir, Fluorescence of europium(III) trapped in silica gel-glass as a probe for cation binding and for changes in cage symmetry during gel dehydration, *Chem. Phys. Letters*, 109, 1984, 593
- ⁶ D. F. Crabtree, Luminescence and charge compensation in SnO₂ doped with rare-earth ions, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 11, 1978, 1543
- ⁷ D. F. Crabtree, Cathodoluminescence of tin oxide doped with europium, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 7, 1974, L17
- ⁸ D. F. Crabtree, Luminescence of SnO₂:Eu³⁺, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 8, 1975, 107
- ⁹ D. F. Crabtree, Luminescence and charge compensation in SnO₂:Eu³⁺, *Phys. stat. sol. (a)*, 38, 1976, 217
- ¹⁰ T. Matsuoka, Y. Kasahara, M. Tsuchiya, T. Nitta, S. Hayakawa, The preparation and low energy electron (LEE) Excitation of SnO₂:Eu powder phosphor, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1978, 102
- ¹¹ T. Matsuoka, T. Tohda, T. Nitta, The low-energy-electron (LEE) Excitation of SnO₂:Eu powder phosphor; Fundamental characteristics, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1983, 417
- ¹² G. Blasse, J. van Keulen, Luminescence properties of Eu₂Sn₂O₇, *Chem. Phys. Letters*, 124, 1986, 534
- ¹³ K. Kynev, S. Gutzov, S. K. Peneva, A. A. Apostolov, Luminescence of SnO₂:Eu³⁺; Dependence on oxidation state of the precursor, *Cryst. Res. Technol.*, 30, 1995, 281
- ¹⁴ S. S. Chadha, D. W. Smith, A. Vecht, C. S. Gibbons, New and improved phosphors for low-voltage applications, *SID 94 Digest*, 1994, 51
- ¹⁵ L. Županc Mežnar, M. Žumer, V. Nemanič, Preparation of high-resolution one inch CRT screens with centrifugal settling method, *SID Digest of Technical Papers*, 1994, 520
- ¹⁶ S. P. Sinha, Europium, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1967, 21

Zmanjšana stopnja razplinjevanja elektrokemijsko zlatih srebrnih kontaktnih površin v hermetičnih relejih

Reduction of Outgassing from Silver Alloy Contacts Surface by Au Electroplated Layer for Use in Hermetic Relays

Koller L¹, S. Vrhovec, IEVT Ljubljana
M. Jenko, IMT Ljubljana

Elektrokemijsko zlatene površine kontaktov v hermetičnih relejih igrajo pomembno vlogo, saj istočasno zmanjšajo kontaktno upornost in povečajo obstojnost. Srebrno zlitino (Ag z 0,1% Mg) smo elektrokemijsko zlatili (kopel Pur-A-Gold 406), debelina zlate prevleke je bila 0,5 µm. Razplinjevali smo jo pri 135°C in 200°C. Tako razplinjena kontaktna zlitina se pri kontaktnih preklonih še zelo malo razplinjuje. Površinsko zlato plast smo raziskali z AES spektroskopijo, razplinjevalne produkte pa z masno spektroskopijo v razplinjevalnem sistemu, ki je bil razvit in narejen na IEVT. Elektrokemijsko zlatenje in razplinjevanje kontaktnega materiala sta izboljšala adsorpcijo površine in dobili smo relativno čisto kontaktno površino z nizko stopnjo razplinjevanja.

Ključne besede: Kontaktni materiali, elektrokemijsko zlatenje, razplinjevanje, hermetični releji, AES analiza

The surface gold electroplated layer appears to play an important role for hermetic relays, simultaneously decreasing contact resistance and increasing their lifetime. Silver alloy (Ag with 0,1 wt. % Mg) is gold electroplated; the thickness of gold layer is approximately 0,5 µm. Annealing at 135°C and 200°C provide a surface of extremely low outgassing at contact operation. The surface gold layer is investigated by means of Auger Electron Spectroscopy and the outgassed products by means of mass spectroscopy in the experimental system which was developed and built for this purpose at the Institute for Electronics and Vacuum Technique. Gold electroplating and subsequent annealing improve the desorption of surface and produce relatively dry surface low outgassing state.

Key words: contact materials, gold electroplating, outgassing, hermetic relays, Auger Electron Spectroscopy

1. Uvod

Površinsko onesnaženje kontaktov je eden glavnih in najbolj resnih vzrokov odpovedi relejev in drugih elektronskih sestavnih delov. Najbolj pogosti tip onesnaženja so oksidni in korozijski produkti, plasti, ki se naredijo v procesih termične difuzije, delci, ki nastanejo zaradi mehanske obrabe (lifetime) in plasti razplinjenega in ponovno adsorbiranega materiala.

2. Eksperimentalni del

Relejski kontaktni material Ag z 0,1% Mg smo elektrokemijsko zlatili. Debelina elektrokemijskega nanosa trdega zlata na osnovni material je bila okoli 0,5 µm. Izbrali smo zlato prevleko (kopel Pur-A-Gold 406) za trdo zlatenje, ker zmanjšuje možnost lepjenja kontaktov in je primerna za tokovne obremenitve do 20 A. Elektrokemijsko pozlačeni¹⁻⁴ kontaktni material (Ag z 0,1 % Mg) smo razplinjevali⁵⁻⁸ v visokem vakuumu 1×10^{-6} mbar pri dveh različnih temperaturah (135°C in 200°C) več ur. Poskusni visokovakuumski sistem je bil razvit in narejen v ta namen na IEVT⁹. Razplinjevalne produkte smo ana-

¹Lidija KOLLER, dipl. inž. kem.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
61111 Ljubljana, Teslova 30

lizirali s kvadrupolnim masnim spektrometrom (mase 1-100) LEISK 1000 M. Stopnja razplinjevanja je bila približno 0,1.

Z metodo AES smo preiskali pozlačeno kontaktno površino relejev po 1.000.000 preklonih in določili kvantitativno sestavo kontaminacije na kontaktnem mestu. Parametri analize: uporabili smo statični curek primarnih elektronov energije 3 keV, elektronskim tokom 0,5 μA in premerom okoli 40 μm . Vzorci so bili jedkani na površini 10 mm x 10 mm z dvema ionskima puškama. Curek Ar^+ energije je imel energijo 3 keV pri vpadnem kotu ionov 47 kotnih stopinj. Hitrost jedkanja standarda Ni/Cr je bila okoli 10 nm/min.

3. Rezultati in diskusija

Vzorcem elektrokemijsko pozlačene srebrne kontaktne zlitine smo merili sestavo plinov, ki so izhajali iz materiala in z njegove površine med gretjem v eksperimentalni napravi (slika 1,2,3). Slika 1 prikazuje masni spekter prazne razplinjevalne komore po 24 urah gretja pri 200°C. Slika 2 prikazuje masni spekter elektrokemijsko zlatene srebrne kontaktne zlitine po 30 minutah razplinjevanja pri 135°C. Masni spekter razplinjenega vzorca, ki je prikazan na sliki 3, je bil posnet po 24 urah razplinjevanja pri temperaturi 135°C (pri 200°C ni bilo bistvenih razlik). Že s 24-urnim gretjem vzorca pri 135°C dosežemo, da se vodna para, dušik, kisik, pare čistilnih sredstev (etanola in trikloretilena), ki so bile adsorbirane na površini, praktično razplinijo. Stopnjo razplinjevanja smo izračunali za izhajajoči vodik in jo primerjali z eksperimentalno dobljeno vrednostjo iz spektrov, prikazanih na slikah 1, 2 in 3. Stopnja razplinjevanja (f) vodika iz pozlačene srebrne kontaktne zlitine je¹⁰:

$$f = \frac{N(t)}{N_0} = \frac{8}{\pi^2} \left(e^{-\zeta} + \frac{e^{-9\zeta}}{9} + \frac{e^{-25\zeta}}{25} + \dots \right)$$

$$\zeta = \frac{t}{t_a}$$

$$t_a = \frac{4d^2}{\pi^2 D}$$

$$d = 0.1 \text{ mm}$$

$$t = 24 \text{ h}$$

$$D(408\text{K}) = 1.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Pomen uporabljenih parametrov je naslednji:

N_0 - začetna prisotnost plina (število delcev)

$N(t)$ - preostali plin (število delcev)

t_a - karakteristični parameter za razplinjevalni proces (s)

t - čas razplinjevanja (s)

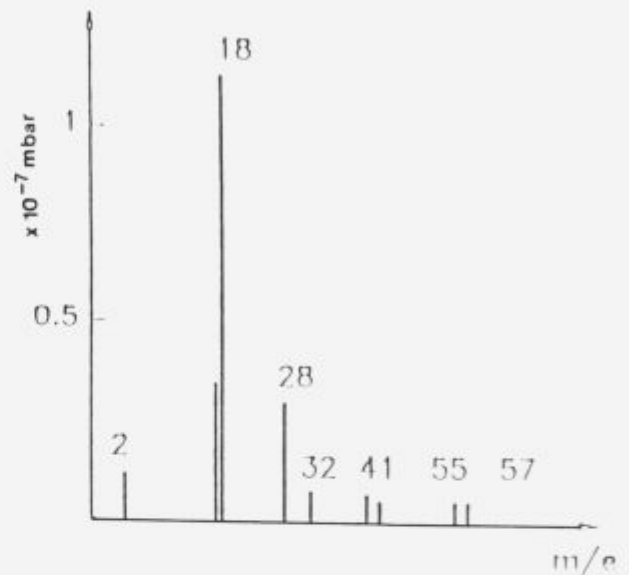
d - debelina vzorca (mm)

D - difuzijski koeficient ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)

Po vstavitvi podatkov v gornjo enačbo smo dobili stopnjo razplinjevanja $f = 0,064$. Iz spektrov (slika 1,2,3) smo dobili razmerje med vrhom vodika na koncu razplinjevanja in vrhom na začetku (če odštejemo

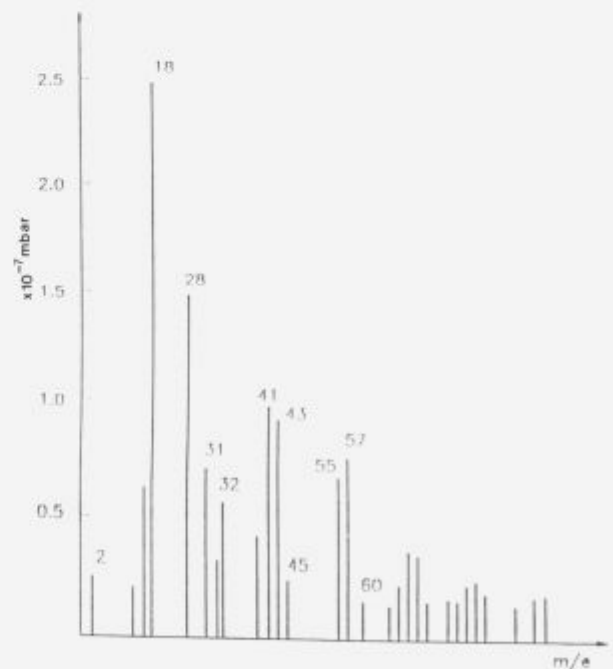
ozadje) približno $f = 0,1$, kar se dobro ujema s teoretičnim izračunom $f = 0,064$.

Razplinjeni kontaktni material smo nato vgradili v



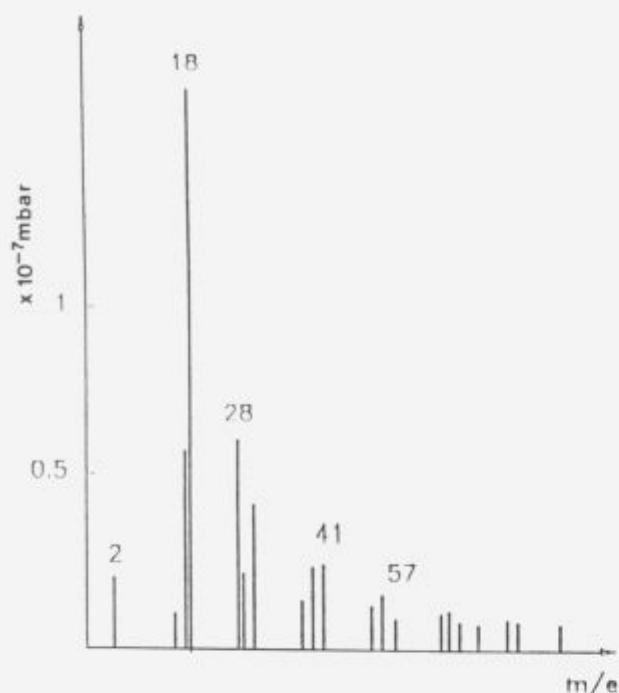
Slika 1: Masni spekter razplinjevanja same komore pri 200°C, 24 h

Figure 1: The mass spectrum of the outgassed empty chamber of experimental system at 200°C for 24 hours

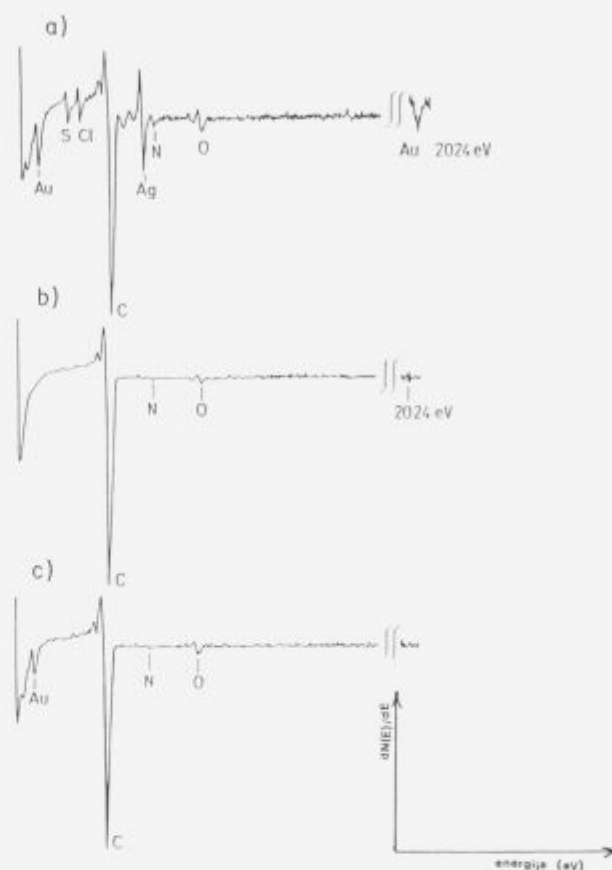


Slika 2: Masni spekter razplinjenih produktov elektrokemijsko zlatene srebrne zlitine (135°C, 1×10^{-6} mbar) po 30 minutah razplinjevanja

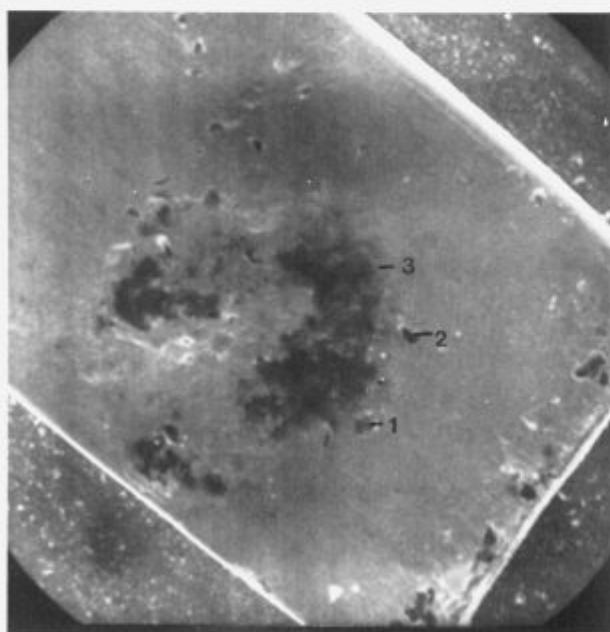
Figure 2: The mass spectrum of the outgassed product of Au electroplated silver alloy (135°C, 1×10^{-6} mbar) after 30 minutes of outgassing



Slika 3: Masni spekter razplinjenih produktov elektrokemijsko zlatene srebrne zlitine (135°C, 1x10⁻⁶ mbar) po 24 urah razplinjevanja
Figure 3: The mass spectrum of the outgassed product of Au electroplated silver alloy (135°C, 1x10⁻⁶ mbar) after 24 hours of outgassing



Slika 5: AES, posneti v točkah 1, 2 in 3, označenih na **sliki 4**. Debelina plasti je bila 0,5 µm.
Figure 5: The AES spectra of the Au electroplated silver contact alloy taken at the surface in the points 1, 2 and 3 marked in **Fig. 4**. Thickness of the layer was 0,5 µm

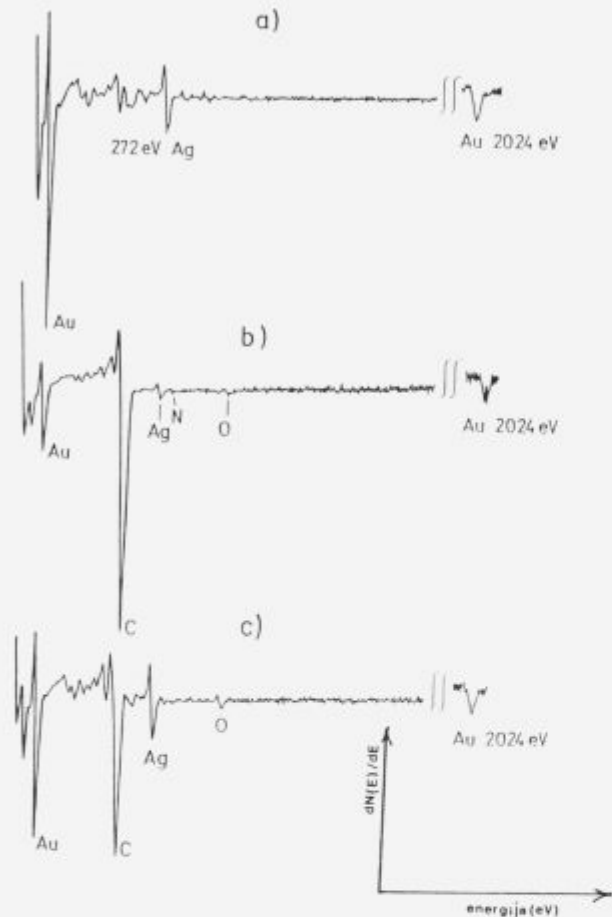


Slika 4: Površina galvanjsko pozlačene srebrove zlitine kontaktnega materiala po enem milijonu prekopov pri nizki električni obremenitvi. Spektri AES so bili posneti na označenih mestih. Povečava 100x

Figure 4: The surface of the Au electroplated silver alloy contact material after 1 million operations at low level of electric load. At the marked points the AES spectra were taken. Magnification 100x

releje in po 1 milijon prekopov z metodo Augerjeve elektrodne spektroskopije (AES) analizirali pozlačeno kontaktno površino. Rezultati analize AES so podani v šestih spektrih, **sliki 5(a), (b), (c) in 6(a), (b), (c)**, na treh izbranih mestih na kontaktni površini, ki so označena na **sliki 4** z (1), (2), (3). Iz pregleda posnetih spektrov in z AES izdelanih posnetkov je dobro razvidno, da je kontaktna površina prekrita z razmeroma debelo kontaminacijsko plastjo (ki vsebuje pretežno ogljik) in je koncentrirana na površini, veliki približno 0,5 mm x 0,4 mm. Spektra na **slikah 5(a)** (površina) in **6(a)** (okoli 50 nm pod površino) sta posneta na analiznem mestu (1) (**slika 4**), ki se nahaja zunaj močno kontaminiranega področja. Onesnaženje na tem mestu (še posebej na analiznem mestu (2) (**slika 4**)) je organskega izvora. Ogljik je med električno obremenitvijo zaradi povišane temperature prišel iz organskih snovi (plastične mase v releju) na kontaktno površino in preprečil dobro kontaktiranje. Spektri AES, prikazani na **slikah 5(b) in (c)**, so posneti na močno kontaminiranem področju v točkah (2) in (3), označenih na **sliki 4**. Na **sliki 6(b) in (c)** so prikazani spektri AES, potem ko je bila odstranjena 50 nm debela plast s

površine na analiznih mestih (2) in (3). Preiskava je pokazala, da plast kontaminacije vsebuje razen onesnaženja z ogljikom še kisik, žveplo, klor, dušik (Au je element osnovnega materiala). Ugotovili smo, da je bilo razplinjevanje pri minimalni električni obremenitvi (100 mA, 6V - low level) zanemarljivo tudi pri nizki stopnji razplinjevanja (približno 10% vodika).



Slika 6: Augerjevi spektri površine galvansko pozlačene srebrove zlitine kontaktnega materiala po odstranitvi približno 50 nm debele plasti s površine: (a) v točki 1 na sliki 4, (b) v točki 2 in (c) v točki 3

Figure 6: The Auger spectra of Au electroplated silver alloy after removal of about 50 nm thick layer from the surface: (a) at point 1 from Fig. 4, (b) at point 2 and (c) at point 3

Sklep

Rezultati raziskav so pokazali, da je stopnja razplinjevanja vodika iz pozlačene srebrne kontaktne zlitine nizka ($f=0,1$), kar se dokaj dobro ujema s teoretičnim izračunom ($f = 0,064$).

Analiza AES kontaktne površine po 1 milijon preklonov je pokazala veliko onesnaženje z ogljikom, kar gre na račun plastičnih mas v releju, ki naknadno onesnažijo kontaktno površino.

Sicer pa je srebrna kontaktna zlitina (Ag z 0,1% Mg) z 0,5 μm debelo elektrokemijsko nanešeno trdo zlato prevleko, razplinjena pri 135°C in 200°C, 24 ur v vakuumu 1×10^{-6} mbar primeren kontaktni material za releje.

Reference

- ¹ F. H. Reid, W. Goldie, Gold als Oberfläche, Eugen G. Lenze, Saulgan (Wuert) 1982
- ² H. D. Fischer, *Solid State Technol.*, 25, 1978, 285
- ³ Qualitätsprüfung galvanischer Überzüge, Sammelband, Nürnberg, 1990
- ⁴ R. Sard, Properties of Electrodeposits, their Measurement and Significance, Princeton, New Jersey, 1989
- ⁵ L. Koller, M. Jenko, B. Praček, S. Spruk, *Vacuum*, 44, 1993, 442
- ⁶ L. Koller, R. Zavašnik, M. Jenko, *Vacuum*, 43, 1992, 741
- ⁷ K. Sato, T. Sato, H. Sone, T. Takagi, *Japan. J. Appl. Phys.*, 26, 1987, 261
- ⁸ N. Jushimura, T. Sato, S. Adachi, T. Kanezawa, *J. Vac. Sci. Technol.*, A8, 1990, 2, 924
- ⁹ M. Jenko, L. Koller, R. Zavašnik, *Vuoto*, 20, 1990, 222
- ¹⁰ M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Theory and Practice of Vacuum Technology*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1989

Merjenje majhnih sil v vakuumu

Measurement of Small Forces in Vacuum

Babič D¹, A. Čadež, FMF Oddelek za fiziko, Ljubljana

V sestavku sta predstavljena zgradba in delovanje aktivno stabiliziranega magnetnega levitatorja. Elektromagnet z zašiljeno konico je primeren za levitacijo železnih kroglic s premeri od 0.1 mm do 1 cm. Dvojna fotodioda, uporabljena v optičnem senzorju, omogoča natančno merjenje položaja kroglice. Inštrument je zato uporaben za merjenje majhnih sil, ki delujejo na kroglico.

Ključne besede: majhne sile, magnetna levitacija, osnovni naboj, povratna zanka

We present the design and operation of a servo stabilized magnetic levitator. A magnet with a conical tip is suitable for levitation of iron balls ranging in diameter from 0.1 mm to 1 cm. A dual photodiode provides a sensitive optical position sensor, which makes the levitator an interesting device for measuring small forces.

Key words: small forces, magnetic levitation, elementary charge, feed-back loop

1. Uvod

V eksperimentalni fiziki in tehnologiji vse pogosteje trčimo ob problem merjenja majhnih sil in pospeškov (npr. seizmologija, AFM, meritve gravitacijskih valov itd.). V uporabi je mnogo metod, prilagojenih različnim potrebam. Skupno vsem je, da silo merijo preko odmika testne mase, ki jo v nevtralni legi drži vzmet, pogosto pa vzmet nadomešča primerne elektromagnetno polje. V zadnjih dveh desetletjih se je kot posebno uspešna tehnika uveljavila magnetna levitacija^{1,2,3,4}.

Stabilno magnetno levitacijo je možno doseči na več načinov. Zelo uveljavljena je aktivno stabilizirana magnetna levitacija feromagnetnega delca². V sestavku bomo predstavili zgradbo in delovanje preprostega magnetnega levitatorja (2. razdelek). V 3. razdelku so predstavljene meritve in rezultati.

2. Zgradba in delovanje magnetnega levitatorja

Stabilne levitacije feromagnetnega delca v statičnem magnetnem polju ni možno doseči. Zato je potrebna aktivna stabilizacija s povratno zanko (servo), ki uravnava jakost magnetnega polja in s tem magnetno silo.

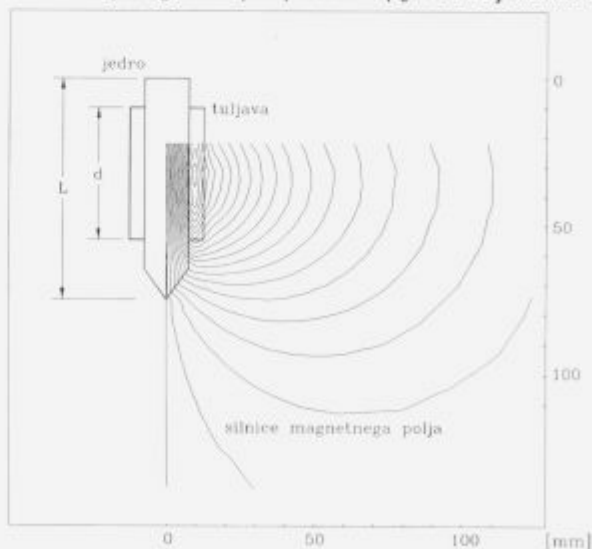
Glavna sestavna dela našega magnetnega levitatorja sta elektromagnet in optični senzor premikov.

Elektromagnet ustvarja magnetno silo, ki je potrebna za levitacijo feromagnetnega delca - v našem primeru drobne ($2R=0,1$ mm) železne kroglice. V levitatorju smo uporabili navpično orientiran elektromagnet s cilindričnim jedrom z zašiljeno konico. **Slika 1**

prikazuje elektromagnet z vrisanim magnetnim poljem, ki se ob konici močno zgosti. Magnetna sila na železno kroglico je zato v bližini konice vedno usmerjena proti njenemu koncu. Za stabilno levitacijo je torej potrebno kontrolirati le jakost magnetne sile oziroma tok skozi elektromagnet. Tok, pri katerem magnetna sila uravnoteži silo teže na feromagnetno kroglico z gostoto ρ , ki je z_b oddaljena od konice elektromagneta, lahko ocenimo iz izraza, ki velja za magnetno nenasičen paličasti magnet⁵:

$$I = \frac{2L}{Nd^2} \sqrt{\frac{2gp}{3\mu_0}} (z_b + z_m)^{5/2}$$

Tu sta d in L dimenziji tuljave in jedra (**slika 1**), N število ovojev, g težni pospešek in μ_0 indukcijska kon-



Slika 1: Prerez elektromagneta
Figure 1: Cross-section of the electromagnet

¹Dušan BABIČ, dipl. inž.
FMF Oddelek za fiziko
Ljubljana, Jadranska 19

stanta. Parameter z_m lahko izračunamo iz približnega izraza, dobljenega z numerično simulacijo⁶:

$$\frac{z_m}{L} \approx 5,4 \cdot 10^{-2} + 7,8 \cdot 10^{-3} \left(1 - \frac{2d}{L}\right)$$

V našem levitatorju smo uporabili elektromagnet z $L = 7,5$ cm dolgim jedrom in tuljavo z $N = 200$ ovoji in dolžino $d = 4,5$ cm. Izračunani levitacijski tok za železno kroglico, postavljeno $z_0 = 3$ mm pod konico magneta, je $I = 0,32$ A. Meritve pa so pokazale, da je za levitacijo kroglic s premerom od 0,1 mm do 1 mm potreben tok $I = 0,4$ A(1+0,05), kar je v dobrem soglasju z izračunano vrednostjo.

Tok skozi elektromagnet uravnava povratna zanka s pomočjo optičnega senzorja, ki meri navpični odmik kroglice od ravnovesne lege. Snop svetlobe iz laserske diode simetrično osvetljuje dvojno fotodiodo (**slika 2**). Kroglica se v ravnovesni legi nahaja v sredini snopa, tako da sta fototokova iz obeh polovic fotodiode enaka. Premik kroglice v navpični smeri δ_z povzroči sorazmerno razliko fototokov - signal: $\delta I = \gamma \cdot \delta_z$. Z δ smo označili občutljivost senzorja, ki jo lahko ocenimo iz izraza⁷:

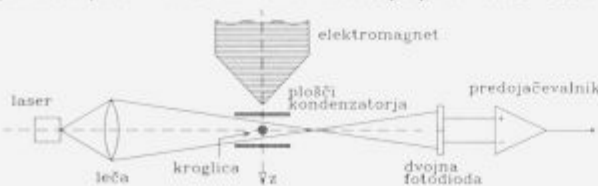
$$\gamma = \frac{8R}{\pi w^2} \eta P_1 e^{-\frac{2R^2}{w^2}}$$

Tukaj so: R - polmer kroglice, w - premer laserske pege na mestu kroglice, η - občutljivost fotodiod in P_1 - moč laserske diode. Za kroglice s premerom 0,1 mm je občutljivost našega senzorja: $\gamma = 10$ A/m ($w=0,2$ mm, $\eta=0,45$ A/W, $P_1=3$ mW).

Za stabilno levitacijo je potrebno signal iz senzorja ojačiti in filtrirati. Za to poskrbi kompenzacijski ojačevalnik. Teorija stabilnosti servo sistemov¹⁰ nam pove, katerim zahtevam mora ustrezati prenosna funkcija kompenzacijskega ojačevalnika. Zaradi enostavnosti in prilagodljivosti je ugodna izbira:

$$H(s) = k \frac{s/\omega_1 + 1}{s/\omega_2 + 1}$$

Ojačenje k ter mejni frekvenci ω_1 in ω_2 , ki določata frekvenčni interval, v katerem se ojačevalnik vede kot diferenciator, skupaj določajo hitrost odziva povratne zanke oziroma frekvenco ω_u , do katere povratna zanka kompenzira zunanje sile na lebdečo kroglico. Hitrost povratne zanke mora biti tolikšna, da zunanje motnje (tresenje tal, zračni tokovi itd.) kroglice ne premaknejo iz obsega optičnega senzorja (≈ 10 μ m). Z uporabo pasivne seizmične izolacije je levitator sta-



Slika 2: Optični senzor položaja
Figure 2: Optical position sensor

bilan, če povratna zanka kompenzira motnje do frekvence: $\omega_u = 2\pi 40$ Hz.

3. Meritve in rezultati

Levitator uporabljamo za merjenje statičnega električnega naboja na kroglici. Naboj q otipamo preko električne sile $F_e = qE$, s katero znano električno polje ($E = 500$ V/mm) znotraj ploščatega kondenzatorja (razmik med ploščama 2mm, $U = 1$ kV - **slika 2**) deluje na kroglico. Nihajoče električno polje ($\nu = 40$ Hz) povzroči nihanje kroglice, ki ga zazna optični senzor.

