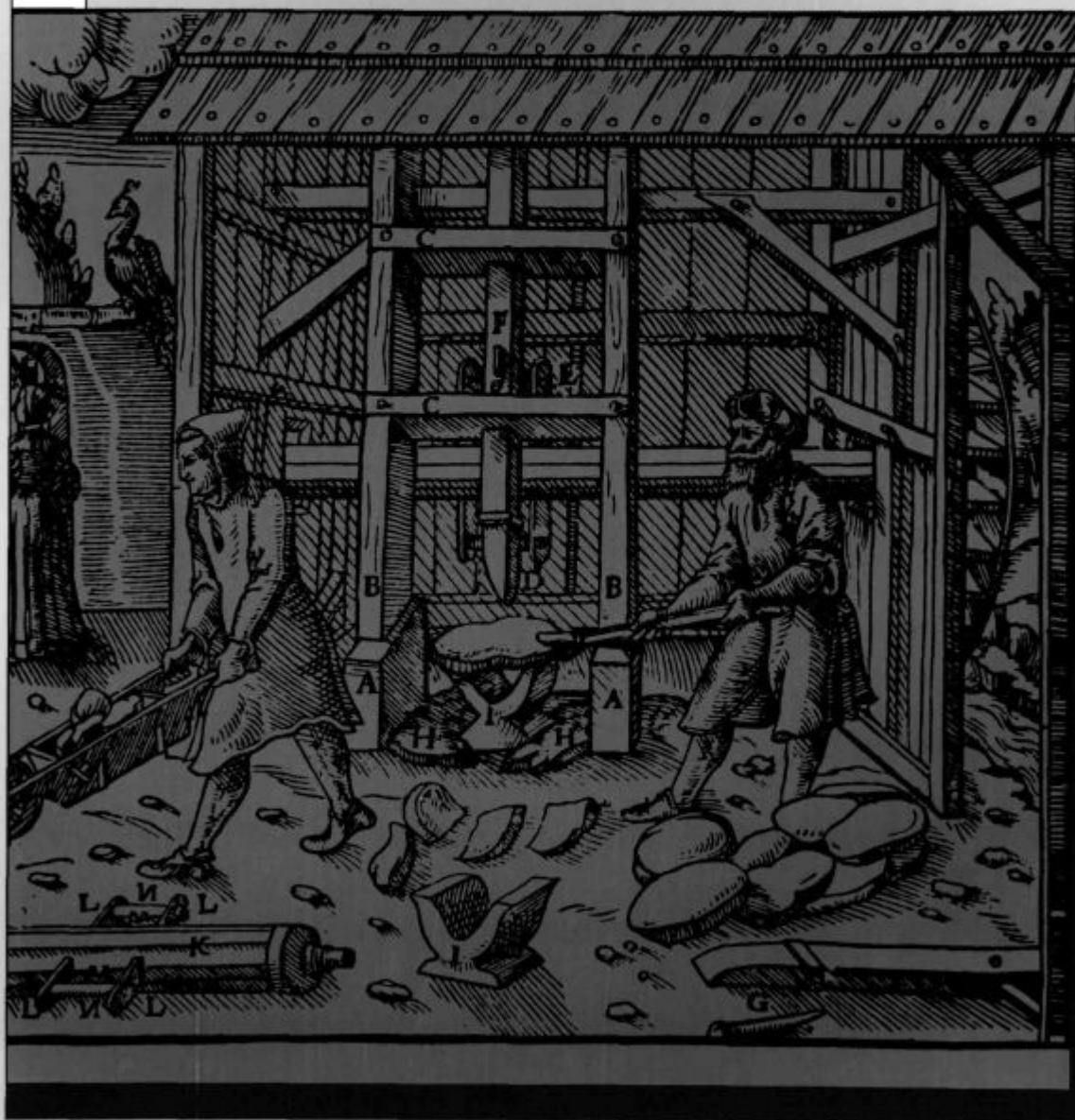


# KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

LETO 1997 / 3-4

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

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



Izdajatelji / Publishers: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana, ACRONI Jesenice, Institut Jožef Stefan, IMPOL Slovenska Bistrica, Kemijski inštitut Ljubljana, Koncern Slovenske železarne, Metal Ravne, Talum Kidričevo, Fakulteta za strojništvo Ljubljana, Slovensko društvo za tribologijo Ljubljana

KOVINE  
ZLITINE  
TEHNOLOGIJE

LETNIK  
VOLUME 31

ŠTEV.  
NO. 3-4

STR.  
P. 187-290

LJUBLJANA  
SLOVENIJA

MAJ-AVG.  
1997

ISSN 1318-0010

## Navodilo avtorjem

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

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

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

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

Celoten rokopis članka obsega:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Rokopisu morajo biti dodani tudi podatki o avtorju:

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

Uredništvo KZT

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

Rokopisi člankov ostanejo v arhivu uredništva Kovine zlitine tehnologije.

## Instructions to Authors

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

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

Preparation of Manuscript:

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

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

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

The international system units (SI) should be used.

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

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

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

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

References must be presented as follows:

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

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

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

The Editor

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

The manuscripts of papers accepted for publication are not returned.

# KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

||229280

## KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

### Izdajatelj (Published for):

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

### Soizdajatelji (Associated Publishers):

SŽ ŽJ ACRONI Jesenice, IMPOL Slovenska Bistrica, Institut Jožef Stefan Ljubljana, Kemijski inštitut Ljubljana, Koncern Slovenske Železarnice, Metal Ravne, Talum Kidričevo, Fakulteta za strojništvo Ljubljana, Slovensko društvo za tribologijo Ljubljana

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

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

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

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

### Urednik (Editor):

mag. Aleš Lagoja

### Tehnični urednik (Technical Editor):

Jana Jamar

### Lektorji (Linguistic Advisers):

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

### Uredniški odbor (Editorial Board):

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

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

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

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

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

prof. Ilija Mamuzić, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska

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

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

prof. Hans-Eckart Oechsner, Universität Darmstadt, Deutschland

### Izdajateljski svet (Editorial Advisory Board):

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

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

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

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

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

### Naslov uredništva (Editorial Address):

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

IMT Ljubljana

Lepi pot 11

1000 Ljubljana, Slovenija

Telefon: +386 61 125 11 61

Telefax: +386 61 213 780

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

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

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

### Elektronska pošta (E-mail):

cobissintj @ ctkj.ctk.si

### Oblikovanje ovitka: Ignac Kofol

Tisk (Print): Tiskarna PLANPRINT, Ljubljana

Po mnenju Ministrstva za znanost in tehnologijo Republike Slovenije št. 23-335-02 z dne 09. 05. 1992 šteje KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE med proizvode, za katere se plačuje 5-odstotni davek od prometa proizvodov.

V dobrem letu imamo že tretjega ministra za znanost in tehnologijo. To za delo tega vladnega resorja ne bi bilo pravzaprav nič posebnega, če bi imeli potrebam in možnostim države primerno raziskovalno politiko, racionalno organiziran javni (akademski) raziskovalni sektor, opredeljene naloge in odgovornost tega sistema do države. Čez nekaj let se bo pokazalo, da je bila največja zavora za uspešno vključevanje Slovenije v Evropsko zvezo (EU) premajhna gospodarska in še posebej industrijska rast. V vseh državah EU je delo akademske (javne) raziskovalne sfere pomembna komponenta rasti, zato ima ta sfera tudi vso pravico do materialne podpore iz javnih sredstev. Sicer pa je eno in drugo, odgovornost javne razvojno raziskovalne (RR) sfere in države do nje, jasno opredeljeno v deklaraciji Unesca o raziskovalcih. V tej deklaraciji je zapisano, da morajo vlade in države zagotoviti zadostno materialno podporo raziskovalcem, ti pa morajo delati predvsem za rast blagostanja državljanov.

Že osem let mi posredno ali neposredno raziskovalni kruh režeta minister in predsednik komiteja za raziskave in razvoj. Zakaj torej nimamo evropske raziskovalne politike in organiziranosti javne RR sfere s težiščem na ciljih in nalogah v razpoznavni bodočnosti. Zakaj nimamo predvsem inovativno usmerjene RR politike in organiziranosti, vsaj v tistem delu, kjer najdemo raziskovalce z univerzitetno diplomu inženirja. Je menjava ministrov posledica ali vzrok odsotnosti racionalne RR politike?

Ni mi prijetno priznati, da je zaostajanje mogoče tudi v povezavi s pravo vrednostjo besede demokracija, kjer legitimnost, način in cilje dela politika črpa pri volilcih. Kaj pa če je v nas še danes premočno zasidrana usedlina demokratičnega centralizma, torej prepričanje, da se lahko uresničijo samo pobude, ki prihajajo iz centra oblasti. Zato se zelo počasi uveljavlja prepričanje, da neka politika, torej tudi raziskovalna politika, ni planiranje, ampak ustvarjanje razmer za delo, ki omogoča, da se država uspešno spoprijema z vedno novimi izzivi, RR sfera pa dela, kot je zapisano v deklaraciji Unesca. To pa ni mogoče brez moderne in racionalne organiziranosti, ni modernih, potrebam različnih segmentov države prilagojenih ciljev javne RR sfere. So neravnotežje strok in ved, nekaj letno zmanjševanje deleža proračuna za tehnične vede, neravnotežje v velikosti, materialni moči in političnem vplivu med javnimi zavodi v RR sferi posledica ali vzrok s počasnostjo presnove. Ali pa mogoče res samo v javni RR sferi niso potrebne nobene spremembe, razen poddržavljenja, ki ga je vsak zaposleni v javnih zavodih plačal s polovico vrednosti certifikata. Čas je, da se res zamislimo nad prihodnostjo RR in iščemo zglede v nam primerljivih državah, npr. na Finskem, ne pa v državah, ki so za nas kontinenti, in tistih brez industrijske tradicije.

Glavni urednik  
Prof.dr. Franc Vodopivec

---

# 4. KONFERENCA O MATERIALIH IN TEHNOLOGIJAH

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

## 48. POSVETOVANJE O METALURGIJI IN KOVINSKIH GRADIVIH

### 4. POSVETOVANJE O MATERIALIH

### 16. SLOVENSKO VAKUUMSKO POSVETOVANJE

#### ZBORNİK – 2. DEL

Posvetovanje so organizirali:

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

#### Mednarodni znanstveni odbor

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

#### Znanstveni odbor

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

#### Organizacijski odbor

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

Posvetovanje je finančno podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije

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

# Vsebina - Contents

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

## ZNANSTVENI PRISPEVKI - SCIENTIFIC PAPERS

### Kovine - Metals

<b>Računalniško podprta simulacija plana valjanja trakov na valjalnem stroju Steckel</b> Computer Aided Simulation of the Pass Schedule of Strip Rolling on the Steckel Rolling Mill <i>P. Fajfar, R. Turk, V. Nardin, R. Robič</i> .....	193
---	-----

<b>Računalniško podprta karakterizacija termo-reoloških lastnosti snovi</b> Computer Aided Thermo-Rheological Characterization <i>P. Koc, B. Štok</i> .....	197
---	-----

<b>Kinetika notranje oksidacije v hitro strjenih zlitinah Cu-Zr</b> The Kinetic of Internal Oxidation in Rapidly Solidified Cu-Zr Alloys <i>I. Anžel, L. Kosec</i> .....	201
--	-----

<b>Vpliv mehkega korena na vedenje zvarnega spoja pri lomu</b> Influence of Soft Root on Weld Joint Fracture Behaviour <i>V. Gliha, I. Rak, N. Gubeljak</i> .....	205
---	-----

<b>Vpliv antimona na razogljčenje zlitine Fe-Si-Al</b> Influence of Antimony on the Decarburization of Fe-Si-Al Alloy <i>D. Steiner Petrovič, M. Jenko, F. Vodopivec, H. J. Grabke</i> .....	209
--	-----

<b>Razvoj postopkov pridobivanja kompozitov na osnovi zlitin Al, diskontinuirano ojačanih s kemijsko aktiviranimi pepeli</b> Aluminium-Fly Ash Discontinuously Reinforced Composites: Preparation and Commercial Benefits <i>V. M. Kevorkijan</i> .....	213
---	-----

### Anorganski materiali - Inorganic Materials

<b>Investigations of Surface Reactions by Kinetic Isotope Effects</b> Raziskave reakcij na površinah s študijem kinetičnih izotopskih efektov <i>N. Ogrinc, P. Vidmar, I. Kobal, M. Senegačnik</i> .....	219
--	-----

<b>Karakterizacija surovin za žganje cementnega klinkerja</b> Characterization of Raw Materials for Cement Clinker Burning <i>U. Umek, B. Mirtič</i> .....	223
--	-----

### Polimeri - Polymers

<b>Polifosfonati kot surovina za sintezo epoksidnih smol</b> Polyphosphonate as Raw Materials for the Synthesis of Epoxy Resins <i>M. Žigon, T. Malavašič</i> .....	227
---	-----

<b>Prehodni pojav pri merjenju strižnega lezenja</b> Transient Phenomena in Torsional Creep Measurements <i>R. Cvelbar, I. Emri, A. Nikonov</i> .....	233
---	-----

<b>Študij morfologije prepletenih polimernih mrež z vrstično elektronsko mikroskopijo</b> The Morphology of Interpenetrating Polymer Networks Studied by Scanning Electron Microscopy <i>A. Anžlovar, I. Anžur, T. Malavašič</i> .....	237
--	-----

<b>Vulkanizacija zmesi na osnovi kavčuka EPDM za pripravo hidroizolacijskih membran</b> Vulcanization of EPDM Rubber-Based Compound for Preparation of Hydroinsulating Membranes <i>I. Kok, T. Marinovič, J. Bohinc</i> .....	243
<b>Vakuumska tehnika - Vacuum Technique</b>	
<b>Mikrocevke MoS<sub>2</sub></b> Microtubes MoS <sub>2</sub> <i>M. Remškar, Z. Škraba, F. Cléton, R. Sanjinés, F. Lévy</i> .....	247
<b>Procesiranje vakuumskih izolacijskih panelov</b> Vacuum Processing of Flat Thermal Insulating Panels <i>V. Nemanič</i> .....	251
<b>STROKOVNI PRISPEVKI - RESEARCH PAPERS</b>	
<b>Kovine - Metals</b>	
<b>Sistem za zajemanje, arhiviranje, spremljanje in analizo procesnih parametrov polkontinuirnega ulivanja v IMPOL-u, Slovenska Bistrica</b> Sistem for Data Acquiring, Monitoring, Archiving Data and Casting Analysis <i>M. Sabolič-Mijovič, B. Šarler</i> .....	255
<b>Kaj morajo načrtovalci novih proizvodov vedeti o tehniki spajanja?</b> What Should Designers of New Products Know about Joining Methods? <i>J. Tušek</i> .....	261
<b>Anorganski materiali - Inorganic Materials</b>	
<b>Uporabna vrednost različnih vrst glin iz Globokega, Slovenija</b> Application Value of Various Clays from Globoko, Slovenia <i>D. Rokavec, B. Mirtič</i> .....	267
<b>Polimeri - Polymers</b>	
<b>Razvoj novih poliolefinskih materialov na podlagi metalocenskih katalizatorjev</b> Development of New Polyolefinic Materials Based on Metallocene Catalysts <i>V. Musil</i> .....	271
<b>Računalniško orodje v okenskem okolju za izbiro in določitev tesnil na osnovi dveh različnih računskih metod</b> Windows Based PC Software for Gasket Selection and Determination Based on Two Different Calculation Procedures <i>F. Bernard, I. Borovničar</i> .....	275
<b>Vakuumska tehnika - Vacuum Technique</b>	
<b>Avtomatizacija postopka naprševanja na laboratorijskem visokovakuumskem sistemu</b> Automation of the Sputtering Process on High Vacuum Lab System <i>B. Berič, M. Drab, A. Pregelj, S. Sulčič</i> .....	281
<b>Redni prispevek - Regular Paper</b>	
<b>STROKOVNI PRISPEVEK - RESEARCH PAPER</b>	
<b>Kovine - Metals</b>	
<b>Analysis of State and Possibilities for a Profitable Production of Steel in Croatia</b> Analiza stanja in možnosti za dobičkonosno proizvodnjo jekla na Hrvatskem <i>M. Kundak, J. Črnko</i> .....	285

# Računalniško podprta simulacija plana valjanja trakov na valjalnem stroju Steckel

## Computer Aided Simulation of the Pass Schedule of Strip Rolling on the Steckel Rolling Mill

P. Fajfar<sup>1</sup>, R. Turk, V. Nardin, OMM, NTF, Univerza v Ljubljani  
R. Robič, Acroni, d.o.o., Jesenice

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Izdelana je programska oprema 'OPVALST' za simulacijo in optimiranje procesa toplega valjanja širokih trakov na valjalnem stroju Steckel. Omogoča izračun dinamičnega plana valjanja, ki upošteva kontinuirne spremembe pogojev valjanja med enim prevlekom, tako z vidika termomehanskih sprememb valjanega materiala kot tudi geometrijskih sprememb aktivne valjčne reže. Termomehanski in energetske-obremenitveni parametri valjanja se izračunavajo kontinuirno za poljubni časovni korak po celotni dolžini traka. Programska oprema je bila verificirana na valjalnem stroju Steckel v ŽJ - Acroni, d.o.o.*

*Ključne besede: postopki valjanja in valjarne, trakovi, matematično modeliranje, računalniško programiranje*

*The OPVALST software for simulation and for optimisation of the width strip rolling technology on the reversing Steckel rolling mill was made. The topic of the program was the dynamic pass schedule as a function of continuous changes of the rolling conditions during a single pass for the whole length of the workpiece from the viewpoint of thermomechanical changes in the workpiece, as well as the geometrical changes in the active roll gap. For each time interval  $\Delta t$ , all thermomechanical rolling parameters were known. It was verified by industrial measurements in the Slovenian Steel Company Acroni d.o.o.*

*Key words: rolling processes and rolling mills, sheets, mathematical modeling, computer programming*

### 1 Uvod

Izdelana je bila programska oprema OPVALST<sup>1,2</sup> za simulacijo in optimiranje procesa toplega valjanja širokih trakov na valjalnem stroju Steckel v Železarni Jesenice, Acroni, d.o.o. Valjalni stroj Steckel je reverzni štirivaljčni stroj, namenjen toplemu valjanju širokih trakov. Vložek je predtrak debeline od 0,016 do 0,02 m, ki je bil predhodno izvaljan na valjalnem stroju slabing. Najmanjša končna debelina traka je približno 0,0024 m. Pri valjanju se trak navija na vroča navijalnika, ki sta postavljena na vhodni in izhodni strani stroja. Navijalnika se nahajata v pečeh, da preprečujeta prevelike toplotne izgube traka. Po zadnjem prevleku se trak transportira preko hladilne linije in se končno navije na hladnem navijalniku.

Cilj optimiranja je doseganje optimalne geometrije tople valjanih trakov na valjalnem stroju Steckel glede na spremembe pogojev valjanja. Omogoča izračun dinamičnega plana valjanja, ki upošteva kontinuirne spremembe pogojev valjanja med posameznim prevlekom, tako z vidika termomehanskih sprememb valjanega materiala kot tudi geometrijskih sprememb aktivne valjčne reže, kar je značilnost tehnologije reverzirnega valjanja trakov. Termomehanski in energetske-obremenitveni parametri valjanja se izračunavajo kontinuirno za poljubni časovni korak po celotni dolžini traka. Program je razvit za potrebe kontrole tehnoloških parametrov valja-

nja pri toplem valjanju trakov v valjarni Acroni, d. o. o. - Železarna Jesenice.

### 2 Programska oprema OPVALST

Programska oprema je uporabniku prijazna, saj lahko z uporabo menujev določi geometrijo predtraka, število prevlekov, končno debelino traka, njegove debeline in obrate valjev za posamezne prevleke, kvaliteto valjanega materiala, premer in mehansko bombiranost valjev, začetno temperaturno polje valjev in temperaturo okolice. Dostop do baz vhodnih in izhodnih podatkov, zapisanih v obliki AISCII, je prost.

Programska oprema OPVALST ima vgrajene naslednje modele:

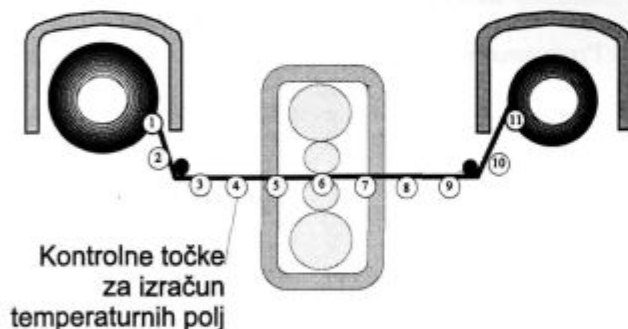
1. hitrost valjanja
2. 2D temperaturni profil traka (**Slika 2**)
3. 2D temperaturni profil valja
4. sila valjanja (**Slika 3**)
5. moment valjanja
6. upogib valjev
7. termična bombiranost valjev (**Slika 4**)
8. ravnost traka
9. obremenitev glavnega pogonskega motorja (I, U, n)
10. obremenitev pogonskih motorjev obeh navijalnikov (I, U, n)
11. aktivna valjčna reža
12. geometrija traka

Razdalja med sredino enega navijalnika in sredino valjalnega stroja je razdeljena na pet enakomernih razdelkov, ki so kontrolne točke za izračun tempera-

<sup>1</sup> Dr. Peter FAJFAR, dipl. ing. met.  
Univerza v Ljubljani  
NTF - Odd. za materiale in metalurgijo  
Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija



turnih polj. Numeriranje točk poteka od levega navijalnika, ki ima vrednost ena do desnega, ki ima vrednost enajst (Slika 1). Tekoče število šest pomeni deformacijsko cono. Na strani odvijanja se temperature izračunavajo za vse kontrolne točke, na strani navijanja pa je razdelitev razdalje med valjalnim strojem in navijalnikom, zaradi zakona o konstantnosti volumna odvisna od hitrosti navijanja. Ko trak prispe do navijalnika, se izračuna povprečna temperatura traka (v točki ena ali enajst) in ta predstavlja temperaturo novega navoja. Ko trak zapusti navijalnik, se generira homogeno temperaturno polje traka (v točki ena ali enajst), ki je enako temperaturi navoja, ki se je odvil. Temperaturno polje traka, ki zapusti navijalnik, kontinuirno spremljamo do navitja, kjer se pretvori v točkovno temperaturo enega navoja. V deformacijski coni se izračunavajo (točka šest) temperaturno polje traka in delovnega valja, sila in moment valjanja, oblika aktivne valjčne reža (upogib, skok in termična bombiranost valjev), ravnost traka ter obremenitev glavnega pogonskega motorja (tok, napetost, obrati, moč). Prav tako se za vsak časovni korak  $\Delta t$  izračunavajo obremenitve motorjev navijalnikov, število navojev in napetosti, ki nastopajo v traku zaradi vleka oz. protivleka, ter dolžini traka, ki se odvijaja, in traka, ki se navija.



Slika 1: Valjalni stroj Steckel  
Figure 1: Steckel rolling mill

### 3 Eksperimentalni del

Z modelnimi raziskavami smo celoten proces valjanja razdelili na podprocese. Opisani so z algoritmi, ki temeljijo na fizikalni razlagi procesa valjanja. Osnova za verifikacijo modelnih raziskav so tehnološke in laboratorijske raziskave.

Za izvedbo tehnoloških raziskav je bila ustanovljena skupina treh partnerjev: NTF - Oddelek za materiale in metalurgijo, SŽ - ŽJ Acroni, d.o.o. in Danieli - United (Italija). Tehnološke raziskave so dale bistvene podatke o že izvajani tehnologiji in o specifičnosti te valjalne proge, katere glavni problem je zagotavljanje geometrijsko neoporečnega traka, tako glede ravnosti kot tudi bombiranosti po vsej njegovi dolžini.

Z laboratorijskimi raziskavami na simulatorju termomehanskih stanj Gleeble 1500 smo z variranjem termomehanskih parametrov v celotnem območju valjanja dobili podatke o vedenju valjanega materiala v plastičnem stanju. Koeficiente za simulacijo napetosti tečenja po Hajduku smo dobili z večstopenjsko linearno regresijo.

### 4 Rezultati in razprava

Programsko opremo OPVALST smo preverili s simulacijo valjanja dveh trakov kvalitete AISI 304 in ELMAG, ki sta se med seboj razlikovala po naslednjih tehnoloških parametrih (Tabela 1):

Tabela 1: Primerjava tehnoloških parametrov valjanja

	AISI 304 07.12.1995 Št.: 17	ELMAG 09.02.1996 Št.: 116
masa (kg)	6630	8080
širina (mm)	1040	1060
končna debelina (mm)	3,0	2,4
začetna temp.valjanja (°C)*	1068	1011
končna temp.valjanja (°C)**	960	900
obrati motorja (vrt./min)	105,112,113, 114,105	97,97,152, 172,180
čas valjanja (s)	250	285
fazna premena	NE	DA
bombiranost valjev (µm)	0	-80

Legenda:

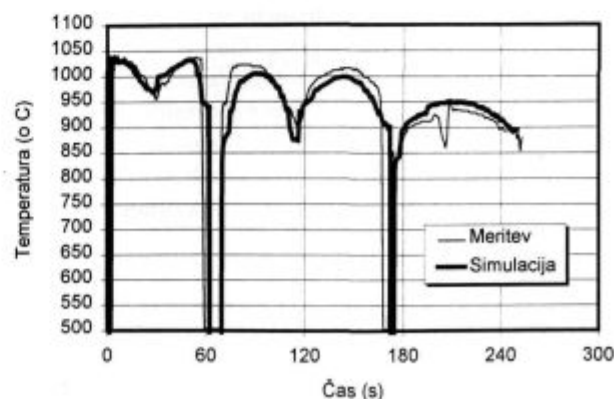
\* - temperatura glave traka pred prvim prevlekom

\*\* - temperatura sredine traka pred zadnjim prevlekom

Simulaciji valjanja obeh trakov smo statistično obdelali. V Tabeli 2 so podane povprečne vrednosti absolutnih napak  $\Delta Y$  in relativnih napak  $r$  posameznih veličin glede na čas valjanja za celotno valjanje, korelacijski koeficient  $R$  ter povprečna relativna napaka za celotno simulacijo  $r'$ .

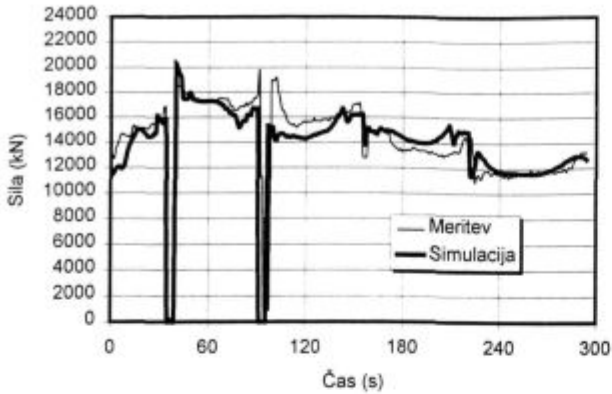
Povprečna napaka celotne simulacije za kvaliteto AISI 304 je bila 6%, za Elmag pa 5%. Pri kvaliteti AISI

AISI 304, 07.12.1995, Št.:17



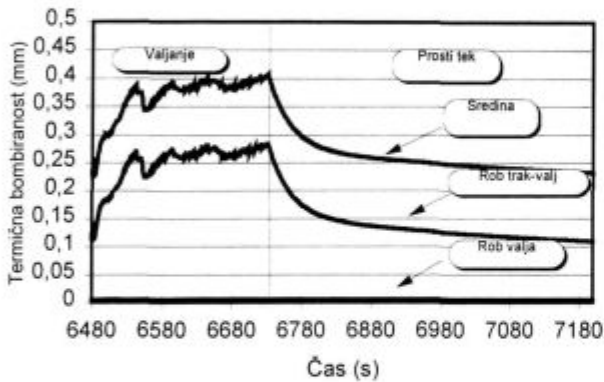
Slika 2: Temperatura traka  
Figure 2: Strip temperature

Elmag, 09.02.1996, Št.:116



Slika 3: Sila valjanja  
Figure 3: Rolling force

AISI 304, 07.12.1995, Št.17



Slika 4: Razvoj celotne termične bombiranosti delovnega valja za deseti trak

Figure 4: Evolution of the total thermal crown of the work roll for the 10<sup>th</sup> pass

Tabela 2: Statistična ocena matematičnih modelov

Veličina	AISI 304			Elmag		
	$\Delta Y$	r(%)	R	$\Delta Y$	r(%)	R
Sila (kN)	1334	9,3	0,9051	752	5,2	0,9441
Moment (kNm)	42	16,9	0,9706			
Vhodna temperatura (°C)				18	2,0	0,9646
Izhodna temperatura (°C)	18	1,87	0,9812			
Debelina traka (mm)	0,09	1,8	0,9975	0,16	4,6	0,9990
Obrati motorja(vrt./min)	3	3,8	0,9625	4	4,2	0,9849
Tok motorja (kA)	0,88	18,6	0,9174	0,77	13,2	0,9136
Napetost motorja (V)	21	4,0	0,9801	18	3,5	0,9835
Obrati levega navijalnika (vrt./min)	1	2,8	0,9966	1	3,6	0,9945
Obrati des. navijalnika (vrt./min)	4	3,9	0,9890	3	5,4	0,9870
Napetost lev.navijalnika(V)	3,6	3,3	0,9796	4	4,0	0,9871
Napetost des.navijalnika(V)	3,5	3,3	0,9943	6	4,3	0,9935
r' (%)		6,0		5,0		

Opombe:

- Moment ni bil merjen.
- Meritev vhodne temperature traka je bila motena. Signal ni primeren za obdelavo.
- Izhodna temperatura traka ni bila merjena.

304 so večja odstopanja pri sili in momentu valjanja ter pri toku glavnega pogonskega motorja. Približno 9% napaka pri simulaciji sile je nastala v največji meri zaradi literarnih podatkov za napetost tečenja. Dokaj velika je bila relativna napaka pri simulaciji momenta valjanja, saj je znašala 16,9%. Vzrok za to je odvisnost momenta od sile valjanja ter pri določitvi ročice sile valjanja z regresijo: Tok glavnega pogonskega motorja je funkcija vseh energetsko-obremenitvenih parametrov. Zaradi tega je bila povprečna napaka pri simulaciji toka motorja tudi največja. Podobna odstopanja so bila tudi pri valjanju kvalitete Elmag, pri čemer je bila simulacija sile uspešnejša. To si razlagamo s korektno izvedenimi laboratorijskimi preizkusi za določitev napetosti tečenja. Sorazmerno z manjšo napako pri sili valjanja je tudi manjša napaka pri simulaciji toka glavnega pogonskega motorja. Žal pa v tem primeru moment valjanja ni bil registriran.

## 5 Sklepi

Izdelana je bila programska oprema OPVALST za simulacijo in optimiranje procesa toplega valjanja trakov na valjalnem stroju Steckel. V ta namen so bile opravljene obsežne in zahtevne meritve v Topli valjarni trakov, Acroni, d.o.o. Ustreznost programske opreme je bila preverjena s simulacijo valjanja trakov dveh kvalit: AISI 304 in Elmag, ki se med seboj bistveno razlikujeta (Tabela 1) po tehnoloških parametrih valjanja, izhodni in končni geometriji valjanca ter razvoju mikrostrukture. Uspešnost simulacije je bila potrjena s statistično analizo merjenih in izračunanih parametrov valjanja. Uspešna simulacija valjanja trakov je med drugim tudi rezultat dobre analize tehnologije, ki se izvaja na valjalnem stroju Steckel.

Programska oprema OPVALST je v fazi, ko uporabnik z variranjem krmilnih faktorjev (število prevlekov, redukcije debeline traka, hitrosti valjanja, začetna temperatura traka in mehanska bombiranost valjev) skuša doseči optimalen plan valjanja glede na elektromehanske obremenitve valjalnega stroja in geometrijo traka. V naslednji fazi bo programska oprema zmožna z vgrajenimi algoritmi sama določiti optimalen plan prevlekov za določeno kvaliteto in vhodno geometrijo traka.

Program OPVALST pomeni inovativen način reševanja problematike večjega izplena celotne mase traka. Modeliranje dinamičnega plana valjanja, ki kontinuirno preračunava tehnološke parametre valjanja po vsej dolžini traka, je bilo kontrolirano z merjenjem tehnoloških parametrov valjanja trakov med redno proizvodnjo. Meritve so potrdile, da model sledi oziroma napoveduje realno stanje tistih tehnoloških parametrov, ki so odločajoči za kvaliteto toplovaljanih trakov. S tem načinom je za vsak časovni korak določena sila valjanja, ki je glavna krmilna veličina pri oblikovanju aktivne valjčne reže. Pravilno zaporedje aktivnih valjčnih rež zagotavlja raven in v mejah dovoljenih toleranc bombiran trak. S tem se bistveno razlikuje od sedaj vpeljanega načina valjanja, ki določa plan prevlekov le za povprečne vrednosti termomehanskih parametrov za celotno dolži-

no traka. S tem je tehnologom dano orodje za analizo predpostavljenih planov valjanja (ki veljajo le kot ena informacija za celotno dolžino traku) glede na učinke, ki jih ima ta na oblikovne, dimenzijske, temperaturne in strukturne nehomogenosti trakov celo pri posameznih prevlekih. Na osnovi predpostavljenih planov valjanja predvideva učinke strategije valjanja na zgoraj omenjene nehomogenosti in s tem na kvaliteto proizvodnje. V tej fazi program še ni sposoben za direktno uporabo krmiljenja proizvodnje, saj je glede na nove investicije v modernizacijo valjarne potrebno te specifičnosti definirati tako, da bodo vsebovane v strukturi programa. Naša nadaljnja želja je voditi proces ob podpori avtomatizacije in procesne tehnike tako, da bi nehomogenosti, ki so posledica reverzne tehnologije eliminerali v mejah vedno strožjih meril tržišča.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> P. Fajfar, R. Turk: Mathematical Modeling of Strip Rolling on the Steckel Rolling Mill, *5th International Conference Steel Strip '96, Conference Proceedings*, Opava, CZ, Opava, 1996
- <sup>2</sup> R. Robič, A. Lagoja, P. Fajfar, R. Turk, V. Nardin: Modernization of the Steckel Rolling Mill, *5th International Conference Steel Strip '96, Conference Proceedings*, Opava, CZ, Opava, 1996

# Računalniško podprta karakterizacija termo-reoloških lastnosti snovi

## Computer Aided Thermo-Rheological Characterization

P. Koc<sup>1</sup>, Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani

B. Štok, Laboratorij za numerično modeliranje in simulacijo v mehaniki, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Uspešno reševanje tehničnih problemov z numerično analizo in računalniško simulacijo zahteva med drugim tudi dobro poznavanje lastnosti snovi, ki obravnavani problem karakterizirajo. V prispevku obravnavamo računalniško podprto identifikacijo temperaturne odvisnosti reoloških snovnih lastnosti, zasnovano na metodologiji reševanja inverznih problemov.*

*Ključne besede: matematično modeliranje, inverzni problem, snovna identifikacija*

*Successful treating of technical problems by means of numerical analysis and computer simulation is conditioned by a good knowledge of the material properties that characterize the considered problem. The computer aided identification of the temperature dependent rheological material properties, which is based on the inverse problem solution methodology, is presented in the paper.*

*Key words: mathematical modelling, inverse problem, material characterization*

### 1 Uvod

Z intenzivnim razvojem novih, čedalje kompleksnejših materialov je vprašanje učinkovite karakterizacije materialov postalo še aktualnejše, saj je njihova uporaba ter vgradnja v tehnične sestave v veliki meri pogojevana prav s stopnjo poznavanja snovnih lastnosti. Predvsem v procesni tehniki je čedalje več naprav, ki obratujejo v zelo širokem delovnem območju. Delovanje takšnih sistemov, pri katerih so gradiva vgrajenih elementov ob statičnih obremenitvah navadno izpostavljena še velikim temperaturnim spremembam ter morebitnim kemičnim reakcijam, je mogoče zanesljivo načrtovati le ob primeren poznavanju odvisnosti, ki jih snovne lastnosti na celotnem delovnem območju izkazujejo.

Ugotavljanje snovnih lastnosti temelji predvsem na obdelavi eksperimentalno pridobljenih odzivov, t.j. na vrednotenju za analizirano snovno lastnost relevantnih podatkov, izmerjenih z eksperimentom. Za enolično identifikacijo raziskovane fizikalne lastnosti mora biti eksperiment ustrezno načrtovan ter izveden. Temu ustrezno so za značilne preizkuse preizkušanci ter potek eksperimenta povsem opredeljeni s standardi. Kompleksnost odvisnosti, ki naj bi jo z eksperimentom identificirali, pogojuje zahtevnost in število potrebnih eksperimentov, s tem pa tudi ceno izvedbe eksperimenta. Da bi enolično identificirali določeno odvisnost snovi, temelji večina tako predpisanih eksperimentov na zagotavljanju konstantnosti vplivnih veličin med izvajanjem eksperimenta. Pri karakterizaciji kompleksnejših odvisnosti snovnih lastnosti pa takšen način zahteva izvedbo množice preizkusov v različnih razmerah.

Za popolnejšo in hitrejšo karakterizacijo snovi, ki naj bi istočasno sprostila v predhodnem odstavku opisane omejitve pri izvedbi eksperimenta, je potrebno razviti ustrezno metodologijo. Zaželeno bi bilo, da bi le-ta praviloma ne omogočala le učinkovitejše matematične obdelave podatkov, marveč tudi bistveno posplošitev samega eksperimenta z možnostjo verodostojne identifikacije širšega spektra snovnih lastnosti pri manjšem številu različnih eksperimentov.

V prispevku je obravnavana računalniško podprta identifikacija temperaturne odvisnosti reoloških snovnih lastnosti, ki temelji na računalniški simulaciji laboratorijskega eksperimenta ter rešitvi inverznega robnega problema.

### 2 Formulacija problema

Pri obravnavanju termomehanskih problemov je poznavanje temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti odločilno za verodostojnost kakršnekoli analize. V nadaljevanju se omejimo na identifikacijo nekaterih snovnih lastnosti, ki vplivajo na napetostno-deformacijsko stanje v elastoplastičnih snoveh. Pri tem privzamemo, da je telo (realni strojni del v obratovanju ali preizkušanelec v eksperimentu) iz snovi, ki jo želimo karakterizirati. Telo je izpostavljeno časovno spremenljivemu delovanju zunanjih učinkov, tako toplotnih kot tudi mehanskih. Končno privzemimo še, da je fenomenološko vedenje v telesu, ki sledi kot odziv na definirane zunanje učinke, mogoče ustrezno popisati z matematičnim modelom.

#### 2.1 Matematični model termomehanskega problema

V okviru veljavnega matematičnega modela, kjer z  $x$  označimo prostorsko koordinato poljubne točke obravna-

<sup>1</sup> Mag. Pino KOC, dipl. ing.  
Fakulteta za matematiko in fiziko, Oddelek za matematiko in mehaniko  
Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

vanega telesa ( $x \in \Omega \subset \Omega_\infty$ ) in s t časovno koordinato ( $t \geq 0$ ), temelji izračun deformacijsko-napetostnega polja v telesu na časovno spreminjajočem se temperaturnem polju  $T(x,t)$ , ki ga določimo s predhodno toplotno analizo. Zaradi temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti je problem nelinearen ter odvisen od zgodovine obremenjevanja. Deformacijsko-napetostno polje, ki ga opredeljujejo napetostni tenzor  $\sigma_{ij}(x,t)$ , tenzor deformacij  $\epsilon_{ij}(x,t)$  ter vektor pomikov  $u_i(x,t)$ , je dano z rešitvijo sistema enačb

$$\sigma_{jij} + f_i = 0 \quad (1)$$

$$d\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (du_{i,j} + du_{j,i}), \quad x \in \Omega \quad (2)$$

$$d\sigma_{ij} = H_{ijkl} d\epsilon_{kl} - \frac{E\alpha}{1-2\nu} dT \delta_{ij} \quad (3)$$

ob upoštevanju zunanjih učinkov. Enačba (1) predstavlja ravnotežne razmere, enačba (2) zvezo med deformacijami in pomiki in enačba (3) reološko zvezo med napetostmi in deformacijami. Pri tem je  $f_i$  vektor volumskih sil,  $H_{ijkl}$  tenzor snovnih lastnosti,  $E$  modul elastičnosti,  $\alpha$  temperaturni koeficient razteznosti,  $\nu$  Poissonovo število in  $\delta_{ij}$  Kroneckerjev tenzor.

Toplotni učinki rezultirajo v časovno odvisno temperaturno polje  $T(x,t)$ , ki je zaradi predpostavke o predhodno izvedeni toplotni analizi definirano po celotnem telesu. Skladno s tem je temperaturna sprememba  $dT$  v časovnem intervalu  $[t, t+dt]$ :

$$dT = T(x, t+dt) - T(x, t) = \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} dt \quad (4)$$

Od mehanskih učinkov je potrebno po celotnem telesu upoštevati časovno spreminjanje volumskih sil  $f_i(x,t)$ , na površini  $\Gamma$  le-tega pa še definirano obtežbo  $p_i^*(x,t)$  ali predpisane pomike  $u_i^*(x,t)$ . Skladno s tem mora rešitev sistema enačb (1-3) na delu površine  $\Gamma_\sigma$  izpolnjevati robni pogoj:

$$\sigma_{ji} n_j = p_i^*(x,t), \quad x \in \Gamma_\sigma \quad (5)$$

na delu površine  $\Gamma_u$  ( $\Gamma_u = \Gamma - \Gamma_\sigma$ ) pa robni pogoj:

$$u_i = u_i^*(x,t), \quad x \in \Gamma_u \quad (6)$$

## 2.2 Identifikacija temperaturne odvisnosti mehanskih lastnosti trdnih snovi

Tenzor snovnih lastnosti  $H_{ijkl}$ , ki med drugim vključuje tudi odvisnost od modula elastičnosti  $E$  ter Poissonovega števila  $\nu$ , se glede na zgodovino obremenjevanja spreminja, pri čemer so koeficienti tenzorja  $H_{ijkl}$  ter temperaturni koeficient razteznosti  $\alpha$  še temperaturno odvisni. V primeru mehansko izotropne snovi se število neodvisnih koeficientov, ki popisujejo tenzor  $H_{ijkl}$ , zmanjša. Za elastoplastičen material so to: Poissonovo število  $\nu = \nu(T)$ , modul elastičnosti  $E = E(T)$ , meja plastičnosti  $R_p = \sigma_v = \sigma_v(T)$  in tangenti modul  $E_T = d\sigma/de$

$= E_T(\epsilon, T)$ . Tangenti modul izračunamo iz krivulj tečenja ( $\sigma-\epsilon$  krivulje), ki so temperaturno odvisne.

Ob poznanih temperaturnih odvisnostih posameznih snovnih lastnosti, ki opredeljujejo reološko zvezo (3), je mehanski odziv telesa na predpisane termomehanske obremenitve povsem determiniran in s tem enolično določljiv iz enačb (1-6). Vsaj načeloma pa bi lahko, ob predpostavljenem poznavanju mehanskega odziva na dano termomehansko obremenitev, dani matematični model uporabili za snovno karakterizacijo, konkretno v našem primeru za identifikacijo temperaturne odvisnosti reoloških snovnih lastnosti.

Z namenom računske identifikacije temperaturne odvisnosti snovne lastnosti  $F = F(T)$  smemo zanj privzeti načeloma poljubno matematično odvisnost, katere stopnja ujemanja z dejansko odvisnostjo pa bo odvisna od števila prostih parametrov v privzetem funkcijskem zakonu. V konkretnem primeru privzamemo odsekoma linearno funkcijsko odvisnost snovnih lastnosti  $F(T)$ . Temperaturni interval opazovanja  $[T_s, T_f]$  zato razdelimo na  $n$ , v splošnem različno velikih, podintervalov:

$$[T_s, T_f] = [T_0, T_1] \cup [T_1, T_2] \cup \dots \cup [T_{n-1}, T_n],$$

$$T_s \equiv T_0, T_f \equiv T_n \quad (7)$$

V skladu s privzeto funkcijsko odvisnostjo se funkcija  $F(T)$  pri temperaturi  $T \in [T_{i-1}, T_i]$  izraža z enačbo:

$$F(T) = F^{i-1} + \frac{F^i - F^{i-1}}{T_i - T_{i-1}} (T - T_{i-1}), \quad 1 \leq i \leq n, \quad (8)$$

pri čemer sta koeficienta  $F^{i-1}$  in  $F^i$  funkcijski vrednosti funkcije  $F(T)$  na mejah  $i$ -tega podintervala.

Ob upoštevanju enačb (7) in (8) je temperaturno odvisni modul elastičnosti  $E(T)$  popisan s funkcijskimi koeficienti  $E^0, E^1, \dots, E^k$ , Poissonov količnik  $\nu(T)$  s koeficienti  $\nu^0, \nu^1, \dots, \nu^m$ , meja plastičnosti  $\sigma_v(T)$  in krivulje tečenja  $\sigma(\epsilon, T)$  s koeficienti  $\sigma^0, \sigma^1, \dots, \sigma^r$  ter temperaturna razteznost  $\alpha(T)$  s koeficienti  $\alpha^0, \alpha^1, \dots, \alpha^s$ . Snovne konstante  $E^0, \dots, E^k, \nu^0, \dots, \nu^m, \sigma^0, \dots, \sigma^r$  in  $\alpha^0, \dots, \alpha^s$  združimo v vektor  $p^T = [E^0, \dots, \alpha^s]$ , ki pri reševanju problema identifikacije tvorijo vektor neznanek. Simbol  $T$  označuje pri tem transponiranost vektorja  $p$ . Število funkcijskih koeficientov, ki popisujejo posamezno odvisnost ( $k, m, r, s$ ), je lahko različno.

## 2.3 Inverzna metoda identifikacije

Osnova metode identifikacije je reševanje t.i. inverznega problema<sup>2,3</sup>, kjer gre za določevanje koeficientov operatorja, ki opredeljuje fenomenološke lastnosti obravnavanega sistema. V našem primeru je to enačba (3), iskane koeficiente pa predstavlja vektor  $p$ . Ker je reševanje inverznega problema enako načinu reševanja ekstremalnih problemov<sup>1</sup>, bomo v procesu računske identifikacije iskali optimalno vrednost vektorja neznanek  $p$  z ozirom na minimizacijo odstopanja med računskim in eksperimentalnim odzivom obravnavanega sistema.

Podrobnejši opis metode presega okvire tega prispevka, podan je v<sup>2,3</sup>. Problem identifikacije lahko opišemo z naslednjim algoritmom:

- 1 - izvedba laboratorijskega eksperimenta ob poznanih robnih pogojih ter merjenje odziva realnega sistema
- 2 - izbira približka neznanosti odvisnosti snovnih lastnosti za začetni korak računskega iteracijskega postopka
- 3 - računalniška simulacija eksperimenta s privzetimi odvisnostmi snovnih lastnosti
- 4 - primerjava odziva numeričnega modela z odzivom realnega sistema
- 5 - v primeru, da je ujemanje primerjanih odzivov zadovoljivo, se iteracijski postopek in s tem tudi snovna identifikacija zaključita
- 6 - v primeru, da ujemanje primerjanih odzivov ni zadovoljivo, sledi popravek odvisnosti snovnih lastnosti ter določitev novega približka, ki bo upoštevan v naslednjem iteracijskem izračunu
- 7 - ponovitev algoritma od točke 3 dalje.

Prikazani algoritem je v bistvu optimizacijski<sup>1</sup>, saj gre za minimizacijo odstopanj primerjanih odzivov. Sam problem minimizacije pa lahko opremo na postopke za iskanje ekstreme funkcije več spremenljivk. Merilo za ujemanje odziva numeričnega modela in odziva realnega sistema (točka 4 opisanega algoritma) predstavlja t.i. ciljna funkcija:

$$S(p) = [Y-U(p)]^T W[Y-U(p)] + q[Hp]^T Hp, \quad (9)$$

kjer je  $Y$  vektor na opazovanem sistemu izmerjenih veličin (točka 1) in  $U(p)$  vektor z numeričnim modelom izračunanih veličin. Slednjega, ki je implicitna funkcija parametrov sistema  $p$ , izračunamo na osnovi analize direktnega problema (točka 3). Napake meritev vključuje na statistični način utežna matrika  $W$ , medtem ko je vloga regularizacijskega člana z utežnim koeficientom  $q$  zmanjšati prevelike spremembe vrednosti parametrov sistema, ki so navadno značilne za začetne korake identifikacije. Z regularizacijsko matriko  $H$  izvajamo nad parametri sistema regularizacijo 0., 1. ali 2. reda.

Potrebni pogoj za ekstrem ciljne funkcije  $S(p)$ , s katerim izrazimo zahtevo po ničnosti prvih odvodov ciljne funkcije  $S(p)$  po parametrih  $p$ , zapišemo z enačbo:

$$\nabla_p S(p) = -2X^T(p) W[Y-U(p)] + 2qH^T Hp = 0 \quad (10)$$

Pri tem označuje  $\nabla_p$  parcialni odvod po komponentah vektorja  $p$  in  $X(p)$  občutljivostno matriko:

$$X^T(p) = \nabla_p U^T(p) \quad (11)$$

Skladno z Gauss-Newtonovo metodo minimizacije ciljne funkcije (9) izvedemo nadalje linearno aproksimacijo vektorja  $U(p)$  v  $(v+1)$ -vi iteraciji:

$$U(p^{v+1}) = U^{v+1} = U^v + X(p^v) [p^{v+1} - p^v] \quad (12)$$

pri čemer pomeni  $v$  števec iteracij. Upoštevajoč dano aproksimacijo sledi iz enačbe (10) sistem enačb, iz katerega ob poznanim vektorju  $p^v$  ter njemu pripadajočem odzivu  $U(p^v)$  izračunamo naslednji približek  $p^{v+1}$  (točka 6):

$$\begin{aligned} \{X^T(p^v) W X(p^v) + qH^T H\} p^{v+1} = \\ = X^T(p^v) W\{X(p^v) p^v + [Y-U(p^v)]\} \end{aligned} \quad (13)$$

### 3 Numerični zglede

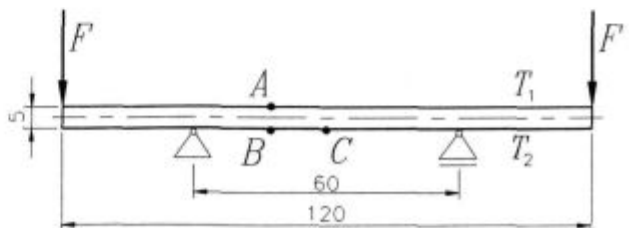
V ponazoritev prikazane metodologije računalniško podprte snovne identifikacije smo izvedli identifikacijo temperaturno odvisnih reoloških lastnosti hipotetičnega materiala, ki ima lastnosti, podobne jeklu. Iskane lastnosti so temperaturno odvisni modul elastičnosti, Poissonov količnik in temperaturni razteznostni koeficient ter krivulje tečenja pri različnih temperaturah. Toplotne lastnosti so v tem prispevku privzete kot poznane in niso predmet identifikacije, njihove temperaturne odvisnosti pa sicer lahko prav tako določimo z inverzno metodo identifikacije<sup>4</sup>.

#### 3.1 Zasnova laboratorijskega eksperimenta

Sklop za izvedbo laboratorijskega eksperimenta, katerega geometrija je prikazana na **sliki 1**, je sestavljen iz prizmatičnega preizkušanca, pravokotnega prečnega prereza, z izmerami  $5 \times 10$  mm, dolžine 120 mm, ki je podvržen mehanskim in temperaturnim obremenitvam. Senzorji za merjenje vzdolžnih in prečnih deformacij (oznaka A in B na **sliki 1**) so nameščeni na delu preizkušanca med obema podporama, senzor za merjenje upogiba pa je nameščen na sredini razpona (oznaka C). Poleg tega merimo še temperaturo zgornje ( $T_1$ ) in spodnje ( $T_2$ ) površine preizkušanca, kar pa na **sliki 1** ni posebej prikazano.

Začetno stanje preizkušanca je izotermno in nenapetostno, njegovo obremenjevanje pa poteka v dveh korakih. V prvem dosežemo z enakomernim segrevanjem na temperaturo  $T_1 = 500^\circ\text{C}$  na celotni zgornji površini nosilca in intenzivnim hlajenjem ( $T_2 = 0^\circ\text{C}$ ) po celotni spodnji površini stacionarno temperaturno polje v preizkušancu. Izmerjeni podatki nastalega deformacijskega polja rabijo za identifikacijo temperaturno odvisnega koeficienta temperaturne razteznosti. V drugem koraku dodamo temperaturni obremenitvi še upogibno (štiritočkovni upogibni preizkus), s katero povzročimo plastifikacijo nekaterih delov preizkušanca.

Ker podrobna analiza in izvedba eksperimenta nista predmet tega prispevka, je prikazani laboratorijski eksperiment ilustrativnega značaja, saj rabi le kot prikaz uporabnosti inverzne metode identifikacije.



Slika 1: Eksperimentalni sklop  
Figure 1: Experimental arrangement

### 3.2 Ekvivalentni numerični eksperiment

Odziv realnega sistema, to so med potekom realnega eksperimenta izmerjene vrednosti  $Y$ , pomeni izhodišče za računalniško podprto identifikacijo. Ker pa gre v tem prispevku izključno za prikaz metodologije računske identifikacije, smo realni eksperiment zamenjali z numeričnim. V ta namen odvisnosti snovnih lastnosti, ki so v realnem eksperimentu neznane in so v bistvu predmet identifikacije, nadomestimo v numeričnem eksperimentu s povsem določenimi odvisnostmi, s tem pa je tudi odziv v numeričnem eksperimentu obravnavanega sistema povsem opredeljen. Dobimo ga namreč z rešitvijo direktnega problema ob upoštevanju predpisanih robnih pogojev. V našem primeru je odziv časovno spremenljivo deformacijsko polje, iz katerega za potrebe računske identifikacije izločimo končno množico vrednosti, diskretiziranih tako krajevno kot tudi časovno. S takšno diskretizacijo zagotovimo analogijo z realnim eksperimentom, v katerem je merjenje temperature, deformacij in pomikov omejeno krajevno na točke s senzori, nameščenimi na preizkušancu, časovno pa na ustrezno časovno zaporedje.

Med tehtne razloge za zamenjavo laboratorijskega eksperimenta z ekvivalentnim numeričnim, vsaj v uvodni fazi razvoja obravnavane metodologije snovne identifikacije, sodi nedvomno možnost neposrednega primerjanja v numeričnem eksperimentu izbrane "točne" temperaturne odvisnosti z računsko identificirano odvisnostjo. Nasprotno pa lahko o stopnji natančnosti identificirane odvisnosti, dobljene na osnovi izmerjenih odzivov v realnem eksperimentu, sodimo le posredno s primerjanjem računskega in realnega odziva.

V skladu z zgornjimi ugotovitvami nadomestimo v našem primeru opisani laboratorijski eksperiment z analizo ekvivalentnega numeričnega eksperimenta. Da bi zagotovili podobnost z realnim odzivom, perturbiramo numerični odziv skladno z napako meritve, ki izvira iz netočnosti senzorjev in merilne zanke. Glede na območje merjenja ter vrsto senzorjev, je določena največja verjetna napaka  $\epsilon_{err}$  in  $u_{err}$ , ki je:

$$\epsilon_{err} = \pm \max [0.0003, 0.015\epsilon] \quad (14)$$

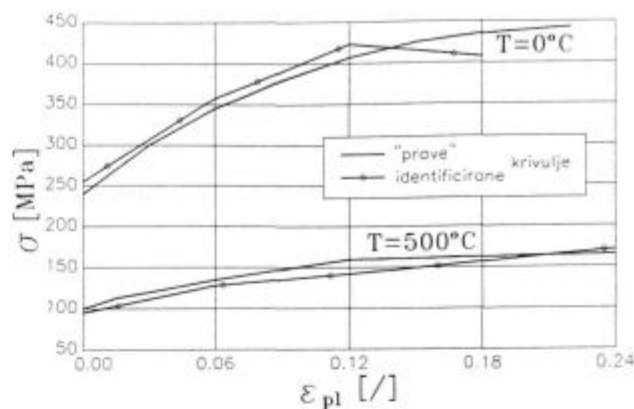
za senzorje, ki merijo deformacije ter

$$u_{err} = \pm \max [0.01 \text{ mm}, 0.0075u] \quad (15)$$

za senzor za merjenje upogiba, pri čemer sta  $\epsilon$  in  $u$  absolutni velikosti izmerjenih deformacij in pomikov.

Začetni približki privzemajo konstantno vrednost snovnih lastnosti na celotnem temperaturnem območju od  $0^\circ\text{C}$  do  $500^\circ\text{C}$ , in sicer za modul elastičnosti 220 000 MPa, Poissonov količnik 0,36, temperaturni razteznostni koeficient  $16,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  ter mejo plastičnosti 300 MPa.

Računalniška simulacija numeričnega eksperimenta kakor tudi vse analize, potrebne v opisani inverzni metodologiji identifikacije, so izvedene z metodo končnih elementov. Rezultati identifikacije so prikazani v **tabeli 1** in na **sliki 2**. V **tabeli 1** so primerjane velikosti "točnih" in identificiranih funkcijskih koeficientov tempera-



Slika 2: "Prave" in identificirane krivulje tečenja jekla  
Figure 2: "True" and identified yield curves of the steel

turno odvisnih krivulj  $E = E(T)$ ,  $\nu = \nu(T)$  in  $\alpha = \alpha(T)$ . Na **sliki 2** pa so prikazane krivulje  $\sigma$ - $\epsilon$  pri različnih temperaturah. Točne krivulje niso posebej označene na sliki, z votlimi simboli pa so označene krivulje, ki so rezultat identifikacije. V večjem delu diagramov je ujemanje pravih in ocenjenih vrednosti zadovoljivo.

Tabela 1: Primerjava "pravih" in identificiranih funkcijskih koeficientov za jeklo

Table 1: "True" versus identified function coefficients comparison of the steel

T ( $^\circ\text{C}$ )	E (105 MPa)		$\nu$ (/)		$\alpha$ ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	
	pravi	identif.	pravi	identif.	pravi	identif.
0,0	2,10	2,15	0,300	0,297	11,00	11,34
200,0	1,97	1,94	0,310	0,309	13,00	13,09
400,0	1,83	1,80	0,320	0,326	14,30	14,20
500,0	1,73	1,71	0,330	0,332	14,80	14,73

## 4 Sklepne ugotovitve

Iz prikazanega numeričnega primera je razvidna robustnost metode identifikacije. Število iteracij, potrebnih za razrešitev identifikacijskega problema, je odvisno od števila funkcijskih koeficientov (vektor  $p$ ) ter od dobre ali slabe pogojenosti problema. V tem smislu je mehaniški problem slabše pogojen od termičnega<sup>4</sup>, zato so s ciljem razrešitve identifikacijskega problema vpeljani dodatni postopki, kot npr. obremenjevanje po korakih in manjšanje števila funkcijskih koeficientov.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> J. S. Arora: *Introduction to Optimum Design*, McGraw-Hill Book Company, 1989
- <sup>2</sup> J. V. Beck, K. J. Arnold: *Parameter Estimation in Engineering, and Science*, John Wiley & Sons, 1977
- <sup>3</sup> J. V. Beck, B. Blackwell, C. R. Clair: *Inverse Heat Conduction - Ill-posed Problems*, John Wiley & Sons, 1985
- <sup>4</sup> B. Štok, P. Koc: Računalniško podprta identifikacija temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, 1996, 1

# Kinetika notranje oksidacije v hitro strjenih zlitinah Cu-Zr

## The Kinetic of Internal Oxidation in Rapidly Solidified Cu-Zr Alloys

I. Anžel<sup>1</sup>, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru

L. Kosec, Oddelek za materiale in metalurgijo, NTF, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Kombinacija hitrega strjevanja in notranje oksidacije je obetaven postopek za izdelavo disperzijsko utrjenih bakrovih zlitin z drobno disperzijo visokotemperaturno stabilnih oksidnih delcev legirnih elementov, katerih topnost v bakru je zanemarljivo majhna. Ker zmanjšamo z uporabo hitrega strjevanja mikrosegregiranost in dosežemo drobno disperzijo delcev intermetalne faze, lahko obravnavamo notranjo oksidacijo hitro strjenih trakov kot notranjo oksidacijo dvofaznih zlitin. Potek in kinetika procesa sta v takšnih razmerah specifična in odvisna tudi od procesov, ki potekajo v neoksidiranem delu pred cono notranje oksidacije (razpad prenasičene trdne raztopine, Ostwald-ovo zorenje). V prispevku predstavljamo rezultate raziskav kinetike notranje oksidacije v hitro strjenih trakovih zlitinah Cu-Zr. Postavili smo modele poteka notranje oksidacije pri različnih temperaturah ter primerjali izračunane vrednosti rasti oksidirane cone z eksperimentalno dobljenimi.*

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

*The combination of rapid solidification and internal oxidation presents the promising procedure for producing the oxide-dispersion strengthened copper alloys with a fine dispersion of high temperature stable oxide particles of alloying elements with a low solid solubility in copper. Because of reduced microsegregation and fine dispersion of the second phase particles obtained in the rapid solidification, the internal oxidation of the rapidly solidified ribbons can be treated as internal oxidation of a two phase alloy. The mechanism and kinetic of the oxidation are in such conditions specific and depend also on the processes in the microstructure before the oxidation (precipitation from the supersaturated solution, Ostwald ripening). In this paper the results of studying of the internal oxidation kinetic in rapidly solidified Cu-Zr alloys are presented. The models of the internal oxidation mechanism at different temperatures of oxidation were proposed and the depth of the internal oxidation front as a function of time were measured and compared with the theoretical values.*

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

### 1 Uvod

Pri razvoju disperzijsko utrjenih bakrovih zlitin so lastne raziskave<sup>1</sup> pokazale, da lahko s kombinacijo hitrega strjevanja in notranje oksidacije dosežemo drobno disperzijo oksidov netopnega legirnega elementa in tako ustvarimo visokotemperaturno stabilnejši disperzijsko utrjen zlitinski sistem.