Najmanjša sila (oz. naboj), ki jo lahko merimo, je določena z nivojem šuma v inštrumentu. Glavni izviri šuma pri frekvencah od 10 Hz do 100 Hz so tresenje tal, brownovsko gibanje kroglice v zraku in šum v optičnem senzorju premikov. S primerno seizmično izolacijo postane tresenje tal nepomembno.

Šum zaradi brownovskega gibanja kroglice v zraku lahko ocenimo iz izraza za spektralno gostoto stohastične sile, ki deluja na harmonski oscilator v termičnem ravnovesju⁸:

$$S_T(\omega) = \sqrt{3\xi R k_B T} \approx 3,3 \cdot 10^{-15} \frac{N}{\sqrt{\text{Hz}}} \cdot \left(\frac{2R}{0,1\text{mm}}\right)^{1/2}$$

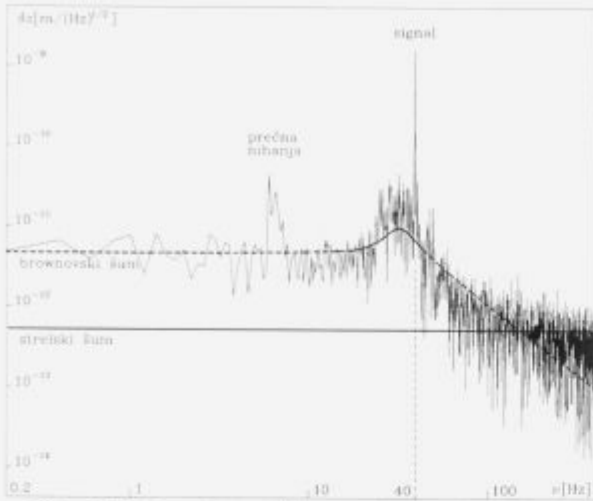
kjer so: ξ viskoznost zraka ($1,8 \cdot 10^{-5}$ kg/m s), T temperatura (sobna), k_B Boltzmanova konstanta in R polmer kroglice.

Šum senzorja ima dva glavna prispevka. Prvi je strelski šum laserja (shot-noise), ki je posledica kvantne narave svetlobe⁹. Drugi je šum elektronike, katerega nivo je možno s pazljivim načrtovanjem vezij spraviti pod nivo strelskega šuma. Strelski šum se preko povratne zanke prenaša do elektromagneta in s tem deluje na kroglico s stohastično silo, katere spektralno gostoto izračunamo iz izraza:

$$S_1(\omega) = \frac{1}{\gamma |Y(\omega)|} \sqrt{2e_0 P_1 \eta} \approx 3,0 \cdot 10^{-16} \frac{N}{\sqrt{\text{Hz}}} \cdot \left(\frac{2R}{0,1\text{mm}}\right)^3 \cdot \omega(\omega_u)$$

Z e_0 smo označili osnovni naboj, z $Y(\omega)$ pa frekvenčni odziv inštrumenta.

Frekvenčni spekter značilne meritve skupaj z izračunanimi vrednostmi za nivoje šumnih izvirov prikazuje **slika 3**. Pri frekvencah do ≈ 100 Hz prevladuje šum zaradi brownovskega gibanja kroglice, pri višjih frekvencah pa postane pomembnejši strelski šum. Na **sliki 3** so lepo vidni posamezni karakteristični vrhovi. Vrh pri 6 Hz je posledica prečnih nihanj kroglice v laserskem snopu, ki jih povratna zanka ne duši. Širok vrh pri ≈ 35 Hz je karakterističen za delovanje povratne zanke in predstavlja mejno frekvenco ω_u , do katere povratna zanka kompenzira zunanje vplive. Oster vrh pri 40 Hz pa je posledica vzbujanja nihanj kroglice z električnim poljem in kaže na prisotnost električnega naboja ($q \approx 11 e_0$ oz. $F_e \approx 10^{-12}$ N) na kroglici (količino naboja smo ocenili iz višine vrha in znane občutljivosti inštrumenta). Iz meritve in računskih ocen je razvidno, da pri frekvencah do ≈ 100 Hz najmanjšo silo, ki jo inštrument zazna, določa



Slika 3: FFT spekter značilne meritve z vrisanimi nivoji brownovskega in streškega šuma. Prikazana je spektralna gostota odmikov (δz) kroglice zaradi zunanjih sil

Figure 3: FFT spectrum of a typical measurement with theoretical predictions for the Brownian and photon shot-noise levels. Shown is the spectral density of the ball's displacements due to the external forces

brownovski šum. S postavitvijo inštrumenta v vakuumsko komoro ($p \approx 10^{-9}$ Pa) postane na celotnem frekvenčnem področju prevladujoč streški šum, kar omogoča merjenje periodičnih sil $\approx 10^{-15}$ N v opazovalnem času 1 s.

4. Literatura

- ¹ A. F. Hebard: A Superconducting Suspension with Variable Restoring Force and Low Damping; *Rev. Sci. Instrum.*, 44, 1973, 425
- ² G. Morigo, P. Bloch, P. Pavlopoulos in R. Klapisch: *Proc. of the 1st Course of the Int. School of Physics with Low-energy Anti-protons (Erice-Italy)* (Plenum, N.Y. 1973) poglavje ix, str. 362
- ³ N. N. Abdurakhmanov, E. V. Mezhburd in A. A. Senin: Rotary Viscometer with Magnetic Suspension; *Prib. Tekh. Eksp.*, 32, 1989, 206
- ⁴ E. T. Frantsuz, Y. D. Gorchakov in V. M. Khavinson: Measurements of the Magnetic Flux Quantum, Planck Constant and Elementary Charge; *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 41, 1992, 482
- ⁵ L. D. Landau, E. M. Lifshitz in L. P. Pitaevski, *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford, Pergamon Press, 1989)
- ⁶ O. C. Zienkiewicz, *The Finite Element Method 3rd. ed.* (London, McGraw-Hill, 1977)
- ⁷ A. Yariv, *Quantum Electronics* (New York, Wiley, 1975)
- ⁸ V. B. Braginsky in A. B. Manukin, *Measurement of Weak Forces in Physics Experiments* (Chicago and London, The University of Chicago Press, 1977), str. 4
- ⁹ R. Loudon, *The Quantum Theory of Light* (Oxford, Calderon Press, 1973)
- ¹⁰ R. F. Stegel, *Stochastic Optimal Control: Theory and Application*, (New York, Wiley, 1986)

Vloga Inštituta za kovinske materiale in tehnologije pri remontnih delih v JE Krško

The Role of the Institute of Metals and Technology in the Outages of JE Krško

Vojvodič Gvardjančič J¹, IMT Ljubljana

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije je pooblaščen inštitucija za vrsto strokovnih dejavnosti v zvezi z gradnjo, poskusnim obratovanjem, zagonom in obratovanjem jedrskih objektov. Opisane so dejavnosti inštituta, potrebne za izdajo strokovne ocene za ponovni zagon reaktorja po remontu 1995 in menjavi goriva v Jedrski elektrarni Krško. Opisane so neporušne metode, uporabljene na uparjalnikih in penetracijah na reaktorski glavi, prikazan je primer ugotavljanja erozije/korozije in pripadajoča merila sprejemljivosti.

Ključne besede: jedrska elektrarna, uparjalnik, reaktorska posoda, vzdrževalna dela, metoda vrtnčastih tokov

Institute of metals and technology is an authorised supervising organization for construction, test operation, start, and operation of nuclear power plant. We present Institute activities needed for releasing expertise on repeated start of reactor after outage 1995 and fuel replacement in Nuclear Power Plant Krško. Non-destructive methods applied on steam generators and reactor vessel head penetrations are explained, as well as an example of determination of erosion/corrosion and acceptance criteria.

Key words: nuclear power plant, steam generator, reactor vessel, maintenance, eddy current testing

1. Uvod

Termoelektrarne, hidroelektrarne in jedrske elektrarne bistveno vplivajo na gospodarstvo vsake dežele. Posebno jedrska elektrarna je glede na potrebno zanesljivost in varnost obratovanja pod zelo detajlno tehnično, funkcionalno in varnostno kontrolo, kar velja za projektiranje, izbiro materialov, izgradnjo, obratovanje in vzdrževanje.

Republiška uprava za jedrsko varnost je vse te probleme rešila tako, da je za posamezna tehnična področja z odločbo pooblastila nekatere strokovne institucije. Pooblaščen inštitucije morajo imeti visoko usposobljen in izkušen kader ter sodobno opremo za strokovno in raziskovalno delo.

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije je z odločbo Republiške uprave za jedrsko varnost pooblaščen inštitucija za opravljanje naslednjih nalog s področja jedrske varnosti:

- preverjanje in zagotavljanje kvalitete kovinskih materialov na osnovi kemijskih, mehanskih, mikrostrukturnih in korozijskih preiskav
- zagotavljanje kakovosti in ustreznosti uporabe

kovinskih materialov za dele kovinskih konstrukcij, cevovodov in tlačnih posod.

2. Obratovanje elektrarne

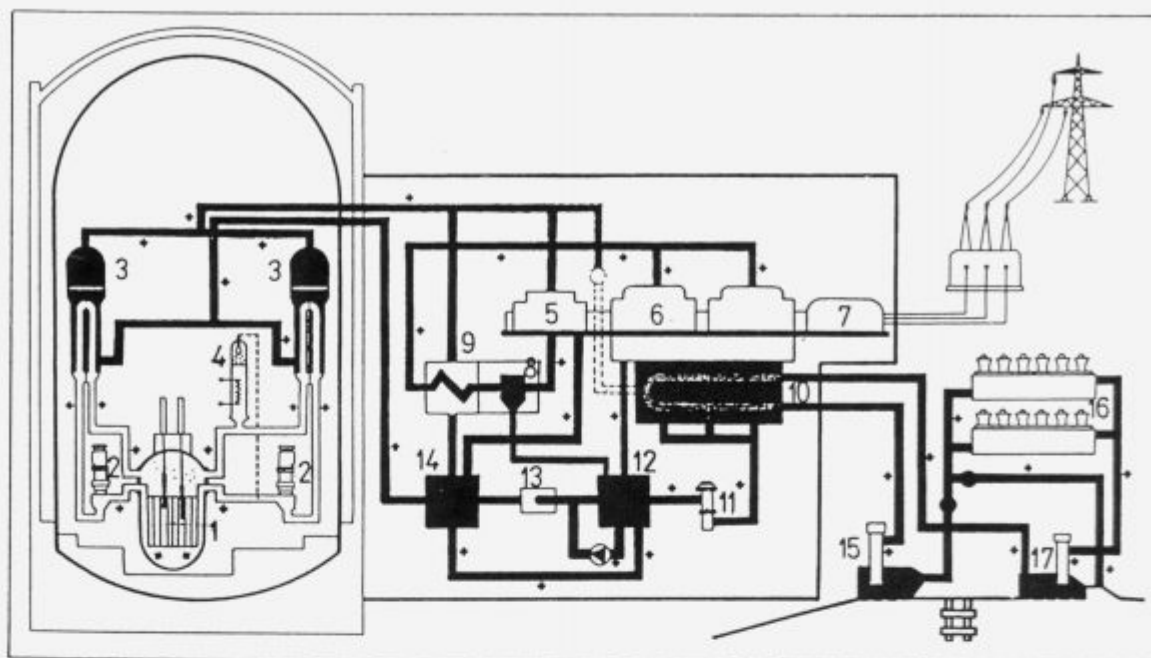
Jedrska elektrarna Krško z močjo na pragu 632 MW je opremljena z Westinghousovim lahkovodnim tlačnim reaktorjem toplotne moči 1882 MW in je pričela obratovati leta 1982. Shema elektrarne je prikazana na **sliki 1**.

Reaktor z dvema hladilnima zankama sestavljajo: reaktorska posoda, dva uparjalnika, dve črpalki reaktorskega hladila, tlačnik, cevovodi, ventili in pomožni reaktorski sistemi. Reaktorska posoda ima zunanji premer 3,69 m, višino 11,9 m in debelino 16,8 cm.

Uparjalnika proizvajata nasičeno paro, ki poganja turbino. Para ekspandira v visokotlačnem delu turbine do tlaka 0,8 MPa, nato pa se po izločitvi vlage in ponovnem pregrevanju ekspandira v dveh nizkotlačnih turbinah do tlaka 5 kPa. Višina uparjalnika je 20,6 m, masa 330 ton, celotna površina prenosa toplote je 4460 m², uparjalnik ima 4674 "U" cevi, zunanji premer teh cevi je 19,05 mm, debelina pa je 1,06 mm. Napajalne črpalke vračajo kondenzat iz turbine skozi grelnike v uparjalnika.

Jedrska elektrarna Krško je proizvedla v letu 1994 na sponkah generatorja 4.609.150 MWh in dobavila porabnikom 4.403.528 MWh električne energije.

¹ Dr. Jelena VOJVODIČ GWARDJANČIČ, dipl. inž. gradb.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
61000 Ljubljana, Lepi pot 11



- | | |
|-----------------------------|------------------------------|
| 1. Reaktor | 10. Kondenzatorji |
| 2. Reaktorski črpalke | 11. Črpalke kondenzatorja |
| 3. Uparjalnika | 12. Nizkotlačni predgrelnik |
| 4. Tlačnik | 13. Napajalne črpalke |
| 5. Visokotlačni del turbine | 14. Visokotlačni predgrelnik |
| 6. Nizkotlačni del turbine | 15. Črpalke hladilne vode |
| 7. Generator elektr. toka | 16. Hladilne celice |
| 8. Ločevalnik par | 17. Črpalke hladilnih celic |
| 9. Predgrelnik pare | 18. Transformator |

Slika 1: Shema elektrarne

Figure 1: Functional diagram

3. Vzdrževalna in remontna dela

Vzdrževalna in remontna dela tečejo po letnih programih⁶, s čimer je zagotovljena visoka razpoložljivost elektrarne in varnost njenega obratovanja. Prednost imajo dela na primarnem sistemu elektrarne in na varnostni opremi.

Republiška uprava za jedrsko varnost izvaja s svojimi inšpektorji redni nadzor programa in samega izvajanja vzdrževalnih del. Pooblaščen organizacije so dolžne sproti posredovati jedrski elektrarni Krško in pristojnim upravnim organom vse ugotovitve in zapazjenja med vzdrževalnimi deli, zagonskimi preizkusi ter preizkusi preverjanja doseganja projektno predvidenih parametrov.

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije je med zaustavitvijo JE Krško zaradi menjave goriva kontroliral čiščenje in vrednotenje poškodb reaktorskih vijakov in vijakov tlačnika, kontroliral odprtje, servisiranje in zaprtje vrat za vnos in iznos opreme v zadrževalni hram, kontroliral neporušne metode v primarnem in sekundarnem delu, nadzoroval meritve z metodo vrtničastih tokov na uparjalnikih in

penetracijah reaktorske glave ter spremljal in kontroliral erozijsko-korozijske procese. Inštitut je spremljal tudi izvedbo modifikacije - zamenjavo ventila za kontrolo pretoka tesnilne vode pri reaktorski črpalci^{1,2}.

V nadaljnjem bodo opisane meritve z metodo vrtničastih tokov na uparjalnikih in glavi reaktorske posode in primer ugotavljanja erozije/korozije na cevnem kolenu.

4. Rezultati in diskusija

Namen letošnjega pregleda cevi uparjalnikov z metodo vrtničastih tokov je bil pregled aktivnih in na novo začepjenih cevi v celotni dolžini. Meritve je izvedel Inetec iz Zagreba⁵. Za ugotavljanje obsega poškodb sten cevi obeh uparjalnikov so bili izvedeni naslednji pregledi na prvem uparjalniku:

- pregled celotne dolžine cevi s sondo bobbin
- pregled cevnih lokov z rotirajočo sondo
- pregled prehodnega področja z rotirajočo sondo
- pregled razširjenih delov cevi na hladni strani z rotirajočo sondo

- preverjanje bobbin indikacij, večjih od 1V in 45 % pri podpornih ploščah na topli strani
- pregled vstavljenih tulcev z rotirajočo sondo.

Na drugem uparjalniku so bili izvedeni:

- pregled celotne dolžine cevi s sondo bobbin
- pregled cevnih lokov z rotirajočo sondo
- pregled prehodnega področja z rotirajočo sondo
- pregled razširjenih delov cevi na hladni strani z rotirajočo sondo
- preverjanje bobbin indikacij, večjih od 1V in 45 % pri podpornih ploščah na topli strani
- pregled vstavljenih tulcev z rotirajočo sondo.

Nadzor Inštituta za kovinske materiale in tehnologije je obsegal pregled relevantne dokumentacije, zlasti delovnih postopkov, dokumentov za zagotovitev kakovosti opreme, kvalifikacijo osebja in potrdil o kalibraciji instrumentov.

Ob pregledu v remontu v letu 1994 je bilo začepljenih nekaj dodatnih cevi z večkratnimi aksialnimi indikacijami v prehodnem območju, ki niso presegle dolžinskega kriterija. Le ta dopušča največjo dolžino aksialne razpoke v prehodnem področju 6,0 mm, sicer pa velja merilo čepljenja 45 % poškodbe stene cevi, z izjemo področja cevne stene. Obročne poškodbe so namreč dovoljene samo v cevni steni zunaj področij P* pod vrhom cevne stene.

Izvedeno je bilo tudi čepljenje prekomerno poškodovanih 88 cevi (prvi uparjalnik SG1:30, drugi uparjalnik SG2:58), ker so odkrite indikacije poškodbe presegale merila čepljenja. Največje število indikacij poškodb je bilo odkritih v področju podpornih plošč.

Opravljena je bila tudi zamenjava starih Westinghouse-ovih mehanskih čepov na topli strani uparjalnikov. Zamenjava mehanskih čepov je zamudno opravilo, njihova demontaža je mogoča le, če jih v celoti izrežemo iz cevi. Ker pa so mehanski čepi vstavljeni v cev približno 100 mm globlje, je mogoče nove čepe vstaviti, ne da bi odstranili stare, seveda pa med starim in novim čepom ne sme nastati zračni žep. Nastanek zračnega žepa preprečimo s prevrtanjem starega čepa s svedom manjšega premera.

Tako je bilo na uparjalniku z oznako SG1 zamenjanih 64, na uparjalniku z oznako SG2 pa 81 čepov. Po opravljeni kontroli je bila začepljenost prvega uparjalnika 18,78 %, z upoštevanjem vpliva cevi s tulci pa je delež začepljenih cevi 18,87 %, začepljenost drugega uparjalnika je bila 15,67 %, povprečen delež začepljenih cevi v obeh uparjalnikih ob upoštevanju vpliva tulcev pa 17,27 %.

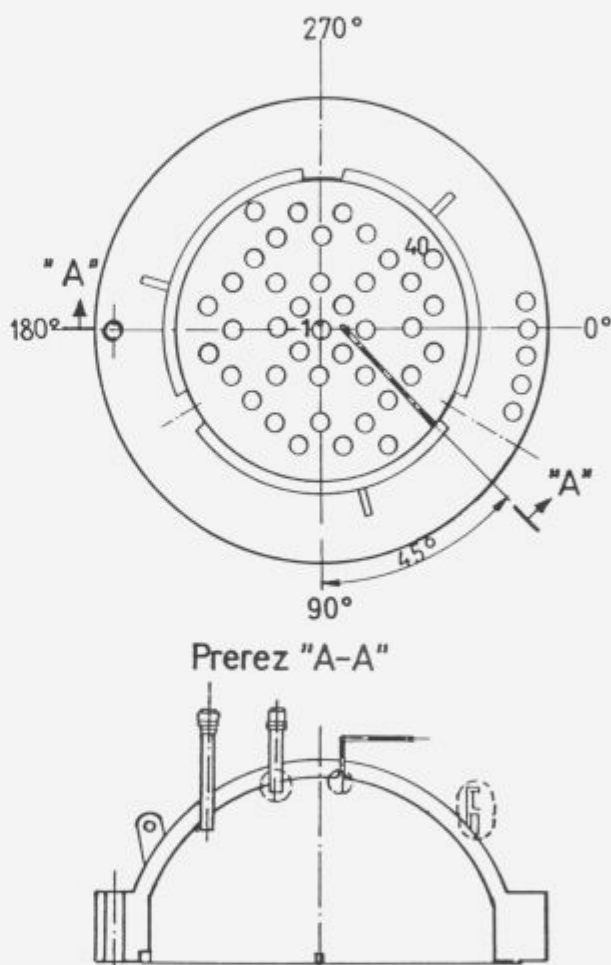
Posebnost letošnjega pregleda cevi je bila uporaba rotirajoče sonde MRPC GPP - Gimbaled Plus Point, ki ima posebno izvedbo navitij. Dve navitji sta postavljeni pravokotno ena na drugo, tako da tvorita obliko križa. Takšna izvedba navitja omogoča zaznavanje vzdolžnih in obodnih indikacij poškodb. Dodatna prednost te sonde pa je gibljiva glava, ki omogoča boljše prilagajanje sonde obliki cevi. S to sondo je bil opravljen pregled tulcev, vstavljenih v cevi v letu 1993, uporabljena je bila tudi sonda I-COIL, ki je omogočila dobre rezultate že v letu 1994 pri pre-

gledu tulcev na dveh ceveh, pri katerih so v letu 1993 ugotovili poškodbe v zvaru.

Poškodb na tulcih ni bilo ugotovljenih. Potrebno pa je bilo začepiti šest cevi z vgrajenimi tulci zaradi prekomerne poškodovanosti stene cevi na drugih mestih.

Neporušna metoda na podlagi vrtničastih tokov pa je bila uporabljena tudi za kontrolo zvara med *reaktorsko glavo in penetracijo*. Pregledanih je bilo vseh 40 penetracij, ki so prikazane na **sliki 2**.

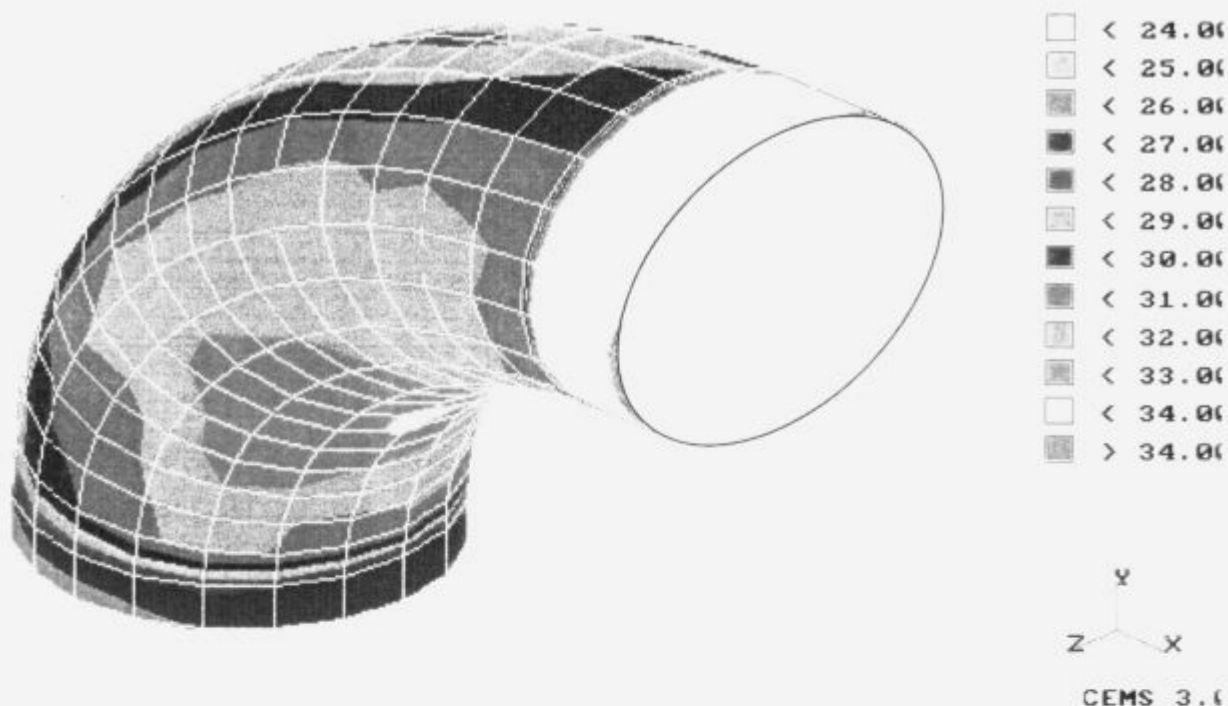
Meritve je opravilo podjetje ABB-Reaktor GmbH, Mannheim¹⁰. Pri pregledu ni bilo ugotovljenih indikacij, večjih od 5V. Ugotovljene so bile le manjše površinske indikacije z amplitudami 3 V, 2,44 V, 3,46 V, 2,27 V in 2,62 V.



Slika 2: Shema glave reaktorske posode s penetracijami
Figure 2: Scheme of reactor vessel head penetrations

Kot zadnje je naveden primer ugotavljanja erozije/korozije na kolenu debeline 26,2 mm. **Slika 3** prikazuje 3D sliko preiskane komponente.

Obdelava meritev je bila izvedena po programu CEMS³. Meritve debeline sten in ultrazvočna kontrola je bila izvedena z digitalnim merilnikom debeline 26 DL Panametrics in ultrazvočnim aparatom USK 7 Krautkraemer po ustreznih delovnih postopkih.



Slika 3: 3 D slika preiskane komponente
Figure 3: 3 D figure of the inspection component

Izmerjene vrednosti so bile z merilnika direktno prenesene v računalniško bazo podatkov in obdelane po preje navedenem programu. Rezultati meritev so bili vrednoteni na osnovi razmerja med dopustno in najmanjšo izmerjeno debelino stene komponente. Pregledanih je bilo 61 komponent.

5. Sklep

Na podlagi strokovnih ocen ter analize opravljenih preskusov ugotavljamo, da so bila remontna dela in menjava goriva opravljena v skladu z veljavno zakonodajo, odobrenimi postopki in dobro inženirsko prakso. Zato pogoji, določeni v tehničnih specifikacijah jedrske elektrarne Krško, niso spremenjeni, kar s stališča jedrske varnosti omogoča obratovanje teh sistemov v skladu s projektnimi zahtevami.

Potrebno bo uparjalnika v doglednem času zamenjati, ker število začepjenih cevi narašča in se približuje veljavni dopustni meji obratovanja jedrske elektrarne s polno močjo.

6. Literatura

¹ Zbirna strokovna ocena remonta in menjave goriva 1995 v NE Krško, *Poročilo Elektroinštituta Milan Vidmar*, 1995

² Zbirna strokovna ocena remontnih del, posegov in preizkusov na pomembnejših sekundarnih sistemih in komponentah 1995 v NE Krško, *Poročilo Elektroinštituta Milan Vidmar*, 1995

³ CEMS Version 3.0 Corrosion - Erosion Monitoring System, Westinghouse Electric Corporation

⁴ Priročnik za zagotovitev kakovosti Inštituta za kovinske materiale in tehnologije, *Rev. 2*, 1994

⁵ Inspection Report of Eddy Current Testing of Nuclear Power Plant Krško Steam Generator 1 and 2 - ISI 95, *Sklepno poročilo št. 1/3, 2/3, 3/3, Inetec*, 1995

⁶ JE Krško, Remont 95, *Informativni priročnik*, 1995

⁷ NE Krško, *Standard Technical Specification*, Rev. 41

⁸ 10 CFR 50 App. B, *Quality Assurance for Safety in Nuclear Power Plants and Fuel Reprocessing Plants*, ANSI/ASME/NQA

⁹ *Uradni list št. 62/84*, Zakon o varstvu pred ioniziranimi sevanji in posebnih varnostnih ukrepih pri uporabi jedrske energije

¹⁰ *Preliminary Report 905 RDB 116*, RPV Head Penetration Inspection Krško, ABB Reaktor GmbH Mannheim, 1995

¹¹ ISI - 5.301 *General Procedure for Eddy Current Inspection of Steam Generators Tubes*, Nuklearna elektrarna Krško

Dim pri varjenju z oplaščenimi elektrodami

Welding Fumes in Welding with Covered Electrodes

Rihar G. J¹, M. Suban, Institut za varilstvo, Ljubljana

Opisana je merilna naprava za zajemanje in filtriranje dima, ki nastane pri obločnem varjenju. Opravljene so bile meritve emisije dima pri varjenju z rutilnimi, bazičnimi in celuloznimi elektrodami. Izdelana je bila kemična analiza zajetih delcev, ki nastajajo pri bazičnih in rutilnih elektrodah.

Ključne besede: varjenje z oplaščenimi elektrodami, dim in plini, merjenje emisije dima, dimna komora.

A measuring device for capturing and filtering of fumes generated in arc welding is described. Measurements of fume emission were performed in welding with rutile, basic and cellulose electrodes. A chemical analysis of the particles captured in welding with basic and rutile electrodes was made.

Key words: covered-electrode welding, fumes and gases, measurement of fume emission, gas chamber.

1. Uvod

Fizikalno-kemični procesi, ki potekajo v obloku, so zapleteni in še ne povsem raziskani. Nastajajo številne nove snovi, od katerih nekatere prehajajo v atmosfero. Prav tako še ni znano, kako plini in dim, ki se sproščajo, vplivajo na zdravje varilca. Poznamo pa materiale, ki jih vnašamo v varilni proces. Ti vsebujejo številne snovi, za katere že vemo, da so zdravju škodljive.

Številna poklicna obolenja dihalnih organov pri varilcih potrjujejo domnevo, da je atmosfera, ki nastaja pri varjenju, zdravju škodljiva. Katere snovi so škodljive, katere pa nenevarne, še ne vemo natančno, čeprav so bile opravljene številne raziskave in je o tem bilo napisanih veliko referatov in člankov.

Raziskave v mnogih primerih financirajo in vodijo proizvajalci dodatnih materialov. Zaradi ekonomskih in tehničnih razlogov se le-ti ne želijo odpovedati nekaterim snovem, za katere domnevamo, da so zdravju škodljive. Ekologija pri varjenju je zato mnogokrat bolj reklamni trik kot dejanska skrb za zdravje varilca.

Mnogo pa je bilo narejenega na področju prezračevanja varilnic. Zadirjenih in zaprašenih varilnic je vse manj. Pričakujemo pa lahko, da se bodo v kratkem uveljavili tudi zdravstveni standardi, ki bodo posegli na področje proizvodnje dodatnih materialov.

Razvojni laboratoriji dodatnih materialov se bodo morali začeti ukvarjati tudi z vprašanjem dovoljenih količin škodljivih snovi v izdelkih. Opremiti se bodo morali z napravami za merjenje emisije dima in plinov in določanje njihove kemične sestave.

Pri nas so že bile opravljene raziskave na področju merjenja emisije dimov in plinov in analize zajetih snovi. Raziskave se nadaljujejo. V tem članku je prikazano opravljeno delo na tem področju pri nas.

2. Pregled literature

Ekološka vprašanja so vedno bila in so še hvaležna tematika. Številni raziskovalci so iz različnih vidikov proučevali atmosfero, ki nastaja na delovnem mestu varilca. Resneje so se začeli ukvarjati z vprašanji emisije škodljivih snovi v atmosfero že v drugi polovici sedemdesetih let. Zaradi velikega zanimanja javnosti za ekološka vprašanja v zadnjem času pa se je aktivnost na tem področju še povečala.