Uporabnost kombinacije teh dveh procesov pri izdelavi disperzijsko utrjene zlitine je močno odvisna od dosežene hitro strjene mikrostrukture. Pri tem vpliva na uspešnost procesa notranje oksidacije predvsem stopnja znižanja mikrosegregiranosti. Pomembno je tudi spreminjanje mikrostrukture v neoksidiranem delu pred cono notranje oksidacije - CNO (Ostwaldovo zorenje delcev intermetalne faze), ki lahko povzroči nastanek prevelikih oksidnih delcev in njihovo neenakomerno porazdelitev v mikrostrukturi. Na doseženo mikrostrukturo po notranji oksidaciji pa vpliva tudi izbira legirnih elementov in razmere pri katerih poteka proces notranje oksidacije.

Pri študiju disperzijskega utrjanja v nekaterih obetavnih bakrovih zlitinah (Cu-X, X=Zr, Ca, Er, Yb) smo zato raziskovali vpliv dosežene hitro strjene mikrostrukture na mehanizem in kinetiko notranje oksidacije pri

različnih temperaturah. V prispevku predstavljamo rezultate raziskav kinetike notranje oksidacije v hitro strjenih trakovih zlitinah Cu-Zr.

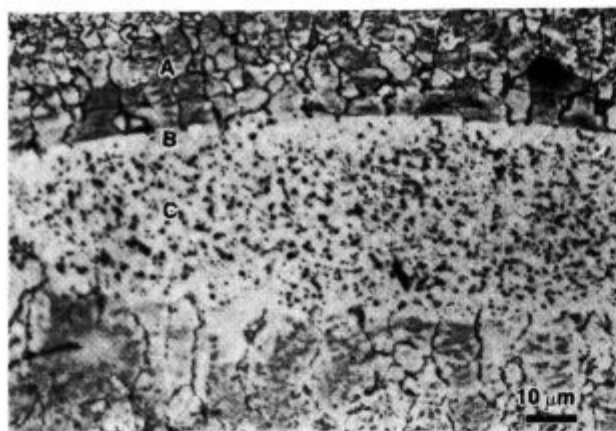
### 2 Eksperimentalno delo

V raziskavah smo uporabili zlitine Cu-0,35 at.% Zr (Zl.1), Cu-0,7 at.% Zr (Zl.2) in Cu-1,4 at.% Zr (Zl.3). Hitro strjene trakove smo iz pripravljenih zlitin izdelali na laboratorijski napravi Melt Spinner M-10<sup>2</sup>. Poskuse notranje oksidacije smo opravili v cevni peči, ki je imela približno 5 cm dolgo cono z dokaj homogeno temperaturo. V tej coni je temperatura nihala maksimalno  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ . Temperaturo v ogrevnem prostoru peči smo uravnavali s termoelementi Ni-NiCr. Po končanem žarenju na temperaturi notranje oksidacije smo kremenovo ampulo z vzorci trakov gasili v vodi in tako preprečili nadaljevanje procesa med ohlajanjem. Pri zlitini Cu-Zr smo poskuse notranje oksidacije izvedli pri temperaturah 873 K, 973 K, 1073 K in 1173 K. Natančnejši opis izvedbe poskusov notranje oksidacije je podan v literaturi<sup>1</sup>.

Za mikrostrukturne preiskave notranje oksidiranih trakov smo uporabili metode svetlobne mikroskopije (SM), vrstične (REM) in presevalne (TEM) elektronske mikroskopije ter elektronsko mikroanalizo. Kvantitativno analizo mikrostrukturnih sestavin (velikost CNO)

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





Slika 1: Delno notranje oksidiran trak na 1173 K (Cu-0,7 at.% Zr, prečni prerez, OM); A-cona notranje oksidacije, B-enofazna difuzijska cona, C-neoksidiran del mikrostrukture

Figure 1: Partially internal oxidized ribbon at 1173 K (Cu-0,7 at.% Zr, transverse cross-section, OM); A-internal oxidation zone, B-monophase diffusion zone, C-unoxidized zone

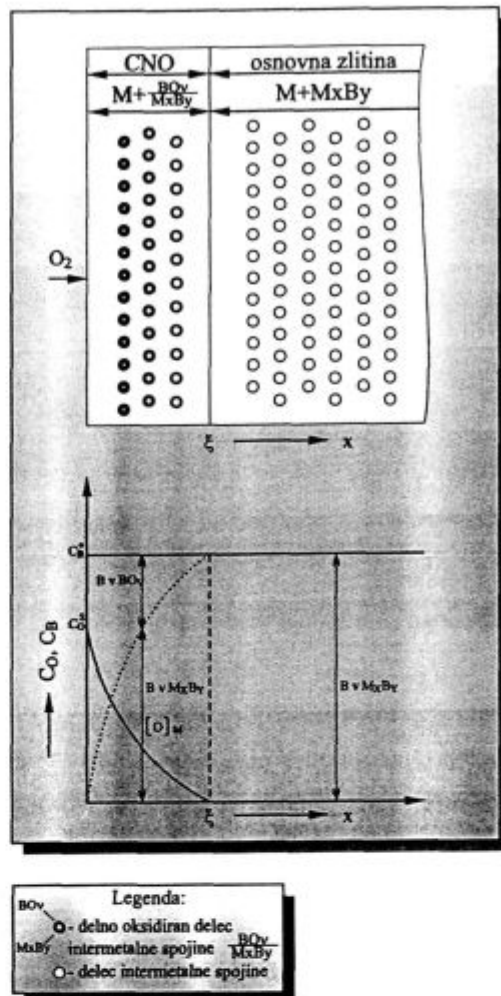
pa smo opravili s programskimi paketi *Digiscan FDC* (na REM) in *Quantimet 5000* (na SM).

### 3 Rezultati

Kinetiko procesa notranje oksidacije smo ugotovili z meritvijo hitrosti pomikanja CNO v notranjost kovine. Z jedkanjem notranje oksidiranih vzorcev v raztopini  $\text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}_2$  je postalo čelo CNO lepo vidno, pred njim pa se je pri vseh vzorcih odkrilo mikrostrukturno področje z drobno dispergiranimi delci intermetalne faze (slika 1).

Pri nižjih temperaturah (873 K, 973 K) je potekala notranja oksidacija pri vseh hitro strjenih zlitinah z direktno oksidacijo drobno dispergiranih delcev intermetalne faze. Na čelu CNO so se oksidirali delci le v površinski plasti, nadaljnja oksidacija teh delcev pa je potekala v CNO. Pri tem se je v CNO porabljal kisik iz trdne raztopine, kar je znižalo njegov koncentracijski gradient in zmanjšalo dotok atomov kisika na čelo CNO (model na sliki 2). Prenasičenost legirnega elementa v hitro strjenih zlitinah ni imela večjega vpliva na potek notranje oksidacije, saj je razpadla prenasočena trdna raztopina že v začetni fazi procesa. Njen vpliv se je pokazal predvsem pri notranji oksidaciji na 873 K v povečani hitrosti rasti CNO na spodnji strani trakov (slika 4).

Pri visokih temperaturah 1073 K in 1173 K je pri notranji oksidaciji hitro strjenih trakov z dovolj drobno dispergiranimi delci intermetalne faze prišlo do raztapljanja teh delcev pred čelom CNO (model na sliki 3). Ta pojav je omogočil, da se je oksid legirnega elementa, ki ima zanemarljivo topnost, izločal na čelu CNO iz trdne raztopine. Zaradi raztapljanja se je v neki oddaljenosti od zunanje površine pojavil pred CNO ozek pas brez delcev, skozi katerega je potekala difuzija legirnega elementa na čelo CNO (enofazna difuzijska cona - EDC na sliki 1).



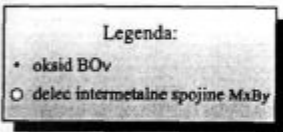
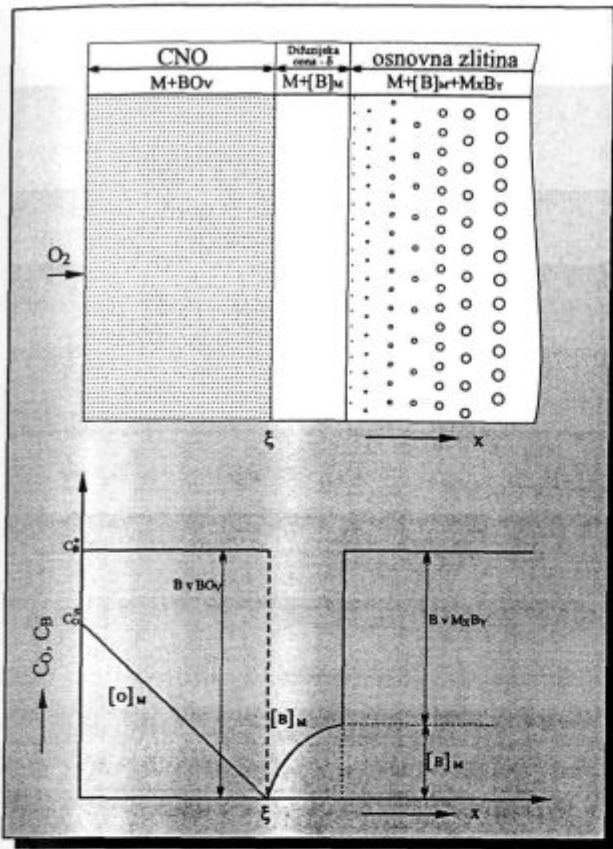
Slika 2: Shematični prikaz notranje oksidacije v dvofazni zlitini za primer direktne oksidacije delcev sekundarne faze

Figure 2: Schematic presentation of internal oxidation in a two-phase alloy for the case of direct oxidation of second phase particles

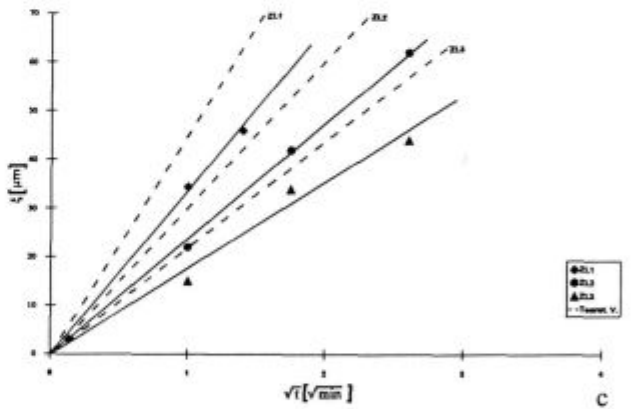
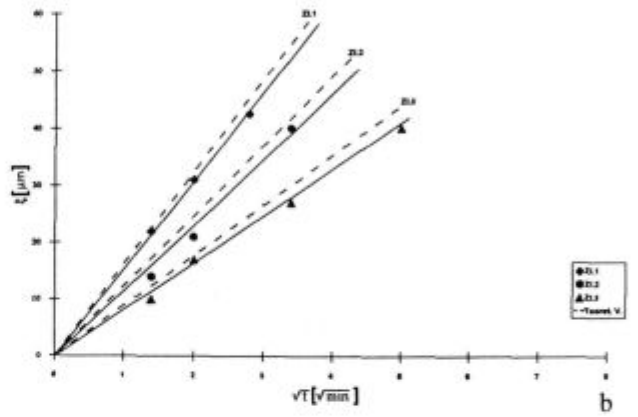
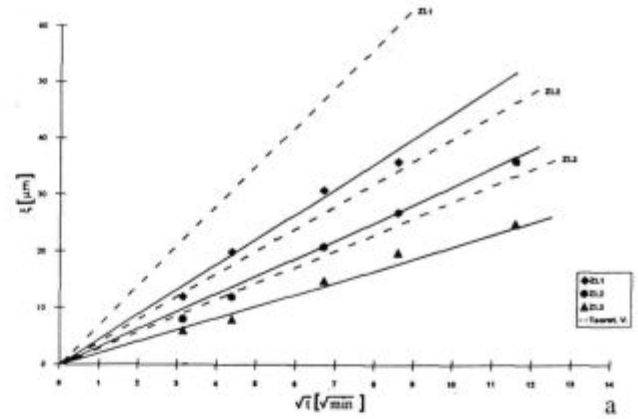
Pri vzorcih, oksidiranih pri temperaturah 873 K, 973 K, 1073 K in 1173 K, smo pri študiju kinetike notranje oksidacije spremljali pomikanje tako imenovanega notranjega čela oksidacije. Pri 873 K in 973 K je na tem čelu potekala oksidacija cirkonija iz trdne raztopine in pričetek oksidacije delcev intermetalne faze. Pri 1073 K in 1173 K pa se je, ob popolnem raztapljanju delcev intermetalne faze pred CNO, na tem čelu oksidirala skoraj vsa količina legirnega elementa iz trdne raztopine. V diagramih na slikah 4 in 5 je grafično prikazana dejanska globina CNO v odvisnosti od časa notranje oksidacije za zlitine 1, 2 in 3 pri izbranih temperaturah oksidacije.

### 4 Diskusija

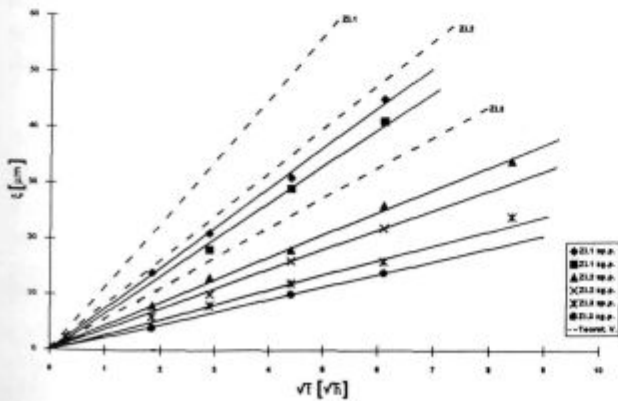
Rast CNO je v splošnem odvisna od temperature, koncentracije legirne komponente in delnega tlaka kisika. V hitro strjenih trakovih pa je na hitrost notranje oksidacije vplivala tudi izhodna mikrostruktura. Zaradi različne mikrostrukture v prečnem prerezu hitro strjenih



**Slika 3:** Shematični prikaz notranje oksidacije v dvofazni zlitini za primer raztapljanja delcev sekundarne faze pred CNO  
**Figure 3:** Schematic presentation of internal oxidation in a two-phase alloy for the case of dissolution of second phase particles ahead of the IOF



**Slika 5:** Globina notranje oksidacije v odvisnosti od časa oksidacije v hitro strjenih zlitinah Cu-Zr na 973 K (a), 1073 K (b) in 1173 K (c)  
**Figure 5:** Depth of internal oxidation as a function of oxidation time for various rapidly solidified Cu-Zr alloys at 973 K (a), 1073 K (b) in 1173 K (c)



**Slika 4:** Globina notranje oksidacije v odvisnosti od časa oksidacije v hitro strjenih zlitinah Cu-Zr na 873 K s spodnje in zgornje strani trakov  
**Figure 4:** Depth of internal oxidation as a function of oxidation time for various rapidly solidified Cu-Zr alloys at 873 K from the upper and lower side of the ribbons

trakov (prenasičena trdna raztopina na spodnji strani trakov in celično dendritna mikrostruktura na zgornji strani) smo lahko ta vpliv spremljali z meritvijo rasti CNO v odvisnosti od časa.

Največje razlike so se pojavile na 873 K kot posledica različnega mehanizma notranje oksidacije v začetni fazi procesa (oksidacija legirnega elementa iz prenasočene trdne raztopine na spodnji strani trakov in direktna oksidacija delcev intermetalne faze na zgornji strani). Pri notranji oksidaciji na 973 K so bile te razlike pri majhnih globinah CNO, kasneje pa so postale zane-

marljivo majhne. Pri 1073 K in 1173 K pa zaradi raztapljanja delcev intermetalne faze pred čelom CNO razlika v mikrostrukturi ni tako močno vplivala na hitrost procesa.

Kot je iz diagramov na slikah 4 in 5 razvidno, je bila rast CNO v vseh primerih parabolična funkcija časa ( $\xi \sim t^{1/2}$ ). Takšna odvisnost kinetike notranje oksidacije je v primerih popolnega raztapljanja delcev intermetalne faze (1073 K, 1173 K) pričakovana, v primerih direktne oksidacije delcev intermetalne faze (873 K, 973 K) pa nekoliko presenetljiva.

Primer notranje oksidacije dvofazne zlitine z direktno oksidacijo delcev sekundarne faze je obravnaval že Meijering<sup>3</sup>. Ugotovil je, da se delci sekundarne faze oksidirajo po paraboličnem zakonu (prirastek oksidne plasti " $l$ " je sorazmeren z  $t^{1/2}$ ) in da je rast CNO sorazmerna z  $t^{1/4}$ . Kot kažejo rezultati naših meritev kinetike notranje oksidacije v hitro strjenih trakovih zlitin Cu-Zr v primeru direktne oksidacije delcev intermetalne faze (pri temperaturah 873 K in 973 K), temu ni tako, ampak je rast CNO sorazmerna z  $t^{1/2}$ . Ker so mikrostrukturne raziskave delno notranje oksidiranih trakov pokazale, da so delci intermetalne faze v CNO popolno oksidirani že v majhni oddaljenosti od čela CNO (po prehodu čela CNO je čas do popolne oksidiranosti delcev intermetalne faze kratak), sklepamo, da je drugačna kinetika posledica majhne velikosti delcev intermetalne faze v izhodni mikrostrukturi hitro strjenih trakov. Če namreč velja, da lahko za majhne delce intermetalne faze privzamemo linearni zakon oksidacije in to upoštevamo v Meijeringovem modelu izpeljave kinetike, postane rast CNO sorazmerna z " $t^{1/2}$ ", kar je v skladu z eksperimentalno ugotovljeno kinetiko notranje oksidacije v hitro strjenih trakovih zlitin Cu-Zr.

Pri visokih temperaturah (1073 K in 1173 K), kjer je pred čelom CNO potekalo raztapljanje delcev intermetalne faze in se je ves legirni element oksidiral iz trdne raztopine, je sam proces oksidacije enak kot v primeru notranje oksidacije enofazne trdne raztopine. Če je tudi v tem primeru difuzija kisika najpočasnejši delni proces, ki kontrolira celoten proces notranje oksidacije dvofazne zlitine, lahko kinetiko procesa opišemo z Wagnerjevim modelom za notranjo oksidacijo enofazne trdne raztopine<sup>4</sup>. Za tako poenostavljen primer notranje oksidacije je rast CNO ( $\xi$ ) v odvisnosti od časa ( $t$ ) podana z naslednjim izrazom:

$$\xi = \left[ \frac{2C_0^S D_0}{v \cdot C_B^0} t \right]^{1/2},$$

kjer je  $C_0^S$  maksimalna topnost kisika v zlitini,  $C_B^0$  delež legirne komponente v zlitini,  $D_0$  koeficient volumske difuzije kisika in  $v$  število kisikovih atomov na atom legirne komponente v oksidu.

V diagramih  $\xi-t^{1/2}$  so za obravnavane zlitine in temperature notranje oksidacije podane po tem modelu izračunane teoretične vrednosti kinetike notranje oksidacije. V vseh primerih je bila eksperimentalno določena kinetika nižja od izračunane po Wagnerjevem modelu. To je verjetno posledica znižanega dejanskega koncentracijskega gradienta kisika v CNO zaradi nepopolnega raztapljanja delcev intermetalne faze pred čelom CNO in njihove oksidacije v CNO. Pri visokih temperaturah (1073 K, 1173 K), kjer je bilo doseženo skoraj popolno raztapljanje delcev, so razlike majhne (slika 2). Z znižanjem temperature (873 K, 973 K) pa se je delež raztopljenih delcev intermetalne spojine pred čelom CNO močno zmanjšal, zato se je povečalo odstopanje dejanske hitrosti notranje oksidacije od izračunane. Pri 873 K je tako dejanska globina CNO dosegla samo še 50 - 60% izračunane globine CNO po Wagnerjevem modelu.

## 5 Sklepi

Kinetika rasti CNO je bila pri vseh raziskanih hitro strjenih zlitinah, pri vseh temperaturah parabolična funkcija časa. Izmerjena hitrost rasti CNO je bila manjša od izračunane po Wagnerjevem modelu za notranjo oksidacijo trdnih raztopin. Najmanjša odstopanja so bila pri temperaturah 1073 K in 1173 K, kjer je bilo doseženo skoraj popolno raztapljanje delcev intermetalne faze pred CNO. Izhodna hitro strjena mikrostruktura močno vpliva tako na hitrost rasti CNO, kot tudi na velikost in porazdelitev oksidnih delcev. Pri nižjih temperaturah (873 K, 973 K) je namreč od stopnje dispergiriranosti intermetalne faze v hitro strjeni mikrostrukturi odvisen delež delno oksidiranih delcev intermetalne faze v CNO, pri višjih temperaturah pa je od tega odvisen delež neraztopljenih delcev intermetalne faze na čelu CNO. V obeh primerih se zaradi oksidacije teh delcev v CNO porablja kisik iz trdne raztopine, kar zniža koncentracijski gradient kisika in zmanjša dotok atomov kisika na čelo CNO. S tem pa se zmanjša hitrost rasti CNO. Vsekakor velja, da sta difuzijska sposobnost kisika skozi CNO in zniževanje koncentracijskega gradienta zaradi oksidacije delcev intermetalne faze tista procesa, ki določata kinetiko notranje oksidacije hitro strjenih zlitin Cu-Zr.

## 6 Literatura

1. I. Anžel, L. Kosec, A. Križman: *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, 1996, 3/4, 225-229
2. I. Anžel, A. Križman, L. Kosec: *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 1/2, 57-61
3. J. L. Meijering: *Internal Oxidation in Alloys* v M. Herman (ed.), *Advances in Materials Research*, Vol. 5, John Wiley, New York, 1970
4. C. Wagner: *Zeitschrift für Elektrochemie*, 63, 1959, 7, 772-782

# Vpliv mehkega korena na vedenje zvarnega spoja pri lomu

## Influence of Soft Root on Weld Joint Fracture Behaviour

V. Gliha,<sup>1</sup> I. Rak, N. Gubelj, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Primerjali smo lomno žilavost treh različnih zvarnih spojev, katerih meja plastičnosti je presegala mejo plastičnosti osnovnega materiala. Dva zvara smo v korenskem delu zavarili z mehkejšim dodajnim materialom, da smo lahko opustili predgrevanje. Mehki koren vpliva na znižanje lomne žilavosti spoja. Rezultati merjenja lomne žilavosti so na zvaru, kjer je bil koren izdelan dvovarkovno, višji od štirivarkovnega.

*Ključne besede:* zvarni spoj, koren zvara, dodajni material, lomna žilavost, krhki lom

*A comparison of fracture toughness results on three different yield stress over-matched weld joints was performed. Two welds were made with the soft root to avoid preheating. Soft root lowers fracture toughness of the joint. Results of fracture toughness measurement on weld with two pass soft root are higher than those on four pass one.*

*Key words:* weld joint, weld root, consumable, fracture toughness, brittle fracture

### 1 Uvod

Faktor M zvarnega spoja je razmerje med mejo plastičnosti materiala zvara (MZ) in osnovnega materiala (OM). Pri  $M > 1$  so manjše napake v zvaru zaščitene pred velikimi deformacijami, saj se OM prej plastično deformira<sup>1</sup>. Ker je v splošnem težko zagotoviti visoko žilavost MZ, je tako verjetnost pojava krhkega loma manjša. Pri zvarnih spojih z  $M > 1$ , na jeklih visoke trdnosti, je treba pri varjenju računati tudi s hladno razpokljivostjo MZ, posebno v korenu debelih zvarov. Takšne zveze zato predgrevalimo, še posebno pri izdelavi korena. Stroški predgrevanja so velik del celotnih stroškov izdelave varjenih konstrukcij. Varjenje korena zvara z dodajnim materialom, ki zagotovi lokalno  $M < 1$  v takšnem obsegu, da se nosilnost celotnega zvarnega spoja ne zniža, zmanjša nevarnost nastanka hladnih razpok, zato predgrevanje ni več potrebno. Pričakovati pa je, da bodo mehkejša področja v zvaru bistveno vplivala na vedenje zvarnih spojev pri lomu.

### 2 Material in eksperimentalno delo

Na konstrukcijskem jeklu visoke trdnosti nionocral 70 debeline 40 mm (OM v tabeli 1) smo zavarili tri spoje z  $M > 1$ . Prvi (homogeni zvar) je bil v celoti izdelan z enim samim dodajnim materialom (MZ<sub>1</sub> v tabeli 1), ki je trdnostno enakovreden OM. Druga dva (heterogena zvara) sta bila izdelana z dvema različnima dodajnim materialoma. Koren zvara je bil varjen z dodajnim materialom, ki je mehkejši od OM (MZ<sub>2</sub> v tabeli 1), ostali del zvara pa z istim dodajnim materialom kot homogeni zvar (MZ<sub>1</sub>). Mehki koren je bil varjen dvo- in štirivarkovno. Hitrost ohlajanja med 800° in 500°C ( $\Delta t_{8/5}$ ) je bila -9 s.

Za razliko od homogenega zvara pri izdelavi mehkih korenov zvarov nismo predgrevali. Mehanske lastnosti in kemična sestava OM, MZ<sub>1</sub> in MZ<sub>2</sub> so navedeni v tabeli 1. Parameter  $P_{cm}$ , ki ga izračunamo po formuli:  $P_{cm} = C + Si/30 + (Mn+Cu+Cr)/20 + Ni/60 + Mo/15 + V/10 + 5B$ , je merilo občutljivosti materiala na hladno razpokljivost<sup>2</sup>. Vrednost faktorja M se tu ne tiče dejanskega zvarnega spoja in je le teoretična ocena, kako velik M lahko v zvarnih spojih pričakujemo.

Udarne žilavost in mehanske lastnosti posameznih delov MZ smo ugotovili na preizkušancih, odvzetih iz dejanskih zvarov. Preizkušanci za udarno žilavost preseka 10 x 10 mm so bili prečni na os zvara, okrogli trgalni preizkušanci premera 5 mm pa vzdolžni. Iz skoraj celotne debeline spojev smo izdelali upogibne CTOD preizkušance z razpoko po debelini in z razmerjem razpoke in višine preizkušanca  $a/W = 0,5$ . Vse razpoke na preizkušancih niso bile tako ravne, kot to zahteva standard<sup>3</sup>. Vzrok so zaostale napetosti, ki so posledica varjenja. Vseeno pa smo zlomili tudi te preizkušance. Na osnovi meritev trdote MZ smo po formuli:  $R_{PMZ} = 3,15 HV-168^4$ , izračunali vrednost faktorja M po celotni debelini obravnavanih zvarov.

**Tabela 1:** Mehanske lastnosti in kemična sestava osnovnega materiala (OM) in obeh materialov čistih zvarov (MZ<sub>1</sub>, MZ<sub>2</sub>)

**Table 1:** Mechanical properties and chemical composition of base metal (OM) and two all-weld metals (MZ<sub>1</sub>, MZ<sub>2</sub>)

material	Rp <sub>0,2</sub> MPa	Rm MPa	δ <sub>5</sub> %	E <sub>40°C</sub> J	M				
OM	711	838	20	54	-				
MZ <sub>1</sub>	770	845	16	58	(1,08)				
MZ <sub>2</sub>	403	466	32	153	(0,57)				
%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	P <sub>cm</sub>
OM	.09	.27	.25	.015	.004	1.12	2.63	.25	.228
MZ <sub>1</sub>	.06	.35	1.43	.011	.008	.86	3.01	.56	(.274)
MZ <sub>2</sub>	.05	.25	.61	.011	.008	.06	.07	.03	(.095)

<sup>1</sup> Mag. Vladimir GLIHA  
Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo  
Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija

### 3 Rezultati in razprava

Mehanske lastnosti in kemična sestava MZ homogenega zvara v korenu in temenu ( $MZ_{hom-k}$ ,  $MZ_{hom-t}$ ) ter obeh nehomogenih zvarov v korenu ( $MZ_2 var$ ,  $MZ_4 var$ ) so navedene v **tabeli 2**. Tu so tudi vrednosti  $P_{cm}$  in  $M$  dejanskih zvarov. Udarna žilavost  $MZ_2 var$  ni bila izmerjena, saj debelina dvovarkovnega korena tega ni omogočila.

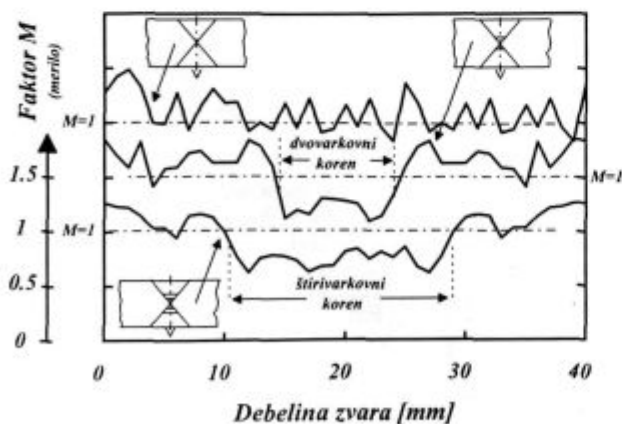
**Tabela 2:** Mehanske lastnosti in kemična sestava delov dejanskih zvarov

**Table 2:** Mechanical properties and chemical composition of regions of actual welds

material	Rp0.2		Rm	$\delta_5$	E <sub>-10°C</sub>		M		
	MPa		MPa	%	J				
$MZ_{hom-t}$	861		951	12	56		1.21		
$MZ_{hom-k}$	807		905	15	61		1.14		
$MZ_2 var$	623		677	16	-		0.88		
$MZ_4 var$	632		674	16	23		0.89		
%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	$P_{cm}$
$MZ_{hom-t}$	.07	.36	1.27	.008	.015	.86	2.21	.47	.257
$MZ_{hom-k}$	.08	.32	.78	.012	.013	.99	2.50	.35	.244
$MZ_2 var$	.08	.26	.32	.012	.007	.38	.82	.16	.148
$MZ_4 var$	.08	.26	.43	.011	.008	.20	1.32	.12	.150

Na **sliki 1** je faktor  $M$  prikazan po debelini zvarov, na **sliki 2** pa vrednosti CTOD teh zvarov, skupaj z nevplivanim OM. Izmerjene so bile pri  $-10^\circ\text{C}$ . Iz slike je razvidno, da je bil karakter zlomov različen. Pri OM krhkega zloma nismo ugotovili. Pri homogenem zvaru se je pri polovici preizkušancev pojavil krhek lom (pop-in), pri drugi polovici pa ne. Pri heterogenem zvaru z dvovarkovnim mehkim korenem je bil le en preizkušavec, pri katerem ni bilo krhkega loma, pri tistem s štirivarkovnim pa nobenega.

Neujemanje med "teoretičnimi" in dejanskimi faktorji  $M$  v **tabelah 1 in 2** je posledica namešanja MZ realnih zvarov, česar pri čistem zvaru ni bilo, ter drugač-



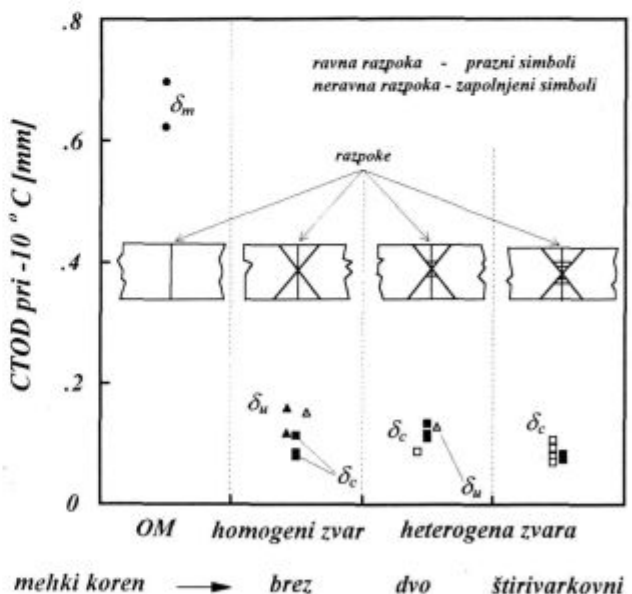
**Slika 1:** Porazdelitev faktorjev  $M$  po debelini zvara za tri zvarne spoje z  $M > 1$  (Vrednosti  $M=1$  so na y-osi za vsak spoj prikazane ločeno)

**Figure 1:** Factor  $M$  distribution over the weld for three over-matched weld joints (value  $M=1$  on the y-axis for each joint is shown separately)

nega vnosa toplote pri varjenju čistega zvara, ki je rabil proizvajalcu dodatnega materiala za analizo lastnosti, in s tem drugačne hitrosti ohlajanja. Namešanje je večje v korenskih varkih, kar je razvidno iz kemične sestave. Razen tega pride tudi do razlik v trdnosti zaradi kaljenja in popuščanja, kar je posledica termičnega delovanja kasnejših varkov. To je vzrok za dodatno lokalno porazdelitev faktorja  $M$  po debelini zvarov (**slika 1**).

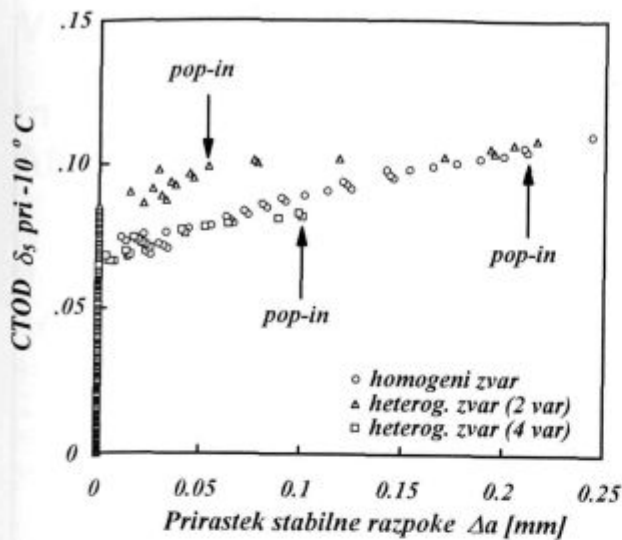
Glede na vrednosti udarne žilavosti (**tabela 2**) ni bilo pričakovati, da se bo pri homogenem zvaru krhki lom pričel v korenu. Vzrok, da se je, je višji faktor  $M$  v temenskem delu zvara, ki je zaščitil razpoko pri preizkusu CTOD bolj kot v korenskem delu. V posameznih delih zvara vrednost faktorja  $M$  ni konstantna, zato je deformacijska situacija v okolici najnižjih vrednosti  $M$  najbolj akutna. Poleg tega pa je tudi razmerje  $2H(W-a)$  v korenu zvara  $X$  najmanjše ( $2H$  je širina zvara v določeni poziciji), kar dodatno zmanjšuje zaščitni vpliv višjetrdnega MZ. V primeru homogenega zvara je tako koren zvara lokalno krhko področje<sup>5</sup>.

Pri heterogenih zvarih je bilo zaradi bistveno nižje udarne žilavosti  $MZ$  in  $M < 1$  v korenu pričakovati začetek krkega loma. Pomembno je, kako takšne razmere v korenu zvara vplivajo na vedenje pri lomu oziroma koliko znižajo lomno žilavost zvarnega spoja kot celote. S primerjavo izmerjenih vrednosti CTOD (**slika 2**) z vrednostmi, izmerjenimi na homogenem zvaru, in karakterjev loma (trije reprezentativni primeri so na **sliki 3**), se da skleniti, da je dvovarkovno varjenje korena primernejše, saj je glede na homogeni zvar žilavost komaj kaj manjša. Pri zvaru s štirivarkovnim mehkim korenem so vrednosti CTOD opazno nižje.



**Slika 2:** Karakter loma in vrednosti CTOD izmerjene na preizkušancih v celotni debelini zvarnega spoja (Homogeni zvar nima, heterogena pa imata mehki koren, in to dvo- oziroma štirivarkovnega)

**Figure 2:** Fracture character and weld joint full thickness CTOD values (homogeneous weld has not, but heterogeneous ones have soft root - two and four pass soft root)



Slika 3: Vedenje zvarnih spojev pri CTOD-preizkusu  
Figure 3: Weld joint fracture behaviour by CTOD testing

#### 4 Sklep

Pri realnih večvarkovnih zvarih faktor  $M$  v zvaru ni konstanten zaradi namešanja in termičnih vplivov kasnejših varkov. Lokalno odstopanje v meji plastičnosti

MZ v korenu zvara z  $M > 1$  na jeklih visoke trdnosti je lahko namerno, saj tako ni potrebno predgrevanje. Mehak in žilav dodajni material pa še ne zagotavlja žilavega korena zvara. To je v največji meri odvisno od varilnega postopka in parametrov varjenja. Vrednosti CTOD obeh heterogenih zvarov z mehkim korenem so bile nižje od homogenega zvara, vendar je dvovarkovni koren ugodnejši od štirivarkovnega. Ker kljub opustitvi predgrevanja pri obeh zvarih z mehkim korenem nismo registrirali hladnih razpok, je bolj priporočljiva tehnologija izdelave zvarov z  $M > 1$  na visokotrdnih jeklih tista z dvovarkovnim mehkim korenem, v katerem je lokalno  $M < 1$ .

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> R. Denys: Strength and Performance Characteristics of Welded Joints, *Mismatching of Welds-ESIS 17*, Edited by K.-H. Schwalbe and M. Koćak), Mechanical Engineering Publication, London, 1994, 59-102
- <sup>2</sup> Y. Ito, K. Bessyo, *Weldability Formula of High Strength Steels*, IIW doc. IX-576-68, 1968
- <sup>3</sup> BS 5762: 1979, Method for Crack Opening Displacement (COD) Testing, The British Standards Institution, 1979
- <sup>4</sup> R. J. Pargerter, *Welding Research Bulletin*, 1978, 11
- <sup>5</sup> R. D'Haeyer, J. Defourny, Literature Data Concerning the Problem of Local Brittle Zones (LBZs), IIW doc. IX-1606-90, Annual Assembly of Int. Inst. of Welding, Montreal, Canada, 1990

## 5 KONFERENCA O MATERIALIH IN TEHNOLOGIJAH

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

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

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

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

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

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

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

# Vpliv antimona na razogljichenje zlitine Fe-Si-Al

## Influence of Antimony on the Decarburization of Fe-Si-Al Alloy

D. Steiner Petrovič<sup>1</sup>, M. Jenko, F. Vodopivec, IMT Ljubljana  
H. J. Grabke, Max-Planck-Institut for Iron Research, Düsseldorf, Germany

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Raziskali smo vpliv segregiranega in adsorbiranega antimona na razogljichenje in oksidacijo hladno valjane pločevine iz zlitine Fe-Si-Al. Temperatura razogljichenja je bila 840°C, spreminjali pa smo razmerje parcialnega tlaka vodne pare in vodika  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  oksidativne atmosfere. Kinetiko procesov smo s termogravimetrijo, debelino in morfologijo nastalih oksidnih plasti pa smo ugotavljali z optično in vrstično elektronsko mikroskopijo.

**Ključne besede:** razogljichenje, oksidacija, oksidne plasti

Investigations on the influence of surface segregated and adsorbed antimony on the decarburization and oxidation of Fe-Si-Al alloy were carried out. Thermogravimetric measurements during decarburization at 840°C and at various ratios of water vapour and hydrogen partial pressure  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  were done. Optical microscopy and SEM were applied to study the oxide layers.

**Key words:** decarburization, oxidation, oxide layers

### 1 Uvod

Razogljichenje pločevin iz jekel, legiranih s silicijem in aluminijem ( $\text{Si} + \text{Al} > 2\%$ ), zavira tanka oksidna plast, ki nastane med procesom razogljichenja, to je žarjenja v plinski mešanici  $\text{H}_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_p$  in  $\text{N}_2$ <sup>(1,2,3)</sup>. Nastala oksidna plast preprečuje difuzijo ogljika na površino. Literaturni podatki kažejo, da je pri 840°C, ki je v praksi ustaljena temperatura razogljichenja, oksidacija površine odvisna od parcialnega tlaka in aktivnosti kisika v atmosferi, morfologija oksidacije pa se z naraščajočim parcialnim tlakom kisika spreminja iz zunanje k notranji oksidaciji<sup>(3)</sup>.

### 2 Eksperimentalno delo

Analize in preiskave smo naredili na vzorcih pločevin iz zlitin Fe-Si-Al dveh kvalitete, z dodatkom antimona in brez njega, katerih kemijska sestava je podana v **tabeli 1**.

**Tabela 1:** Kemijska sestava preiskovanih pločevin (mas.%)

**Table 1:** Chemical compositions of the investigated steel sheets (wt.%)

	% C	% Si	% Al	% Mn	% Cr				
Nr.2	0,26	1,74	1,19	0,23	0,0031	0,0015	0,0015	0,0023	-
Nr.6	0,28	1,94	0,80	0,17	0,0039	0,0018	0,0015	0,0023	0,048

Na del vzorcev iz pločevine št. 2 smo pri sobni temperaturi naprtili tanko plast antimona v napršelni napravi Sputron - Plasma Beam Sputter Apparatus. Hitrost naprševanja je bila 8 nm/min, čas pa 30 sekund. Ocenjena debelina napršene plasti je bila 4 nm.

Termogravimetrično analizo vzorcev dimenzij 20 x 10 x 1,5 (mm<sup>3</sup>) smo izvršili s termotehniko, ki jo sestav-

ljajo: mikrotehnica (Sartorius 4410 MP8), peč za žarjenje vzorcev in sistem za pretok plinov (**slika 1**). Površina vzorcev je bila pred toplotno obdelavo zbrušena, spolirana z diamantno suspenzijo zrnatosti 1 μm ter nato očiščena v acetonu v ultrazvočni kopeli.

Razogljichenje je potekalo pri temperaturi 840°C v atmosferi vlažnega vodika, ki smo ga navlažili v vodnem vlažilcu pri različnih temperaturah, tako da je imel navlaženi plin temperaturo rosišča od 25°C do 70°C (vrednosti  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,03 - 0,3$ ).

Po žarjenju za razogljichenje je bila količina ogljika v vzorcih ugotovljena s sežigom dela vzorcev v toku kisika z IR absorpcijo z napravo LH tip CSA 2003. Iz prežarjenih, razogljichenih vzorcev smo izdelali obruse za metalografsko analizo oksidnih plasti, nastalih na površini.

### 3 Rezultati in diskusija

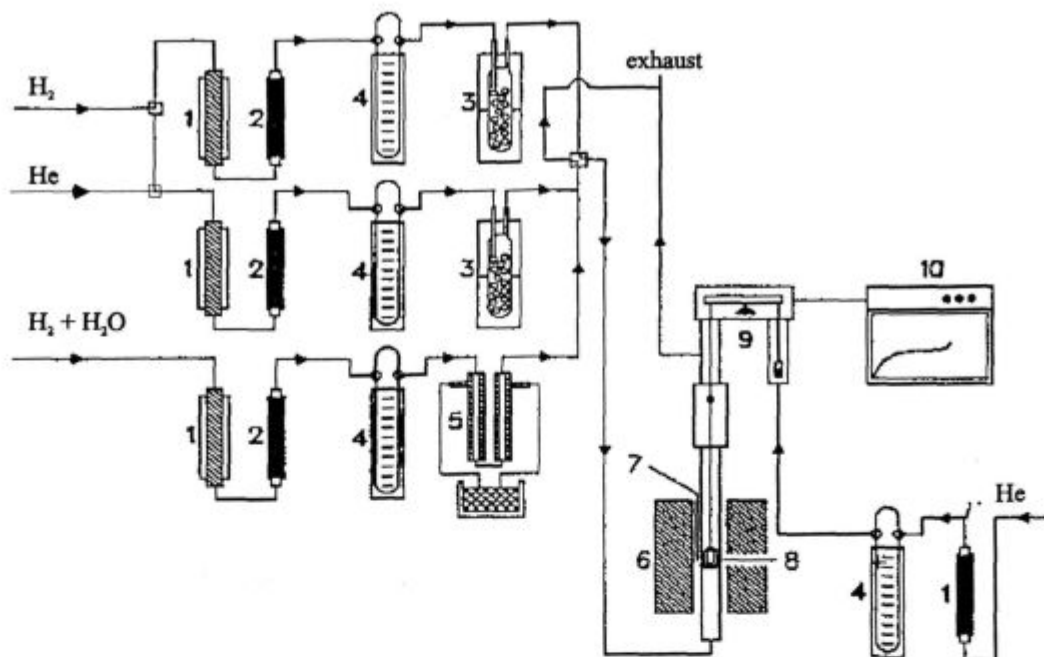
Razogljichenje je povezano z značilnim zmanjševanjem mase vzorca, medtem ko je oksidacija povezana s prirastkom mase.

Termogravimetrične meritve so pokazale, da proces razogljichenja preiskovanih pločevin spremlja oksidacija, ki narašča z naraščajočim časom žarjenja in parcialnim tlakom kisika. Naraščanje mase zaradi oksidacije je bilo večje kot zmanjšanje mase zaradi razogljichenja, zato je na TG krivuljah moč opaziti le prirastek mase. **Slika 2** prikazuje parabolično naraščanje mase preiskovanih vzorcev v odvisnosti od časa žarjenja.

V vzorcih pločevine št. 2, ki ni vsebovala antimona, je potekalo razogljichenje že pri najnižji vrednosti razmerja parcialnih tlakov vodne pare in vodika (0,03) in je kljub oksidirani površini potekalo tudi pri najvišji vrednosti  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,3$ . **Slika 3** prikazuje oksidirano površino pločevine št. 6 z 0,048% Sb po 72-urnem razogljichenju v vlažnem vodiku. Površina je močno ok-

<sup>1</sup> Darja STEINER PETROVIČ, dipl.inž.met.  
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana  
Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija



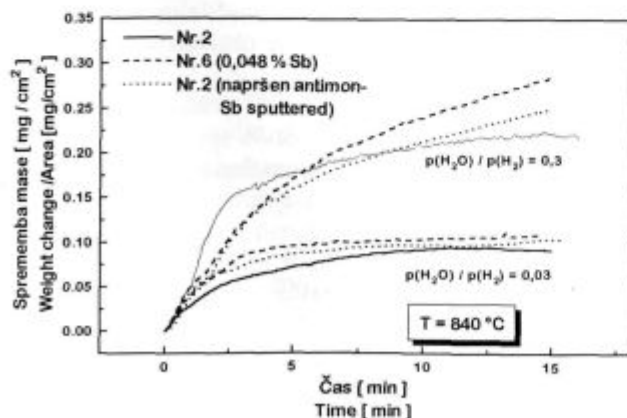


- |                                       |                              |   |
|---------------------------------------|------------------------------|---|
| 1. aktivni bakrov katalizator         | 5. vodna kopel               | 9. mikrotehnica                             |
| 2. dehidracijski stolp s $P_2O_5$     | 6. električna uporabna peč   | 10. računalniško zapisovanje spremembe mase |
| 3. silika gel, hlajen s tekočim $N_2$ | 7. termoelement Pt-10% Rh/Pt |   |
| 4. kapilarni merilnik pretoka         | 8. vzorec                    |   |

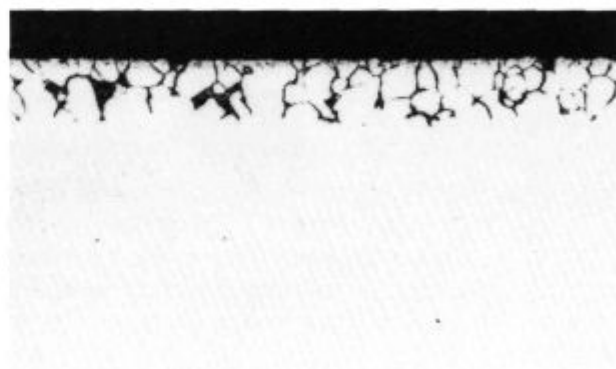
Slika 1: Shematična predstavitev naprave za termogravimetrične meritve  
 Figure 1: Experimental apparatus for thermogravimetric measurements

sidirana, hkrati pa se pojavlja tudi področje notranje oksidacije, ki je izrazito po kristalnih mejah. Pri vrednostih razmerja parcialnih tlakov vodne pare in vodika od 0,03 do 0,3 in temperaturi  $840^\circ\text{C}$  nastajajo oksidne plasti  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  in  $\text{Fe}_x\text{O}^{(1,2)}$ . Oksidna plast na površini vzorcev z 0,048% Sb je bila po razogljčenju vedno debelejša in bolj kompaktna kot pri vzorcih št. 2, ki ni vsebovala antimona. Po žarjenju za razogljčenje pri  $840^\circ\text{C}$  in  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,03 - 0,3$  se je tudi po daljših

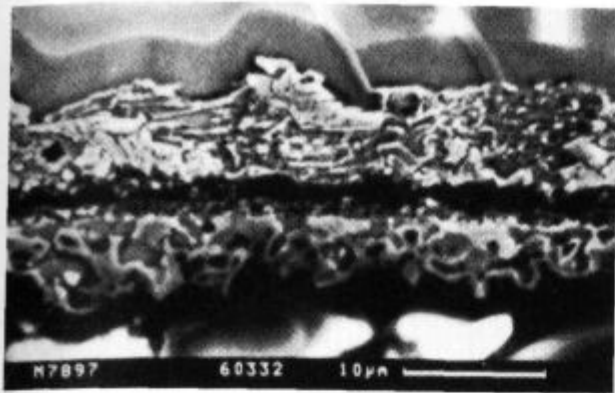
časih žarjenja razogljčil le zunanji rob vzorca. Nastale oksidne plasti na vzorcih, ki so bili žarjeni 4 ure, je moč primerjati na sliki 4. Oksidna plast vzorca št. 2 brez antimona je voluminozna, medtem ko je površina vzorca št. 2, na katerega je bila predhodno napršena plast antimona, po razogljčenju v enakih razmerah kompaktna in koherentna z osnovnim materialom.



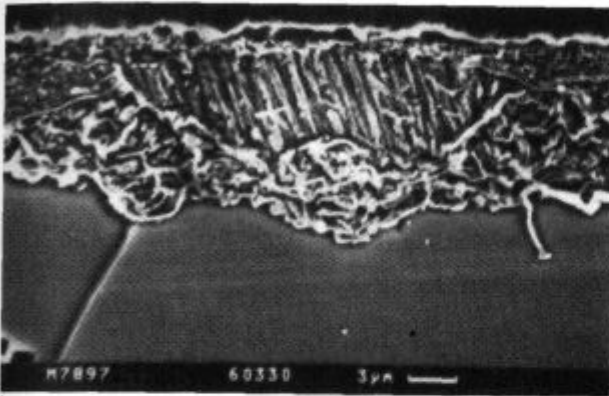
Slika 2: Sprememba mase preiskovanih vzorcev iz zlitine Fe-Si-Al med razogljčenjem pri  $840^\circ\text{C}$  v odvisnosti od časa žarjenja  
 Figure 2: Weight change of Fe-Si-Al alloy samples during decarburization process at  $840^\circ\text{C}$  as a function of time



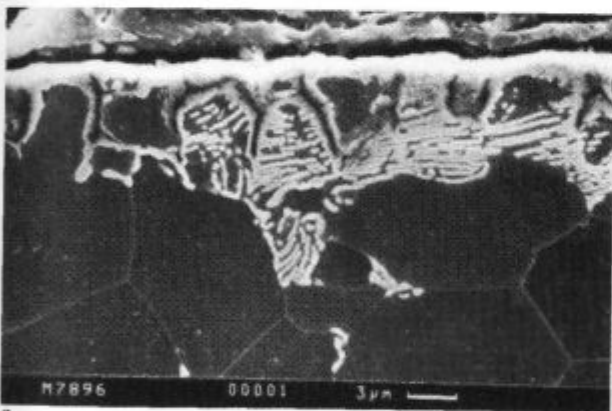
Slika 3: Področje oksidacije in notranje oksidacije pri vzorcih št. 6 z 0,048% Sb.  $T = 840^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,3$ ,  $t = 72$  h (nejedkano, 500 x)  
 Figure 3: Oxidation and internal oxidation zone in the sample Nr. 6 containing 0,048% Sb.  $T = 840^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,3$ ,  $t = 72$  h (non-etched, 500 x)



a



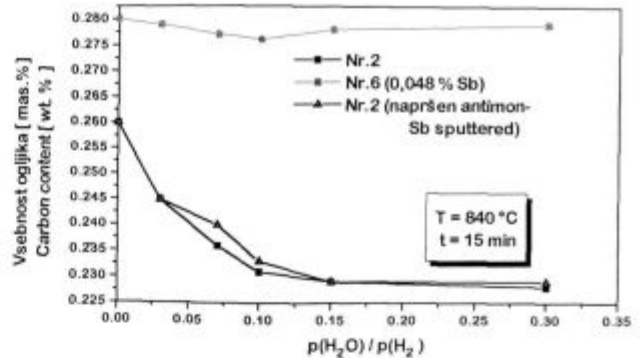
b



c

**Slika 4:** SEM-posnetki oksidne plasti na površini vzorcev po razogljčenju ( $T = 840^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 4\text{ h}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,3$ ): a) vzorec št. 2 brez Sb (Nital, 2500 x) b) vzorec št. 2, napršen z Sb (Nital, 3000 x), c) vzorec št. 6 z 0,048% Sb (Nital, 3000 x)

**Figure 4:** SEM images of surface oxidation of samples after decarburization ( $T = 840^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 4\text{ h}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,3$ ) a) sample Nr. 2 without Sb (etchant Nital, 2500 x) b) sample Nr. 2 with Sb layer (etchant Nital, 3000 x), c) sample Nr. 6 containing 0,048 wt.% Sb (etchant Nital, 3000 x)



**Slika 5:** Vsebnost ogljika v odvisnosti od razmerja  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  v vzorcih po razogljčenju

**Figure 5:** Carbon content in the samples in dependence of  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  ratio after decarburization

Proces razogljčenja je bil v vzorcih, ki so vsebovali 0,048% Sb, močno oviran (slika 5).

Segregacija antimona po mejah kristalnih zrn med razogljčenjem zavira ta proces in s tem rast zrn. Literaturni podatki<sup>(4)</sup> navajajo, da segregacija antimona po kristalnih mejah, ki zavira razogljčenje, ovira tudi rast zrn z orientacijo (222), povprečna velikost rekristaliziranih zrn se manjša, rast kali z Gossovo orientacijo (110)[001] pa postaja manj ovirana in hitrejša.

#### 4 Sklepi

Raziskali smo proces razogljčenja v zlitini Fe-Si-Al pri temperaturi  $840^{\circ}\text{C}$ . Razogljčenje v teh zlitinah spremlja oksidacija površine, ki z naraščajočo vrednostjo kisika v okoljski atmosferi postaja močnejša. Zlitina Fe-Si-Al, ki je vsebovala 0,048% Sb, se je tudi po dolgem času žarjenja razogljčila le ob površini vzorca, oksidna plast na površini je bila kompaktna, po kristalnih mejah pa je bilo moč opaziti tudi področja notranje oksidacije. Tanka plast antimona, ki smo jo napršili na del vzorcev iz zlitine brez antimona, ni bistveno ovirala poteka razogljčenja.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> U. Wiesner, *Neue Hütte*, 31, 1986, 9, 330-333
- <sup>2</sup> Y. N. Chang, *British Corrosion Journal*, 30, 1995, 4, 320-324
- <sup>3</sup> N. Morito, T. Ichida, *Scripta Metallurgica*, 10, 1976, 619-622
- <sup>4</sup> T. Takamiya, M. Komatubara, Y. Hayakawa, T. Kan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 160, 1996, 131-132



# Razvoj postopkov pridobivanja kompozitov na osnovi zlitin Al, diskontinuirano ojačanih s kemijsko aktiviranimi pepeli

## Aluminium-Fly Ash Discontinuously Reinforced Composites: Preparation and Commercial Benefits

V. M. Kevorkijan<sup>1</sup>, Limbuš

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Delo obravnava razvoj novih livarskih postopkov pridobivanja in recikliranja kompozitov na osnovi zlitin Al, diskontinuirno ojačanih s kemijsko aktiviranimi pepeli, nastalimi iz premoga, njihovo mikrostrukturno in mehansko karakterizacijo, livnost in predelovalnost z vročim ekstrudiranjem, izdelavo kompozitov ter študij vpliva različnih parametrov procesa in lastnosti ojačitvene faze na kvaliteto pridobljenih kompozitov. Z raziskavami želimo ustvariti potrebno novo znanje za načrtovanje polidistrijske proizvodnje kompozitov v tovarni Impol.*

*Ključne besede: livarski postopki, pepel kot ojačitvena faza, morfološke značilnosti ojačitvene faze, kemijska aktivacija pepela, kemijska stabilizacija delcev v talini, kemijske spremembe na meji keramika-matrica, mehanske lastnosti, obdelovalnost izdelanih kompozitov z vlivanjem in vročim ekstrudiranjem, modeliranje*

*Foundry processing techniques have been successfully developed to produce aluminium alloy-fly ash composite casting. Fly ash particles were successfully dispersed in the Al alloy matrix by stir casting and uniform microscopic distribution of fly ash particles was observed in a variety of small castings. The addition of precipitator fly ash into aluminium increases the hardness of the casting and improves their application potential. The elastic modulus of aluminium casting increases as the volume percentage of fly ash increases. Fly ash significantly increases the abrasive wear resistance of cast aluminium alloys. This is due to the presence of hard aluminosilicate fly ash particles. Aluminium-fly ash composites represent a low cost, ultra light future foundry product with possible widespread applications in the automotive, small engine, and electromechanical machinery sector.*

*Key words: foundry methods, fly ash as the reinforcing phase, morphological characterisation of reinforcing phase, chemical activation of ash particles, chemical stabilisation of fly ash particles in Al melt, characterisation of the interface fly ash-Al alloy matrix, improvement of mechanical properties, formability of fly ash composites by casting and hot extrusion, modelling*

### 1 Uvod

Proizvajalci ter predelovalci aluminija in sodobnih materialov, zasnovanih na njegovih zlitinah, se že vrsto let trudijo, da bi svoje izdelke plasirali v avtomobilsko industrijo. Diskontinuirno ojačane kompozite na bazi aluminijevih zlitin (DOKAl) so že v preteklosti predložili kot enega izmed najresnejših kandidatov za doseg tega cilja. Lastnosti, ki jih ti materiali imajo, so še posebej uporabne pri zasnovi sodobnih avtomobilskih motorjev in novih konceptov vozil. Konkurenčnost diskontinuirno ojačanih kompozitov se kaže v zelo ugodni združitvi funkcionalnih lastnosti kovin in keramike. Združitev teh dveh materialov v kompozit s kovinsko matrico, v kateri so diskontinuirano porazdeljeni keramični delci določene velikosti in morfologije, privede do novih, praktično uporabnih lastnosti, kot so večja trdota, trdnost, abrazijska obstojnost, večji modul elastičnosti, boljše visokotemperaturna obstojnost proti lezenju, itd., kakor tudi nekaterih termičnih lastnosti. Med njimi je najpomembnejše zmanjšanje (oz. možnost načrtovanja) vrednosti koeficienta toplotnega raztezanja kompozita. Poročajo, da diskontinuirana ojačitev Al matrice omogoča tudi izboljšanje korozijske obstojnosti materiala.