Pri Mednarodnem inštitutu za varjenje (IIW/IIS) deluje VIII. komisija, ki je v dvajsetih letih izdala številne dokumente. Nekaj letnih skupščin te ugledne institucije je bilo posvečenih prav zaščiti varilca. Tudi pri nas so se začele raziskave s področja ekologije pri varjenju dokaj kmalu^{1,2,3}. Na Institutu za varilstvo sta bili v sodelovanju z Železarno Jesenice v 80. letih izdelani dve raziskovalni nalogi, leta 1994 pa so se raziskave dima pri ročnem obločnem varjenju obnovile. Razvita in izdelana je bila merilna komora, s katero so bile določene emisije dima in plinov pri varjenju z rutilnimi, bazičnimi in legiranimi elektrodami domače proizvodnje. Določena je bila vsebnost ozona in fluora v varilčevi okoliški atmosferi. Opravljene pa so bile tudi raziskave na področju ekologije pri MAG varjenju in plazemskem rezanju.

Številne objave v strokovnem tisku kažejo, da so raziskave potekale v glavnem na naslednjih področjih:

- določanje absolutne količine v atmosfero emitiranih snovi pri različnih načinih varjenja in rezanja
- določanje količine dima in plinov, ki jih vdihava varilec

¹ Doc. dr. Gabriel RIHAR
Inštitut za varilstvo
Ljubljana, Ptujška 19

- določanje kemične sestave dima in plinov
- določanje velikosti in oblike delcev, ki lebdiijo v atmosferi
- razvoj standardnih metod za vzorčenje emitiranih snovi
- razvoj naprav za prezračevanje in čiščenje zraka
- študije o zdravstvenem stanju varilnega oseba.

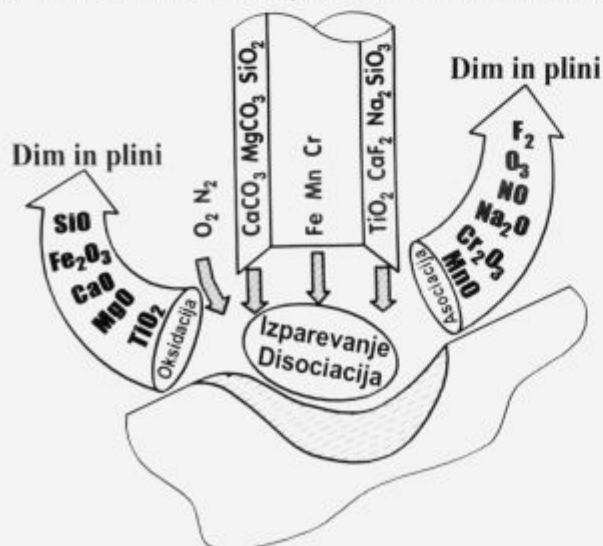
Ves čas pa so se pojavljale težnje, da bi izdelali standarde, v katerih bi predpisali dovoljeno emisijo snovi v atmosfero in klasificirali dodatne materiale z ozirom na onesnaževanje zraka. Izdelani so bili nekateri predlogi (švedski, japonski, avstralski), ki pa niso bili sprejeti. Pomembne rezultate pa smo dosegli pri standardizaciji metod za jemanje vzorcev in analize dima in plinov.

Ugotovimo lahko, da je varilna stroka dobro raziskala vprašanja emisije škodljivih snovi pri varjenju, njihov dejanski vpliv na človeka, ki je predmet medicinske stroke, pa je premalo raziskan.

3. Mehanizem nastajanja dima in plinov

V varilnem obloku potekajo pri visoki temperaturi številne fizikalno-kemične reakcije, katerih produkti prehajajo tudi v atmosfero. Nastajajo plini, kovinske pare ter drobni delci, ki se dvigajo v zrak. Pare in delce, ki lebdiijo v zraku, imenujemo dim.

Dim nastaja v glavnem na dva načina. Kovine pri visoki temperaturi izparevajo. Hlapi nato sublimirajo in oksidirajo. Na ta način nastajajo kovinski oksidi, kot so Fe_2O_3 , MnO in Cr_2O_3 . V oplášenju se nahajajo mineralne snovi v obliki drobnih delcev. Te preidejo v oblok, kjer se hipoma segrejejo na visoko temperaturo. Zaradi burnih disociacijskih reakcij mineralne snovi razpadejo na drobne delce, ki se dvigajo v ozračje. Tako prehaja v atmosfero CaO , MgO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O in TiO_2 . Ogljikovi oksidi nastajajo zaradi disociacije karbonatov in zgorevanja organskih snovi v plašču. Vse bazične elektrode vsebujejo jedavec, ki razpade v prosti fluor. Iz zraka, ki prehaja v oblok, pa nastaja ozon in dušikovi oksidi.



Slika 1: Mehanizem nastajanja dima in plinov pri ročnem obločnem varjenju

Figure 1: Mechanisem of fume and gas generation in manual arc welding

Nastajanje dima in plinov pri ročnem obločnem varjenju je shematično prikazano na **sliki 1**.

4. Merjenje emisije dima

Delci, ki nastajajo v varilnem obloku, se zaradi močnega strujanja razgretih plinov dvigajo v ozračje. Večji delci hitro padejo in ne dosežejo dihalnih organov varilnega oseba. Dlje pa v zraku ostanejo delci premera od 0,1 do 5 μm . Ti torej predstavljajo škodljivi dim pri varjenju.

Emisijo dima pri varjenju izrazimo kot hitrost nastajanja aerosolov (Em_1) ali kot maso dima na enoto pretaljenega dodatnega materiala (Em_2).

$$Em_1 = \frac{\text{masa oborine}}{\text{čas varjenja}} \text{ [g/h]}$$

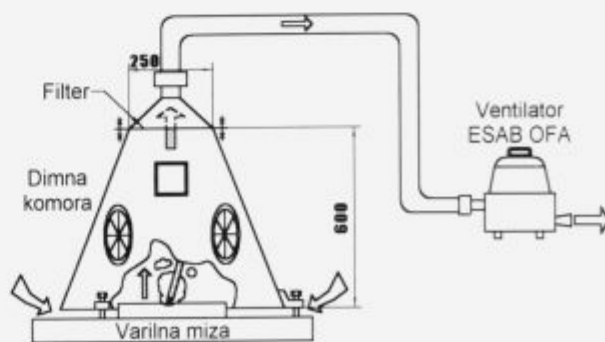
$$Em_2 = \frac{\text{masa oborine}}{\text{masa pretaljene elektrode}} \text{ [g/kg]}$$

Rezultati meritev so močno odvisni od načina varjenja in načina zajemanja dima. Izdelanih je več standardnih načinov merjenja emisije dima^{4,5}. Razvite so tudi standardne metode analize zajete oborine⁶.

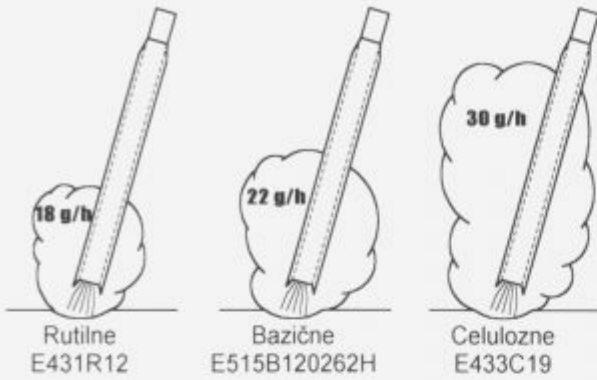
Na Institutu za varilstvo smo v osemdesetih letih razvili lastno metodo merjenja emisije dima¹, v devetdesetih letih pa smo izdelali novo merilno napravo, katere zasnova je temeljila na IIV/IIS dokumentu, ki je tudi osnutek za nov evropski standard⁵.

5. Merilna naprava

Dimna komora je zaprta ali pol-zaprta celica, uporabna za vzorčenje zraka in določanje vsebnosti dima in plinov v zraku pri varilnih procesih. Sestavljena je iz celice, v kateri se izvaja varilni proces, izhodnega ventilacijskega sistema in dovodnega sistema za čisti zrak. Varilna komora naj zajame celoten varilni proces in naj bo dovolj velika, da zajame ves dim in pline, emitirane iz varilnega procesa. Gibanje zraka v dimni komori naj bo tako, da podpira termično gibanje zraka v komori. To pomeni, da naj bo dovodni sistem nameščen na spodnjem delu komore, odvodni sistem pa na zgornjem. Zgradba dimne komore in gibanje zraka sta prikazana na **sliki 2**.



Slika 2: Dimna komora
Figure 2: Gas chamber



Slika 3: Emisija dima (Em1)
Figure 3: Fume emission (Em1)

Varilni proces se izvaja na testnem vzorcu. Izbira ustreznega materiala je odvisna od varilnega procesa, dodatnega materiala in uporabljenih varilnih parametrov.

Za določanje emisije dima je bil uporabljen filter iz steklenih vlaken, katerega minimalni učinek zbiranja delcev velikosti $0,3 \mu\text{m}$ je bil 99%. Za kemično analizo dima in plinov pa je bil uporabljen papirnati filter. Da bi preprečili nasičenje filtra z delci, smo uporabili filtre premera 250 mm. Namestitev filtra glede na testni vzorec oz. območje meritve je podano v literaturi⁷ in je opredeljeno kot področje približnega premera 300 mm v višini 600 mm nad testnim vzorcem.

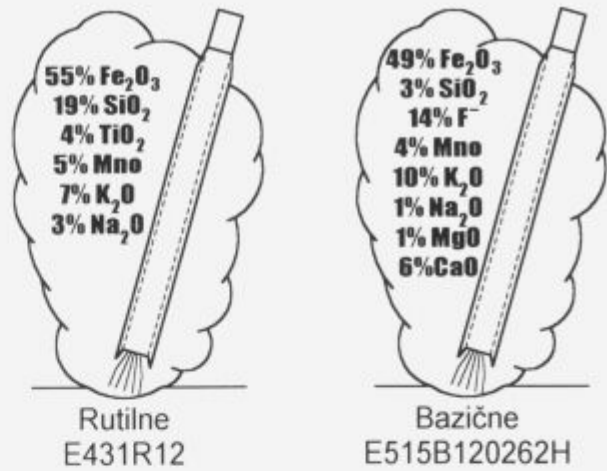
Ventilator je konstruiran tako, da pretok zraka v dimni komori ne vpliva na varilni proces, hkrati pa prepreči uhajanje dima in plinov iz dimne komore. Uporabljen je bil ventilator ESAB OFA z največjim podtlakom 8,3 kPa in pretokom $106 \text{ m}^3/\text{h}$.

6. Meritve emisije dima pri oplaščenih elektrodah

Opravljene so bile meritve emisije dima pri ročnem obločnem varjenju z rutilnimi, bazičnimi in celuloznimi elektrodami. Najmanj dima razvijejo rutilne elektrode, največ pa celulozne. Rezultati meritev so prikazani na sliki 3. Na sliki 4 pa je prikazana kemična sestava dima, ki nastanejo pri varjenju z rutilnimi in bazičnimi elektrodami.

Nadalje je bilo ugotovljeno, da na hitrost emisije vpliva tudi faktor oplaščenja. Čim debelejši je plašč, tem večja je hitrost emisije.

Prav tako na emisijo vplivajo tudi varilni parametri. Z večanjem varilnega toka in varilne napetosti se emisija dima povečuje.



Slika 4: Približna kemična sestava dima
Figure 4: Approximate chemical composition of fume

7. Sklep

Razvita metoda za določevanje hitrosti emisije dima pri varjenju z oplaščenimi elektrodami omogoča preizkušanje in klasifikacijo elektrod z ozirom na higienske standarde in zahteve naročnikov.

8. Literatura

- 1 J. Begeš: Škodljivi vplivi na varilca pri varjenju. *Poročilo o delu za leto 1983, URP Varjenje - C2-0136*, 92-122
- 2 E. Batista in sodelavci: Ekološki problemi pri plazemskem rezanju nerjavnih jekel. *Poročilo št. 6402/88*, Inštituta za varilstvo, 1988
- 3 I. Lempel in sodelavci: Raziskave nastajajočih dimov in plinov pri varjenju. *Poročilo o delu za leto 1984, URP Varjenje - C2-0136*, 104-127
- 4 A. Minotoku: Methods for Measurement of Dust Concentration in Welding Environment. *IIW/IIS Doc. VI-II-F106-95*
- 5 Laboratory Methods for Sampling of Fumes and Gas Generated by Welding and Allied Processes. *IIW/IIS Doc. VIII-F103-95 by CEN/TC 121/SC 9*
- 6 H. Jamaguchi: Methods for Chemical Analysis of Elements in Welding Fumes. *IIW/IIS Doc. VIII-1720-95*
- 7 M. L. Granjon: Method of Determining Weld Fume Concentration in Welding Environment. *IIW/IIS Doc. VI-II-677-76*

Kako povečati produktivnost pri obločnem varjenju?

How to Raise Productivity in Arc Welding?

Tušek J¹, Inštitut za varilstvo, Ljubljana

V članku je prikazanih in zelo splošno opisanih šest različnih možnosti povišanja produktivnosti pri obločnem varjenju s taljivo elektrodo. Opisan je proces varjenja z daljšim prostim koncem žice, proces varjenja z rotirajočim prehajanjem materiala in z daljšim oblokom, varjenje z več elektrodnimi glavami, varjenje z večžično elektrodo, varjenje z dodatnim kovinskim prahom in varjenje z dodatnim hlajenjem oplaščene elektrode pri ročnem varjenju. Pri vseh opisanih postopkih varjenja se na različne načine poveča talilni učinek oziroma količina pretaljenega dodatnega materiala v časovni enoti. V opisanih postopkih so zajeti praktično vsi znani postopki varjenja. Ti so: varjenje pod praškom, varjenje v zaščitnih plinih in ročno obločno varjenje z oplaščeno elektrodo. Z opisanimi metodami je možno produktivnost postopka povečati od 30% pa do desetkratnega povečanja osnovne vrednosti talilnega učinka.

Ključne besede: talilni učinek, produktivnost, prosti konec žice, povečana hitrost žice, večžična elektroda, več elektrod, kovinski prah, varjenje pod praškom, T.I.M.E. proces, RAPID-MELT proces, RAPID-ARC proces.

The article describes, in a very general manner, six different alternatives for rise in productivity in arc welding with consumable electrode, i.e. welding with longer wire extension, welding with rotating material transfer and longer arc, welding with several welding heads, welding with multiple-wire electrode, welding with metal powder addition, and manual metal-arc welding with additional cooling of the electrode covering. In all the welding processes described, melting rate, i.e. quantity of filler material molten in time unit, is increased. Practically all known welding processes, i.e. submerged arc welding, gas-shielded arc welding and manual metal-arc welding with covered electrode, are included in the description. By applying the processes described, process productivity can be raised by 30% or even up to ten-times the value of the original melting rate.

Key words: melting rate, productivity, wire extension, higher wire speed, multiple-wire electrode, several electrodes, metal powder, submerged arc welding, T.I.M.E. process, RAPID-MELT process, RAPID-ARC process.

1. Uvod

Z nastajanjem zasebnih podjetij in tržnega gospodarstva nasploh se vedno več vodij podjetij in celo menedžerji gospodarskih družb sprašujejo, kako povečati produktivnost varilcev pri obločnem varjenju. Učinkovitost varilcev se ob zahtevani kvaliteti meri izključno s količino pretaljenega dodatnega materiala na časovno enoto, kar imenujemo talilni učinek, ki se meri v kg/h.

Znano je, da pretali slovenski varilec povprečno od 1 do 2 kg dodatnega materiala, medtem ko so te vrednosti pri japonskih, ameriških in tudi zahodnoevropskih varilcih od 3 do 4-krat, po nekaterih podatkih pa celo do 6-krat večje.

Pri povečanem talilnem učinku pa ne gre samo za večjo količino pretaljenega dodatnega materiala,

ampak tudi za večjo količino energije, ki se vnese v zvar, kar lahko negativno vpliva na njegove mehanske lastnosti. Pri varjenju z visokoproduktivnimi postopki je potrebno biti previden in upoštevati sestavo in kemične lastnosti materiala.

V literaturi in tudi že v praksi so poznane številne metode, s katerimi je možno povečati produktivnost pri obločnem varjenju.

Posamezne poznane načine povišanja talilnega učinka je možno razvrstiti v štiri skupine: varjenje z večjo hitrostjo žice, varjenje z več žicami hkrati, varjenje z dodatnim kovinskim prahom in varjenje s hlajenjem oplaščene elektrode pri ročnem obločnem varjenju.

2. Varjenje s povečano hitrostjo žice

Klasične naprave za varjenje po MIG/MAG postopku omogočajo hitrosti žice do 20 m/min. Novejši postop-

¹ Doc. dr. Janez TUŠEK, dipl. inž.
Inštitut za varilstvo
Ljubljana, Ptujška 19

ki varjenja pa zahtevajo višjo hitrost žice, tudi do 50 m/min.

Pri varjenju z večjo hitrostjo žice moramo ustvariti takšne energijske razmere, da se žica raztali in skupaj z raztaljenim osnovnim materialom tvori ustrezno obliko vara.

V splošnem velja, da se za raztalitev dodajnega materiala uporabljata dve različni energiji. Prva je toplotna, ki se razvije v prostem koncu žice zaradi električne upornosti, druga pa obločna, ki se, če smo natančni, ravno tako razvije zaradi električne upornosti.

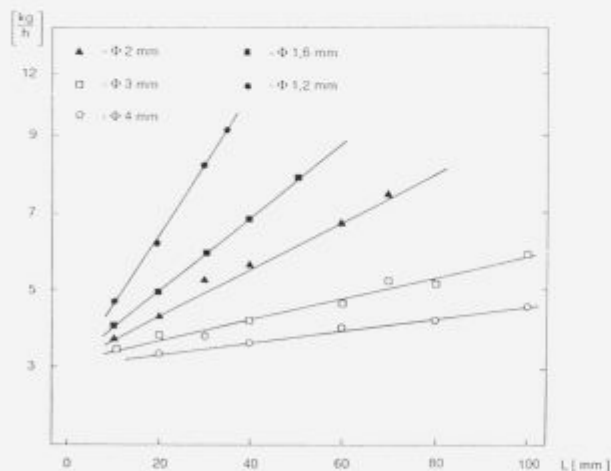
2.1 Vpliv dolžine prostega konca žice na povečano hitrosti žice

Pri prevajanju toka skozi prosti konec žice se del električne energije pretvori v toplotno, ki jo lahko popišemo z enačbo 1:

$$E_w = f I^2 \cdot \frac{\rho \cdot l}{S} dt \quad (1)$$

- I (A) – jakost toka
- f (Ω mm) – specifične upornosti
- l (mm) – dolžina prostega konca žice
- S (mm^2) – presek žice

Iz enačbe 1 vidimo, da je ustvarjena toplota v prostem koncu žice odvisna od jakosti varilnega toka, od premera žice in od dolžine njenega prostega konca. To pomeni, da lahko pri danih varilnih parametrih in žici talilni učinek povečamo z dolžino prostega konca žice. Iz enačbe in tudi iz praktičnih eksperimentov izhaja, da je odvisnost med dolžino prostega konca žice in talilnim učinkom linearna, kar je razvidno iz **slike 1**.



Slika 1: Vpliv prostega konca žice na talilni učinek pri nespremenjenih drugih parametrih: $I = 350$ A, $U = 28-31$ V, $v_w = 0,4$ m/min, plus pol na elektrodi

Figure 1: Influence of wire extension on melting rate, with other parameters remaining unchanged: $I = 350$ A, $U = 28-31$ V, $v_w = 0.4$ m/min, electrode positive

Nadalje lahko iz **slike 1** ugotovimo, da je s povečanjem prostega konca žice talilni učinek možno povečati do trikratne osnovne vrednosti. Čim

tanjša je žica, tem večja je gostota toka, večji je vpliv prostega konca žice na talilni učinek^{1,2,3}.

Nekateri proizvajalci dodatnih materialov za nekatere strženske žice, predvsem za navarjanje, priporočajo zelo dolge proste konce; tudi do 25-krat premer žice. To priporočilo izhaja iz treh razlogov. Prvi je, kot smo že omenili, večji talilni učinek. Drugi razlog je v dejstvu, da se v strženu strženske žice nahajajo težko taljivi karbidi in se na ta način močno pregrejejo ter nato v obloku lažje raztalijo. Tretji razlog pa izhaja iz energijskega zakona. Pri varjenju z daljšim prostim koncem žice se del energije porabi v žici in je zato moč obloka manjša, kar vpliva na zmanjšanje globine uvara, in to je tudi pri navarjanju zaželeno.

2.2 Vpliv dolžine obloka na povečano hitrost žice

V zadnjih petih letih se je v literaturi in delno tudi že v praksi pojavilo več različnih postopkov z dolgim oblokom, z visoko obločno napetostjo in z velikim talilnim učinkom. Čeprav so eksperimentalno dobljeni rezultati zelo ugodni, še vedno niso znane teoretične razlage za povišan talilni učinek. Nekateri raziskovalci trdijo, da celotna zakonitost temelji na uporabi večkomponentne plinske mešanice z visoko ionizacijsko napetostjo, kar močno poveča moč obloka. Helij ima skoraj še enkrat večjo ionizacijsko energijo kot argon in mnogo večjo, kot je disociacijska energija CO_2 . To razlago širijo predvsem zagovorniki uporabe T.I.M.E. procesa, pri katerem se uporablja štirikomponentna mešanica (65% Ar, 26,5% He, 8% CO_2 , 0,5% O_2) in kjer se doseže do 20 kg/h talilnega učinka z žico S 1,2 mm^{4,5,6,7}.

Druga razlaga za večji talilni učinek pri varjenju z daljšim oblokom temelji na specialnih procesih, ki se dogajajo v obloku. Pri varjenju z večjo gostoto toka v prostem koncu žice in z večjo razdaljo med kontaktno šobo in varjenjem pride do močnega delovanja elektromagnetnih sil, ki poleg radialnega delovanja delujejo tudi aksialno in pod drugimi koti. Delovanje teh sil povzroči rotacijo prostega konca žice, materi-



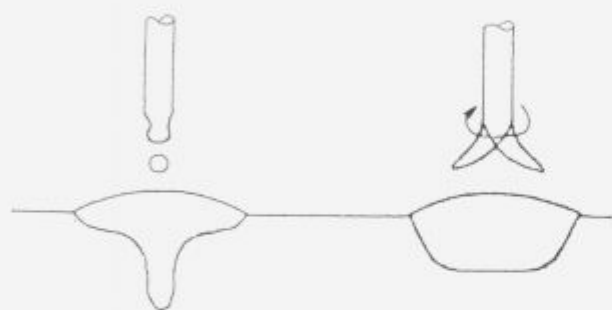
Slika 2: Shematski prikaz prehajanja materiala z vrtenjem in gibanje anodne pege po površini rotirajočega prostega konca žice

Figure 2: Schematic representation of rotating material transfer and anode spot movement along the surface of rotating wire extension

al prehaja iz žice skozi oblok z vrtenjem v tekočem curku, ki tvori široko obliko temena vara. Zaradi vrtenja prostega konca žice je gibanje anodne pege zelo intenzivno na širokem področju, ki dodatno povečuje taljenje dodatnega materiala (**slika 2**).

Anodna pega je zelo ozka površina na pozitivni strani obloka, na katero je oblok "vpet". Površino, iz katere izhajajo elektroni na negativni strani obloka, pa imenujemo katodna pega.

Švedska firma AGA je razvila dva varilna procesa po MAG postopku, ki jih je poimenovala RAPID-ARC in RAPID-MELT proces. Pri obeh postopkih uporablja le trikomponentno mešanico plinov in klasični izvor varilnega toka ter izboljšan sistem za pogon žic. Pri RAPID-MELT procesu se doseže višji talilni učinek, ki je od 10 do 20 kg/h z žico \varnothing 1,2 mm. Material lahko prehaja skozi oblok z vrtenjem ali s tečenjem, kar vpliva na obliko vara (shematski prikaz na **sliki 3**).



Slika 3: Vpliv načina prehajanja materiala na obliko vara

Figure 3: Influence of type of material transfer on weld shape

RAPID-ARC proces pa omogoča večje hitrosti varjenja. Ob zagotavljanju dobre kvalitete zvarnega spoja je možno variti s hitrostjo od 1 m/min do 2 m/min. Po razlagi inovatorjev procesa je možno doseči večje hitrosti z daljšim prostim koncem žice, s kratkim oblokom, s prehajanjem materiala s tečenjem in z uporabo zaščitne mešanice plinov, v kateri je nad 90% Ar. Kot praktični zgled lahko navedemo naslednje podatke: premer žice 1 mm, prosti konec žice 28 mm, hitrost žice 35 m/min, hitrost varjenja 1,2 m/min, jakost toka 520 A in obločna napetost 28 V; plin: 92% Ar, 8% CO₂, 0,03% NO. Pri navedenih varilnih parametrih se doseže 19 kg/h pretaljenega dodatnega materiala⁶.

3. Istočasno varjenje z več žicami

Pri varjenju je možno uporabiti več žic hkrati. V primeru, da se uporabi več varilnih glav z eno žico in da je vsaka žica napajana iz lastnega izvora toka ter ima svoj pogonski sistem in svojo regulacijo, govorimo o varjenju z več žicami. Če pa več žic potuje skozi eno kontaktno šobo in imajo vse žice isti pogonski sistem in isti izvor toka, govorimo o varjenju z večžično elektrodo.

3.1 Varjenje z več žicami

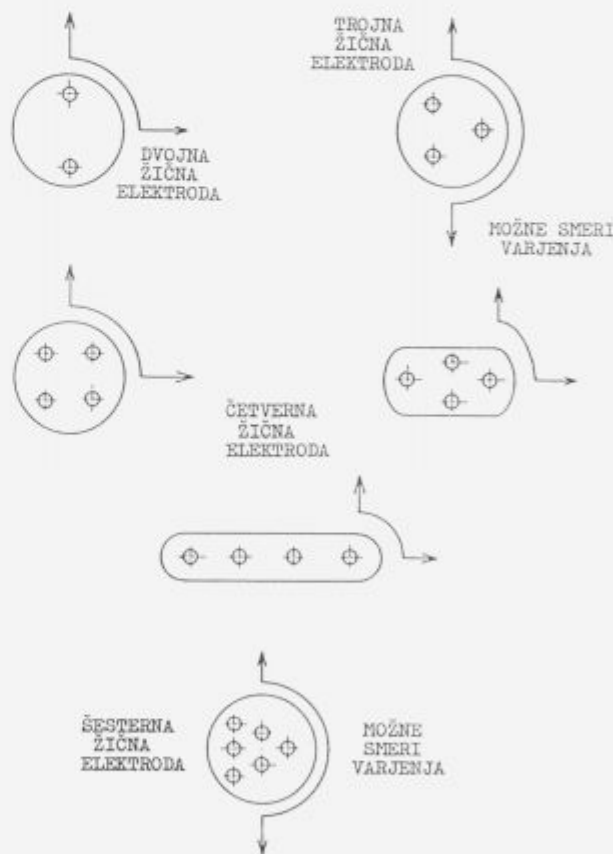
Varjenje z več elektrodnimi glavami se v največji meri uporablja za varjenje debelejših in daljših var-

jencev. V praksi se uporablja za varjenje cevi, za varjenje daljših nosilcev in v ladjedelnstvu. Uporabljajo se žice premera 4 ali 5 mm v kombinaciji treh, štirih, petih ali celo šestih elektrod. S celotnim sistemom je mogoče doseči hitrosti varjenja do 5 m/min in doseči talilni učinek do 100 kg/h^{9,10}.

Žice je možno postaviti tudi prečno na smer varjenja in jih uporabiti za navarjanje, toda to se v praksi zelo redko uporablja.

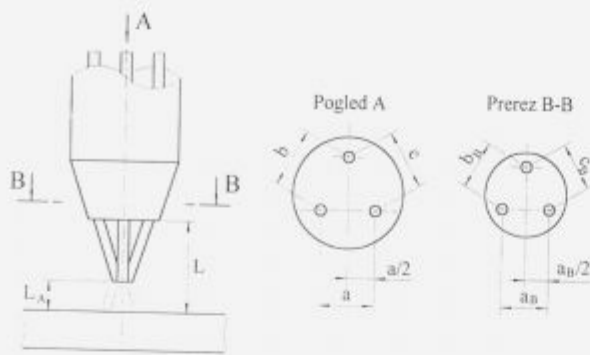
3.2 Varjenje z večžično elektrodo

Naprava za varjenje z večžično elektrodo se uporablja za manjše premere žic in za nižje jakosti varilnega toka, kot se uporablja naprava za varjenje z več elektrodami. Pri varjenju z večžično elektrodo se uporabljajo žice premera 1,2 mm, 1,6 mm, 2 mm in 3 mm. Lahko se uporabi dve, tri ali več žic v skupni kontaktni šobi. Žice so v kontaktni šobi lahko razporejene v liniji v smeri varjenja ali pravokotno ali pa pod določenim kotom na smer varjenja. Žice pa so lahko razporejene tudi drugače, nekaj primerov je prikazanih na **sliki 4**^{11,12,13}.



Slika 4: Možne razporeditve žic v skupni kontaktni šobi
Figure 4: Alternative arrangement of wires in a joint contact tube

Poleg vzporednega potovanja žic skozi skupno kontaktno šobo, pri poljubni razporeditvi, kot prikazuje **slika 4**, pa žice lahko potujejo skozi kontaktno šobo tudi pod določenim kotom, tako da se stikajo na vrhu obloka.



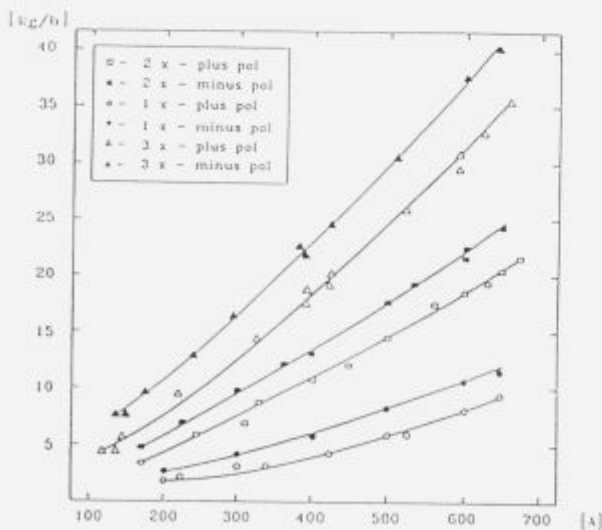
Slika 5: Kontaktna šoba za vodenje treh žic pod kotom v enoten oblok
Figure 5: Contact tube for directing three wires, making an angle, into the arc

Na **sliki 5** je shematsko prikazana kontaktna šoba s tremi žicami.

Zgoraj opisani način vodenja žic v skupni stik na vrhu obloka ima nekaj prednosti in tudi nekaj slabosti v primerjavi z vzporednim vodenjem žic skozi kontaktno šobo na varilno mesto. Največja prednost je v enotnem obloku, ki zagotavlja varjenje brez brizganja in s tem omogoča varjenje v zaščitnih plinih¹⁴.

Pri varjenju z vzporednim vodenjem žic nastopajo med njimi in obloki močne elektromagnetne sile, ki vplivajo na prehajanje materiala in destabilizirajo proces varjenja. Zato je ta način predvsem primeren za varjenje pod praškom, kjer raztaljena žilindra oblikuje teme vara. Tudi produktivnost, izkoristek energije in možnosti vplivanja na obliko vara so ugodnejši pri varjenju z vzporednim vodenjem žic.