Osnovni motiv za uporabo teh materialov v avtomobilski industriji je dolgoročna želja proizvajalcev po čim lažjem, manj hrupnem in bolj ekonomičnem avtomobilskem motorju. Izboljšanje mehanskih lastnosti pri povišanih temperaturah omogoča precejšnje zmanjšanje mase gibljivih delov motorja (po nekaterih ocenah 12-17%) in s tem zasnovo novega motorja, ki obratuje pri večjem tlaku v valjih motorja in zato z večjim izkoristkom. Zahvaljujoč manjšemu koeficientu toplotnega raztezka diskontinuirano ojačanih kompozitov s kovinsko osnovo je razlika v premeru valja in bata lahko bistveno manjša. To seveda zagotavlja boljši toplotni tok skozi bat in manjšo maso obeh komponent.

V tem trenutku so na trgu diskontinuirno ojačani kompoziti na osnovi zlitin Al-Mg in Al-Si-Mg, ki vsebujejo delce  $Al_2O_3$  in SiC različnih oblik in površinske sestave. Kompozite pridobivamo z livarskimi postopki (umešavanje delcev v matrico, ki je v raztaljenem ali testastem stanju) ali pa z infiltracijo pod tlakom. Druge metode pridobivanja DOKAl so vsaj zaenkrat, zaradi previsoke cene, nezanimive za avtomobilsko industrijo.

Naj omenimo, da obstajajo tudi druga tržno zanimiva področja uporabe teh materialov, kot so: proizvodnja športne opreme (dirkalna in motorna kolesa, palice za baseball, palice za golf, deli športnih letal in navtične opreme, deli smučarske opreme, npr. sponke smučarskih čevljev, itd.), okviri očal, ohišja ročnih ur, ohišja pisal-

<sup>1</sup> Dr. Varujan M. KEVORKIJAN  
Alpha and Omega in Composites  
Lackova 139, 2341 Limbuš, Slovenija

nega pribora, konstrukcijski deli pohištva, različni industrijski hranilniki, mehansko obremenjeni profili itd. Zaradi majhnega koeficienta termičnega raztezka je DOKAl zelo zanimiv material za ohišja in nosilce optičnih in antenskih priprav. Industrija malih gospodinjstkih aparatov, proizvajalci gostinske opreme, izdelovalci dvigal, industrija kovinoplastičnih izdelkov, izdelovalci sefov, trezorjev, bančnih oklepov vozil itd. - pomenijo potencialne odjemalce teh materialov v prihodnosti.

Osnovne omejitve pri nadaljnjem uspešnem uvajanju teh materialov na trg so: visoka cena - v glavnem kot posledica: (1) premalo razvitih in izpopolnjenih postopkov njihove proizvodnje in (2) uporabe drage ojačitvene faze (cena ojačitvene faze je za red velikosti večja od cene matrice), kvaliteta, ki ne ustreza teoretično pričakovanim lastnostim, nerešeni ali premalo rešeni problemi strojne obdelave in oblikovanja končnih izdelkov, zahtevno recikliranje in premalo inženjerskih podatkov, ki bi omogočili uspešno oblikovanje strojnih komponent.

Zato je osnova za uspešno trženje teh materialov v prihodnosti tehnološko in ekonomsko reševanja naslednjih ključnih problemov:

1. Izbira cenejših ojačitvenih faz, ki spontano omakajo talino Al
2. Razvoj cenejših livarskih postopkov pridobivanja DOKAl
3. Možnost oblikovanja končnih izdelkov z ulivanjem.

## 2 Analiza in pregled relevantne literature in rezultatov lastnih raziskav

V dosegljivi literaturi je zelo malo prispevkov, ki se nanašajo na pripravo in karakterizacijo kovinskih kompozitov, diskontinuirno ojačanih z delci pepela<sup>1-4</sup>. V glavnem gre za prispevke ene same raziskovalne skupine z Univerze v Wisconsin-u, ki je do sedaj tudi edina v večjem obsegu raziskovala to problematiko. Pregled patentne dokumentacije je pokazal, da na tem področju zaenkrat ni prijavljenih patentov. Razpolagamo s podatki, da je napisanih le več industrijskih poročil, ki pa so zaprtega tipa. Edino industrijsko poročilo, ki nam ga je uspelo pridobiti, je poročilo ENEL, S.p.A. Poročilo obravnava možnosti nadaljnje uporabe velikih količin pepelov, ki nastajajo v ENEL-ovem industrijskem obratu v Brindisiju.

Veliko več je dostopne literature, ki opisuje livarske postopke priprave kompozitov iz nekaterih drugih cenejših surovin. Tako avtorji<sup>5-11</sup> opisujejo livarske postopke direktnega umešavanja delcev grafita, nekaterih oksidov in karbidov ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{SiC}$ ) v talino Al z uporabo metode vrtinca. Čeprav gre za nekoliko starejšo literaturo, smo pri profesorju P. K. Rohatgiju dobili zagotovila, da so iste ali zelo podobne tehnološke rešitve osnova za uvajanje delcev pepela v talino Al. Podobno metodo so avtorji<sup>12,13</sup> uporabljali tudi za uvajanje delcev sljude, delcev oglja, pridobljenega iz lusk kokosovega oreha<sup>14,15</sup>, delcev ilita ter prahov  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{SiC}$ <sup>16</sup>. Zani-

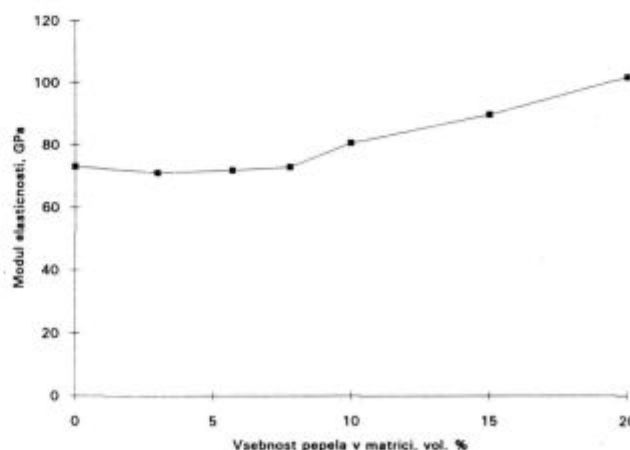
miv je tudi postopek aktiviranja keramičnih delcev s plastjo MgO, pripravljeno z impregnacijo ali prekrivanjem površine keramičnih delcev z MgO iz raztopine<sup>17</sup>. Zelo obsežen pregled raziskanih livarskih postopkov in sistemov za ojačitev kovinske matrice s teoretično razlago procesa uvajanja keramičnih delcev v talino je profesor Rohatgi s sodelovci objavil že pred desetimi leti<sup>18</sup>. Delo je še zmeraj aktualno in ga pogosto navajajo v novejši literaturi, ki se ukvarja z razvojem livarskih postopkov priprave diskontinuirno ojačanih kompozitov.

Dosedanje raziskave na področju Al-kompozitov, diskontinuirno ojačanih z delci pepela, so pokazale, da je mogoče z enostavnimi livarskimi postopki in na ekonomičen način pripraviti kompozitni material, ki vsebuje 10 do 25 vol.% ojačitvene faze. Študij mehanskih lastnosti Al kompozitov, diskontinuirno ojačanih s pepeli, pa je pokazal, da že uvajanje 10 vol.% pepela v matrico Al za pribl. 10% zmanjša gostoto kompozita (na 2,35 g/cm<sup>3</sup>) ob približno 15% povečanju modula elastičnosti, 25% povečanju mikrotredote matrice in najmanj 50% povečanju abrazijske odpornosti materiala (Slika 1 in 2)

Opravljen je bila tudi obsežna študija o možnostih ulivanja taline Al, ki vsebuje 10 vol.% pepela kot ojačitvene faze, in oblikovanja najrazličnejših izdelkov za potrebe avtomobilske industrije z uporabo standardnih postopkov ulivanja. Raziskave so pokazale, da je talina Al s homogeno dispergiranimi delci pepela mogoče uspešno ulivati tudi, ko gre za izdelke zapletenih oblik.

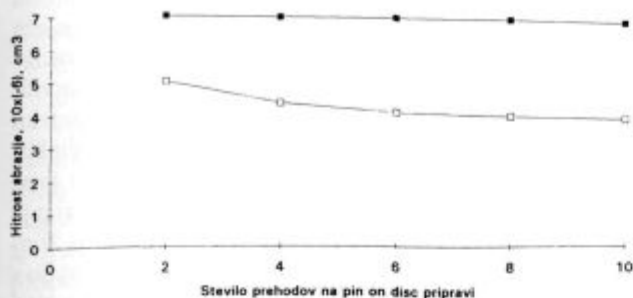
Hkrati so bile razvite kemijske metode ločevanja določenih sestavin pepelov (povečanje deleža  $\text{SiO}_2$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in pridobivanja frakcije delcev z ozko porazdelitvijo velikosti delcev.

Morfološka karakterizacija delcev pepela je odkrila, da gre večinoma za kroglične delce, ki so v določenih primerih tudi votli. Priprava frakcij votlih delcev je še posebej zanimiva za pridobivanje diskontinuirno ojačanih kompozitov, ki se ob izboljšanju mehanskih lastnosti odlikujejo z manjšo gostoto kot matrica, in s



Slika 1: Modul elastičnosti matrice Al ojačane z delci pepela v odvisnosti od deleža ojačitvene faze

Figure 1: The tensile elastic modulus of Al alloy matrix-fly ash composites increases as the fly ash content increases



**Slika 2:** Spreminjanje hitrosti abrazije kompozita Al ojačanega z delci pepela v odvisnosti od števila prehodov na pripravi pin on disc

**Figure 2:** Variation of abrasive wear with number of passes on pin on disc apparatus

sposobnostjo absorpcije vibracij. Izkazalo se je, da je z uporabo votlih delcev pepela mogoče pripraviti kompozite, ki se po svoji gostoti približujejo kompozitom z magnezijevo osnovo.

Naše dosedanje eksperimentalne raziskave livarskih postopkov priprave diskontinuirano ojačanih kompozitov s kovinsko matrico<sup>19-23</sup> so se nanašale le na en sistem (Al-Si-Mg-SiC). Pokazali smo, da je z ustrezno obdelavo površine keramičnih delcev in s spreminjanjem sestave taline mogoče uspešno dispergiranje in ohranjanje delcev v talini, tudi ko gre za drobnejše delce. To je osnova za razvoj zelo učinkovitih livarskih postopkov priprave DOKAl. Ob uvajanju keramičnih delcev v talino je sestava taline in površine keramičnih delcev takšna, da omogoča uspešno uvajanje delcev v talino. Sestava taline se spremeni tako, da sprememba omogoča potek kemijskih reakcij, ki prispevajo k zmanjšanju notranje energije dispergiranih delcev in s tem stabilizirajo delcev v talini. Metodo smo praktično preizkusili v primeru neposrednega uvajanja delcev SiC velikosti pod 10 µm v talino Al in dosegli do 15 vol% ojačitvene faze v matrici. Za aktivacijo površine delcev SiC smo preizkusili več različnih aktivatorjev (plasti ogljika, SiO<sub>2</sub>), med njimi tudi pripravo plasti MgO na površini delcev SiC.

### 3 Sedanje stanje znanja na področju kompozitov, diskontinuirano ojačanih z delci pepelov

Trenutno najboljše raziskovalni program na temo kompozitov Al, diskontinuirano ojačanih z delci pepelov, izvajajo na Univerzi v Wisconsin-u, ZDA. Program podpira nekaj znanih avtomobilskih proizvajalcev (General Motors, Ford), inštitutov (EPRI-Electrical Power Research Institute) in državnih ustanov (Naval Research Office, US Department of Energy). Podobne industrijske raziskave izvajajo pri Briggs & Stratton-u, pri Sundstrand-u, Alcan-u, v Norsk Hydro, Comalw-u, itd. Cilj teh raziskav je razvoj kompozitov Al, diskontinuirano ojačanih z delci pepelov, ki nastajajo ob izgorevanju premogov v industriji. Večina tega pepela nastaja v termoelektrarnah, čeprav so tudi drugi industrijski viri teh materialov ekonomsko zelo zanimivi.

Osnovni motiv za uporabo pepelov kot ojačitvene faze v diskontinuirano ojačanih kompozitih na osnovi Al (DOKAl) je, poleg bistveno nižje cene ojačitvene faze (0,1 USD/kg) v primerjavi s keramičnimi prahovi (SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5-20 USD/kg), in veliko nižje cene ojačitve v primerjavi z matrico (2 USD/kg), določeno izboljšanje mehanskih lastnosti matrice ob istočasnem zmanjšanju gostote materiala. To z drugimi besedami pomeni, da so kompoziti Al, diskontinuirano ojačani z delci pepelov, prvi kompozit, ki je cenejši od same matrice. To so tudi kompozitni materiali z največjim razmerjem med absolutno spremembo (izboljšavo) lastnosti materiala in s tem povezanimi materialnimi stroški.

Pridobivanje teh materialov pomeni, ob večjem deležu dodane vrednosti, racionalnejšo proizvodnjo materialov Al, racionalnejšo porabo energije in zmanjšanje onesnaženosti okolja s sekundarnimi surovinami.

Učinkovito ojačitev matrice s pepeli ali žlindro je mogoče povezati z njihovo kemijsko sestavo (**Tabela 1**), iz katere je razvidno, da pepeli lahko vsebujejo do 70% oksidov, kot so Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> in TiO<sub>2</sub>, ki se tudi sicer v obliki keramičnih prahov uporabljajo kot ojačitvena faza.

**Tabela 1:** Kemijska sestava pepelov

Sestava:	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
mas %	33-36	11-33	3-31	0,6-13	0-4	0-5	0,7-5,6	0-3,1	0,7-5,6

Sedanja stopnja razvoja cenjenih livarskih postopkov priprave DOKAl, ojačanih s pepeli, omogoča pripravo materiala, ki vsebuje do 25 vol.% ojačitvene faze, homogeno dispergirane v Al-Mg in Al-Mg-Si matrici (npr.: 2012 ali A-356). Čeprav so ti rezultati zelo obetajoči, se je ob tem potrebno zavedati, da je polindustrijska tehnologija priprave teh materialov v zelo zgodnji fazi. V literaturi je mogoče zaslediti laboratorijsko pridobljene rezultate ene same raziskovalne skupine v ZDA, ki na tem programu sodeluje z večjim številom industrijskih partnerjev in državnih razvojnih inštitucij. Zaradi tega je učinek diskontinuirne ojačitve matrice Al z delci pepelov ali žlindre potrebno še dodatno utemeljiti in potrditi z novimi preizkusi. Proces bi bilo potrebno optimizirati s tehnološkega in tudi z ekonomskega vidika. Ne nazadnje bi bilo potrebno uporabnost teh kompozitov raziskati v praksi, na ulitih komponentah, in potrditi, da se izboljšane mehanske lastnosti (ki so npr. posledica homogene porazdelitve delcev pepela v matrici) ohranjajo tudi po ulivanju in obdelavi materiala (npr. po vročem ekstrudiranju).

Navadno se za pripravo kompozitov uporablja frakcija delcev velikosti 40 do 110 µm z volumskim deležem v matrici, ki je do 10 vol.%. Uvajanje večjega deleža delcev v matrico, ki bi privedlo do boljše mehanskih lastnosti, je oteženo zaradi vse slabše omočljivosti delcev s talino, ko ta že vsebuje nekaj dispergirane ojačitvene faze. Podaljšanje oz. intenziviranje procesa umešavanja delcev v talino bi privedlo do še večje reaktivnosti ojačitvene faze s talino in spreminjanja njene kemijske

sestave. Povečana reaktivnost delcev s talino je tudi razlog, zakaj je oteženo uvajanje drobnejših in s tem bolj reaktivnih delcev ojačitvene faze v matrico, čeprav bi drobnejši delci tudi pripomogli k izboljšanju mehanskih lastnosti. Naj pri tem omenimo še, da bi večji volumski delež ojačitvene faze povzročal tudi dodatne težave pri ulivanju kompozita, saj vpliva na povečanje viskoznosti taline in povečanje koncentracije napak v ulitkih.

Kot je že zapisano uvodoma, študij mehanskih lastnosti kompozitov Al, diskontinuirno ojačanih s pepeli, ki so ga pred kratkim izvedli na Univerzi v Wisconsin-u v ZDA, je pokazal, da uvajanje 10 vol.% pepela v Al matrico povzroča ~10% zmanjšanje gostote kompozita (na  $2,35 \text{ g/cm}^3$ ) ob približno 15% povečanju modula elastičnosti, 25% povečanju mikrotredne matrice in najmanj 50% povečanje abrazijske odpornosti materiala.

Hkrati je bila opravljena obsežna študija o možnostih ulivanja taline Al, ki vsebuje 10 vol.% pepela kot ojačitvene faze, in oblikovanja najrazličnejših izdelkov za potrebe avtomobilske industrije z vsemi standardnimi postopki ulivanja. Raziskave so pokazale, da je talino mogoče uspešno ulivati celo v modele z zelo zapleteno geometrijo.

Povečanje modula elastičnosti ima za posledico večjo trdnost izdelkov ob zmanjšani masi ulitkov. To hkrati pomeni, da bo pri oblikovanju ulitka, kjer je trdnost osnovno merilo, ki določa njegovo geometrijo, komponenta z enako trdnostjo imela manjši presek. To je osnova za nadaljnjo miniaturizacijo komponent za avtomobilsko industrijo, kar tem materialom zagotavlja veliko konkurenčnost.

Čeprav kemijska afiniteta med delci žlindre in talino Al zagotavlja njihovo boljšo omočljivost v primerjavi z delci SiC in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , je ekonomično uvajanje večjega deleža ojačitvene faze v talino še vedno velik tehnološki problem. Cenejše tehnike uvajanja pomenijo delo na zraku in v zaščitni atmosferi, zato je ojačitveno fazo potrebno dodatno aktivirati. Pogosto zadostuje že njena toplotna obdelava, neposredno pred uvajanjem v talino. Učinkovitejše uvajanje delcev v talino je mogoče doseči tudi z optimiranjem režima mešanja taline, z razvojem posebnih priprav za uvajanje delcev v talino (injekcijska puška), s spreminjanjem geometrije vrtinca in z ultrazvočnimi ter elektromagnetnimi metodami mešanja taline. Kljub intenzivnemu razvoju v zadnjih desetih letih sedanja stopnja razvoja teh metod ne omogoča uspešnega uvajanja večjega deleža drobnejših keramičnih delcev (npr. nad 10 do 15 vol.% delcev pod  $50 \mu\text{m}$ ), z izjemo postopkov, ki obratujejo v vakuumu in za svoje izvajanje zahtevajo posebej izpopolnjene aparature. Zato je nadaljnje preučevanje postopkov mehanske in kemijske aktivacije delcev žlindre in pepelov, ki bi omogočilo njihovo lažje in učinkovitejše uvajanje v talino Al, prvi pogoj za nadaljnjo komercializacijo DOKAI, ojačanih s keramično fazo, pridobljeno iz sekundarnih surovin.

Stabilizacija delcev, dispergiranih v talini, ki bi bila dosežena tako kot pri SiC in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , s spreminjanjem kemijske sestave taline, bi lahko razrešila problem recikliranja teh materialov, vendar bi jo bilo treba še razviti. Način, predložen za sistem Al-SiC, zasnovan na poteku endotermnih kemijskih reakcij v talini, bi lahko učinkovito uporabili tudi v tem sistemu. Seveda bi bilo pred tem potrebno preučiti možnosti za uspešno izvajanje določenih endotermnih reakcij v sistemu Al-talina-žlindra/pepel. Sedanja stabilizacija disperzije, ki jo izvajajo s površinsko aktivnimi dodatki (npr. Mg in Li), zadostuje le za delež ojačitvene faze od 10 do 15 vol.%.

#### 4 Identifikacija in opis raziskovalnega problema

Izbira in priprava cenejših ojačitvenih faz tako, da uspešno omakajo talino z Al talino, je zelo zahteven tehnološki problem.

Osnovni vir cenejših ojačitvenih faz so industrijski pepeli ali žlindre, ki nastajajo ob sežigu premoga. Pogosto imajo te surovine nedefinirano in spremenljivo sestavo in morfologijo, zato jih je kot ojačitveno fazo mogoče uporabiti, če so vsaj delno kemijsko obdelane, združljene in/ali zmlete ter presejane v določene frakcije.

Lahko je to žlindra, ki nastaja pri rednem obratovanju livarne in je njeno odvažanje iz tovarne (oz. skladiščenje) navadno dodatni strošek in ekološki problem. S takšnim problemom se srečujejo v Impolu, v obratu lastne livarne. Letno jim v tem obratu zaostajajo velike količine žlindre, ki jo morajo skladiščiti znotraj tovarniškega kroga.

Običajna kemijska sestava teh materialov je podana v tabeli 1.

Tabela 2: Kemijska sestava Al taline za DOKAI

Al	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Ti	drugi elementi
razlika 6,5-7,5	0,20	0,20	0,25-0,45	0,10	0,20	0,15	

Iz **tabele 1** je razvidno, da lahko industrijski pepeli vsebujejo tudi do 70% komponent, ki se sicer že uporabljajo za diskontinuirano ojačitev ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) matrice Al, vendar v obliki keramičnih prahov definirane sestave in morfologije.

S tem v zvezi se zastavljata dve ključni vprašanji:

1. V kolikšni meri vplivata kemijska sestava in morfologija delcev pepelov na mehanske lastnosti diskontinuirano ojačane matrice Al? Odgovor na to vprašanje bi pokazal, ali je opravičljiva kemijska predelava pepelov, ki ima za cilj povečanje deleža  $\text{SiO}_2$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v ojačitveni fazi, kakor tudi njihova intenzivnejša mehanska obdelava, ki bi omogočila pridobivanje drobnejših ojačitvenih frakcij.
2. V kolikšni meri vpliva delež delcev pepela v matrici na izboljšanje njenih mehanskih lastnosti in ulivnost taline? Odgovor na to vprašanje bi omogočil izbiro optimalne sestave kompozita. Naj omenimo, da je

uvajanje večjega deleža ojačitvene faze (npr. nad 10 vol%), posebej, ko gre za drobnejše delce (npr. velikosti pod 50  $\mu\text{m}$ ), na meji sedanjih tehnoloških zmogljivosti livarskih postopkov.

Vpliv kemijske sestave, morfologije in deleža diskontinuirane ojačitve je zelo kompleksen in premalo raziskan pojav, tudi ko gre za dobro definirane keramične prahove (npr. komercialne prahove SiC ali  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ugotavljanje tega vpliva pri ojačitvi matrice s pepeli s kompleksno kemijsko sestavo in morfologijo je toliko bolj zapleteno in zahteva obsežno eksperimentalno delo. Kljub temu da je nadaljnja uporaba pepelov kot surovine svetovni problem, so tovrstne raziskave šele v začetni fazi.

## 5 Utemeljitev raziskovanja problema

Med delci pepela in talino z Al talino (značilna sestava taline Al je podana v tabeli 2) obstaja izrazita kemijska afiniteta. To je po eni strani ugodno, saj omogoča dobro omočljivost delcev s talino. Po drugi strani vpliva kemijska reaktivnost pepela s talino na spreminjanje sestave matrice (glej tabelo 3), zato vpliv ojačitve matrice zaostaja za ojačitvijo v sistemih Al-SiC in Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Razloge za slabše mehanske lastnosti matrice Al, ojačane s pepeli, v primerjavi s kompoziti, ojačanimi s komercialnimi keramičnimi prahovi (SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), je treba iskati tudi v bistveno slabših mikromehanskih lastnostih delcev pepela. Vendar so dosedanje raziskave mehanizma diskontinuirane ojačitve pokazale, da je izboljšanje večine mehanskih lastnosti kompozitov v prvi vrsti odvisno od deleža ojačitvene faze v matrici in samo v manjši meri od njihovih mikromehanskih lastnosti, morfologije in kemijske sestave. To še posebej velja za kompozite, pridobljene z livarskimi postopki, pri katerih v materialu zaostaja veliko število napak. Pri teh kompozitih velja skoraj kot pravilo, da je izboljšanje mehanskih lastnosti posledica večjega deleža keramične faze v matrici. Seveda so to zelo splošne ugotovitve, katerih veljavnost je potrebno preveriti v preučevanem sistemu.

Da bi dobili odgovore na zastavljeni vprašanji, načrtujemo pripravo kompozitov s pepeli, ki vsebujejo različen delež  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{SiO}_2$  in različno velikost osnovnih delcev. Po drugi strani je naš cilj razvoj učinkovitejših livarskih postopkov za direktno uvajanje pepelov

v talino. Želimo razviti postopke, ki omogočajo rutinsko uvajanje vsaj 20 vol.% ojačitvene faze v talino v zaščitni atmosferi. To bo hkrati izhodišče za študij vpliva različnega deleža ojačitvene faze v matrici na spreminjanje mehanskih lastnosti kompozita in njegovo obdelovalnost (s standardnimi postopki vliivanja, delno tudi z vročim ekstrudiranjem). Raziskali bomo tudi možnost večkratnega recikliranja pridobljenih odlitkov. Sposobnost recikliranja materiala bomo skušali izboljšati s kemijsko stabilizacijo delcev pepela, dispergiranih v talini.

V zaključnem delu raziskav bi želeli pridobljene rezultate predstaviti v obliki modela, ki povezuje stopnjo ojačitve kompozita (izboljšanje ključnih mehanskih lastnosti) z deležem, morfologijo in kemijsko sestavo pepela.

Model bo izhodišče za načrtovanje poludustrijske proizvodnje kompozitov v tovarni Impol.

## 6 Predstavitev raziskovalne hipoteze

Naša raziskovalna hipoteza izhaja iz tega, da eksperimentalne ugotovitve, ki povezujejo izboljšanje mehanskih lastnosti kompozita, pridobljenih z livarskimi postopki, z deležem ojačitvene faze v matrici, veljajo tudi v primeru matrice Al, ojačane z delci pepela. Na ta način je mogoče pripraviti diskontinuirano ojačane kompozita Al s cenejšo ojačitveno fazo, ki po svojih mehanskih lastnostih še vedno sodijo v krog materialov, zanimivih za avtomobilsko industrijo.

Pri ojačitvi matrice z livarskimi postopki uvajanja delcev v talino oblika delcev ne prispeva bistveno k izboljšanju mehanskih lastnosti kompozita. Vendar domnevamo, da kroglični delci vnašajo v matrico manj napetosti, zato se kompoziti s krogličnimi delci ojačitvene faze obnesejo boljše pri cikličnih obremenitvah in veliko boljše absorbirajo vibracije. Nekatere preliminarne raziskave kažejo, da kompoziti, ojačani s pepeli, ki vsebujejo kroglične in votle kroglične delce, izvrstno absorbirajo vibracije. To bi odprlo nove praktične možnosti uporabe teh materialov pod pogojem, da je delce te morfologije mogoče poceni pridobivati iz izhodiščnih surovin. Zato načrtujemo karakterizacijo več vrst domačih industrijskih pepelov.

Na izboljšanje mehanskih lastnosti kompozita verjetno veliko bolj vpliva velikost delcev ojačitvene faze,

Tabela 3: Nekatere fizikalne lastnosti faz, ki nastajajo ob uvajanju žlindre v Al talino

Naziv faze	Sestava	Gostota ( $\text{g/cm}^3$ )	Specifična toplota ( $\text{J/kg K}$ )	Koeficient toplotne prevodnosti ( $\text{W/cm K}$ )
Mulit	$3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$	3,16		<0,059
Kremen	$\text{SiO}_2$	2,65	1,17	0,11
Magnetit, ferit	$\text{Fe}_3\text{O}_4, (\text{Mg,Fe})_3\text{O}_4$	4,9-5,2	0,93	
Hematit	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,9-5,3	1,08	
Anhidrid	$\text{CaSO}_4$	2,6-3,0		
Aluminijev oksid	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,6-4,0	1,22	<0,13
Aluminij	Al	2,7	1000	2,22



seveda pod pogojem, da je z livarskimi postopki sploh mogoče v matrico vgraditi zadostno število drobnejših delcev (npr. < 20 μm). Z zmanjšanjem velikosti delcev ojačitvene faze je potrebno biti previden, kajti finejši delci postajajo tudi kemijsko vse bolj reaktivni. Zato jih je vse težje ohranjati v talini. Kemijska reaktivnost finejših delcev s talino pomeni tudi spreminjanje njene kemijske sestave, kar navadno privede do poslabšanja mehanskih lastnosti. Predvidevamo, da nam bo uspelo določiti optimalno spodnjo mejo velikosti delcev ojačitvene faze, ki bo upoštevala tehnološke možnosti uvajanja takšnih delcev v talino, stopnjo njihove reaktivnosti z njo, vpliv finejših delcev na obdelovalnost pridobljenih kompozitov in seveda, v prvi vrsti, dejansko izboljšanje mehanskih lastnosti kompozita.

## 7 Sklepi

Rezultati, pridobljeni v projektu, katerega izvajanje predlagamo, bodo ustvarili potrebno novo znanje za: (1) razvoj postopka priprave kompozita z visoko vsebnostjo ojačitvene faze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in SiO<sub>2</sub> in ustrezno morfologijo na osnovi industrijskih pepelov iz domačih virov, (2) razvoj livarskih postopkov priprave Al kompozitov, diskontinuirano ojačanih z delci pepela, ki obratujejo v zaščitni atmosferi ali na zraku, (4) pripravo kompozitov Al, ki vsebujejo od 15 do 25 vol.% ojačitvene faze v matrici, (5) razvoj postopkov vlijanja taline Al s homogeno dispergiranimi delci pepela, (6) razvoj postopka vročega ekstrudiranja teh kompozitov, (7) razvoj postopka recikliranja pridobljenih kompozitov, (8) razvoj modela, ki povezuje lastnosti kompozita z lastnostmi ojačitvene faze in njenim deležem v matrici, in (9) pripravo projektne dokumentacije za oblikovanje polindustrijskega postopka pridobivanja kompozitov na osnovi Al, diskontinuirano ojačanih s pepeli v tovarni Impol.

## 8 Literatura

- <sup>1</sup> D. M. Golden: EPRI Research to Develop Coal Ash Uses in the USA; *Proc. Shanghai 1991 Ash Utilization Conference, Vol. 1*; EPRI Report GS-7388, Palo Alto, Ca., USA, september 1991
- <sup>2</sup> P. K. Rohatgi, B. N. Keshavaram, R. Asthana, D. M. Golden: Ashaloy Composite Materials: an Abrasion Resistance Material; *Proc. Shanghai 1991 Ash Utilization Conference, Vol.3*; EPRI Report GS-7388, Palo Alto, Ca., USA, september 1991
- <sup>3</sup> P. K. Rohatgi: Aluminium-Fly Ash Composites, *Foundry Management & Technology*, 10, 1995, 32-7
- <sup>4</sup> ENEL S.p.A. Utilizzo delle Ceneri di Carbone; *Report Centro Ricerca, Valricizzazione & Trattamento Residui - Brindisi - Italy*, 1991

- <sup>5</sup> B. P. Krishnan, M. K. Surappa in P. K. Rohatgi: The UPAL Process: A Direct Method of Preparing Cast Aluminium Alloy-Graphite Particle Composites, *J. Mat. Sci.*, 16, 1981, 1209-16
- <sup>6</sup> B. C. Pai in P. K. Rohatgi: Production of Cast Aluminium - Graphite Particle Composites Using a Pellet Method, *J. Mat. Sci.*, 13, 1978, 329-335
- <sup>7</sup> M. K. Surappa in P. K. Rohatgi: Production of Aluminium - Graphite Particle Composites Using Copper - Coated Graphite Particles, *Metals Technology*, 1978, 358-361
- <sup>8</sup> B. C. Pai in P. K. Rohatgi: Copper Coating on Graphite Particles, *Mat. Sci. Eng.*, 21, 1978, 2, 161-167
- <sup>9</sup> F. A. Badia in P. D. Mercia: Dispersion of Oxides and Carbides in Al and Zn Alloy Castings, *Transactions AFS*, 1971, 347-350
- <sup>10</sup> F. A. Badia in P. K. Rohatgi: Dispersion of Graphite Particles in Aluminium Castings Through Injection of the Melt, *Transactions AFS*, 1969, 403-406
- <sup>11</sup> L. V. Ramanathan in P. C. R. Nunes: Effect of Liquid Metal Processing Parameters on Microstructure and Properties of Alumina Reinforced Al Base MMC, *Proc. of an Int. Conference, Roskilde, Denmark*, 2-6. september 1991, 611-616
- <sup>12</sup> Deonath in P. K. Rohatgi: Cast Aluminium Alloy Composites Containing Copper-Coated Ground Mica Particles, *J. Mat. Sci.*, 16, 1981, 1599-1606
- <sup>13</sup> Deonath, R. T. Bhat in P. K. Rohatgi: Preparation of Cast Aluminium Alloy-Mica Particle Composites, *J. Mat. Sci.*, 15, 1980, 1241-1251
- <sup>14</sup> K. Gopakumar, T. P. Murali in P. K. Rohatgi: Metal-Shell Char Particulate Composites Using Copper-Coated Particles, *J. Mat. Sci.*, 17, 1982, 1041-1048
- <sup>15</sup> T. P. Murali, M. K. Surappa in P. K. Rohatgi: Preparation and Properties of Al-Alloy Coconut Shell Char Particulate Composites, *Metall. Trans.*, 13B, 1982, 485-494
- <sup>16</sup> M. K. Surappa in P. K. Rohatgi: Preparation and Properties of Cast Aluminium-Ceramic Particle Composites, *J. Mat. Sci.*, 16, 1981, 983-993
- <sup>17</sup> N. I. A. Lattef, A. R. I. Khedar in S. K. Goel, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, 1985, 385-388
- <sup>18</sup> P. K. Rohatgi, R. Asthana in S. Das: Solidification, Structures, and Properties of Cast Metal-Ceramic Particle Composites, *Int. Met. Rev.*, 31, 1986, 3, 115-139
- <sup>19</sup> V. M. Kevorkijan in B. Šuštaršič: The Introduction of Fine SiC Particles into a Molten Al Alloy Matrix: Application to MMCs Preparation via a Foundry Route, *Composite Materials, Mechanics and Processing, Zbornik z mednarodne konference, Santa Monica, USA*, 18-20. oktober 1995, 569-578
- <sup>20</sup> V. M. Kevorkijan in B. Šuštaršič: The Introduction of Fine SiC Particles into a Molten Al Alloy Matrix: Application to Composite Material Casting, *Metals, Alloys, Technologies*, 1995, 5-6, 447-54
- <sup>21</sup> V. M. Kevorkijan and B. Šuštaršič: Stabilisation of Fine SiC Particles Dispersed in a Molten Al Alloy: Application to Composite Casting, sprejeto za objavo v *Ceramic Transactions*, 1996
- <sup>22</sup> V. M. Kevorkijan and B. Šuštaršič: The New Production Technology for Discontinuously Reinforced Al-SiC Composites, sprejeto za objavo v zborniku z mednarodne konference *CMMC 96*, San Sebastian, September 9-12, Španija, 1996
- <sup>23</sup> V. M. Kevorkijan in B. Šuštaršič: The New Production Technology for Discontinuously Reinforced Al-SiC Composites: Future Prospects for Commercial Development, sprejeto za objavo v zborniku z mednarodne konference, *11th Technical Conference on Composite Materials v Atlanti*, ZDA, 7-9. oktober, 1996

# Investigations of Surface Reactions by Kinetic Isotope Effects

## Raziskave reakcij na površinah s študijem kinetičnih izotopskih efektov

N. Ogrinc<sup>1</sup>, P. Vidmar, I. Kobal, M. Senegačnik, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

The kinetic isotope effect is the phenomenon that in a chemical reaction in which two isotopic species of the same reacting molecule are involved, the rate constants of these two isotopic reactions differ, the value for the isotopically heavier reaction generally being smaller. Kinetic isotope effects can be obtained experimentally by analysing isotopic ratios in either the reactants or products at a given extent of the reaction. Applying Bigeleisen's formalism within the framework of absolute rate theory, kinetic isotope effects can be calculated if the geometry and force field of the transition state in the rate determining step of the reaction mechanism is postulated on the basis of chemical intuition and data are available on the chemical kinetics and the reaction mechanism. In this contribution, investigations of the kinetic isotope effects in the reduction of carbon monoxide and dioxide over Mg, and in its catalytic oxidation with oxygen over Pd, NiO and ZnO are presented. The results obtained give additional information about the reaction mechanisms of these reactions.

Key words: kinetic isotope effects, CO, Mg, Pd, NiO, ZnO

Izotopski efekt imenujemo pojav, da se konstanti hitrosti dveh izotopskih reakcij razlikujeta. V večini primerov poteka izotopsko težja reakcija počasneje. Kinetične izotopske efekte eksperimentalno določimo z izotopsko analizo bodisi preostalega reaktanta ali nastalega produkta reakcije. Če predpostavimo geometrijo in konstante sile aktiviranega kompleksa najpočasnejše stopnje v reakcijskem mehanizmu, lahko po metodologiji Bigeleisena, ki je osnovana na teoriji absolutnih reakcijskih hitrosti, izračunamo kinetične izotopske efekte. Če se eksperimentalne in teoretično izračunane vrednosti ujemajo, razumemo, da je bila predpostavka za aktivirani kompleks prava. V tem prispevku podajamo rezultate raziskav kinetičnih izotopskih efektov v redukcijo ogljikovega monoksida in dioksida na magneziju in v katalitični oksidaciji s kisikom na Pd, NiO in ZnO. Rezultati dajejo dodatne informacije o mehanizmih teh reakcij.

Ključne besede: kinetični izotopski efekti, CO, Mg, Pd, NiO, ZnO

### 1 Introduction

According to Bigeleisen<sup>1,2</sup>, based on the Absolute Rate Theory of chemical reactions<sup>3</sup>, kinetic isotope effects, i.e. the ratio of the rate constants of two simultaneously running isotopic reactions, may be calculated applying the following equations:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{v_{L1}^\ddagger}{v_{L2}^\ddagger} \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{u_{2i} \sinh(u_{1i}/2)}{u_{1i} \sinh(u_{2i}/2)} \prod_{i=1}^{3n-7} \frac{u_{1i}^\ddagger \sinh(u_{2i}^\ddagger/2)}{u_{2i}^\ddagger \sinh(u_{1i}^\ddagger/2)}$$

$$\frac{v_{L1}^\ddagger}{v_{L2}^\ddagger} = \left( \frac{|G_1^\ddagger|}{|G_2^\ddagger|} \right)^{1/2} \prod_{i=1}^{3n-7} \frac{v_{2i}^\ddagger}{v_{1i}^\ddagger} \quad (1)$$

The meaning of the symbols is as follows: 1, 2 refer to the lighter and heavier isotope, respectively;  $\ddagger$  denotes the transition state of the rate determining step of the reaction mechanism;  $n$ ,  $n^\ddagger$  - number of atoms in reactant molecule and transition state, respectively;  $T$  - temperature;  $k_b$  - Boltzmann's constant;  $h$  - Planck's constant;  $\nu$  - frequency;  $u = h\nu/k_b T$ ;  $v_L$  - reaction-coordinate frequency.

The frequencies of the reactant molecules are usually taken from the literature, while those for the transition state are obtained by solving Wilson's matrix equation<sup>4</sup>:

$$GFL = LA$$

in which  $G$  is the Wilson's matrix comprising geometric parameters;  $F$  is the force constants matrix;  $L$  is the eigenvector matrix;  $A$  is a diagonal matrix of eigenvalues  $\lambda_i = 4\pi^2\nu_i^2$  with  $\nu_i$  equal to the frequency of the  $i$ th normal vibration.

For the transition state the above equation is to be solved under the condition<sup>5</sup>:

$$|F| = 0$$

in order to obtain for a  $3n^\ddagger$  non-linear transition state  $3n^\ddagger - 7$  real frequencies, the remaining frequency (referring to the reaction coordinate) being zero or imaginary (mainly the first case is used). When an agreement of the calculated kinetic isotope effects with the experimental values is achieved, the proposed transition state is accepted.

In our laboratory, kinetic isotope effects of carbon and oxygen in the reduction of CO and CO<sub>2</sub> over Mg, and in catalytic oxidation of CO over Pd, NiO and ZnO were investigated with the aim of obtaining additional understanding of the reaction mechanisms of these reactions. The experiments were carried out under steady state conditions in a reaction vessel connected to a vacuum system<sup>6</sup>. The reaction, run at a selected temperature, was stopped at the desired extent of reaction. The kinetic isotope effects were obtained from the extent of reaction, and the isotope enrichment factors<sup>6</sup> measured by a mass

<sup>1</sup> Mag. Nives OGRINC  
Inštitut Jožef Stefan, Ljubljana  
Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

spectrometer for the stable isotopes C-13, O-18, and by an ionisation chamber for C-14 in the residual reactant or the product formed. Due to isotopic exchange on the surface, we were not always able to determine oxygen effects experimentally. For the slowest step of the mechanism of the reactions studied, several geometries of the transition state, guessed by the chemical intuition and on the basis of information available for the reaction system, were considered in Wilson's analysis. In all the cases presented here the reactant molecule is CO for which the isotopic frequencies were taken from the literature<sup>7</sup>. Kinetic isotope effects ( $k_{12}/k_{13}$ ,  $k_{12}/k_{14}$ ,  $k_{16}/k_{18}$ ,  $k$  being the rate constants) were calculated using Bigeleisen's equation as written above<sup>8</sup> and an agreement with the experimental data was sought<sup>9</sup>.

## 2 Discussion

### A. Reduction of CO over Mg<sup>10</sup>

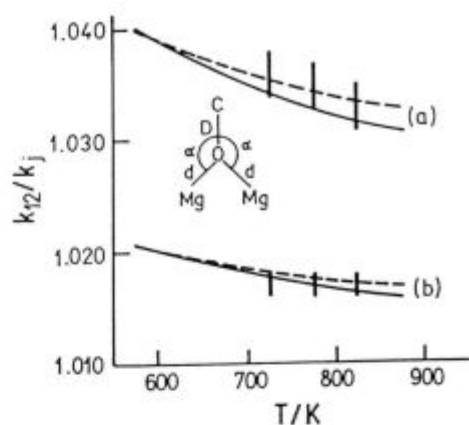
Carbon kinetic isotope effects determined in the temperature range of 723-823 K were found to be practically temperature independent and amounted to  $1.017 \pm 0.001$  and  $1.035 \pm 0.002$  for C-13 ( $k_{12}/k_{13}$ ) and C-14 ( $k_{12}/k_{14}$ ), respectively. For the slowest step of the reaction mechanism the reaction of adsorbed CO with either one or two surface Mg atoms was assumed. Thus for the transition state different geometries of C-O-Mg and C-O-Mg<sub>2</sub> were taken into account. The first proposal may give effects close to the experimental ones but is not able to reproduce their temperature independence. For the second proposal different bond lengths and interbond angles were tried. The best agreement with experiment was found with the transition state shown in **Figure 1**.

These results confirm that in CO reduction over a Mg surface, one adsorbed CO molecule reacts with two metal surface atoms, and that among all the adsorbed CO molecules only those being adsorbed via the O atom to the surface at the moment of reaction are reactive.

### B. Reduction of CO<sub>2</sub> over Mg<sup>11</sup>

For this reaction the kinetic isotope effects determined in the temperature range of 773-873 K are:  $k_{12}/k_{13} = 1.078 - 7.15 \times T \times 10^{-5}$  ( $\pm 2.2 \times 10^{-3}$ ),  $k_{12}/k_{14} = 1.156 - 1.42 \times T \times 10^{-5}$  ( $\pm 3.2 \times 10^{-3}$ ), and  $k_{16}/k_{18} = 0.909 + 1.12 \times T \times 10^{-4}$  ( $\pm 3.6 \times 10^{-3}$ ).

In the slowest step of the reaction mechanism, the attachment of a CO<sub>2</sub> molecule to the surface, one CO bond is being weakened with simultaneous formation of a new Mg-O bond. Thus for this reaction a four-centre transition state O-C-O-Mg was proposed. Varying bond lengths and interbond angles, two bent structures with Mg and the terminal O atom either in cis or trans position all give three kinetic isotope effects in agreement with the experiment (**Figure 2**).



**Figure 1:** The agreement between the calculated and experimental kinetic isotope effects.  $\alpha=140^\circ$ ,  $\tau=0^\circ$ ,  $F_{Dd}=0$ ,  $F_{O'd}=0$ ,  $F_{\alpha}=20 \text{ Nm}^{-1}$ ,  $F_{\tau}=10 \text{ Nm}^{-1}$ . (—)  $F_D=1400 \text{ Nm}^{-1}$ ,  $F_d=200 \text{ Nm}^{-1}$ ; (- - -)  $F_D=1800 \text{ Nm}^{-1}$ ,  $F_d=600 \text{ Nm}^{-1}$ . (a)  $k_{12}/k_{14}$ , (b)  $k_{12}/k_{13}$ . Bars show experimental points

**Slika 1:** Ujemanje med eksperimentalnimi (stolpci) in teoretično izračunanimi (krivulje) kinetičnimi izotopskimi efekti.  $\alpha=140^\circ$ ,  $\tau=0^\circ$ ,  $F_{Dd}=0$ ,  $F_{O'd}=0$ ,  $F_{\alpha}=20 \text{ Nm}^{-1}$ ,  $F_{\tau}=10 \text{ Nm}^{-1}$ . (—)  $F_D=1400 \text{ Nm}^{-1}$ ,  $F_d=200 \text{ Nm}^{-1}$ ; (- - -)  $F_D=1800 \text{ Nm}^{-1}$ ,  $F_d=600 \text{ Nm}^{-1}$ . (a)  $k_{12}/k_{14}$ , (b)  $k_{12}/k_{13}$

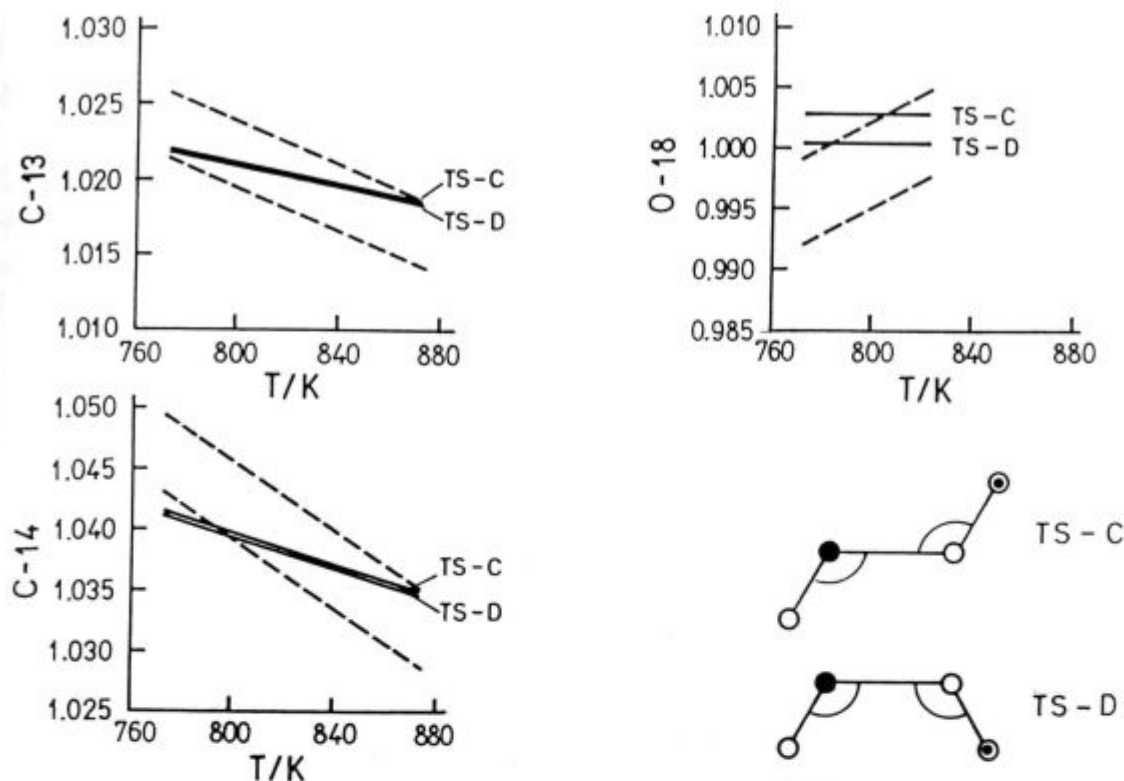
We may conclude that a CO<sub>2</sub> reacting molecule on a Mg surface is not linear. This could be due to its excitation or an interaction of the terminal O atom with the surface; this is especially evident for the D type transition state.

### C. Catalytic oxidation of CO over Pd<sup>12</sup>

C-13 kinetic isotope effects in the oxidation of CO with oxygen over a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst were determined in the temperature range of 323-413 K and the following temperature dependence was found:  $100 \ln(k_{12}/k_{13}) = 3.18 - 831/T$  ( $\pm 0.15$ ). It has been widely accepted that the kinetics follow the Langmuir-Hinshelwood mechanism, and as the slowest step the reaction of adsorbed CO molecules with adsorbed O atoms was proposed<sup>13</sup>. For the transition state of this reaction both linear and bent O-C-O have been suggested<sup>14,15</sup>. Thus, in our analysis we took a CO<sub>2</sub> molecule with interbond angles from 80 to 180°. The linear model was found never to give kinetic isotope effects in agreement with the experiment. The best agreement was obtained with a transition state having the interbond angle close to 90°. One of the best choices is a symmetric CO<sub>2</sub> with an interbond angle of about 80°, bond lengths of 123 pm, and 1080 and 200 Nm<sup>-1</sup> for the stretching and bending force constants, respectively. To save space the figure showing the agreement is omitted.

### D. Catalytic oxidation of CO over NiO<sup>9</sup>

In the oxidation of CO with oxygen over a NiO catalyst, carbon kinetic isotope effects were determined in the temperature range of 523-773 K. They are practically temperature independent and amount to  $1.0255 \pm 0.0014$



**Figure 2:** The agreement between the calculated and experimental kinetic isotope effects. The parameters  $\text{Nm}^{-1}$  for force constants,  $\text{nm}$  for bond length for TS-C and TS-D transition states, respectively;  $F_{\text{CO}}=1700, 1700$ ;  $F_{\text{CO}^*}=500, 300$ ;  $F_{\text{MgO}^*}=150, 100$ ;  $d_{\text{CO}}=113.6, 113.6$ ;  $d_{\text{CO}^*}=140.3, 153.2$ ;  $d_{\text{MgO}^*}=194.9, 225.0$ ;  $\alpha=\beta=120^\circ$ ;  $F_\alpha=100, 100$ ;  $F_\beta=50, 30$ ;  $F_\gamma=10, 20$

**Slika 2:** Ujemanje med eksperimentalnimi (območje med črtkanima premicama) in teoretično izračunanimi (za aktivirana kompleksa C in D) kinetičnimi izotopskimi efekti. Vrednosti parametrov ( $\text{N/m}^{-1}$ ,  $\text{d/nm}$ ):  $F_{\text{CO}}=1700, 1700$ ;  $F_{\text{CO}^*}=500, 300$ ;  $F_{\text{MgO}^*}=150, 100$ ;  $d_{\text{CO}}=113.6, 113.6$ ;  $d_{\text{CO}^*}=140.3, 153.2$ ;  $d_{\text{MgO}^*}=194.9, 225.0$ ;  $\alpha=\beta=120^\circ$ ;  $F_\alpha=100, 100$ ;  $F_\beta=50, 30$ ;  $F_\gamma=10, 20$

and  $1.0493 \pm 0.0013$  for C-13 and C-14, respectively. Due to an isotopic exchange of oxygen on the surface, oxygen isotope effects could not be measured. For the rate determining and isotopic fractionation governing step of the reaction mechanism both  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}_3$  transition states may be taken into account<sup>16</sup>. With all selections of geometric parameters and force constants the  $\text{CO}_3$  transition states gave kinetic isotope effects much lower than the experimental values. Thus only the  $\text{CO}_2$  transition state may be considered as acceptable for this reaction. Best agreement was achieved with the following parameter values: interbond angle from  $110$  to  $130^\circ$ ; stretching force constants for both bonds  $1600$ - $1800$  and  $600$ - $800 \text{ Nm}^{-1}$ , respectively; bending force constant:  $50$ - $150 \text{ Nm}^{-1}$ . To save space the agreement between the calculated and experimental values is omitted. This result supports the suggestion that in the slowest step a CO molecule, most probably adsorbed to the surface or maybe from the gas phase, interacts with one and not two adsorbed O atoms.

### E. Catalytic oxidation of CO over $\text{ZnO}$ <sup>17</sup>

The temperature range investigated was  $473$ - $773 \text{ K}$ . Also here the carbon kinetic isotope effects were found

to be temperature independent and amounted to  $1.0101 \pm 0.0010$  and  $1.0204 \pm 0.0019$  for  $k_{12}/k_{13}$  and  $k_{12}/k_{14}$ , respectively. Due to oxygen isotopic exchange reactions we were not able to determine the oxygen kinetic isotope effects. As on NiO, also here both  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}_3$  transition states may be considered as acceptable. In the contrast to NiO, we were not able here to distinguish between these two possibilities because both give a good agreement with experiment. In a symmetrical  $\text{CO}_2$  transition state the following parameter values give the best agreement: interbond angle:  $80$ - $90^\circ$ ; stretching force constants:  $600$ - $900 \text{ Nm}^{-1}$ ; bending force constant:  $200$ - $300 \text{ Nm}^{-1}$ . The  $\text{CO}_3$  transition state is planar with all interbond angles of  $120^\circ$  and the following force constants in  $\text{Nm}^{-1}$ :  $1700$ - $1720$  for one bond and  $450$ - $500$  for the other two,  $60$  for two bending and  $50$  for out-of-plane bending. Again the graph presenting the agreement between the calculated and experimental values is not shown.

### 3 Conclusions

These examples have shown that investigation of kinetic isotope effects in a chemical reaction gives additional information about the transition state of that step

of the reaction mechanism which determines the overall rate and governs the isotopic fractionation. It often happens that the numerical values of the geometric parameters and force constants are obtained, but a selection of only one transition state out of several possibilities is impossible. In this case additional criteria should be introduced, for instance activation energy, or pre-exponentials<sup>18</sup>. A good support for a particular choice among various possible transition states can also be made by quantum chemical calculations<sup>19</sup>.

#### 4 References

- <sup>1</sup> J. Bigeleisen and H. Goeppert-Mayer, *J. Chem. Phys.*, 15, 1972, 1953
- <sup>2</sup> W. A. Van Hook, *Isotope Effects in Chemical Reaction*, ed. C. J. Collins and N. S. Bowman (Van Nostrand Reinhold, New York, 1970)
- <sup>3</sup> S. Gasstone, K. Laidler, and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes* (McGraw Hill, New York, 1965)
- <sup>4</sup> E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw Hill, New York, 1965)
- <sup>5</sup> K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Wiley, New York, 1965)
- <sup>6</sup> I. Kopal, M. Senegačnik, and H. Kopal, *J. Catal.*, 49, 1, 1977
- <sup>7</sup> L. H. Jones, *Inorganic Vibrational Spectroscopy* (Marcel Dekker, Inc., New York, 1971)
- <sup>8</sup> B. Barlič, M. S. Thesis, University of Ljubljana, 1973
- <sup>9</sup> I. Kopal, M. Senegačnik, and B. Barlič, *J. Chem. Phys.*, 69, 1978, 1, 174
- <sup>10</sup> I. Kopal and M. Senegačnik, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86, 1990, 12, 2283
- <sup>11</sup> P. Vidmar, A. Lesar, I. Kopal, and J. Koller, *J. Chem. Phys.*, 100, 1996, 14, 5781
- <sup>12</sup> I. Kopal, N. Ogrinc, M. Senegačnik, *70th Colloid and Surface Science Symposium*, Potsdam, New York, 1996
- <sup>13</sup> R. P. H. Gasser, in *An Introduction to Chemisorption and Catalysis of Metals* Clarendon Press, Oxford, 1985
- <sup>14</sup> T. Matsushima and H. Asada, *J. Chem. Phys.*, 85, 1986, 3, 1658
- <sup>15</sup> T. Matsushima, *J. Chem. Phys.* 91, 1983, 9, 5722
- <sup>16</sup> Yu. D. Pankret'ev, *Kinet. Katal.*, 15, 1974, 635
- <sup>17</sup> I. Kopal, M. Senegačnik, and H. Kopal, *J. Chem. Phys.*, 78, 1983, 4, 1815
- <sup>18</sup> A. Lesar and M. Senegačnik, *J. Chem. Phys.*, 99, 1993, 1, 187
- <sup>19</sup> K. Polanec, J. Vernik, M. Hodošček, I. Kopal and M. Senegačnik, *Vest. Slov. Kem. Druš.* 39, 1992, 2, 213

# Karakterizacija surovin za žganje cementnega klinkerja

## Characterization of Raw Materials for Cement Clinker Burning

U. Umek<sup>1</sup>, Gradbeni inštitut ZRMK, Ljubljana  
B. Mirtič, Oddelek za geologijo, NTF, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Cementni klinker izdelujemo iz mineralnih surovin z ustrezno kemično in mineralno sestavo. Najpogosteje se uporablja lapor, ki mu po potrebi dodajamo še apnenec kot nosilec karbonatne komponente, kremen, flišne kamnine ali kakšno drugo, s silikati bogato, surovino kot nosilce  $\text{SiO}_2$ , boksit kot vir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in piritne ogorke kot vir  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Surovina lahko vsebuje minerale, ki vnašajo v surovinsko mešanico žveplo, n.pr. pirit. Le-to lahko povzroča nezaželeno oddajanje  $\text{SO}_3$  v ozračje. Emisijo  $\text{SO}_3$  preprečimo, če surovinska mešanica vsebuje ekvivalentno količino alkalijskih oksidov, ki se z  $\text{SO}_3$  vežejo v alkalijske sulfate in skupaj s klinkerjem v trdni obliki zapustijo peč. V posameznih komponentah surovinske mešanice je bilo s kemično analizo ugotovljeno 1,21 do 2,47 mas.%  $\text{SO}_3$ . Preiskava vseh surovinskih komponent z rtg - difrakcijo ni dala nedvoumnega dokaza o piritu kot nosilcu žvepla, ker je bila njegova vsebnost pod mejo določljivosti. Meritve s simultanim termičnim analizatorjem so v preiskanih vzorcih pokazale na krivulji DTA eksotermni odklon, značilen za oksidacijo pirita pri temperaturi 440°-455°C, ter ustrezno izgubo mase, ki spremlja to reakcijo. Iz izgube mase smo sklepali na količino  $\text{SO}_2$  in iz nje izračunano vsebnost pirita. V preiskovanih surovinskih komponentah je bilo 0,5 do 1,4 mas.% pirita.*

*Ključne besede: mineralne surovine, cementni klinker, emisija  $\text{SO}_3$*

*Cement clinker is made from raw material with suitable chemical and mineralogical composition. Marl, with addition of limestone as the source of lime; quartz, flysch rock or other raw material rich with silicates as the source of silica; bauxite as the source of alumina and pyrite roasts as the source of iron oxide are the most common used raw materials. Raw material may contain minerals which introduce sulphur into the raw mixture, as pyrite. Sulphur may cause the emission of  $\text{SO}_3$  into the environment. The equivalent amount of alkali oxides in the raw mixture avoids the emission of  $\text{SO}_3$ . Alkali oxides with  $\text{SO}_3$  form alkali sulphates. Solid alkali sulphates leave the kiln together with clinker. With chemical analysis, 1.21-2.47 mass.% of  $\text{SO}_3$  was determined in particular components of raw mixture. Investigation of the raw components with the x-ray diffraction could not uncontestedly prove the presence of pyrite, because the pyrite amount was under the detection limit. STA measurements of the investigated samples demonstrated an exothermic reaction characteristic for the oxidation of pyrite at the temperatures from 440°C to 455°C and the corresponding weight loss as well. According to the weight loss the amount of  $\text{SO}_2$  was calculated and subsequently the amount of pyrite. The investigated raw components contain from 0.5 to 1.4 mass.% of pyrite.*

*Key words: raw material, cement clinker, emission of  $\text{SO}_3$*

### 1 Uvod

Naravne surovine, ki se uporabljajo za žganje cementnega klinkerja, nimajo idealne mineralne in kemične sestave, iz katere bi lahko brez ustreznih dodatkov izdelovali želeno vrsto cementnega klinkerja. Prav tako pogosto vsebujejo nezaželeno minerale, ki v surovino vnašajo snovi, ki škodljivo vplivajo na proces žganja ali pa povzročajo emisijo posameznih škodljivih snovi v okolje. Ena takih snovi je  $\text{SO}_3$ . Surovina vsebuje žveplo predvsem v obliki sulfidov (pirit) in sulfatov. V cementno peč vnaša žveplo v največji meri gorivo n.pr. premog in mazut. Med žganjem žveplo v vsakem primeru preide v  $\text{SO}_3$ , ki z dimnimi plini zapusti peč in onesnažuje okolje. Da bi preprečili njegovo emisijo, moramo v cementno peč vnašati čim manjšo količino snovi, nosilcev žvepla, izbrati primerno surovino in uporabiti gorivo, ki ne vsebuje žvepla<sup>4</sup>. Žveplu, ki kljub temu sodeluje v procesu žganja cementnega klinkerja, pa lahko preprečimo emisijo tudi tako, da ustrezno količino alkalijskih oksidov ( $\text{K}_2\text{O}$  in  $\text{Na}_2\text{O}$ ), ki se v procesu

žganja vežejo z žveplom v alkalijske sulfate, dodamo k surovini, če je le-ta ne vsebuje v zadostni meri. Alkalijski sulfati se nato vključujejo v klinker ali pa se izločajo v posameznih delih peči, kjer pa lahko negativno vplivajo na trajanje ognjeodpornih gradiv v peči<sup>5</sup>.

Z instrumentalnimi metodami, kot so rtg - difrakcija, kemična analiza in termična analiza, smo poskušali dokazati v posameznih komponentah surovine minerale, nosilce žvepla, in določiti njihove količine.

### 2 Teoretični del

Med žganjem ustrezne surovinske mešanice za izdelavo cementnega klinkerja poteče vrsta reakcij in pomembnejše so navedene v **tabeli 1**.

#### Razpad mineralov, ki vsebujejo žveplo v znatni količini

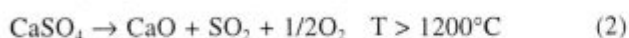
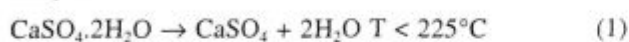
Minerali z žveplom, ki jih najdemo v surovinah za žganje cementnega klinkerja, so najpogosteje sulfati (n.pr. sadra) in sulfidi (pirit). Med njihovim žganjem poteče dehidracija, disociacija, oksidacija po reakcijah (1), (2) in (3).

<sup>1</sup> Urban UMEK, dipl.inž.geol.  
Gradbeni inštitut ZRMK  
Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

**Tabela 1:** Reakcije razpada mineralov v surovini, ki potečejo med njenim ogrevanjem<sup>2,6</sup>  
**Table 1:** Some of the more important reactions which occur during the burning<sup>2,6</sup>

Mineral, <i>mineral</i>	Reakcija, <i>reaction</i>	Produkt reakcije, <i>reaction product</i>
kalцит, <i>calcite</i>	disociacija, <i>dissociation</i>	CaO, CO <sub>2</sub>
glineni minerali, <i>clay minerals</i>	dehidracija, <i>dehydration</i>	
	razpad strukture, <i>structure decomposition</i>	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, H <sub>2</sub> O
kremen, <i>quartz</i>	premene modifikacije, <i>modification changes</i>	SiO <sub>2</sub>
aluminijevi minerali, <i>Al minerals</i>	dehidracija, <i>dehydration</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O
železovi minerali, <i>Fe minerals</i>	dehidracija, <i>dehydration</i>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO, H <sub>2</sub> O, SO <sub>3</sub>
	disociacija, <i>dissociation</i>	
	oksidacija, <i>oxidation</i>	

Razpad sadre<sup>7</sup>



Razpad pirita<sup>3</sup>



Zaradi izparevanja plinaste faze H<sub>2</sub>O in SO<sub>3</sub> jih spremlja izguba mase. Tam, kjer nastopi še oksidacija, zaznamo povečanje mase.

Mineralno sestavo surovine določamo tudi z rtg - difrakcijo. Ker je navadno v surovini majhna količina mineralov, ki vsebujejo žveplo, je njihovo določanje prapšljivo.

### 3 Eksperimentalno delo

Uporabljene so bile surovinske komponente, ki se v redni proizvodnji izdelave cementnega klinkerja mešajo med sabo v ustreznem masnem razmerju. Te surovine so:

- litotamnijski apnenec -LA,
- visoki lapor z visoko vsebnostjo CaCO<sub>3</sub> -VL - 2,
- prehod med visokim in nizkim laporjem -VL-NL-1,
- prehod med visokim in nizkim laporjem -VL-NL-2,
- nizki lapor z nizko vsebnostjo CaCO<sub>3</sub> -NL-1,NL-2, NL-3,NL-5,NL-7.

Kemična sestava surovin je bila ugotovljena s kemično analizo, ki jo uporabljajo na podlagi internih predpisov o določanju kemične sestave surovine, primerne za izdelavo cementnega klinkerja.

Mineralna sestava je bila ugotovljena z rentgensko difrakcijo na difraktometru znamke Philips pri napetosti 40 kV in toku 20 mA, z bakrovo cevjo z žarkovjem K $\alpha$ . Uporabljena sta bila Ni filter in grafitni monokromator. Hitrost snemanja (goniometra) je bila 1°/min pri časovni konstanti 4. Glede na jakost uklonov v posameznem vzorcu smo difraktogramne snemali pri različnih občutljivostih proporcionalnega števecja: 1.10<sup>3</sup>, 2.10<sup>3</sup>, 4.10<sup>3</sup>, 4.10<sup>2</sup> cps. Snemano je bilo v kotnem območju 5° < 2 $\theta$  < 70°. Mineralno sestavo smo določali po JCPDS<sup>1</sup>.

S termično diferencialno analizo - DTA in termično gravimetrijo - TG smo ugotovili reakcije, ki so potekle med ogrevanjem vzorcev. Snemanje je potekalo na simultanjem termičnem analizatorju STA Mettler s termočleni Pt, Rh-Pt v zračni atmosferi. Hitrost ogre-

vanja je bila 10°C/min in merilna območja: za T od 0 do 10 mV, za DTA od 0 do 100  $\mu$ V, za TG od 0 do 1000 mg, za DTG od 0 do 25 mg/min.

### 4 Rezultati preiskav in diskusija

Rezultati kemične analize so podani v tabeli 2.

**Tabela 2:** Kemična sestava vzorcev litotamnijskega apnenca in laporjev v mas. %

**Table 2:** Chemical composition of lithothamnium limestone and marls in mass. %

	Oznaka vzorca							
	LA-1	VL-2	VL-NL-1	VL-NL-2	NL-1	NL-3	NL-5	NL-7
CaCO <sub>3</sub>	98,3	73,8	63,5	65,3	65,3	66,3	63,8	63,0
CaO	54,8	41,3	34,3	35,3	35,6	34,4	35,3	33,0
SiO <sub>2</sub>	0,7	15,7	23,2	21,1	22,2	21,3	24,4	23,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	3,6	5,9	5,6	5,5	4,8	5,2	5,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1,3	1,8	1,3	2,3	1,9	2,1	2,0
MgO	0,4	1,4	2,4	2,1	1,9	2,9	1,4	2,2
SO <sub>3</sub>	-	1,6	1,9	1,7	1,3	2,5	1,2	2,1
ž.i.	L.O.I.	42,9	34,1	30,2	32,5	30,4	31,5	29,7

Žveplo vsebujejo vsi vzorci laporjev. Litotamnijski apnenec je zelo čist in ne vsebuje mineralov z žveplom.

Z rtg - difrakcijo je bil v litotamnijskem apnencu dokazan samo kalцит. Vzorce laporja sestavljajo kalцит, muskovit/illit, kaolinit, kremen, dolomit, glineni?, montmorillonit, klorit, hematit in pirit. Njihove količine ustrezajo kemični sestavi posameznega vzorca.

Pirit smo dokazovali s tremi značilnimi ukloni, ki imajo največjo jakost in je možnost njihovega določanja največja. Njihove vrednosti so podane v tabeli 3.

**Tabela 3:** Kot 2 $\theta$  in jakost - I treh značilnih piritovih uklonov, ukloni mineralov, ki se prekrivajo z uporabljenimi piritovimi ukloni po JCPDS, ter merjene vrednosti 2 $\theta$  uklonov

**Table 3:** Intensities - I and 2 $\theta$  angle of three characteristic peaks of pyrite mineral; peaks of minerals which coincide with the used pyrite peaks after JCPDS and 2 $\theta$  angle of the measured peaks

Ukloni po JCPDS, Used peaks after JPDS					
pyrite	kalцит	glinenci	hematit	Merjeno.	
	calcite	feldspars	hematite	Measured	
2 $\theta$ ,°	I	2 $\theta$ ,°	I	2 $\theta$ ,°	I
56,28	100	56,56	4		56,6
37,07	65		37,2	10	37,2
33,04	85			33,14	100
					33,1

Z nobenim od uporabljenih uklonov ne moremo z gotovostjo dokazati, da v preiskanih vzorcih laporja nastopa pirit. Kalcita je v preiskovanih vzorcih toliko, da se uklon pri 56,28° prekriva z uklonom kalcita pri 56,56°. Podobno stanje je z uklonom pri 37,2°, kljub temu da v obeh primerih ukloni pirit in kalcita oz. glinencev ne sovpadajo popolnoma. Popolno sovpadanje hematita in pirit pa imamo v primeru uklona pri 33,1°. Zato kljub majhnim vsebnostim pirit in predvidoma tudi hematita ne moremo z gotovostjo tega uklona pripisati enemu ali drugemu.

Kalijev oksid lahko vnašata v preiskovane vzorce minerala muskovit in illit, ki ju vsebujejo vsi vzorci laporja. Glinenci, ki vnašajo kalijev in natrijev oksid, so zagotovo dokazani samo v vzorcih VL-NL-1, NL-1 in NL-7.

### Preiskave s termičnim analizatorjem

Pri ogrevanju vzorcev surovinskih komponent do 1000°C opazimo na krivulji DTA značilne endotermne in eksotermne reakcije (tabela 4).

Tabela 4: Temperature reakcij v preiskovanih vzorcih v °C

Table 4: Temperatures of reactions which occur in investigated samples in °C

	1	2	3	4	5	6	7	8
LA-1	85	-	-	-	-	-	-	938
VL-2	105	-	325	450	500-650	570	762	965
VL-NL-2	122	-	308	455	-	570	758	948
NL-5	120	140	330	440	520-610	568	755	955

### Legenda, legend

- 1 - izparevanje vlage, endotermna reakcija  
*moisture evaporation, endothermic reaction*
- 2 - izparevanje fizikalno vezane vode v kaolinitu, endotermna reakcija  
*evaporation of physically bounded water in the kaolinite, endothermic reaction*
- 3 - izogrevanje organskih snovi, eksotermna reakcija  
*firing of organic matter, exothermic reaction*
- 4 - oksidacija pirit, eksotermna reakcija  
*oxidation of pyrite, exothermic reaction*
- 5 - izguba kemično vezane vode v kaolinitu, endotermna reakcija  
*loss of chemically bounded water in kaolinite, endothermic reaction*
- 6 - premena modifikacije kremena, endotermna reakcija  
*change of modification of quartz, endothermic reaction*
- 7 - disociacija MgCO<sub>3</sub> iz dolomita, endotermna reakcija  
*dissociation of MgCO<sub>3</sub> in dolomite, endothermic reaction*
- 8 - disociacija kalcita in CaCO<sub>3</sub> iz dolomita, endotermna reakcija  
*dissociation of CaCO<sub>3</sub> in dolomite and calcite, endothermic reaction*

Naštete reakcije spremlja tudi sprememba mase, ki smo jo zabeležili na krivulji termične gravimetrije (tabela 5).

Iz spremembe mase v temperaturnem območju med 440°C in 450°C smo izračunali vsebnost pirit v preiskovanih vzorcih. Razpad pirit poteka po reakciji (3). Spremembo mase povzroči oksidacija pirit in izhajanje SO<sub>2</sub>.

Prva povzroči prirastek mase, druga pa izgubo. Celokupno spremembo zaznamo kot izgubo mase (stolpec 1 v tabeli 6). Pri znani zatehti vzorca (stolpec 2 v tabeli 6) smo izračunali ekvivalentno vsebnost pirit (stolpec 3 v tabeli 6).

Tabela 5: Sprememba mase, značilna za dokazane reakcije v mas.%  
Table 5: Weight change characteristic for the reactions from table 4

	1	2	3	4	5	6	7	8
LA-1	0,1	←	0,4	→		← 43,1	→	
VL-2	← 0,9	→	← 0,3	→	0,5		3,9	29,6
VL-NL-2	← 1,3	→	0,7	0,4	0,7		4,5	25,5
NL-5	← 1,3	→	0,4	0,2	0,7		4,8	24,0

Tabela 6: Vsebnost pirit, izračunana z analizo TG

Table 6: Amount of pyrite calculated according to the TG analysis

	1	2	3
	mas.%	mg	mas.%
VL-2	0,3	851,3	0,9
VL-NL-2	0,5	965	1,4
NL-5	0,2	998	0,5

Vsebnost pirit, ugotovljena s termično analizo, je potrdila, da ga resnično ne moremo dokazati z rtg - difrakcijo, ker ga je premalo.

### 5 Sklep

Preiskovani vzorci laporja vsebujejo žveplo. S termično analizo smo lahko dokazali, da nastopa žveplo v obliki pirit v količinah okrog 1 mas.%. Z rentgensko difrakcijo tako majhnih vsebnosti ne moremo določiti. Dobljena vrednost je po mnenju Mackenzija<sup>3</sup> na meji sposobnosti detekcije pirit in se giblje med 0,5 in 1% pirit.

Če bi hoteli žveplo, ki ga vnaša pirit, odstraniti v obliki alkalijskega sulfata, bi morala surovina vsebovati skoraj 3 mas.% K<sub>2</sub>O ali ekvivalentno količino Na<sub>2</sub>O.

### 6 Reference

- <sup>1</sup> Index to the Powder Diffraction File. Joint Committee on Powder Diffraction Files, Swarthmore, PA, 1986
- <sup>2</sup> F. M. Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*. Bell and Bain Ltd. Third Edition, 1970, Glasgow
- <sup>3</sup> R. C. Mackenzie, *Differential Thermal Analysis. Fundamental Aspects*. Academic Press Inc., Vol.1, 1970, London
- <sup>4</sup> B. Mirtič, Vpliv goriv na emisijo SO<sub>2</sub> pri žganju cementnega klinkerja. *RMZ*, 39, 1992, 275-85
- <sup>5</sup> B. Mirtič, Uporaba sekundarnih surovin in goriv v peči za žganje cementnega klinkerja ter njihov vpliv na emisijo posameznih škodljivih snovi. *Posvetovanje "Onesnaževanje in varstvo okolja"*. Zbornik posvetovanja, 1992, 79-87, Ljubljana
- <sup>6</sup> B. Werynski & A. Werynska, Raw Material Effect on Clinker Quality. *7th Intl. Congress on the Chem. of Cem. Book of Abstracts*, 2, 1980, 182-88, Paris
- <sup>7</sup> E. Wiberg, *Anorganska kemija*. Školska knjiga, 1964, Zagreb





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

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

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

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

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

Izdajo knjige je sofinanciralo Ministrstvo za znanost in tehnologijo.

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

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

SLOVENSKE ŽELEZARNE  SLOVENIAN STEELWORKS



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

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

SLOVENSKE ŽELEZARNE  SLOVENIAN STEELWORKS

1300 jekel  
200 jeklenih litin  
95 železovih litin

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

Proizvajalci:

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

# Polifosfonati kot surovina za sintezo epoksidnih smol

## Polyphosphonates as Raw Materials for the Synthesis of Epoxy Resins

M. Žigon<sup>1</sup>, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Iz bisfenola A in p,p-diklorofeniloksida smo sintetizirali polifosfonate z nizko molsko maso in vsebnostjo 5-7% fosforja (P) ter jih uporabili kot surovino za sintezo nebromiranih in bromiranih epoksidnih smol z 1,5-1,8% P. Epoksidne smole s polifosfonati zamrežejejo pri višjih temperaturah kot navadne epoksidne smole, kinetični parametri zamreževanja in temperatura steklastega prehoda zamreženih produktov pa se bistveno ne razlikujejo. Termična stabilnost nebromiranih smol je nekoliko slabša, bromiranih pa nekoliko boljša. Po razpadu na zraku pri 600°C imata obe vrsti smol okrog 10% preostanka mase. Gorljivost epoksidnih smol s polifosfonati je nižja od tistih brez fosforja, vendar je višja od gorljivosti komercialne bromirane smole z 18,5% Br.*

*Ključne besede: polifosfonati, epoksidne smole, sinteza, karakterizacija, zamreževanje, termična stabilnost, gorljivost*

*Polyphosphonates with low molar masses and 5-7% of phosphorus (P) were synthesized from bisphenol A (BA) and phenylphosphonic dichloride (DCPPO) and used as raw materials for the synthesis of non-brominated and brominated epoxy resins with 1,5-1,8% P. The synthesized epoxy resins crosslink at higher temperatures than common epoxy resins do while the kinetic parameters of crosslinking and the glass transition temperature of crosslinked products do not differ significantly. Thermal stability of non-brominated resins deteriorates and of brominated resins improves to a certain degree. Both types of resins have a 10% mass residue after the degradation in air at 600°C. Epoxy resins with polyphosphonates exhibit lower flammability than analogues without P, but, their flammability is still higher than that of the commercial brominated resin with 18,5% Br.*

*Key words: polyphosphonates, epoxy resins, synthesis, characterization, crosslinking, thermal stability, flammability*

### 1 Uvod

Znižanje gorljivosti polimerov je pomembno tako pri uporabi že znanih polimerov kot tudi pri razvoju novih polimernih materialov. Raziskave so usmerjene v razvoj zaviralcev gorenja in takih polimerov, ki pri razpadu pri visokih temperaturah ne dajejo toksičnih produktov; zaviralci gorenja pa poleg tega ne smejo bistveno spremeniti lastnosti polimerov<sup>1</sup>. Pri epoksidnih smolah se za znižanje gorljivosti največkrat uporabljajo halogenirane smole ali pa dodatki halogeniranih spojin, ki praktično ne poslabšajo lastnosti epoksidnih smol<sup>2</sup>, vendar pa pri razpadu dajejo toksične spojine. Čeprav potekajo intenzivne raziskave možnosti zamenjave halogeniranih spojin, zaenkrat še ni ustreznega nadomestila.

V okviru raziskav sinteze in lastnosti epoksidnih smol smo študirali tudi vpliv fosforjevih spojin na termične lastnosti epoksidnih smol<sup>3</sup>. Fosforjeve spojine, za katere je znano, da zavirajo gorenje<sup>1,4-7</sup>, smo uporabili ali kot reaktante pri sintezi ali kot dodatke. Ugotovili smo, da je bila termična stabilnost komercialne bromirane epoksidne smole z 18,5% broma slabša od stabilnosti epoksidnih smol z vgrajenim polifosfonatom, entalpija zamreževanja in temperatura steklastega prehoda zamreženih smol ( $T_g$ ) pa sta bili nižji. Dodatki organskih fosforjevih spojin nad 4% so delovali kot mehčalo in znižali  $T_g$ <sup>3</sup>.

S stališča uporabe epoksidnih smol z znižano gorljivostjo so prav gotovo zanimive epoksidne smole z vgrajenimi polifosfonati, ki se uporabljajo predvsem kot

datki polimerom<sup>1,5,6</sup>. Zato je bil namen dela sintetizirati več nebromiranih in bromiranih epoksidnih smol s polifosfonati z različno molsko maso in različno vsebnostjo fosforja ter opredeliti njihove lastnosti. Strukturo polifosfonatov in epoksidnih smol smo opredelili s FTIR in NMR spektroskopijo, porazdelitev molskih mas z izključitveno kromatografijo (SEC), termično stabilnost pa s termogravimetrično analizo (TGA). Potek zamreževanja epoksidnih smol in temperaturo steklastega prehoda zamreženih produktov smo izmerili z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), gorljivost sintetiziranih smol pa smo ocenili z določitvijo kisikovega indeksa zamreženih produktov.

### 2 Eksperimentalno delo

#### 2.1 Materiali

Bisfenol A oz. 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan (BA), Dow Chemical Co., p,p-diklorofenilfosfinoksid (DCPPO), Fluka, trietilamin (TEA), Fluka, diglicidileter bisfenola A (DGEBA) - Epikote 828, Shell Chemicals, tetrabromobisfenol A (TBBA), Dead Sea Bromine Company, etiltrifenilfosfonijev acetat (ETPPA), Alfa Products, dicianodiamid (DICY), SKW in 2-metilimidazol (2MI), Aldrich. Pri delu smo uporabljali topila: diklorometan, metilglikol, in tetrahidrofuran, kvalitete p.a. Lastnosti epoksidnih smol s polifosfonatom smo primerjali z laboratorijsko sintetiziranimi nebromirano in bromirano epoksidno smolo z nizko stopnjo polimerizacije ( $n < 1$ ) in v nekaterih primerih s komercialno epoksidno smolo z 18,5% broma.

<sup>1</sup> Dr. Majda ŽIGON  
Kemijski inštitut  
Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

## 2.2 Sinteza

**Polifosfonat (PP)** smo sintetizirali iz BA in DCPPO z molskimi razmerji 1,8:1, 1,6:1 in 1,4:1. Reakcija je potekala v raztopini diklorometana v prisotnosti trietilamina pri temperaturi 25-36°C in normalnem tlaku<sup>3,8</sup>. Med sintezo so nastali kristali hidroklorida trietilamina (TEAHC), ki smo jih odfiltrirali, preostali raztopljeni TEAHC pa sprali z 0,5% vodno raztopino KOH.

**Epoksidne smole:** epoksidne smole smo sintetizirali v talini v prisotnosti katalizatorja ETPPA<sup>9</sup> z ustreznim ekvivalentnim razmerjem med DGEBA, BA ali TBBA, epoksidne smole s polifosfonati pa smo sintetizirali iz DGEBA in PP ali iz DGEBA, PP in TBBA. Oznake in sestava smol so podane v **tabeli 2**.

## 2.3 Priprava vzorcev

Za spremljanje poteka zamreževanja in za določanje  $T_g$  epoksidnih smol z DSC smo pripravili mešanice epoksidne smole, zamreževalca DICY in pospeševalca 2MI z ekvivalentnim razmerjem 1,0:0,57:0,004, ki se uporablja za pripravo impregnacijskih mešanic komercialnih bromiranih epoksidnih smol<sup>10</sup>. Sestavine smo mešali 30 min pri 60°C in posušili v vakuumskem sušilniku pri 40°C.

Za oceno gorljivosti smol s kisikovim indeksom smo stekleno tkanino impregnirali z impregnacijsko mešanico enake sestave kot za DSC meritve in preprege zamrežili v sušilniku pri 160°C v dveh urah. Vzorce za meritve smo pripravili po standardu ASTM D 2863-77 v obliki palčk (tip B). Podajamo povprečne vrednosti 10 meritev.

## 2.4 Metode

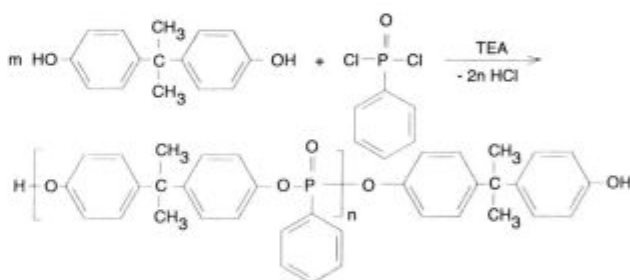
IR-spektre smo posneli z infrardečim spektrometrom Perkin Elmer 1725X, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C in <sup>31</sup>P NMR-spektre pa z Varianovim spektrometrom VXR 300. Povprečja molskih mas smo določili s SEC s tekočinskim kromatografom Perkin Elmer z diferenčnim refraktometrom LC-30 ali "diode array" UV-detektorjem LC-235. Uporabili smo predkolono in kolone PLgel z nominalno velikostjo por 50 in 10 nm in umeritev s polistirenskimi standardi. 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 300°C s hitrostjo segrevanja 10°C/min. Temperaturo steklastega prehoda ( $T_g$ ) zamreženih produktov smo izmerili v območju od 35°C do 150°C s hitrostjo segrevanja 20°C/min. Kinetične parametre smo izračunali s programom Perkin Elmer, DSC Kinetics V-100. Termično stabilnost smo merili v atmosferi zraka z aparatom Mettler TA-4000, modul TG-50, v območju 25-600°C s hitrostjo segrevanja 10°/min, nato pa še 40 min izotermno pri 600°C. Kisikov indeks smo določili z instrumentom Stanton Redcroft po postopku ASTM D 2863-77.

## 3 Rezultati in diskusija

### 3.1 Polifosfonati

Bisfenol A reagira s p,p-diklorofenilfosfinoksidom v alkalnem mediju v prisotnosti trietilamina, ki veže pri reakciji sproščeno klorovodikovo kislino in nastane sol TEAHC. Dolžina verige molekul polifosfonata je odvisna od molskega razmerja obeh reaktantov: najdaljša je pri molskem razmerju 1:1, s prebitkom BA pa postajajo molekule krajše in s tem številčno povprečje molske mase  $\bar{M}_n$  nižje (**shema 1**).

Ker je sinteza polifosfonata stopenjska reakcija, je produkt sestavljen iz oligomerov (BA-PPO)<sub>n</sub>-BA in nezreagirane BA, kar kažejo tudi krivulje SEC (**slika 1**). Povprečja molskih mas (**tabela 1**) naraščajo z zniževanjem deleža BA. Ker so vrednosti, izračunane z umeritvijo s polistirenskimi standardi, višje od dejanskih, smo pri načrtovanju sestave epoksidnih smol upoštevali  $\bar{M}_n$ , ki smo jih izračunali iz <sup>1</sup>H- NMR spektrov (**slika 2**) iz razmerja končnih in notranjih -CH<sub>3</sub> skupin BA oligomerov in -CH<sub>3</sub> skupin nezreagirane BA. V <sup>31</sup>P NMR-spektrih je signal fosforja za oligomer z n=1 pri 12,6 ppm, za oligomere z n≥2 pa pri 12,7 ppm, kar se ujema s podatki v literaturi za polifosfonate<sup>8</sup>.



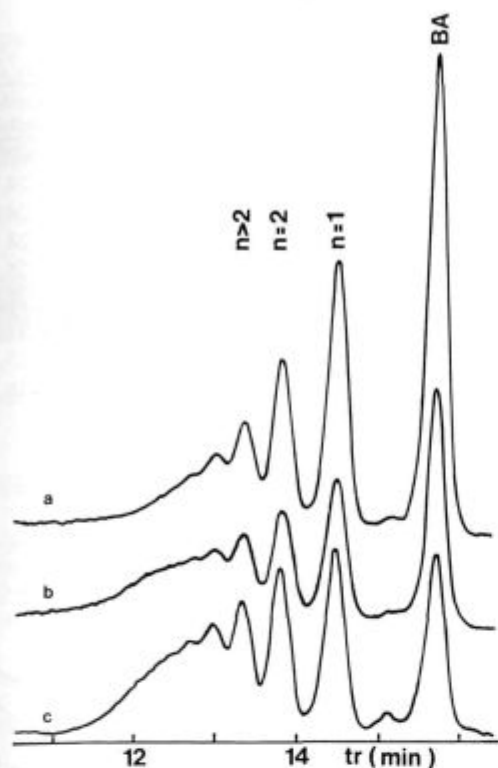
**Shema 1:** Reakcija med bisfenolom A (BA) in p,p-diklorofenilfosfinoksidom s prebitkom BA,  $n < m < 2n$

Na FTIR-spektrih polifosfonatov z zniževanjem deleža BA narašča intenziteta značilnih trakov P=O in P-O-C vibracij<sup>7</sup> pri 1202, 1171, 1132 in 951 cm<sup>-1</sup>. Krivulje TGA kažejo, da poteka razpad v dveh stopnjah: v območju do 400°C je razpad BA pri  $T = 313^\circ\text{C}$  in končnih skupin BA pri  $T = 380^\circ\text{C}$ , nad 400° pa razpad polifosfonatne verige pri  $T = 482^\circ\text{C}$  (**slika 3**). Z zniževanjem deleža BA pada izguba mase v prvi stopnji in narašča v drugi stopnji, enako pa narašča tudi ostanek po razpadu (**tabela 2**). Tako vedenje je značilno za polifosfonate, pri katerih pri visokih temperaturah nastajajo netopne kisline in oksidi<sup>1,3,5,6</sup>.

**Tabela 1:** Povprečja molskih mas in tališča polifosfonatov

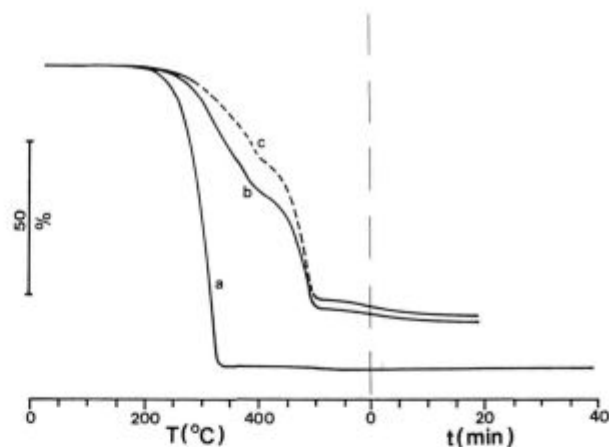
**Table 1:** Molar mass averages and melting points of polyphosphonates

Vzorec	P %	NMR	SEC		Tališče °C
		$\bar{M}_n(\text{g/mol})$	$\bar{M}_n(\text{g/mol})$	$\bar{M}_w(\text{g/mol})$	
PP 1,8:1	5,5	493	600	950	60,8
PP 1,6:1	6,3	636	700	1420	68,5
PP 1,4:1	6,7	800	860	1560	66,0



Slika 1: Krivulje SEC polifosfonatov z različnimi molskimi razmerji med BA in DCPPO: (a) 1,8:1, (b) 1,6:1 in (c) 1,4:1

Figure 1: SEC curves of the polyphosphonates with various molar ratios between BA and DCPPO: (a) 1,8:1, (b) 1,6:1 in (c) 1,4:1



Slika 3: Krivulje TGA (a) bisfenola A in polifosfonatov z molskim razmerjem med BA in DCPPO (b) 1,8:1 in (c) 1,6:1

Figure 3: TGA curves of (a) bisphenol A and of polyphosphonates with the molar ratios between BA and DCPPO of (b) 1,8:1 and (c) 1,6:1

Tabela 2: Rezultati termogravimetričnih meritev polifosfonatov in bisfenola A

Table 2: Results of thermogravimetric analysis of polyphosphonates and bisphenol A

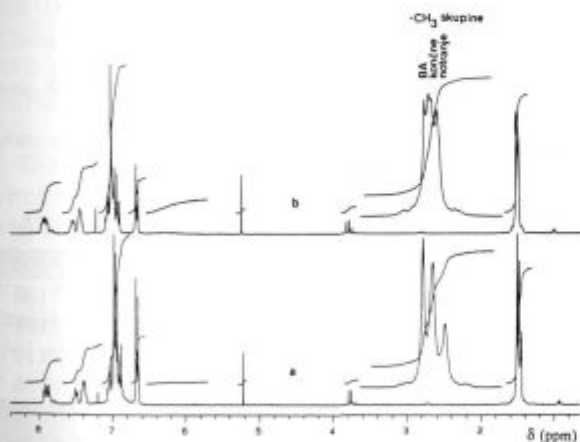
Vzorec	$T_{\text{razpada}}^{\circ\text{C}}$	$\Delta m$ %	$T_{\text{razpada}}^{\circ\text{C}}$	$\Delta m$ %	$\Delta m$ pri 600°C, %	Ostarek m, %
BA	313	98,2	485	1,2	-	0,1
PP 1,8:1	318	41,9	482	37,5	4,5	15,0
PP 1,6:1	388	31,9	482	44,6	5,7	17,1
PP 1,4:1	375	27,4	482	45,2	5,1	19,3

### 3.2 Epoksidne smole s polifosfonati

S polifosfonati z nizko molsko maso ( $M_n$  do 1000 g/mol) smo pripravili nebromirane in bromirane epoksidne smole z znižano vsebnostjo broma. Oznake, sestava in nekatere lastnosti sintetiziranih smol so podane v tabeli 3.

Primerjava izračunanih in eksperimentalnih vrednosti epoksidnih ekvivalentov kaže dobro ujemanje. Do odstopanja pride v nekaterih primerih zaradi tega, ker ostanejo v polifosfonatu po čiščenju še sledovi trietilamina, ki je tudi katalizator pri sintezi epoksidnih smol. Vrednosti epoksidnih ekvivalentov so v korelaciji s porazdelitvijo molskih mas. Razmerje med posameznimi polifosfonatnimi oligomeri v epoksidnih smolah je približno enako kot pri polifosfonatih, kar je razvidno iz razmerja signalov  $-\text{CH}_3$  in  $>\text{C}<$  skupin BA enot posameznih oligomerov v  $^{13}\text{C}$  NMR-spektrih (slika 4). Na osnovi tega lahko sklepamo, da polifosfonati med sintezo epoksidnih smol pri temperaturi nad  $100^\circ\text{C}$  ne hidrolizirajo.

Potek zamreževanja epoksidnih smol s polifosfonati se nekoliko razlikuje od poteka zamreževanja navadnih epoksidnih smol (slika 5, tabela 4). Maksimumi DSC krivulj (največja hitrost reakcije,  $T_r$ ) so pri  $30\text{--}40^\circ\text{C}$  višji temperaturi, kar kaže, da polifosfonati zavirajo zamreževanje; nekateri avtorji pripisujejo ta vpliv  $\text{P}=\text{O}$  skupi-



Slika 2:  $^1\text{H}$ -NMR spektri polifosfonatov z različnimi molskimi razmerji med BA in DCPPO: (a) 1,8:1 in (b) 1,6:1

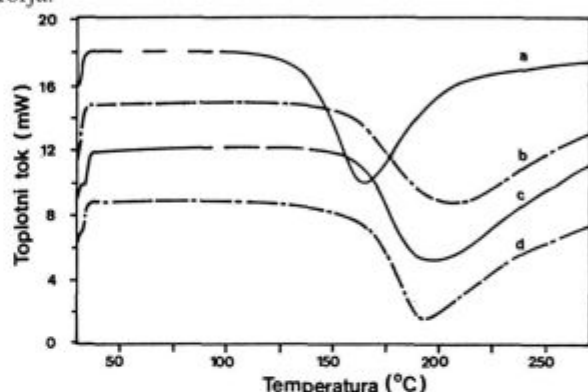
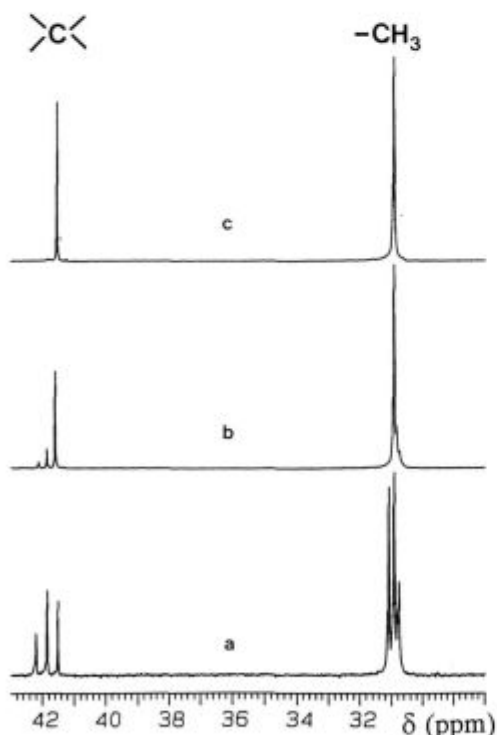
Figure 2:  $^1\text{H}$  NMR spectra of the polyphosphonates with molar ratios between BA and DCPPO: (a) 1,8:1, and (b) 1,6:1

**Tabela 3:** Parametri za sintezo epoksidnih smol s polifosfonati in nekatere njihove lastnosti**Table 3:** Parameters for the synthesis of epoxy resins with polyphosphonates and some of their properties

Oznaka ep. smole	BA/DCPPO	DGEBA/TBBA/PP (g)			EEW <sub>izr.</sub> g/mol	EEW <sub>eksp.</sub> g/mol	Br %	P %	Kisikov indeks
ES	–	90,0	–	10,0	260	260	–	–	22,2
ESP2	1,8:1	71,0	–	29,0	390	408	–	1,6	24,1
ESP3	1,8:1	67,0	–	33,0	450	485	–	1,8	24,8
ESP4	1,4:1	75,0	–	25,0	300	332	–	1,7	24,5
ESP5	1,6:1	75,0	–	25,0	310	330	–	1,6	25,2
ESB	–	88,5	11,5	–	236	235	6,4	–	27,2
ESB(kom.sm.)	–	–	–	–	–	430	18,5	–	32,1
ESPB2	1,8:1	64,5	5,5	30,0	485	571	3,1	1,6	25,2
ESPB3	1,8:1	66,0	7,0	27,0	453	454	3,9	1,5	26,2

nam polifosfonatov<sup>11</sup>. Entalpija zamreževanja, izračunana na mol epoksidnih skupin, je višja od entalpije epoksidnih smol brez fosforja. Pri nebromiranih smolah je nižja kot pri bromiranih in pada z naraščajočo vsebnostjo fosforja. Za lažjo primerjavo aktivacijske energije zamreževanja za posamezne smole smo le-to računali za drugi red reakcije; vrednosti so med 90 in 100 kJ/mol ne glede na vrsto smole; izstopa le bromirana smola ESB z višjo aktivacijsko energijo, za kar pa zaenkrat še ne poznamo vzroka.  $T_g$  zamreženih produktov je enakega

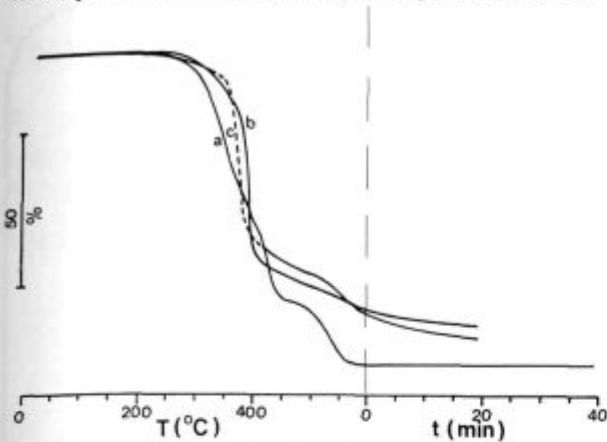
velikostnega reda kot pri epoksidnih smolah brez fosforja.

**Slika 5:** Krivulje DSC zamreževanja (a) nebromirane epoksidne smole ES in epoksidnih smol s polifosfonati: (b) ESP2, (c) ESP4 in (d) ESP5**Figure 5:** DSC curves of the crosslinking of (a) non-brominated epoxy resin ES and epoxy resins with polyphosphonates: (b) ESP2, (c) ESP4 and (d) ESP5**Slika 4:** Področje alifatskih ogljikovih atomov bisfenola A v <sup>13</sup>C NMR-spektrih: (a) polifosfonat z molskim razmerjem med BA in DCPPO 1,8:1, (b) epoksidna smola ESP2 z istim polifosfonatom in (c) epoksidna smola ES**Figure 4:** Region of aliphatic carbon atoms of bisphenol A in <sup>13</sup>C NMR spectra: (a) polyphosphonate with the molar ratio between BA and DCPPO of 1,8:1, (b) epoxy resin ESP2 with the same polyphosphonate, and (c) epoxy resin ES**Tabela 4:** Kinetični parametri zamreževanja epoksidnih smol. Upoštevali smo drugi red reakcije**Table 4:** Kinetic parameters of the crosslinking of epoxy resins; second order reaction was considered

Oznaka ep. smole	$T_r$ °C	$\Delta H$ J/g	$\Delta H$ kJ/mol	$E_a$ k J/mol	$T_g$ °C
ES	164	-335,0	-90,1	96,5	104
ESP2	206	-323,0	-139,6	94,3	106
ESP3	213	-252,8	-125,3	100,0	101
ESP4	195	-373,6	-128,5	94,5	111
ESP5	194	-385,7	-131,9	98,4	116
ESB	165	-335,2	-81,1	136,2	105
ESB(kom.sm.)	170	-217,8	-96,3	88,6	106
ESPB2	211	-256,8	-149,7	96,3	103
ESPB3	208	-258,4	-138,0	99,2	103

Razpad epoksidnih smol s polifosfonati v atmosferi zraka se začne nad 200°C, maksimum je pri temperaturi okrog 380°C. V manjši meri razpad poteka še pri temperaturi okrog 540°C. Vse smole imajo okrog 10% ostanka mase, medtem ko navadne epoksidne smole pri 600°C popolnoma razpadejo (tabela 5, slika 6). Uvajanje polifosfonatov v epoksidne smole vpliva na manjšo izgubo mase v prvi stopnji razpada. Temperatura pri

maksimumu razpada pade pri nebromiranih smolah za 45°C, pri bromiranih pa se dvigne za približno 10°C.



Slika 6: Krivulje TGA (a) nebromirane epoksidne smole ES in epoksidnih smol s polifosfonati: (b) ESP2 in (c) ESP5

Figure 6: TGA curves of (a) non-brominated epoxy resin ES and of epoxy resins with polyphosphonates: (b) ESP2 and (c) ESP5

Tabela 5: Povprečna moljskih mas in rezultati termogravimetričnih meritev epoksidnih smol

Table 5: Molar mass averages and thermogravimetric data of epoxy resins

Oznaka ep.smole	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$T_{\text{razpada}}^{\circ\text{C}}$	$\Delta m$ %	$T_{\text{razpada}}^{\circ\text{C}}$	$\Delta m$ %	Ostane m, %
ES	510	980	349 425	45,1 35,2	537	19,7	-
ESP2	790	2020	392	72,8	560	14,9	12,3
ESP3	730	2270	382	71,3	562	16,5	12,1
ESP4	610	1580	375	74,3	540	13,3	12,3
ESP5	630	1650	375	70,4	548	21,3	8,3
ESB	430	720	361	79,0	505	20,9	-
ESB(kom.sm.)	790	2690	365	75,2	489	24,8	-
ESPB 2	1090	2910	378	69,0	540	20,1	10,8
ESPB 3	980	2610	365	68,5	538	23,0	8,4

Gorljivost sintetiziranih smol smo ocenili s primerjavo kisikovega indeksa (OI) zamreženih sistemov (tabela 3). Na znižano gorljivost je vplivala tako steklena tkanina kot tudi dodani zamreževalci, zato to niso absolutne vrednosti, temveč le primerjalne. OI epoksidnih smol s polifosfonati se v primerjavi z OI epoksidnih smol nekoliko poveča. OI smole ESPB3 s 3,9% broma je še višji in je primerljiv OI bromirane epoksidne smole ESB s 6,4% broma<sup>3</sup>, vendar pa je precej nižji od komercialne bromirane smole z 18,5% broma.

#### 4 Sklepi

Sintetizirali smo nebromirane in bromirane epoksidne smole s polifosfonati na osnovi bisfenola A (BA) in p,p-diklorofenilfosfinoksida (DCPPO). Razmerje med

posameznimi polifosfonatnimi oligomeri (BA-PPO)<sub>n</sub>-BA se pri sintezi epoksidnih smol ne spremeni, kar kaže, da polifosfonati med sintezo ne hidrolizirajo. Zamreževanje smol poteka pri višjih temperaturah kot pri navadnih epoksidnih smolah, kinetični parametri zamreževanja in temperatura steklastega prehoda zamreženih produktov pa se bistveno ne spremenijo. Nebromirane in bromirane epoksidne smole s polifosfonati imajo manjšo izgubo mase pri temperaturi okrog 380°C in okrog 10% preostanka mase po razpadu v zraku pri 600°C.

Primerjava kisikovega indeksa zamreženih sistemov brez fosforja in z njim kaže, da uvajanje fosforja v epoksidne smole ne more v celoti nadomestiti bromiranih epoksidnih smol, vendar pa menimo, da je mogoče doseči primerno znižanje gorljivosti s kombinacijo fosforjevih in bromiranih spojin, kjer bo delež broma manjši, kot je v komercialnih bromiranih epoksidnih smolah z 18-20% broma.

#### Zahvala

To delo je bilo opravljeno v okviru projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga je financiralo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

#### 5 Literatura

- R. C. Gann, R. A. Dipert, M. J. Drews, Flammability, v *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 7, Ed. J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1987, 184-195
- C. A. May (Ed.), *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, Sec. Ed., Marcel Dekker, New York, 1988
- M. Žigon, T. Malavašič, Vpliv fosforjevih spojin na lastnosti epoksidnih smol, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 5-6, 493
- Z. Janović, T. Malavašič, Mehanizmi u procesima smanjenja gorivosti polimernih materijala, *Savjetovanje "Polimerni materijali smanjene gorivosti"*, Opatija, 1990
- E. D. Weil, Flame Retardants - Phosphorus Compounds, v *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol. 10, 1994, 396-414
- E. D. Weil, Phosphorus-Containing Polymers, v *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 11, Ed. J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1988, 96-126
- A. Granzow, Flame retardation by phosphorus compounds, *Acc. Chem. Res.*, 11, 1978, 177
- K. S. Kim, Phosphorus-Containing Polymers. I. Low Temperature Polycondensation of Phenylphosphonic Dichloride with Bisphenols, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1983, 1119
- 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. 4 352 918*, 1982
- F. Barborič, M. Žigon, F. Rovar, Vpliv vrste pospeševalca na lastnosti bromiranega epoksidnega preprega in laminata, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, 1996, 3-4
- E. F. Gubanov, G. E. Verzhinina, A. V. Chernova, E. P. Gryaznova, R. R. Shagidullin, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 54, 1984, 4, 682



## IZDELUJE:

- nerjavna jekla
- jeklo za elektro pločevino
- nelegirana in legirana jekla
  - za poboljšanje
  - za cementacijo
- nelegirana, mikro in malolegirana konstrukcijska jekla
  
- toplo valjane pločevine, trakove in lamele
- hladno valjane pločevine, široke in vzdolžno razrezane trakove
- hladno oblikovane profile
- kovinske podboje za vrata
- izsekance
- varnostne ograje

**ELEKTRO PLOČEVINE  
IN TRAKOVI**

**NERJAVNA  
JEKLA**

**MIKROLEGIRANA  
JEKLA**

**VISOKO OGLJIČNA  
JEKLA za poboljšanje**

## NUDIMO TUDI STORITVE:

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



# Prehodni pojav pri merjenju strižnega lezenja

## Transient Phenomena in Torsional Creep Measurements

R. Cvelbar<sup>1</sup>, I. Emri, Center za eksperimentalno mehaniko, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana

A. Nikonov, Faculty of Math. and Mech., Saratov State University, Russia

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Mehanske lastnosti viskoelastičnih materialov so v statičnem področju popisane z moduli lezenja in relaksacije glede na vrsto obremenitve. Moduli so določeni kot odziv materiala na konstantno obremenitev, ki je vzpostavljena v trenutku. Take obremenitve v praksi ni možno izvesti, zato jo nadomestimo z obremenitvijo s konstantno hitrostjo deformiranja ali naraščanja sile ("ramp function"). S tem v meritev vnesemo napako. V delu predstavljamo analizo te napake in možnost optimizacije merilnega postopka z ozirom na velikost sprejemljive napake.*

*Ključne besede: modul, lezenje, obremenjevanje, prehodni pojav*

*Mechanical properties of viscoelastic materials are modeled, in time domain, with creep compliance and relaxation modulus, depending on a type of excitation. The creep compliance and the relaxation modulus are defined as a response of a material to the instantaneously applied constant load, mathematically modeled as a step function. In reality such loading can not be accomplished, therefore it is substituted with the load in the shape of a ramp function. This substitution vitiates the quality of measurements. This paper present an analysis of the introduced error and possibility to optimize the measuring procedure according to the pre-defined error.*

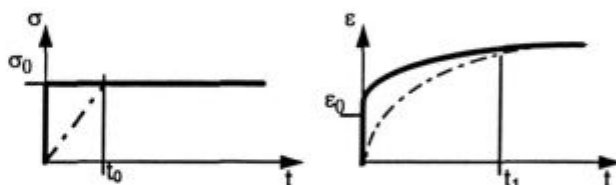
*Key words: modulus, creep, experiment, loading, transient phenomena*

### 1 Uvod

Polimere in kompozite na njihovi osnovi se vse več uporablja za izdelavo nosilnih konstrukcijskih elementov. Ti materiali so značilni predstavniki viskoelastičnih materialov, katerih mehanske lastnosti so močno odvisne od temperature, vsebnosti vlage in v nelinearnem področju tudi od same obremenitve. Pri gradnji konstrukcijskih elementov iz viskoelastičnih materialov moramo za varno uporabo dobro poznati njihove časovno odvisne mehanske lastnosti. Znotraj linearne teorije viskoelastičnosti so mehanske lastnosti polimerov opisane s časovno odvisnimi materialnimi funkcijami, ki so, v časovnem prostoru, določene kot odziv materiala na konstantno obremenitev. Teoretično ima ta obremenitev obliko koračne funkcije, kar pomeni, da je vzpostavljena v trenutku in nato vzdrževana na konstantnem nivoju. Za primer strižne obremenitve so mehanske lastnosti materiala popisane s strižnim modulom lezenja  $J(t)$ , ko je obremenitev napetost, in s strižnim modulom relaksacije  $G(t)$ , ko je obremenitev strižna deformacija.

V realnosti trenutne obremenitve ni mogoče izvesti, zato zamenjamo koračno obremenitev z obremenitvijo, ki ima konstantno hitrost do časa obremenjevanja  $t_0$ , po tem času pa je obremenitev, ki je za lezenje napetost  $\sigma_0$ , konstantna. Ta linearno naraščujoča obremenitev je prikazana s črtkano črto na levem delu **slike 1**.

Posledica tega je, da dobimo uporabne rezultate meritev šele po nekem času  $t_1$ , ko se odziv na linearno naraščujočo obremenitev dovolj približa ustreznemu koračnemu odzivu. To prikazuje desna skica na **sliki 1**. V



**Slika 1:** Koračna in linearno naraščujoča obremenitev ter pripadajoča časovna odziva - lezenje

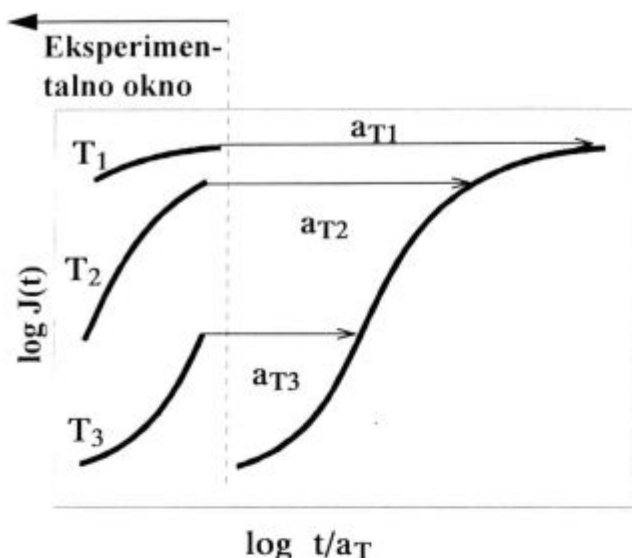
**Figure 1:** Step and Ramp loadings with the time-dependent creep response respectively

preteklosti je večina raziskovalcev izbrala čas  $t_1$ , po nepisanem pravilu, za eno dekadno večjega od časa obremenjevanja, t.j.,  $t_1/t_0 = 10$ . Izkušnje v našem laboratoriju so pokazale, da to nepisano pravilo ne zadovoljuje zahtevam natančnega "pospešenega merjenja", ki ga omogoča sodobna oprema. Oglejmo si ozadje problema.

Lezenje značilnega konstrukcijskega polimernega materiala se ustali po približno  $10^9$  sekundah, kar je približno 10 let. Karakterizacija mehanskih lastnosti s tako dolgimi meritvami je ekonomsko nesprejemljiva, zato skušamo meritve pospešiti. To lahko dosežemo s časovno-temperaturnim superpozicijskim principom<sup>1,2</sup>. V tem primeru izvedemo meritve pri različnih konstantnih temperaturah znotraj določenega časovnega intervala, ki ga pogosto imenujemo eksperimentalno okno<sup>1</sup>. Zgornja meja tega okna je iz praktičnih razlogov omejena na približno  $10^4$  sekund (to je približno 3 ure). Izmerjene segmente nato v skladu s časovno-temperaturnim superpozicijskim principom premikamo vzdolž logaritemske časovne skale in na ta način tvorimo su-

<sup>1</sup> Ruben CVELBAR, dipl. inž  
Center za eksperimentalno mehaniko, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana  
Cesta na Bodo 49, 1000 Ljubljana, Slovenija





Slika 2: Časovno-temperaturni superpozicijski princip  
Figure 2: Time-temperature superposition principle

marno relaksacijsko krivuljo ali krivuljo lezenja, kot je prikazano na **sliki 2**. Premikanje segmentnih krivulj lezenja ali relaksacij vzdolž logaritemske časovne osi za faktor premika  $a_T$ , je tem bolj natančno, čim širše je eksperimentalno okno.

Da bi pridobili dodatno dekada podatkov na desni strani logaritemske časovne osi, je potrebno podaljšati eksperiment za približno 30 ur. To ne pomeni samo podaljšanja meritve, temveč je dolga meritev tudi tehnično zahtevna naloga. Eksperimenti lezenja in relaksacije zahtevajo natančno kontrolo in vzdrževanje temperature, in sicer za nekatere materiale znotraj  $0,01^\circ\text{C}$ , kar je za dolge eksperimente težek pogoj.

Zato smo pričeli raziskovati možnosti širjenja eksperimentalnega okna v smeri spodnje meje, tako da ne bi presegli časa merjenja  $10^4$  sekund, kar je zgornja meja abscisne osi na **sliki 3**. To lahko dosežemo s krajšanjem obremenitvenega časa  $t_0$ , kar je na **sliki 3** shematsko prikazano s črtkano črto in vprašajem. Teoretično bi bila spodnja meja na logaritmski časovni skali premaknjena v minus neskončno, če bi lahko preizkušane obremenili s koračno obremenitvijo. Analize, ki smo jih opravili, so pokazale, da nepisano pravilo  $t_1/t_0 = 10$  odpove, če zahtevamo natančnost, ki jo sodobna merilna oprema daje. V tem prispevku podajamo rezultate naših analiz.

## 2 Numerični eksperiment

Za modeliranje pravega modula lezenja smo uporabili Cole-Cole funkcijo<sup>1</sup>

$$J(t) = J_g + \frac{J_c}{1 + \sqrt{(\tau/t)}} \quad (1)$$

s steklastim modulom lezenja:  $J_g = 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{N}$ , ravnotežnim modulom lezenja:  $J_c = 1.001 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{N}$ , in  $\tau = 1$  sekunda. Pravi modul lezenja je prikazan na **sliki**

**3** kot polna linija in pomeni odziv materiala na obremenitev izvedeno v času  $t_0 = 0$ , kar pomeni koračno obremenitev. Nato smo ovrednotili odzive za različne obremenitvene čase  $t_0$  pri linearno naraščajočih obremenitvah  $\sigma(t)$ , ki so definirane kot:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \frac{t}{t_0}, \quad 0 < t \leq t_0,$$

$$\sigma(t) = \sigma_0, \quad t > t_0. \quad (2)$$

Z uporabo napetostno-deformacijske zveze izračunamo časovno odvisno deformacijo  $\epsilon(t)$

$$\epsilon(t) = \int_0^t J(t-\xi) \dot{\sigma}(\xi) d\xi, \quad (3)$$

kjer je  $\sigma(\xi)$  za linearno naraščajočo obremenitev podana v enačbi (2). Izmerjeni modul lezenja  $J_{\text{ramp}}(t)$  je nato izračunan iz relacije,

$$J_{\text{ramp}}(t) = \frac{\epsilon(t)}{\sigma_0}, \quad (4)$$

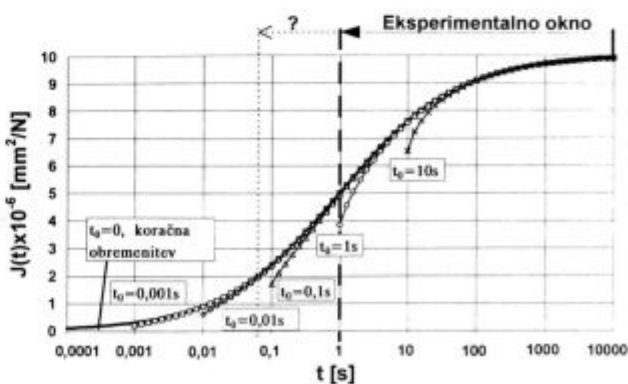
kot je to običajno pri vrednotenju izmerjenih rezultatov. Izmerjeni moduli  $J_{\text{ramp}}(t)$ , ki so izračunani za pet različnih časov obremenjevanja:  $t_0 = 0,001, 0,01, 0,1, 1$  in  $10$  sekund, so prikazani na **sliki 3**.

Na koncu je bila izračunana še razlika med pravim  $J(t)$  in izmerjenimi  $J_{\text{ramp}}(t)$  moduli lezenja kot:

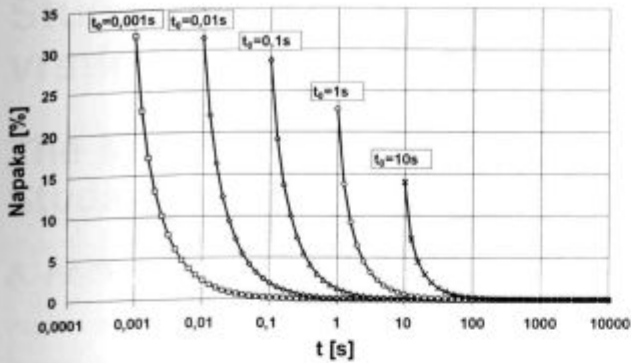
$$\text{Napaka} = \frac{J(t) - J_{\text{ramp}}(t)}{J(t)} \cdot 100 [\%]. \quad (5)$$

S **slike 3** je razvidno, da razlika med pravim in izmerjenim lezenjem postane zanemarljiva znotraj ene dekade po času obremenjevanja. Precej drugačna slika se pokaže, če razliko oziroma napako pokažemo v relativni skali glede na enačbo (5).

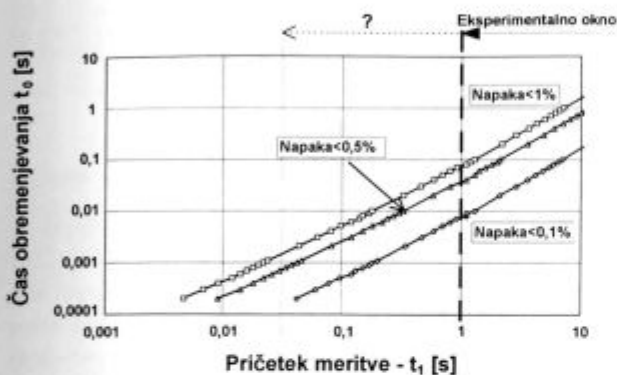
Ti rezultati so prikazani na **sliki 4**, kjer lahko ugotovimo, da razlika med obema krivuljama izgine po več kot dveh dekadah, razen za časa obremenjevanja  $t_0 = 1$  in  $10$  sekund. Ta dva časa obremenjevanja nista sprejem-



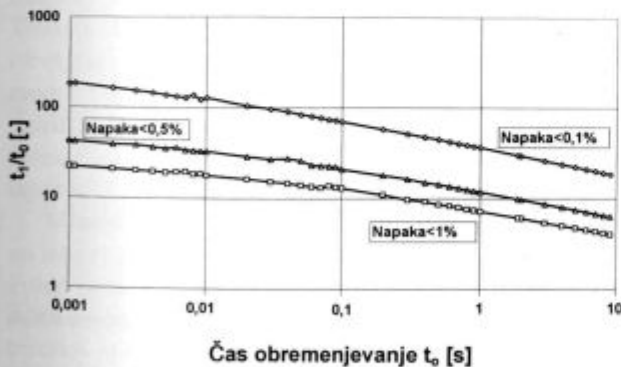
Slika 3: Moduli lezenja kot odzivi na koračno in linearno naraščajoče obremenitve  
Figure 3: Creep compliances as a responses to a step and different ramp loadings



Slika 4: Napaka meritve po končani obremenitvi  
Figure 4: Error of the measurement after the loading



Slika 5: Čas pričetka meritev za različne velikosti napake v odvisnosti od  $t_0$   
Figure 5: Time of the beginning of measurements for the different error levels as a function of  $t_0$



Slika 6: Razmerje med  $t_1/t_0$  za različne velikosti napake v odvisnosti od  $t_0$   
Figure 6: Ratio  $t_1/t_0$  for different error levels as a function of  $t_0$

ljiva, saj občutno zmanjšata eksperimentalno okno, ki je navzgor omejeno z  $10^4$  sekundami. Omenjena opažanja so odvisna od napake, ki jo lahko še sprejmemo v prvem odčitku po koncu obremenjevanja. Ta napaka je del napake eksperimenta, zato je željeno, da ne preseže 0,1%. Sliki 5 in 6 prikazujeta rezultate te analize.