Za oba načina pa še posebno velja, da se talilni učinek poveča v primerjavi z varjenjem z eno žico za faktor, ki je večji od števila žic. V diagramu na **sliki 6**

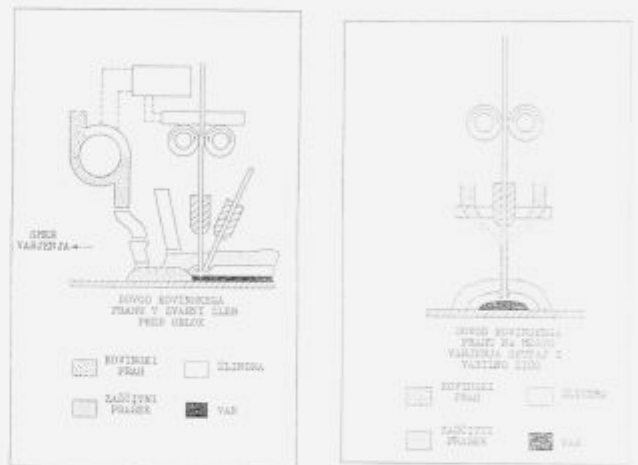


Slika 6: Vpliv števila žic in polaritete na količino pretaljenega dodatnega materiala v odvisnosti od jakosti varilnega toka na eno žico
Figure 6: Influence of the number of wires and polarity on the quantity of filler material molten as a function of welding current per wire

je to tudi lepo vidno. Razloge za povečan talilni učinek je potrebno iskati v fizikalno-metalurških in elektrodinamičnih zakonitostih, ki se dogajajo med obloki, žicami in med prostimi konci žic¹⁵.

4. Varjenje z dodatnim kovinskim praškom

Varjenje z dodatnim kovinskim praškom ali večjimi delci je poznano že več kot trideset let¹⁶. V tistem času so se kovinski delci v obliki nasekane žice ali prahu uporabljali kot dodaten dodatni material pri varjenju pod praškom z enojno žično elektrodo. Šele kasneje, ko je bil uporabljen zelo droben kovinski prah, so bile ugotovljene številne prednosti, ki jih ima varjenje pod praškom ali v zaščitnem plinu z dodatnim kovinskim praškom. Največji uspeh na tem področju je dosegla švedska firma Höganäs. Razvila je dva različna postopka varjenja pod praškom z dodatnim kovinskim praškom. Postopka sta shematsko prikazana na **sliki 7**.



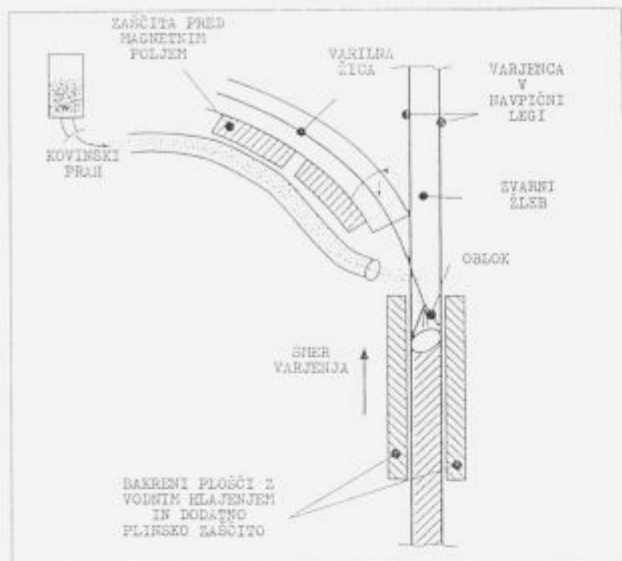
Slika 7: Shematski prikaz dveh načinov varjenja pod praškom z dodatnim kovinskim praškom
Figure 7: Schematic representation of submerged arc welding with metal powder addition

Najpomembnejšo vlogo pri uveljavitvi varjenja pod praškom z dodatnim kovinskim praškom je imela zrnatost kovinskega prahu. Zgoraj omenjeno švedsko podjetje je namreč izdelalo zelo droben prah, ki ga oblok s svojo mehansko silo odrine na stran, tako da se kovinski prah ne topi samo pod oblokom, ampak tudi ob straneh obloka. Z izrabo obločne energije ob straneh obloka se močno poveča energijski izkoristek obloka in zmanjša poraba zaščitnega praška. Prav tako pa se z uporabo kovinskega prahu poveča talilni učinek in izboljšajo se mehanske ter trdnostne lastnosti celotnega zvarnega spoja^{17,18}.

Varjenje v zaščitnem plinu z dodatnim kovinskim praškom se je v praksi manj uveljavilo in se v največji meri uporablja za navpično varjenje, kot je prikazano na **sliki 8**¹⁹.

5. Ročno obločno varjenje z dodatnim hlajenjem oplaščene elektrode

Naprava za varjenje z oplaščeno elektrodo z dodatnim hlajenjem je zelo preprosta in je bila razvita



Slika 8: Shematski prikaz varjenja v zaščitnem plinu z dodatnim kovinskim prahom

Figure 8: Schematic representation of gas-shielded arc welding with metal powder addition

pri podjetju NUTEK (National Board for Industrial and Technical Development) na Švedskem ter preizkušena na Institutu za varilstvo VUZ v Bratislavi na Slovaškem. Naprava je shematsko prikazana na **sliki 9**.

Z raziskavami je bilo ugotovljeno, da ima varjenje z omenjeno napravo številne prednosti pred klasično napravo z oplaščeno elektrodo. Pri varjenju s hlajeno elektrodo je možno povečati jakost toka do 33%, kar omogoča večjo produktivnost in doseganje večje globine uvara. Temperatura ostanka elektrode, ki je vpeta v držalo, je za dve tretjini nižja kot pri varjenju brez hlajenja. Mehanske lastnosti zvarov niso odvisne od tega ali je oplaščena elektroda med varjenjem hlajena ali ne. Med varjenjem in po njem pa je bilo zelo jasno ugotovljeno, da varjenje s hlajeno elektrodo povzroča mnogo manj dima in plinov, kot pri klasičnem varjenju brez hlajenja elektrode²⁰.



Slika 9: Shematski prikaz varilne naprave za ročno varjenje z oplaščeno elektrodo z dodatnim hlajenjem držala elektrode in oplaščene elektrode

Figure 9: Schematic representation of a welding unit for manual metal-arc welding with additional cooling of electrode holder and electrode covering

Ker se danes tudi v najbolj razvitih državah še vedno porabi okrog 40% vsega dodatnega materiala v obliki oplaščenih elektrod, ima naprava prav gotovo lepe možnosti, da se uveljavi v praksi.

6. Sklepi

V članku je shematsko in pisno predstavljenih nekaj metod, s katerimi je možno povečati produktivnost pri ročnem, polavtomatskem in avtomatskem obločnem varjenju. V kratkem bi iz celotnega članka lahko navedli naslednje sklepe:

- Z daljšim prostim koncem žice je pri varjenju s tanjšimi žicami talilni učinek možno povečati tudi do trikrat.
- Pri varjenju s tanjšimi žicami v posebnih zaščitnih plinskih mešanica je možno doseči tudi do 20 kg/h talilnega učinka.
- Pri varjenju z več elektrodnimi glavami in z žicami premera 5 mm pa je možno doseči tudi do 100 kg/h talilnega učinka.
- Z varjenjem z večžično elektrodo je z razporeditvijo žic v kontaktni šobi možno vplivati na obliko vara in na talilni učinek ter produktivnost.
- Žice lahko potujejo skozi skupno kontaktno šobo vzporedno ali pa pod določenim kotom, kar vpliva na proces varjenja in na obliko vara.
- Dodaten kovinski prah je možno uporabiti za povišanje produktivnosti pri varjenju pod praškom in pri varjenju v zaščiti plinske mešanice.
- Produktivnost ročnega obločnega varjenja je možno povečati do 33% z dodatnim hlajenjem oplaščene elektrode med njenim odtaljevanjem.

Literatura

- 1 I. L. Wilson, G. E. Claussen, C. E. Jackson: The Effect of I^2R Heating on Electrode Melting Rate. *Welding Journal*, 35, 1956, 1, 1s-8s
- 2 U. Franz: Durch I^2Rt - Erwärmung zu höherer Produktivität und Effektivität beim Füllschweißen. *Schweißtechnik Berlin*, 29, 1979, 7, 313-316
- 3 V. P. Demjancevič: O vibore veličini vileta elektrodnoj provoloki pri mehaniziravanoj svarke pod fljusom. *Svaročnoe proizvodstvo*, 46, 1975, 5, 28-29
- 4 J. G. Church, H. Imaizumi: Welding Characteristics of a New Welding Process, T.I.M.E. Process. *IIV/IIS, Doc. XII-1199-90*, Montreal, 1990
- 5 J. R. Mathews, J. F. Porter, J. Church, M. Macecek: An Evaluation of T.I.M.E. Welding of HY80 Plate. *Welding Journal*, 70, 1991, 2, 35-41
- 6 R. Lahnsteiner: The T.I.M.E. process - an inovative MAG welding process. *Welding Review International*, 1992, February, 17-20
- 7 E. Halm: The T.I.M.E. Welding Method Compared with GMAW. *IIV/IIS, Doc. XII-1248-91*, Haag, 1991
- 8 AGA-AB, S-181 81 Lidingö Švedska: RAPID-ARC, RAPID-MELT: High-productivity MIG/MAG Welding. *Posebna izdaja publikacije tovarne AGA - Švedska*
- 9 C. Düren, R. Felleisen, G. Hieber: Beitrag zur Technologie des Unterpulver-Vierdrahtschweißens. *DVS-Bericht*, Düsseldorf, 65, 1988, 8-14
- 10 M. Hanada in drugi: Development of High Speed Submerged Arc Welding in Spiral Pipe Mill. *Transactions ISIJ*, 26, 1986, 433-438

J. Tušek: Kako povečati produktivnost pri obločnem varjenju?

- ¹¹ J. Tušek, V. Kralj: Unterpulverschweissen mit zwei bzw. drei Drahtelektroden-Verfahrenscharakteristik und Leistungsbereiche. *Schweissen und Schneiden*, 44, 1992, 7, 380-384
- ¹² J. Tušek: Submerged Arc Welding with Double and Triple - Wire Electrode. *The International Journal of Joining of Materials*, 6, 1994, 3, 105-110
- ¹³ J. Tušek: Melting Characteristics of the wire by submerged arc welding with double and triple electrodes. *IIW/IIS, Doc. 212-772-90*. Montreal 1990
- ¹⁴ R. Knock, A. W. E. Nentwig: Schneller MAG-Schweissen mit mehreren Drahtelektroden. *DVS-Berichte*, Düsseldorf, 162, 1994, 77-81
- ¹⁵ J. Tušek: Raziskava procesov pri varjenju in navarjanju z dvojno in s trojno žično elektrodo pod praškom. *Doktorska disertacija, D/133*. Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana 1991
- ¹⁶ R. F. Arnoldy: Bulk Process. *Welding Journal*, 42, 1963, 11, 885-891
- ¹⁷ S. Sakaguchi, T. Yamaguchi, C. Shiga: One Pass Submerged Arc Welding with Flux Containing Iron Powder for Thick Steel Plates. *IIW/IIS, Doc. XII-1156-90*, Montreal, 1990
- ¹⁸ L. Wittung: Metal Powder Submerged Arc Welding. *IIW/IIS, Doc. XII-1058-88*, Dunaj, 1988
- ¹⁹ B. von Brömssen, A. Skirfors: Greatly increased welding speed with high-productivity welding methods. *Svetsen*, Special Issue, June 1995, 95-100
- ²⁰ G. Blomberg: Ustne komunikacije na letni skupščini v Stockholmu od 09.06. - 19.06.1995

Trodimenzionalni matematički model skrućivanja čeličnog odljevka

Three-Dimensional Mathematical Model of Solidification of Steel Casting

Grozdanić V.¹, MF Sisak

U radu je istražen i razvijen trodimenzionalni matematički model skrućivanja odljevka relativno složene geometrije u pješčanom kalupu. Matematički model postavljen je na temelju fizikalno realnih pretpostavki i riješen pomoću modificirane implicitne Brianove metode. Dobiveni algoritam je programiran u programskom jeziku ASCII FORTRAN za računalo SPERRY 1106. U model su inkorporirana temperaturno ovisna toplofizička svojstva materijala, što modelu daje nelinearnost. Na temelju predloženog modela dobivena je zorna predodžba o prostornom skrućivanju odljevka, trajanju skrućivanja, kao i mogućnost predviđanja mjesta pojave defekta usahline u odljevku. Matematički model eksperimentalno je verificiran. Rezultati simulacije relativno se dobro slažu s eksperimentalnim podacima.

Ključne riječi: trodimenzionalni matematički model, skrućivanje, čelični odljevak, pješčani kalup, usahlina

Three-dimensional mathematical model of solidification of steel casting of relatively complex geometry in sand mold has been investigated and formulated in the paper. Mathematical model has been established on the basis of physical realistic assumptions and solved with modified implicit Brian's method. An algorithm obtained has been programmed in computer language ASCII FORTRAN for SPERRY 1106. In the model temperature dependent thermophysical properties of material have been incorporated, what gives nonlinearity to the model. On the basis of proposed model visual conception of casting solidification, time of solidification, and possibility to predict the point of occurrence of shrinkage cavity in the casting have been obtained. Mathematical model has been experimentally verified. The computed results agreed relatively well with the experiment.

Key words: 3-D mathematical model, solidification, steel casting, sand mold, shrinkage cavity

Uvod

Matematičko modeliranje kao suvremena znanstvena metoda omogućuje rješavanje i najtežih problema u ljevarstvu, koji dugo vremena nisu mogli biti riješeni. Primjer toga je proces skrućivanja odljevaka složene geometrije. Da bi se prikazalo prostorno skrućivanje odljevaka bilo pomoću linija izosolidusa, grafičkih simbola ili pak različitih boja potrebno je postaviti matematički model skrućivanja, riješiti ga adekvatnom numeričkom metodom pomoću brzog računala razmjerno velike memorije, te u model inkorporirati toplinska svojstva koja približno odgovaraju onima u realnom sistemu. Stoga je u radu istražen i razvijen matematički model prostornog skrućivanja odljevka koji predstavlja teorijski model na funda-

mentalnim osnovama, odnosno model s raspodijeljenim parametrima jer opisuje proces u kojem se promjene zbivaju u prostoru i vremenu a predočuje se u obliku diferencijalnih jednadžbi s parcijalnim derivacijama.

Matematički model

Matematički model skrućivanja odljevka u pješčanom kalupu sastoji se od Fourierove parcijalne diferencijalne jednadžbe provođenja topline s odgovarajućim početnim i graničnim uvjetima. Za izotropne homogene materijale diferencijalna jednadžba provođenja topline u obliku pogodnom za proračunavanje prijelaza topline pri skrućivanju i hlađenju odljevka ima oblik¹:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

¹Dr.sc. Vladimir GROZDANIĆ, dipl.Inž.
Metalurški fakultet
44103 Sisak, Aleja nar. heroja 3, Hrvatska

Početni uvjeti. U vremenu $t = 0$ temperatura pijeska je T_s , a temperatura metala jednaka je temperaturi lijevanja T_L . Početna temperatura raspodjeal na graničnoj plohi između kalupa i metala jednaka je:

$$T_i = \frac{\rho_m c_{pm} T_L + \rho_k c_{pk} T_s + \rho_m \Delta H_f}{\rho_m c_{pm} + \rho_k c_{pk}} \quad (2)$$

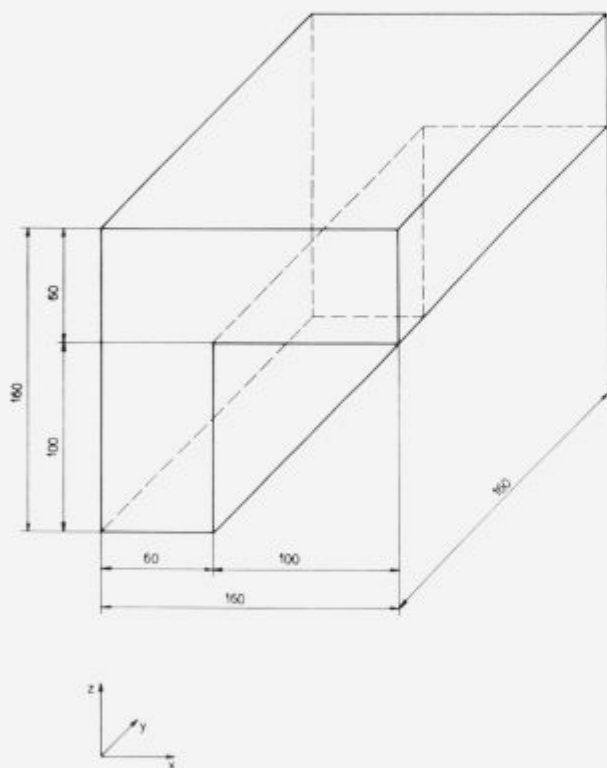
a dobije se na temelju toplinske bilance sistema².

Granični uvjeti. Na graničnoj plohi između kalupa i odljevka vrijede granični uvjeti četvrte vrste:

$$k_m \frac{\partial T_m}{\partial n} = k_k \frac{\partial T_k}{\partial n} \quad (3)$$

gde je n normala na promatranu plohu.

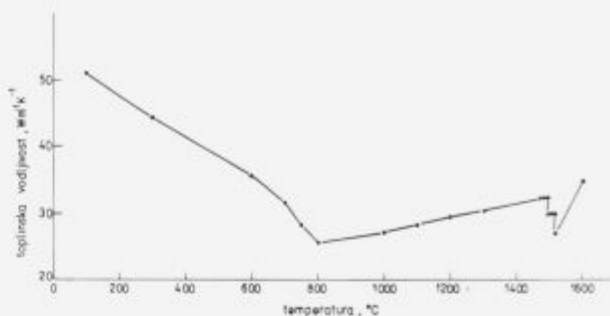
Matematički model skrućivanja i hlađenja riješen je za geometriju odljevka prikazanog na **slici 1**



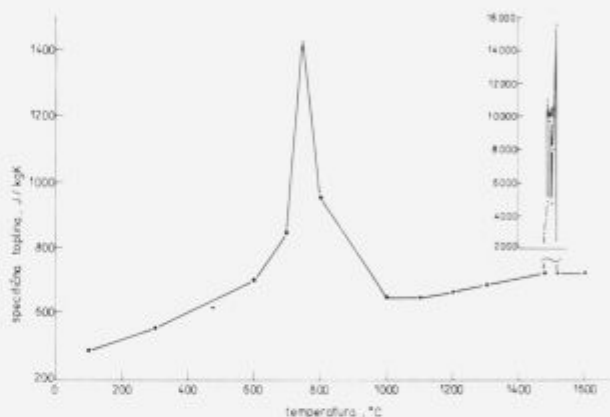
Slika 1: Shematski prikaz odljevka
Figure 1: Schematic presentation of casting

Toplinska svojstva materijala

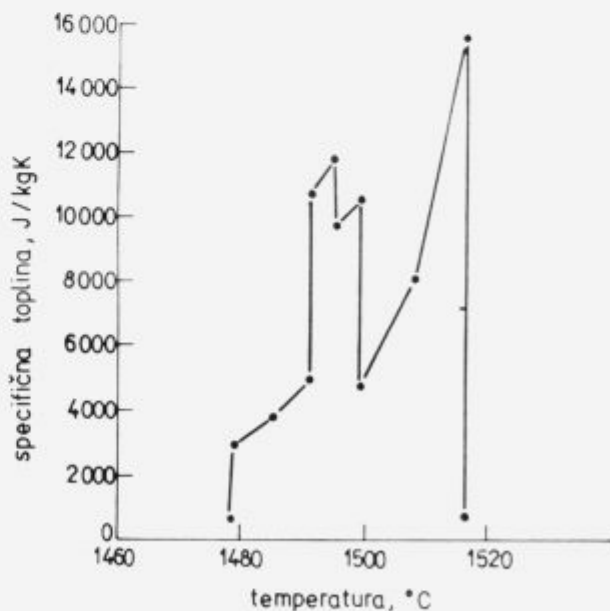
Pri skrućivanju i hlađenju čeličnog odljevka u pješčanom kalupu temperatura materijala mijenja se u rasponu od gotovo 1600°C. Da bi se što bolje opisao proces u matematičkom je modelu potrebno imati temperaturnu ovisnost toplofizičkih svojstava materijala, što modelu daje nelinearnost. Na **slikama 2 do 4** prikazana je temperaturna ovisnost toplinskih svojstava niskougličnog čeličnog lijeva, na temelju podataka iz literature³.



Slika 2: Ovisnost toplinske vodljivosti čeličnog lijeva o temperaturi
Figure 2: Temperature dependence of thermal



Slika 3: Temperaturna ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta čeličnog lijeva
Figure 3: Temperature dependence of specific heat of cast steel



Slika 4: Specifični toplinski kapacitet između temperature likvidus i solidus čeličnog lijeva
Figure 4: Specific heat of cast steel between temperatures of liquidus and solidus

Iz navedenih dijagrama vidi se da je u pojedinim temperaturnim područjima uzeta linearna ovisnost toplinskih svojstava čeličnog lijeva, što umnogome ubrzava simulaciju procesa pomoću računala. Gustoća čeličnog lijeva je konstantna i iznosi 7860 kg/m^3 . Na slikama 3 i 4 prikazano je kako se aproksimira latentna toplina kristalizacije (metoda modificirane specifične topline). Latentna toplina taljenja odnosno nokristalizacije oslobađa se u temperaturnom intervalu između likvidusa i solidusa. Temperature likvidusa i solidusa čeličnog lijeva određene su iz ravnotežnog dijagrama Fe-C⁴ i iznose: likvidus pri $1516,5^\circ\text{C}$ a solidus pri $1478,4^\circ\text{C}$. Prema tome, latentna toplina oslobađa se u temperaturnom intervalu od 38°C . Latentna toplina taljenja odnosno kristalizacije iznosi 271 kJ/kg^3 . Oslobođena količina topline u intervalu skrućivanja, tj. od temperature solidus (T_s) do temperature likvidus (T_l) čelika računa se pomoću integrala:

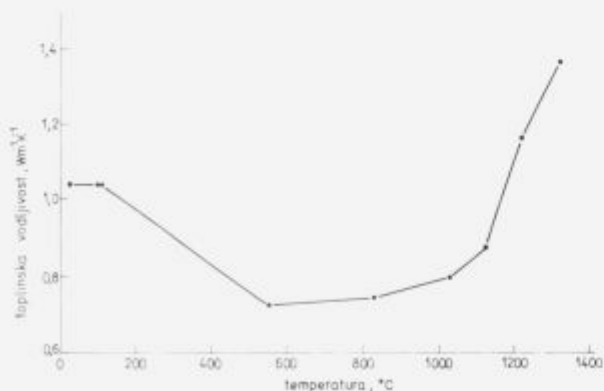
$$H_t = \int_{T_s}^{T_l} (c_p^l - c_p^s) dT \quad (4)$$

gdje c_p^l predstavlja odgovarajuću vrijednost specifične topline u intervalu skrućivanja. Površina ispod krivulje i iznad vrijednosti specifične topline neposredno izvan temperaturnog intervala skrućivanja (slika 4) numerički je jednaka latentnoj toplini taljenja čelika. Pri tome je uzeta u obzir i toplina koja se oslobađa pri peritektičkoj reakciji⁵:

$$\partial + 1 \rightarrow \gamma \quad (5)$$

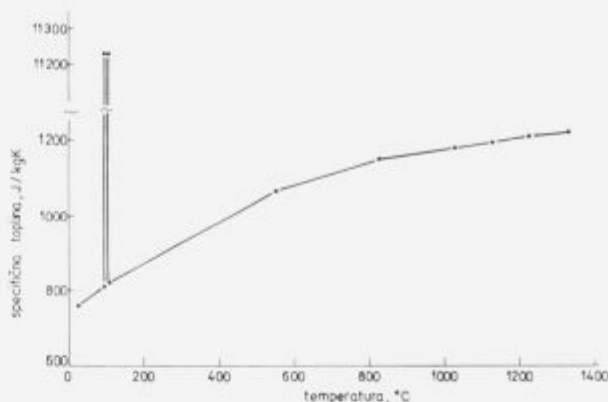
Ta količina topline iznosi 81 kJ/kg i oslobađa se u temperaturnom intervalu od 1481°C do 1491°C .

Na slikama 5 i 6 prikazana je temperaturna ovisnost prividne toplinske vodljivosti i specifične topline na kalupni materijal sastava: 90 do 93% silikatni pijesak, 7 do 10% bentonita i 3 do 5% vode. U specifični toplinski kapacitet pijeska inkorporirana je toplina isparavanja vlage od $83,4 \text{ kJ/kg}$ u temperaturnom intervalu $95,5^\circ\text{C}$ do $103,5^\circ\text{C}$.



Slika 5: Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti kalupnog materijala

Figure 5: Temperature dependence of thermal conductivity of sand mold



Slika 6: Temperaturna ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta kalupnog materijala

Figure 6: Temperature dependence of specific heat of sand mold

Brianova implicitna metoda

Trodimenzionalna diferencijalna jednadžba provođenja topline s početnim i graničnim uvjetima može se riješiti pomoću implicitne Brianove metode⁶ konačne razlike. Ta metoda je modifikacija Douglas-Rachfordove metode⁷ i prema Brianu predstavlja najefikasniju do sada predloženu metodu numeričkog integriranja trodimenzionalne parcijalne diferencijalne jednadžbe provođenja topline:

$$\partial_x^2 T'_{i,j,k} + \partial_y^2 T^n_{i,j,k} + \partial_z^2 T^n_{i,j,k} = \frac{1}{a_{i,j,k,n}} \frac{T'_{i,j,k} - T^n_{i,j,k}}{\Delta t/2} \quad (6)$$

$$\partial_x^2 T'_{i,j,k} + \partial_y^2 T''_{i,j,k} + \partial_z^2 T^n_{i,j,k} = \frac{1}{a_{i,j,k,n}} \frac{T''_{i,j,k} - T^n_{i,j,k}}{\Delta t/2} \quad (7)$$

$$\partial_x^2 T'_{i,j,k} + \partial_y^2 T''_{i,j,k} + \partial_z^2 T'''_{i,j,k} = \frac{1}{a_{i,j,k,n}} \frac{T'''_{i,j,k} - T^n_{i,j,k}}{\Delta t/2} \quad (8)$$

$$\partial_x^2 T'_{i,j,k} + \partial_y^2 T''_{i,j,k} + \partial_z^2 T^{n+1}_{i,j,k} = \frac{1}{a_{i,j,k,n}} \frac{T^{n+1}_{i,j,k} - T^n_{i,j,k}}{\Delta t/2} \quad (9)$$

pri čemu

$$\partial_x^2 T'_{i,j,k} = \frac{T'_{i+1,j,k} - 2T'_{i,j,k} + T'_{i-1,j,k}}{(\Delta x)^2} \quad (10)$$

predstavlja centralnu razliku temperature $T'_{i,j,k}$ u točki (i,j,k) na prvoj polovini vremenskog intervala (\cdot) . Donji indeksi i,j,k odnose se na prostorno integriranje jednadžbe (1), a gornji indeksi na vremensko integriranje i to (\cdot) , (\cdot) , (\cdot) na prvoj polovini vremenskog intervala, (\cdot) na početku i (\cdot) na kraju vremenskog intervala.

Treća intermedijarna vrijednost temperature $T^{n+1}_{i,j,k}$ može se eliminirati između triju jednadžbi te se dobije ekvivalentni sistem u kojem su $T'_{i,j,k}$ i $T''_{i,j,k}$ sukcesivne aproksimacije temperature T na polovini vremenskog koraka⁸:

$$\partial_x^2 T'_{i,j,k} + \partial_y^2 T^n_{i,j,k} + \partial_z^2 T^n_{i,j,k} = \frac{1}{a_{i,j,k,n}} \frac{T'_{i,j,k} - T^n_{i,j,k}}{\Delta t/2} \quad (11)$$

$$\partial_x^2 T_{i,j,k} + \partial_y^2 T_{i,j,k} + \partial_z^2 T_{i,j,k} = \frac{1}{a_{i,j,k,n}} \frac{T_{i,j,k}'' - T_{i,j,k}^n}{\Delta t/2} \quad (12)$$

$$\partial_x^2 T_{i,j,k} + \partial_y^2 T_{i,j,k} + \partial_z^2 T_{i,j,k}^{n+1} = \frac{1}{a_{i,j,k,n}} \frac{T_{i,j,k}^{n+1} - T_{i,j,k}''}{\Delta t/2} \quad (13)$$

Brianova metoda je bezuvjetno stabilna i konvergira s greškom diskretizacije $O[(\Delta t)^2 + (\Delta x)^2 + (\Delta z)^2]$.

Rješenja jednadžbi (11) do (13) sa čvornom točkom (i,j,k) u metalu i kalupu, kao i za čvorne točke na graničnoj plohi kalup-metal dana su u **odatku 1** pomoću tridijagonalnih koeficijenata, pri čemu općenito vrijedi:

$$\begin{aligned} b_1 v_1 + c_1 v_2 &= d_1 \\ a_2 v_1 + b_2 v_2 + c_2 v_3 &= d_2 \\ a_3 v_2 + b_3 v_3 + c_3 v_4 &= d_3 \\ \dots &\dots \\ a_{i-1} v_{i-1} + b_i v_i + c_i v_{i+1} &= d_i \\ \dots &\dots \\ a_{N-1} v_{N-2} + b_{N-1} v_{N-1} + c_{N-1} v_N &= d_{N-1} \\ a_N v_{N-1} + b_N v_N &= d_N \end{aligned} \quad (14)$$

gdje v označava nepoznatu temperaturu, a N je prirodni broj.

Na temelju izvedenog algoritma procesa skrućivanja odljevka napisan je program za računalo SPERRY 1106 u programskom jeziku ASCII FORTRAN. Simulacija skrućivanja čeličnog odljevka provedena je uz prostorni korak $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.2$ cm i vremenski korak $\Delta t = 30$ s. Ukupno vrijeme simulacije bilo je 750 s.

Eksperimentalni postupak

Eksperimentalni postupak proveden je tako da su tri taljevine niskougljičnog čeličnog lijeva, sastava prikazanog u **tablici 1**, lijevane u pješčane kalupe poznatih toplofizičkih svojstava.

Tablica 1: Kemijski sastav čeličnog lijeva
Table 1: Chemical composition of cast steel

Talina	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Al	%Cu	%Cr
1	0.24	0.44	0.56	0.016	0.030	0.131	0.15	0.36
2	0.20	0.46	0.63	0.016	0.025	0.111	0.15	0.07
3	0.25	0.43	0.55	0.021	0.028	0.181	0.15	0.10

Temperatura lijevanja kretala se u intervalu 1580 do 1600°C. Površinska temperatura kalupa bila je oko 25°C. Sastav kalupne mješavine bio je slijedeći: oko 90% kvarcni pijesak, 7 do 8% bentonita, oko 1% dekstrina i 3 do 4% vlage. U **tablici 2** dana je zrnovitost korištenog pijeska. Prije lijevanja kalupi su sušeni 5 dana pri sobnoj temperaturi a tvrdoća im se kretala u rasponu od 85 do 90 GF jedinica.

Tablica 2: Zrnovitost pijeska
Table 2: Granulometrical composition of sand

Promjer otvora sita (mm)	Odvaka ostatka	
	g	%
0.71	0.60	1.20
0.50	3.60	7.20

Promjer otvora sita (mm)	Odvaka ostatka	
	g	%
0.353	6.40	12.80
0.25	11.40	22.80
0.18	16.70	33.40
0.125	8.80	17.60
0.09	1.60	3.20
0.063	0.50	1.00
0.06	0.10	0.20

Mjerenja elektromotorne sile, koja su pomoću odgovarajućih tablica⁹ prevedena u temperaturu, provedena su u pojedinim točkama kalupa i odljevka, kao što je prikazano na **slici 7**.