Slika 5 prikazuje čas obremenjevanja  $t_0$  v odvisnosti od časa  $t_1$ , ki označuje pričetek merjenja. Vertikalna črtkana črta določa začetek štiri dekade širokega eksperimentalnega okna. S te slike je jasno razvidno, da mora biti preizkušane pri dovoljeni napaki 0,1% obremenjen hitreje kot v 0,01 sekundi, če naj z meritvijo pričnemo ob eni sekundi. Slika 6 prikazuje razmerje med  $t_1/t_0$  kot funkcijo časa obremenjevanja  $t_0$  in zato dopolnjuje informacijo predstavljeno na sliki 5.

Pri resničnih eksperimentih je možno pravilni čas obremenjevanja  $t_0$  izmeriti in nato lahko potreben "čas čakanja" določimo glede na podatke iz slike 6.

### 3 Sklepi

Iz vsega navedenega, lahko sklenemo:

1. Nepisano pravilo, da lahko z meritvijo pričnemo eno dekada po doseženem nivoju obremenitve ne velja, če so zahteve po natančnosti merjenja večje.
2. Dokaj enostavno je izpolniti pogoj, da naj eksperimentalno okno zajema 4 dekade časa.
3. Širjenje eksperimentalnega okna za dodatno dekada postane zelo zahtevna naloga. Pri tem je potrebno ob vzdrževanju zgornje meje na približno treh urah obremenitev izvesti znotraj milisekunde.

Ko se približujemo hitrim obremenitvam, se soočimo s problemom, ki je povezan z dinamiko mehanskega dela merilne naprave. Z obremenjevanjem vzbudimo lastna nihanja mehanskega sistema, kar ravno tako vodi k nepravilnim rezultatom na začetku merjenja<sup>4,5</sup>.

### 4 Reference

- <sup>1</sup> N. W. Tschoegl, *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*, Springer Verlag, Berlin, 1989
- <sup>2</sup> J. J. Aklonis, W. J. MacKnight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1983
- <sup>3</sup> M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1955, 3701
- <sup>4</sup> R. Cvelbar, I. Emri, N. W. Tschoegl, Analysis of Transient Phenomena in Creep Compliance Measurements of Viscoelastic Materials, *SEM 1994 Spring Conference*, Baltimore, 1994, 663-668
- <sup>5</sup> R. Cvelbar, I. Emri, Analiza prehodnega pojava pri merjenju lezenja viskoelastičnih materialov, *Kovine, Zlitine, Tehnologije*, 28, 1994, 1-2, 359-369



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

---

## VACUUM HEAT TREATMENT LABORATORY

### Vacuum Brazing

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

### ADVANTAGES

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

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

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

### INDUSTRIES

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

### QUALITY ASSURANCE

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

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

---

# Študij morfologije prepletenih polimernih mrež z vrstično elektronsko mikroskopijo

## The Morphology of Interpenetrating Polymer Networks Studied by Scanning Electron Microscopy

A. Anžlovar<sup>1</sup>, I. Anžur, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) smo študirali vplive koncentracije funkcionalnih skupin in molske mase polimernih komponent na morfologijo prepletenih polimernih mrež. Ugotovitve smo primerjali z rezultati diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC).

*Ključne besede:* prepletene polimerne mreže (IPN), funkcionalne skupine, vrstična elektronska mikroskopija - SEM

*The influence of the concentration of functional groups and of the average molecular weight of polymer component on the morphology of IPN were studied by scanning electron microscopy (SEM). Findings were correlated with the results of differential scanning calorimetry (DSC).*

*Key words:* interpenetrating polymer networks (IPN), functional groups, scanning electron microscopy - SEM

### 1 Uvod

Prepletene polimerne mreže (IPN) so zmesi dveh ali več različnih zamreženih polimerov z omejenim ločevanjem faz in brez kovalentnih vezi med njimi<sup>1,2</sup>. Prepletena polimerizacija omogoča mešanje sicer nemešljivih polimerov in na ta način omogoča pripravo novih materialov z zanimivimi kombinacijami lastnosti<sup>3,4</sup>. Prepletene polimerne mreže, sintetizirane po uveljavljenih postopkih (zaporedna ali vzporedna polimerizacija), zaradi prisotnosti hlapnih monomerov niso primerne za premazna sredstva. Kot alternativo omenjenim postopkom lahko IPN pripravimo iz predpolimerov z nizko molsko maso in se s tem izognemo lahkohlapnim monomerom. Termodinamično nekompatibilnost predpolimerov lahko izboljšamo z vgraditvijo funkcionalnih skupin v polimerne verige<sup>5-8</sup>. V našem primeru smo v ta namen vgradili v poliuretanski (PU) predpolimer karboksilne, v metakrilni (PM) kopolimer pa terciarne aminske skupine<sup>5</sup>.

Morfologija prepletenih polimernih mrež je zelo pomembna, ker so od nje odvisne ostale lastnosti IPN. Poleg modulov in steklastega prehoda, lahko za študij morfologije uporabimo tudi vrstično oz. presevno elektronsko mikroskopijo<sup>9,10</sup>. Ker elektronska mikroskopija nazorno prikaže porazdelitve faz in tako daje pomembne podatke o morfologiji<sup>10</sup>, smo jo tudi mi uporabili za študij morfologije prepletenih polimernih mrež na osnovi funkcionalnih predpolimerov.

### 2 Eksperimentalno delo

#### 2.1 Materiali:

- PU predpolimeri z vgrajenimi karboksilnimi skupinami
- PM kopolimeri z vgrajenimi terciarnimi aaminskimi skupinami

Sinteze polimernih komponent in postopek priprave plasti prepletenih polimernih mrež so opisani v literaturi<sup>11</sup>.

#### 2.2 Določevanje morfologije

Temperature steklastega prehoda ( $T_g$ ) in spremembe specifične toplote ( $\Delta c_p$ ) smo ugotovili iz DSC krivulj, ki smo jih posneli s kalorimetrom Perkin-Elmer DSC-7 s hitrostjo segrevanja 20°C/min. Primerjali smo  $T_g$  čistih komponent in prepletenih mrež ter na osnovi njihovih razlik sklepali na porazdelitev faz v IPN.

Vzorci, pretrgane na dinamometru smo napršili z zlatom in posneli elektronske mikrofografije na vrstičnem elektronskem mikroskopu JEOL JSM T-220 pri pospeševalni napetosti 10 oz. 15 kV ter tisočkratni povečavi z detektorjem za sekundarne elektrone.

Po drugem postopku smo vzorce IPN prerezali z britvico, jih kontrastirali z OsO<sub>4</sub> in naparili z ogljikom. Mikrofografije smo posneli na vrstičnem elektronskem mikroskopu JEOL JSM 840 A v tehniki odbitih elektronov pri pospeševalni napetosti 15 kV<sup>12,13</sup>.

### 3 Rezultati

Temperature steklastega prehoda za vzorce IPN z različnimi koncentracijami funkcionalnih skupin ( $M_n$  je v območju od 9000 do 12000) so zbrane v **tabeli 1**, mikrofografije njihovih pretrgov pa so prikazane na **slikah 1a-**

<sup>1</sup> Dr. Alojz ANŽLOVAR, dipl.inž.kem.tehn.  
Kemijski inštitut, Ljubljana  
Hajdrihova 19, 1115 Ljubljana, Slovenija

d. Rezultati meritev z DSC so že bili objavljeni<sup>11</sup>, vendar pa jih zaradi primerjave z mikrofografijami in boljše preglednosti navajamo še enkrat.

**Tabela 1:**  $T_g$  komponente PM v odvisnosti od koncentracije funkcionalnih skupin pred mešanjem in po njem

**Table 1:**  $T_g$  of PM component as a function of the concentration of functional groups before and after mixing

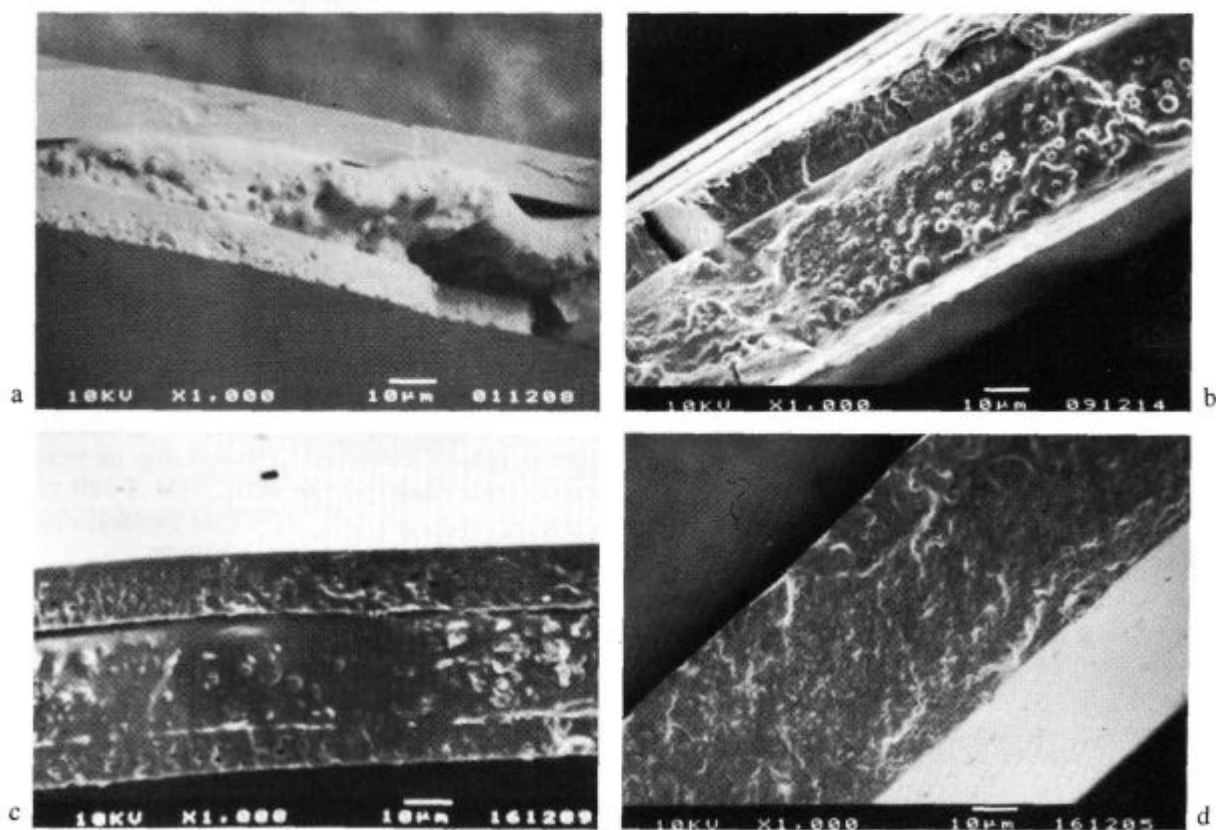
Koncentracija funkcionalnih skupin (mmol/g)	$T_g$ polimetakrilne komponente pred mešanjem ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ polimetakrilne komponente v IPN ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
0	94	96	2
0,05	94	96	2
0,15	94	90	-4
0,25	94	78	-16
0,35	94	80	-12
0,45	94	81	-13

S povečevanjem koncentracije funkcionalnih skupin se znižuje  $T_g$  komponente PM, kar pripisujemo mešanju s trdimi segmenti PU<sup>11</sup>. Tudi primerjava elektronskih mikrofografij (slika 1a-d) kaže, da se s povečevanjem koncentracije funkcionalnih skupin zmanjšuje ločevanje faz. Vzorec IPN, sintetiziran iz predpolimerov brez funkcionalnih skupin, (slika 1a) se celo popolnoma razsloji. Na sliki je jasno viden ločen elastični poliuretanski srednji sloj in bolj krhki zunanji plasti, v katerih prevladuje

polimetakrilna (PM) komponenta. Te ugotovitve so v skladu z rezultati analize DSC (tabela 1).

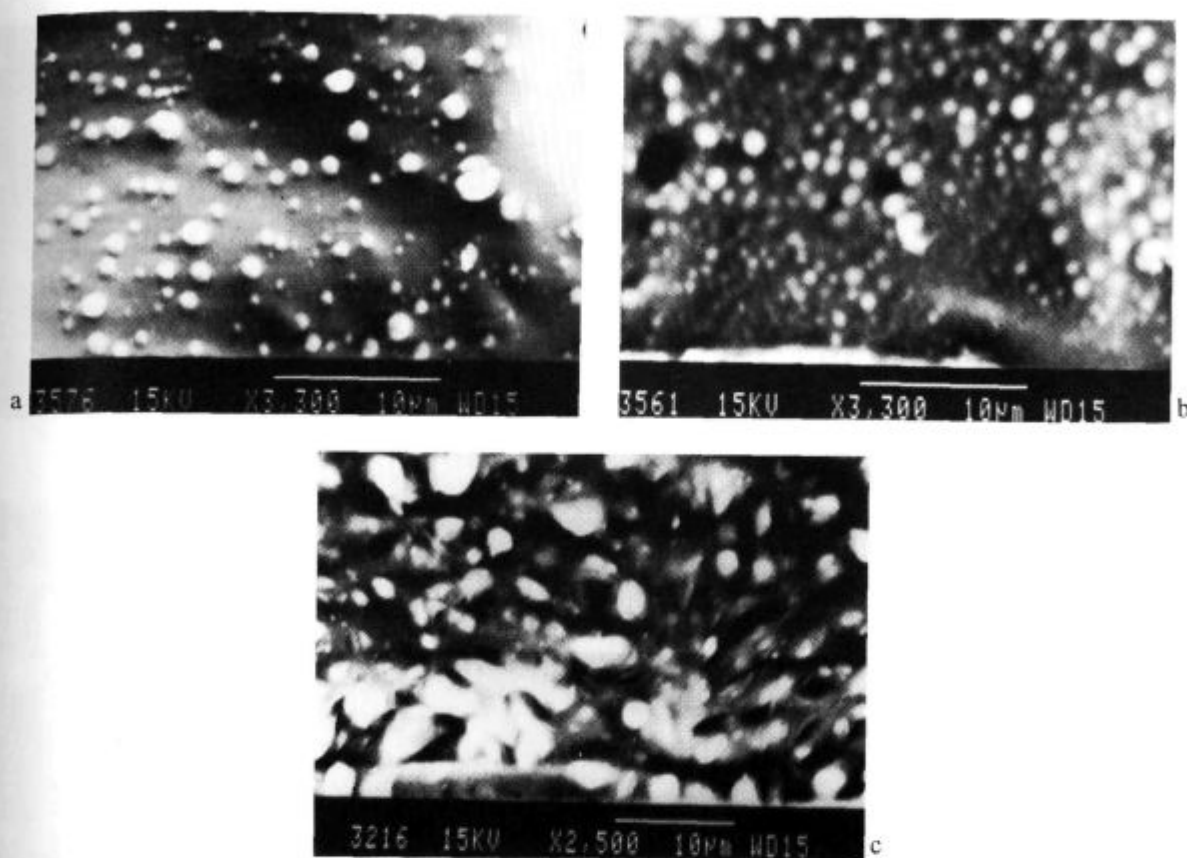
Mikrofografije prereзов IPN, kontrastiranih z  $\text{OsO}_4$ , ki se veže na uretansko skupino komponente PU in ne na polimetakrilat<sup>14</sup>, kažejo svetlejša področja, kjer je visoka koncentracija  $\text{OsO}_4$  oziroma uretanskih skupin, kot porazdelitev uretanskih skupin v vzorcu. Primerjava mikrofografij z  $\text{OsO}_4$  kontrastiranih prereзов (slika 2b) in pretrgov (slika 2a) pokaže, da lahko iz prvih dobimo tudi informacijo o velikosti delcev. Primerjava mikrofografij vzorcev z 0,25 (slika 2c) in 0,35 (slika 2b) mmol funkcionalnih skupin na gram polimera pokaže, da je slednji precej bolj homogen kar je v skladu z drugimi rezultati.

Z namenom, da bi izboljšali kompatibilnost komponent PU in PM, smo spreminjali tudi povprečja molske mase ene in druge komponente. Temperature steklastega prehoda (tabela 2) IPN, pripravljenih iz polimernih komponent z 0,25 mmol funkcionalnih skupin na gram polimera, ne kažejo večjih sprememb. To pomeni, da zmanjšanje povprečij molske mase predpolimerov ne izboljša mešljivosti. Elektronske mikrofografije teh vzorcev IPN so prikazane na slikah 3a-d. Mikrofografije pretrgov in z  $\text{OsO}_4$  kontrastiranih prereзов kažejo močnejše ločevanje faz kot pri vzorcih IPN iz predpolimerov z višjimi povprečji molskih mas (slika 1d in 2c), kar potrjuje zaključke na osnovi izmerjenih sprememb  $T_g$ . Tudi v



**Slika 1:** Elektronske mikrofografije pretrgov vzorcev IPN z različnimi koncentracijami funkcionalnih skupin (povečava 1000x): a) 0,0 mmol/g, b) 0,15 mmol/g, c) 0,25 mmol/g, d) 0,45 mmol/g

**Figure 1:** Electron micrographies of IPN samples with different concentrations of functional groups (magnification 1000x): a) 0,0 mmol/g, b) 0,15 mmol/g, c) 0,25 mmol/g, d) 0,45 mmol/g



**Slika 2:** Elektronske mikrofografije prerezov vzorcev IPN; različne tehnike priprave in snemanja: a) IPN vzorec, napršen z Au (sekundarni elektroni, 0,35 mmol funkc. sk./g); b) IPN vzorec napršen z C (odbiti elektroni, 0,35 mmol funkc. sk./g); c) IPN vzorec napršen z C (odbiti elektroni, 0,25 mmol funkc. sk./g)

**Figure 2:** Electron micrographies of cross-sections of IPN samples with different techniques of preparation: a) IPN sample, coated with Au (secondary electrons, 0,35 mmol of funct. groups/g); b) IPN sample, coated with C (backscattered electrons, 0,35 mmol of funct. groups/g); c) IPN sample, coated with C (backscattered electrons, 0,25 mmol of funct. groups/g)

tem primeru dajejo mikrofografije prerezov, kontrastiranih z  $\text{OsO}_4$  (slike 3b, d, f), jasnejšo sliko o ločevanju faz in velikosti delcev.

**Tabela 2:**  $T_g$  polimetakrilne komponente v IPN v odvisnosti od številčnega povprečja molske mase ( $M_n$ ) komponent PU in PM (0,25 mmol funkcionalnih skupin / g polimera)

**Table 2:**  $T_g$  of acrylic component in IPN as a function of the number average molecular weight ( $M_n$ ) of PU and of PM component (0,25 mmol of functional groups / g polymer)

$M_n$ polimetakrilne komponente* g/mol	$T_g$ pred mešanjem °C	$T_g$ v IPN °C	$\Delta T_g$ °C
4600	76	78	2
7100	88	88	0
10100	94	90	-4
20000	98	99	1

$M_n$ polimetakrilne komponente* g/mol	$T_g$ pred mešanjem °C	$T_g$ v IPN °C	$\Delta T_g$ °C
3700	76	78	2
6600	76	77	1
9700	76	78,5	2,5

\*:  $M_n$  poliuretanskega predpolimera = 3700

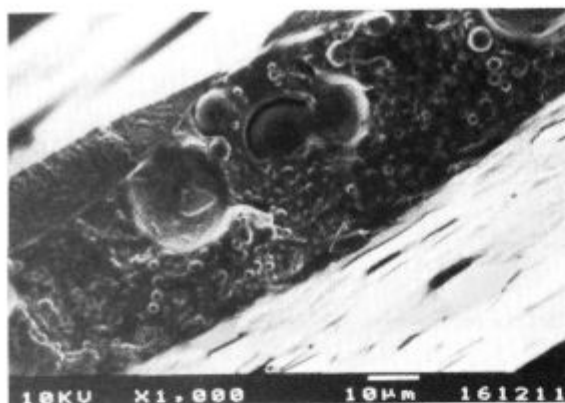
#:  $M_n$  polimetakrilnega kopolimera = 4600

Izrazitejšega ločevanja faz pri vzorcih IPN, sintetiziranih iz komponent z nižjim povprečjem molske mase,

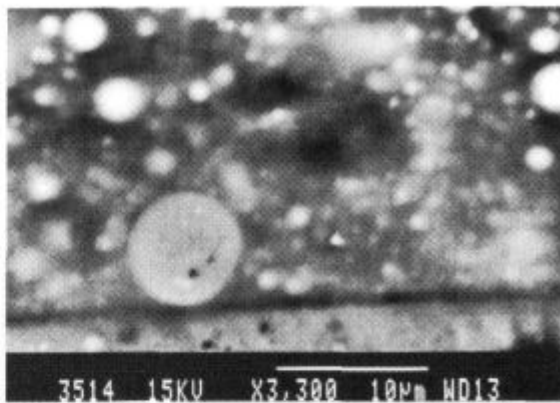
nismo pričakovali, je pa najverjetneje posledica večje gibljivosti polimernih molekul zaradi nižje viskoznosti. Zhou<sup>15</sup> namreč pripisuje boljše mešljivost polimernih komponent z višjim povprečjem molske mase prav zmanjšani gibljivosti molekul oziroma povečani viskoznosti.

#### 4 Ugotovitve

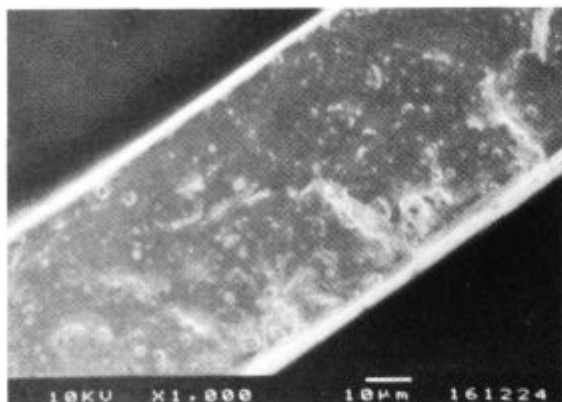
Morfologijo sintetiziranih prepletenih polimernih mrež smo študirali z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Iz primerjave elektronskih mikrofografij in sprememb temperature steklastega prehoda smo ugotovili, da je vrstična elektronska mikroskopija v povezavi z diferenčno dinamično kalorimetrijo primerna metoda za študij morfologije IPN. Mikrofografije prerezov, kontrastiranih z  $\text{OsO}_4$ , dajejo več informacije o porazdelitvi faz in velikosti delcev glede na mikrofografije pretzgov, napršenih z zlatom. Elektronske mikrofografije kažejo tudi, da je po predlaganem postopku sinteze možno pripraviti IPN z velikostjo delcev nad 1 $\mu$ .



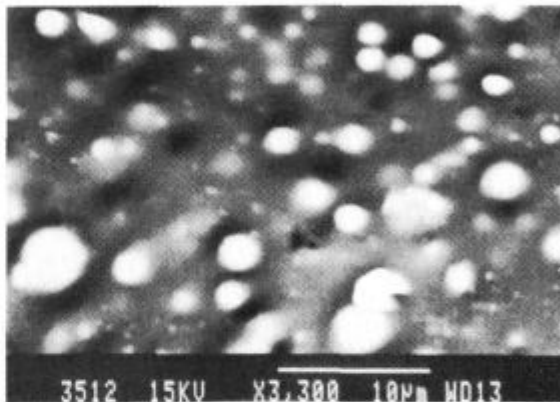
a)  $M_n$  PU = 3700,  $M_n$  PM = 4600



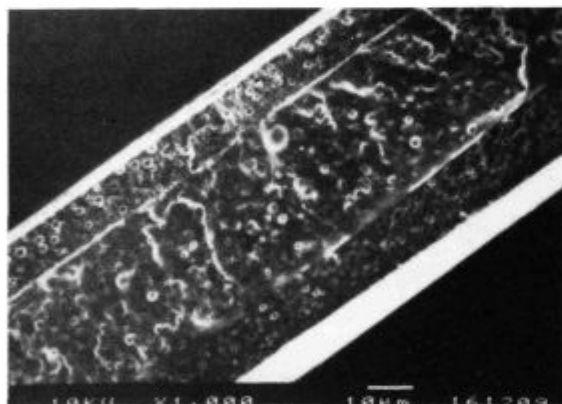
b)  $M_n$  PU = 3700,  $M_n$  PM = 4600



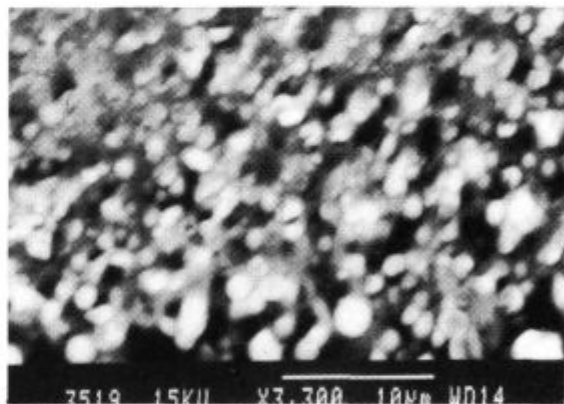
c)  $M_n$  PU = 9700,  $M_n$  PM = 4600



d)  $M_n$  PU = 9700,  $M_n$  PM = 4600



e)  $M_n$  PU = 3700,  $M_n$  PM = 10100



f)  $M_n$  PU = 3700,  $M_n$  PM = 10100

**Slika 3:** Elektronske mikrofografije pretrgov in prevezov vzorcev IPN - komponente z različnim številčnim povprečjem molske mase -  $M_n$ : a, c, e - pretrgi vzorci napršeni z zlatom; b, d, f - prevezani vzorci, kontrastirani z  $OsO_4$ , naparjeni z ogljikom

**Figure 3:** Electron micrographies of ruptures and cross-sections of IPN samples - components with different number average molecular weight -  $M_n$ : a, c, e - ruptures, sputtered with gold; b, d, f - cross-sections, stained with  $OsO_4$ , coated with carbon

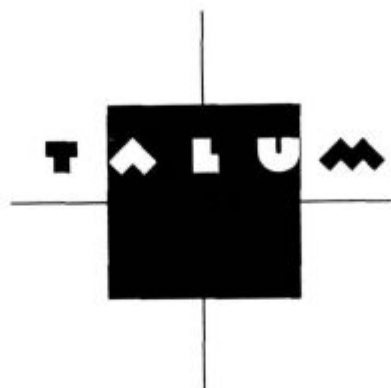
## Zahvala

Delo je del projekta Polimeri in polimerne mreže v usnjarstvu, ki ga je financiralo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> H. L. Frisch, D. Klempner, K. C. Frisch, *Polym. Lett.*, 7, 1969, 775
- <sup>2</sup> L. H. Sperling, D. W. Friedman, *J. Polym. Sci.*, A-2 7, 1969, 425
- <sup>3</sup> G. P. Belonovskaya, T. I. Borisova, L. S. Andrianova, J. D. Cheronova, Yu. V. Brestkin, L. V. Krasnev, E. V. Kruchnina, *Acta Polymerica*, 33, 1982, 246
- <sup>4</sup> S. Singh, H. L. Frisch, H. Ghiradella, *Macromolecules*, 23, 1990, 375
- <sup>5</sup> A. Anžlovar, I. Anžur, T. Malavašič, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 497
- <sup>6</sup> D. Fox, R. Allen, Compatibility v: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges (Eds.), John Wiley & Sons, 3, 1985, 766
- <sup>7</sup> H. X. Xiao, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *J. Polym. Sci.*, Polym. Chem. Ed., 21, 1983, 2547
- <sup>8</sup> S. Lu, E. M. Pearce, T. K. Kwei, *Polymer*, 36, 1995, 2435
- <sup>9</sup> D. Klempner, L. Berkowski, Interpenetrating Polymer Networks in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges (Eds.), John Wiley & Sons, 8, 1985, 297
- <sup>10</sup> D. A. Thomas, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 60, 1974, 198
- <sup>11</sup> A. Anžlovar, I. Anžur, T. Malavašič, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1994, 227
- <sup>12</sup> I. Frischinger, S. Dirlikov, Two-Phase Interpenetrating Epoxy Thermosets That Contain Epoxidised Triglyceride Oils - Part I v: *Interpenetrating Polymer Networks*, D. Klempner, L. H. Sperling, L. A. Utracki (eds.), ACS Symposium Series, 239, 1994, 517
- <sup>13</sup> I. Frischinger, S. Dirlikov, Two-Phase Interpenetrating Epoxy Thermosets That Contain Epoxidised Triglyceride Oils - Part II in *Interpenetrating Polymer Networks*, D. Klempner, L. H. Sperling, L. A. Utracki (eds.), ACS Symposium Series 239, 1994, 539
- <sup>14</sup> S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, W. Radigan, H. L. Frisch, *Macromolecules*, 9, 1976, 259
- <sup>15</sup> P. Zhou, X. Chen, H. L. Frisch, Z. Zhou, J. Rider, G. E. Wnek, *Macromolecules*, 25, 1992, 7334





*Lahkota prihodnosti*

**TALUM, d.o.o., KIDRIČEVO**

Tovarniška ulica 10  
2325 Kidričevo, Slovenia  
Telephone: +386 62/79 61 10  
Telex: 33116  
Telefax: +386 62/79 62 69

# Vulkanizacija zmesi na osnovi kavčuka EPDM za pripravo hidroizolacijskih membran

## Vulcanization of EPDM Rubber-Based Compound for Preparation of Hydroinsulating Membranes

I. Kok<sup>1</sup>, T. Marinović, J. Bohinc, Razvojno tehnološki inštitut, Sava Kranj

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Montaža vulkanizirane elastomerne membrane je zahtevna in se poenostavi z uporabo membrane, ki vulkanizira že vgrajena. Z uporabo ustrezne kombinacije sekundarnih pospeševal tiourea v zmesi na osnovi kavčuka EPDM smo razvili samovulkanizirano strešno membrano. Potek vulkanizacije smo spremljali vulkametrično in z viskozimetrijo po Mooneyu. Hitrost samovulkanizacije smo spremljali z merjenjem časovnih sprememb fizikalnih lastnosti med vulkanizacijo na strehi.

*Ključne besede:* etilen-propilen-dienski kavčuk, kinetika vulkanizacije, strešna membrana, pospeševala tiourea

Installation of vulcanized elastomeric membrane is a demanding task which may be simplified using such, which vulcanizes while already has been built in the roof. Applying a combination of secondary thiourea accelerators in a EPDM-based rubber compound, a selfvulcanizing roof membrane has been developed. The vulcanization course was followed vulcametrically and by Mooney viscometry. The rate of selfvulcanization was followed by measurement of depend of physical properties on the vulcanization time during vulcanization on the roof.

*Key words:* ethylene-propylene-diene rubber, roof membrane, thiourea accelerator, vulcanization kinetics

### 1 Uvod

Membrane na osnovi etilen-propilen-dienskega kavčuka (EPDM) so med najbolj razširjenimi elastomernimi membranami za hidroizolacijo ravnih streh. Montaža vulkanizirane elastomerne membrane je zahtevna in se poenostavi z uporabo membrane, ki vulkanizira šele po vgradnji na streho.

Vulkanizacija kavčukov navadno poteka pri povišani temperaturi, in sicer se pri vulkanizaciji z žveplom temperatura giblje v območju 130°C - 190°C. Z dodatkom pospeševal skrajšamo čas vulkanizacije pri izbrani temperaturi. V prisotnosti ultrahitrih pospeševal lahko steče vulkanizacija že pri sobni temperaturi. To je samovulkanizacija. Kavčuki EPDM potrebujejo ob normalni količini žvepla, zaradi svoje relativno nizke nenasičenosti za učinkovito vulkanizacijo, večjo količino pospeševal. S kombinacijo pospeševal merkaptto, tiuramov in ditiokarbamatov dosežemo sinergijske učinke, ki ne zadoščajo za popolno vulkanizacijo kavčuka EPDM, zato se kot dodatna pospeševala največ uporabljajo tiouree: etilentiourea (ETU) in difeniltiourea (DPTU). Z dodatkom pospeševal tiourea poteka zamreževanje EPDM-a hitro, začetki zamreževanja so kratki in stopnja zamreženja je visoka.

V članku je opisana priprava samovulkanizirane zmesi na osnovi kavčuka EPDM in ustrezne kombinacije dveh vrst pospeševal ter študij kinetike zamreževanja. Potek vulkanizacije smo spremljali vulkametrično in z viskozimetrijo po Mooneyu.

Kavčukovo zmes smo vulkanizirali v sušilniku pri 50°C in na strehi. Hitrost samovulkanizacije smo spremljali z merjenjem časovnih sprememb fizikalnih lastnosti.

### 2 Eksperimentalni del

Za pripravo zmesi za samovulkanizirane strešne membrane smo dodali osnovnemu vulkanizacijskemu sistemu sekundarni pospeševali ETU in DPTU, s katerima smo želeli pospešiti in optimizirati hitrost vulkanizacije.

Pripravili smo deset preizkusnih zmesi z različnimi kombinacijami pospeševal ETU in DPTU (zmesi 2-11), kar nam prikazuje **tabela 1**. Vse preizkusne zmesi vsebujejo poleg vulkanizacijskega sistema še kavčuk EPDM, ZnO, stearinsko kislino, saje, mehčala, antioksidante in dispergatorje.

**Tabela 1:** Testne zmesi z različno vsebnostjo pospeševal ETU in DPTU

**Table 1:** Test compounds with different part of accelerators ETU and DPTU

	Oznaka zmesi / (phr)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
žveplo	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MBT	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMTD	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
ZDBC	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ETU	-	1	2	-	-	1	1	2	2	2	2
DPTU	-	-	-	1	2	1	2	1	2	0,25	0,5

Vse zmesi smo mešali v dveh stopnjah. V prvi smo v zaprtem laboratorijskem mešalniku Banbury zmešali zmes vseh komponent brez dodanega vulkanizacijskega

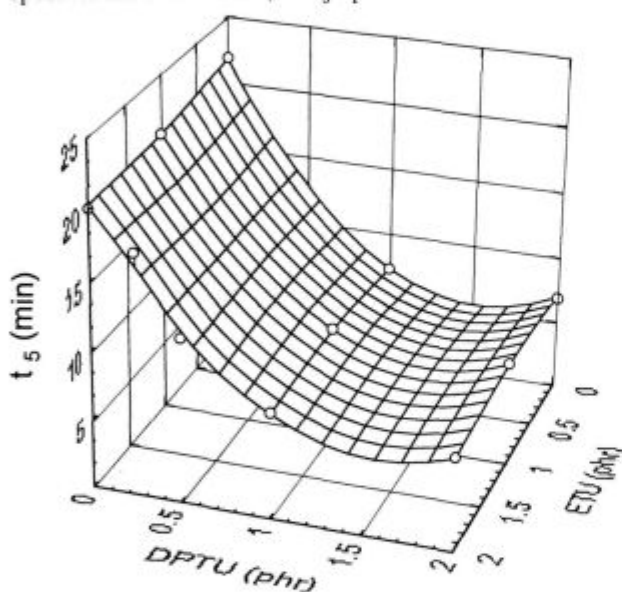
<sup>1</sup> Iztek KOK, dipl.inž.kem.tehn.  
Razvojno tehnološki inštitut, Sava Kranj  
Škofjeloška c. 6, 4000 Kranj, Slovenija

sistema. V drugi smo ohlajeni zmesi na laboratorijskem dvovaljničniku Berstorff domešali vulkanizacijski sistem (žveplo in pospeševala).

Potek vulkanizacije smo spremljali vulkometrično (Monsanto Rheometer 100S - ASTM D 2084-79) in z viskozimetrijo po Mooneyu -Monsanto MV 2000 E, z velikim rotorjem (ASTM D 1646), s katero smo spremljali tudi varnost predelave zmesi. Lastnosti surovih zmesi, njihove spremembe med zamreževanjem in lastnosti vulkanizatov smo opredelili z merjenjem gostote (ASTM D 1817), nateznih lastnosti (ASTM D 412), in Youngovega modula elastičnosti na dinamometru Instron 1161 ter trdoto po metodi ASTM D 2240.

### 3 Rezultati

Začetek zamreževanja  $t_5$ , merjen z viskozimetrom po Mooneyu pri 100°C, se spreminja s količino dodanih pospeševal ETU in DPTU, kar je prikazano na **sliki 1**.



**Slika 1:** Vpliv količine pospeševal (ETU, DPTU) na začetek zamreževanja  $t_5$  pri 100°C

**Figure 1:** The influence of the part of accelerators on the beginning of crosslinking  $t_5$  at 100°C

Osnovna testna zmes 1, ki ne vsebuje pospeševal tiourea, ima najdaljši začetek zamreževanja. Dodatek ETU osnovni zmesi le nekoliko skrajša  $t_5$ , medtem ko z dodatkom DPTU osnovni zmesi skrajšamo  $t_5$  za približno trikrat. Obe pospeševali pospešita razpad TMTD (tetrametiluramdisulfid), vendar je DPTU zaradi prisotnosti fenilne skupine v molekuli bolj kisel od ETU in se proton v DPTU zaradi resonančne stabilizacije lažje odcepi z dušikovega atoma. DPTU hitreje reagira s TMTD in tako pospeši njegov razpad ter nastanek tiuramskih polisulfidov, ki nato delujejo kot aktivna zamreževalna sredstva<sup>1,2</sup>. Iz **slike 1** je razvidno, da le majhne količine DPTU močno vplivajo na padec  $t_5$ . Do 1 del na sto delov kavčuka (phr) DPTU v zmesi krivulja strmo pada, z nadaljnjim večanjem količine DPTU se padanje  $t_5$  umiri.

Ker je vsebnost TMTD v zmesi 0,7 phr, že večina TMTD razpade v prisotnosti 1 phr DPTU in večje količine DPTU nimajo bistvenega vpliva na skrajšanje  $t_5$ .

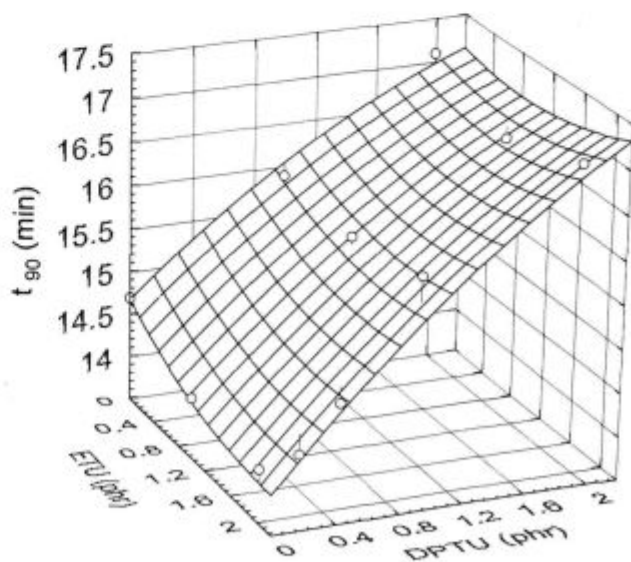
Vpliv vrste in koncentracije pospeševal tiourea na celoten potek zamreževanja smo spremljali z vulkanizacijskimi krivuljami.

Osnovni zmesi z dodatkom ETU nekoliko skrajšamo začetek zamreževanja in povečamo njegovo hitrost. DPTU močno skrajša začetek zamreževanja, ker hitreje reagira s TMTD. Zamreževanje nato poteka počasi, ker nezreagirani DPTU deluje kot stabilizator kavčukovih radikalov. V zmesih, ki vsebujejo ETU, že majhne količine DPTU močno skrajšajo začetek zamreževanja. Hitrost reakcije se zmanjša zaradi stabilizacijskega učinka neporabljenega DPTU na kavčukove radikale.

Začetek zamreževanja  $t_{52}$ , ki ga odčitamo iz vulkanizacijske krivulje, se spreminja s koncentracijo pospeševal ETU in DPTU. Čeprav so razlike v začetkih  $t_{52}$  manjše kot pri  $t_5$ , se kaže enak vpliv ETU in DPTU na potek zamreževanja. Obe pospeševali skrajšata začetek, vendar je DPTU pri tem bolj učinkovit. Pri merjenju z vulkometrom je vpliv pospeševal na začetek zamreževanja slabše zaznan kot pri viskozimetru po Mooneyu. Ker so temperature merjenja pri uporabi vulkametra višje, so zato časi vulkanizacije ustrezno krajši.

Čas, potreben za optimalno zamreženje,  $t_{90}$ , mora biti čim krajši, da zmes čim hitreje doseže uporabne lastnosti. Z večanjem koncentracije ETU  $t_{90}$  pojema in je najkrajši za zmes z 2 phr ETU (zmes 3), kar je prikazano na **sliki 2**.

Prisotnost DPTU v zmesi neugodno vpliva na hitrost zamreževanja, ki v zmesih z DPTU poteka počasneje kot



**Slika 2:** Vpliv količine pospeševal (ETU, DPTU) na optimalni čas zamreženj  $t_{90}$

**Figure 2:** The influence of part of accelerators (ETU, DPTU) on the optimal crosslinking time  $t_{90}$

v osnovni zmesi 1. DPTU zavira potek zamreževanja, ker stabilizira kavčukove radikale.

Samovulkanizirana kavčukova zmes mora imeti ustrezno hiter začetek zamreževanja. Če je začetek prehiter, vulkanizacija steče že pri predelavi ali med skladiščenjem. Po drugi strani je pri samovulkanizaciji zaželeno, da zmes ni predolgo surova. Iskali smo zmes z ustrezno varnostjo predelave, ki bi po vgraditvi na streho začela hitro vulkanizirati. Na podlagi izkušenj iz prakse naj bi bil optimalni  $t_5$  zmesi okrog 12 minut pri  $100^\circ\text{C}$ . Postavljenim zahtevam je najbolj ustrezala zmes 11, ki vsebuje 2 phr ETU in 0,5 phr DPTU. Velika količina ETU zagotavlja hiter potek zamreževanja, medtem ko dodatek DPTU skrajša začetek  $t_5$  na optimalno vrednost.

Pri vulkanizaciji poteka več vzporednih in zaporednih reakcij. Povprečni potek zamreževanja najlažje spremljamo preko stopnje zamreženja<sup>3</sup> z vulkametričnimi krivuljami. S stopnjami zamreženja, dobljenimi iz teh krivulj, smo izračunali aktivacijsko energijo povprečne reakcije zamreževanja za zmes 11<sup>4</sup>.

Na podlagi dobljenih aktivacijskih energij smo izračunali čase, ki so potrebni za doseg 90% stopnje zamreženja pri različnih temperaturah za reakcijo prvega reda (tabela 2).

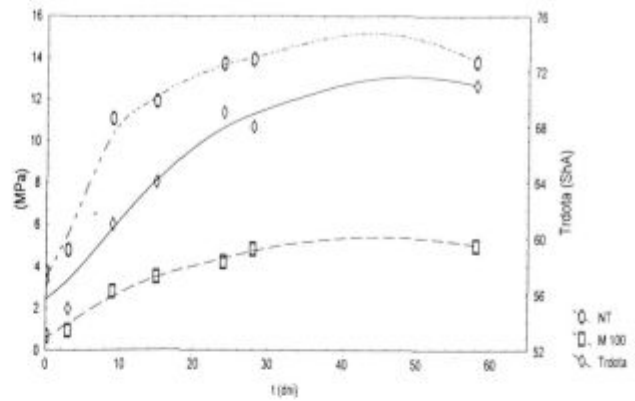
**Tabela 2:** Vulkanizacijski čas za 90% zamreženje v odvisnosti od temperature. Red reakcije je bil 1

**Table 2:** The time of vulcanization for 90% of crosslinking in dependence on temperature. Reaction order was 1

Oznaka zmesi	11
t (min) ( $150^\circ\text{C}$ )	9,7
t (dni) ( $50^\circ\text{C}$ )	1,2
t (dni) ( $20^\circ\text{C}$ )	11,6

Rezultate, dobljene z izračuni iz vulkametričnih krivulj, smo preverili še v praksi z vulkanizacijo vzorcev plošč v sušilniku in na strehi. Spremljali smo spremembo fizikalnih lastnosti, predvsem natezne trdnosti, raztezka ob pretgu in trdote. Na sliki 3 so prikazane te spremembe med vulkanizacijo na strehi.

Zmes v zadovoljivem času doseže fizikalne lastnosti, ki se zahtevajo za hidroizolacijsko membrano. Tako



**Slika 3:** Spreminjanje natezne trdnosti M 100 in trdote med vulkanizacijo na strehi

**Figure 3:** The following of the tensile strength, M 100 and hardness during vulcanization in the roof

natezna trdnost kot trdota že po 14 dneh dosežeta 90% končne vrednosti, kar je dovolj, da tako zmes uporabimo za namen, ki smo ga predvideli.

#### 4 Sklep

V članku je prikazan vpliv različnih kombinacij pospeševal tiourea na zmes za samovulkanizirane strešne membrane. Optimalna kombinacija zmesi je bila preizkušena tudi z vulkanizacijo na strehi, kjer smo ugotovili, da zmes dovolj hitro zamrežuje in da se rezultati časov zamreževanja, dobljenih iz vulkametričnih krivulj, zadovoljivo ujemajo s tistimi, ki smo jih dobili med vulkanizacijo na strehi.

Pripravljena zmes je torej primerna za pripravo samovulkanizirane hidroizolacijske membrane.

#### 5 Literatura

<sup>1</sup> W. Hofmann: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 40, 1987, 308

<sup>2</sup> W. Hofmann: *Gummi Asbest Kunstst.*, 39, 1986, 422

<sup>3</sup> J. A. Brydson: *Rubber Chemistry*, Applied Science Publishers, London, 1978, Chap. 10

<sup>4</sup> B. Jurkowski, J. Kubis: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 38, 1985, 515



**impol**

industrija  
metalnih  
polizdelkov  
slovenska bistrica



**Izdelki iz aluminija:**

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

Telefon: 817-521, 817-421

Telefax: 811-219

Telex: 33-113

---

# Mikrocevke MoS<sub>2</sub>

## Microtubes MoS<sub>2</sub>

M. Remškar<sup>1</sup>, Z. Škraba, IJS Ljubljana

F. Cléton, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

R. Sanjinés, F. Lévy, Institut de physique appliquée, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Swiss

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Plastni kristali MoS<sub>2</sub> so deležni velike pozornosti v tehnologiji maziv in sončnih celic, vendar ploščati kristali niso edina stabilna oblika te pomembne spojine. Kot izjemna redkost med anorganskimi materiali se MoS<sub>2</sub> lahko pojavi tudi v obliki več mm dolgih votlih cevk s premeri 1-20 μm in le nekaj deset nm debelimi stenami. Te mikrocevke so strukturno sorodne mnogo manjšim ogljikovim fulleronom in še posebno anorganskim nanocevkam MoS<sub>2</sub> in WS<sub>2</sub>.*

*Ključne besede: mikrocevke, MoS<sub>2</sub>, fulereni*

*MoS<sub>2</sub> layered crystals attracted a lot of attention in a technology of lubricants and solar cells, but flat crystals are not the only stable form of this important compound. MoS<sub>2</sub> hollowed tubes of several mm in lengths, 1-20 μm in diameter and few ten nm wall thickness present a new, very uncommon stable feature of inorganic crystals. A structure of these microtubes is similar with a structure of much smaller carbon fullerenes and especially of inorganic MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> nanotubes.*

*Key words: microtubes, MoS<sub>2</sub>, fullerenes*

Nanokristaliti grafit in nekaterih plastnih kristalov prehodnih kovin so stabilnejši, če se lahko zvijejo v krogljice (fulerene) ali nanocevke (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>), saj se na ta način zmanjša število potrganih vezi na robovih kristala. Za tovrstne plastne kristale je značilna relativno močna kovalentna vez med atomi v atomski (grafit) ali molekularski (S-Mo-S; S-W-S) plasti, medtem ko so vezi med plastmi bistveno šibkejše, bodisi zaradi mnogo večje oddaljenosti med atomi (grafit) ali zaradi mnogo šibkejših van der Waalsovih (vdW) vezi med molekulskimi plastmi. Medtem ko ogljikovi fulereni rastejo med razelektrivnim procesom<sup>1</sup> ali med obsevanjem z elektronskim curkom<sup>2</sup>, nastanejo nanocevke MoS<sub>2</sub> in WS<sub>2</sub> med segrevanjem prehodne kovine v H<sub>2</sub>S<sup>3</sup> oz. z reakcijo med halogenidom ali oksidom ustrezne kovine in H<sub>2</sub>S<sup>4</sup>. VdW sile med stenami nanocevk lahko deformirajo njihovo cilindrično obliko<sup>5</sup> ali pa zadržijo nanocevko v stisnjeni obliki, če je že bila deformirana z zunanjo mehansko silo<sup>6</sup>.

Poleti 1996 je bila prvič objavljena nova oblika spojine MoS<sub>2</sub> z izredno anizotropnimi kristalnimi dimenzijami; votle mikrocevke imajo dolžine do več mm, premere 1-20 μm in debeline sten le nekaj deset nm<sup>7</sup>. V nasprotju z izredno neravnotežnimi razmerami v katerih rastejo nanocevke in fulereni, so mikrocevke MoS<sub>2</sub> nastale med skoraj ravnotežno transportno reakcijo z jodom<sup>8</sup>. Raste so skupaj s plastnimi kristali MoS<sub>2</sub> pri 1000 K v evakuirani kvarčni cevi pri tlaku 10<sup>-3</sup> Pa in temperaturnem gradientu 2K/cm. Po 22 dneh rasti smo cev počasi ohladili na sobno temperaturo (15°/h). Strukturno

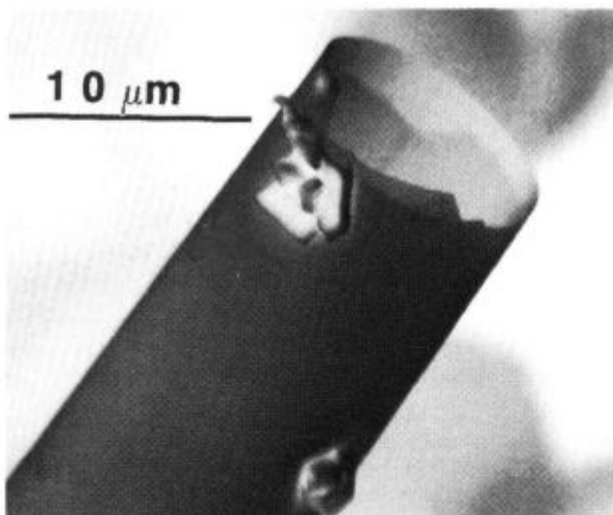
mikrocevk smo študirali z vrstično elektronsko mikroskopijo (Cambridge 360 SEM) in s presevno elektronsko mikroskopijo (300 keV Philips TEM 430).

**Slika 1** prikazuje značilno mikrocevko s premerom 11 μm in debelino stene ~60 nm, poraščeno s posameznimi gručkami plastnih kristalov. Nukleacijska mesta za rast takih gručk si razlagamo s točkastimi defekti na površini cevke, ki vplivajo na površinsko difuzijo adsorbiranih atomov, podobno kot rastne stopnice, na katerih tudi včasih pride do spremembe načina rasti v prid plastnih kristalov. Čeprav so defekti na površini cevk zelo redki, dokazujejo, da cevke rastejo direktno iz parne faze med transportno reakcijo in niso posledica ohlajanja kristalov po končani rasti.

**Slika 2** prikazuje uklon elektronov na obeh stenah cevke. Uklonska vzorca z obeh sten sta med seboj zasukana za 16° ± 0,5°. Kot zasuka v mejah natančnosti in obsega meritve ni odvisen od premera cevke in je enak za premere 3, 4 in 5 μm. Os cevke je natančno med obema [110] smerema obeh orientacijskih variant. Medtem ko dodatni uklonski refleksi izvirajo iz dvojnega uklona, je njihovo podaljšanje v obliki črtic ali zaporednih pikic verjetno posledica upogjenosti recipročne mreže glede na Ewaldovo kroglo. Zaradi zasukanosti obeh podmrež recipročnega prostora in v skladu s pogosto opaženimi spiralnimi rastnimi stopnicami sklepamo na spiralno kristalno rast mikrocevk MoS<sub>2</sub>.

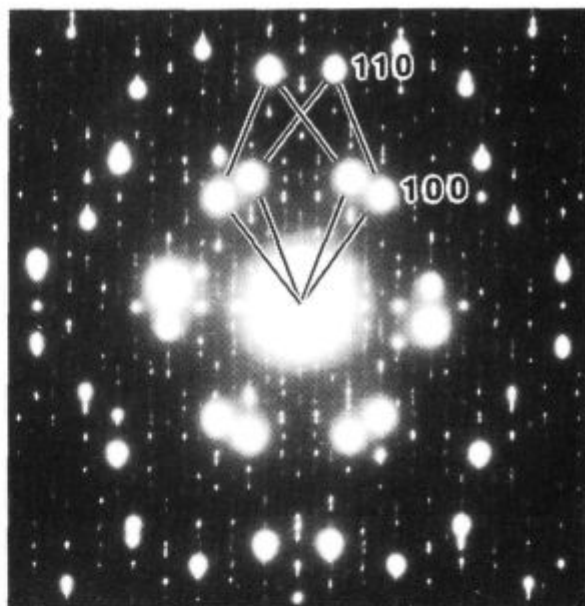
Vzrok za njihov nastanek je identičen kot pri mnogo manjših fullerenskih in nanocevkah, t.j. nestabilnost šibko vezanih dvodimenzionalnih kristalov na zvijanje, ki je povezana z zmanjšanjem števila potrganih vezi na robovih kristalita. Zviti plastni kristali se lahko direktno zvijejo v zametek cevke ali pa v svojih mikrogubah

<sup>1</sup> Dr. Maja REMŠKAR  
Inštitut Jožef Stefan, Ljubljana  
Jamova 39, 1001 Ljubljana, Slovenija



**Slika 1:** Značilna votla mikrocevka MoS<sub>2</sub> s premerom 11 μm in debelino sten ~60 nm, poraščena s posameznimi gruhami ploščatih kristalov iste spojine

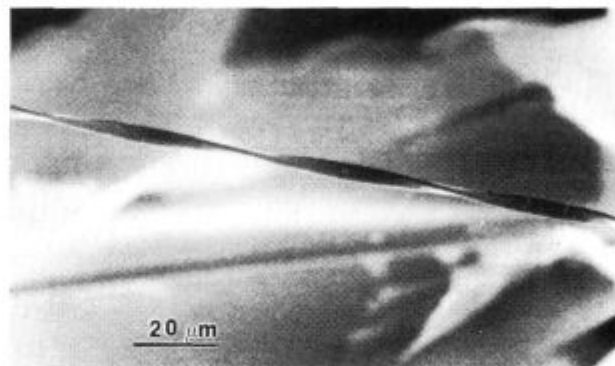
**Figure 1:** A typical hollowed MoS<sub>2</sub> microtube of 11 μm in diameter and with ~60 nm wall thickness, covered by isolated groups of MoS<sub>2</sub> plate-like crystals



**Slika 2:** Uklon elektronov na obeh stenah cevke. Uklonska vzorca z obeh sten sta med seboj zasukana za  $16^\circ \pm 0,5^\circ$ . Os cevke je natančno med obema [110] smerema obeh orientacijskih variant. Slika dokazuje spiralno rast mikrocevk MoS<sub>2</sub>

**Figure 2:** Electron diffraction from both tube walls. Diffraction patterns are mutually rotated for  $16^\circ \pm 0,5^\circ$ . The tube axis is exactly between [110] directions of both orientational variants. This picture proves a spiral growth of MoS<sub>2</sub> microtubes

povzročijo vrtnične tokove transportiranih molekul, kar je v skladu z nedavno objavljenimi rezultati Feldmana in sod.<sup>4</sup>. Medtem ko umetno povzročeni vrtnični tokovi v Feldmanovem reaktorju pospešujejo rast nanocevk, so vrtnični tokovi v mikrogubah zvitih plastnih kristalov pogoj za nastanek mikrocevk. Mnogo hitrejša rast molekulskih plasti v ravnini plasti kot pravokotno nanjo (splošna značilnost plastnih kristalov) zagotavlja hitro rast v smeri osi tubice. Le-te so navadno v smeri osi popolnoma ravne, kar dokazuje njihovo pravilno rast in togost pri vlučevanju plastičnih deformacij v stene. Če mikrocevke pri rasti naletijo na oviro, se navadno sploščijo v trak. Sam prehod iz odprte v sploščeno obliko je lahko tudi do več deset μm v stran od ovire, kar je ponovno v skladu z izredno togostjo rasti. Ovire so navadno hkrati rastoči plastni kristali ali pa sosednja mikrocevka<sup>9</sup>.



**Slika 3:** Trak MoS<sub>2</sub>, torzijsko zvit vzdolž svoje dolžine s periodo 50 μm ter s celotno dolžino približno 0,5 mm. Zviti trakovi MoS<sub>2</sub> so prav tako kot mikrocevke nova stabilna oblika MoS<sub>2</sub> in rastejo iz parne faze med transportno reakcijo. Zakaj se začno torzijsko zvijati, še ne vemo

**Figure 3:** A MoS<sub>2</sub> microribbon, twisted along its length with a period of 50 μm, and with a total length of 0.5 mm. The twisted microribbons are as well as microtubes a new stable form of MoS<sub>2</sub>. They grow from vapour phase during a transport reaction. It is still not known why they begin to twist

**Slika 3** prikazuje trak MoS<sub>2</sub>, ki je nastal iz mikrocevke, ko se je pri rasti srečala s svojo sosedo. Trak je torzijsko zvit vzdolž svoje dolžine s periodo 50 μm ter je dolg približno 0,5 mm. Zviti trakovi MoS<sub>2</sub> so prav tako kot mikrocevke nova stabilna oblika MoS<sub>2</sub>. Čeprav v "svetu nanocevk" verjamejo, da so njihove stisnjene nanocevke nastale zaradi mehanskih sil med pripravo vzorcev, naši mikrotrakovi MoS<sub>2</sub> rastejo iz parne faze med transportno reakcijo in niso posledica ravnjanja z vzorci. Zakaj se začno torzijsko zvijati, še ne vemo. Morda je to posledica primarne nestabilnosti dvodimenzionalnosti traku, kot je v primeru samega nastanka cevk, ali pa gre za napetosti, ki jih povzroča stisnjena spiralna struktura prvotne cilindrično oblikovane cevke.

Odkritje mikrocevk in mikrotrakov MoS<sub>2</sub>, spojine, za katero smo mislili, da je res že raziskana, odpira nove

perspektive v fiziki dvodimenzionalnih sistemov, v kemiji in fiziki fullerenov, kristalografiji in teoriji uklona na cilindričnih strukturah. Potrebne bodo nadaljnje raziskave, predvsem električne in magnetne meritve, verjetno pa se s kapilarnim dvigom da cevke tudi napolniti z različnimi organskimi in anorganskimi makromolekulami.

Kot zanimivost navajamo še sporočilo, ki smo ga dobili od prof. J. A. Jaszczak-a iz Houghtona (Michigan Technological University) takoj pa objavi prvega članka o mikrocevkah MoS<sub>2</sub><sup>7</sup>, da so leta 1990 v Mont Saint-Hilaire, Quebec, Kanada, našli mineral MoS<sub>2</sub> v obliki valja s premerom skoraj 1 mm<sup>10</sup>.

### Literatura

- <sup>1</sup>H. Kroto, *Science*, 242, 1988, 1139  
<sup>2</sup>D. Ugarte, *Nature*, 359, 1992, 707  
<sup>3</sup>R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature*, 360, 1992, 444  
<sup>4</sup>Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, *Science*, 267, 1995, 222  
<sup>5</sup>R. S. Ruoff, J. Tersoff, D. C. Lorets, S. Subramoney, B. Chan, *Nature*, 364, 1993, 514  
<sup>6</sup>N. G. Chopra, L. X. Benedict, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Nature*, 377, 1995, 135  
<sup>7</sup>M. Remškar, Z. Škraba, F. Cléton, R. Sanjinés, F. Lévy, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1996, 351  
<sup>8</sup>R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1960, 163  
<sup>9</sup>M. Remškar, Z. Škraba, F. Cléton, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surface Review Letters*, 1996 (članek sprejet v objavo)  
<sup>10</sup>L. Horvath and R. A. Gault, *Mineral. Record*, 21, 1990, 284





# Procesiranje vakuumskih izolacijskih panelov

## Vacuum Processing of Flat Thermal Insulating Panels

V. Nemanič, ITPO Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Kovinske vakuumске posode, v katerih je treba zagotoviti termično izolativni vakuum vsaj nekaj let, zahtevajo izredno skrbno nadzorovane postopke priprave in procesiranja. Dopustno puščanje in razplinjevanje sten morata biti v razredu, ki ga sicer zahtevamo za UVV posode. Evakuirana izolativna plošča oz. panel, sestavljen iz dveh folij, med katerima je diskretno podporje, bi imela po izračunu izredne izolacijske lastnosti. Nenavadna oblika vakuumске posode, razmeroma tanka stena in lokalne obremenitve na mestih podpor so pri načrtovanju vakuumскеga procesiranja resne zahteve. Pri pripravi vzorcev, posebno še, če smo se jih namenili črpati po cevi z omejeno prevodnostjo, naletimo na dodatne težave. V članku so predstavljene osnovne vakuumске zahteve in teoretične omejitve, ki pogojujejo izbiro in pripravo materiala, postopkov izdelave tesnih spojev in procesa črpanja. Rezultati meritev naraščanja tlaka v preizkusnih panelih so prikazani v primerjavi z literaturnimi podatki za debelostenske posode.*

*Ključne besede: razplinjevanje vodika, stabilni izolativni vakuum, tankostenska kovinska UVV posoda*

*All metal vessels within which thermal insulating vacuum has to be preserved for some years, must be prepared very carefully regarding cleaning and processing. Limits for leaking and outgassing are practically the same as for UHV chambers. Evacuated panel, consisted from two metal foils supported by discrete supports can exhibit excellent thermal insulating properties. It's unusual shape, thin walls and local mechanical strain restrict conditions at vacuum processing. Preparation of test samples, pumped through tube with small conductance, is additionally troublesome. In the paper, basic vacuum demands, theoretical and practical limitations of material selection, cleaning, welding and pumping are given. Measured pressure rise slope of test samples is compared to literature data for thick wall chambers.*

*Key words: hydrogen outgassing, stable insulating grade of vacuum, all metal thin wall UHV chamber*

### 1 Uvod

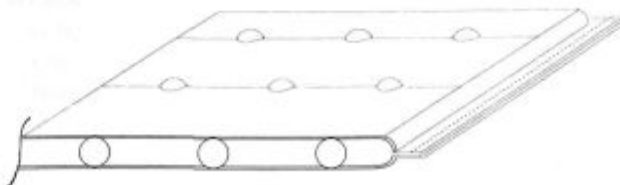
Vakuumski izolacijski panel, VPI (slika 1) je zaradi ploščate oblike, tankih sten, ki so lokalno močno obremenjene, in dolžine zvara s tehnološkega stališča zahtevna posoda<sup>1</sup>. Če naj bo tlak po 10 letih ( $\sim 10^8$ s) v območju  $10^{-4}$  mbar, mora biti, pri predpostavljenem konstanten dotoku plinov, naraščanje manjše od  $10^{-11}$  mbar.l/s. Tudi če bi bilo puščanje edini izvir plina, je to izredno ostra zahteva tako s stališča izdelave pločevine kot varjenja. Za dobro pripravljene dele in primerno tehniko spajanja dosežemo pri UVV posodah tesnost, ki je boljša od omenjene meje.

Za doseganje stabilnega vakuum v kovinskih posodah je razplinjevanje resnejši problem od puščanja. Pri sicer skrbno razplinenem materialu traja v nespremenjenem obsegu leta in leta. Razlog za to je, da med vakuumskim žarjenjem ali obdelavo in situ med samim črpanjem niti gradienta niti povprečne koncentracije ne znižamo na raven, ki jo nakazuje izračun na osnovi poznane temperaturne odvisnosti difuzijske konstante  $D$ . Le to dobimo iz meritev permeacije pri visokih temperaturah in velikih tlačnih razlikah. Ekstrapolacijo za območje sobne temperature napravimo z Arrheniusovim diagramom. Za nerjavno nizkoogljično jeklo (AISI304) - vodik sta: predeksponentni člen  $D_0 = 0,012 \text{ cm}^2/\text{s}$  in aktivacijska energija  $E_D = 0,6 \text{ eV}$ . V literaturi se za določitev potrebnega časa termične obdelave kovinskih

sten t navaja ocena, ki ja dobimo pri reševanju difuzijske enačbe<sup>2</sup>:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

Če predpostavimo, da je začetna koncentracija vodika poznana (za nerjavno jeklo je enaka  $C(x,0) \approx 0,4 \text{ mbar.l/cm}^3$ ), koncentracija na vakuumski in zunanji strani pa je ves čas črpanja enaka nič,  $C(d,t) = 0$ , je enačba rešljiva celo analitično. Približek je zadovoljiv za relativne kratke čase. Če vpeljemo brezdimenzijski čas, ali Fourierovo število, definirano z:  $Fo = D \cdot t / d^2$ , pa dobimo zadovoljivo ujemanje le do  $Fo < 0,5$ . V izračunu predpostavimo enako razplinjevanje iz obeh površin, torej je smiselno označiti debelino stene z  $2d$ . Neujemanje med napovedjo z omenjenim izračunom in izmerjenim razplinjevanjem postaja vse večje, čim daljši časi so potrebni za zahtevano dopustno vrednost razplin-



**Slika 1:** Lokalno podprta evakuirana struktura, VPI, je sestavljena iz kovinskih folij, varjenih po robu; najenostavnejše podpore so lahko kroglice

**Figure 1:** Schematic view of locally supported evacuated structure, named VPI, is composed of two metal foils, welded at periphery and supports, which can be metal or ceramic balls

<sup>1</sup> Dr. Vincenc NEMANIČ,  
Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Ljubljana  
Teslova 30, 1111 Ljubljana, Slovenija

jevanja. Teorija vakuumskega razplinjevanja je bila v zadnjem času dopolnjena z upoštevanjem rekombinacije na površini, ki skupaj z difuzijo vodika iz materiala določa oz. pojasni izmerjeno dinamiko naraščanja tlaka v UVV posodah<sup>3</sup>. Enačbo (1) rešujemo s spremenjenim robnim pogojem, ko količino vodika  $q_{out}$ , ki izhaja z enote površine, zapišemo:

$$q_{out} = K_L \cdot C_{x=0}^2 \quad (2)$$

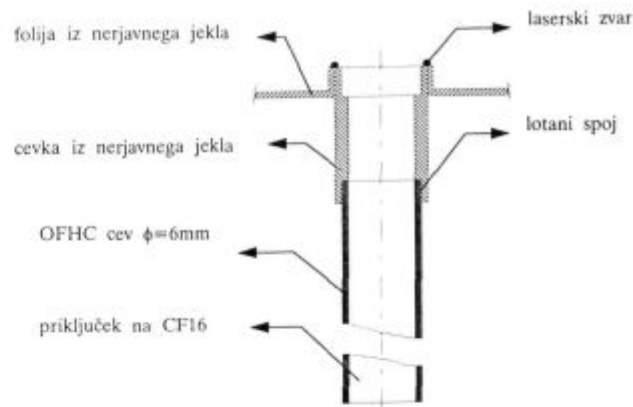
$K_L$  je rekombinacijski koeficient, ki makroskopsko opiše odvisnost razplinjevanja od koncentracije. Fizikalna razlaga procesa na atomski skali je, da vodik skozi kovino difundira v atomarni obliki, v stabilni plinasti obliki pa je lahko le kot dvoatomni plin. Za rekombinacijo v molekulo se morata atoma srečati na ustreznem mestu in premagati potencialni prag, zaradi česar je proces odvisen od kvadrata koncentracije tik pod površino. Višina praga je odvisna od nečistoč, ki so prisotne v majhnih koncentracijah, (lahko manj od monoplasti). Še tako skrbno čiščenje pred črpanjem pusti vezane sledi kisika, ogljika, žvepla itd, ki jih ne odstranimo popolnoma niti z dolgotrajnim žarjenjem.

Pri meritvah razplinjevanja pri konstantni temperaturi dobimo iz enačbe (2) produkt  $K_L$  in kvadrat koncentracije, torej ni možno določiti nobenega od obeh neposredno. Eksperimentalna težava pa je tudi ta, da je meritev razplinjevanja v območju pod  $10^{-13}$  mbar l/(s cm<sup>2</sup>) težavna samo po sebi. Večina podatkov je dobljena po eni izmed dveh metod: dinamični ali statični:

- Z dinamično metodo meritve padca tlaka na zaslonki ali cevi z znano molekularno prevodnostjo je potrebno zagotoviti izredno natančno umerjena ionizacijska merilnika. Upoštevati je potrebno njuno lastno črpanje, ki je primerljivo z dotokom vodika iz sten. Meritev je torej izvedljiva v razmeroma velikih vakuumskih sistemih.
- S statično metodo z viskoznoznim merilnikom (SRG, spinning rotor gauge) lahko izvajamo daljši čas na majhnih zaprtih sistemih, saj merilnik ne vpliva na sestavo ali tlak plinov v posodi.

## 2 Eksperiment

Večina UVV kovinskih posod je danes zgrajena iz  $2d = 2$  mm debelih sten s prirobnicami, ki so debele  $2d = 10$  mm in več. Debelina je določena delno iz zahtev za togost sistema, delno iz inercije konstrukterjev misleč, da so debelejša stena tudi bolj tesne. Sprejemljivo dolgi časi pregrevanja sistema privedejo stene do razplinjevanja v območju  $10^{-13}$  mbar l/(s cm<sup>2</sup>). Vakuumski izolacijski panel, ki je zgrajen samo iz zelo tanke stene iz nerjavnega jekla ( $2d = 0,15$  mm), bi naj bilo zato možno v enakem času procesiranja razpliniti laže kot posodo z debelo steno. Tudi v primeru nastopa rekombinacijsko omejenega režima je prednost tanke stene še vedno nesporna, saj s postopki, ki so za debele stene še v območju pod  $1Fo$ , pri panelu že dosegamo  $100Fo$ . Literaturnih podatkov za meritev razplinjevanja sten posod,

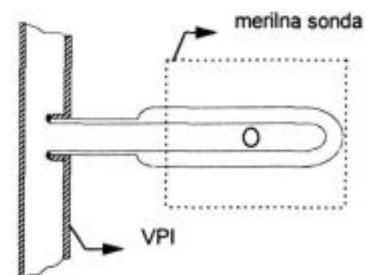


**Slika 2:** Shema priklopa bakrene cevi (OFHC) na folijo. Spoj med cevjo in podaljškom iz nerjavnega jekla je izveden s trdim lotanjem, spoj med podaljškom in folijo je laserski zvar

**Figure 2:** Pumping connection to the foil by brazed OFHC copper tube and laser weld to CF16 flange with special extension for copper cold seal

ki bi bile predhodno razplinjene do te stopnje, ni bilo mogoče zaslediti.

Za preizkus veljavnosti teorije razplinjevanja, omejenega s površinsko rekombinacijo, smo izdelali serijo vzorčnih VPI s stranico 33 cm oz. skupno površino sten  $0,2$  m<sup>2</sup>. Glavni šivni zvar je bil narejen na industrijski napravi za kolutno uporabno varjenje v Metalfleksu, Tolmin. Priključna cev, **slika 2** in merilna cev z vrtečo se kroglico, **slika 3**, sta bili na testni panel privarjeni z laserskim zvarom, IEVT, Ljubljana. Vzorci so bili, po predhodni kontroli tesnosti s helijevim merilnikom netesnosti v področju  $10^{-9}$  mbar.l/(s.cm<sup>2</sup>), črpani s turbomolekularno črpalko pri  $265^{\circ}C$ . Izbrana dva vzorca sta bila črpana 24 in 68 ur, kar so dokaj normalne razmere pri pregrevanju kovinskih UVV sistemov. Končni tlak ob hladni zavaritvi bakrene črpalne cevi je bil v območju  $10^{-6}$  mbar. Tlak je bil določen s končnim tlakom črpalnega sistema, ki predhodno zaradi polimernih tesnil ni bil pregret. V starejši literaturi je bil pogoj, da material razplinjujemo pri tlaku, ki je nižji od ravnovesnega tlaka vodika, čemur pa je bilo tudi v našem primeru zlahka zadoščeno, (Sievertov zakon)<sup>4</sup>. Novejše raziskave pa so



**Slika 3:** Merilna sonda s ležajno kroglico. Steklena cev je privarjena na kovarsko cev, le-ta pa na folijo, na enak način kot črpalna cev s **slike 2**

**Figure 3:** Measuring tube with ball bearing. Glass tube is welded to Kovar tube. This is welded to the foil also by the laser

**Tabela 1:** Primerjava fizičnih parametrov posod iz nerjavnega jekla (V - prostornina, A - površina, 2d - debelina stene) iz označenih virov, kjer so avtorji izmerili najnižje vrednosti razplinjevanja, z meritvijo na dveh vzorčnih panelih VPI. Postopki obdelave: temperatura in čas žarjenja, temperatura in čas pregrevanja in situ, so podani v brezdimenzijskem Fourierovem času. Stopnja razplinjevanja označene vrste nerjavnega jekla je izmerjena z dinamično metodo, (lahko s kvadrupolnim spektrometrom, QM) oz. po času nabiranja pri statični SRG metodi. Izbrane so meritve z najnižjimi doseženimi vrednostmi. VF - vakuumna peč, <sup>2</sup>VR, material je bil pretaljen v vakuumu, SRG - viskoznostni merilnik

**Table 1:** Comparison of physical data (V - volume, A - area, 2d - wall thickness) from given literature data of outgassing of stainless steel chambers compared to results, obtained on our VPI samples. Different outgassing procedures, (temperature and time of vacuum firing, time and temperature of in situ bake out) are normalized on the scale of dimensionless Fourier numbers, resulted in given quot. Diffusion constant at selected temperature was calculated for the activation energy  $E_D = 0.6$  eV. Measuring method and type of stainless steel are given, too. QM - quadrupole mass spectrometer, SRG - spinning rotor gauge, VF = vacuum furnace, <sup>2</sup>VR = material was vacuum remelted before processing

V	A	2d	T,t	T,t	Fo	$q_{out,H_2}$	material	metoda	
l	m <sup>2</sup>	mm	(°C), (h)	(°C), (h)		mbar/(s.cm <sup>2</sup> )	AISI	t(h)	
8,2	0,2	3+?	600VF(5)	250 (170)	5+0,3	$1,1 \cdot 10^{-13}$ eq.		SRG, 1000	[6]
4500	20	0,91		150 (240)	10,6	$2 \cdot 10^{-13}$	316	QM, 1000	[7]
22,5	0,5	2-3?	100(15) zrak	250 (6)	0,04	$4 \cdot 10^{-14}$	316VR*	dinamična	[5]
open	0,2	2	450VF(61)	250 (15)	29+0,3	$4 \cdot 10^{-13}$	304	dinamična	[8]
29,7	0,87	3	900VF(2)	250 (72)	13,9+0,1	$3 \cdot 10^{-14}$	316LN	SRG, 670	[9]
30	1	1,9	950VF(2)	200 (48)	43	$4 \cdot 10^{-13}$	316LN	dinamična	[10]
0,2	0,2	0,15		265 (24)	60	$3 \cdot 10^{-15}$ eq	304	SRG, 2500	
0,2	0,2	0,15		265 (68)	160	$3 \cdot 10^{-17}$ eq	304	SRG, 2400	

pokazale, da sestava residualne atmosfere v predprocesiranju (segrevanje na zraku) in pri samem črpanju lahko vpliva na jakost razplinjevanja, torej na rekombinacijski koeficient<sup>5</sup>.

Dobljeni rezultati so vneseni v pregledno **tabelo 1**, iz katere so razvidni osnovni parametri priprave in dosežene stopnje razplinjevanja, ki so pripeljale do najnižjih vrednosti razplinjevanja. Po rezultatih meritev v literaturi, kjer so vodik lahko določili, sklepamo, da linearno naraščanje tlaka v vzorčnih VPI kaže na vodik. Viskoznostni merilnik nam tega žal ne more potrditi.

### 3 Rezultati

Rezultati, ki smo jih dobili z viskoznostnim merilnikom na vrtečo se kroglico, (SRG), so podani v **tabeli 1**, kjer jih lahko primerjamo z najnižjimi vrednostmi iz literature. Dobljene vrednosti so na skali Fourierovega časa med največjimi, z razliko, da smo sistem pregrevali pri razmeroma nizki temperaturi in da je bil vakuum med procesiranjem razmeroma slab. S tem smo lahko vplivali na rekombinacijski koeficient, ki je močno odvisen od fizičnih in kemijskih lastnosti same površine.

### 4 Sklepi

Napoved potrebnega časa procesiranja (=čiščenje, črpanje ob pregrevanju) vakuumske posode iz nerjavnega jekla, ki naj privede do zmanjšanja razplinjevanja vodika, temelji na osnovi reševanja difuzijske enačbe z različnimi robnimi pogoji. Iz podatkov, izmerjenih na posodah z debelimi stenami, pa ne sledi, da znamo napovedati vedenje tankostenske posode. Danes smo zanje še praktično brez eksperimentalnih podatkov. Razlog je ta, da se pri zniževanju koncentracije vodika v nerjavnem jeklu spreminja mehanizem, ki določa hitrost razplinjevanja. Namesto difuzijsko omejenega preide na

površini v rekombinacijsko omejen režim. To ima za posledico bistveno spremenjeno dinamiko, ki se izraža kot dolgoročno linearno naraščanje parcialnega tlaka vodika, kar je bilo pri debelostenskih UVV posodah v zadnjih letih dejansko izmerjeno z različnimi metodami.

Za steno VPI bi bilo sprejemljivo nizko razplinjevanje v območju  $10^{-17}$  mbar.l/(s.cm<sup>2</sup>), ko tlak v prvih desetih letih ne bi narastel prek dopustne vrednosti  $10^{-4}$  mbar. V literaturi tako nizkih vrednosti v območju sobnih temperatur ni zaslediti, saj bi bila cena postopkov pri debeli steni verjetno previsoka<sup>3</sup>. Naše meritve s SRG kažejo, da so tako nizke vrednosti dosegljive, vendar za praktično uporabo v VPI še vedno predrage. Ob spoznanju o težavnosti temeljitega razplinjenja, je umestneje material razpliniti do stopnje, ki je dosegljiva razmeroma enostavno in poceni. Znižanje tlaka v dinamično črpanih UVV sistemih je, kjer je le mogoče, bolj smiselno doseči s večjo hitrostjo črpalke, pri zaprtih sistemih, kakršen je VPI, pa z uporabo primerne količine getrov<sup>11</sup>.

Tankostenske UVV posode brez dodanih prirobnic in drugih debelih sestavnih delov so torej lahko zanimivi preizkusni vzorci za določitev rekombinacijskega koeficienta. Za nerjavno jeklo je zveza med različnimi vrstami obdelave pred (in med) procesiranjem in  $K_L$  dokaj slabo poznana. Združitev podatkov površinskih analiz in teoretičnih modelov kaže, da podatkov o stanju površin izredno čistih monokristalov ne moremo vzeti direktno za napoved potrebnega časa za pripravo stene iz nerjavnega jekla. Praktična vrednost eksperimentov, kjer bi lahko spreminjali  $K_L$ , pa bi bilo skrajšanje časa in znižanje temperature žarjenja kovinskih komponent.

### 5 Literatura

- <sup>1</sup> V. Nemanič: *Vacuum*, 46, 1995, 8-10, 839
- <sup>2</sup> D. J. Santeler: *J. Vac. Sci. Technol.*, A10, 1992, 4, 1879
- <sup>3</sup> B. C. Moore: *J. Vac. Sci. Technol.*, A13, 1995, 3, 545

<sup>4</sup> R. J. Elsey: *Vacuum*, 25, 1975, 8, 299

<sup>5</sup> Y. Ishikawa, T. Yoshimura: *J. Vac. Sci. Technol.*, A13, 1995, 4, 1847

<sup>6</sup> A. S. Berman, J. K. Fremerey: *J. Vac. Sci. Technol.*, A5, 1987, 4, 2436

<sup>7</sup> J. R. J. Bennett, R. J. Elsey: *Vacuum*, 43, 1992, 1-2, 35

<sup>8</sup> J. R. Young: *J. Vac. Sci. Technol.*, 6, 1969, 3, 398

<sup>9</sup> K. Jousten: *Jour. Vac. Soc. of Japan*, 37, 1994, 9, 14

<sup>10</sup> H. C. Hseuh, X. Cui: *J. Vac. Sci. Technol.*, A7, 1989, 3, 2418

<sup>11</sup> B. Ferrario: *Vacuum*, 47, 4, 1996, 363

# Sistem za zajemanje, arhiviranje, spremljanje in analizo procesnih parametrov polkontinuirnega ulivanja v IMPOL-u, Slovenska Bistrica

## Sistem for Data Acquiring, Monitoring, Archiving Data and Casting Analysis

M. Sabolič-Mijovič<sup>1</sup>, IMPOL Slovenska Bistrica

B. Šarler, Laboratorij za dinamiko fluidov in termodinamiko, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Prispevek opisuje sistem za zajemanje, arhiviranje, spremljanje in analizo procesnih parametrov polkontinuirnega ulivanja aluminijevih zlitin. Razvit je bil za livarno tovarno IMPOL, Slov. Bistrica. Sestavljajo ga trije osebni računalniki za planiranje ulivanja, za zajemanje, arhiviranje in nadzor nad procesom ter analizo procesnih parametrov.*

*Ključne besede: kontinuirno ulivanje, aluminijeve zlitine, procesno vodenje*

*This paper describes system for data acquisition, monitoring, data archiving and casting process analysis developed for D.C. casthouse environment in IMPOL Slovenska Bistrica. The system is composed of the three personal computers that are used for casting planning, casting process monitoring and casting analysis.*

*Key words: D.C. Casting, aluminium alloys, process control*

### 1 Uvod

Proces kontinuirnega ulivanja je vstopil v obdobje hitrega razvoja instrumentacije, regulacije in avtomatskega vodenja v povezavi z modeliranjem temperaturnega, hitrostnega, sestavinskega, deformacijskega in mikrostrukturnega polja proizvoda. Procesni računalniki so postali potrebno sredstvo za nadzor in izboljšanje kvalitete ter povečanje razpoložljivosti livnih naprav.

Procesno vodenje v IMPOLU, Slovenska Bistrica lahko razvrstimo na naslednje štiri nivoje:

1. Procesno vodenje celotnega podjetja IMPOL, Slovenska Bistrica
2. Procesno vodenje livarne IMPOL, Slovenska Bistrica
3. Sistem za zajemanje, arhiviranje, spremljanje in analizo procesnih parametrov livnih naprav
4. Merilna tehnika.

Prispevek opisuje tretji nivo.

### 2 Sistem za zajemanje, spremljanje, arhiviranje in analizo procesnih parametrov polkontinuirnega ulivanja v IMPOL-u, Slovenska Bistrica

Sistem smo razvili zaradi naslednjih potreb:

- večje ponovljivosti procesa
- povečanje kvalitete procesa
- zmanjšanje stroškov zaradi večje produktivnosti in manjšega izmeta

- povečanje varnosti sistema zaradi avtomatskih instrukcij in alarmiranja operaterja
- možnosti opozarjanja na preventivno servisiranje livne naprave
- spremljanja obnašanja livnih naprav na podlagi arhiva procesnih parametrov
- združljivosti procesa s standardi ISO 9000.

Instaliran je na LIVNI NAPRAVI 1, kjer poskusno obratuje. Ker so v livarni IMPOL, Slov. Bistrica tri livne naprave, načrtujemo instalacijo ekvivalentnih sistemov LIVNE NAPRAVE 2 in LIVNE NAPRAVE 3. Osebni računalniki za zajemanje, arhiviranje in nadzor - PC-LIVAR (1,2,3), za planiranje procesa ulivanja na vseh treh livnih napravah - PC-PLANER in analizo procesnih parametrov - PC-TEHNOLOG so povezani z računalniško mrežo.

### 3 Elementi in povezava elementov sistema

Sistem vsake livne naprave povezuje elemente, kot so:

- MERILNI PRETVORNIKI PROCESNIH SPREMENLJIVK
- KOMUNIKACIJSKA ENOTA ZA ZAJEMANJE PROCESNIH SPREMENLJIVK
- OSEBNI RAČUNALNIKI 'PC-PLANER', 'PC-LIVAR' in 'PC-TEHNOLOG'.

Merilni pretvorniki so preko vmesne karte in multifunkcijske vhodno-izhodne karte povezani s procesnim računalnikom PC-LIVAR. Vsak merilnik meri vrednost ene procesne spremenljivke in jo pretvori v analogni ali digitalni signal, ki je preko komunikacijske enote

<sup>1</sup> Mojca SABOLIČ-MIJOVIČ, dipl.inž.  
IMPOL, d.o.o. sektor Razvoj  
2310 Slovenska Bistrica, Partizanska 38

dosegljiv osebnemu računalniku PC-LIVAR. Procesne spremenljivke se dinamično prikazujejo na monitorju v realnem času. Vrednosti so prikazane v obliki stolpičev in numerično ter jih obenem shranjujemo na trdi disk računalnika PC-LIVAR. Odstopanja od mejnih vrednosti se javljajo zvočno in vizualno.

Na osebnih računalnikih PC-LIVAR, PC-PLANER in PC-TEHNOLOG se izvajajo programi programskega paketa "IMPOLCast". Programi so pisani v višjem programskem jeziku Pascal 7.0 (Borland). Na vsakem računalniku teče drug program paketa "IMPOLCast", ki uporablja bazo podatkov, dosegljivo vsem trem uporabnikom.

#### 4 Potek procesa ulivanja po korakih

Informacijska podpora procesa polkontinuirnega ulivanja se izvrši v treh korakih:

- KORAK 1: Planiranje procesa litja
- KORAK 2: Začetek, spremljanje, konec litja
- KORAK 3: Analiza procesa litja.

Koraki se izvajajo sekvenčno - pogoj za izvajanje naslednjega je izvršen prejšnji korak.

##### 4.1 Planiranje procesa ulivanja

Planiranje procesa ulivanja je prvi del informacijske podpore. Planiranje poteka na osebnem računalniku PC-PLANER. Planer-terminer pripravi delovni nalog, po katerem naj bi potekalo ulivanje naslednjih 24 ur (3 izmene). Delovni nalog pomeni navodilo za ulivanje, po katerem se ravnaajo mojstri - livarji. Kreira ga na podlagi:

- baze podatkov
- baze delovnih nalogov.

BAZA PODATKOV vključuje BAZO ZLITIN, šifro formata, tabelo dimenzij ulivancev in zaporedno številko šarže.

BAZA ZLITIN zajema podatke o kemijski zgradbi zlitin, razvršča zlitine po šifrah in imenih (šifra zlitine, ime zlitine), vsaka zlitina ima vpisan tudi standard, po katerem je bila klasificirana. Planer lahko podatke te baze le prebere, ne more pa jih spreminjati.

Dimenzije ulivancev so shranjene v TABELI FORMATOV, kjer ima vsaka dimenzija svojo šifro (šifra formata) in mere v mm. Planer lahko tabelo formatov ustvari, popravlja ali briše.

V bazi delovnih nalogov so zajeti vsi del. nalogi, tako tisti, po katerih se bo ulivanje izvršilo, kakor tudi tisti, po katerih se je ulivanje že izvršilo.

Kreiranje delovnega naloga je osnovna akcija planerja, ki zahteva navedene vhodne podatke. Planer izbere vrsto zlitine iz baze zlitin, šifro formata iz tabele formatov, vpiše število ulivancev, zaporedno številko šarže, šifro planerja ter datum in izmeno, za katero je delovni nalog planiran. Če pri izvajanju faze 2 predvideva kakšne posebnosti, to opiše z besedilom pod opombe. Pri

kreiranju si pomaga z bazo delovnih nalogov, kjer ima pregled nad predhodno kreiranimi delovnimi nalogi.

Izhodni podatek KORAKA 1 je delovni nalog, ki je neizvršen in vpisan v bazo delovnih nalogov.

##### 4.2 Začetek, spremljanje in nadzor, konec ulivanja

Začetek, spremljanje in nadzor ter konec ulivanja sestavljajo drugi del informacijske podpore polkontinuirnega ulivanja. Na osebnem računalniku PC-LIVAR, ki je postavljen v bližini livne naprave, se izvaja program paketa "IMPOL-CAST". Potek nadzira mojster-livar. Vhodni podatek je baza delovnih nalogov. Brez ustreznega delovnega naloga mojster-livar ne more aktivirati procesa ulivanja. Vhodni podatek je tudi rezultat kemijske analize pred začetkom ulivanja.

Preden mojster-livar aktivira začetek ulivanja, se po ustreznem delovnem nalogu založi in aktivira talilna peč. Vzorec zlitine se preveri s kemijsko analizo. Če zlitina ustreza, se aktivira odstavna peč, sicer se v talilno peč dodajajo ustrezni elementi (dolegiranje), dokler zlitina ne ustreza zahtevam, in se šele nato aktivira odstavna peč. Tik pred začetkom ulivanja se vzorec zlitine še enkrat preveri. Če zlitina ustreza, mojster-livar lahko aktivira proces litja, sicer se zlitina ponovno dolegira. Iz baze delovnih nalogov se izbere tisti, ki ustreza po datumu in času oziroma delovni nalog, ki še ni do konca izvršen (baza delovnih nalogov).

Mojster-livar vnese v ustrezni neizvršen delovni nalog šifro livarja, potrdi ali spremeni šifro zlitine, dimenzijo ulivancev, zaporedno številko šarže in število ulivancev. Nato aktivira "START ULIVANJA".

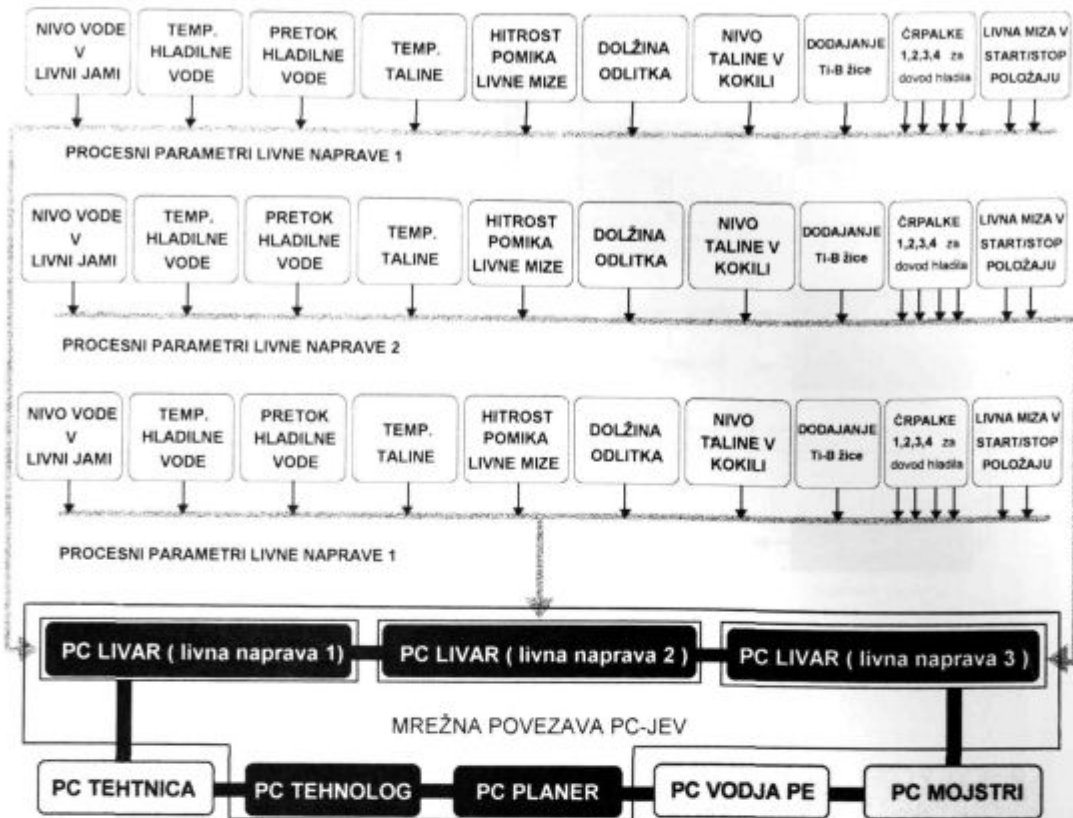
Med procesom ulivanja sistem spremlja parametre ulivanja in opozarja mojstra-livarja na morebitna odstopanja merjenih parametrov od predvidenih procesnih parametrov v livnem programu. Opozarjanje je pri manjših odstopanjih vizualno, pri večjih pa audiovizualno.

Po končanem ulivanju (ulivanec doseže določeno višino oziroma ulivanje se ustavi) mojster-livar aktivira proces "STOP ULIVANJA", vnese število ulitih bram ali drogov, potrdi oziroma označi vsak ulivanec s kodo napake. Začetek in konec ulivanja se aktivira za vsako kvaliteto posebej. Ko so ulite vse kvalitete po izbranem delovnem nalogu, lahko mojster-livar vpiše še opombe. Po tem se izvršen delovni nalog shrani v bazo delovnih nalogov.

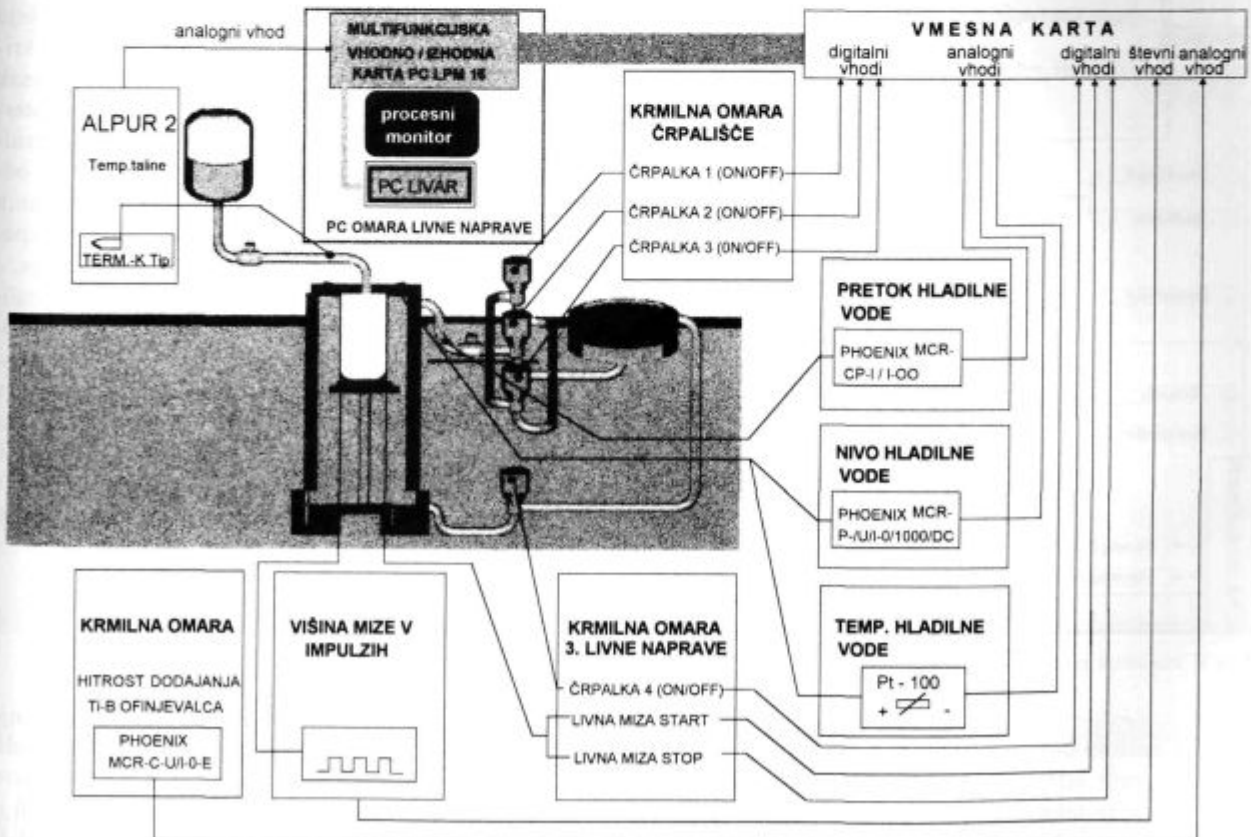
Med procesom litja se vzorec zlitine še zadnjič kemijsko analizira, rezultat je končna kemijska sestava zlitine. Izhodni podatek je izvršen delovni nalog, ki zajema procesne parametre ulivanja in kemijsko analizo ulitka.

##### 4.3 Analiza procesa ulivanja

Program za analizo procesnih parametrov se izvaja na osebnem računalniku PC-TEHNOLOG. Namenjen je tehnologu. Vhodni podatki so: baza delovnih nalogov, vrednosti procesnih spremenljivk in kemijske sestave ulitkov. Po končanem ulivanju se prenesejo v arhiv. Pro-

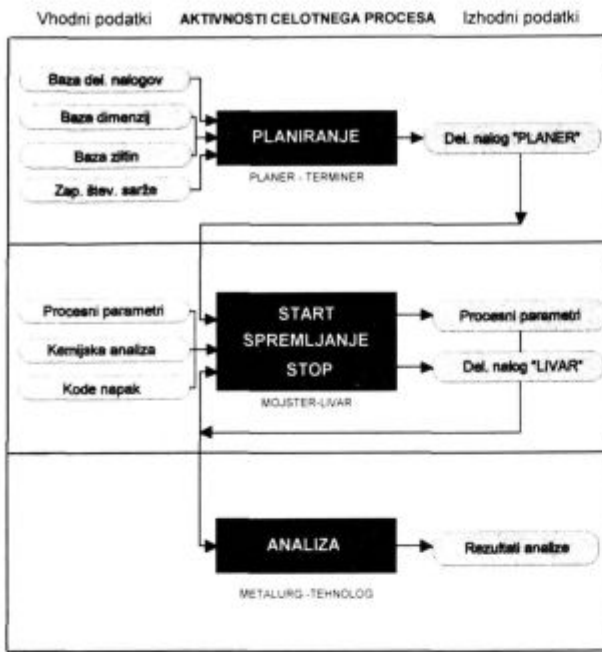


Slika 1: Povezava sistema s procesnim vodenjem livarna

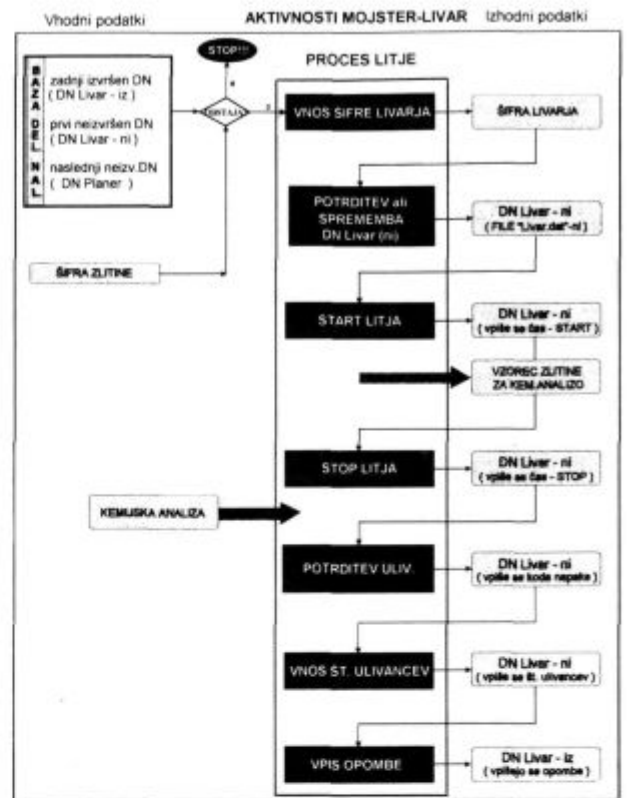


Slika 2: Povezava sistema z merilniki

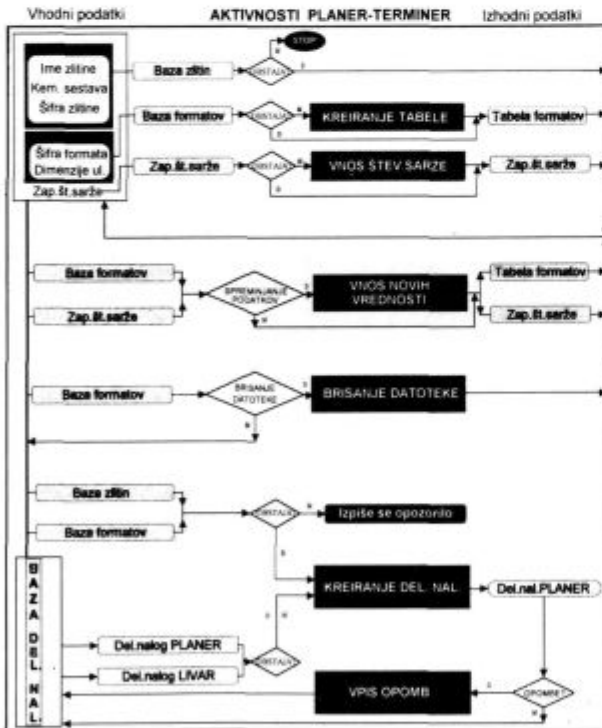




Slika 3: Potek procesa ulivanja po korakih



Slika 5: Začetek, spremljanje in konec litja



Slika 4: Planiranje procesa litja

gram za analizo omogača listanje po arhivu, prenos podatkov v arhiv, izbiro delovnega naloga oz. ulivanja, ki ga bo metalurg-tehnolog analiziral. Ko je delovni nalog izbran, se na zaslonu izpišejo vsi časovno neodvisni parametri procesa (tip zlitine, število ulivancev, številka

šarže, datum...). Časovno odvisni parametri (temperatura, pretoki, hitrost ulivanja, stanja črpalk...) se izrišejo v odvisnosti od časa, možno je poljubno skaliranje krivulje. Izriše se tudi krivulja srednje vredosti. Za vsak časovno odvisni parameter lahko izberemo časovni interval, v katerem se izračuna povprečje in disperzija. Rezultati se izpišejo na zaslonu. S statistično analizo odstopanja dejanskih procesnih parametrov od predpisanih se določijo morebitne sistemske pomanjkljivosti, specifične za posamezno livno napravo ali mojstra-livarja.

Na osebem računalniku PC-TEHNOLOG je instaliran simulator procesa kontinuirnega ulivanja. S simulatorjem se analizira vpliv odstopanja procesnih spremenljivk na temperaturno polje ulivanja in toplotne tokove v njem. Na podlagi metalurških meril ohlajanja se nastavi nove osnovne vrednosti livnega programa in alarmi. Na podlagi analize PC-TEHNOLOG tehnolog sklepa na povezavo med odstopanji procesnih spremenljivk od livnega programa ter napakami ulivanja.

## 5 Zaključek

Sistem za zajemanje, spremljanje, nadzor, vpisovanje in analizo procesnih parametrov polkontinuirnega ulivanja aluminijevih zlitin, razvit za livarno IMPOL, Slov. Bistrica je instaliran na eni od livnih naprav. Preskušeni je bil v realnem okolju. Poskusno obratovanje sistema je bilo uspešno izvedeno.

## Zahvala

Avtorja se zahvaljujeta za podporo IMPOL-u, Slovenska Bistrica, Ministerstvu za znanost in tehnologijo in European Community v okviru projektov:

- Modeliranje kontinuirnega ulivanja aluminijevih zlitin
- Modeliranje kontinuirnega ulivanja in
- COST- 512: Modelling in materials science and processing.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> K. Schwerdtfeger (ed.), *Metallurgie des Stranggiessens*, Verlag Stahleisen, 1992
- <sup>2</sup> I. Šalamun, A. Stritar, B. Šarler, Spremljanje parametrov kontinuirnega ulivanja na osebem računalniku, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 27, 1993
- <sup>3</sup> U. S. Nuclear Regulatory Commission: *A Status Report Regarding Industry Implementation of Safety Parameter Display Systems*, NUREG-1342, Washington 1989
- <sup>4</sup> Wagstaff, različni informacijski materiali



# Kaj morajo načrtovalci novih proizvodov vedeti o tehniki spajanja?

## What should Designers of New Products Know about Joining Methods?

J. Tušek<sup>1</sup>, Institut za varilstvo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Namen članka je v splošnem pokazati na nekatere osnovne značilnosti tehnike spajanja materialov, na katere pozabljajo načrtovalci in oblikovalci novih varjenih proizvodov. V začetku članka so opisane osnovne in splošne zahteve varjenih izdelkov, ki jih mora izpolnjevati zvar in zvarni spoj oziroma končni uporabni varjeni proizvod. Prav tako so shematsko prikazani dejavniki, ki so vključeni v proces pri nastajanju varjenega izdelka, na katere je možno vplivati za doseg optimalnih rezultatov. Med te dejavnike spada izbira materiala, izbira varilnega postopka, vključno z ukrepi pred varjenjem, med njim in po njem, načrt konstrukcije oziroma oblikovanje izdelka in strokovno izobraženo in atestirano osebje, ki je porok za kvalitetno izvedbo varjenja.*

*Ključne besede: varjeni izdelek, varivost, predgrevanje, preddeformacije, zvarni spoj iz različnih materialov, varilni postopek*

*The aim of the paper is to show some basic characteristics of joining technique for materials, which are often forgotten by designers of new welded products. In the first place basic and general requirements regarding welded products, which should be fulfilled by the weld, the welded joint and the final welded product fit for use respectively, are stated. Factors making part of the manufacturing process for the welded product and which may be affected in order obtain optimum results are shown schematically as well. Some of these factors are material selection, welding procedure selection, including measures taken before, during and after welding, structure plan, i.e. product design, and skilled and certified personnel who guarantee high quality of welding operation.*

*Key words: welded product, weldability, preheating, preliminary deformations, welded joint of various materials, welding procedure*

### 1 Uvod

Tehnika spajanja materialov v trajno neločljivo zvezo je prav gotovo veda, ki je v zadnjih desetletjih dosegla nesluten razvoj. Skoraj ni področja ali dejavnosti oziroma končnega uporabnega proizvoda, pri katerem ne bi bil uporabljen eden ali drugi način tehnike spajanja. Danes se v praksi z varjenjem, lotanjem ali lepljenjem spajajo vse vrste materialov od kovin, keramike, plastike prek tekstila do raznih kompozitnih materialov, kakor tudi različni materiali med seboj. Tehnika spajanja in termičnega rezanja se v praksi uporablja na morju in v morskih globinah, pod zemljo v rudnikih, na terenu pri varjenju jeklenih cevovodov, mostov in drugih konstrukcij, od tropskih krajev pa do sibirskih step ter vse do vesoljske tehnike in celo v vesolju. Spajanje materialov torej ni samo stvar strojnikov ali metalurgov in gradbenikov, ampak tudi kemikov, elektrotehnikov, fizikov, tekstilcev in praktično vseh, ki delajo na tehničnem področju.

Varilci, varilski tehnologi in inženirji pogosto naletimo na težave, ker načrtovalci novih proizvodov ali materialov pri razvoju že od samega začetka ne upoštevajo osnovne zakonitosti tehnike spajanja. S pravilnim načinom s poznavanjem in z upoštevanjem tehnologije varjenja, lotanja in lepljenja je pogosto možno poceniti izdelavo proizvoda, razširiti njegovo uporabnost in podaljšati trajnost.

Ideja za nastanek članka je nastala na osnovi številnih zgledov reševanja težav pri spajanju različnih materialov pri proizvodnji končnih izdelkov v slovenski industriji.

### 2 Splošne zahteve na varjenih in lotanih spojih

Zvarjeni, spajkani in zlepljeni spoji so med uporabo podvrženi različnim obremenitvam in obtežbam. Na **sliki 1** so shematsko prikazane splošne zahteve, ki jih mora zvarni spoj po izdelavi izpolnjevati. Za izdelavo zvarnega spoja potrebujemo ustrezen material, ki mora imeti ustrezne ateste in mora biti pred varjenjem ustrezno pripravljen. K pripravi varjencev pred varjenjem spada priprava zvarnega robu in morebitno predgrevanje ali preddeformacija (**slika 1**).

Za izdelavo zvarjenega spoja potrebujemo izobražene varilce. Poleg ustrezne izobrazbe se od varilca zahteva atest, izdan od pooblaščenice institucije. Poleg ustreznega osebja ima pri izdelavi zvara zelo pomembno vlogo izbira varilnega postopka.

Od varjenega izdelka v splošnem zahtevamo, da ima zadostno trdnost, čim manjšo maso, da je odporen proti kemičnim in termičnim vplivom, da ima dobro vizualno oceno in v specifičnih primerih, da izpolnjuje še druge zahteve.

Iz povedanega sledi, da moramo za kvaliteten zvarni spoj poiskati harmonijo med materialom, varilnim postopkom in konstrukcijsko izvedbo. Na **sliki 2** je ta povezava tudi shematsko prikazana<sup>1,2</sup>.

Pogosto pa pri izbiri materiala naletimo na težave. V gradbeništvu, v energetskih in kemijskih napravah

<sup>1</sup> Doc.Dr. Janez TUŠEK  
Institut za varilstvo  
Pujska 19, 1000 Ljubljana, Slovenija



Slika 1: Splošne zahteve, ki jih morajo izpolnjevati zvarjeni spoji med eksploatacijo oziroma uporabo

Figure 1: General requirements to be fulfilled by welded joints in exploitation

moramo večkrat variti različne materiale med seboj. Včasih to narekuje tehnološki proces, mnogokrat pa je z varjenjem različnih vrst materiala možno dobiti kvalitetnejši izdelek, ki je lažji ali pa ima daljšo obstojnost. Na sliki 3 je prikazano pet različnih izdelkov, zvarjenih iz različnih materialov po različnih postopkih.

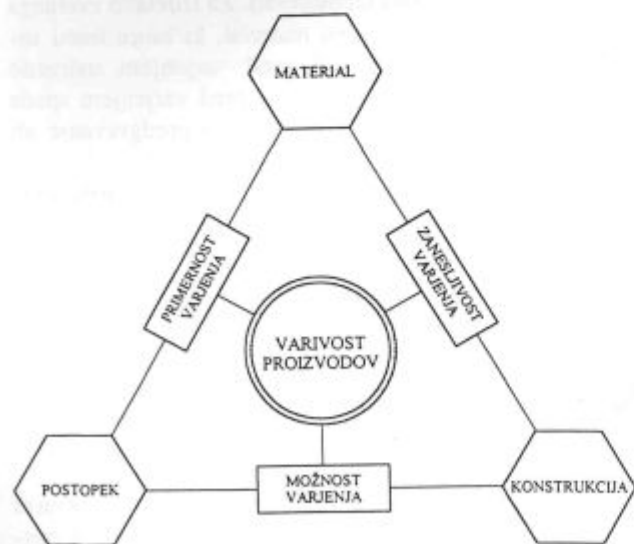
Zgled A prikazuje kovanec, izdelan iz jeklene pločevine, prevlečene z medenino. Medenina se lahko navari na jekleno pločevino z eksplozijskim varjenjem ali po kakšnem drugem postopku navarjanja, ali pa se nanese

posebnim postopkom valjanja. Takšen način izdelave kovancev je sicer nekoliko dražji od klasičnega, toda material je cenejši in ponarejanje kovancev je onemogočeno.

Pri zgledu B vidimo električni element, zvarjen iz treh različnih materialov. Nosilni element mora prenašati dinamične mehanske obremenitve, zato je izdelan iz bron. Funkcija srednjega dela je le prevajanje električnega toka, zato je izdelan iz bakra. Baker je prevlečen s srebrom zaradi čim manjše obrabe, dobre električne prevodnosti in dobrega električnega kontakta. Celoten element je možno izdelati po več varilnih postopkih, odvisno od dimenzij varjencev in tudi od količine proizvodnje. Najpogosteje se prikazani električni element vari elektroporovno.

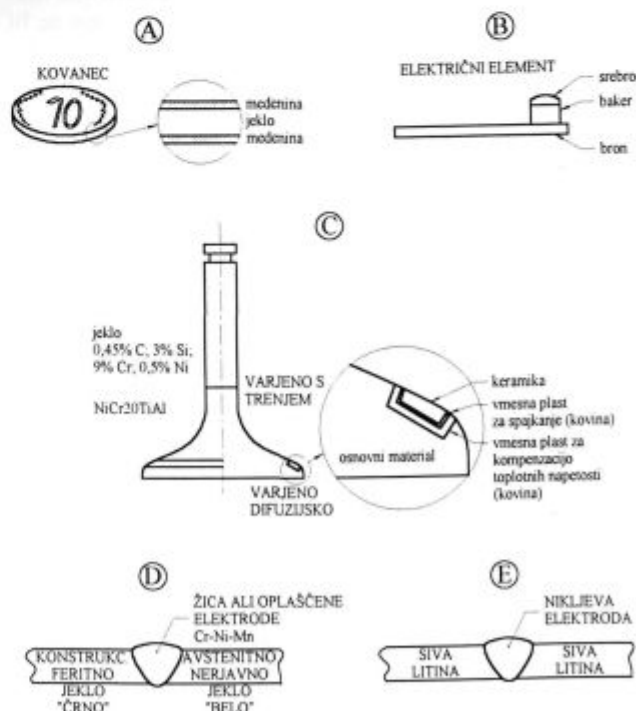
Zgled C prikazuje ventil z motorjem z notranjim izgorevanjem. Izdelan je iz treh različnih materialov, ki so med seboj zvarjeni po dveh različnih postopkih. Steblo ventila je izdelano iz jekla, ki je legirano s kromom in silicijem, ker mora prenašati natezne obremenitve brez toplotnih dilatacij pri povišani temperaturi. Glava ventila je izjemno toplotno obremenjena. Izdelana je iz zlitine niklja in kroma z dodatkom titana in aluminija. Na površino glave ventila je zaradi manjše obrabe in daljše obstojnosti privarjen keramični obroč.

Steblo ventila in glava sta zvarjena s trenjem. To je postopek varjenja z mehansko silo, ki ga je mogoče popolnoma avtomatizirati in ki zagotavlja izjemno dobro kvaliteto zvarnih spojev. Keramični obroč pa je privarjen na glavo ventila difuzijsko z vmesno plastjo.



Slika 2: Na varivost proizvodov vplivajo vrsta materiala, konstrukcijska izvedba in postopek varjenja

Figure 2: Weldability of products is affected by type of material, engineering design and welding procedure



Slika 3: Nekaj zgledov uporabnih proizvodov, zvarjenih iz različnih materialov in po različnih postopkih

Figure 3: Some cases of usable products made of various materials and welded with various welding processes

"Črno-belo" varjenje - to je varjenje navadnega konstrukcijskega jekla z nerjavnim visokolegiranim avstenitnim jeklom je prikazano na zgledu D. Takšni zvarni spoji se najpogosteje izdelujejo v gradbeništvu, v termoelektrarnah in v kemičnih napravah<sup>3</sup>.

Varjenje s taljenjem je glede na Schafflerjev diagram nemogoče ustrezno izvesti brez dodatnega materiala. S praktičnimi in teoretičnimi raziskavami je bilo ugotovljeno, da je možno za "črno-belo" varjenje uporabiti več vrst dodatnih materialov. Najpogosteje varijo z oplaščeno elektrodo ali z golo varilno žico v sestavi 18% Cr, 8% Ni, 6% Mn, ostalo je železo.

Pri zadnjem zgledu vidimo varjenca iz sive litine, varjena z nikljevo elektrodo. Nikelj je namreč edina kovina, ki v tekočem stanju topi ogljik in ga med ohlajanjem izloča v obliki grafita in ne v obliki cementita. Zaradi te zakonitosti je možno sivo litino variti v hladnem le z elektrodo, ki vsebuje več kot 50% niklja.

#### 4 Konstrukcijske rešitve

Pri optimalni varjeni konstrukciji moramo poleg razporeditve zvarov in njihovih dimenzij zaradi mehanskih obremenitev upoštevati tudi druge dejavnike. Med nje prav gotovo sodi čim ugodnejši pristop do zvarnega mesta zaradi same izdelave zvarov, zaradi morebitnih dodatnih tehnoloških ukrepov in tudi zaradi kontrole zvarov po varenju. Pri zaprtih varjenih konstrukcijah je še posebej pomemben vrstni red varjenja, na katerega mora biti vezan tudi vrstni red kontrole zvarov.

Prav gotovo je zvarni spoj oziroma prehodno področje zvara najšibkejši oziroma najobčutljivejši del vsake varjene konstrukcije. Dober konstruktor mora zato zvarne spoje locirati na mesta, na katerih skupaj s prehodno cono ne bodo kritično obremenjeni<sup>2</sup>.

#### 3 Izbira materiala

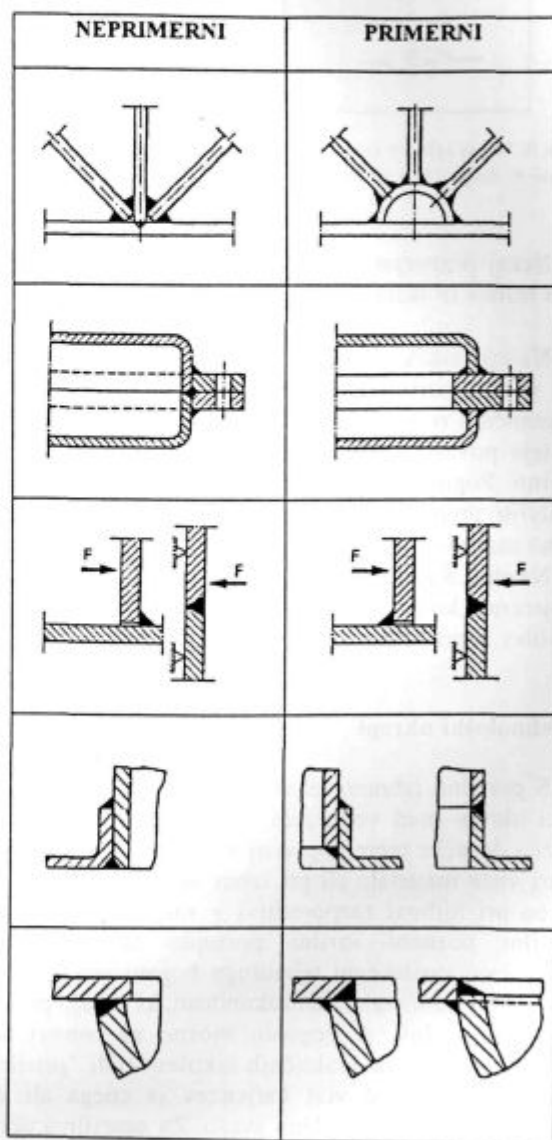
Načrtovalci novih varjenih proizvodov morajo pri izbiri materiala poleg drugih značilnosti, ki so pomembne za izdelek, upoštevati tudi njihovo varivost. Nekateri materiali imajo dobro varivost pri normalnih razmerah, drugi le pri posebnih. Na splošno velja, da se z višanjem kvalitete materiala, kot so mehanska trdnost, korozijska obstojnost in drugo, slabša varivost.

Poznamo varjenje s taljenjem in brez njega. Pri varjenju s taljenjem moramo varivosti posvečati še posebno pozornost. Le z dobrim poznavanjem materiala med ohlajanjem lahko zanesljivo izdelamo kvaliteten zvarni spoj. Pri zvarjanju različnih materialov med seboj in pri uporabi dodatnega materiala, različnega od osnovnega je treba dobro poznati topnost ene kovine v drugi.