Iz slike se vidi da je EMS mjerena u središnjoj plohi kalupi i odljevka. U točkama B, C i D elektromotorna sila je mjerena pomoću termoparova NiCr-Ni priključenih na mV-metre DIGIMER 30 ISKRA KRANJ. U točki A, koja se nalazi na graničnoj plohi odljevka i kalupa, EMS je mjerena pomoću termopara Pt10%Rh-Pt priključenog na uređaj KEITHLEY 171 DIGITAL MULTIMETER, odnosno MI 7036 ISKRA KRANJ. U točki A', koja je 4 cm longitudinalno pomaknuta od točke A a koja se također nalazi na graničnoj plohi odljevka i kalupa, temperatura je mjerena pomoću pisača pri čemu je pomak papira u pisaču bio konstantan i iznosio 25.4 mm/h. Rezultati mjerenja prikazani su u **tablici 3**, gdje su za usporedbu navedeni i rezultati numeričke simulacije u promatranim točkama odljevka i kalupa.

Tablica 3: Temperatura (°C) u pojedinim točkama odljevka i kalupa

Table 3: Temperature (°C) in some points of casting and mold

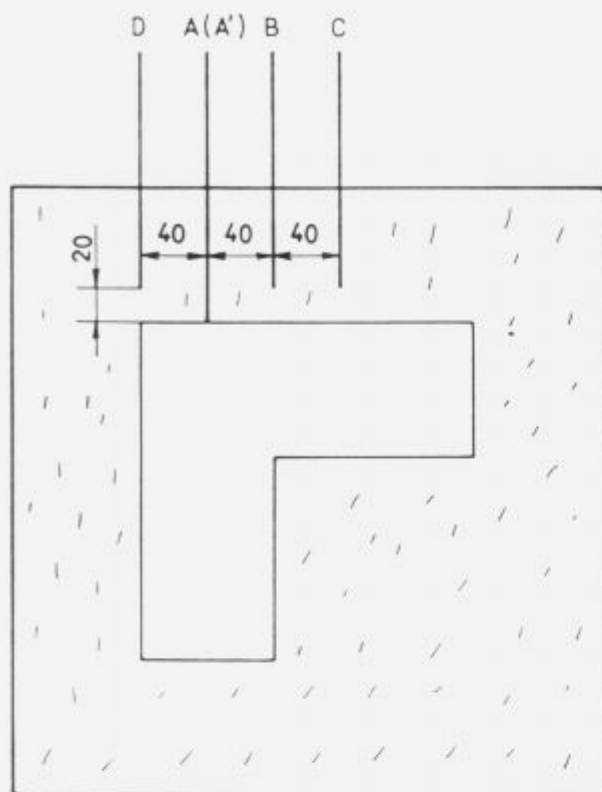
Vrijeme (s)	Točka				
	A	A'	B	C	D
0	1527/1538	1529/1538	25/25	25/25	25/25
90	1485/1505	1469/1502	153/204	93/239	83/239
150	1457/1495	1430/1488	192/265	142/331	104/330
180	1443/1490	1410/1445	199/287	151/368	128/366
270	1400/1435	1350/1384	218/335	215/456	178/448
300	1389/1420	1327/1354	222/347	225/479	213/469
450	1316/1335	1209/1233	245/388	287/563	302/539
600	1223/1197	1092/1115	257/412	339/612	377/574
750	1102/1071	1037/1007	292/427	368/633	477/589

Legenda:

- - ekstrapolirane vrijednosti temperature
- brojik - eksperimentalne vrijednosti temperature
- nazivnik - simulacijske vrijednosti temperature

Diskusija rezultata

Usporedbom eksperimentalnih i simulacijskih vrijednosti temperature uočava se relativno dobro slaganje eksperimenta i matematičkog modela, posebno ako se uzme u obzir činjenica da je matematički model postavljen na temelju više pretpostavki koje



Slika 7: Mjerenje EMS u odljevku i kalupu u ravnini koja se nalazi na polovini duljine odljevka i kalupa

Figure 7: Measuring of EMF in casting and mold in the center line plane in the mold and in the casting

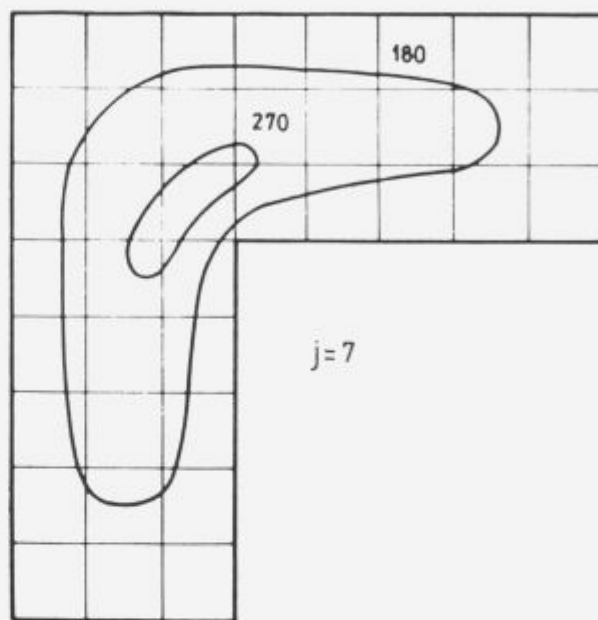
ograničavaju njegovu točnost. Međutim, ta ograničenja nisu tako izražena kao npr. ograničeno poznavanje toplofizičkih svojstava materijala, posebno kalupne mješavine, te utjecaj granične plohe na mehanizam prijelaza topline. Pogrešnost rezultata matematičkog modela procijenjena je na 4%¹⁰ s obzirom na stvarnu temperaturu u mjernim mjestima. Rezultati numeričke simulacije skrućivanja mogu se grafički prikazati pomoću pomicanja linija izosolidusa, kako bi se dobila jasna predodžba o prostornom skrućivanju odljevka.

Na slikama 8 do 11 prikazano je pomicanje izosolidusa za pojedina vremena u xz-ravnini za pojedine presjeke u smjeru y ordinate. Iz slike 8-11 su uočava da se toplina najsporije uklanja u blizini unutarnjeg ugla odljevka (toplinski centar), gdje dolazi do nagomilavanja mase. Tu postoji velika mogućnost za pojavu ljevnog defekta (usahline), što je potvrđeno na temelju eksperimentalne analize, a također i teorijski pomoću matematičkog modela temperaturnog gradijenta¹¹.

Zaključak

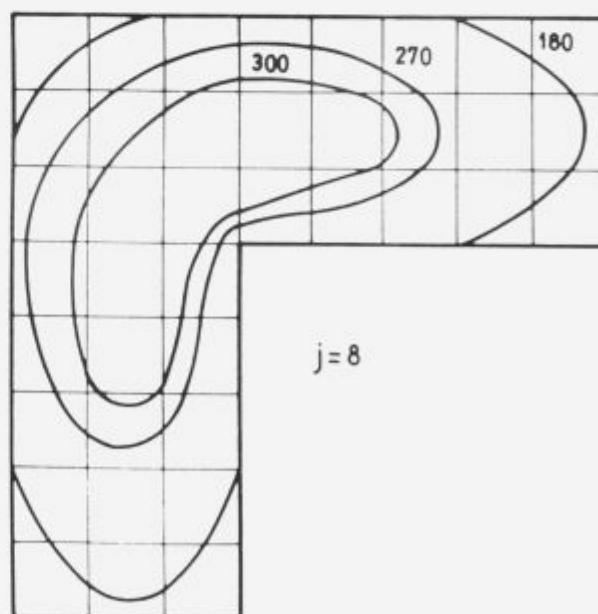
Razvijen je i stražen trodimenzionalni matematički model skrućivanja odljevka složene geometrije u pješčanom kalupu. Na temelju predloženog modela dobivena je zorna predodžba o prostornom skrućivanju

odljevka, trajanju skrućivanja, pri tome i mogućnost predviđanja mjesta pojave ljevnog defekta usahline u odljevku. Simuliranjem skrućivanja odljevka složene geometrije može se utjecati na konkretan dizajn odljevka, uvjete hlađenja i druge ljevačke varijable, kako bi se dobio zdrav odljevak. Ostvaruje se time ušteda projektiranja, materijalu za kalup i odljevak, te podiže kvaliteta odljevka.



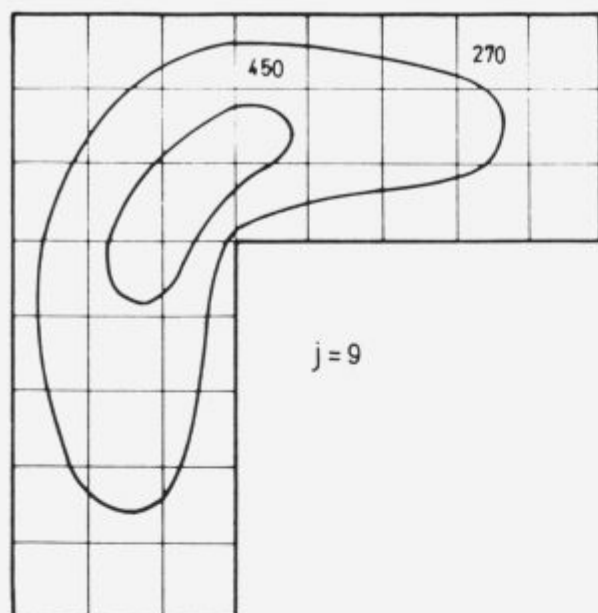
Slika 8: Pomicanje izosolidusa (1478,4°C) za vremena 180 i 270 s na plohi $j = 7$ (2 cm od ruba odljevka)

Figure 8: Moving of isosolidus (1478,4°C) for time 180 and 270 sec. on the plane $j = 7$ (2 cm of casting edge)



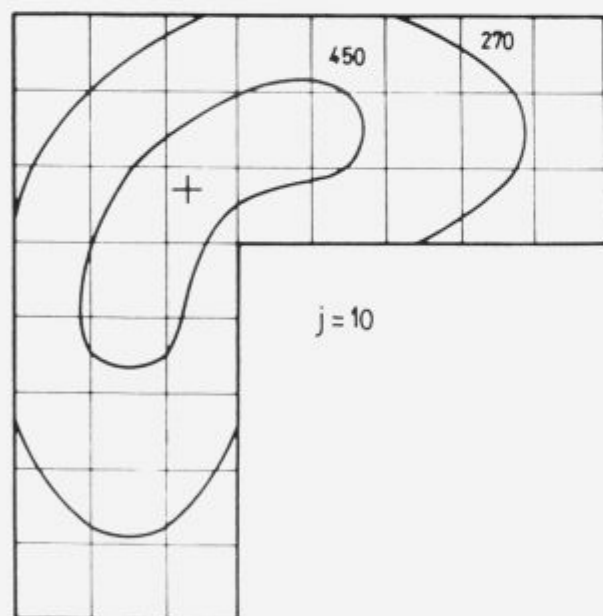
Slika 9: Pomicanje izosolidusa za vremena 180, 270 i 300 s na plohi $j = 8$ (4 cm od ruba odljevka)

Figure 9: Moving of isosolidus for time 180, 270 i 300 sec. on the plane $j = 8$ (4 cm of casting edge)



Slika 10: Pomicanje izosolidusa za vremena 270 i 450 s na plohi $j = 9$ (6 cm od ruba odljevka)

Figure 10: Moving of isosolidus for time 270 and 450 sec. on the plane $j = 9$ (6 cm of casting edge)



Slika 11: Pomicanje izosolidusa za vremena 270 i 450 s na plohi $j = 10$ (središte odljevka)

Figure 11: Moving isosolidus for time 270 and 450 sec. on the plane $j = 10$ (center of casting)

Trodimenzionalni matematički model skrućivanja odljevka je teorijski model izveden na osnovi a priori znanja i dopunjen iskustvenim podacima. Za dani model postavljen je početni uvjet na temelju toplinske bilance sistema. Primjenjuju se granični uvjeti prve i četvrte vrste, pri čemu toplofizička svojstva materijala ovise o temperaturi, što modelu daje nelinearnost. Pri skrućivanju oslobađa se latentna toplota kristalizacije, koja je inkorporirana u jednadžbu za specifični

toplinski kapacitet metala (metoda modificirane specifične topline).

Trodimenzionalni matematički model skrućivanja i hlađenja odljevka u pješčanom kalupu postavljen je uz fizikalno realne pretpostavke i riješen numeričkom metodom konačne razlike - implicitnom Brianovom metodom, koja predstavlja najefikasniju za sada predloženu metodu integriranja trodimenzionalne diferencijalne jednadžbe provođenja topline.

Brianova izvorna metoda modificirana je tako da je eliminirana treća intermedijarna vrijednost temperature na polovini vremenskog koraka. Poboľšanje matematičke formulacije metode omogućuje jednostavnije tretiranje graničnih uvjeta i štedi vrijeme pri operacionalizaciji modela. Metoda je bezuvjetno stabilna i drugog je reda s obzirom na diskretizaciju prostora i vremena. Na temelju te metode izveden je algoritam procesa skrućivanja i programiran u programskom jeziku ASCII FORTRAN za računalo SPERRY 1106. Matematički model eksperimentalno je verificiran, a pogrešnost rezultata simulacije iznosi 4% s obzirom na stvarnu temperaturu u mjernim mjestima.

Literatura

- 1 E. R. G. Eckert, R. M. Drake, *Analysis of Heat and Mass Transfer*, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1972
- 2 V. Grozdanić, *Ljevarstvo*, 34, 1992, 1, 7
- 3 R. D. Pehlke, A. Jeyarajan, H. Wada, *Summary of Thermal Properties for Casting Alloys and Mold Materials*, University of Michigan, Ann Arbor, 1982
- 4 H. E. Boyer, L. T. Gall (eds), *Metals Handbook, Desk Edition*, American Society for Metals, Metals Park, 1985
- 5 H. Schumann, *Metallographie*, 12. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988
- 6 P. L. T. Brian, *J. Ch. E. Journal*, 7, 1961, 3, 367
- 7 J. Douglas, H. H. Rachford, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 82, 1956, 421
- 8 V. Grozdanić, *Disertacija*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 1992
- 9 Conversion Tables for Thermocouples, Leeds and Northrup, Philadelphia
- 10 V. Grozdanić, Experimental Verification of Mathematical Model of Solidification of Steel Casting, 34. *Livarsko posvetovanje*, Društvo livarjev Slovenije, Zbornik radova, Portorož, 1993, 82-90
- 11 V. Grozdanić, *AFS Transaction* (u tisku)

Dodatak 1

Tridijagonalni koeficijenti

A. Točka (i, j, k) u kalupu odnosno odljevku

$$\begin{aligned}
 a_i &= c_i = -1 \\
 b_j &= 2(z+1) \\
 d_i &= T_{i-1,k}^n + T_{i+1,k}^n + T_{i,j,k-1}^n + T_{i,j,k+1}^n + 2(z-2)T_{i,j,k}^n \quad (15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 a_j &= c_j = -1 \\
 b_j &= 2(z+1) \\
 d_j &= T_{i,j,k-1}^n - 2T_{i,j,k}^n + T_{i,j,k+1}^n + T_{i,j,k-1}^n + T_{i,j,k+1}^n + 2(z-1)T_{i,j,k}^n \quad (16)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_k &= c_k = -1 \\ b_k &= 2(z+1) \\ d_k &= T_{i-1,j,k}^- - 2T_{i,j,k}^- + T_{i+1,j,k}^- + T_{i,j,k-1}^- + T_{i,j,k+1}^- + 2(z-1)T_{i,j,k}^- \quad (17) \end{aligned}$$

$$\text{pri čemu je } z = \frac{(\Delta x)^2}{a_{i,j,k,n} \Delta t} \quad (18)$$

B. Točka (i,j,k) na vertikalnoj graničnoj plohi YZ između kalupa (lijevo) i metala (desno)

$$\begin{aligned} a_i &= -\frac{2k_k}{k_k+k_m} \\ b_i &= 2(z+1) \\ c_i &= -\frac{2k_m}{k_k+k_m} \\ d_i &= T_{i,j-1,k}^n + T_{i,j+1,k}^n + T_{i,j,k-1}^n + T_{i,j,k+1}^n + 2(z-2)T_{i,j,k}^n \quad (19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_i &= c_i = -1 \\ b_i &= 2(z+1) \\ d_i &= \frac{2k_k}{k_k+k_m} T_{i,j,k}^- - 2T_{i,j,k}^- + \frac{2k_m}{k_k+k_m} T_{i+1,j,k}^- + T_{i,j,k-1}^- + T_{i,j,k+1}^- + 2(z-1)T_{i,j,k}^- \quad (20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_k &= c_k = -1 \\ b_k &= 2(z+1) \\ d_k &= \frac{2k_k}{k_k+k_m} T_{i-1,j,k}^- - 2T_{i,j,k}^- + \frac{2k_m}{k_k+k_m} T_{i+1,j,k}^- + T_{i,j,k-1}^- + T_{i,j,k+1}^- + 2(z-1)T_{i,j,k}^- \quad (21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pri čemu je } z &= \frac{c_1}{k_k+k_m} \left(\frac{k_k}{a_k} + \frac{k_m}{a_m} \right) \\ c_1 &= (\Delta x)^2 / \Delta t \quad (22) \end{aligned}$$

C. Točka (i,j,k) na vertikalnoj graničnoj plohi YZ između metala (lijevo) i kalupa (desno)

$$\begin{aligned} a_i &= -\frac{2k_m}{k_k+k_m} \\ b_i &= 2(z+1) \\ c_i &= -\frac{2k_k}{k_k+k_m} \\ d_i &= T_{i,j-1,k}^n + T_{i,j+1,k}^n + T_{i,j,k-1}^n + T_{i,j,k+1}^n + 2(z-2)T_{i,j,k}^n \quad (23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_i &= c_i = -1 \\ b_i &= 2(z+1) \\ d_i &= \frac{2k_m}{k_k+k_m} T_{i-1,j,k}^- - 2T_{i,j,k}^- + \frac{2k_k}{k_k+k_m} T_{i+1,j,k}^- + T_{i,j,k-1}^- + T_{i,j,k+1}^- + 2(z-1)T_{i,j,k}^- \quad (24) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_k &= c_k = -1 \\ b_k &= 2(z+1) \\ d_k &= \frac{2k_m}{k_k+k_m} T_{i-1,j,k}^- - 2T_{i,j,k}^- + \frac{2k_k}{k_k+k_m} T_{i+1,j,k}^- + T_{i,j,k-1}^- + T_{i,j,k+1}^- + 2(z-1)T_{i,j,k}^- \quad (25) \end{aligned}$$

pri čemu je z definiran kao u jednažbi (22).

D. Točka (i,j,k) na vertikalnoj graničnoj plohi XZ između kalupa (lijevo) i metala (desno)

$$\begin{aligned} a_i &= c_i = -1 \\ b_i &= 2(z+1) \\ d_i &= \frac{2k_k}{k_k+k_m} T_{i,j-1,k}^n + \frac{2k_m}{k_k+k_m} T_{i,j+1,k}^n + 2(z-2)T_{i,j,k}^n + T_{i,j,k-1}^n + T_{i,j,k+1}^n \quad (26) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_i &= -\frac{2k_k}{k_k+k_m} \\ b_i &= 2(z+1) \\ c_i &= -\frac{2k_m}{k_k+k_m} \\ d_i &= T_{i-1,j,k}^- - 2T_{i,j,k}^- + T_{i+1,j,k}^- + T_{i,j,k-1}^- + 2(z-1)T_{i,j,k}^- + T_{i,j,k+1}^- \quad (27) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_k &= c_k = -1 \\ b_k &= 2(z+1) \\ d_k &= T_{i-1,j,k}^- - 2T_{i,j,k}^- + T_{i+1,j,k}^- + \frac{2k_k}{k_k+k_m} T_{i,j,k-1}^- + 2(z-1)T_{i,j,k}^- + \frac{2k_m}{k_k+k_m} T_{i,j,k+1}^- \quad (28) \end{aligned}$$

pri čemu je z definiran kao u jednažbi (22).

E. Točka (i,j,k) na vertikalnoj graničnoj plohi XZ između metala (lijevo) i kalupa (desno)

$$\begin{aligned} a_i &= c_i = -1 \\ b_i &= 2(z+1) \\ d_i &= \frac{2k_m}{k_k+k_m} T_{i,j-1,k}^n + \frac{2k_k}{k_k+k_m} T_{i,j+1,k}^n + 2(z-2)T_{i,j,k}^n + T_{i,j,k-1}^n + T_{i,j,k+1}^n \quad (29) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_i &= -\frac{2k_m}{k_k+k_m} \\ b_i &= 2(z+1) \\ c_i &= -\frac{2k_k}{k_k+k_m} \\ d_i &= T_{i-1,j,k}^- - 2T_{i,j,k}^- + T_{i+1,j,k}^- + T_{i,j,k-1}^- + 2(z-1)T_{i,j,k}^- + T_{i,j,k+1}^- \quad (30) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_k &= c_k = -1 \\ b_k &= 2(z+1) \\ d_k &= T_{i-1,j,k}^- - 2T_{i,j,k}^- + T_{i+1,j,k}^- + \frac{2k_m}{k_k+k_m} T_{i,j,k-1}^- + 2(z-1)T_{i,j,k}^- + \frac{2k_k}{k_k+k_m} T_{i,j,k+1}^- \quad (31) \end{aligned}$$

pri čemu je z definiran kao u jednažbi (22).

F. Točka (i,j,k) na horizontalnoj graničnoj plohi XY između kalupa i metala (kalup dolje, metal gore)

$$\begin{aligned} a_i &= c_i = -1 \\ b_i &= 2(z+1) \\ d_i &= T_{i,j-1,k}^n + 2(z-2)T_{i,j,k}^n + T_{i,j+1,k}^n + \frac{2k_k}{k_k+k_m} T_{i,j,k-1}^n + \frac{2k_m}{k_k+k_m} T_{i,j,k+1}^n \quad (32) \end{aligned}$$

$$a_i = c_i = -1$$

$$b_i = 2(z+1)$$

$$d_i = T'_{i-1,j,k} - 2T'_{i,j,k} + T'_{i+1,j,k} + 2(z-1)T''_{i,j,k} + \frac{2k_k}{k_k+k_m} T''_{i,j,k-1} + \frac{2k_m}{k_k+k_m} T''_{i,j,k+1} \quad (33)$$

$$a_k = -\frac{2k_k}{k_k+k_m}$$

$$b_k = 2(z+1)$$

$$c_k = -\frac{2k_m}{k_k+k_m}$$

$$d_k = T'_{i-1,j,k} - 2T'_{i,j,k} + T'_{i+1,j,k} + T''_{i-1,j,k} + T''_{i+1,j,k} + 2(z-1)T'''_{i,j,k} \quad (34)$$

pri čemu je z definiran kao u jednadžbi (22).

G. Točka (i,j,k) na horizontalnoj graničnoj plohi XY između kalupa i metala (kalup gore, metal dolje)

$$a_i = c_i = -1$$

$$b_i = 2(z+1)$$

$$d_i = T''_{i-1,j,k} + 2(z-2)T''_{i,j,k} + T''_{i+1,j,k} + \frac{2k_m}{k_k+k_m} T''_{i,j,k-1} + \frac{2k_k}{k_k+k_m} T''_{i,j,k+1} \quad (35)$$

$$a_i = c_i = -1$$

$$b_i = 2(z+1)$$

$$d_i = T'_{i-1,j,k} - 2T'_{i,j,k} + T'_{i+1,j,k} + \frac{2k_m}{k_k+k_m} T''_{i,j,k-1} + 2(z-1)T''_{i,j,k} + \frac{2k_k}{k_k+k_m} T''_{i,j,k+1} \quad (36)$$

$$a_k = -\frac{2k_m}{k_k+k_m}$$

$$b_k = 2(z+1)$$

$$c_k = -\frac{2k_k}{k_k+k_m}$$

$$d_k = T'_{i-1,j,k} - 2T'_{i,j,k} + T'_{i+1,j,k} + T''_{i-1,j,k} + T''_{i+1,j,k} + 2(z-1)T'''_{i,j,k} \quad (37)$$

pri čemu je z definiran kao u jednadžbi (22).

Surface Oxide Analysis of Water Atomised Al and Al-Si Powders

Analiza oksidne plasti vodnoatomiziranih prahov Al in Al-Si

Hertl B¹, B. Breskvar, IMT Ljubljana, L. Kosec, FNT, Odsek za metalurgijo in materiale, Ljubljana, A. Zalar, B. Praček, IEVT Ljubljana

A water atomisation technique has been used to produce rapidly solidified Al and Al-Si powders. The thickness of the oxide layer was determined by Auger electron spectroscopy (AES). The type of the oxide was determined by x-ray diffraction.

Key words: water atomisation, Al-Si powders, oxide layers

Po postopku vodne atomizacije smo izdelali prahove vrste Al in Al-Si. Debelino oksidne plasti na delcih smo ocenili z Augerjevo elektronsko spektroskopijo. Tip oksidne plasti smo določili z rentgensko difrakcijsko analizo.

Ključne besede: vodna atomizacija, Al-Si prahovi, oksidne plasti

1. Introduction

The surface bound oxygen on atomised powder is a very important factor in the processing of high performance PM materials. The surface condition of the powder will have a significant impact on the amount and distribution of oxygen in the final compact and its mechanical properties. In this work results are presented on the investigation on the oxide layers in the base metal and the alloys AlSi6, AlSi12 and AlSi19^{1,2,3,4}.

2. Experimental procedure

The morphology and surface topography of particles were investigated in Scanning Electron Microscope. Depth profiles of the oxide layers were obtained by successive A_v⁺ ion etching and Auger analysis. The measured velocity of etching on the standard Cr₂O₃ sample was about 6nm/min. All examinations were performed under the same condition. The oxide layer was identified by x-ray diffraction.

3. Results

Powders of aluminium and AlSi6, AlSi12 and AlSi19 alloys in two size ranges (0,09-0,125 mm and <0,045 mm) were investigated. The purpose was to establish the influence of the size range and the content of silicon on the thickness of the surface oxide layer. The morphology of AlSi19 particles are presented on Fig 1a and Fig 2a, while in Fig 1b and Fig 2b an example of their AES analysis is shown.

Evaluations of the oxide layer thickness for the size range 0,09-0,125 mm are given in **table 1** and for the size range <0,045 mm in **table 2**. Because of the particles morphology the topographic effect, during the ion etching, deteriorated the resolution of the analysis and a more clear distinction between the oxide layer and the metal. A better resolution could be achieved only on planar surface. The evaluation of the AES analysis shows, that the particles in the size range 0,09-0,125 mm have almost the same average layer thickness (415nm) as the particles in the size range <0,045 mm (410nm).

Table 1: Oxide thicknesses for particles of size range 0,09-0,125 mm

Tabela 1: Debelina oksidnih plasti za velikostni razred delcev 0,09-0,125 mm

Sample	ion etching time(min)	oxide thickness(nm)
Al	65	390
AlSi6	73,5	440
AlSi12	71,5	430
AlSi19	67	400

Table 2: Oxide thicknesses for particles of size range <0,045mm

Tabela 2: Debelina oksidnih plasti za velikostni razred delcev <0,045mm

Sample	ion etching time(min)	oxide thickness(nm)
Al	75	450
AlSi6	67	400
AlSi12	61,5	370
AlSi19	70	420

¹ Bojan HERTL, dipl. inž.
Inšt. za kovinske materiale in tehnologije
Ljubljana, Lepi pot 11

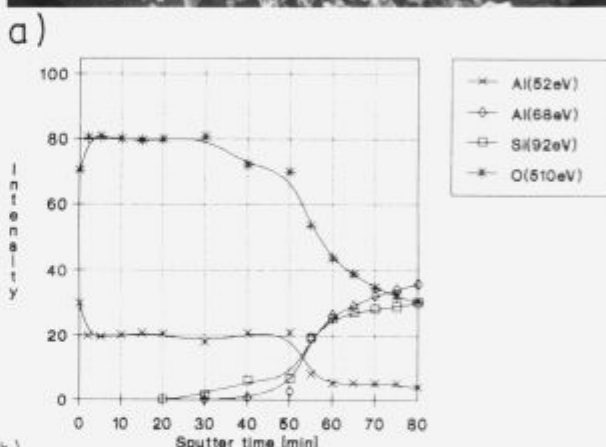
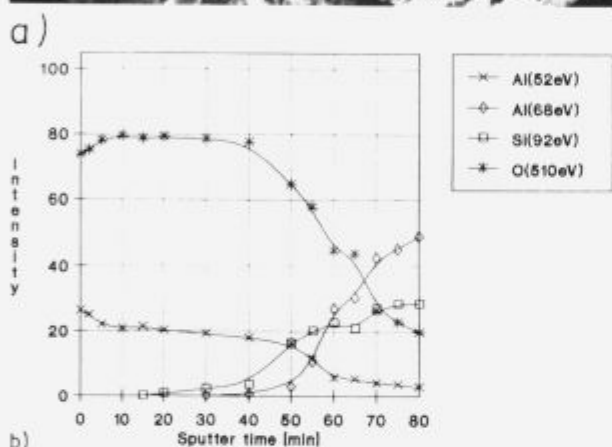
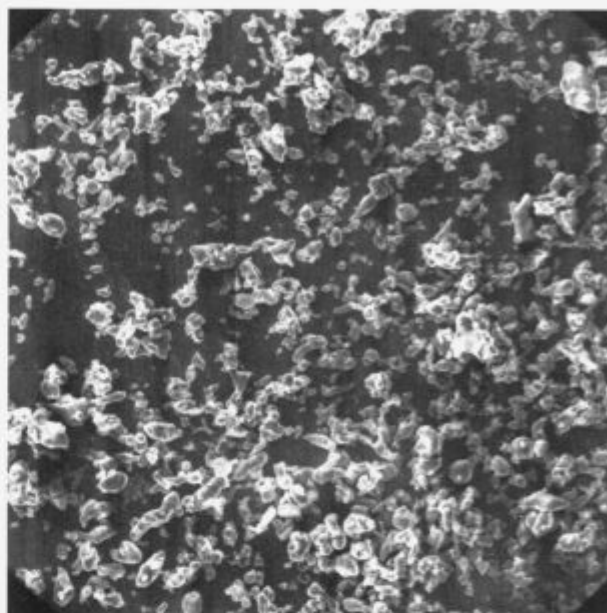
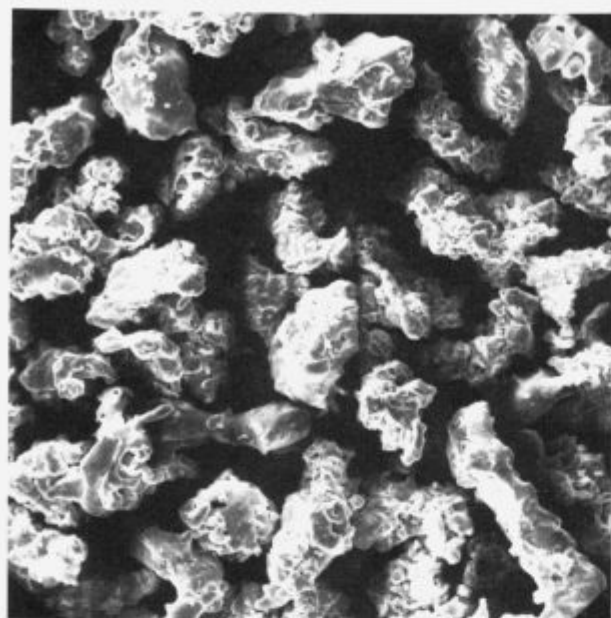


Figure 1: Water atomised AlSi19 particles in the size range 0,09-0,125 mm: **a)** SEM morphology image, **b)** AES depth profile of the oxide layer

Slika 1: Vodnoatomizirani delci AlSi19 v velikostnem razredu 0,09-0,125 mm: **a)** SEM posnetek oblike delcev, **b)** AES globinski profil oksidne plasti

Figure 2: Water atomised AlSi19 particles in the size range <0,045 mm: **a)** SEM morphology image, **b)** AES depth profile of the oxide layer

Slika 2: Vodnoatomizirani delci AlSi19 v velikostnem razredu <0,045 mm: **a)** SEM posnetek oblike delcev, **b)** AES globinski profil oksidne plasti

XRD spectra shown in **Figure 3** were obtained for the oxide layer on 0,09-0,125 mm and on 0,045 mm powder size. High intensity peaks indicates Al and Si presence in the sample. In spite of the low intensity due to the small volume of analysed oxide, a few peaks (B_1 - B_4) were clearly recognized and the oxide present on the surface of the particles was identified as boehmite, aluminum oxide hydroxide (γ -AlOOH).