Kot zgled naj omenim varjenje čistega aluminija in bakra. Zaradi zelo majhne topnosti ene kovine v drugi obločno ali plamensko talilno varjenje brez dodatnega materiala ni možno. Varjenca iz omenjenih kovin pa je mogoče zvariti z mehansko silo brez taljenja. Med postopke varjenja z mehansko silo brez taljenja spadajo: ultrazvočno, eksplozijsko, varjenje v hladnem z mehansko silo, difuzijsko varjenje in drugo. Z mehansko silo brez taljenja ne moremo variti različnih materialov, ki se zelo razlikujejo v trdnostnih lastnostih, kot na primer svinec in jeklo, v trajno vezo.

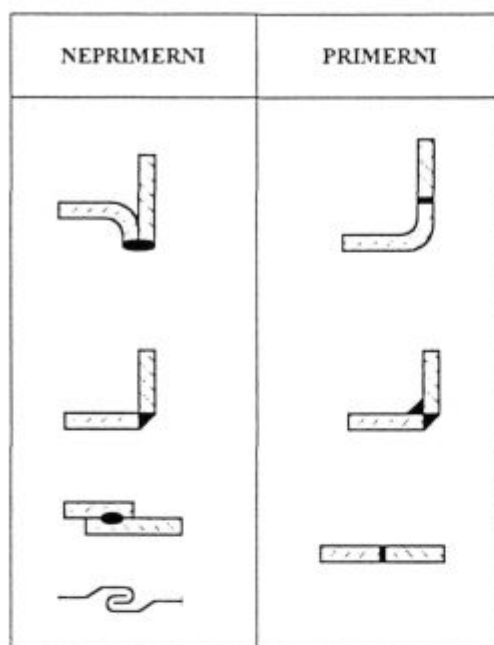
Pri izbiri materiala je potrebno upoštevati tudi njihove lastnosti glede korozije. Če izdelamo zvarni spoj iz aluminija in bakra brez dodatnega materiala, lahko zelo hitro pride do kontaktne korozije, ker se z vlago v zraku tvori galvanski člen.

Razvoj novih visokotrdnostnih jekel, ki so izdelana s termomehansko obdelavo, je pred varilce postavil nov izziv. V tem trenutku še ni poznan varilni postopek, s katerim bi bilo mogoče izdelati zvar enakih trdnostnih lastnosti, kot jih ima termomehansko obdelano jeklo.



Slika 4: Primerne in neprimerne razporeditve zvarov oziroma konstrukcijske rešitve

Figure 4: Suitable and unsuitable arrangements of welds, i.e. engineering solutions



Slika 5: Nekaj zgledov neustrezne in ustrezne izvedbe zvarnih spojev  
Figure 5: Some cases of unsuitable and suitable welded-joint designs

Nekaj primerjav ugodnih in neugodnih konstrukcijskih rešitev in razporeditev zvarov je prikazanih na **sliki 4**.

Na kovinskih varjenih konstrukcijah se lahko pojavi več vrst korozij, ki nastanejo zaradi kemičnih in elektrokemičnih reakcij. Korozijo na varjenih spojih najpogosteje povzročajo mediji, ki so v dotiku z zvarjeno kovino. Pogosto je možno z optimalno konstrukcijsko rešitvijo preprečiti nastanek korozije ali vsaj omiliti njeno napredovanje.

Na **sliki 5** je shematsko prikazanih nekaj ustreznih in neustreznih konstrukcijskih rešitev za preprečitev ali vsaj omilitev napredovanja korozije.

## 5 Tehnološki ukrepi

S pravilno izbrano tehnologijo varjenja in z dodatnimi ukrepi pred varjenjem, med njim in po njem je možno do neke mere popraviti napake, ki so nastale pri izbiri vrste materiala ali pri izbiri vrste zvarnega spoja, ali pa pri njihovi razporeditvi v varjeni konstrukciji. Številni poznani varilni postopki in tehnologije omogočajo varilskemu tehnologu bogato izbiro. Poleg vseh kemijsko-metalurških zakonitosti, ki veljajo pri spajanju materialov, je pogosto možno na osnovi teoretičnega znanja in praktičnih izkušenj tudi "prisilno" spojiti dva ali več vrst varjencev iz enega ali več različnih materialov v trajno zvezo. Za zanesljivo oceno primernosti varilnega postopka za neki material pa je potrebno napraviti atest postopka, ki potrdi ali zavrže njegovo uporabo. Poleg izbire varilnega postopka imajo pri izdelavi kvalitetnega zvarnega spoja izjemno vlogo

ukrepi pred varjenjem, med njim in po njem. Sem spadajo toplotni postopki, kot so predgrevanje pred varjenjem in toplotna obdelava med varjenjem in po njem. Drugi so mehanski ukrepi. Pred varjenjem so to preddeformacije in po njem mikrokovanje, obdelava z ultrazvokom, vibracijsko odpravljanje zaostalih napetosti, obdelava z odrezovanjem in drugo.

K celotni tehnologiji varjenja spada tudi preizkušanje materialov. Posebno pri varivostnih preizkusih in pri varjenju talonov za mehanske preizkuse je potrebno variti v popolnoma realnih razmerah. Preizkuse brez porušitve pa je potrebno izvesti v zakonskem obsegu oziroma v obsegu, ki je za dano varjeno konstrukcijo smiseln.

Posebno poglavje pri izdelavi varjenih produktov pomeni varilno osebje. Po evropskih izobraževalnih programih, ki nastajajo že od leta 1992 in jih uvajamo tudi v slovenski prostor, je znanih pet nivojev izobraževanja za varilsko osebje. Najnižja stopnja je varilec za različne postopke varjenja. Varilec lahko po nekaj letih prakse in z dodatnim šolanjem napreduje do varilskega mojstra in nato še do varilskega specialista. Za izobraževanje za varilskega tehnologa se lahko odločijo tisti, ki so končali srednjo šolo tehnične smeri, za varilske inženirje pa tisti, ki imajo diplomu visoke šole tehnične smeri.

Načrtovalci novih varjenih izdelkov morajo vedeti, da je za kvalitetno izdelavo varjenih konstrukcij poleg izobraženega strokovnega kadra potrebno imeti veljavne atestirane varilce, ateste varilnega postopka, podjetje pa mora imeti ustrezno dovoljenje za izvajanje varilskih del. Vsi atesti morajo biti opravljeni pri pooblaščenih institucijah, dokumenti pa izdani od ustreznih državnih organov.

## 6 Sklepi

Načrtovanje in izdelava varjenih konstrukcij in drugih proizvodov je izjemno kompleksna dejavnost, ki mora vključiti strokovnjake različnih strok. Pri izbiri materiala bi morali sodelovati metalurgi in kemiki, pri konstruiranju in oblikovanju strojniki in gradbeniki, pri izbiri varilnega postopka in osebja strojniki in varilski tehnologi ter pri izpolnjevanju zakonskih predpisov (celo) pravniki. Za uspešno prodajo na trgu pa je prav tako umestno vključiti v delo ekonomiste in komercialiste. Prav zaradi kompleksnosti varilske stroke so po vseh državah že pred več desetletji nastali varilski inštituti, ki pokrivajo celotno varilsko področje. Celo več, nacionalne organizacije za varilstvo po posameznih državah so že pred petdesetimi leti organizirale Mednarodni inštitut za varjenje (International Institute of Welding) za celovito reševanje varilskih problemov. Podobno se je pred petimi leti ustanovila Evropska federacija za varjenje (European Welding Federation), predvsem z namenom izdelave enotnih šolskih izobraževalnih programov za vse stopnje in smeri na varilskem področju.

V članku je zelo nazorno, predvsem s **sliko 1**, ki je s tem člankom prvič objavljena, prikazano, na kaj morajo načrtovalci novih proizvodov paziti, če želijo izdelati

kvaliteten zvar oziroma kvaliteten in uporaben proizvod. Celotna vsebina članka temelji prav na **sliki 1**, ki jo avtor podrobno analizira in prikazuje praktične zglede iz vsakdanje prakse iz slovenske in svetovne industrije, nekaj primerov pa je vzetih tudi iz literature.

## 7 Literatura

- <sup>1</sup> A. Neumann, E. Richter: *Tabellenbuch Schweiss- und Löttechnik*. DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1989
- <sup>2</sup> A. Rieberer: *Schweissgerechtes Konstruieren im Maschinenbau - Berechnungs- und Gestaltungsbeispiele*. Fachbuchreihe Schweisstechnik Band 95. DVS-Verlag GmbH Düsseldorf 1989
- <sup>3</sup> J. Tušek: Črno-belo varjenje. *Varilna tehnika*, 1993, 1, 8-12
- <sup>4</sup> DVS-Verlag (več avtorjev): *Fügetechnik Schweisstechnische Ingenieurausbildung*. Düsseldorf - 1995





# Uporabna vrednost različnih vrst glin iz Globokega, Slovenija

## Application Value of Various Clays from Globoko, Slovenia

D. Rokavec<sup>1</sup>, IGGG Ljubljana

B. Mirtič, Oddelek za geologijo, NTF, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Ležišče v Globokem pri Brežicah sestavljajo tri ekonomsko pomembne surovine: lignit, kremenov pesek in glina, od katerih odkopavajo danes le še glino. Glina nastopa v petih plasteh, posamezno plast pa predstavlja določena vrsta glin. Ne glede na njihovo trenutno uporabnost in zanimivost na tržišču smo ugotovili porazdelitev velikosti delcev, kemično in mineralno sestavo. Z osnovnimi keramičnimi preskusi glinastega oblikovanca po žganju smo določili uporabno vrednost posamezne vrste glin kot surovine v keramični industriji.*

*Ključne besede: uporabna vrednost, opekarska glina, ognjeodporna glina*

*The mineral deposit Globoko near Brežice is composed of three economic important raw materials: lignite, quartz sand and clay. At present only clay is still exploited in an open pit. Clay exists in five different layers. They have been tested by several methods without considering the present use and request for clay on the market. There are many significant differences in particular clay types composition and characteristics that define different properties of final products. Application value of clays to the ceramic industry has been established using certain ceramic tests of fired bodies.*

*Key words: application value, brick clay, refractory clay*

### 1 Uvod

V ležišču Globoko pri Brežicah je 36 m debelo zaporedje plasti glin. Posamezne plasti glin se že na pogled razlikujejo, različna pa je tudi porazdelitev velikosti njihovih delcev. Zaporedje glin se spodaj začne z laporasto glino in se nadaljuje v "vezivno" glino GI+II, "keramično" glino GIII, "opekarsko", "lončarsko" in "zgornjo opekarsko" glino (izrazi v narekovajih se interno uporabljajo v glinokopu).

Sedaj sta produktivna sloja le "vezivna" glina GI+II, ki se uporablja za izdelavo šamota in kot plastifikator v elektrokeramiki, ter "keramična" glina GIII, ki je osnovna surovina za izdelavo določene vrste fasadne opeke. Uporablja se tudi za modele za vliivanje in drugo. Čeprav postaja domača glina spet pomembna surovina, zlasti za gradbeno keramiko, pa le-ta ostaja v globoškem glinokopu v velikih količinah neizkoriščena.

### 2 Eksperimentalno delo

Vsaki plasti glin je bila z mokro sejhalno in Andreasenovo pipetno analizo ugotovljena porazdelitev velikosti delcev in posredno plastičnost glin, kemična sestava, s termičnim analizatorjem in rentgensko difrakcijo pa mineralna sestava. Oblikovanci so bili narejeni po polsuhem (vsebnost vlage 5 mas.%, pritisk stiskanja 10 N/cm<sup>2</sup>) in mokrem (vsebnost optimalne vlage je podana v tabeli 1, oblikovanje je potekalo z nabijanjem mase v kovinski model) postopku. Nato smo pri oblikovancih ugotovili: optimalno vlago oblikovanja, skrček po suše-

nju in žganju, izgubo mase po žarenju, barvo črepinje po CEC karti, vpijanje vode in poroznost črepinje. Ugotovljena je bila tudi mineralna sestava črepinje z rentgensko difrakcijo in mikroskopskimi preiskavami obrusov črepinje.<sup>1</sup>

### 3 Rezultati in diskusija

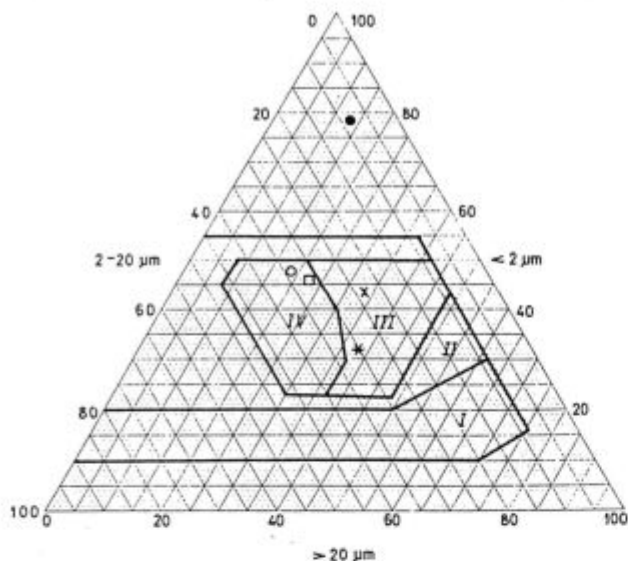
Glede na vsebnost peščene frakcije in razmerja med glino in meljem ustrezajo globoške glin po Folkovi klasifikaciji (priredil Skaberne,<sup>2</sup> 1980) meljasti glini (MeG), le plastična glina GI+II je "prava glina". To se kaže tako v plastičnosti kot posredno v njeni možnosti uporabe za gradbeno keramiko.

Zvezo med zrnatostjo surovine in njeno uporabnostjo za različne izdelke gradbene keramike podaja Winklerjev trikomponentni sistem (slika 1).

Iz Winklerjevega diagrama je razvidno, da so globoške glin primerne za različne izdelke gradbene keramike z izjemo glin GI+II, ki ima največ glinaste frakcije <2 µm (~80%).

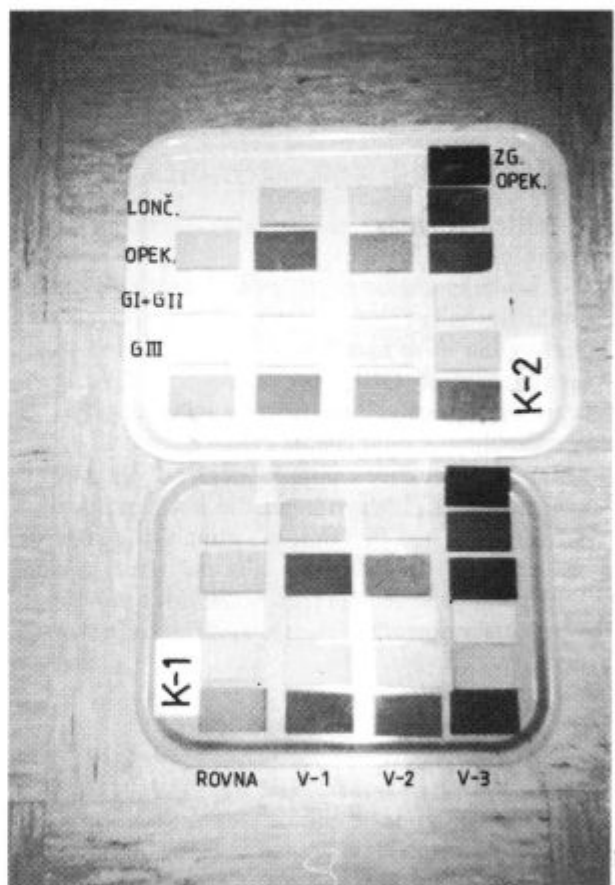
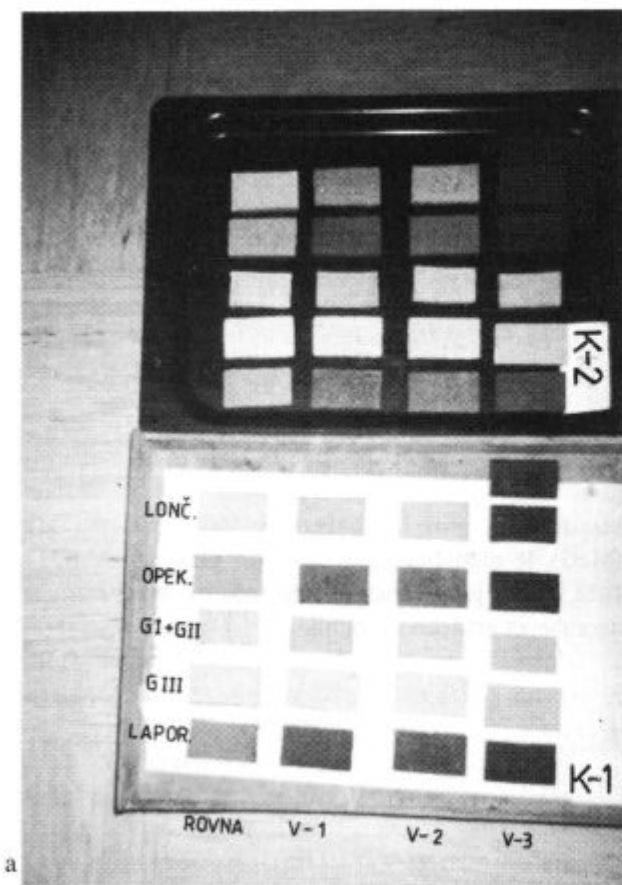
Z metodo po Pffeferkornu je bila pri glini GI+II ugotovljena zelo visoka plastičnost. Druge globoške glin so srednje do visoko plastične. Poleg zrnatosti tudi mineralna sestava odločilno vpliva na lastnosti glin. S termično analizo in rentgensko difrakcijo smo dokazali, da se globoške glin med seboj razlikujejo po vrsti in količini mineralov, vse pa vsebujejo: kremen, albit, illit, kaolinit, montmorillonit, mikroklin, železove minerale in amfiole. Bistvene razlike v mineralni sestavi med posameznimi glinami so:

<sup>1</sup> Mag. Duška ROKAVEC  
Inštitut za geologijo, geotehniko in geofiziko  
Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenija



- LEGENDA:
- lončarska, *earthenware clay*
  - \* opekarska, *brick clay*
  - GI+GII
  - GIII
  - x laporasta, *marl clay*
  - I surovina, uporabna za polno opeko, *raw material for brick manufacturing*
  - II surovina, uporabna za votlake, *raw material for hollow blocks*
  - III surovina, uporabna za strešnike, *raw material for roofing bricks*
  - IV surovina, uporabna za tankostenske izdelke, npr. stropnike, *raw material for thin wall bricks*

Slika 1: Winklerjev trikomponentni diagram zrnatosti  
Figure 1: Three-component grain-size diagram after Winkler (1954)



Slika 2: Keramična telesa, oblikovana po mokrem (a) in polsuhem (b) postopku; ena serija žgana v peči K1 pri  $T = 1100^{\circ}\text{C}$ , druga v peči K2 pri  $T = 1000^{\circ}\text{C}$

Figure 2: Ceramic bodies made by wet (a) and semi-dry (b) modeling, one series fired in kiln K1 at  $T = 1100^{\circ}\text{C}$ , the other fired in K2 at  $T = 1000^{\circ}\text{C}$

- po mineralni sestavi izstopa črna vezivna glina GI+II, ki vsebuje relativno najmanj kremenca, illita in glinencev, zato pa več klorita in kaolinita
- keramična glina GIII ima najvišjo količino kremenca
- opekarska glina ima največ Fe hidroksidov in albita
- laporasta glina vsebuje največ visoko kristaliničnega illita in kaolinita in edina tudi karbonate.

Vse doslej naštetosti surovine se odražajo tudi v lastnostih končnega izdelka in določajo pogoje pri izdelavi keramike.

Med žganimi oblikovanci so razlike glede na:

- vrsto glin (najbolj je opazna razlika v barvi črepinje, npr. glina GIII da po žganju belo črepinjo, opekarska glina pa rdečo)
- način oblikovanja (mokri oblikovanci imajo večje skrčke po sušenju, manjše vpijanje vode in temnejše barve v primerjavi s polsuho stiskanimi)
- T<sub>žganja</sub> (pri višji T dosežemo manjše vpijanje vode in temnejšo črepinjo).

**Tabela 1:** Keramični preskusi globoške glin (v mas.%)

**Table 1:** Ceramic tests of Globoko clays (in mass.%)

Oznaka vzorca Sample	Skrček po sušenju Drying shrinkage	Skrček po žganju Firing shrinkage	Opt. vlaga oblikovanja W <sub>opt.</sub>	Izguba mase po žareanju Weight loss after firing	Vpijanje vode Water absorption
Zg. opekarska Upper brick clay	<b>5,0</b> 0,0	<b>4,0</b> 5,6	<b>23,3</b>	<b>7,9</b> 8,1	<b>6,9</b> 12,3
	<b>7,4</b> 0,0	<b>4,5</b> 5,2	<b>22,3</b>	<b>8,3</b> 8,0	<b>3,9</b> 9,2
Lončarska Earthenware clay	<b>7,8-8,6</b> 0,0-1,2	<b>3,9-8,4</b> 0,6-5,0	<b>22,4-24,5</b>	<b>5,1-8,4</b> 5,1-9,8	<b>2,7-9,5</b> 13,0-17,3
	<b>7,2-9,6</b> 0,0-0,8	<b>2,2-6,0</b> 1,8-5,2	<b>20,0-25,6</b>	<b>5,0-8,5</b> 5,1-9,5	<b>2,7-10,1</b> 9,1-13,8
Opekarska Brick clay	<b>5,0-9,0</b> 0,0-1,0	<b>1,3-9,0</b> 0,0-8,0	<b>17,6-27,0</b>	<b>2,4-7,4</b> 6,1-8,4	<b>4,2-11,2</b> 13,3-17,2
	<b>5,8-1,0</b> 0,0-0,6	<b>1,7-6,6</b> 0,0-2,6	<b>17,6-22,6</b>	<b>6,1-7,5</b> 6,1-7,4	<b>5,8-12,1</b> 11,7-14,2
GI + GII	<b>9,2-10,6</b> 0,0-1,4	<b>3,3-17,8</b> 9,3-9,9	<b>41,7-51,8</b>	<b>14,2-19,4</b> 14,2-20,1	<b>0,0-3,0</b> 13,7-18,0
	<b>9,0-13,2</b> 0,0-1,4	<b>8,1-17,8</b> 9,5-12,8	<b>42,0-51,1</b>	<b>14,4-19,5</b> 14,2-20,2	<b>0,7-3,8</b> 8,4-16,0
GIII	<b>5,0-8,6</b> 0,0-1,4	<b>+1,3-8,8</b> +0,4-3,4	<b>16,9-21,1</b>	<b>6,1-6,6</b> 6,0-7,0	<b>5,0-12,8</b> 13,4-17,4
	<b>5,2-8,6</b> 0,0-0,4	<b>+2,2-6,9</b> 0,0-5,0	<b>16,4-27,0</b>	<b>6,2-6,9</b> 6,0-6,7	<b>4,8-12,9</b> 11,2-12,9
Laporasta Marl clay	<b>6,2-10,0</b> 0,0-0,2	<b>0,2-8,2</b> 0,0-1,4	<b>19,4-29,0</b>	<b>5,8-9,0</b> 6,1-9,0	<b>7,1-12,0</b> 13,0-16,7
	<b>6,0-12,0</b> 0,0-0,8	<b>1,5-8,1</b> 0,0-1,6	<b>18,9-27,8</b>	<b>5,8-8,6</b> 6,2-9,0	<b>7,3-10,5</b> 10,3-14,0

Opomba: V temnih poljih so rezultati žganja pri T<sub>max</sub> = 1100°C, v svetlih pa pri T<sub>max</sub> = 1000°C. Odebeljene črke veljajo za mokre oblikovance, običajne pa za suhe.

Rezultati preiskav so potrdili dejstva, kot so:

- visoka vsebnost kremenca in glinencev (pustil) v primerjavi z vsebnostjo glinenih mineralov povzroči po žganju majhne skrčke in visoko poroznost (GIII vsebuje največ kremenca, ki povzroča relativno nizke skrčke in visoko poroznost)
- visoka vsebnost glinene frakcije <2 μm povzroči visoko plastičnost, kar vpliva na velike skrčke po žganju in majhno vpijanje vode črepinje (npr. GI+II ima največ drobnozrnate frakcije, je najbolj plastična, povzroča največji skrček in najnižnjo poroznost)
- bolj plastične glinice potrebujejo za oblikovanje več vlage, se zato počasneje sušijo in imajo velike skrčke po sušenju.

S statistično metodo multiple regresije<sup>3</sup> smo izračunali linearne korelacijske koeficiente med poroznostjo črepinje in vsebnostjo glinice, vsote talil, kremenca, kaolinita, illita ter razmerjem illita in kaolinita v glini. Ugotavljali smo tudi vpliv lastnosti surovine na žgano črepinjo.

Izkazalo se je, da ima izmed vseh uporabljenih parametrov vsebnost kremenca in razmerje illit/kaolinit pozitiven vpliv na poroznost črepinje, kar pomeni, da se z višanjem teh vrednosti povečuje tudi poroznost in obratno.

Predpostavljamo, da je talina kremenice zelo viskozna in težko zapolnjuje pore v črepinji. Drugi parametri zmanjšujejo poroznost, saj pogojujejo nastanek manj viskozne taline, ki hitro zapolnjuje pore.

#### 4 Sklep

Sestava glin vrste GI+II ter posredno njene lastnosti jo uvrščajo med surovine, uporabne za izdelavo tehnične in bele keramike. Druge vrste glin iz globoškega ležišča ustrezajo zahtevam za ognjeodporne glinice in za glinice, iz katerih izdelujejo gradbeno keramiko.<sup>4</sup>

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> Štern, J., Lapajne, V., Geološke raziskave glin in kremenovega peska v Globokem. *Geologija: Razprave in poročila*, 17. knjiga, 531-533, Ljubljana 1974
- <sup>2</sup> Skaberne, D., Predlog klasifikacije in nomenklature klastičnih sedimentnih kamnin. *Rudarsko metalurški zbornik*, 27, 1980, 38-39
- <sup>3</sup> Cabrera, J. G. & Hoque, A. M., The influence of soil properties on the porosity of bricks. *Interbrick*, 2, 1986, 3, 27-30
- <sup>4</sup> Rokavec, D., Uporabna vrednost glin iz ležišča Globoko, *Magistrska naloga*, Arhiv IGGG, 104 str., Ljubljana 1996



# Razvoj novih poliolefinских materialov na podlagi metalocenskih katalizatorjev

## Development of New Polyolefinic Materials Based on Metallocene Catalysts

V. Musil<sup>1</sup>, Inštitut za tehnologijo, EPF, Univerza v Mariboru

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*Poliolefini so v zadnjih dvajsetih letih izrazito prodri na svetovno tržišče. Najpomembnejša poliolefina - polietilen in polipropilen zavzemata skorajda 60% porabe polimernih materialov v svetu v primerjavi z manj kot 20% v letu 1960. Nenehna rast proizvodnje poliolefinov je v veliki meri posledica dinamičnega razvoja in stalne inovacije poliolefinских proizvodnih tehnologij. V preglednem prispevku so prikazani izzivi, smeri in možnosti razvoja novih poliolefinских materialov. Poudarek je dan obravnavi metalocenov kot novih katalizatorjev za polimerizacijo olefinov in novostim v proizvodnji linearnega polietilena nizke gostote, homopolimerov in statističnih kopolimerov polipropilena ter cikloolefinских kopolimerov. Opisani so tudi primeri komercialne uporabe poliolefinov z bistveno izboljšanimi tehničnimi lastnostmi.*

*Ključne besede: metalocenski katalizatorji, polimerizacija olefinov, metalocenski poliolefini, struktura, lastnosti, uporaba*

*The penetration of polyolefins into the worldwide plastics marketplace in the last twenty years has been spectacular. The two major polyolefins, polyethylene and polypropylene, now account for almost 60% of the global consumption of plastics compared to less than 20% in 1960. This surprisingly continuous growth is due, in great part, to the dynamic development of polyolefin production technologies. In the present paper a short review of the challenges, trends and possibilities of the development of new polyolefinic materials are presented. Metallocene as new catalysts for the polymerization of olefins and new, promising development in the production of linear low density polyethylene, homopolymers and statistic copolymers of polypropylene as well as cycloolefinic copolymers are discussed. Some cases of the commercial application of polyolefins with excellent technical characteristics are illustrated, too.*

*Key words: metallocene catalysts, olefin polymerization, metallocene polyolefins, structure, properties, application*

### 1 Uvod

Prodor poliolefinov na svetovnem tržišču polimernih materialov je bil v zadnjih dvajsetih letih izreden. Najpomembnejša poliolefina - polietilen (PE) in polipropilen (PP) zavzemata skorajda 60% porabe polimernih materialov v svetu v primerjavi z manj kot 20% v letu 1960<sup>1</sup>. Nenehna rast proizvodnje poliolefinov je v veliki meri posledica dinamičnega razvoja in stalne inovacije poliolefinских proizvodnih tehnologij.

Čeprav je znana že 40 let, sodi katalitična nizkotlačna polimerizacija olefinov po Zieglerju in Natti med najbolj inovativna področja kemije. Razvoj na tem področju je potekal od zelo učinkovitih katalizatorjev na nosilcu in bistveno poenostavljenih postopkov preko opuščanja organskih topil in kontrole morfologije delcev do sedanjih energijsko varčnih postopkov za proizvodnjo linearnega polietilena nizke gostote (PE - LLD). Osnova za nadaljnje vrhunske dosežke in atraktivno uporabo poliolefinov so stalne inovacije v raziskavah katalizatorjev, še zlasti metalocenskih kompleksov.

V preglednem prispevku je prikazan razvoj novih poliolefinских materialov na podlagi metalocenskih katalizatorjev. V prvem delu so obravnavani metaloceni v primerjavi s konvencionalnimi Ziegler - Nattajevimi (ZN) katalizatorji za polimerizacijo olefinov, medtem ko so v drugem delu prikazane značilnosti pridobivanja,

struktura, fizikalno-kemijske lastnosti in nekateri izbrani primeri uporabe metalocenskih poliolefinov.

### 2 Metaloceni - novi katalizatorji za polimerizacijo olefinov

Z odkritjem ZN - katalizatorjev so dokazali, da se z organokovinskimi kompleksi lahko kontrolira stereoregularnost makromolekul, kar se je pred tem smatralo kot izvedljivo samo pri biokatalitičnih procesih.

Konvencionalne ZN - katalizatorje sestave  $TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3 / AlEt_3$  so uporabljali več kot 25 let za proizvodnjo PE in PP. Omogočali so proizvodnjo 1,5 kg polietilena visoke gostote (PE-HD) na 1 g prehodne kovine pri 1 baru v 1 uri (**tabela 1**)<sup>2</sup>.

**Tabela 1:** Aktivnost katalizatorjev za polimerizacijo etena

**Table 1:** Activity of individual catalyst for polymerization of ethene

Katalizator	kg PE-HD (1g kovine h bar) <sup>-1</sup>	PE-HD (mol kovine h bar) <sup>-1</sup>
$TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3 / AlEt_3$	1,5	70
CW - katalizator	30	1440
CH - katalizator	75	3600
$Cp_2ZrCl_2/MAO$	330	30000

Pomemben napredek v stereospecifični polimerizaciji olefinov je bil dosežen z odkritjem katalizatorjev na nosilcu. Nosilec za te katalizatorje so pripravili z mletjem kristalnega  $MgCl_2$  v krogljčnem mlinu in dodatku elektron-akceptorja. Značilni katalizator, označen kot

<sup>1</sup> Prof. dr. Vojko MUSIL, dipl. inž. kem. tehn.  
Univerza v Ljubljani, EPF Maribor, Inštitut za tehnologijo  
Razlagova 14, 2000 Maribor, Slovenija

katalizator CW, je sestavljen iz  $MgCl_2/EB/PC/TEA/TiCl_4-TEA/MT$  (EB = etilbenzen; PC = p - krezol; TEA = trietilaluminij; MT = metil-p-toluat). Takšen katalizator omogoča proizvodnjo 30 kg PE - HD na 1 g kovine v eni uri pri 1 baru (tabela 1). Še večjo aktivnost kažejo tki. CH - katalizatorji, pri katerih je nosilec pripravljen z raztapljanjem  $MgCl_2$  in 2 - etilheksanola v dekanu in dodatku etilbenzena in anhidrida ftalove kisline. Z uporabo CH - katalizatorja lahko izdelajo 75 kg PE-HD na 1 g kovine pri 1 baru v 1 uri (tabela 1).

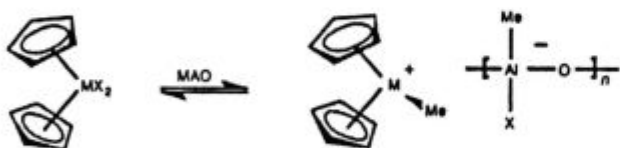
Razvoj katalizatorjev na nosilcu - SHAC katalizatorji (Super High Active Catalysts) - je privedel do razvoja novih tehnoloških postopkov kontinuirne polimerizacije etena in propena, znanih z imenom polimerizacija v plinski fazi.

Pomembno je poudariti, da so bili vsi katalizatorji, ki so v industrijski uporabi, heterogeni. V tem času so bili znani tudi homogeni katalizatorji, vendar je bilo ugotovljeno, da se pri polimerizaciji  $\alpha$  - olefinov z uporabo teh katalizatorjev ne doseže želena stopnja stereospecifičnosti.

V začetku 80-tih let je Kaminsky s sodelavci z Univerze v Hamburgu objavil več raziskav o uporabi homogenih katalizatorjev za proizvodnjo PE in PP. Katalizatorji, ki jih je razvil, so znani z imenom metaloceni<sup>3-7</sup>.

Metaloceni so skupina kompleksnih spojin, v katerih so organski ligandi (ciklopentadienil Cp, indenil Ind, fluorenil Flu, njihovi substituirani derivati, metil Me), a pogosto tudi klor, vezani s  $\pi$  vezmi na atom prehodne kovine, najpogosteje Zr (circonoceni), Hf (hafnoceni), Ti (titanoceni) in drugi.

Ti tki. prekursorji katalizatorjev šele z reakcijo s kokatalizatorjem, kar je najpogosteje metilaluminoksan  $(AlOMe)_n$ , skrajšano MAO, ustvarjajo centre istovrstne aktivnosti, metalocenijske katione (shema)<sup>8</sup>.

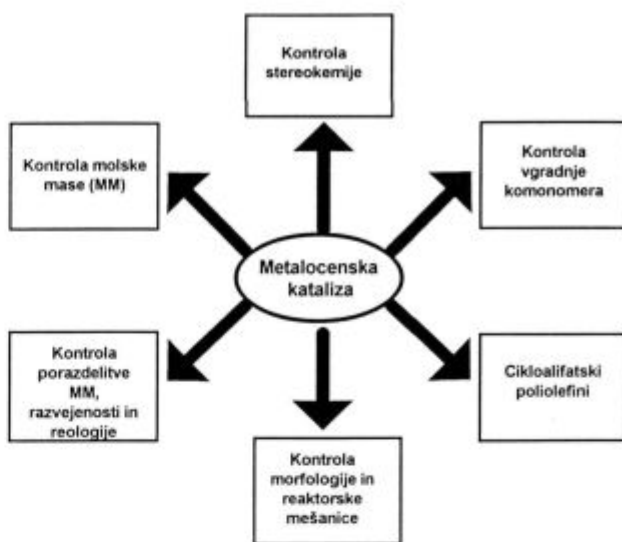


Elektrofilni, koordinativno nenasičeni kation najprej koordinativno veže monomer, nato pa ga vstavi v vez kovina ogljik in tako ustvarja rastočo polimerno verigo.

Znanih je več kot 90 metalocenov. Razlikujejo se po vrsti ligandov (nesubstituirani, substituirani, sterično ovirani in sterično neovirani), po kiralnosti aktivnega katalitičnega centra (pet skupin), po vrsti slabo koordinirajočega aniona (z MAO ali drugi anioni in metaloceni na nosilcu).

Široke možnosti uporabe metalocenske katalize prikazuje slika 1<sup>9</sup>.

Metalocenski katalizatorji so po 15 letih raziskav in razvoja v začetni fazi komercializacije. Sedanja proizvodnja poliolefinov z uporabo metalocenskih katalizatorjev je okoli en milijon ton, kar je 1,5% od skupne proizvodnje. Prvi komercialni proizvodi so plastomeri in



Slika 1: Možnosti uporabe metalocenske katalize  
Figure 1: Application of metallocene catalysts

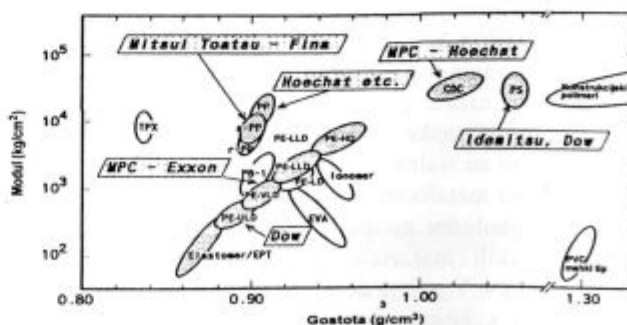
elastomeri na osnovi etena, v pripravi pa so različni polimeri na osnovi propena (stereoregularni PP, kopolimeri, modificirani PP, oligomeri) in cikloolefinski kopolimeri (COC), kakor tudi polistiren (PS) in polimeri na osnovi funkcionalnih monomerov (slika 2)<sup>10</sup>.

### 3 Izbrani primeri metalocenskih poliolefinov

V nadaljevanju so prikazani izbrani primeri uporabe metalocenskih katalizatorjev za proizvodnjo polietilenov, polipropilenov in cikloolefinskih kopolimerov.

#### 3.1 Metalocenski polietileni

Metalocenske katalizatorje lahko uporabijo v vseh tehnologijah za proizvodnjo polietilenov: PE-HD proizvajajo v disperziji, raztopini in plinski fazi, polietilen nizke gostote (PE-LD) pri visokem tlaku, medtem ko



Slika 2: Predvideni razvoj polimerov na podlagi metalocenske tehnologije (črtkano označeni polimeri) in podjetja, ki razvijajo to tehnologijo

Figure 2: The forecast of the development of polymers on the base of metallocene technology and companies which develop this technology

PE-LLD v raztopini, pri visokem tlaku in v plinski fazi. Zlasti je pomembno, da lahko metalocenske katalizatorje nanesejo na nosilce, zato so primerni za sodobne postopke polimerizacije v plinski fazi ob le neznatnih spremembah tehnološke opreme.

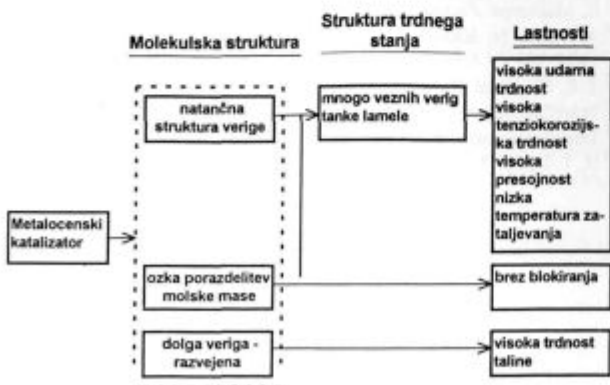
Najpomembnejša karakteristika metalocenskih katalizatorjev je možnost kontrole dobljenih proizvodov. Tako lahko z metalocenskimi katalizatorji pripravijo različne tipe PE-LD vse do gostote  $0,890 \text{ g/cm}^3$ . Ker je znano, da se z zmanjševanjem gostote povečuje prepustnost za kisik, so takšni materiali primerni za pakiranje živil.

Druge lastnosti metalocenskih polietilenov so visoka presojnost, majhen delež organoleptičnih komponent, zelo visoka žilavost in povečana sposobnost varjenja. Tovrstni polietileni so uporabni za različne namene, npr. za toplotnoskrčljive folije in v mnogih primerih uspešno zamenjujejo polivinilklorid (PVC).

V okviru razvoja proizvodnje z metalocenskimi katalizatorji so pomembni dosežki na področju PE-LLD. Med novimi tipi PE-LLD so proizvodi, ki jih predelujejo kot konvencionalne PE-LD. Izdelujejo tudi nove tipe PE-LLD v napravah za polimerizacijo etena v plinski fazi, pri čemer uporabljajo kombinacije metalocenov in visokoaktivnih ZN-katalizatorjev.

Zanimivi so rezultati raziskav, ki prikazujejo razmerja med molekulsko strukturo in fizikalnimi lastnostmi različnih tipov PE-LLD, izdelanih z metalocenskimi katalizatorji. Preučevali so PE-LLD kot kopolimere etena in 1-heksana, pripravljene v plinski fazi<sup>10</sup>. PE-LLD na podlagi metalocenov imajo odlične lastnosti, kot so: visoka udarna trdnost, tenziokorozijska trdnost in visoka presojnost. Udarna trdnost folije metalocenskega PE-LLD je okoli 3-krat večja v primerjavi s folijo iz PE-LLD gostote  $0,923 \text{ g/cm}^3$ , izdelano s klasičnim katalizatorjem.

Razmerja med molekulsko strukturo, strukturo trdnega stanja in nekaterimi lastnostmi metalocenskega PE-LLD prikazuje **slika 3**<sup>10</sup>.



**Slika 3:** Razmerja med molekulsko strukturo, strukturo trdnega stanja in lastnostmi PE-LLD, proizvedenega z metalocenskim katalizatorjem  
**Figure 3:** The relation between molecular structure, morphology and properties of PE-LLD produced by metallocene catalyst

### 3.2 Metalocenski polipropileni

#### Izotaktični PP

Najpogosteje izdelujejo izotaktični PP (iPP), ki je tog ter ima kristaliničnost od 60 do 65% in tališče od 160 do 165°C. Zmehčišče iPP po Vicatu je nad 145°C in zaradi odlične hidrolitične stabilnosti ga uporabljajo na medicinskem področju, kjer zahtevajo sterilizacijo s paro. Žilavost in temperaturna obstojnost mu omogočata uporabo na različnih področjih (npr. votla embalaža, ohišja, avtomobilski deli).

Podobno kot pri etenskih kopolimerih so prednosti in pomanjkljivosti metalocenskega (m) iPP posledica ozke porazdelitve molske mase. V primerjavi z ZN kataliziranimi iPP kažejo miPP boljše presojnost, žilavost, upogljivost in obstojnost pri obsevanju. Zaradi višje stopnje čistoče so primerni zlasti za živila. Pomanjkljivost miPP je slabša sposobnost predelave.

Z metalocenskimi katalizatorji lažje prilagodijo lastnosti materialov za določeno uporabo, kar prikazuje **tabela 2** na primeru Hoechstovega asortimenta PP<sup>11</sup>.

**Tabela 2:** Primerjava lastnosti nekaterih miPP in iPP

**Table 2:** Comparison of properties of individual miPP and iPP

Tip PP	Metalocen A	Metalocen B	Metalocen C	Konvencionalni
Lastnost				
Tm /°C	139	151	160	162
Mm/Mn	2,2	2,3	2,5	5,8
E modul /MPa	1060	1440	1620	1190
Udarna žilavost Izod/ kJ/m <sup>2</sup>	129	86	100	103
Prepustnost svetlobe, 1mm plošča /%	56	44	35	34

#### Ataktični PP

ZN - katalizatorji proizvajajo pri pripravi iPP do 6% ataktičnega PP (aPP) kot stranskega proizvoda. aPP je amorfni material z nizko molsko maso, voskaste do elastomerne konsistence, s slabšimi mehanskimi lastnostmi. Uporabljajo ga npr. kot bitumenski modifikator za strešne kritine in za lepila. Ker omogoča razvoj novih metalocenskih katalizatorjev pripravo čistega iPP, se aPP ne pojavlja več kot stranski proizvod. Zato je prišlo do zmanjšanja oskrbe z aPP in iskanja ustreznih metalocenskih katalizatorjev, ki so sposobni direktnega proizvodnje aPP.

Poleg drugih podjetij je Himont<sup>12</sup> razvil visokospecifični katalizator, s katerim je možno izdelati visokomolekularni aPP. Medtem ko je visokomolekularni aPP (HMW - aPP) popolnoma amorfni, vsebuje nizkomolekularni aPP (LMW - aPP) določeni del kristalne faze.

Po Himontovih podatkih ima HMW - aPP dobre električne lastnosti. Razen kot modifikator v zlitinah s homopolimerom iPP ali heterofaznim PP kopolimerom je primeren za zmanjšanje trdote ter povečanje elastičnosti in sposobnosti raztezanja. Predvidevajo, da bo tovrstni material uporaben na medicinskem področju,



kjer sta toplotna obstojnost in mehkost posebnega pomena, medtem ko so nizke temperature vendarle neobičajne.

#### Sindiotaktični PP

Sindiotaktični PP (sPP) je visokopresojni material z odlično toplotno obstojnostjo. Medtem ko z ZN - katalizatorji njegovo pridobivanje ni bilo možno, so v zadnjem času razvili metalocenske katalizatorske sisteme za komercialno proizvodnjo sPP.

Kristaliničnost sPP je od 30 do 40%, zato je mehkejši v primerjavi z iPP, čeprav je tališče kristalinitov sPP pri 168°C. sPP je lahko nadomestek za statistične kopolimere etilena/propilena. S kombinacijo žilavosti, upogljivosti, presojnosti in drugih lastnosti se odpirajo zanj področja uporabe: v obliki folij, injekcijsko stiskanih in ekstrudiranih proizvodov, ki so sicer značilna za mehki PVC, kopolimer etilen/vinilacetat (EVA) in PE-LLD. sPP je zaradi odlične toplotne obstojnosti in mehкости, kakor tudi obstojnosti na obsevanje, primeren predvsem za medicinsko uporabo.

#### Modificirani PP

V podjetju BASF<sup>13</sup> (Nemčija) so razvili serijo novih metalocenskih katalizatorjev na nosilcu, npr. Me<sub>2</sub>SI (2 - MeInd)<sub>2</sub> ZrCl<sub>2</sub>/MAO na različnih nosilcih, kot SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> in drugi. Preučujejo jih v lastnem modernem fleksibilnem postopku polimerizacije in kopolimerizacije propena v plinski fazi (Novolen), pri čemer uporabljajo kontinuirne pilotne naprave. Postopek omogoča proizvodnjo visokomolekularnega imPP, PP voskov in z elastomeri modificiranega PP. Modificirane PP ali blokkopolimere sintetizirajo v kaskadnih reaktorjih. V prvem reaktorju nastaja toga PP matrica, v drugem reaktorju pa dodajajo etilen/propilen elastomer in nadaljuje se polimerizacija z metalocenskim katalizatorjem. Amorfnost morfološka zgradba delcev elastomera v modificiranem PP, dobljenem z metalocenskimi katalizatorji (s standardnimi katalizatorji so domene elastomera kristalne), odpira nove možnosti priprave kopolimerov izboljšane udarne žilavosti.

#### 3.3 Novi cikloolefinski kopolimeri

Podjetji Mitsui Petrochemical (Japonska) in Hoechst AG (Nemčija) skupaj razvijata nove kopolimere cikloolefinov in etena. Hoechst lahko že sedaj gospodarno izdelata dva tipa cikloolefinskih kopolimerov (COC) z

lastnimi specialno oblikovanimi metalocenskimi katalizatorji. Prvi tip je popolnoma alternirajoči, delno kristalni, presojni kopolimer, drugi pa je amorfni kopolimer z naključno porazdelitvijo monomerov. Lastnosti obeh kopolimerov so: nizka gostota, odlična presojnost, zelo nizek dvolum, neznatna adsorpcija vode, visoka togost, temperatura toplotne deformacije do 180°C in lahka predelava. Glede na navedene lastnosti je potencialna uporaba COC predvsem primarno tržišče polikarbonata (PC), to pa so kompaktni diski, optične leče, proizvodi za medicino in drugo<sup>14</sup>.

#### 4 Sklep

Sistemi metalocenskih katalizatorjev omogočajo pridobivanje novih polimernih materialov s prilagojenimi lastnostmi. Metalocenski polimeri so konkurenčni obstoječim polimernim materialom, vendar bodo zaradi višjih cen najprej našli področja uporabe za specialne proizvode.

Danes je glavna uporaba metalocenskih katalizatorjev na področju konvencionalnih in posebnih poliolefinov. Proizvodne tehnologije je možno uresničiti v obstoječih ali delno modificiranih napravah, vključujoč tudi tehnologije v plinski fazi, s čimer se znižajo investicije za realizacijo celotne inovacijske verige za pripravo metalocenskih poliolefinov.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> P. Galli, J. C. Haylock, E. Albizzati, A. DeNicola: *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 98, 1995, 1309
- <sup>2</sup> D. Fleš: *Polimeri*, 16, 1995, 91-92
- <sup>3</sup> H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt: *Angew. Chem.*, 19, 1980, 390
- <sup>4</sup> W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt: *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 4, 1983, 417
- <sup>5</sup> J. Hinning, W. Kaminsky: *Polym. Bull.*, 9, 1983, 464
- <sup>6</sup> W. Kaminsky, H. Luker: *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 5, 1984, 225
- <sup>7</sup> W. Kaminsky, K. Kulper, S. Niedoba: *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 3, 1986, 377
- <sup>8</sup> V. Jarm, Z. Janović: *Nafta*, 46, 1995, 429
- <sup>9</sup> R. Mülhaupt: *Plastverarbeiter*, 45, 1994, 100
- <sup>10</sup> A. Todo, N. Kashiwa: *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 101, 1996, 301
- <sup>11</sup> T. E. Clayfield: *Kunststoffe*, 85, 1995, 1042
- <sup>12</sup> Tehnično-informativni material Himont
- <sup>13</sup> Tehnično-informativni material BASF Plastics
- <sup>14</sup> H. T. Land, D. Niedernberg: *Kunststoffe*, 85, 1995, 1048-1054

# Računalniško orodje v okenskem okolju za izbiro in določitev tesnil na osnovi dveh različnih računskih metod

## Windows Based PC Software for Gasket Selection and Determination Based on Two Different Calculation Procedures

F. Bernard<sup>1</sup>, Fakulteta za pomorstvo in promet, Univerza v Ljubljani  
I. Borovničar, DONIT TESNITI, Tehnični servis, Medvode

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*V delu predstavljamo novo, uporabniku prijazno računalniško orodje za izbiro in preračun statičnih tesnil. Orodje omogoča pravilno izbiro tesnilnega materiala oz. tesnila in njegovih dimenzijskih parametrov. Zahtevani vhodni podatki so delovni pogoji in tesnostne zahteve tesnilnega sklopa. Preračun tesnilnega sklopa temelji na računskih metodah FSA in PVRC.*

*Ključne besede: tesnilo, izbira tesnilnega materiala, industrijsko statično tesnenje, preračunski metodi, računalniško orodje*

*This paper presents a user-friendly computer program. It allows correct selection of the gasket style and its dimension parameters of service as functions of service conditions and tightness requirements of bolted joints. Two methods are offered for the calculation of bolting parameters, based respectively on FSA and PVRC approaches.*

*Key words: gasket, sealing material selection, industrial static sealing, calculation methods, software*

### Nomenklatura

- $y, y^*$  = tesnilni faktor, MPa  
 $P$  = delovni tlak, MPa  
 $m, m^*$  = tesnilni faktor, /  
 $A_i$  = površina, omejena s srednjim premerom tesnila, mm<sup>2</sup>  
 $T_{pact}$  = dejanski tesnostni parameter, /  
 $A_g$  = stisnjena površina tesnila, mm<sup>2</sup>  
 $A_e$  = učinkovitost prirobnic, /  
 $K$  = 1,5, je parameter prekomernega privijanja, ki velja samo za vijake ANSI, /  
 $S_{ya}$  = površinska obremenitev, potrebna za prilagoditev tesnila v prirobnicnem sklopu, MPa  
 $S_{mo}$  = zahtevana obratovalna površinska obremenitev tesnila, MPa  
 $S_{moact}$  = dejanska obratovalna površinska obremenitev tesnila, MPa  
 $W_{moact}$  = dejanska sila v vijakih, kN  
 $W_{maact}$  = dejanska sila v tesnilnem sklopu, kN  
 $S_{yaact}$  = dejanska površinska obremenitev na tesnilo, MPa  
 $G_b, G_s$  = tesnilni konstanti, MPa  
 $a$  = tesnilna konstanta, /  
 $P^*$  = atmosferski tlak, MPa  
 $T_{pact}$  = dejanski tesnostni parameter, /  
 $T_{ract}$  = faktor, /  
 $T_{cact}$  = dejanski tesnostni koeficient, /

### 1 Uvod

Računalniško orodje za izbiro statičnih tesnil in preračun vseh potrebnih parametrov, ki so pomembni za tesnost prirobnicnega sklopa deluje v popularnem okenskem okolju Windows. Primerna strojna oprema za zaganjanje omenjenega orodja je vsak zmožljivejši kompatibilni osebni računalnik IBM. **Slika 1** prikazuje nekaj pogovornih oken.

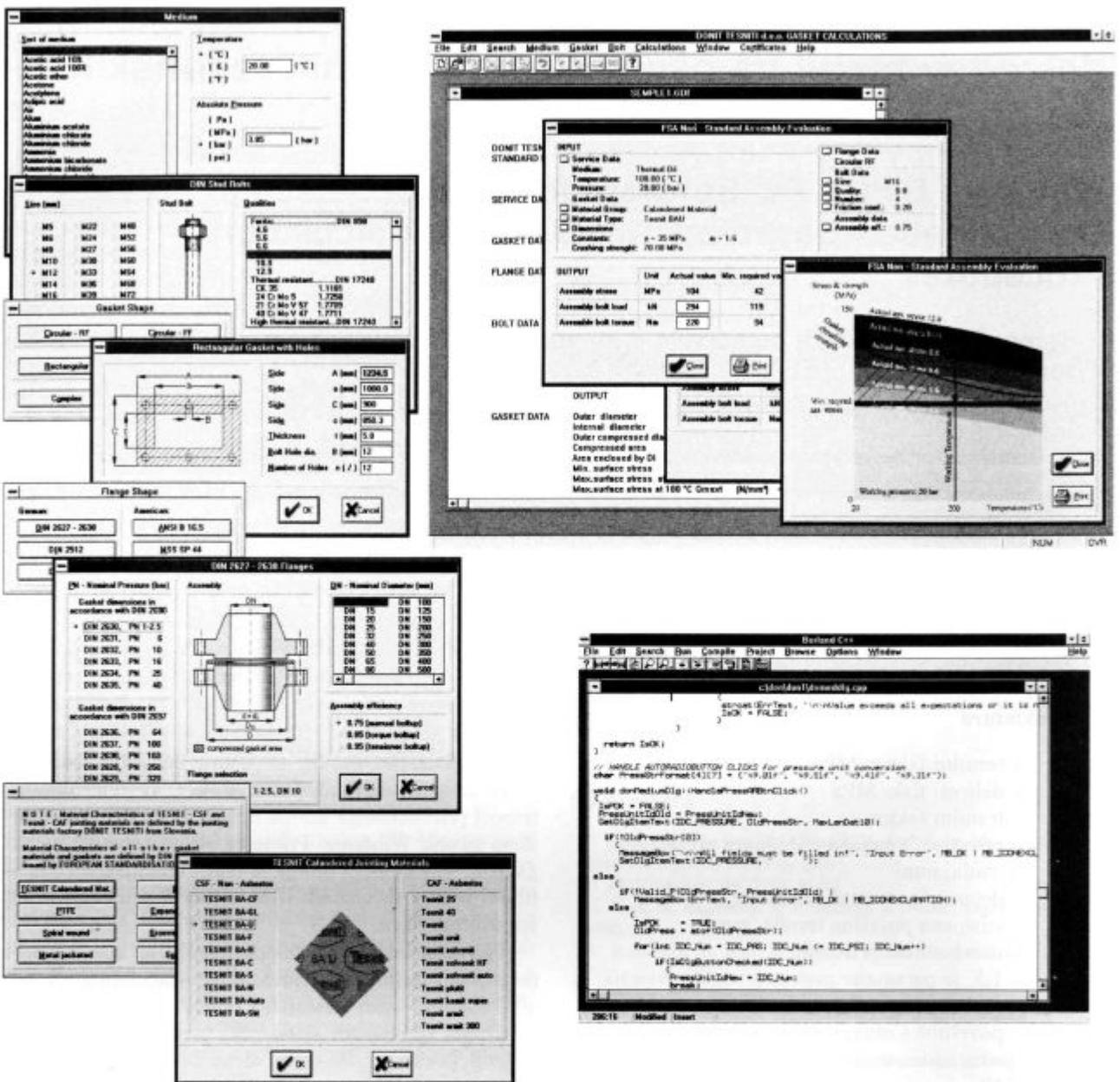
Preračun tesnilnega sklopa temelji na standardnem računskem postopku Fluid Sealing Association - FSA<sup>1</sup> ali Pressure Vessel Research Council - PVRC<sup>2</sup>. Slednji bo kmalu sprejet kot standardni preračunski postopek (ASME Boiler and Pressure Vessel Code). Oba računski postopka vključujeta standardne lastnosti kalandriranih tesnilnih materialov in lastnosti, ki smo jih ovrednotili z meritvami v tovarni DONIT TESNITI. Podatke za druge materiale pa smo pridobili iz uradnih virov in literature.

### 2 Opis računalniškega orodja

Izvorno kodo smo zapisali v računalniškem jeziku C++. Osnovni ukazi so dostopni v obliki zavesnih menijev, drugi pa kot ikonizirani gumbi. Osnovni ukazi vodijo do podukazov, potrditev zadnjega zaporednega podukaza v razvejeni drevesni strukturi pa zažene ustrezno pogovorno okno.

Izhodišče programa so trije osnovni ukazi: *Medium, Gasket & Flange in Bolt*, ki omogočajo spreminjanje predvnesenih podatkov ter še četrti osnovni ukaz *Numeric & Graphic Evaluation*. Z njim dosežemo prikaz rezultatov in spreminjanje oziroma prilagajanje že izbra-

<sup>1</sup> Dr. Franc BERNARD, dipl. inž.  
Univerza v Ljubljani, Fakulteta za pomorstvo in promet  
Pot pomorščakov 4 6320 Portorož, Slovenija



Slika 1: Prikaz programskih oken  
Figure 1: Appearance of the program dialogs and windows

nih podatkov. Odzivi na nadaljnjih pet ukazov: *File, Edit, Search, Windows in Help*, so primerljivi z odzivi v mnogih drugih, uporabniško razširjenih in v okenskem okolju delujočih programskih orodjih.

Z osnovnim ukazom *Medium* vstopimo v istoimensko pogovorno okno. V njem izberemo delovni medij, delovni tlak in delovno temperaturo. Osnovni ukaz *Gasket & Flange* vsebuje dva podukaza. To sta *Gasket material in Shape*. Uporabnik programskega orodja lahko izbira med osmimi različnimi glavnimi skupinami statičnih tesnilnih materialov in tesnil, kot so kalandrirani tesnilni materiali, ekspanzirani grafit, PTFE ipd. Vsaka od glavnih skupin vodi k nadaljnjim podoknom. Izbira *Ca-*

*landered materials* pripelje v listo tesnilnih materialov Tesnit®. V pogovornem oknu *Gasket shape* izbiramo med standardnimi prirobnicami DIN, ANSI, API ali MSS in med nestandardnimi oblikami. Pomembno dopolnitev tovrstnih preračnov je vnos in upoštevanje podatka o učinkovitosti prirobnice.

Osnovni ukaz *Bolt* vsebuje podukaza za dostop do standardnih skupin vijakov ANSI in DIN. V primeru, da smo se odločili za vijake ANSI, nam pogovorno okno omogoči tudi vnos koeficienta trenja in parametra prekomernega privijanja.

Ko potrdimo izbiro vseh vhodnih podatkov, nas vnos osnovnega ukaza *Evaluation* pripelje do podukazov, na

podlagi katerih se odločimo za računsko metodo FSA ali PVRC. Metoda FSA je osnovana na dveh različnih tesnilnih faktorjih:  $y^*$  in  $m^*$ . Metoda PVRC pa temelji na faktorjih  $G_b$ ,  $a$  in  $G_s$ . Z izbiro metode vstopimo v odgovarjajoče pogovorno okno, ki nam tabelarično ali grafično prikaže rezultate in dovoljuje spreminjanje oziroma prilagajanje že izbranih podatkov.