Table 3: Measured parameters for B_1 - B_4

Tabela 3: Izmerjeni parametri za B_1 - B_4

Peak	2-theta(deg)	(h,k,l)
B_1	14,458	(0,2,0)
B_2	28,181	(1,2,0)
B_3	38,337	(0,3,1)
B_4	48,930	(0,5,1)

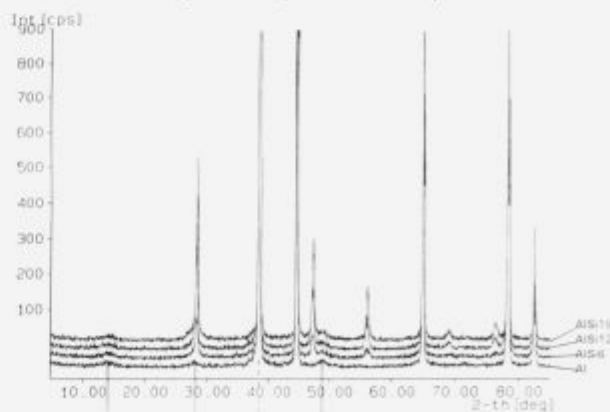


Figure 3: XRD spectra for the oxide layer on powder particles

Slika 3: Rentgenski difrakcijski spektri oksida na površini delcev prahu

4. Conclusions

The surfaces of the water atomised Al, AlSi6, AlSi12 and AlSi19 powders in two different size ranges were examined. It is concluded that:

- the oxide thickness, determined by AES depth analysis, is not significantly influenced by the Si content in Al matrix or by the size range of the particles. The determined average thickness of the oxide is approximately 0,4 μ m.
- The oxide in the layer on PM particles is boehmite (γ -AlOOH).

5. References

- ¹ G. Staniek, D. Shechtman, J. Remon, W. Bunk: Water Atomisation of Al-5Cr-2Zr-1Mn, *pmi*, 22, 1990, 4, 7-10
- ² T. Tunberg, L. Nyborg: The Role of Powder Surface State in High Alloy PM Materials, *Powder Metallurgy*, 1994, 403-406
- ³ M. Torkar, B. Šuštaršič: Microstructural Characteristics of Water Atomized Powder of Ni-Superalloy, *Prakt. Met. Sonderbd.*, 24, 1993
- ⁴ B. Hertl, F. Vodopivec, L. Kosec, B. Šuštaršič, B. Breskvar: Vodna atomizacija zlitine Al-Si, 3. *Slovenska konferenca o materialih in tehnologijah*, Portorož, 1995

Dependence of Heat Energy Consumption on Location and Arrangement of Burners on a Pusher-type Furnace

Odvisnost porabe toplote od položaja in od razporeditve gorilcev na potisni peči

Črnko J., M. Kundak, Metalurški fakultet Sisak, 44103 Sisak

The paper presents an analysis of heat energy consumption during steel slabs heating in a pusher-type furnace before and after reconstruction, when the heating zone burners from a front side of the furnace were relocated and arranged along lateral sides of the preheating and heating zone.

Key words: pusher-type furnace, reconstruction, specific heat energy consumption

V članku se predstavlja analiza porabe toplotne energije za ogrevanje slabov v potisni peči pred in po rekonstrukciji. Pri tem so čelni gorilniki prestavljeni na boke predgrevalne in ogrevalne cone peči.

Ključne besede: potisna peč, rekonstrukcija, specifična poraba toplote

1. Introduction

For the heating of cast and cogged semiproducts, i.e. slabs and billets intended for further processing on light and medium rolling mill trains, pusher-type furnaces are still in use. In these furnaces the semi-products brought from a steelwork are heated up to a selected temperature without regard to the fact whether they were charged in a hot or cold state. Technical improving of these furnaces during the latest years had a goal to achieve and guarantee a high quality and economy of the heating¹.

In this sense improvements based on new constructional solutions of the working space of the furnace are possible. Also, a proper arrangement of the burners is of a great importance, especially with regard to maximum heat flow on to the surface of the charge, for that flow should be realized without increased decarburization and scaling, thus without increased loss of steel. However, inadequately considered solutions and then carried in practice can lead to the results that, in some cases, directly decrease the economy of the heating, and sometimes the quality of the charge itself.

In the frame of this work the analysis of heat energy consumption during the heating of steel slabs in a pusher-type furnace of Sisak Ironworks strip and billet rolling mill before and after reconstruction was carried out. The furnace was reconstructed almost twenty years ago, and stands as an example

of an inadequately considered relocating and rearranging of the burners when compared to the previous solution.

2. Main characteristics of pusher-type furnaces

In the strip and billet rolling mill of Sisak Ironworks two pusher-type furnaces, designed by the American Rust Furnace Co., have been used for slabs heating. This paper presents the analysis of operating data of the working of the older pusher-type furnace, No. 1. The furnace was built in the year 1964., and reconstructed in 1974., when the location of the burners was changed and a recuperator for air preheating was built into. Otherwise, the furnace was of a conventional profile which remained unchanged after the reconstruction. The profile of the furnace, as well as its main dimensions, can be seen in **Fig. 1**. The width between the side walls of the furnace is 4600 mm, and the length of the furnace covered with slabs is 24400 mm. The furnace has three zones: a preheating zone, a heating zone and a soaking zone, beginning from the line of charging. Slabs are charged on one frontal side of the furnace, and discharged on the other one. Advantages and disadvantages of such a furnace construction are described elsewhere².

Before the reconstruction the burners were installed frontally, six burners both in the upper and the lower part of the heating zone, and six burners in the soaking zone. In the heating zone the burners were arranged in a line in a mutual distance of 700 mm. On the upper part of the zone the longitudinal axis of the burners was inclined by an angle of 82° 52'30" with regard to the frontal wall towards the surface of the

¹Prof. dr. Josip ČRNKO
Metalurški fakultet Sisak
Aleja narodnih heroja 3
44103 Sisak, Hrvatska

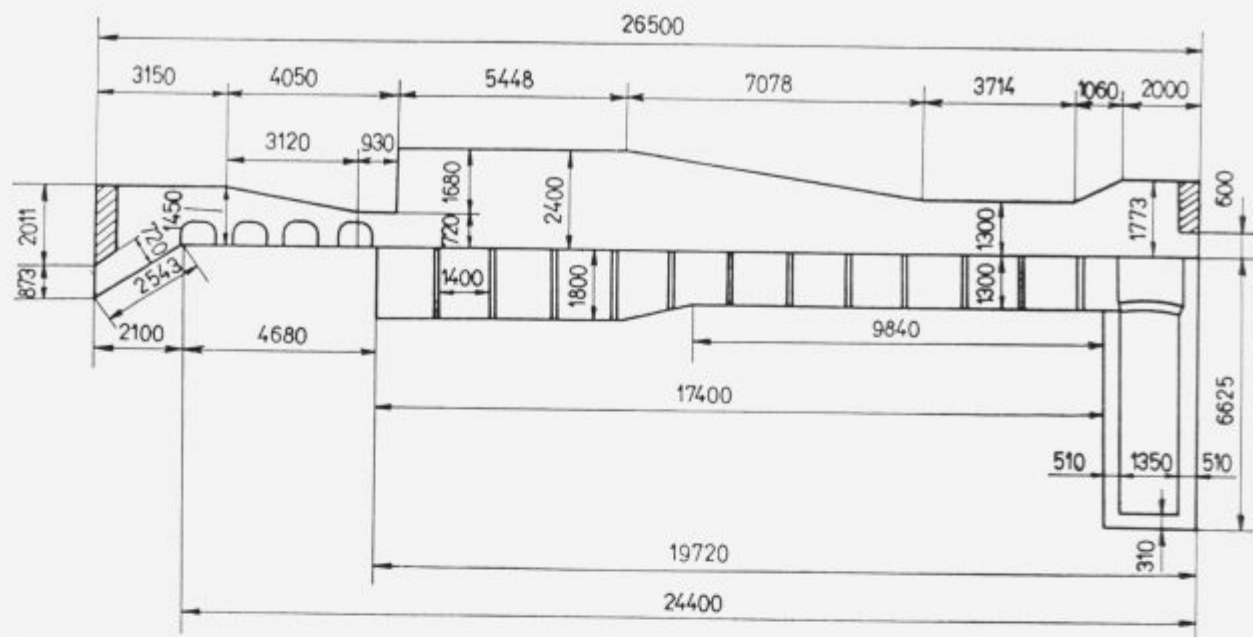


Figure 1: Schematic presentation of a pusher-type furnace profile
Slika 1: Shematski prikaz profila potisne peči

slabs. The interspace from the side wall of the first and the last burner was 550 mm. The distance of the burners in the lower part of the zone to the skids level was 1080 mm, and in the upper part of the zone it was 1890 mm. After the reconstruction the burners were installed in the preheating and in the heating zone on the both lateral sides of the furnace, both in the upper and lower part, whereas the number and the location of the burners in the preheating zone remained unchanged. In the preheating zone one burner was installed on each side of the furnace in the upper part, one burner on the right side and two burners on the left side in the lower part. In the heating zone three burners were installed on each side of the furnace in the upper part, and four burners on the right side and three burners on the left side in the lower part. The arrangement of the burners after reconstruction is shown in **Fig. 2**.

The regulation of the supply of burners with natural gas was not changed, i.e. it was carried out on the

basis of the walls temperature measured by zonal pyrometres placed almost at the end of the heating zone, in the upper and lower part, and in the zone of preheating. This produced a uniformity of the regulation of fuel supply to the burners in the upper part of the preheating and heating zone, and to the burners in the lower part of the preheating zone and heating zone. This modification did not allow to vary the heat profile of the furnace, as required.

The analysis of the working of the furnace was carried out only for the case of heating of slabs of steel St 12 (DIN) quality, dimensions of 430 x 190 x 3800 mm weight of 2500 kg, which represent about 60% of the steel processed in the rolling mill yearly. Because of various requirements of the rolling mill, the productivity of the furnace was mostly kept in the range of 30-61 t/h, and the slabs were heated up to the temperature of 1230-1250°C. The coefficient of utilization of the furnace capacity was in the range of 0,5-1.

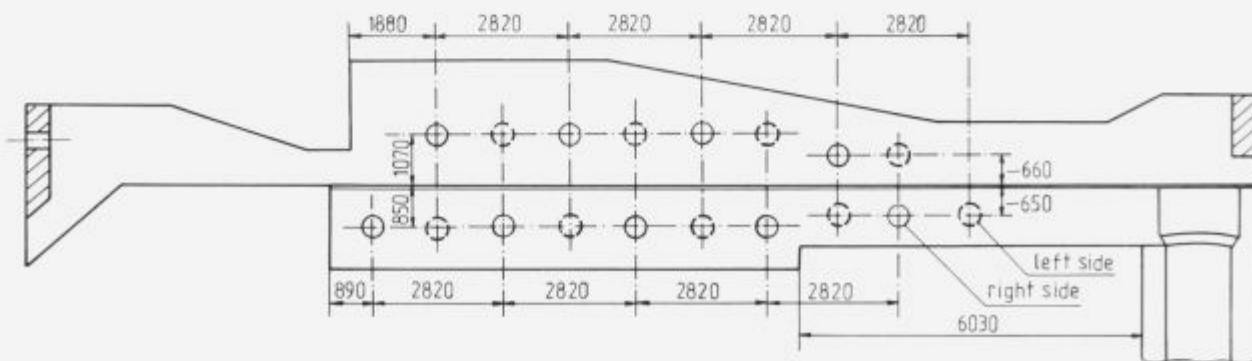


Figure 2: Schematic presentation of the burners arrangement in a pusher-type furnace preheating and heating zone
Slika 2: Shematski prikaz razporeda gorčev v območju predgrevanja in v območju segrevanja potisne peči

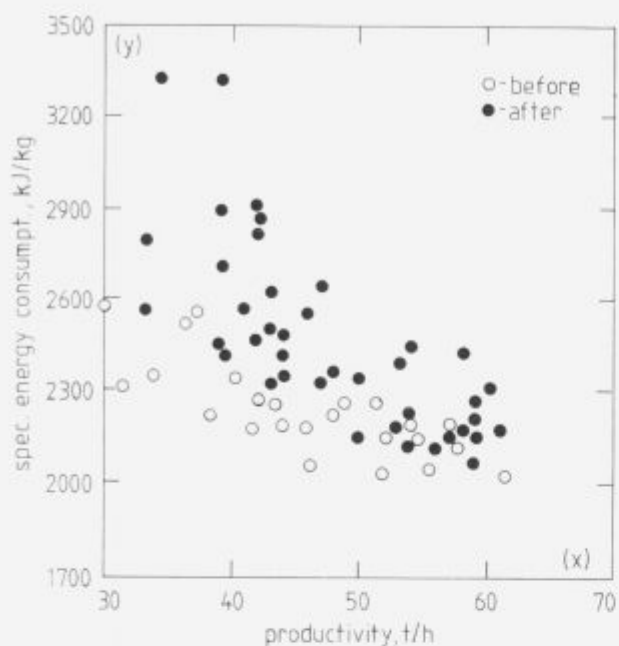


Figure 3: Empiric data on the change of the specific heat energy consumption (y) in dependence on the productivity (x) before and after the pusher-type furnace reconstruction

Slika 3: Empirični podatki o spremembi specifične porabe toplotne energije (y) v odvisnosti od proizvodnosti (x) pred in po rekonstrukciji potisne peči

3. Results and discussion

A more exact confirmation of the changes in specific heat energy consumption after the pusher-type furnace reconstruction is given by the mathematical dependence of the specific heat energy consumption change upon the change of the furnace productivity. The operating data registered on weight, quality and dimensions of the steel heated in the furnace in two years period and the quantity of natural gas used up, enabled the separation and the analysis of data necessary for this investigation.

The empiric data on the specific heat energy consumption in dependence of the furnace productivity are shown in **Fig. 3** in a form of a cluster of dots (x, y) for the furnace operating conditions before and after the reconstruction. The stated pairs of data for the furnace productivity (x) and the specific heat energy consumption (y) are now to be correlated and the curve of regression of Y in relation to X is to be defined. At approximately correlated X and Y by means of the empiric straight line of regression it is possible to predict Y for the given X values in the best way. Does an approximate linear correlation between X and Y exist in this case? The estimation is possible in the following way^{3,4}: to each value of the pairs of data (x, y) we draw one dot in a plane x, y, so that the complete data for the furnace before and after the reconstruction are defined by a cluster of dots in this plane. Consequently, in **Fig. 3** such a cluster of dots is

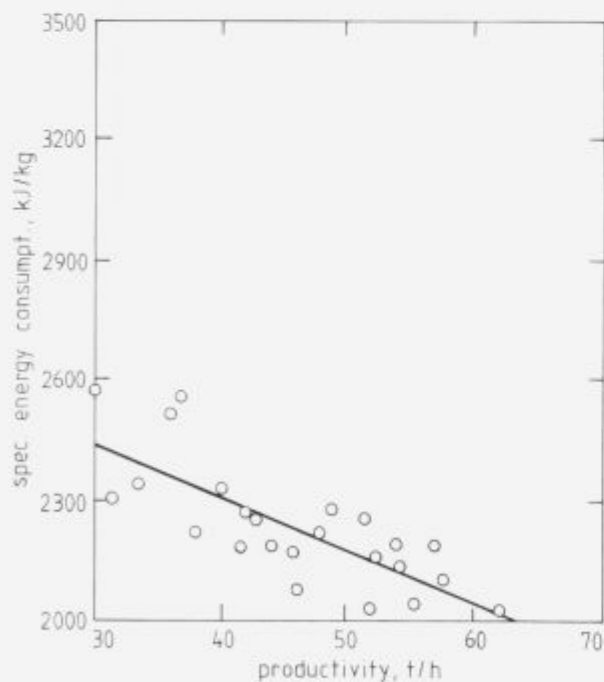


Figure 4: Empiric straight line of regression resulting from the best linear correlation of the measured pairs of data before the pusher-type furnace reconstruction

Slika 4: Empirijska regresijska odvisnost kot rezultat najboljše linearne korelacije med merjenimi pari podatkov pred rekonstrukcijo potisne peči

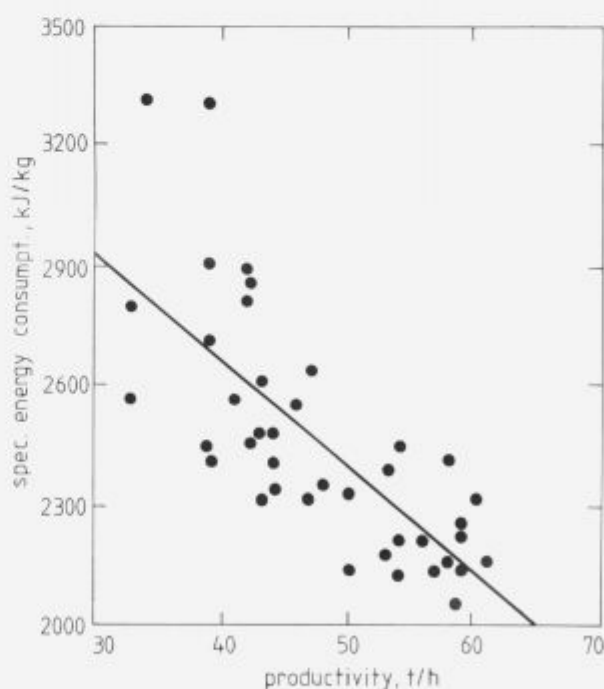


Figure 5: Empiric straight line of regression resulting from the best linear correlation of the measured pairs of data after the pusher-type furnace reconstruction

Slika 5: Empirijska regresijska odvisnost kot rezultat najboljše linearne korelacije med merjenimi pari podatkov rekonstrukciji potisne peči

drawn for the furnace before and after the reconstruction. It can be notified that both before and after the reconstruction $\bar{Y}(x)$ is approximately a straight line, consequently, a linear correlation both before and after the reconstruction is possible.

Assuming an approximate linear correlation, an empiric correlation coefficient is a measure of the linking power between X and Y. If the correlation coefficient is near one, then the link is very tight, whereas if the correlation coefficient is near zero, we speak about a very slight link or even of its absence⁴.

Empiric pairs of data on the furnace productivity (x) and on the specific heat energy consumption (y) before the reconstruction are correlated by a polynomial of the first grade (the method of the least squares), of the form of $Y = a - bX$. The result is the best linear correlation (**Fig. 4**), i.e. an empiric regression straight line:

$$Y = 2832,6 - 13,0884 \cdot X \quad (1)$$

with an empiric correlation coefficient $r = 0,7421$.

In "the fields of measured pairs of data" around the empiric regression straight line, a considerable positive aberration is found at a relatively small (30-40 t/h) furnace productivity. To a certain degree more uniform distribution of the measured pairs of data around the empiric straight line of regression is present at the furnace productivity of 40-61 t/h. In this interval of productivity the best correspondence of some measured and predicted pairs of data is achieved, i.e. Y for the given values of X. A relatively high correlation coefficient ($r = 0,7421$) speaks of a tight link between X and Y.

Also, the empiric pairs of data on the furnace productivity (x) and the specific heat energy consumption (y) after the reconstruction are correlated by the first grade polynomial, of the form $Y = a - bX$. The number of the correlated measured pairs of data is for about 67% greater than in the previous case. The result is also the best linear correlation (**Fig. 5**), i.e. an empiric regression straight line:

$$Y = 3737,87 - 26,7972 \cdot X \quad (2)$$

with an empiric correlation coefficient $r = 0,7533$.

In this case we observe a greater positive aberration of the measured pairs of data at a relatively small (30-40 t/h) furnace productivity. At the furnace productivity of 40-61 t/h the dispersion of the measured pairs of data around the empiric straight line of regression is increased and less uniform. There is almost no correspondence between particular measured and predicted pairs of data, i.e. Y for the given values of X. However, a bit higher correlation coefficient ($r = 0,7533$) than in the previous case here also speaks of a tight link between X and Y.

On the basis of the best linear correlations, the influence of the change in the burners location upon the specific heat energy consumption at chosen furnace productivity was analysed. According to this, the value of Y is calculated by inserting the chosen produc-

tivity for X into the equations (1) and (2). Using the values of Y obtained in this way it is possible to deduce some conclusions on the quantitative influence of the change in the burners location upon the specific heat energy consumption.

The analysis of the work of the pusher-type furnace No. 1 has shown that in the years before the war broke out the furnace did work effectively for 3110 hours, taken on an average, during twelve months, and a total quantity of 141379 t of steel of different types and dimensions was heated. During that period of time the average productivity of the furnace (X) was 45,46 t/h. In the case that only slabs of St 12 quality of 430 x 190 x 3800 mm dimensions were heated and if the realized productivity was 45,46 t/h, the specific heat energy consumption (\bar{Y}) got by equation (1) would be 2237,60 kJ/kg and by equation (2) it would be 2519,67 kJ/kg. The difference in the specific heat energy consumptions got for the furnace before and after the reconstruction would be 282,07 kJ/kg, thus after the reconstruction the furnace had an increased specific heat energy consumption in relation to that before the reconstruction. Further more, for the considered period of time, the increased heat energy consumption after the reconstruction can be calculated. It amounts to $141379 \times 10^3 \times 282,07 = 39,879 \times 10^9$ kJ, or 39.879 GJ. This does not only opens the question whether the burners should be returned to the previous location or should the preheating zone profile be changed by another reconstruction in the way used in a more modern pusher-type furnace⁵, f.i. the furnace No. 2, with a regulation of natural gas supplying to the burners along the zones.

The increased heat energy consumption after the reconstruction of the furnace can be explained by an increased ratio between the heating surface of a charge and the inside surface of the furnace in the preheating zone compared to the pusher-type furnace which served as a model for the reconstruction, as having almost the same inside ground plan dimensions and heating capacity⁵. Also, opposite to the model, where the upper and lower part of the preheating zone and the upper and lower part of the heating zone have each a separate regulation of the fuel supply to the burners, here the regulation is one for the fuel supply to the burners of the upper part of a preheating zone and heating zone, and one of the fuel supply to the burners of the lower part of these zones. As the referential temperature in the heating zone must be kept at about 1270°C, because of a bad arrangement of the burners in the preheating zone, related to the shape of the furnace (**Fig. 2**), considerably more fuel is necessary to maintain an adequate heat regime of the zone. Besides, the burners at the beginning in the lower part of the preheating zone, are installed too close to the waste gas flue, so that they have more effect on the temperature raising

of the waste gas than on the temperature raising of that zonal part. The temperature of the waste gas going out of the furnace was, on an average, almost 100°C higher after the reconstruction than it was before the reconstruction of the furnace.

The uniformity regulation of the fuel supply to the burners of the upper part of the preheating and heating zone, as well as the regulation uniformity of the lower part of the preheating and heating zone, make the programmed conduction of the charge heating impossible. Also, with regard to the length the furnace does not guarantee the charge being evenly heated through, but leads to a loss of heat energy because of the high temperature of flue gases, greater wall losses, and losses with cooling water because of the higher temperature in the front part of the furnace.

Table 1 shows the heat power in single zones of the furnace and the entire heat power realized before and after the reconstruction at the furnace productivity of 31,4 t/h, and also temperatures of the flue gas. It is impossible to diminish the described drawback without having fuel supply to the burners of the preheating zone separately regulated from fuel supply to the burners of the heating zone, i.e. without independent regulation of both zone.

Table 1: Heat power (MW) at reference temperature of 1270°C in the heating zone and temperature of the flue gases (°C) at the exit of the furnace working space

Tabela 1: Toplotna moć (MW) pri referenčni temperaturi 1270°C v območju segrevanja in temperatura dimnih plinov (°C) na izhodu iz delovnega prostora peči

Period	Preheating zone	Heating zone	Soaking zone	Total	Flue gas temp.
Before reconstruction	-	18,148	2,549	20,697	820
After reconstruction	7,969	14,670	2,279	24,918	930

However, the separate regulation of the zones of preheating and heating would not essentially improve the state in regard to heat energy consumption; instead, the burners should be relocated to the previous place and the furnace ground should be restored, or the second reconstruction of the furnace should take place. The results of the analy-

sis of the dependence of heat energy consumption change upon the furnace productivity were therefore applied to predict the annual consumption of heat energy after the reconstruction of the furnace and, on the basis of these, an evaluation of the reconstruction was given.

4. Conclusion

The ascertainment of the qualitative influence of the burners location and arrangement on a pusher-type furnace upon the energy and economy indicators of steel slabs heating is generally very complicated, for every single change of the basic parameters is the result of the change of many factors in practice. Therefore, the problems have been solved by repeated correlation and regression, in this case using the estimation based on a linear model of the dependence of the specific heat energy consumption upon the furnace productivity. By the best achieved linear correlation, the amounts of the specific heat energy consumption (\bar{Y}) at a certain average value of the annual productivity (\bar{X}) were defined, and, according to them, real values of the annual heat energy consumption after the reconstruction of the furnace were defined, too. This last thing points to the appropriateness and efficiency of the performed furnace reconstruction. On the basis of the used model calculations of steel slabs heating price in particular conditions of production are possible.

5. References

- ¹ J. Črnko, Osnovne značajke modernizacije zagrijevnih peći u valjaonicama za toplu preradu čelika, *Metalurgija (Sisak)*, 31, 1992, 2/3, 71-76
- ² V. A. Krivandin, JU. P. Filimonov, Teorija i konstrukcii metalurgičkih peče, *Izdateljstvo "Metallurgija"*, Moskva, 1986, 360
- ³ M. Šindler, Multiregresna analiza (metoda najmanjih kvadrata), *Metalurgija (Sisak)*, 17, 1978, 4, 28-32
- ⁴ I. N. Bronštejn, K. A. Semendžajev, *Matematički priručnik*, Izdala "Tehnička knjiga", Zagreb, 1991, 848
- ⁵ J. Črnko, The Dependence of the Heat Energy Consumption upon the Working Intensity and the Frequency of the Isolation Maintenance of a Pusher-type Furnace, *Kovine zlitine tehnologije*, 26, 1992, 2/3, 71-76

Prilog izučavanju štetnosti utjecaja odgoraka čelika na zagrijavanje i kontrolu izgaranja goriva

Contribution to the Study of Harmful Influence of Steel Scales on the Heating and Control of Fuel Burning

Kundak M¹, J. Črnko, MF Sisak

U radu se prikazuje štetnost odgoraka kao izolacionog sloja prilikom zagrijavanja čelika i kao čimbenika koji utječe na višak zraka prilikom izgaranja goriva. Prikazane su i mogućnosti smanjenja odgoraka pomoću promjena načina rada u tehnologiji valjanja, što doprinosi i manjim proizvodnim troškovima.

Ključne riječi: odgorak, izolacioni sloj, zagrijavanje, višak zraka, tehnologija, proizvodni troškovi

The paper shows harmful influence of scale as insulating layer during heating of steel and as a factor influencing air surplus at fuel burning. Possibilities of scale decreasing by means of change of operation methods in rolling technology which contributes to less production costs, are shown too.

Key words: scale, insulating layer, heating, air surplus, technology, production costs

Uvod

Dosada se u istraživanju izučavao odgor železa iz čelika sa stanovišta štetnosti smanjenja mase uloška prilikom zagrijavanja. U radu³ je prikazana štetnost odgoraka (nastalog sloja željeznih oksida) sa stanovišta provođenja topline, jer je odgorak izolacioni sloj. To uvjetuje potrebne korekcije vremena zagrijavanja uloška prilikom računanja optimalnih temperaturnih režima. U ovome radu se prikazuje i utjecaj odgoraka na potrebni volumen zraka prilikom automatske kontrole izgaranja goriva pomoću konstantnog održavanja O₂ u izlaznim plinovima. Za oksidaciju željeza iz niskougličnog čelika potreban je kisik iz zraka, što povećava volumen dovedenog zraka za izgaranje goriva ako se O₂ u izlaznim plinovima održava konstantnim. Osim što se prikazuje trostruka štetnost odgoraka, smanjenje mase uloška, njegovo djelovanje kao izolacionog sloja i njegovo djelovanje na povećanje viška zraka, ukazuje se i na mogućnosti njegova smanjenja utjecajem tehnologije. Tehnologijom se može utjecati na smanjenje odgora debljinom uloška i brzinom deformacije što utječe na završnu temperaturu zagrijavanja u potisnim pećima. Na osnovu potrebne završne temperature zagrijavanja mogu se izračunati optimalni temperaturni režimi u prostoru peći i time dalje utjecati na smanjenje odgoraka i njegovo štetno djelovanje.

Rezultati istraživanja

U istraživanju utjecaja odgoraka na bilancu kisika u plinovima izgaranja koriste se istraživanja^{1,2,3}. U tim istraživanjima prikazan je uobičajeni pogonski i optimalni računski način vođenja zagrijavanja u proizvodnji trake 3,8 mm iz St 12 za kapacitet 31,4 t/h. Dimenzije uloška su 430x190x3800 mm. U istraživanjima³ je pomoću temperaturnih režima prikazan i odgorak čelika i njegov utjecaj kao izolacionog sloja na produženje zagrijavanja. U ovom istraživanju prikazuje se pomoću ranijih istraživanja i utjecaj odgoraka na bilancu kisika u plinovima izgaranja. U **slici 1** prikazani su temperaturni profili zagrijanog uloška (ϑ_{ms}) i zida peći (ϑ_w) dobiveni mjerenjem optičkim pirometrom u pogonskim uvjetima i optimalno računski uvjeti zagrijavanja. Veličine pomoću kojih je računat optimalni temperaturni režim u **slici 1** prikazane su u **tablici 1**.

U **tablici 2** prikazani su podaci temperature čelika po sekcijama, odgora i odgoraka (debljine sloja) kao i potrebna vremenska produženja (Δt) zagrijavanja čelika zbog odgoraka kao izolacionog sloja za pogonske i optimalno računске uvjete. Pomoću **tablice 2** u kojoj su prikazane vrijednosti odgora čelika kg/m² i **slike 2** u kojoj je prikazana debljina odgoraka u ovisnosti o postotku odgora čelika za dvostrano zagrijavani uložak može se suditi i o potrebnom višku zraka zbog vezanja kisika za čelik.