Predvneseni podatki so eksperimentalno določeni za tesnile materiale Tesnit®. Za druge tesnilne materiale ali tesnila pa so podatki pridobljeni iz uradnih virov, kot sta standarda PVRC in DIN<sup>3</sup>.

Pogovorno okno *Evaluation* izpiše glavne vhodne podatke in programske rezultate v obliki dejanskih, minimalnih in maksimalnih vrednosti prirobničnih parametrov, kot so: površinska obremenitev na tesnilo, skupna sila v vijakih in moment privijanja na vijaku. Ti rezultati so prikazani kot:

1. Dejanske vrednosti prirobničnih parametrov, ki se odzivajo na podatke o vijakih in dimenzijskih parametrih tesnila.
2. Minimalne zahtevane vrednosti prirobničnih parametrov, ki jih določajo karakteristike tesnilnega materiala. Minimalne zahtevane vrednosti zagotavljajo tesnost prirobničnega sklopa.
3. Maksimalne dopustne vrednosti prirobničnih parametrov, ki so pogojene z zrušilno trdnostjo tesnilnega materiala in temperaturo.
4. Predvidene in ciljne vrednosti "prepuščanja" in relativni "tesnostni razred" (samo za metodo PVRC).

Podatki o skupni sili v vijakih in momentu na vijak so uporabni in potrebni podatki za pravilno delovanje prirobničnega sklopa. Priporočljivo je, da so minimalne zahtevane vrednosti med dejanskimi in maksimalnimi dopustnimi vrednostmi, da se morebitne napake v prirobničnem sklopu in razrahljanost sklopa, ki je posledica segrevanja, kompenzirajo. Če minimalne zahtevane vrednosti niso med spodnjimi in zgornjimi mejami, potem mora uporabnik spreminjati vrsto ali število vijakov, material ali površino tesnila toliko časa, dokler spremembe niso verificirane. V primeru računske metode PVRC imamo še sklop podatkov, ki je v zvezi s stopnjo prepuščanja, kar je učinkovito orodje za kontrolo velikosti nezaželenih emisij delovnega fluida iz tesnilnega sklopa.

*Comment* v pogovornem oknu *Evaluation* pove uporabniku, da je izbrani tesnilni material ali tesnilo primerno za delovne razmere in ali je tesnilni sklop sposoben zagotoviti zahtevano tesnost.

### 3 Preračun prirobničnega sklopa

Natančno razlago enačb, uporabljenih v tem programu, vključuje<sup>4</sup>.

#### 3.1 Računski postopek FSA<sup>1</sup>

Računski postopek je zasnovan na tesnilnih faktorjih  $y^*$  in  $m^*$  ter na naslednjih enačbah.

Zahtevana površinska obremenitev na tesnilo med obratovanjem je:

$$S_{mo} = \max(y^* + P m^*, 2 P, S_{min}), \quad (1)$$

zahtevana obratovalna sila na tesnilo pa:

$$W_{mo} = S_{mo} A_g + P A_i. \quad (2)$$

Enačbi (1) in (2) omogočata določitev zahtevane skupne sile v prirobničnem sklopu:

$$W_{ma} = \max(W_{mo}, \frac{S_{mo} A_g}{A_e}). \quad (3)$$

Omenjena tesnilna faktorja  $y^*$  in  $m^*$  se razlikujeta od faktorjev  $y$  in  $m$ , ki ju definira standard ASTM F 586. Rossheim in Markl sta leta 1943 faktorja  $y$  in  $m$  izpeljala teoretično<sup>5</sup>. Za kalandrirane tesnilne materiale so  $y^*$  in  $m^*$  faktorji določeni eksperimentalno. Podjetje DONIT TESNITI je za tesnostno merilo določilo stopnjo prepuščanja 0,2 ml/min dušika skozi tesnilo dimenzij 50 x 90 mm. Nekateri avtorji so predlagali drugačna merila<sup>6</sup>.

#### 3.2 Računski postopek PVRC

To je postopek za izračun minimalnih parametrov privijanja. Izhaja iz postopka, ki ga je pred leti predložil J. Payne. Osnovan je na tesnilnih konstantah ROTT:  $G_b$ ,  $a$ ,  $G_s^2$ .

Vnesena zahtevana tesnost prirobničnega sklopa omogoča izračun zahtevanega tesnostnega parametra  $T_{pmin}$ . V primeru računskega postopka PVRC določa skupno zahtevano silo v vijakih sklopa  $W_{ma}$  enačba (3), ki vključuje enačbi (2) in (4). Enačba (4) je spremenjena enačba (1) za zahtevano površinsko obremenitev tesnila med obratovanjem:

$$S_{mo} = \max(S_{min}, 2 P, \min(S_{mo1}, S_{mo2}, S_{ya} A_e)), \quad (4)$$

kjer so:

zahtevana površinska obremenitev tesnila med obratovanjem  $S_{mo1}$

$$S_{mo1} = G_s \left( \frac{S_{ya} A_e}{G_s} \right)^{\left( \frac{1}{Tr} \right)} \quad (5)$$

zahtevana površinska obremenitev tesnila med obratovanjem  $S_{mo2}$

$$S_{mo2} = \frac{S_{ya}}{R} - P \left( \frac{A_i}{A_e} \right) \quad \text{in} \quad (6)$$

zahtevana površinska obremenitev tesnila za prilagoditev tesnila

$$S_{ya} = \frac{G_b}{A_e} (X T_{pmin})^2. \quad (7)$$

Števce ulomka, ki predstavlja potenco v enačbi (5), je

$$Tr = \frac{\log(X T_{pmin})}{\log T_{pmin}}, \quad (8)$$

kjer  $X$  določimo iterativno tako, da velja  $S_{mo1} = S_{mo2}$  pri pogoju  $X \geq 1$ .

R je faktor oslabilive vijakov, ki izraža razmerje med začetno silo v vijakih med vgradnjo in preostalo silo v vijakih med obratovanjem. Tudi tega določimo iterativno:

$$R = \max \left( \frac{Wma}{Wmo_{act}}, 1 \right) \quad (9)$$

Ta postopek ima v primerjavi s postopkom FSA dve pomembni prednosti. Bolj natančno popisuje vedenje tesnila med obratovanjem, ko se njegova površinska obremenitev zmanjšuje zaradi hidrostatičnega razbremenjevanja in termičnega razrahljanja vijakov, hkrati pa dopušča izbiro željene tesnosti sklopa.

Program primerja zahtevane vrednosti parametrov privijanja z dejanskimi, hkrati pa omogoča izračun predvidenega dejanskega tesnostnega parametra za obstoječi sklop. Če sta pri sobni in delovni temperaturi,  $Wma_{act}$  in  $Wmo_{act}$ , dejanski dopustni vrednosti sile v vijakih, potem lahko določimo:

- dejansko površinsko obremenitev prirobničnega sklopa:

$$Sg_{act} = \frac{Wma_{act}}{A_g} \quad (10)$$

- dejansko površinsko obremenitev med obratovanjem:

$$Smo_{act} = \frac{\min(Wmo_{act} - P A_g, Wma_{act} A_e)}{A_g} \quad \text{in} \quad (11)$$

- dejanski tesnostni parameter:

$$Tr_{act} = \left( Sg_{act} \frac{A_e}{Gb} \right)^{\frac{1}{Tr_{act}}}, \quad (12)$$

ki vključuje faktor

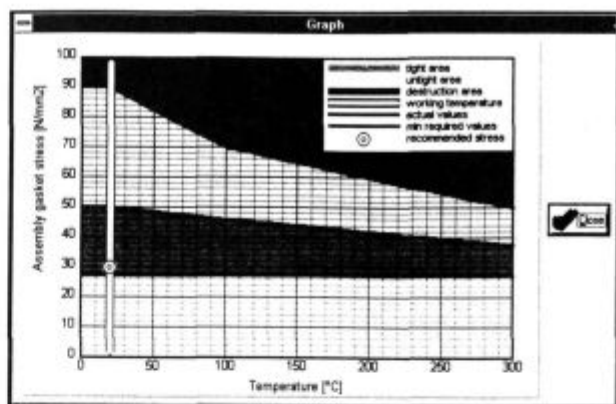
$$Tr_{act} = \frac{\log \left( Sg_{act} \frac{A_e}{Gs} \right)}{\log \left( \frac{Smo_{act}}{Gs} \right)} \quad (13)$$

Z vpeljavo napovedi stopnje prepuščanja na podlagi kinematične viskoznosti in širine tesnila nam program omogoča tudi vrednotenje ciljne in dejanske stopnje prepuščanja skozi sklop za različne medije in dimenzije tesnil<sup>7</sup>.

#### 4 Grafična predstavitev rezultatov

Glavni del novega programskega orodja, ki ga predstavljamo, je pogovorno okno *Evaluation*. V njem prikazujemo vse pomembne vhodne podatke in rezultate. Uporabnik lahko v tem oknu spremeni večino vhodnih podatkov s pritiskom na ustrezni gumb za neposredno spreminjanje podatkov. To okno omogoča poleg tabularične predstavitve rezultatov tudi grafično, kot je prikazano na **sliki 2**.

V diagramu je prikazana specifična površinska obremenitev na tesnilo kot funkcija delovne temperature v obliki minimalnih, dejanskih in maksimalnih vrednosti.



Slika 2: Grafična predstavitev rezultatov  
Figure 2: Graphic presentation of the results

Z grafičnim prikazom rezultatov lahko uporabnik takoj določi položaj svojih vhodnih podatkov, ki so določeni z navpično belo črto in drobno belo točko. Ko leži točka vhodnih podatkov znotraj temnosivega, varnega območja, smemo trditi, da je izbira tesnila ustrezna. Če ni tako, potem mora uporabnik ponavljati in spreminjati podatke toliko časa (kvaliteta in/ali velikost vijakov, tesnilni material ali dimenzijski parametri tesnila), dokler ne doseže temnosivega področja. Področje netesnosti - najsvetlejšo področje - se razprostira vse do horizontalne sive črte. Le-ta pomeni minimalne zahteve, ki jih mora prirobnični sklop izpolnjevati, da bo tesnil. Področje tesnosti je torej temnosivo obarvano. Področje zrušilne trdnosti tesnilnega materiala je obarvano črno in sega od zgornjega roba diagrama, do črne meje. Temna črta v diagramu, ki zgoraj omejuje področje tesnosti, pa pomeni največjo zmogljivost vijakov v prirobničnem sklopu.

#### 5 Sklepi

Računalniško orodje dopušča izbiro kateregakoli statičnega tesnila, tudi novih tipov, s predpostavko da so njihovi tesnilni faktorji znani. Možnost izbire med dvema računskima metodama in vnos poljubnih tesnilnih faktorjev razširja njeno področje uporabe. Izbira in uporaba računske metode PVRC omogoča določitev pravih parametrov z namenom doseči zahtevano tesnost prirobničnega sklopa. Na ta način lahko kontroliramo in minimiziramo škodljivo puščanje skozi prirobnični sklop v okolico.

Menimo, da je računalniško orodje primerno in uporabno za izbiro tesnil na osnovi delovnih pogojev in tesnostnih zahtev. V prihodnosti ga nameravamo nadgraditi z računsko metodo DIN EN 1591.

#### Zahvala

G. Ghirlanda Maxu se zahvaljujemo za prijazno pomoč in podrobno razlago računske metode PVRC.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> Non-Metallic Gasketing Handbook: Fluid Sealing Association, Philadelphia, USA, 1989, 5-6
- <sup>2</sup> J. R. Paine: Current activities on gasket constants. *Proc. of PVRC Conference*, Information Exchange Sessions on Gasket testing, San Antonio, Texas, USA, February 1994, 51-76
- <sup>3</sup> Design Rules for Gasketed Circular Flange Connections, *DIN EN 1591*, 1994, 30-33
- <sup>4</sup> F. Bernard, I. Borovničar, M. Ghirlanda: Windows based computer program for gasket determination based on two different procedures. *Proc. of PVRC & PVP Conference*, Montreal, Canada, July 1996, 109-113
- <sup>5</sup> D. B. Rossheim, A. R. C. Markl: Gasket Loading Constants, *Mechanical Engineering*, 65, 1943, 647
- <sup>6</sup> J. Latte, C. Rossi: Survey and Development of Design Rules for Flange Connections, *Proc. of ESA Conference on Fugitive Emissions*, Antwerpen, Belgium, October 1995, 121-150
- <sup>7</sup> M. Ghirlanda: A procedure for the calculation of gasket tightness parameters on the basis of PVRC gasket design procedure, 1995, Guarco Industria's technical publication, 10-12



# Avtomatizacija postopka naprševanja na laboratorijskem visokovakuumskega sistemu

## Automation of the Sputtering Process on High Vacuum Lab System

B. Berič<sup>1</sup>, M. Drab, A. Pregelj, S. Sulčič, IEVT, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*V vseh sodobnih vakuumskih sistemih upravljamo ventile in druge elemente indirektno z elektromagnetno pnevmatiko. Zaradi varnosti mora biti vključena kontrola sproženih gibov, tehnološki proces pa zahteva še prirejenost teh dejanj spreminjajočim se parametrom, kot so tlak, temperatura, jakost toka, debelina nastajajoče tanke plasti, čas jedkanja itd. Potrebni so torej senzori gibov in drugih pomembnih veličin. Za celotno obravnavanje podatkov ter upravljanje elementov in s tem vodenje procesa se vse bolj uveljavlja uporaba mikroprocesorjev. Prispevek opisuje razvoj in izvedbo računalniškega krmiljenja, ki je bilo vgrajeno v visokovakuumski črpalni sistem VS10.*

*Ključne besede: vakuumski sistem, računalniško krmiljenje, PLC, SIMATIC, avtomatizacija*

*The modern vacuum systems have valves and other elements PC or PLC controlled. For safety reasons all movements are checked in real time and adapted to real values of pressure temperature, current, thickness of sputtering layer, etching time etc. Motion, pressure and other sensors are essential. In data analyzing and motion control microprocessor plays important role. This article describe development of automated module for controlling the Lab High Vacuum System.*

*Key words: vacuum system, computer control, PLC, SIMATIC, automation*

### 1 Uvod

Laboratorijski visokovakuumski sistem VS10 naj bi omogočal izčrpanje delovne komore do  $10^{-5}$  mbar, vpust plina, vklop visokonapetostnega generatorja, prenos določene količine naboja kot kontrolno nanese plasti in po doseganju nastavljenih vrednosti vrnitev na začetno pozicijo.

Osnovne zahteve za izdelavo sistema so bile:

- turbomolekularna črpalka CF100
- ploščni ventil  $\phi 100$  s CF prirobnico
- steklena komora za opazovanje naprševanja
- uporaba programatorja SIMATIC tovarne Siemens
- tesnenje z viton in Cu tesnili
- visokonapetostni generator za vžig plazme
- brez vodnega hlajenja (samo elektrika in pnevmatika)
- funkcionalnost
- zunanost
- stalna kontrola nastavljenih parametrov procesa.

Sistem sestavljajo naslednji elementi (slika 1):

1. DUO 16B - rotacijska dvostopenjska vakuumska črpalka, Balzers
2. TMU 260 - Turbomolekularna vakuumska črpalka, Balzers
3. TPR1, TPR2, TPR3 - Pirani merilne glave, Balzers, model TPR 010
4. IKR - Penning merilna glava, Balzers, model IKR 050

5. V1 - Ploščni elektropnevmatski vakuumski ventil, VAT
6. V2, V3, V4, V5, V6, V9 - Elektropnevmatski vakuumski ventili, Leybold
7. V7 - Ročni vakuumski ventil, IEVT
8. V8 - Ročni dozirni ventil, Leybold
9. V10 - Elektromagnetni odzračevalni ventil, Balzers, model TVF 012
10. Integrator električnega toka, Danfysik
11. HV suppl. - Visokonapetostni generator HCK 400-6500, 0-6500V, 0-120mA
12. TCP 380 - Elektronski kontroler, Balzers
13. TCF 103 - Odzračevalni kontroler, Balzers
14. TPG 300 - Merilni instrument tlaka, Balzers
15. SIMATIC - PLC, Siemens, model S5 - 95U
16. V sistemu sta še dve prevodnici in mikrostickalo.

### 2 Opis diagrama poteka

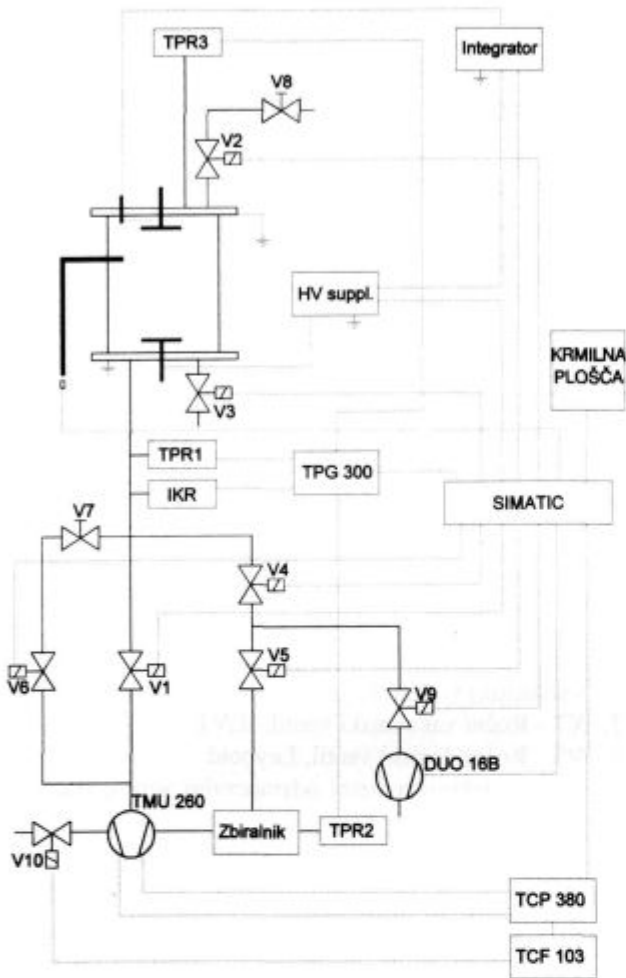
Za izvedbo avtomatizacije sistema VS10 je bilo najprej potrebno izdelati diagram poteka, ki natančno opredeljuje časovni vrstni red vseh operacij ter kontrol, ki jih mora izvesti sistem v enem ciklu.

VS10 krmili Simatic S5 PLC tovarne Siemens, na katerem je 32 digitalnih enosmernih 24V vhodov, 16 digitalnih 220V izmeničnih izhodov ter štirih analognih vhodov. Krmilni softver je napisan v programskem jeziku STEP 5, ki je bil razvit za Siemens-ovo družino PLC-jev Simatic S5.

Z uporabniškim vmesnikom OP393-III, Siemens, je omogočeno nastavljanje časovnih in tlačnih parametrov procesa. Ta mesta so na mrežnem diagramu označena z odebeljenim okvirjem. (Slike 2, 3, 4)

<sup>1</sup> Boris BERIČ, dipl.inž.  
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko  
Teslova 3b, 1000 Ljubljana, Slovenija



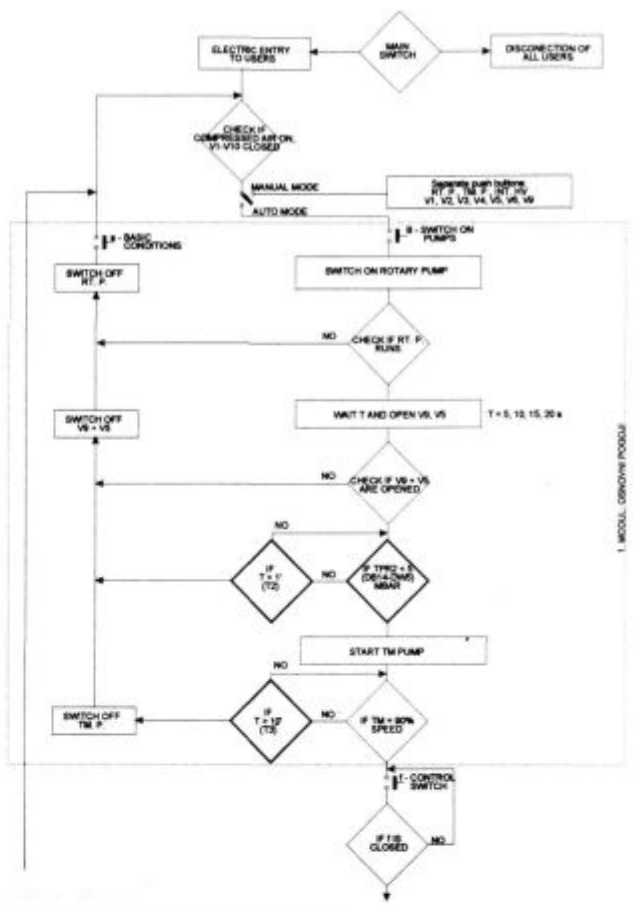


Slika 1: Shema povezav laboratorijskega visokovakuumskega sistema VS10  
 Figure 1: High vacuum laboratory system VS10

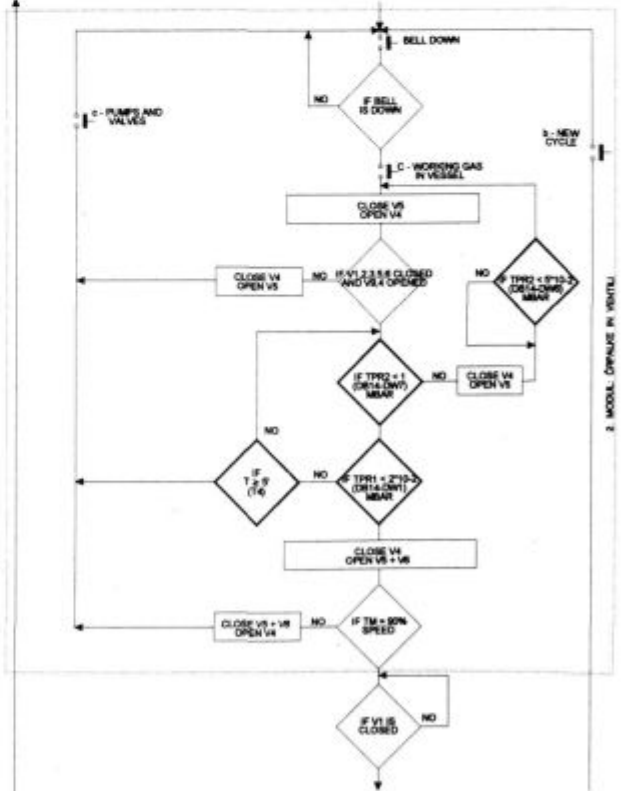
1. Modul: Osnovni pogoji

Pri zagonu prvega programskega modula z glavne krmilne plošče, softver aktivira rotacijsko črpalko DUO 016 B in odpre ventila V9 in V5. Po preverjanju tlaka na mestu TPR2 požene turbomolekularno črpalko TMU 260 ter preskoči na naslednji modul, ko TMU 260 doseže 90% obratov. Če pride pri izvajanju prvega modula do napake, se na glavni krmilni plošči prižge rdeča luč.

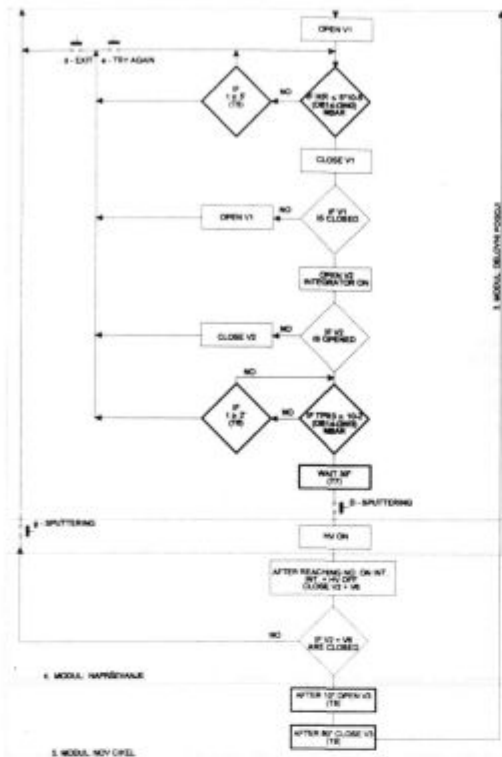
- Možne napake so:
- rotacijska črpalka DUO 016 B se ne aktivira
  - ventila V9 in V5 ne odpreta
  - tlak pri TPR2 ni dosežen v času T2
  - TMU 260 ne doseže 90% obratov v času T3.



Slika 2: Diagram poteka procesa (1/3)  
 Figure 2: Operating process flowchart (1/3)



Slika 3: Diagram poteka procesa (2/3)  
 Figure 3: Operating process flowchart (2/3)



Slika 4: Diagram poteka procesa (3/3)

Figure 4: Operating process flowchart (3/3)

## 2. Modul: Črpalke in ventili

Drugi modul se aktivira v primeru, da je zvon (vakuumška komora) spuščен. Softver nato zapre ventil V5 in odpre ventil V4 ter preveri pozicije drugih ventilov. Ko preveri tlak na mestih TPR1 in TPR2, zapre ventil V4 ter odpre ventila V5 in V6. Končno se preverja tudi hitrost TMU 260. Če pride pri izvajanju drugega modula do napake, se na glavni krmilni plošči prižge rdeča luč.

Možne napake so:

- zvon ni spuščен
- ventili V1, V2, V3, V5, V6 niso zaprti
- ventila V9 in V4 nista odprta
- tlak pri TPR3 ni dosežen v času T4
- hitrost TMU 260 je nižja od 90%.

## 3. Modul: Delovni pogoji

Modul se aktivira z odprtjem ventila V1. Program preveri tlak na mestu IKR ter zapre ventil V1. Po zaprtju ventila V1, se odpre ventil V2 in vklopi integrator. Preveri se tudi tlak na mestu TPR3. Po preteku časa T7, softver preskoči na naslednji programski modul. Če

pride pri izvajanju tretjega modula do napake, se na glavni krmilni plošči prižge rdeča luč.

Možne napake so:

- tlak pri IKR ni dosežen v času T5
- ventil V1 ni zaprt
- po vklopu integratorja ventil V2 ni odprt
- tlak pri TPR3 ni dosežen v času T6.

## 4. Modul: Naprševanje

Programski modul vklopi visokonapetostni napajalnik. Po dosegu nastavljenе vrednosti coulombov na integratorju se le-ta in visokonapetostni napajalnik izklopita. Sledi zaprtje ventilov V2 in V6. Če pride pri izvajanju četrtega modula do napake, se na glavni krmilni plošči prižge rdeča luč.

Možne napake so:

- po dosegu nastavljenega števila coulombov na integratorju se ventila V2 in V1 ne zapreta.

## 5. Modul: Nov cikel

Po dosegu časa T8 se ventil V3 odpre za čas T9. Sistem je pripravljen za nov cikel. Nato se lahko zvon dvigne.

## 3 Izvedba in preizkus

Po shemi (slika 1) so bile izdelane konstrukcijske risbe in spisek elementov. Izdelava nestandardnih delov ter montaža sistema je bila na IEVT-ju, kjer so bili izvedeni tudi vsi preskusi in meritve. Tesnost vakuumskih sestavnih delov in pnevmatskih elementov je bila izmerjena na detektorju netesnosti UL 100 PLUS, Leybold.

## 4 Sklep

Izdelan je bil avtomatski visokovakuumski sistem s stekleno komoro za laboratorijsko naprševanje. Flowchart celotnega procesa smo prilagodili zahtevam kupca. S PLC-jem SIMATIC je bilo krmiljenih 9 ventilov, 2 črpalke, 4 merilne glave, 4 inštrumenti ter mikrostikalo za dvig komore. Krmiljenje procesa je vodeno s komandne plošče, nastavitvev posameznih parametrov (časovnih in tlačnih) pa z uporabniškim vmesnikom OP393-III, Siemens.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup>J. L. Ryans, D. L. Roper: *Process Vacuum System Design & Operation*, McGraw-Hill Book Company, 1986
- <sup>2</sup>Navodila proizvajalcev uporabljene PLC in druge opreme (Siemens, Omron, Balzers, Leybold...)
- <sup>3</sup>Skripta, video in zapiski s seminarja o industrijski avtomatizaciji, Sunnyvale, CA, maj 1995



# Analysis of State and Possibilities for a Profitable Production of Steel in Croatia

## Analiza stanja in možnosti za dobičkonosno proizvodnjo jekla na Hrvatskem

M. Kundak<sup>1</sup>, J. Črnko, Metalurški fakultet Sisak, Croatia

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

*The production and development of the integrated Sisak Ironworks since 1973 are presented. The Ironworks participates with 80% in the total rolling stock production in Croatia. The development of the world steel production is presented and compared to the circumstances in Croatia. The feasible manufacture level of rolled products in Croatia is shown and discussed considering the low price steel manufacturing in electric arc furnaces. A comparison between the production in electric arc furnace and a feasible steel manufacture in existing blast furnaces and converters with enlarged share of steel scrap is prepared with the aim to contribute to a better insight into the possibilities of a more profitable steel manufacturing in Croatia.*

*Key words: steel production, state, possibility, Croatia*

*Predstavljeni sta proizvodnja in razvoj integralne železarne Sisak od leta 1973. Železarna Sisak je proizvajala 80 % valjanih izdelkov na Hrvatskem. Razvoj svetovne proizvodnje jekla je primerjan z razmerami na Hrvatskem. Dosegljiva proizvodnja valjanih izdelkov je pripravljena in analizirana z upoštevanjem nizke cene v električnih obločnih pečeh. Pripravljena je primerjava med proizvodnjo v elektro obločnih pečeh in proizvodnjo, ki jo je mogoče doseči v obstoječih plavžih in konvertorjih s povečanim deležem jeklenih odpadkov z namenom boljše ocene možnosti za bolj dobičkonosno proizvodnjo jekla na Hrvatskem.*

*Ključne besede: proizvodnja jekla, stanje, možnosti, Hrvatska*

### 1 Introduction

The basic deficiency of ferrous metallurgy in Croatia is the unprofitable low priced steels manufacture, which has also prevented the development of technology. About 20 years ago important improvements took place in converter steel processing, from the increase in volume of blast furnaces (BFs) and converters, which greatly reduced the production prices to the recent increase of the share of scrap in converter charge from 25% to 60%. This has been achieved by preheating the charge and addition of coke in converters. The basic reason for increasing the share of scrap is the cheaper processing in converters than in electric arc furnaces (EAFs), particularly small ones. The increased share of scrap, always less expensive than pig iron, permitted to stop small and out of date BFs. EAFs were earlier used for manufacturing of quality steels at acceptable prices. The increased capacity of EAFs and the introduction of secondary steel processing enabled the manufacturing of low priced steel with acceptable profit because of the greatly increased productivity. At present, EAFs melting takes less than one hour, while the further processing is made in ladles.

### 2 Projection of development of Sisak Ironworks since 1973

Until 1973 two BFs with a volume of 150 m<sup>3</sup> each produced pig iron, which was mostly used in open hearth

furnaces (OHFs) and less in EAF. After 1973, the volume of both BF was enlarged up to 202 m<sup>3</sup> and the production increased by about 16%. Steel was manufactured in two 145-ton OHFs charged with 50% of molten pig iron and 50% of scrap, and in one 30-ton EAF. Parallely, the processing was intensified by blowing of oxygen, which required the construction of an oxygen plant in 1973. In 1974 and 1975 oxygen blowing equipment was installed and the production of steel in OHFs increased. In 1973 a continuous caster with a capacity of 500000 tpy was put in operation and the size of rolling billets was altered. In 1987 a new sinter plant with a capacity of 550000 tpy was put in operation as well. In the long term projection of steel production started in 1970 the construction of 1200 m<sup>3</sup> BF at the seaside, economically correct but ecologically questionable, and one of the same size in Sisak were planned. The coke plant with the capacity of 850000 tpy was put in operation in 1978. Since the financial funds for the construction of BF were not disponible, in 1980 the manufacturing of steel in EAFs began to be considered.

### 3 Development of world-wide steel technology since 1970

The basic reason for the decrease of OHFs production after 1970 was the poor economy when compared to the steel production in converters and EAFs. The improvement of converter processing was made possible because of BFs (up to 5500 m<sup>3</sup>) and converters giving much higher production and productivity, as shown in **Figure 1**<sup>1</sup>. It has to be noticed that the productivity per

<sup>1</sup> Doc. dr. Mijo KUNDAK  
Metalurški fakultet Sisak  
Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak, Croatia

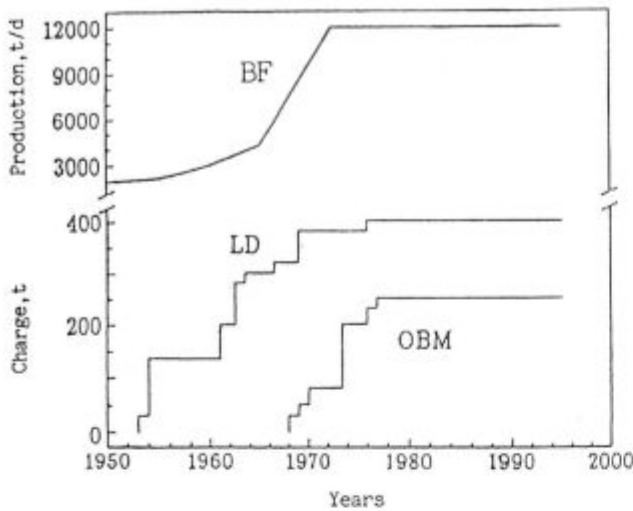


Figure 1: Evolution of production of BF's (upper part of the picture) and weight of converters (lower part of the picture) from 1950

Slika 1: Razvoj proizvodnje plavžev (zgornji del slike) in kapaciteta konvertorjev (spodnji del slike) od leta 1950

production unit was also increased by about three times in the years from 1965 to 1972. By charge preheating and coke addition into converters the energy balance was improved and thereby the charging of solid input increased up to 60%<sup>2</sup> which further increased the rentability. New development diminished the consumption of coke in a production line BF - converters under 300 kg/t steel, as well as other costs. Parallely, improvements in EAF were also introduced. The power of transformers was increased and charge preheating introduced. The ladle metallurgy (secondary steel making) enabled the discharge of furnace after melting<sup>3</sup>, diminished the con-

■ El. power ▨ Duration of process ▩ Consumption of electrodes

Year	0	50	100%	
1960	[Progress bars for El. power, Duration, Electrodes]			630 kWh/t 180 min 6 kg/t
1965	[Progress bars for El. power, Duration, Electrodes]			567 kWh/t 148 min 5 kg/t
1975	[Progress bars for El. power, Duration, Electrodes]			537 kWh/t 118 min 4 kg/t
1980	[Progress bars for El. power, Duration, Electrodes]			480 kWh/t 86 min 3,2 kg/t
1985	[Progress bars for El. power, Duration, Electrodes]			400 kWh/t 70 min 2,6 kg/t

Figure 2: Decrease of the consumption of electric power, shortening melting time and decrease of consumption of electrodes with the development of high efficiency EAFs

Slika 2: Zmanjšanje porabe električne energije, skrajšanje časa taljenja in zmanjšanje porabe elektrod z razvojem učinkovitih elektro obločnih peči

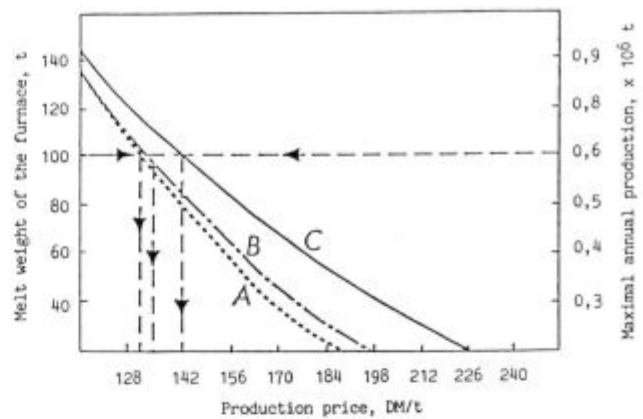


Figure 3: Relationship furnace capacity versus production price for different levels of salaries. A - production costs without salary, B - gross salary of 700 DM per worker, C - gross salary of 4200 DM per worker

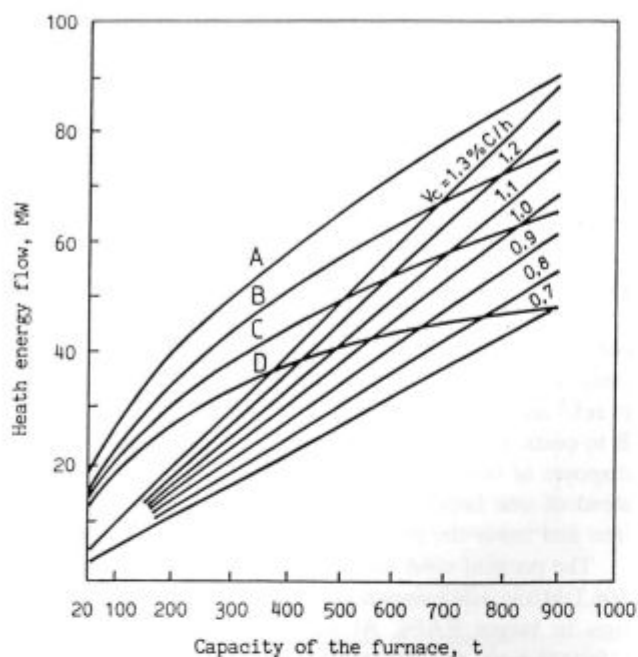
Slika 3: Razmerje med kapaciteto peči in proizvodna cena za različne nivoje plač. A - proizvodni stroški brez plač, B - bruto plača 700 DEM, C - bruto plača 4200 DEM

sumption of energy and electrodes, and shortened the melting time as shown in Figure 2.

A number of improvements in the electric steel production has increased the rentability of the process and since then low priced steel are produced in average EAFs<sup>4,5,6,7,8</sup>. The influence of EAF size on production price is shown in Figure 3<sup>5,6</sup>. Curve A refers to the production costs without salary, curve B to a gross salary of 700 DM and curve C to a gross of 4200 DM per worker and month.

All efforts to increased the rentability of open hearth steel elaboration by oxygen injection proved to be unsuccessful. Oxygen intensification is used either by injection of enriched air during charging and heating or by injecting oxygen during melting and refining. Air is enriched with oxygen up to 27% and the time of charging and soaking is diminished up to 30%. Further air enriching leads to no shortening of charging and soaking time because of energy consuming dissociation of gas components CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in the furnace. The decarburization rate due to oxygen injecting into the melt depends upon open hearth size<sup>9</sup>. In Figure 4, the necessary heat flow in dependence upon open hearth capacity and the percentage of slag in relation to the mass and rate of decarburization are shown. Directions in the figure represent heat flow because of combustion of CO evolving from the melt at various carbon combustion rates (V<sub>c</sub>).

Curve A in Figure 4 shows the maximal possible heat flow, curve B the flow with 15% of slag, curve C the flow with 6% of slag, and curve D the heat flow for keeping the empty furnace at operation temperature. In smaller-size furnaces the decarburization rate (V<sub>c</sub>) of about 2,5% C/h while in greater furnaces the rate of 1% C/h can be reached. Higher decarburization rates with heat flows greater than that shown by the curve A would lead to a furnace pressure greater than that allowed and



**Figure 4:** Relationship heat flow versus the capacity of OHFs for different decarburization rates and different quantities of slag. A - maximally possible heat flow, B - heat flow with 15% of slag, C - heat flow with 6% of slag, D - heat flow at operating temperature of the empty furnace

**Slika 4:** Razmerje med toplotnim tokom in kapaciteto Siemens Martinovih peči za različne hitrosti razogljčenja in različne količine žlindre. A - največji toplotni tok, B - toplotni tok pri 15 % žlindre, C - toplotni tok pri 6 % žlindre, D - toplotni tok pri prazni peči

cause several consequences. The converter decarburization rate reaches about 8% C/h. The total increase of maximal productivity of steel by oxygen injection in OHF is about 40%. The basic reason for stopping the open hearth steel production is the low productivity, especially in small-size OHFs, hence higher costs than by converter and electric furnace processing but not - as sometimes claimed - because of higher costs of energy.

#### 4 Croatian and world steel production since 1973

The production of steel in Sisak Ironworks until 1973 was about 350000 tpy, 280000 tpy in OHFs and 70000 tpy in EAF. Steel processing plants needed about 550000 tpy of steel, therefore, 200000 tpy were purchased. With the aim to become less dependent of external suppliers, the steel making plants were reconstructed to increase the production of steel up to 410000 tpy. BFs were reconstructed and their size enlarged from 150 to 202 m<sup>3</sup>, which increased the pig iron production by about 16%. The planned increase of open hearth production has never been achieved. On the contrary, it remained on the same level as before the reconstruction, while manufacturing costs increased because of inefficient oxygen injecting as well as more consumption of refractory lining and ferroalloys, and smaller output. Greater consumption

of refractory lining and smaller slopping is a normal consequence of oxygen injection in the melt that has to be economically justified by increased manufacture. Greater consumption of ferroalloys, is a consequence of wrong utilization of injected oxygen. Oxygen was also injected during the melting process. This was a non competent decision because of the small share of molten charge. It was not possible to coordinate the temperature in some melts with the carbon content at the end of the refining process. The rate of decarburization was 1,0 to 1,5% C/h and ferroalloys were added also with the aim to heat up the melt to the necessary temperature<sup>10</sup>.

If the planned production increase had been achieved, it would have been failure from the stand point of increase of economy and of profitability. Namely, the share of expensive pig iron was increased by about 16% and, since it was produced in out-of-date BFs, it was 2,5 times more expensive than steel scrap.

Back in 1973 BF units were world-wide producing up to 12000 tpd - the Sisak unit only 300 tpd - and converters about 350 tph. By the planned enlargement of OHF the efficiency would have been 28 tph per OHF. The productivity of EAFs was then about 80 tph and there was a clear tendency for further enlargement so that to day productivity of larger EAFs reaches up to 200 tph. The only way to increase the quantity of steel up to about 200000 tpy using the existing BFs was to built up oxygen plant and an adequate converter using 200000 tpy of molten pig iron. This could have been achieved with less investments than through open hearth process intensification by oxygen. Scrap could have been used both, in OHFs without addition of oxygen and in the 30-ton EAF, and achieve the needed 500000 tpy of steel<sup>8</sup>. This version was not considered although it would have given the wanted increase of production as well as an increase of efficiency and profitability, although still under world levels. That efficiency and profitability were not sufficiently considered is evident. The planned construction of two BFs of about 1000 m<sup>3</sup> was unprofitable because furnaces of about 3000-4000 m<sup>3</sup> were already in operation in several countries.

According to the criteria of profitability Sisak Ironworks had no conditions for steel manufacture by means of BF and converters. A 4000 m<sup>3</sup> BF would produce of about 9000 tpd of pig iron and would require three times more raw materials to be transported to Sisak.

Beside the increased transport costs, the railway capacity in existence was also questionable. The only profitable orientation for the manufacturing of low priced steels required by the actual structure of products are 100-ton EAFs which achieve a production cheaper by about 70 DM/t than in 45-ton furnaces (Figure 3). The company policy was that it is megalomaniac to build large production units for low price steel although such units remarkably increase the profitability. "Megalomaniac products", in which the price of steel sometimes participates more than 80%, were never abandoned. The inefficiency cannot be significantly improved in the existing

rolling mills with their actual products because the price difference between steel manufactured with modern processes and steel produced in Sisak Ironworks is about 280 DM/t.

### 5 Possible production of steel for rolled products in Croatia

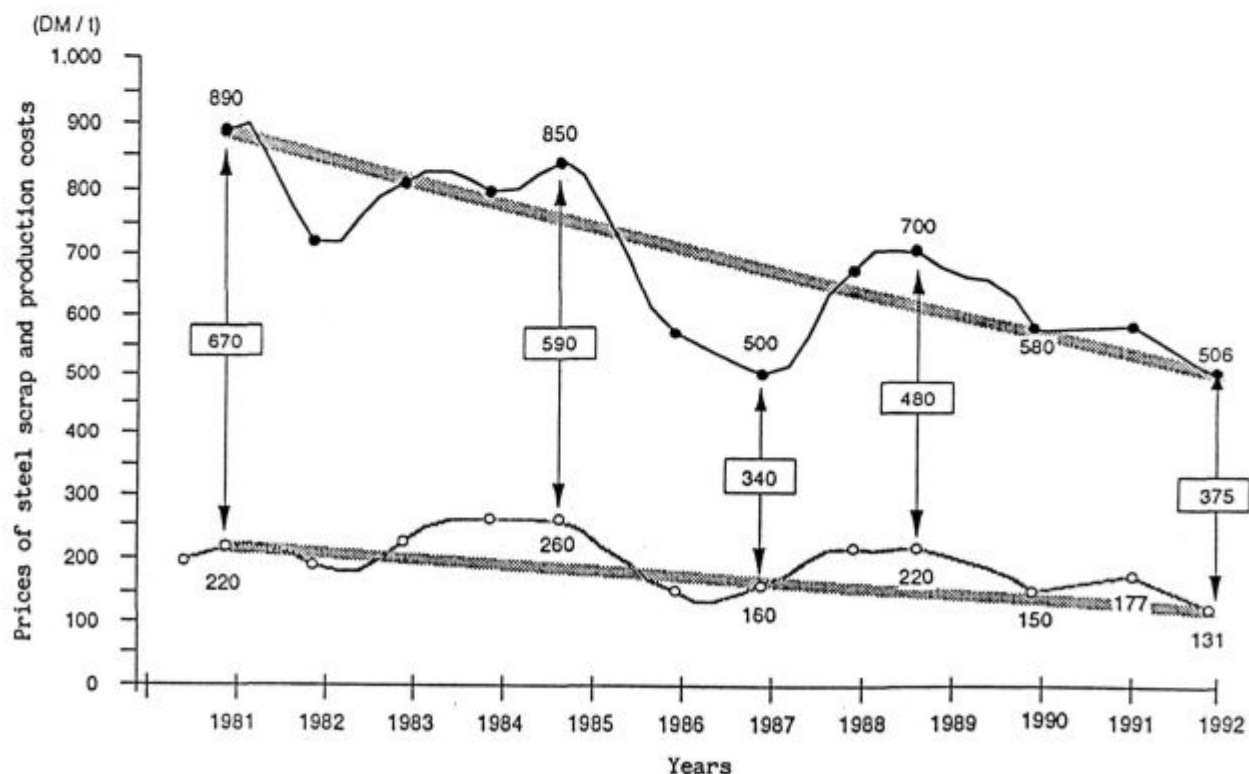
The present steel production in EAFs in Croatia is achieved in three furnaces (Sisak and Split) with the maximal production of about 200000 tpy. This makes it expensive (great consumption of energy and electrodes, maintenance costs and costs for operators' salaries) in relation to great EAFs producing up to 1500000 tpy of steel. At the production of 600000 tpy, the production per worker is three times greater. The production of about 200000 tpy in smaller EAFs would be more expensive than the production of 600000 tpy in a 100-ton EAF by about 84 DM/t of steel. The processing costs in EAFs for 200000 tpy of steel would be about 224 DM/t, while, by 600000 tpy would be about 140 DM/t<sup>11</sup>. For this reason world-wide facilities greater than 500000 tpy are used for low priced steel production<sup>4</sup>. The casting costs of a greater quantity of steel are also lower. In **Figure 5**<sup>12</sup>, the costs of production of since 1982 and of steel scrap in Germany are shown. The evolution of costs is also valid for steel plates and welded pipes, which have a similar price as concrete steel. The tendency of costs lowering is stronger than that for the prices of steel scrap used in EAFs. Ever smaller differences between the price

of charge and costs of production are met in larger EAFs with capacity of  $(0,5 - 1,0) \times 10^6$  tpy (mini Ironworks)<sup>11</sup>. Maximal pig iron production in BFs in Sisak Ironworks is 230000 tpy. Using converters, preheating the converter charges, and injection of coke, as already mentioned, 50% of steel scrap could be charged and that would enable a production of about 400000 tpy of steel.

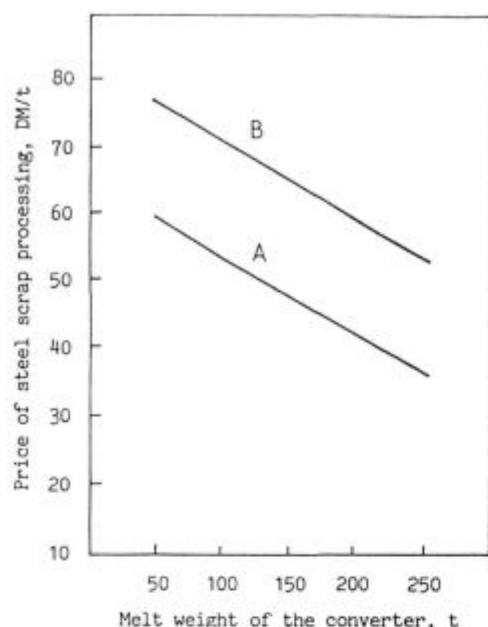
At pig iron price of 448 DM/t (price when BFs were in operation) and at the price of 131 DM/t of scrap in **Figure 5** in 1991, the total charge price is  $448 \times 0,5 + 131 \times 0,5 = 289,5$  DM/t. The processing costs in 50-ton converter with charge preheating are about 77 DM/t of steel, as shown in **Figure 6**, which was drawn using data in ref.<sup>3</sup> and <sup>13</sup>. Curve **A** refers to costs without and curve **B** to costs with charge preheating. Unfortunately Croatia disposes of two small and out-of-date BFs of 202 m<sup>3</sup> instead of one larger-sized, which could produce cheaper iron and lower the price of steel products.

The price of steel scrap and its processing costs about 506 DM/t in 1992 shown in **Figure 5** refer to the production in larger EAFs. At small steel producing EAFs (200000 tpy), the processing costs in EAFs would be higher by about 84 DM/t. Steel casting and producing costs are also lower at higher manufacturing. At smaller steel production by the electric arc technology the costs are about the same as the costs of 50% charges consisting of molten pig iron from the existing BFs and 50% converter preheated and processed solid steel scrap.

Using the data in **Figure 3** and **Figure 6** the costs of charging and steel making have been estimated and



**Figure 5:** Survey of production costs for the manufacture of concrete iron in EAFs and prices of steel scrap from 1981 to 1992  
**Slika 5:** Pregled stroškov za izdelavo betonskega jekla v elektro oblačni peči in cena jeklenega odpadka med leti 1981 in 1992

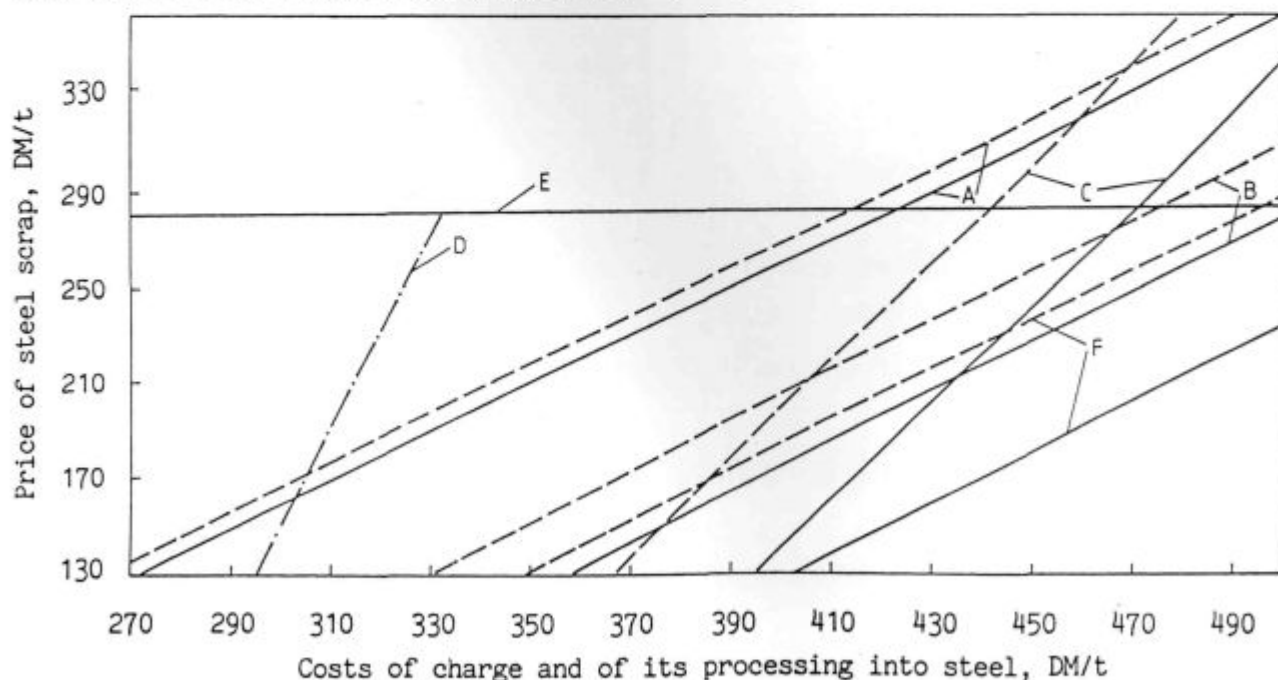


**Figure 6:** Price of steel scrap processing in dependence on converter melt weight. A - costs without charge preheating, B - costs with charge preheating

**Slika 6:** Cena jeklenega odpadka v odvisnosti od teže konvertorske šarže. A - cena brez in B - cena s predgrevanjem vložka

shown in **Figure 7**. Directions **A** refer to EAF production of 600000 tpy. The dashed lines refer to the monthly gross salary of 700 DM per worker and the full-lines to gross salary of 4200 DM per worker. In other cases (**B**, **C**, **D**,

**F**) dashed lines refer also to a salary of 700 DM per worker and full lines to 4200 DM per worker. The lines **B** refer to the production of EAF of 200000 tpy, and **F** to 100000 tpy. The lines **C** refer to the production in the existing 202 m<sup>3</sup> BF's and a steel charge of 50% of molten pig iron and 50% of steel scrap in 50-ton converters with the salary of 700 DM by pig iron price of 448 DM/t, and with the salary of 4200 DM by pig iron price of 504 DM/t. The line **D** refers to the production of pig iron in large BF's and increased share of steel scrap from 25% to 50% by pig iron price of 280 DM/t<sup>13</sup>, and pig iron - steel scrap shares of 50% to 50% in 250-ton converters. The line **E** refers to the limit price of steel scrap which is equal to the pig iron price from larger BF's. Above this price it is not economic to charge steel scrap in converters using pig iron from large BF's. In **Figure 7**, the difference of charge costs and costs of it processing into steel for EAF's of various size as well as converters using pig iron from small and big BF's is shown. It is evident that the costs of charge and its processing into steel are the lowest by steel production of 600000 tpy in 100-ton EAF at steel scrap price below 150 DM/t. At steel scrap price above 150 DM/t, the production is the cheapest in converters using large BF's pig iron. Finally, the production of steel in small-size BF's (202 m<sup>3</sup>) and converters (50-ton) is cheaper than the production of 100000 tpy of steel in EAF. The production of 200000 tpy in EAF is an option to the production in the existing small-size BF's and 50-ton converters with 50% of steel scrap by scrap price greater than 180 DM/t.



**Figure 7:** Cost of charge and its processing into steel depending upon the price of steel scrap for the manufacturing in EAF's and converters. A - 600000 tpy (EAF production), B - 200000 tpy (EAF production), C - BF (202 m<sup>3</sup>) + converter (50-ton), D - BF (large) + converter (250-ton), E - limit price of steel scrap, F - 100000 tpy (EAF production)

**Slika 7:** Cene vložka in izdelave jekla v odvisnosti od cene jeklenega odpadka za proizvodnjo v elektroobločni pečeh in v konvertorjih. A - 600.000 t letne proizvodnje v elektroobločni pečeh, B - 200.000 t letne proizvodnje v elektroobločni pečeh, C - plavž (202 m<sup>3</sup>) + 50 t konvertor, D - velik plavž in 250 t konvertor, E - mejna cena jeklenih odpadkov, F - 100.000 t letne proizvodnje v elektroobločni pečeh.



## 6 Conclusion

The development of ferrous metallurgy in Croatia was compared to that in the world. It is evident that the development studies have failed because they led to the decision to reconstruct small BF's with the production of 300 tpd giving only an insignificant increase of production of 16%, while several BF's producing 12000 tpd were in operation. The intensification of processing in out-of-date OHF's with oxygen injection was introduced although in other countries such furnaces were abandoned. Every objective analysis would have proved that such a production is more expensive. It seems, therefore, that efficiency and rentability were no real intention by the reconstructions but merely the increase of the produced volume at any price. The quantity of steel could have been increased only by introducing adequate converters using molten pig iron from unreconstructed BF's and operation in OHF's could have been continued using cheaper solid charge. However, this version has not been considered at all, although it would have certainly increased the production - which was the goal - and the economics, yet, under the level of operating modern BF's and converters. At that time modern BF's had a production as much as twice cheaper than the BF's in Sisak.

If Republic of Croatia decides in favour of ferrous metallurgy as a strategic industrial branch, it is necessary to integrate all steel production in one EAF. This solution would significantly increase the efficiency of the

production which should according to **Figure 7** achieve about 600000 tpy. The integration of the existing production in three small EAF's of about 200000 tpy has an argument in the existing BF's and already constructed converter. Compared with the low production of EAF's this option is preferred provided that the price of steel scrap is above 131 DM/t.

The production of steel in a small EAF (200000 tpy) and the production in small BF's and 50-ton converters with 50% steel scrap are less efficient than the production in 100-ton EAF of about 600000 tpy.

## 7 References

- <sup>1</sup> J. Krajcar: *Metallurgija*, 32, 1993, 3, 87-89
- <sup>2</sup> H. Krause et al.: *Stahl und Eisen*, 114, 1994, 2, 77-80
- <sup>3</sup> D. Ameling et al.: *Stahl und Eisen*, 106, 1986, 1, 13-21
- <sup>4</sup> M. Kundak: *Hrvatsko gospodarstvo*, 2, 1992, 35, 11-12
- <sup>5</sup> M. Kundak: *Hrvatsko gospodarstvo*, 3, 1993, 54, 28-29
- <sup>6</sup> M. Kundak, J. Črnko: in *Proc. 39th Annual Conf. of KoREMA*, Zagreb, April 1994, Croatian Society for Communications, Computing, Electronics, Measurement and Control, 375
- <sup>7</sup> H. W. Kreutzer, P. J. Salomon: *Elektrowärme International*, 45, 1987, 8, 218-223
- <sup>8</sup> B. Strohmeier: *BHM*, 133, 1988, 1, 9-25
- <sup>9</sup> M. Kundak: *Energija, gospodarstvo i ekologija*, 3, 1995, 11, 80-82
- <sup>10</sup> M. Kundak, J. Črnko: *Metallurgija*, 32, 1993, 1-2, 23-26
- <sup>11</sup> M. Kundak: *Hrvatsko gospodarstvo*, 5, 1995, 75, 53-54
- <sup>12</sup> O. Kalthoff: Paper presented at *Int. Conf. "Metallurgy East-West '93"*, High Tatras, October 1993, Slovak Metallurgical Society
- <sup>13</sup> H. A. Faure: *Stahl und Eisen*, 113, 1993, 6, 39-46





# Gruppenbild *ohne Dame*



Buchh. P. Hornig, Wien, Austria

Grubenbau Veitsch/Austria 1910

Männer, deren Pioniergeist unser Weltbild in vieler Hinsicht verändert hat.

Wir von Veitsch-Radex haben größte Hochachtung vor jenen, die der Welt neue Impulse verleihen.

Es ist jener Pioniergeist, der uns zum Weltmarktführer bei Feuerfestlösungen gemacht hat. Zu einer Position, die durch die Treue unserer Kunden Tag für Tag bestätigt wird. In über 150 Ländern werden Qualität und Verlässlichkeit unserer Produkte und Dienstleistungen geschätzt. Unsere höchsten Qualitätsmaßstäbe werden durch die Zertifizierung nach ISO 9001 unterstrichen.

*Starke Ideen,  
starke Produkte,  
starke Partner.*



Veitsch-Radex Aktiengesellschaft  
für feuerfeste Erzeugnisse  
Wien 4., Mommsengasse 35, A-1011 Wien, Postfach 143,  
Tel.: ++43/1/502 13-0, Fax: ++43/1/50213-213  
Telex: 111 786 Vrag



**Veitsch-Radex**