Na osnovi prihvaćenog sastava odgoraka čelika: 5% Fe₂O₃, 10% Fe₃O₄ i 85% FeO^{4,5} te gustoće

¹ Doc.dr. Mijo KUNDAK
Metalurški fakultet
44103 Sisak, Aleja nar. heroja 3, Hrvatska

Tablica 1: Pojedine veličine i rezultati proračuna temperaturnog režima potisne peći
Table 1: Single values and the results of calculations of push furnace temperature regime

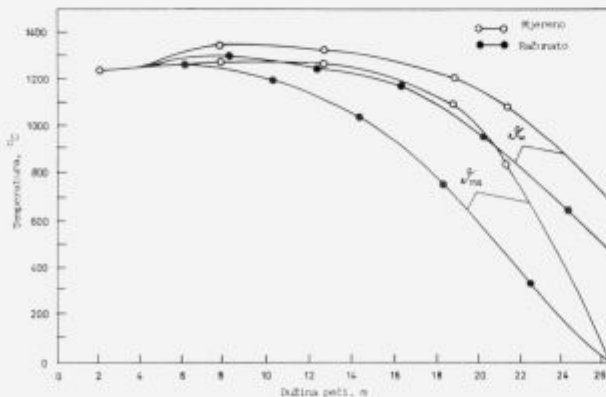
Broj sekcija	Dužina sekcije (mm)	ϑ_g °C	h		N_{Bi}	τ	C_p kW/s kg K	ϑ_{ma} °C	ϑ_{ms} °C	$\vartheta \Delta \vartheta_m$ °C	ϑ_w °C
			$\frac{W}{m^2 K}$	$\frac{W}{m K}$							
1.	4066	1300	269	29,2	8,88	0,74	0,71	1225	1228	4	1230
2.	4066	1450	308	29,2	1,03	0,73	0,71	1260	1270	18	1303
3.	4066	1400	292	27,4	1,01	0,73	0,71	1171	1200	37	1260
4.	4066	1350	252	26,8	0,90	0,75	0,71	1004	1050	70	1190
5.	4066	1200	198	33,9	0,55	0,84	0,62	713	760	64	975
6.	4066	800	91	51,3	0,17	0,97	0,51	318	330	15	650

Tablica 2: Rezultati proračuna vezani za odgorak čelika za vrijeme zagrijavanja uloška u peći potisnog tipa
Table 2: Calculations results related to steel scaling at pusher type furnace charge heating

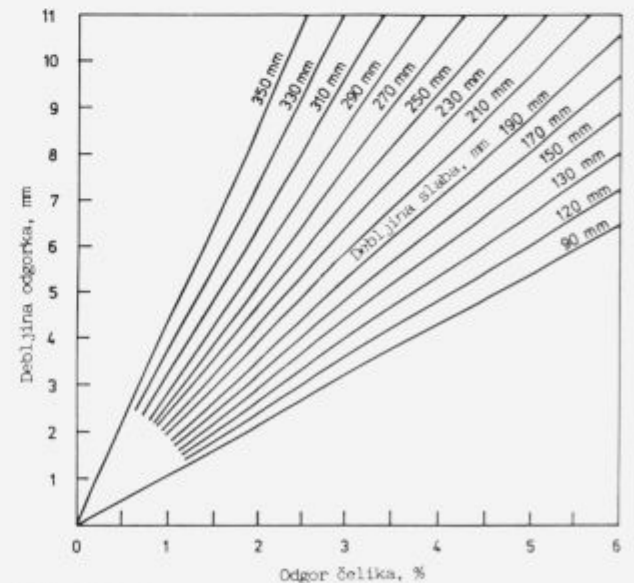
Dužina sekcije	Za pogonske uvjete					Za računске uvjete				
	ϑ_{ms} °C	Odgor čelika kg/m ²	%	Odgorak mm	Δt %	ϑ_{ms} °C	Odgor čelika kg/m ²	%	Odgorak mm	Δt %
4066	350	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4066	950	0,719	0,09	0,12	2,2	545	-	-	-	-
4066	1150	1,872	0,26	0,32	5,0	905	0,420	0,06	0,07	0,7
4066	1200	2,650	0,36	0,45	7,0	1125	0,907	0,12	0,16	2,5
4066	1230	3,600	0,49	0,61	9,5	1235	2,430	0,33	0,42	6,3
4066	1230	4,372	0,60	0,75	11,0	1249	3,318	0,45	0,57	8,5

Fe₂O₃ – 5200 kg/m³ i FeO – 5900 kg/m³ ^{6/} dobije se gustoća odgoraka od 5785 kg/m³. Pomoću sastava i gustoće odgoraka i poznate debljine odgoraka može se izračunati vezani kisik (iz zraka) na odgorak. Maseni udio kisika je oko 0,3 kg O₂/kg odgoraka. Dvostrano zagrijavana površina uloška je 3,44 m². Masa uloška je 2500 kg. Za jedan sat se izvalja 31,4 : 2,50 = 12,56 komada. Masa odgorjelog Fe iz čelika se može izračunati na osnovu **tablice 2**. Za pogonske uvjete odgori željeza 4,372 kg/m² uloška, a računске optimalne 3,318 kg/m² uloška. U jednom satu za pogonske uvjete odgori 189,0 kg/h, a optimalne računске 143 kg/h željeza. Za 189 kg/h odgorenog željeza veže se iz atmosfere peći 189 • 0,3 ≈ 56 kg

O₂/h, a za 143 se veže 42 kg O₂/h. Za 56 kg O₂/h (39,2 m³/h potreban je višak zraka u odnosu na gorivo 187 m³/h, a za 42 kg O₂/h (29,4 m³/h) potreban je višak zraka od oko 140 m³/h. Specifična potrošnja energije iz zemnog plina na ispitivanim pećima je 2160 kJ/kg¹. Suvremene peći sa ulaganjem vrućega uloška imaju specifičnu potrošnju oko 1000 kJ/kg^{7,a}. Ovisno o specifičnoj potrošnji energije i odgoraku koji

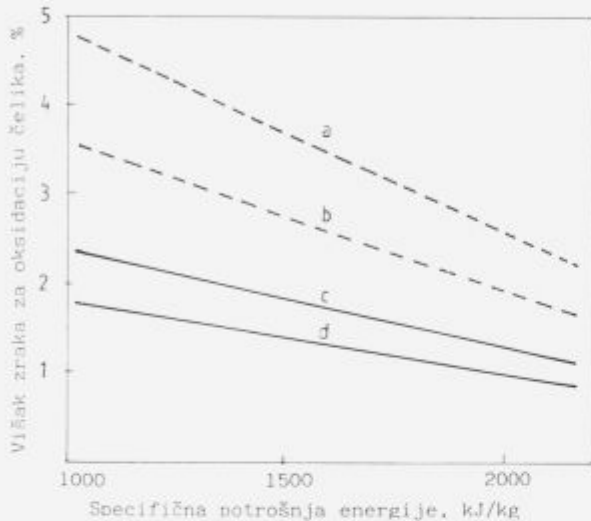


Slika 1: Temperaturni profil zida i gornje površine uloška po dužini peći potisnog tipa
Figure 1: Structure of walls temperature and upper charge surface alongside pusher-type furnace



Slika 2: Ovisnost debljine sloja odgoraka od postotka čelika koji odgori i debljine dvostrano zagrijavanog uloška
Figure 2: Dependence of scale layer thickness upon the percentage of burnt off steel and the thickness of double-sided heated charge

se stvara ovisi i povećanje viška zraka u odnosu na gorivo. Ako se prihvati činjenica da za 4000 kJ zemnoga plina treba oko 1 m_n^3 zraka⁹ tada se može odrediti potreban višak zraka za stvaranje odgoraka ako je sadržaj kisika u izlaznim plinovima izgaranja 1%. Za O_2 u izlaznim plinovima potrebno je oko 5% viška zraka. Za analizirani kapacitet 31,4 t/h i specifičnu potrošnju 2160 kJ/kg, kao i 1000 kJ/kg može se prikazati potreban višak zraka za oksidaciju željeza u **slici 3** za pogonske i optimalne računске uvjete zagrijavanja.



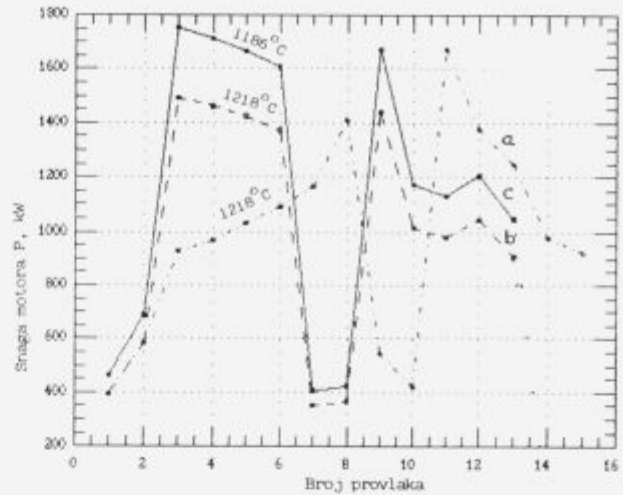
Slika 3: Potreban višak zraka za oksidaciju željeza iz čelika. Pravac (a) se odnosi na pogonske uvjete u **slici 1** i debljinu uložka 100 mm, a (b) na računске uvjete. Pravac (c) je za pogonske uvjete, a (d) za računске uvjete i debljinu uložka 190 mm

Figure 3: Air surplus needed for iron oxidation in steel. Direction (a) relates to operation conditions in **figure 1** and charge thickness 100 mm, and (b) to calculation conditions. Direction (c) relates to production plants conditions and charge thickness 190 mm

Pravac (a) se odnosi na pogonske uvjete prikazane u **slici 1** i debljinu uložka 100 mm a (b) na računске uvjete (crtkani pravci). Pravci (pune linije) se odnose na debljinu uložka 190 mm. Pravac (c) je za pogonske a pravac (d) za računске uvjete.

Diskusija rezultata istraživanja

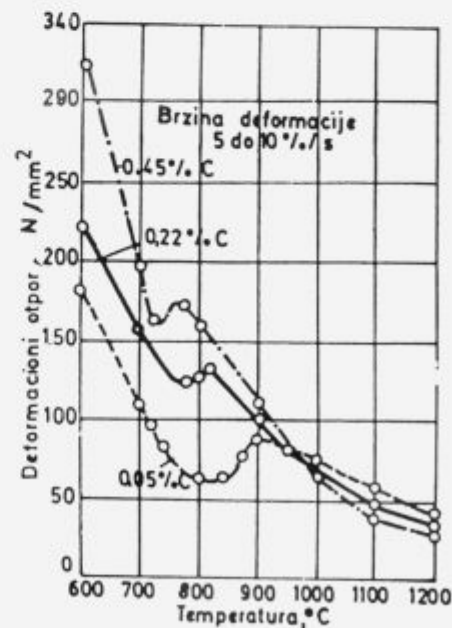
Istraživanja na potisnoj peći su rađena na znatno manjem zagrijevnom kapacitetu od maksimalnog mogućeg, koji je oko 60 t/h. Pogrešna su istraživanja o smanjenju odgoraka održavanjem znatno manjeg zračnog faktora ispod 1,0 (oko 0,6) u zonama visokih temperatura, a znatno iznad 1,0 u zonama niskih temperatura. Kod takovog načina izgaranja goriva dolazi do povećane potrošnje toplinske energije do 15%⁵. Istraživanje treba usmjeravati da se preko tehnologije utječe na manji odgorak. U navedenom istraživanju uobičajen način valjanja uložka 190–200 mm u blumingu je sa 15 provlaka što se vidi



Slika 4: Ovisnost potrebne snage elektromotora bluminga i broja provlaka

Figure 4: Interdependence of needed electric motor power and number of passes

u **slici 4** (krivulja a) sa završnom temperaturom na kraju zagrijavanja u potisnoj peći 1265°C , a 1218°C ispred bluminga¹⁰. Kod te temperature se postiže zadovoljavajuća konačna temperatura na koncu valjanja iza konti pruge iznad 850°C . Ispitivanja su vršena i sa 13 provlaka u blumingu sa snagom elektromotora znatno manjom od maksimalno dozvoljene (1840 kW) (krivulja b). Mjerenjima je ustanovljeno da je temperatura iza bluminga sa 13 provlaka i istom početnom temperaturom valjanja manjom za 32°C , tj. 1176°C koja osigurava istu konačnu temperaturu



Slika 5: Utjecaj otpora deformacije o temperaturi kod statičkog ispitivanja

Figure 5: Influence of deformation resistance upon static tests

valjanja kao i sa 15 provlaka i početnom temperaturom valjanja 1218°C. Smanjenjem broja provlaka postiže se povećanje temperature iza bluminga a za isto toliko se može sniziti temperatura na kraju zagrijavanja u potisnoj peći.

Ovo upućuje na smanjenje debljine uložka što bi omogućilo manji broj provlaka u blumingu i smanjilo završnu temperaturu zagrijavanja u peći. Primjerice debljina uložka od 100 mm mogla bi se izvaljati u blumingu vjerojatno sa 5–7 provlaka (trebalo bi istražiti). To bi omogućilo sniženje završne temperature u peći na oko 1100°C. Najbolje bi bilo na kontilijevu lijevati predtraku kada bi postrojenja i njihov raspored to omogućili. Time bi se izbjeglo dogrijavanje u potisnim pećima i sve poteškoće koje se time javljaju. Deformacija bi se trebala povećati za niskougljične čelike između 950 i 850°C jer tada otpor deformaciji bitno ne ovisi o temperaturi kao što je prikazano u **sluci 5**¹¹. To i jesu suvremene tendencije da se što manjom doradom iza kontilijeva postižu gotovi proizvodi. No ako to nije moguće onda bi trebalo smanjiti odgor i sve štetno što on nosi sobom smanjenjem debljine uložka. Kod uložka debljine 100 mm sa usporenim valjanjem i kapacitetom 31,4 t/h i istim temperaturama kao kod uložka od 190 mm debljine potrebna je veća širina peći. Tada bi se povećala štetnost odgora prema **sluci 2** za gotovo dvostruko.

Povećao bi se % odgora, proteno produženje zagrijavanja zbog većeg utjecaja izolacionog sloja ali i višak zraka za odgorak. Višak zraka za odgorak bi trebao biti kao na **sluci 3** gornji pravci. To uvjetuje za manje specifične potrošnje topline koeficijent viška zraka $n \approx 1,1$ umjesto $n = 1,05$ za konstantan sadržaj O_2 u izlaznim plinovima bez odgora. Isti zagrijevni kapacitet peći se može postići i sa 100 mm debljine uložka i kraćim zadržavanjem u peći za dvostruko sa završnom temperaturom zagrijavanja u peći oko 1100°C. Prema **tablici 1** za dvostrano zagrijavani uložak od 100 mm na završnu temperaturu 1100°C Biotova značajka $N_{Bi} \approx 0,5$ što je na granici debelostjenog i tankostjenog materijala pa ne bi bilo poteškoća sa brzinom sagrijavanja i progrijavanja⁴. Prema **tablici 2** odgorak bi za računski režim sa završnom temperaturom zagrijavanja 1100°C bio manji i iznosio bi oko 0,907 kg/m² umjesto 3,318 kg/m². Tada bi i potreba produženja zagrijavanja (Δt) zbog njega gotovo nestala ali i potreban višak zraka bio bih ispod donjih pravaca gotovo zanemariv u odnosu na potrebu goriva. Izgaranje bi se odvijalo sa konstantnim viškom O_2 od 1% u izlaznim plinovima sa koeficijentom viška $n = 1,05$.

Zaključak

Na postrojenjima na kojima se ne mogu proizvoditi proizvodi sa minimalnom doradom (bez međudogrijavanja) iza kontinuiranog lijevanja potrebno je međudoradu svoditi na minimum, lijevanjem ili kupovanjem tanjeg uložka.

Time se smanjuju troškovi zbog manjeg odgora uložka, zbog djelovanja odgora kao izolacionog sloja i manje potrošnje energije zbog potrebnog manjeg viška zraka za oksidaciju željeza iz čelika. Zbog manje završne temperature znatno bi se manje trošilo toplinske energije prilikom zagrijavanja kao i elektroenergije na strojevima za deformaciju. U ovome radu je, osim štetnog djelovanja odgora na smanjenje mase uložka što je i u literaturi obrađivano, prikazan osim štetnosti odgora kao izolacionog sloja i njegov utjecaj na potrebu viška zraka prilikom izgaranja. Sve ovo skupa dovodi i do većeg proizvodnog kapaciteta čime se smanjuju i drugi troškovi. Sustavnim prikazivanjem pojedinih čimbenika na veće troškove u proizvodnji pridonosi se uočavanju i otklanjanju istih.

Oznake

c_p	– toplinski kapacitet, Ws/kgK
h	– koeficijent prenosa topline, W/m ² K
k	– koeficijent provođenja topline, W/mK
N_{Bi}	– Biotova značajka
Δt	– produženje vremena zagrijavanja, %
$\Delta \vartheta_m$	– temperaturna razlika u slabu, °C
τ	– veličina ovisna o N_{Bi}
ϑ_g	– temperatura dimnih plinova u peći, °C
ϑ_{ma}	– konačna (srednja) temperatura slaba, °C
ϑ_{ms}	– temperatura površine slaba, °C
ϑ_{ms}	– srednja temperatura slaba u odsjeku, °C
ϑ_w	– temperatura zida peći, °C
n	– koeficijent viška zraka
P	– snaga elektromotora bluminga, kW

Literatura

- ¹M. Kundak, Ž. Acs: Analiza toplinskog režima u valjaonici traka, gredica i bešavnih cijevi, 1. dio, *Metalurgija*, 15, 1976, 3–4, 17–22
- ²M. Kundak, Ž. Acs: Analiza toplinskog režima u valjaonici traka, gredica i bešavnih cijevi, 2. dio, *Metalurgija*, 16, 1977, 3–4, 17–22
- ³M. Kundak, J. Črnko: Influence of the Scaling upon the Heating Process of Steel Slabs in a Pusher-type Furnace, *Kovine zlitine tehnologije*, 28, 1994, 4, 619–622
- ⁴E. I. Kazancev: *Promišlennije peći*, Izdatelstvo Metalurgija Moskva, 1975
- ⁵W. Lehnert: *Wärmetechnische Grundlagen für Industrieöfen*, Bergakademie Freiberg, 1979
- ⁶K. Ražnjević: *Termodinamičke tablice*, Veselin Masleša, Sarajevo, 1989
- ⁷J. Črnko: Osnovne značajke modernizacije zagrijevnih peći u valjaonici traka za toplu preradu čelika, *Metalurgija*, 31, 1992, 2/3, 7
- ⁸F. Reinitzhuber et al.: Führung von Wärmöfen mit Mikroprozessorendergestellt am Beispiel einer Dracht und Feinstahlstrasse, *Stahl und Eisen*, 106, 1986, 4, 147
- ⁹W. Healienstaedt: *Wärmetechnische rechnung für Industrieöfen*, Düsseldorf, 1966
- ¹⁰M. Kundak, R. Križanić, Đ. Nikolić, Ž. Acs: Utjecaj optimalizacije plastične deformacije čelika na potrošnju energije, *EGE, Zagreb*, 8, 1994, 4, 48–50
- ¹¹M. Čaušević: *Obrada metala valjanjem*, Veselin Masleša, Sarajevo, 1983

KOVINE ZLIZINE TEHNOLOGIJE, 29, 1995, 1-6

Kronološko kazalo

- Grabke Hans Jürgen, E. Reese, M. Spiegel:* High Temperature Corrosion of Steels by Chlorides and Deposits from Waste Incineration KZT,29,1995,1-2,22-30
- Vodopivec Franc:* Mikrostruktura, duktilnost in spinodalno razmešanje v zlitinah Fe₂₈Cr₁₀-16Co KZT,29,1995,1-2,31-36
- Koroušič Blaženko:* Modeliranje mehanizma tvorbe dušikovih oksidov pri zgorevanju fosilnih goriv KZT,29,1995,1-2,37-39
- Janovec Jozef, P. Ševc, M. Koutnik:* Influence of Tempering Temperature and Bulk Carbon Content on Grain Boundary Segregation in 2.6Cr-0.7Mo-0.3V Steel KZT,29,1995,1-2,40-44
- Kosec Borut, F. Pavlin, M. Dretnik, S. Žnidarič:* Temperaturno polje v ingotu KZT,29,1995,1-2,45-47
- Medved Jože, A. Smolej, A. Rosina, M. Pristavec:* Preiskava kovinskih materialov s pomočjo DTA KZT,29,1995,1-2,48-49
- Košir Aleš, B. Šarler:* Generator mreže za modeliranje strjevanja teles zapletenih oblik z dvojno recipročno metodo robnih elementov KZT,29,1995,1-2,50-53
- Zupanič Franc, A. Križman, G. Lojen, T. Bončina, I. Anžel, S. Spaič:* Vpliv postopka izdelave na mikrostrukturo predzlitine Al-Ti-B KZT,29,1995,1-2,54-56
- Anžel Ivan, A. Križman, T. Bončina, F. Zupanič, G. Lojen, L. Kosec, B. Šuštaršič:* Mikrostruktura hitro strjenih trakov zlitine Cu-Zr KZT,29,1995,1-2,57-61
- Steiner Petrovič Darja, M. Jenko, F. Vodopivec, F. Marinšek:* Razogljčenje in rekristalizacija neorientirane elektro pločevine KZT,29,1995,1-2,62-64
- Godicelj Tomaž, J. Lamut, K. Koch, J. Falkus:* Modelne raziskave razogljčenja talin KZT,29,1995,1-2,65-69
- Štok Boris, M. Pokorn, N. Mole:* Analiza temperaturnega polja pri indukcijskem segrevanju KZT,29,1995,1-2,70-75
- Nardin Vladimir, R. Turk, G. Borchardt:* Oksidacija in zaščita ogljikovih kompozitov KZT,29,1995,1-2,76-78
- Kevorkijan Varušan:* Carbothermal Synthesis of Submicrometer β -SiC Powder Using Double Precursor Reaction Mixture KZT,29,1995,1-2,79-81
- Torkar Matjaž, B. Šuštaršič:* Sinteza intermetalne zlitine NiAl 12.5 KZT,29,1995,1-2,82-84
- Ferketić Vladimir, J. Krajcar, A. Ivančan:* About the Determination of the Mould Oscillation Parameters in Continuous Casting of Steel KZT,29,1995,1-2,85-87
- Smolej Anton, V. Dragojevič, R. Kučič:* Vpliv homogenizacijskega žarjenja na preoblikovalne lastnosti zlitin vrste AlMgSi KZT,29,1995,1-2,88-91
- Klinar Milan:* Pregled in rezultati uporabljenih novih vrst ognjeodpornih gradiv v Jeklni ACRONI KZT,29,1995,1-2,92-94
- Vojvodič Gvardjančič Jelena, F. Vodopivec:* Določanje preostale življenjske dobe parovodov KZT,29,1995,1-2,95-99
- Vojvodič Gvardjančič Jelena:* Izbira lomnih testnih metod za karakterizacijo drobnozrnatega mikrolegiranega jekla Nioval 47 KZT,29,1995,1-2,100-105
- Malina Jadranka, V. Novosel-Radović, M. Malina:* SSCC-Dependance on Residual Stresses in HSLA Steel KZT,29,1995,1-2,106-108
- Nemanič Vincenc, L. Županc-Mežnar, M. Žumer:* Vpliv vključkov v materialu elektrod na njihovo vedenje v močnem električnem polju KZT,29,1995,1-2,109-112
- Kejžar Rajko:* Razširjene perspektive navarjanja močno legiranih nanosov KZT,29,1995,1-2,113-116
- Kejžar Rajko, B. Kejžar:* Vpliv sestave oplasčenja na varilnotehnične lastnosti elektrode ... KZT,29,1995,1-2,117-119
- Kejžar Rajko, V. Živkovič:* Kvaliteta abrazijsko odpornih navarov KZT,29,1995,1-2,120-122
- Vasevska Trajanka:* Povezava anizotropije in procesa izdelave pločevin in trakov za globoko vlečenje iz Al in njegovih zlitin KZT,29,1995,1-2,123-129
- Šuštaršič Borivoj, V. Leskovšek, A. Rodič:* Mikrostrukturne značilnosti vakuumskega spoja volfram karbidnih zrn s konstrukcijskim jeklom KZT,29,1995,1-2,130-136
- Uršič Vito, I. Surina, S. Semenič, M. Tonkovič-Prijanovič:* Razvoj in uporabnost domačih kompleksnih cepiv za sivo litino z lamelastim grafitom - II. del KZT,29,1995,1-2,137-140
- Legat Franc, A. Lagoja:* Rudarske verige v uporabi - preizkus novih jekel KZT,29,1992,1-2,141-143
- Mladenovič Ana, N. Vižintin:* Uporabnost metalurških žlinder v gradbeništvu KZT,29,1995,1-2,144-146
- Petač Helena:* Ekstrakcija huminskih kislin iz talnih vzorcev ter uporaba pri čiščenju industrijskih odpadnih voda KZT,29,1995,1-2,147-150
- Obal Marjana, S. Rozman, A. Osojnik, M. Kolenc:* Pasivni postopki čiščenja metalurških izcednih voda - preliminarni testi KZT,29,1995,1-2,151-153
- Godec Boštjan, L. Vehovar, I. Zakrajšak:* Korozijska obstojnost jeklene litine s povečano vsebnostjo Si KZT,29,1995,1-2,154-156
- Spruk Sonja, L. Koller, B. Praček, M. Mozetič, M. Jenko:* Vpliv varovalne atmosfere na kvaliteto laserskih zvarov KZT,29,1995,1-2,157-160
- Vehovar Leopold, S. Ažman:* The Influence of Oxide and Sulphide Inclusions in Microalloyed Structural Steels on the Mechanism of Hydrogen Induced Cracking KZT,29,1995,1-2,161-164
- Reinsch Bernd, G. Petzow:* Development of Sm₂Fe₁₇N_{3-x}-based Permanent Magnets KZT,29,1995,1-2,166-169
- Biščan Jasenka, M. Kosec:* Elektrkinetic Characterization of Ceramic Suspensions KZT,29,1995,1-2,170-175
- Haviar Miroslav:* Processing and Properties of SiAlON Ceramics for Structural Applications KZT,29,1995,1-2,176-179

- Saje Boris, S. Kobe-Beseničar, D. S. Edgley, A. E. Platts, I. R. Harris:* Nitiranje Sm10-Fe85-Nb5 zlitine KZT,29,1995,1-2,180-183
- Dimc Franc, S. Kobe-Beseničar, B. Saje:* HDDR postopek kot metoda za pripravo visokokoercitivnih NdDyFeB prahov, dopiranih z ZrO_2 KZT,29,1995,1-2,184-187
- Valant Matjaž, D. Suvorov:* Dielektrične značilnosti spojih tipa $Ba_{6-x}RE_{8-2/3x}Ti_{18}O_{54}$ (RE=La-Gd) KZT,29,1995,1-2,188-190
- Škapin Srečo, M. Valant, D. Suvorov, D. Kolar:* Raziskave mikrostrukture in dielektričnih lastnosti v sistemu $La_{2/3}TiO_3 - LaAlO_3$ KZT,29,1995,1-2,191-193
- Kuščer Danijela, M. Hrovat, J. Holc, S. Bernik, D. Kolar:* Interakcije katodnega materiala na osnovi $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ in ZrO_2 trdnega elektrolita KZT,29,1995,1-2,194-196
- Bole Meta, B. Mirtič:* Določitev kalcijevih kromatov $Ca_5(CrO_4)_3O_{0,5}$, $Ca_3(CrO_4)_2$ in $Ca_5(CrO_4)_3$ z rentgensko difrakcijo, optičnim in elektronskim mikroskopom KZT,29,1995,1-2,197-199
- Samardžija Zoran, D. Makovec, D. Kolar:* Determination of the Solubility of Ce and La in $BaTiO_3$ by Quantitative WDS Electron Probe Microanalysis KZT,29,1995,1-2,200-202
- Kosmos Šventner Alenka, L. I. Belič, D. Sušnik, D. Kolar:* Razvoj mikrostrukture v grobozrnatni korundni keramiki KZT,29,1995,1-2,203-205
- Rečnik Aleksander, D. Kolar:* Strukturna analiza ploskovnih napak v oksidni keramiki KZT,29,1995,1-2,206-210
- Sajko Marjan, T. Kosmač, S. Novak:* Nizkotlačno injekcijsko brizganje reakcijsko vezane keramike na osnovi aluminijevega oksida KZT,29,1995,1-2,211-213
- Sušnik Dimitrij, J. Holc, M. Hrovat, T. Kosmač, S. Zupančič:* Vpliv dodatka Al_2O_3 na mikrostrukturo, mehanske in električne lastnosti trdnega elektrolita ZrO_2/Y_2O_3 KZT,29,1995,1-2,214-216
- Budnar Miloš, A. Cvelbar, P. Panjan, P. Pelicon, Ž. Šmit, B. Zorko:* Nizkoenergijski pospeševalnik pri analizah materialov KZT,29,1995,1-2,217-219
- Mirtič Breda:* Korozija kromita v kromitno magnezitnih gradivih KZT,29,1995,1-2,220-222
- Huskić Miroslav, A. Šebenik:* Pseudoživa polimerizacija akrilnih monomerov s PVC-ksantatnim makroinicijatorjem ... KZT,29,1995,1-2,224-226
- Anžlovar Alojz, I. Anžur, T. Malavašič:* Morfologija prepletenih polimernih mrež v odvisnosti od vgrajenih ionskih skupin KZT,29,1995,1-2,227-229
- Bezjak Andreja, Č. Stropnik:* Optimiranje pogojev za imobilizacijo tripsina na površino membrane iz celuloznega acetata KZT,29,1995,1-2,230-232
- Verko Nerina, Č. Stropnik:* Friedel-Crafts-ove reakcije na površini membran iz polisulfona KZT,29,1995,1-2,233-235
- Ulčnik Manica, B. Žerjal, T. Malavašič:* Interakcije v mešanicah polimerov na osnovi poliestereuretanov KZT,29,1995,1-2,236-239
- Musič Vojko, A. Senčar:* Študij mehanskih lastnosti PP/EPM in PP/EPDM mešanic KZT,29,1995,1-2,240-242
- Radonjič Gregor, V. Musič:* Modifikacija PP/SAN mešanic ... KZT,29,1995,1-2,243-246
- Radonjič Gregor, V. Musič:* Pregled in kriteriji za izbiro toplotnoizolacijskih materialov KZT,29,1995,1-2,247-250
- Kraj Novak Metka, Z. Šušterič, N. Trček:* Elastični izbruh in porazdelitev molskih mas v kavčukih KZT,29,1995,1-2,251-255
- Žerjal Breda:* Raztezanje talin polimerov KZT,29,1995,1-2,256-257
- Leskovšek Nevenka, L. Tušar, M. Tušar:* Uporaba načrtovanja poskusov in modeliranja z nevronske mreže pri določitvi recepture premaza z optimalnimi reološkimi in mehanskimi lastnostmi KZT,29,1995,1-2,258-259
- Leskovšek Nevenka, Z. Crnjak Orel, B. Orel:* Študij zamreževanja nasičenega poliestra s heksametoksimetilmelaminom z infrardečo spektroskopijo KZT,29,1995,1-2,260-262
- Stropnik Črtomir, L. Germič:* Skrčitev tanke plasti raztopine polimera v asimetrično porozno membrano pri fazni inverziji KZT,29,1995,1-2,263-265
- Germič Ljubo, L. Hausvald, V. Nežmah, Č. Stropnik:* Priprava membran iz delno kristaliničnega poliamida 6,6 KZT,29,1995,1-2,266-268
- Dražumerič P., T. Malavašič:* Poliestri za praškaste premaze KZT,29,1995,1-2,269-270
- Mirčeva Aneta, T. Malavašič:* Sinteza in karakterizacija bromiranih poliuretanov KZT,29,1995,1-2,271-273
- Žigon Majda, T. Malavašič, F. Barborič, F. Rovar:* Vpliv vrste katalizatorja na kinetiko zamreževanja bromiranih epoksidnih smol KZT,29,1995,1-2,274-276
- Brecl Marko, T. Malavašič:* Sinteza poliuretanov z mezogeno enoto v stranski verigi KZT,29,1995,1-2,277-278
- Fajdiga Branko, B. Novak, T. Marinović:* Študij zamreževanja butilnega kavčuka KZT,29,1995,1-2,279-281
- Marinović Tatjana:* Reološke lastnosti dinamično zamreženih zlitin PP/EPDM KZT,29,1995,1-2,282-283
- Dimitrievski Ilija:* Interakcije med polikloroprenom in poliuretanskimi kationomeri KZT,29,1995,1-2,284-287
- Šuštar Marija, Z. Šušterič, L. Čadež, M. Kezele:* Določevanje Hugginsovega interakcijskega parametra pri nabrek-njenju elastomerov s pomočjo teorije gumene elastičnosti .. KZT,29,1995,1-2,288-290
- Gasperič Jože:* Ultra in ekstremni visoki vakuum KZT,29,1995,1-2,292-299
- Pervan Petar:* Photoelectron Spectroscopy of Clean Surfaces and Ultra Thin Films KZT,29,1995,1-2,300-305
- Remškar Maja, A. Prodan, Z. Škraba, V. Marinković:* Interkalacija srebra med naparevanjem na kristale TaS_2 , $NbSe_2$ in NbS_2 KZT,29,1995,1-2,306-308
- Panjan Peter, A. Cvelbar, B. Navinšek, P. Pelicon, M. Budnar, B. Zorko, M. Remškar, G. Dražič, A. Zalar:* Študij reakcij v večplastnih strukturah KZT,29,1995,1-2,309-312
- Cvelbar Andrej, P. Panjan, B. Navinšek, T. Mrdjen, A. Zalar:* Meritve električne upornosti v tankih plasteh Cr med oksidacijo KZT,29,1995,1-2,313-314
- Godec Matjaž, P. Panjan, A. Cvelbar, B. Navinšek, A. Zalar:* Študij rasti titanovega silicida KZT,29,1995,1-2,315-318

- Brecelj Franc, K. Zupar:* Električna izolacija amorfnih Fe-Ni prahov KZT,29,1995,1-2,319-321
- Maček Marjan, A. V. Kordesch:* Visokopospešeno testiranje elektromigracije KZT,29,1995,1-2,322-325
- Zupan Klementina, J. Maček:* Vpliv atmosfere na termični razkroj gelov za pripravo železo-oksidnih magnetnih materialov KZT,29,1995,1-2,326-328
- Koller Lidija, S. Spruk, D. Raičič:* AES karakterizacija poroznosti tankih Au prevlek na kontaktih za miniaturne releje KZT,29,1995,1-2,329-332
- Županc Mežnar Lea, V. Nemanič, M. Žumer:* Vpliv dispergirnega sredstva in veziva na lastnosti zaslonov s P-43 KZT,29,1995,1-2,333-335
- Pregelj Andrej, M. Drab, J. Slokan, A. Paulin:* Preizkusi anaerobnega lepila za izdelavo vakuumskih komponent KZT,29,1995,1-2,336-338
- Milat Ognjen:* Layer Structure of a High- T_c Superconduction Cuprate: an Electron Diffraction Study KZT,29,1995,1-2,339-341
- Zupan Klementina, A. Zalar, B. Praček:* Preiskava železo-oksidnih magnetnih prahov z metodo AES KZT,29,1995,1-2,342-344
- Belič Igor, L. Gyergyek:* Nov način razpoznavanja masnih spektrov KZT,29,1995,1-2,345-347
- Zorc Borut, L. Kosec:* Izboljšanje mehanskih lastnosti spajkanih spojev s kompozitno spajko ... KZT,29,1995,1-2,350-353
- Friedel K. P., W. Sielanko:* Future Aspects of Electron Beam Welding and Surface Modification KZT,29,1995,3-4,369-376
- Koroušič Blaženko, A. Rozman, J. Triplat, J. Lamut:* Operational Aspects of Experiences in Vacuum Technology by Production of High Quality Stainless and Alloyed Steels KZT,29,1995,3-4,377-384
- Grodzinski A., J. Senkara, M. Kozłowski:* Electron Beam Welding of Chromium-Nickel Stainless Steel to Duralumin .. KZT,29,1995,3-4,385-390
- Kozłowski Miroslaw, J. Senkara:* Modification of Steel Surface with Nickel Alloy by an Electron Beam KZT,29,1995,3-4,391-395
- Leskovšek Vojteh, B. Ule, A. Rodič:* Influence of Fracture Toughness on Vacuum Hardened HSS KZT,29,1995,3-4,397-404
- Šuštaršič Borivoj, V. Leskovšek, A. Rodič:* Characteristics of Cemented Carbide Particles/Structural Steel Vacuum Brazing Joint KZT,29,1995,3-4,405-412
- Torkar Matjaž, V. Leskovšek, B. Rjazancev:* Pulsed Plasma Nitriding of Stainless Steel KZT,29,1995,3-4,413-416
- Ule Boris, V. Leskovšek:* Hydrogen and Temper Embrittlement of Medium Strength Steel . KZT,29,1995,3-4,417-422
- Wójcicki S.:* A New Concept of Quality Evaluation of High Energy Electron Beam Used in Welding KZT,29,1995,3-4,423-426
- Spruk Sonja, B. Praček, A. Zalar, A. Rodič:* Laser Induced Reaction between Fe Layer and CuNi30Mn1Fe Alloy KZT,29,1995,3-4,427-430
- Dupák Jan, P. Kapounek, M. Horáček:* Applications of a New Electron Beam Welding Technology in Vacuum Equipment Design KZT,29,1995,3-4,431-432
- Rak Inoslav, M. Kočak, V. Gliha, B. Petrovski:* HAZ Toughness of Ti-Microalloyed Offshore Steel in As-Welded and Simulated Condition KZT,29,1995,5-6,441-446
- Kevorkijan Varužan, B. Šuštaršič:* The Introduction of Fine SiC Particles Into a Molten Al Alloy Matrix: Application to Composite Material Casting KZT,29,1995,5-6,447-454
- Markoli B., S. Spaič:* Mikrostrukturalna karakterizacija zlitine AlSi6CuMg z dodatki samarija ... KZT,29,1995,5-6,455-457
- Steiner Petrovič Darja, M. Jenko, F. Vodopivec:* Poprava, rekristalizacija in rast zrn v jeklu z 2% Si - 0,3% Al - 0,003% C KZT,29,1995,5-6,459-461
- Tušek Janez:* Matematično modeliranje talilnega učinka pri varjenju z dvojno žično elektrodo pod praškom KZT,29,1995,5-6,463-468
- Vojvodič Gvardjančič Jelena:* Lastnosti različnih vrvi za sidranje jeklenih konstrukcij KZT,29,1995,5-6,469-474
- Mirtič Breda:* Difuzija železovih ionov v kromitno magnezitnih gradivih KZT,29,1995,5-6,475-479
- McGuinness P. J.:* Traceable Measurements for Magnetic Materials KZT,29,1995,5-6,481-484
- Lisjak Darja, I. Zajc, M. Drogenik, D. Kolar:* Karakterizacija Zn-Ni-Ti-O keramike KZT,29,1995,5-6,485-487
- Urek Sandra, M. Drogenik:* Vpliv reaktivnosti Fe₂O₃ na diskontinuirno rast zrn v MnZn feritih KZT,29,1995,5-6,489-492
- Žigon Majda, T. Malavašič:* Vpliv fosforjevih spojin na lastnosti epoksidnih smol KZT,29,1995,5-6,493-496
- Anžlovar Alojz, I. Anžur, T. Malavašič:* Mehanske lastnosti prepletenih polimernih mrež KZT,29,1995,5-6,497-499
- Trček U., T. Malavašič, I. Dimitrievski, A. Šebenik:* Cepljenje malein anhidrida na polipropilen KZT,29,1995,5-6,501-503
- Gasperič Jože, S. Sulčić, M. Drab, A. Pregelj:* Razvoj visokovakuumske oljne difuzijske frakcionirne črpalke s premerom sesalne odprtine 650 mm ... KZT,29,1995,5-6,505-510
- Županc-Mežnar Lea, B. Orel, P. Bukovec:* Struktura in luminescentne lastnosti SnO₂:Eu luminoforja KZT,29,1995,5-6,511-514
- Koller Lidija, S. Vrhovec, M. Jenko:* Zmanjšana stopnja razplinjevanja elektrokemijsko zlatenih srebrnih kontaktnih površin v hermetičnih relejih KZT,29,1995,5-6,515-518
- Babič Dušan, A. Čadež:* Merjenje majhnih sil v vakuumu KZT,29,1995,5-6,519-521
- Vojvodič Gvardjančič Jelena:* Vloga Inštituta za kovinske materiale in tehnologije pri remontnih delih v JE Krško KZT,29,1995,5-6,523-526
- Rihar Gabriel J., M. Subar:* Dim pri varjenju z oplaščenimi elektrodami KZT,29,1995,5-6,527-529
- Tušek Janez:* Kako povečati produktivnost pri obločnem varjenju? KZT,29,1995,5-6,531-536
- Grozdnanič Vladimir:* Trodimenzionalni matematički model skručivanja čeličnog odljevka KZT,29,1995,5-6,537-544
- Hertl Bojan, B. Breskvar, L. Kosec, A. Zalar, B. Praček:* Surface Oxide Analysis of Water Atomised Al and Al-si Powders KZT,29,1995,5-6,545-547

- Črnko Josip, M. Kundak: Dependence of Heat Energy Consumption on Location and Arrangement of Burners on a Pusher-type Furnace KZT,29,1995,5-6,549-553
- Kundak Mijo, J. Črnko: Prilog izučavanju štetnosti utjecaja odgorka čelika na zagrijavanje i kontrolu izgaranja goriva ...
.....KZT,29,1995,5-6,555-558

Avtorsko kazalo

- Anžel Ivan, A. Križman, T. Bončina, F. Zupanič, G. Lojen, L. Kosec, B. Šuštaršič: Mikrostruktura hitro strjenih trakov zlitine Cu-Zr KZT,29,1995,1-2,57-61
- Anžlovar Alojz, I. Anžur, T. Malavašič: Morfologija prepletenih polimernih mrež v odvisnosti od vgrajenih ionskih skupin KZT,29,1995,1-2,227-229
- Anžlovar Alojz, I. Anžur, T. Malavašič: Mehanske lastnosti prepletenih polimernih mrež KZT,29,1995,5-6,497-499
- Babič Dušan, A. Čadež: Merjenje majhnih sil v vakuumu
..... KZT,29,1995,5-6,519-521
- Belič Igor, L. Gyergyek: Nov način razpoznavanja masnih spektrov KZT,29,1995,1-2,345-347
- Bezjak Andreja, Č. Stropnik: Optimiranje pogojev za imobilizacijo tripsina na površino membrane iz celuloznega acetata KZT,29,1995,1-2,230-232
- Biščan Jasenka, M. Kosec: Electrkinetic Characterization of Ceramic Suspensions KZT,29,1995,1-2,170-175
- Bole Meta, B. Mirtič: Določitev kalcijevih kromatov $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ in $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_3$ z rentgensko difrakcijo, optičnim in elektronskim mikroskopom
.....KZT,29,1995,1-2,197-199
- Brecelj Franc, K. Zupan: Električna izolacija amorfne Fe-Ni prahov KZT,29,1995,1-2,319-321
- Brecl Marko, T. Malavašič: Sinteza poliuretanov z mezogeno enoto v stranski verigi KZT,29,1995,1-2,277-278
- Budnar Miloš, A. Cvelbar, P. Panjan, P. Pelicon, Ž. Šmit, B. Zorko: Nizkoenergijski pospeševalnik pri analizah materialov KZT,29,1995,1-2,217-219
- Cvelbar Andrej, P. Panjan, B. Navinšek, T. Mrdjen, A. Zalar: Meritve električne upornosti v tankih plasteh Cr med oksidacijo KZT,29,1995,1-2,313-314
- Črnko Josip, M. Kundak: Dependence of Heat Energy Consumption on Location and Arrangement of Burners on a Pusher-type Furnace KZT,29,1995,5-6,549-553
- Dimc Franc, S. Kobe-Beseničar, B. Saje: HDDR postopek kot metoda za pripravo visokokoercitivnih NdDyFeB prahov, dopiranih z ZrO_2 KZT,29,1995,1-2,184-187
- Dimitrievski Ilija: Interakcije med polikloroprenom in poliuretanskimi kationomeri KZT,29,1995,1-2,284-287
- Dražumerič P., T. Malavašič: Poliestri za praškaste premaze KZT,29,1995,1-2,269-270
- Dupák Jan, P. Kapounek, M. Horáček: Applications of a New Electron Beam Welding Technology in Vacuum Equipment Design KZT,29,1995,3-4,431-432
- Fajdiga Branko, B. Novak, T. Marinović: Študij zamreževanja butilnega kavčuka KZT,29,1995,1-2,279-281

- Ferkeć Vladimir, J. Krajcar, A. Ivančan: About the Determination of the Mould Oscillation Parameters in Continuous Casting of Steel KZT,29,1995,1-2,85-87
- Friedel K. P., W. Sielanko: Future Aspects of Electron Beam Welding and Surface Modification.....
.....KZT,29,1995,3-4,369-376
- Gasperič Jože: Ultra in ekstremni visoki vakuum
.....KZT,29,1995,1-2,292-299
- Gasperič Jože, S. Sulčić, M. Drab, A. Pregelj: Razvoj visokovakuumske oljne difuzijske frakcionirne črpalke s premerom sesalne odprtine 650 mm KZT,29,1995,5-6,505-510
- Germič Ljubo, L. Hausvald, V. Nežmah, Č. Stropnik: Priprava membran iz delno kristaliničnega poliamida 6,6
.....KZT,29,1995,1-2,266-268
- Godec Boštjan, L. Vehovar, I. Zakrajšak: Korozijska obstojnost jeklene litine s povečano vsebnostjo Si
.....KZT,29,1995,1-2,154-156
- Godec Matjaž, P. Panjan, A. Cvelbar, B. Navinšek, A. Zalar: Študij rasti titanovega silicida KZT,29,1995,1-2,315-318
- Godicelj Tomaž, J. Lamut, K. Koch, J. Falkus: Modelne raziskave razogljčenja talin KZT,29,1995,1-2,65-69
- Grabke Hans Jürgen, E. Reese, M. Spiegel: High Temperature Corrosion of Steels by Chlorides and Deposits from Waste Incineration KZT,29,1995,1-2,22-30
- Grodzinski A., J. Senkara, M. Kozłowski: Electron Beam Welding of Chromium-Nickel Stainless Steel to Duralumin
.....KZT,29,1995,3-4,385-390
- Grozđanić Vladimir: Trodimenzionalni matematički model skrućivanja čeličnog odljevka KZT,29,1995,5-6,537-544
- Haviar Miroslav: Processing and Properties of SiAlON Ceramics for Structural Applications KZT,29,1995,1-2,176-179
- Hertl Bojan, B. Breskvar, L. Kosec, A. Zalar, B. Praček: Surface Oxide Analysis of Water Atomised Al and Al-si Powders KZT,29,1995,5-6,545-547
- Huskić Miroslav, A. Šebenik: Pseudoživa polimerizacija akrilnih monomerov s PVC-ksantatnim makroinicijatorjem ...
.....KZT,29,1995,1-2,224-226
- Janovec Jozef, P. Ševc, M. Koutnik: Influence of Tempering Temperature and Bulk Carbon Content on Grain Boundary Segregation in 2.6Cr-0.7Mo-0.3V Steel
.....KZT,29,1995,1-2,40-44
- Kejžar Rajko: Razširjene perspektive navarjanja močno legiranih nanosov KZT,29,1995,1-2,113-116
- Kejžar Rajko, B. Kejžar: Vpliv sestave oplaščenja na varilno-tehnične lastnosti elektrode KZT,29,1995,1-2,117-119
- Kejžar Rajko, V. Živković: Kvaliteta abrazijsko odpornih navarov KZT,29,1995,1-2,120-122
- Kečkijan Varužan: Carbothermal Synthesis of Submicrometer β -SiC Powder Using Double Precursor Reaction Mixture KZT,29,1995,1-2,79-81
- Kečkijan Varužan, B. Šuštaršič: The Introduction of Fine SiC Particles Into a Molten Al Alloy Matrix: Application to Composite Material Casting KZT,29,1995,5-6,447-454
- Klinar Milan: Pregled in rezultati uporabljenih novih vrst ognjeodpornih gradiv v Jeklarni ACRONI.....
.....KZT,29,1995,1-2,92-94

- Koller Lidija, S. Spruk, D. Raičič*: AES karakterizacija poroznosti tankih Au prevlek na kontaktih za miniaturne releje KZT,29,1995,1-2,329-332
- Koller Lidija, S. Vrhovec, M. Jenko*: Zmanjšana stopnja razplinjevanja elektrokemijsko zlatenih srebrnih kontaktnih površin v hermetičnih relejih KZT,29,1995,5-6,515-518
- Koroušič Blaženka*: Modeliranje mehanizma tvorbe dušikovih oksidov pri zgorevanju fosilnih goriv KZT,29,1995,1-2,37-39
- Koroušič Blaženka, A. Rozman, J. Triplat, J. Lamut*: Operational Aspects of Experiences in Vacuum Technology by Production of High Quality Stainless and Alloyed Steels KZT,29,1995,3-4,377-384
- Kosec Borut, F. Pavlin, M. Dretnik, S. Žnidarič*: Temperaturno polje v ingotu KZT,29,1995,1-2,45-47
- Kosmos Šventner Alenka, L. I. Belič, D. Sušnik, D. Kolar*: Razvoj mikrostrukture v grobozrnatni korundni keramiki KZT,29,1995,1-2,203-205
- Košir Aleš, B. Šarler*: Generator mreže za modeliranje strjevanja teles zapletenih oblik z dvojno recipročno metodo robnih elementov KZT,29,1995,1-2,50-53
- Kozłowski Miroslaw, J. Senkara*: Modification of Steel Surface with Nickel Alloy by an Electron Beam KZT,29,1995,3-4,391-395
- Kralj Novak Metka, Z. Šušterič, N. Trček*: Elastični izbruh in porazdelitev molskih mas v kavčukih KZT,29,1995,1-2,251-255
- Kundak Mijo, J. Črnko*: Prilog izučavanju štetnosti utjecaja odgorka čelika na zagrijavanje i kontrolu izgaranja goriva..... KZT,29,1995,5-6,555-558
- Kuščer Danijela, M. Hrovat, J. Holc, S. Bernik, D. Kolar*: Interakcije katodnega materiala na osnovi $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ in ZrO_2 trdnega elektrolita KZT,29,1995,1-2,194-196
- Legat Franc, A. Lagoja*: Rudarske verige v uporabi - preizkus novih jekel KZT,29,1992,1-2,141-143
- Leskovšek Nevenka, L. Tušar, M. Tušar*: Uporaba načrtovanja poskusov in modeliranja z nevronske mreže pri določitvi recepture premaza z optimalnimi reološkimi in mehanskimi lastnostmi KZT,29,1995,1-2,258-259
- Leskovšek Nevenka, Z. Crnjak Orel, B. Orel*: Študij zamreževanja nasičenega poliestra s heksametoksimetilmelaminom z infrardečo spektroskopijo. KZT,29,1995,1-2,260-262
- Leskovšek Vojteh, B. Ule, A. Rodič*: Influence of Fracture Toughness on Vacuum Hardened HSS KZT,29,1995,3-4,397-404
- Lisjak Darja, I. Zajc, M. Drofenik, D. Kolar*: Karakterizacija Zn-Ni-Ti-O keramike KZT,29,1995,5-6,485-487
- Maček Marijan, A. V. Kordesch*: Visokopospešno testiranje elektromigracije KZT,29,1995,1-2,322-325
- Malina Jadranka, V. Novosel-Radović, M. Malina*: SSCC-Dependance on Residual Stresses in HSLA Steel KZT,29,1995,1-2,106-108
- Marinović Tatjana*: Reološke lastnosti dinamično zamreženih zlitin PP/EPDM KZT,29,1995,1-2,282-283
- Markoli B., S. Spaič*: Mikrostrukturna karakterizacija zlitine AlSi6CuMg z dodatki samarija ... KZT,29,1995,5-6,455-457
- McGuinness P. J.*: Traceable Measurements for Magnetic Materials KZT,29,1995,5-6,481-484
- Medved Jože, A. Smolej, A. Rosina, M. Pristavec*: Preiskava kovinskih materialov s pomočjo DTA KZT,29,1995,1-2,48-49
- Milat Ognjen*: Layer Structure of a High- T_c Superconduction Cuprate; an Electron Diffraction Study KZT,29,1995,1-2,339-341
- Mirčeva Aneta, T. Malavašič*: Sinteza in karakterizacija bromiranih poliuretanov KZT,29,1995,1-2,271-273
- Mirtič Breda*: Korozija kromita v kromitno magnezitnih gradivih KZT,29,1995,1-2,220-222
- Mirtič Breda*: Difuzija železovih ionov v kromitno magnezit gradivih KZT,29,1995,5-6,475-479
- Mladenovič Ana, N. Vižintin*: Uporabnost metalurških žlinder v gradbeništvu KZT,29,1995,1-2,144-146
- Musič Vojko, A. Senčar*: Študij mehanskih lastnosti PP/EPDM in PP/EPDM mešanic KZT,29,1995,1-2,240-242
- Nardin Vladimir, R. Turk, G. Borchardt*: Oksidacija in zaščita ogljikovih kompozitov KZT,29,1995,1-2,76-78
- Nemanič Vincenc, L. Županc-Mežnar, M. Žumer*: Vpliv vključkov v materialu elektrod na njihovo vedenje v močnem električnem polju KZT,29,1995,1-2,109-112
- Obal Marjana, S. Rozman, A. Osojnik, M. Kolenc*: Pasivni postopki čiščenja metalurških izcednih voda - preliminarni testi KZT,29,1995,1-2,151-153
- Panjan Peter, A. Cvelbar, B. Navinšek, P. Pelicon, M. Budnar, B. Zorko, M. Remškar, G. Dražič, A. Zalar*: Študij reakcij v večplastnih strukturah KZT,29,1995,1-2,309-312
- Pervan Petar*: Photoelectron Spectroscopy of Clean Surfaces and Ultra Thin Films KZT,29,1995,1-2,300-305
- Petač Helena*: Ekstrakcija huminskih kislin iz talnih vzorcev ter uporaba pri čiščenju industrijskih odpadnih voda KZT,29,1995,1-2,147-150
- Pregelj Andrej, M. Drab, J. Slokan, A. Paulin*: Preizkusi anaerobnega lepila za izdelavo vakuumskih komponent KZT,29,1995,1-2,336-338
- Radonjič Gregor, V. Musič*: Modifikacija PP/SAN mešanic ... KZT,29,1995,1-2,243-246
- Radonjič Gregor, V. Musič*: Pregled in kriteriji za izbiro toplotnoizolacijskih materialov KZT,29,1995,1-2,247-250
- Rak Inoslav, M. Kočak, V. Gliha, B. Petrovski*: HAZ ToughneTi-Microalloyed Ofshore Steel in As-Welded and Simulated Condition KZT,29,1995,5-6,441-446
- Rečnik Aleksander, D. Kolar*: Strukturna analiza ploskovnih napak v oksidni keramiki KZT,29,1995,1-2,206-210
- Reinsch Bernd, G. Petzow*: Development of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-x}$ -based Permanent Magnets KZT,29,1995,1-2,166-169
- Remškar Maja, A. Prodan, Z. Škraba, V. Marinković*: Interkalacija srebra med naparevanjem na kristale TaS_2 , NbSe_2 in NbS_2 KZT,29,1995,1-2,306-308
- Rihar Gabriel J., M. Suban*: Dim pri varjenju z oplaščenimi elektrodami KZT,29,1995,5-6,527-529
- Saje Boris, S. Kobe-Beseničar, D. S. Edgley, A. E. Platts, I. R. Harris*: Nitiranje $\text{Sm}_{10}\text{-Fe}_{85}\text{-Nb}_5$ zlitine KZT,29,1995,1-2,180-183
- Sajko Marjan, T. Kosmač, S. Novak*: Nizkotlačno injekcijsko brizganje reakcijsko vezane keramike na osnovi aluminijevega oksida KZT,29,1995,1-2,211-213

- Samardžija Zoran, D. Makovec, D. Kolar:* Determination of the Solubility of Ce and La in BaTiO₃ by Quantitative WDS Electron Probe Microanalysis KZT,29,1995,1-2,200-202
- Smolej Anton, V. Dragojevič, R. Kučič:* Vpliv homogenizacijskega žarjenja na preoblikovalne lastnosti zlitin vrste AlMgSi KZT,29,1995,1-2,88-91
- Spruk Sonja, L. Koller, B. Praček, M. Mozetič, M. Jenko:* Vpliv varovalne atmosfere na kvaliteto laserskih zvarov KZT,29,1995,1-2,157-160
- Spruk Sonja, B. Praček, A. Zalar, A. Rodič:* Laser Induced Reaction between Fe Layer and CuNi30Mn1Fe Alloy KZT,29,1995,3-4,427-430
- Steiner Petrovič Darja, M. Jenko, F. Vodopivec, F. Marinšek:* Razogljčenje in rekristalizacija neorientirane elektro pločevine KZT,29,1995,1-2,62-64
- Steiner Petrovič Darja, M. Jenko, F. Vodopivec:* Poprava, rekristalizacija in rast zrn v jeklu z 2% Si - 0,3% Al - 0,003% C KZT,29,1995,5-6,459-461
- Stropnik Črtomir, L. Germič:* Skrčitev tanke plasti raztopine polimera v asimetrično porozno membrano pri fazni inverziji KZT,29,1995,1-2,263-265
- Sušnik Dimitrij, J. Holc, M. Hrovat, T. Kosmač, S. Zupančič:* Vpliv dodatka Al₂O₃ na mikrostrukturo, mehanske in električne lastnosti trdnega elektrolita ZrO₂/Y₂O₃ KZT,29,1995,1-2,214-216
- Škapin Srečo, M. Valant, D. Suvorov, D. Kolar:* Raziskave mikrostrukture in dielektričnih lastnosti v sistemu La₂O₃ - LaAlO₃ KZT,29,1995,1-2,191-193
- Štok Boris, M. Pokorn, N. Mole:* Analiza temperaturnega polja pri indukcijskem segrevanju KZT,29,1995,1-2,70-75
- Šuštar Marija, Z. Šušterič, L. Čadež, M. Kezele:* Določevanje Hugginsovega interakcijskega parametra pri nabreknjenju elastomerov s pomočjo teorije gumene elastičnosti KZT,29,1995,1-2,288-290
- Šuštaršič Borivoj, V. Leskovšek, A. Rodič:* Mikrostrukturne značilnosti vakuumskega spoja volfram karbidnih zrn s konstrukcijskim jeklom KZT,29,1995,1-2,130-136
- Šuštaršič Borivoj, V. Leskovšek, A. Rodič:* Characteristics of Cemented Carbide Particles/Structural Steel Vacuum Brazing Joint KZT,29,1995,3-4,405-412
- Torkar Matjaž, B. Šuštaršič:* Sinteza intermetalne zlitine NiAl 12,5 KZT,29,1995,1-2,82-84
- Torkar Matjaž, V. Leskovšek, B. Rjazancev:* Pulsed Plasma Nitriding of Stainless Steel KZT,29,1995,3-4,413-416
- Trček U., T. Malavašič, I. Dimitrievski, A. Šebenik:* Cepljenje malein anhidrida na polipropilen KZT,29,1995,5-6,501-503
- Tušek Janez:* Matematično modeliranje talilnega učinka pri varjenju z dvojno žično elektrodo pod praškom KZT,29,1995,5-6,463-468
- Tušek Janez:* Kako povečati produktivnost pri obločnem varjenju? KZT,29,1995,5-6,531-536
- Ulčnik Manica, B. Žerjal, T. Malavašič:* Interakcije v mešanicah polimerov na osnovi poliesteruretanov KZT,29,1995,1-2,236-239
- Ule Boris, V. Leskovšek:* Hydrogen and Temper Embrittlement of Medium Strength Steel . KZT,29,1995,3-4,417-422
- Urek Sandra, M. Drofenik:* Vpliv reaktivnosti Fe₂O₃ na diskontinuirno rast zrn v MnZn feritih KZT,29,1995,5-6,489-492
- Uršič Vito, I. Surina, S. Semenič, M. Tonkovič-Prijanovič:* Razvoj in uporabnost domačih kompleksnih cepiv za sivo litino z lamelastim grafitom - II. del KZT,29,1995,1-2,137-140
- Valant Matjaž, D. Suvorov:* Dielektrične značilnosti spojih tipa Ba_{6-x}RE_{8-2x}Ti₁₈O₅₄ (RE=La-Gd) KZT,29,1995,1-2,188-190
- Vasevska Trajanka:* Povezava anizotropije in procesa izdelave pločevin in trakov za globoko vlečenje iz Al in njegovih zlitin KZT,29,1995,1-2,123-129
- Vehovar Leopold, S. Ažman:* The Influence of Oxide and Sulphide Inclusions in Microalloyed Structural Steels on the Mechanism of Hydrogen Induced Cracking KZT,29,1995,1-2,161-164
- Verko Nerina, Č. Stropnik:* Friedel-Crafts-ove reakcije na površini membran iz polisulfona KZT,29,1995,1-2,233-235
- Vodopivec Franc:* Mikrostruktura, duktilnost in spinodalno razmešanje v zlitinah Fe28Cr10-16Co KZT,29,1995,1-2,31-36
- Vojvodič Gvardjančič Jelena, F. Vodopivec:* Določanje preostale življenjske dobe parovodov . KZT,29,1995,1-2,95-99
- Vojvodič Gvardjančič Jelena:* Izbira lomnih testnih metod za karakterizacijo drobnozrnatega mikrolegiranega jekla Nioval 47 KZT,29,1995,1-2,100-105
- Vojvodič Gvardjančič Jelena:* Lastnosti različnih vrvi za sidranje jeklenih konstrukcij KZT,29,1995,5-6,469-474
- Vojvodič Gvardjančič Jelena:* Vloga Inštituta za kovinske materiale in tehnologije pri remontnih delih v JE Krško KZT,29,1995,5-6,523-526
- Wójcicki S.:* A New Concept of Quality Evaluation of High Energy Electron Beam Used in Welding KZT,29,1995,3-4,423-426
- Zorc Borut, L. Kosec:* Izboljšanje mehanskih lastnosti spajkanih spojev s kompozitno spajko KZT,29,1995,1-2,350-353
- Zupan Klementina, J. Maček:* Vpliv atmosfere na termični razkroj gelov za pripravo železo-oksidnih magnetnih materialov KZT,29,1995,1-2,326-328
- Zupan Klementina, A. Zalar, B. Praček:* Preiskava železo-oksidnih magnetnih prahov z metodo AES KZT,29,1995,1-2,342-344
- Zupanič Franc, A. Križman, G. Lojen, T. Bončina, I. Anžel, S. Spaič:* Vpliv postopka izdelave na mikrostrukturo predzlitine Al-Ti-B KZT,29,1995,1-2,54-56
- Žerjal Breda:* Raztezanje talin polimerov KZT,29,1995,1-2,256-257
- Žigon Majda, T. Malavašič, F. Barborič, F. Rovar:* Vpliv vrste katalizatorja na kinetiko zamreževanja bromiranih epoksidnih smol KZT,29,1995,1-2,274-276
- Žigon Majda, T. Malavašič:* Vpliv fosforjevih spojin na lastnosti epoksidnih smol KZT,29,1995,5-6,493-496
- Županc-Mežnar Lea, V. Nemanič, M. Žumer:* Vpliv dispergirnega sredstva in veziva na lastnosti zaslonov s P-43 KZT,29,1995,1-2,333-335
- Županc-Mežnar Lea, B. Orel, P. Bukovec:* Struktura in luminescentne lastnosti SnO₂:Eu luminoforja KZT,29,1995,5-6,511-514

HIGH AND ULTRA-HIGH VACUUM COMPONENTS

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

1 CATALOGUE



Head Office

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

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

Berlin

Caburn-MDC
Ostendstrasse 1
D-12459 Berlin
Germany

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

Lyon

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

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

Torino

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

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



VESUVIUS
GROUP
A Cookson Company

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

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

